

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5882840号
(P5882840)

(45) 発行日 平成28年3月9日(2016.3.9)

(24) 登録日 平成28年2月12日(2016.2.12)

(51) Int.Cl.

C03C 3/091 (2006.01)
G02F 1/1333 (2006.01)

F 1

C03C 3/091
G02F 1/1333 500

請求項の数 5 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2012-136726 (P2012-136726)
 (22) 出願日 平成24年6月18日 (2012.6.18)
 (62) 分割の表示 特願2009-284809 (P2009-284809)
 分割
 原出願日 平成21年12月16日 (2009.12.16)
 (65) 公開番号 特開2012-214377 (P2012-214377A)
 (43) 公開日 平成24年11月8日 (2012.11.8)
 審査請求日 平成24年12月11日 (2012.12.11)

前置審査

(73) 特許権者 598055910
 Avant Stratate 株式会社
 東京都品川区西五反田1丁目11番1号
 (74) 代理人 100107641
 弁理士 鎌田 耕一
 (72) 発明者 小山 昭浩
 三重県四日市市千歳町2番地 Avant Stratate 株式会社内
 (72) 発明者 橋本 美紀子
 三重県四日市市千歳町2番地 Avant Stratate 株式会社内
 審査官 増山 淳子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ガラス組成物とそれを用いたディスプレイ用ガラス基板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

質量 % で表示して、

S i O ₂	5 4 ~ 6 2 %
B ₂ O ₃	4 ~ 1 1 %
A l ₂ O ₃	1 5 ~ 2 0 %
M g O	2 ~ 5 %
C a O	0 . 2 ~ 7 %
S r O	6 ~ 1 3 . 5 %
K ₂ O	0 ~ 1 %
S n O ₂	0 . 1 ~ 1 %
F e ₂ O ₃	0 ~ 0 . 2 %

を含み、

B a O および Z r O₂ を実質的に含まず、

アルカリ土類金属酸化物の含有率の合計 (M g O + C a O + S r O) が 1 0 ~ 1 8 . 5 質量 % であり、

アルカリ土類金属酸化物の含有率の合計に対する S r O の含有率の質量比が 0 . 6 以上 であり、

失透温度が 1 2 0 0 以下であるガラス組成物。

【請求項 2】

10

20

Al_2O_3 の含有率が 16 質量 % 以上 20 質量 % 以下である請求項 1 に記載のガラス組成物。

【請求項 3】

歪点が 670 以上である請求項 1 または 2 に記載のガラス組成物。

【請求項 4】

ディスプレイのガラス基板用である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のガラス組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のガラス組成物からなるディスプレイ用ガラス基板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、ガラス組成物、特に液晶ディスプレイ (LCD) などのフラットパネルディスプレイ (FPD) に用いるガラス基板に好適なガラス組成物に関する。また、本発明は、このガラス組成物を用いた FPD 用ガラス基板に関する。

【背景技術】

【0002】

液晶ディスプレイ (LCD) など、フラットパネルディスプレイ (FPD) と呼ばれる薄型の画像表示装置の需要が拡大している。このうち、薄膜トランジスタ (TFT) を用いたアクティブマトリックス型 LCD が、表示される画像が美しいことから普及が進んでいる。アクティブマトリックス型 LCD の TFT 回路は、ガラス基板の表面に形成される。TFT 回路をガラス基板の表面に形成する工程は、従来、1000 以上の環境下で実施されていたが、近年になって、500 ~ 600 で TFT 回路を形成可能な、低温ポリシリコン (p-Si) 型と呼ばれるアクティブマトリックス型 LCD が開発された。これに伴い、LCD 用ガラス基板として、高温下においても物性が安定しているシリカガラス以外にもアルミニノシリケートガラス、アルミニノボロシリケートガラスの使用が可能となっている。

20

【0003】

FPD のガラス基板には、肉厚が薄く、表面の平滑性が高いことが求められる。そして近年進む FPD の大型化に対応するために、より大きなサイズのガラス基板製造への要求も強い。ガラス基板の製造方法には種々あるが、このようなガラス基板を効率良く得るには、ダウンドロー法が最適である。ダウンドロー法では、成形装置の上部の溝に溶融ガラスを流し込み、溝の両側から溢れ出た溶融ガラスを成形装置の外壁に沿って下方へ流動させる。そして、成形装置の下部で、2つに分かれて流動してきた溶融ガラスを融合させて一体とし、一枚のガラスリボンを連続的に生産する。ガラスリボンは、固化後、所定のサイズに切断されてガラス基板となる。

30

【0004】

ダウンドロー法では、ガラス基板の別の製造方法であるフロート法に比べて成形温度が低く、失透が生じやすい。このため、ダウンドロー法によるガラス基板の安定した製造には、失透温度が低いガラス組成物が求められる。また、ガラス基板上への TFT 回路形成を安定して行うためには、高い熱安定性（例えば、高いガラス転移点あるいは高い歪点）を有するガラス組成物が望まれる。

40

【0005】

FPD のガラス基板に用いるガラス組成物として、例えば、以下の組成物が知られている。

【0006】

特開2006-169107号公報には、ダウンドロー法以外の方法により製造できるガラス組成物であって、アルカリ金属酸化物を実質的に含まず、質量 % で表示して、60 ~ 67 % の SiO_2 、16 ~ 23 % の Al_2O_3 、0 ~ 15 % の B_2O_3 、0 ~ 8 % の MgO 、0 ~ 18 % の CaO 、0 ~ 15 % の SrO 、0 ~ 21 % の BaO から実質的になり、 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ の合計が 12 ~ 30 % であるアルミニノシリケートガラス組成物が開示

50

されている。しかし、この組成物はダウンドロー法に適しておらず、また、実施例に示すように BaO の含有量が多く、環境に与える負荷、製造コストの面から好ましくない。

【0007】

特許第3988209号公報には、FPDのガラス基板として好適なガラス組成物であって、アルカリ金属酸化物を実質的に含有せず、フロート法で成形可能な組成物が開示されている。しかし、この組成物は、実施例に示すように失透温度が1250以上と高く、ダウンドロー法に適しているとはいえない。

【0008】

特開2009-13049号公報には、アルカリ金属酸化物、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 を実質的に含有せず、モル%表示で、 SiO_2 55~75%、 Al_2O_3 7~15%、 B_2O_3 7~12%、 MgO 0~3%、 CaO 7~12%、 SrO 0~5%、 BaO 0~2%、 ZnO 0~5%、 SnO_2 0.01~1%を含み、かつ液相粘度が $10^{5.2}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 以上、高温粘度 $10^{2.5}\text{dPa}\cdot\text{s}$ における温度が1550以下であるガラス組成物が開示されている。10

【0009】

ところで、ガラス成分の一つである BaO は、ガラスの分相を抑制し、溶解性を向上させ、失透温度を抑制する作用を有することが知られている（特許第3988209号公報の段落023参照）。しかし BaO は、環境への負荷が大きく、また、原料の価格が高いことからガラス基板の製造コストを増大させる。このため、BaO を実質的に含まないガラス組成物が望まれる。20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開平2006-169107号公報

【特許文献2】特許第3988209号公報

【特許文献3】特開2009-13049号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、FPD用ガラス基板に好適であるとともに、高い熱安定性を保つとともに BaO を実質的に含まないながらも失透温度が低く、ダウンドロー法によるガラス基板の製造に適したガラス組成物を提供することを目的とする。30

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明のガラス組成物は、質量%で表示して、 SiO_2 54~62%、 B_2O_3 4~11%、 Al_2O_3 15~20%、 MgO 2~5%、 CaO 0.2~7%、 SrO 6~13.5%、 K_2O 0~1%、 SnO_2 0.1~1%、 Fe_2O_3 0~0.2%を含み、BaO および ZrO_2 を実質的に含まず、アルカリ土類金属酸化物の含有率の合計 ($\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO}$) が 10~18.5 質量%であり、アルカリ土類金属酸化物の含有率の合計に対する SrO の含有率の質量比が 0.6 以上であり、失透温度が 1200 以下である。40

【0013】

本発明の FPD 用ガラス基板は、本発明のガラス組成物からなる。

【発明の効果】

【0014】

本発明のガラス組成物は、FPD用ガラス基板に好適であるとともに、高い熱安定性を保つとともに BaO を実質的に含まないながらも失透温度が低く、ダウンドロー法によるガラス基板の製造に適している。

【図面の簡単な説明】

【0015】

10

20

30

40

50

【図1】本発明のガラス組成物において、CaOおよびSrOの含有率のバランスを変化させたときのガラス組成物の失透温度の変化を、アルカリ土類金属酸化物(RO)に占めるCaOの割合(CaO/RO)を横軸として示す図である。

【図2】本発明のガラス組成物において、CaOおよびSrOの含有率のバランスを変化させたときのガラス組成物の失透温度の変化を、アルカリ土類金属酸化物(RO)に占めるSrOの割合(SrO/RO)を横軸として示す図である。

【図3】本発明のガラス組成物において、K₂Oの含有率を変化させたときのガラス組成物の失透温度の変化を示す図である。

【図4】本発明のガラス組成物において、K₂Oの含有率を変化させたときのガラス組成物のガラス転移点の変化を示す図である。 10

【図5】本発明のガラス組成物において、K₂Oの含有率を変化させたときのガラス組成物の線熱膨張係数の変化を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

本発明のガラス組成物について、組成の限定理由を説明する。以下の記述において、組成を示す「%」表示は、全て質量%である。

【0017】

(SiO₂)

SiO₂はガラスの骨格をなす成分であり、ガラスの化学的耐久性および耐熱性を高める作用を有する。SiO₂の含有率が54%未満になると、その効果が十分に得られない。一方、SiO₂の含有率が62%を超えると失透温度が上昇する。また、ガラスの溶融性が悪くなるとともに溶融粘度が上昇し、ダウンドロー法によるガラス基板の形成が困難となる。したがって、SiO₂の含有率は、下限に関し、54%以上であり、55.5%以上が好ましく、56.5%以上がより好ましい。SiO₂の含有率は、上限に関し、62%以下であり、60%以下が好ましく、58.4%未満がさらに好ましい。SiO₂の含有率は54%以上62%以下であり、55.5%以上60%以下が好ましく、56.5%以上58.4%未満がより好ましい。 20

【0018】

(B₂O₃)

B₂O₃は、ガラスの粘性を引き下げて、ガラスの溶解および清澄を促進する成分である。B₂O₃の含有率が4%未満になると、ガラスの溶融性が悪くなつて、ダウンドロー法によるガラス基板の形成が困難となる。一方、B₂O₃の含有率が11%を超えると、溶融ガラス表面からのB₂O₃の揮発量が多くなり、ガラスの均質化が困難になる。したがって、B₂O₃の含有率は、下限に関し、4%以上であり、7%以上が好ましく、8%以上がより好ましい。B₂O₃の含有率は、上限に関し、11%以下であり、10%以下がより好ましい。B₂O₃の含有率は4%以上11%以下であり、7%以上11%以下が好ましく、8%以上10%以下がより好ましい。 30

【0019】

(Al₂O₃)

Al₂O₃は、ガラスの骨格をなす成分であり、ガラスの歪点を高くする作用を有する。ポリシリコン(p-Si)型LCDに用いるガラス基板には、500~600で行われるTFT回路形成の際に高い熱安定性が要求される。このため、ガラスの歪点を高くする作用を有するAl₂O₃は、本発明のガラス組成物によって重要である。Al₂O₃の含有率が15%未満になると、ガラスの歪点が低下し、FPD用ガラス基板に好適なガラス組成物が得られない。一方、Al₂O₃の含有率が20%を超えると、酸に対する耐久性が低下し、例えば、FPDを製造する際の酸処理工程に耐えられなくなる。したがって、Al₂O₃の含有率は、下限に関し、15%以上であり、16%以上が好ましく、18%以上がより好ましい。Al₂O₃の含有率は、上限に関し、20%以下である。Al₂O₃の含有率は15%以上20%以下であり、16%以上20%以下が好ましく、18%以上20%以下がより好ましい。 40

【0020】

(MgO)

MgOは、ガラスの粘性を引き下げて、ガラスの溶解および清澄を促進する成分である。また、MgOはガラスの密度を下げる作用を有し、得られるガラスを軽量化しつつ溶解性を向上させるためには有利な成分である。MgOの含有率が2%未満になると、ガラスの溶融性が悪くなってしまって、ダウンドロー法によるガラス基板の形成が困難となる。一方、MgOの含有率が5%を超えると、ガラスの分相性が増加することで酸に対する耐久性が低下し、例えば、FPDを製造する際の酸処理工程に耐えられなくなる。したがって、MgOの含有率は、下限に関し、2%以上であり、3%以上が好ましい。MgOの含有率は、上限に関し、5%以下である。MgOの含有率は2%以上5%以下であり、3%以上5%以下が好ましい。10

【0021】

(CaO)

CaOは、ガラスの粘性を引き下げて、ガラスの溶解および清澄を促進する成分である。本発明のガラス組成物に必ずしも含まれていなくてよいが、ガラスの溶融性を向上させ、ダウンドロー法によるガラス基板の製造を安定させるためには、含まれていることが好ましい。また、SrOとのバランスをとることで、高い熱安定性を保ちながら失透温度がより低いガラス組成物を得るためにCaOの含有が必要となる。一方で、CaOの含有率が過度に大きくなるとガラスの失透の原因となる。このため、過度に大きい含有率は好ましくない。これらの観点から、CaOの含有率は、下限に関し、0%以上であり、0.2%以上が好ましい。CaOの含有率は、上限に関し、7%以下であり、4.5%以下が好ましい。CaOの含有率は0%以上7%以下であり、0.2%以上4.5%以下が好ましい。20

【0022】

(SrO)

SrOは、ガラスの粘性を引き下げて、ガラスの溶解および清澄を促進する成分である。本発明のガラス組成物に必ずしも含まれていなくてよいが、ガラスの溶融性を向上させ、ダウンドロー法によるガラス基板の製造を安定させるためには、含まれていることが好ましい。また、CaOとのバランスをとることで、高い熱安定性を保ちながら失透温度がより低いガラス組成物を得るためにSrOの含有が必要となる。さらに、本発明のガラス組成物はBaOを実質的に含まないため、この観点からもSrOを含むことが好ましい。一方、SrOの含有率が過度に大きくなると、酸に対するガラスの耐久性が低下し、例えば、FPDを製造する際の酸処理工程に耐えられなくなる。これらの観点から、SrOの含有率は、下限に関し、0%以上であり、5%以上が好ましい。SrOの含有率は、上限に関し、13.5%以下であり、12%以下が好ましく、11.5%以下がより好ましい。SrOの含有率は0%以上13.5%以下であり、0%以上12%以下が好ましく、5%以上11.5%以下がより好ましい。30

【0023】

(BaO)

本発明のガラス組成物はBaOを実質的に含まない。これにより、本発明のガラス組成物の環境への負荷は小さく、製造コストを低くできる。40

【0024】

本明細書における「実質的に含まない」とは、原料に由来する不純物など、ガラス組成物の工業的製造時に不可避に混入する微量不純物を許容する趣旨である。具体的には、含有率にして0.5%未満、好ましくは0.3%未満を、「実質的に含まない」とする。

【0025】

(RO)

アルカリ土類金属酸化物RO(Rは、Mg、CaまたはSr)は、ガラスの溶融粘度に影響を与える成分である。ROの含有率の合計(MgO+CaO+SrO)が10%未満になると、ガラスの溶融性が悪くなってしまって、ダウンドロー法によるガラス基板の形成が困難50

となる。一方、当該合計が 18.5 %を超えると、酸に対するガラスの耐久性が低下し、例えば、F P D を製造する際の酸処理工程に耐えられなくなる。したがって、当該合計は、下限に関し、10%以上であり、12%以上が好ましい。当該合計は、上限に関し、18.5%以下であり、16%以下が好ましい。当該合計は 10%以上 18.5%以下であり、10%以上 16%以下が好ましく、12%以上 16%以下がより好ましい。

【0026】

本発明のガラス組成物では、R O の含有率の合計 X に対する、M g O の含有率 Y¹ の質量比 Y¹ / X が 0.2 ~ 0.3 であり、C a O の含有率 Y² の質量比 Y² / X が 0.01 ~ 0.3 であり、S r O の含有率 Y³ の質量比 Y³ / X が 0.4 ~ 0.74 が好ましい。この場合、高い熱安定性を保ちながら失透温度がより低いガラス組成物が得られる。

10

【0027】

このとき、R O に占める M g O の割合をある一定の範囲に保ちながら、R O に占める C a O および S r O の割合のバランスをとることにより、高い熱安定性を保ちながら失透温度がより低いガラス組成物が得られると考えられる。本発明のガラス組成物において、R O に占める M g O の割合をほぼ固定しながら、R O に占める C a O および S r O の割合のバランスを変化させたときの失透温度の変化を図 1、2 に示す。図 1 の横軸は、R O の含有率の合計 X に対する C a O の含有率 Y² の質量比 Y² / X (即ち、R O に占める C a O の割合 C a O / R O)、図 2 の横軸は、R O の含有率の合計 X に対する S r O の含有率 Y³ の質量比 Y³ / X (即ち、R O に占める S r O の割合 S r O / R O) である。具体的なガラス組成は、以下の表 1 に示すとおりである。

20

【0028】

【表1】

各成分の含有率、ROの合計(は質量%)										MgO/RO	CaO/RO	SrO/RO	失透温度(°C)
SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	SnO ₂	Fe ₂ O ₃	RO合計					
56.6	9.2	18.3	3.7	0.0	11.7	0.24	0.20	0.08	15.4	0.24	0.00	0.76	1132
56.6	9.2	18.3	3.7	0.0	11.7	0.24	0.20	0.08	15.4	0.24	0.00	0.76	1132
56.7	9.2	18.3	3.7	0.2	11.3	0.24	0.20	0.08	15.3	0.24	0.01	0.74	1120
56.8	9.3	18.3	3.7	0.4	10.9	0.24	0.20	0.08	15.1	0.25	0.03	0.72	1111
56.9	9.3	18.4	3.8	0.7	10.4	0.24	0.20	0.08	14.9	0.25	0.05	0.70	1106
57.0	9.3	18.4	3.8	1.0	10.0	0.24	0.20	0.08	14.7	0.25	0.07	0.68	1095
57.1	9.3	18.4	3.8	1.1	9.7	0.24	0.20	0.08	14.6	0.26	0.08	0.67	1092
57.2	9.3	18.4	3.8	1.3	9.5	0.24	0.20	0.08	14.5	0.26	0.09	0.65	1099
57.3	9.3	18.5	3.8	1.5	9.1	0.24	0.20	0.08	14.4	0.26	0.10	0.63	1087
57.5	9.4	18.5	3.8	1.9	8.4	0.24	0.20	0.08	14.1	0.27	0.13	0.60	1093
57.7	9.4	18.6	3.8	2.3	7.7	0.24	0.20	0.08	13.8	0.28	0.16	0.56	1108
58.0	9.5	18.7	3.8	3.1	6.4	0.24	0.20	0.08	13.3	0.29	0.23	0.48	1109
58.4	9.5	18.8	3.8	3.8	5.0	0.24	0.21	0.08	12.7	0.30	0.30	0.40	1117
59.4	9.7	19.2	3.9	5.9	1.5	0.25	0.21	0.08	11.2	0.35	0.52	0.13	1146
59.8	9.8	19.3	3.9	6.7	0.0	0.25	0.21	0.08	10.6	0.37	0.63	0.00	1156

【0029】

図1、2に示すように、ROに対するMgOの質量比Y¹/Xが0.2~0.3であるとともに、ROに対するCaOの質量比Y²/Xが0.01~0.3かつROに対するSrOの質量比Y³/Xが0.4~0.74のときに、ガラスの失透温度が低くなる。また、ガラスの失透温度は、この範囲に極小値を有する。なお、その他の成分の含有率との兼ね合いにもよるが、表1に示すガラス組成では、質量比Y²/Xが0.07~0.13、質量比Y³/Xが0.60~0.68の時に、特に低い失透温度となる。

【0030】

(K₂O)

10

20

30

40

50

本発明のガラス組成物は、ガラスの熱的特性の調整を目的として、K₂Oを含んでいてもよい。K₂Oの含有率は0%以上1%以下である。

【0031】

本発明者らは、本発明のガラス組成物において、K₂Oの含有率と、ガラスの失透温度、ガラス転移点(T_g)および線熱膨張係数との間に特別な関係があることを見出した。本発明のガラス組成物において、K₂O以外の成分の含有率をほぼ固定しながらK₂Oの含有率を変化させたときの、失透温度、T_gおよび線熱膨張係数の変化を図3～5に示す。具体的なガラス組成は、以下の表2に示すとおりである。

【0032】

【表2】

各成分の含有率、ROの合計(は質量%)								線熱膨張係数(X10 ⁻⁷ /°C)			
SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	SrO	K ₂ O	SnO ₂	Fe ₂ O ₃	RO合計	失透温度(°C)	T _g (°C)
56.7	9.3	18.3	3.7	1.3	9.4	1.00	0.20	0.08	14.4	1107	713
57.0	9.3	18.4	3.8	1.3	9.5	0.50	0.20	0.08	14.5	1106	717
57.2	9.3	18.4	3.8	1.3	9.5	0.24	0.20	0.08	14.5	1099	724
57.3	9.3	18.5	3.8	1.3	9.5	0.10	0.20	0.08	14.5	1127	724
57.3	9.4	18.5	3.8	1.3	9.5	0.00	0.20	0.08	14.6	1143	722
											35

10

20

30

40

50

【0033】

図3に示すように、本発明のガラス組成物において、 K_2O を0.1%以上添加することにより、失透温度が急激に低下する傾向が見られる。また、 K_2O の含有率が1%を超えると、上記した失透温度が低下する効果は見られなくなる。この観点からは、 K_2O の含有率は0.1%以上1%以下が好ましい。特に、ダウンドロー法によるガラス基板の製造には低い失透温度が望まれる。

【0034】

一方、FPD用ガラス基板には、TFT回路形成時にも物性が安定していること、即ち、熱安定性が高いことが望ましい。 T_g がより高く、線熱膨張係数がより低い方が、ガラスの熱安定性が高くなる。図4によれば、 K_2O の含有率が0.5%以上になると、 T_g が急激に低下する。また、図5によれば、 K_2O の含有率が0.5%を超えると、線熱膨張係数が急激に大きくなる。即ち、 K_2O の含有率は、0.1%以上0.5%未満がより好ましく、この場合、失透温度と T_g および線熱膨張係数とのさらに良好なバランスを実現できる。

10

【0035】

なお、ガラスの T_g と上述した歪点とは相関関係があり、 T_g の値から歪点の近似値を算出可能である。通常、ガラスの T_g が高くなるほど歪点も高くなる。

【0036】

(SnO₂)

SnO_2 は、高温の溶融ガラス中において価数変動し、ガスを発生させる成分である。このような成分はガラスの清澄に使用できる。従来、ガラスの清澄には、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 などが使用されていたが、近年の環境意識の高まりにより、これらの物質を清澄剤に使用しないガラス組成物が求められている。 SnO_2 は、環境への負荷が小さく、高い清澄作用を有する。このため、本発明のガラス組成物は、 SnO_2 を含むことが好ましい。ただし、 SnO_2 はガラスに失透を生じさせやすい成分であるため、その含有率が過度に大きくならないように注意する必要がある。これらの観点から、 SnO_2 の含有率は、下限に関し、0%以上であり、0.1%以上が好ましい。 SnO_2 の含有率は、上限に関し、1%以下であり、0.5%以下が好ましい。 SnO_2 の含有率は、0%以上1%以下であり、0.1%以上1%以下が好ましく、0.1%以上0.5%以下がより好ましい。

20

【0037】

30

(Fe₂O₃)

Fe_2O_3 は、清澄効果を有するとともに、ガラスを着色させる成分である。本発明のガラス組成物をFPD用ガラス基板に用いるためには、 Fe_2O_3 の含有率について、清澄効果を高めながらFPD用ガラス基板としての品質を損なわない範囲とすることが望まれる。この観点から、 Fe_2O_3 の含有率は、下限に関し、0%以上であり、0.05%以上が好ましい。 Fe_2O_3 の含有率は、上限に関し、0.2%以下であり、0.15%以下が好ましく、0.1%以下がより好ましい。 Fe_2O_3 の含有率は0%以上0.2%以下であり、0.05%以上0.2%以下が好ましく、0.05%以上0.15%以下がより好ましく、0.05%以上0.1%以下がさらに好ましい。

【0038】

40

本発明のガラス組成物は、清澄剤あるいは物性の調整を目的とする成分として、上述した各成分以外の成分、例えば Li_2O 、 Na_2O 、 TiO_2 、 Cl 、 SO_3 、 ZnO などを、その含有率の合計が0.5%以下の範囲で含んでいてもよい。

【0039】

本発明のガラス組成物は、上述した成分群(SiO_2 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 K_2O 、 SnO_2 、 Fe_2O_3 ならびに物性の調整を目的として加えられるその他の成分、清澄剤)から実質的になつてもよい。この場合、本発明のガラス組成物は、上述した成分群以外の成分を実質的に含まない。

【0040】

具体的には、本発明のガラス組成物は、 SiO_2 54~62%、 B_2O_3 4~11%、

50

Al_2O_3 15 ~ 20 %、 MgO 2 ~ 5 %、 CaO 0 ~ 7 %、 SrO 0 ~ 13.5 %、 K_2O 0 ~ 1 %、 SnO_2 0 ~ 1 %、 Fe_2O_3 0 ~ 0.2 %から実質的になり、アルカリ土類金属酸化物の含有率の合計 ($\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO}$) が 10 ~ 18.5 %であり、失透温度が 1200 以下であるガラス組成物であってもよい。

【0041】

本発明のガラス組成物は、 SiO_2 の含有率が 55.5 % 以上 60 % 以下、 B_2O_3 の含有率が 7 % 以上 11 % 以下、 Al_2O_3 の含有率が 16 % 以上 20 % 以下、 SrO の含有率が 0 % 以上 12 % 以下であり、アルカリ土類金属酸化物の含有率の合計 ($\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO}$) が 10 % 以上 16 % 以下であり、失透温度が 1160 以下であるガラス組成物であることが好ましい。これは、本発明のガラス組成物が、上述した成分群から実質的になるガラス組成物である場合にも同様である。10

【0042】

本発明のガラス組成物は、 SiO_2 の含有率が 56.5 % 以上 58.4 % 未満、 B_2O_3 の含有率が 8 % 以上 10 % 以下、 Al_2O_3 の含有率が 18 % 以上 20 % 以下、 MgO の含有率が 3 % 以上 5 % 以下、 CaO の含有率が 0.2 % 以上 4.5 % 以下、 SrO の含有率が 5 % 以上 11.5 % 以下、 K_2O の含有率が 0.1 % 以上 1 % 以下であり、アルカリ土類金属酸化物の含有率の合計 ($\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO}$) が 12 % 以上 16 % 以下であり、アルカリ土類金属酸化物 RO の含有率の合計 X に対する、 MgO の含有率 Y^1 の質量比 Y^1 / X が 0.2 ~ 0.3 であり、 CaO の含有率 Y^2 の質量比 Y^2 / X が 0.01 ~ 0.3 であり、 SrO の含有率 Y^3 の質量比 Y^3 / X が 0.4 ~ 0.74 であり、失透温度が 1130 以下であるガラス組成物であることが好ましい。これは、本発明のガラス組成物が、上述した成分群から実質的になるガラス組成物である場合にも同様である。20

【0043】

本発明のガラス組成物の失透温度は 1200 以下であり、その組成によっては、1160 以下、さらには 1130 以下となる。また、場合によっては、後述の実施例に示すように、1120 以下、1110 以下、1100 以下とすることも可能である。

【0044】

本発明のガラス組成物の T_g は、例えば、710 以上であり、その組成によっては 720 以上とすることも可能である。このような高い T_g を有する本発明のガラス組成物は、熱安定性が高く、特に、ポリシリコン型 LCD に用いるガラス基板としての用途に好適である。30

【0045】

本発明のガラス組成物の歪点は、例えば、665 以上であり、その組成によっては 670 以上とすることも可能である。このような高い歪点を有する本発明のガラス組成物は、熱安定性が高く、特に、ポリシリコン型 LCD に用いるガラス基板としての用途に好適である。

【0046】

本発明のガラス組成物の熱膨張係数は、50 から 300 までの線熱膨張係数にして、例えば、 $33 \times 10^{-7} \sim 38 \times 10^{-7} / \text{K}$ である。このような低い熱膨張係数を有する本発明のガラス組成物は、熱安定性が高く、特に、ポリシリコン型 LCD に用いるガラス基板としての用途に好適である。40

【0047】

上述したように、ダウンドロー法では、溶融ガラスを成形装置の外壁に沿って下方へ流動させる。このため、溶融ガラスは、十分に流動できる粘度を有していなければならない。具体的には、成形工程における溶融ガラスの粘度が高くなると、溶融ガラスの流動性が悪くなつて、成形不良が生じやすくなる。

【0048】

一般に、フロート法での成形工程においてフロートバス内へ供給する溶融ガラスの粘度が 1000 Pa · s 程度であるのに対し、ダウンドロー法における成形工程では、溶融ガラスの粘度を 4000 Pa · s ~ 5000 Pa · s に制御する必要がある。50

【 0 0 4 9 】

また、ダウンドロー法では成形装置に使用する成形部材のクリープ変形が問題となるため、より低温で成形することが好ましく、例えば、成形部材と接触する溶融ガラスの温度を1200以下とすることが望ましい。そしてダウンドロー法では、ガラスの失透温度が前記成形部材との接触部分（前記外壁）の温度以上であると、当該接触部分に失透物が生成し、成形品質の低下、更に成形作業自体ができなくなることがある。このため、ダウンドロー法で製造するガラスの失透温度は、フロート法で製造するガラスの失透温度に比べ、特に低温であることが必要となる。

【 0 0 5 0 】

本発明のガラス組成物は特に失透温度が低く、ダウンドロー法での製造に好適である。
なお、望むガラス成形体が得られる限り、ダウンドロー法以外の成形方法を適用してもよい。

【 0 0 5 1 】

本発明のガラス組成物は、ダウンドロー法を用いたガラス基板の製造に好適であり、製造するガラス基板としては、FPD用ガラス基板が好適である。

【 0 0 5 2 】

本発明のFPD用ガラス基板は、本発明のガラス組成物からなり、本発明のガラス組成物が有する特性に基づく特性（例えば、歪点、Tg、熱膨張係数などの熱的特性）を有する。

【 0 0 5 3 】

本発明のFPD用ガラス基板は、LCD用ガラス基板、特に500～600の温度域で TFT回路が形成されるポリシリコン（p-Si）型LCDに用いるガラス基板として好適である。

【 0 0 5 4 】

本発明のFPD用ガラス基板は、典型的には、本発明のガラス組成物をダウンドロー法により成形して形成される。即ち、典型的には、本発明のガラス組成物をダウンドロー法により成形して得たガラス基板である。本発明のFPD用ガラス基板がダウンドロー法により成形して得たガラス基板である場合、他の方法により得たガラス基板に比べて表面の平滑性が高く、LCD用ガラス基板として特に好適である。

【 0 0 5 5 】

本発明のFPD用ガラス基板は、例えば、LCDなどのFPDにおける前面板および/または背面板として使用できる。

【 0 0 5 6 】

本発明のFPD用ガラス基板を適用できるFPDの種類は特に限定されず、例えば、液晶ディスプレイ（LCD）、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ELD）、フィールドエミッഷョンディスプレイ（FED）である。本発明のFPD用ガラス基板を適用できるFPDは、典型的にはLCDであり、特にポリシリコン型LCDが好ましい。

【 実施例 】**【 0 0 5 7 】**

以下、実施例により、本発明をさらに詳細に説明する。本発明は、以下の実施例に限定されない。

【 0 0 5 8 】**（試料ガラスの作製方法）**

最初に、表3～7に示す各実施例、比較例のガラス組成となるように、ガラス原料バッチをそれぞれ調合した。ガラス原料には、シリカ、無水ホウ酸、アルミナ、塩基性炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸カリウム、酸化スズ、酸化鉄を用いた。

【 0 0 5 9 】

次に、調合した原料バッチを白金るつぼに入れ、これを1550に設定した電気炉で2時間保持した後、電気炉の設定温度を1620に上げて2時間保持し、溶解ガラスを

10

20

30

40

50

得た。次に、得られた溶解ガラスを鉄板上に流し出し、得られたガラスブロックを 750 に設定した電気炉に入れて 30 分間保持した後、550 まで 2 時間かけて冷却した。その後、電気炉の電源を切り、炉内にガラスブロックを収容したまま室温まで冷却して、試料ガラスとした。

【0060】

試料ガラスの評価方法を以下に示す。

【0061】

(失透温度)

試料ガラスの失透温度は、以下のように測定した。最初に、試料ガラスを乳鉢で粉砕し、得られたガラス粒のうち、網目サイズ 2380 μm の篩を通過するが網目サイズ 1000 μm の篩を通過しないガラス粒を回収した。次に、回収したガラス粒をエタノール中で超音波洗浄し、乾燥して、測定用試料とした。次に、得られた測定用試料 25 g を、幅 12 mm × 長さ 200 mm の白金ポートに収容し、白金ポートごと温度勾配炉に挿入して 24 時間保持した。次に、ガラスが収容された白金ポートを炉から取り出して室温まで冷却し、光学顕微鏡により当該ガラス中に生成した結晶（失透）を観察した。これを、必要に応じて、温度勾配炉の測定温度域を変えながら実施し、結晶が観察された最高温度を試料ガラスの失透温度とした。

【0062】

(線熱膨張係数)

試料ガラスの線熱膨張係数は、以下のように測定した。最初に、試料ガラスを加工して、直径 5 mm、長さ 20 mm の円柱状とした。次に、形成した前記円柱状のガラスをサンプルとして、熱機械分析装置（リガク社製、ThermoPlus2 TMA8310）を用いた熱機械分析（TMA）により、50 を基準とするその膨張量を測定し、測定された膨張量から線熱膨張係数を求めた。なお、昇温速度は 5 / 分とした。

【0063】

(ガラス転移点 : T_g)

線熱膨張係数を評価する際に得た、横軸を温度、縦軸を試料ガラスの膨張量とする TMA 曲線から試料ガラスの T_g を求めた。具体的には以下のとおりである。最初に、TMA 曲線を低温側から高温側に見ていったときに、膨張率がほぼ一定の値から増大に転じる点と、試料ガラスが収縮し始める降伏点との間に存在する TMA 曲線の変曲点を、当該曲線の微分曲線から求めた。次に、変曲点における TMA 曲線の接線と、変曲点の温度から 200 低い温度における TMA 曲線の接線とを引き、双方の接線が交差する温度を試料ガラスの T_g とした。

【0064】

(歪点)

試料ガラスの歪点は、JIS R3103-2付属書（ISO7884-7）に準拠し、ビーム曲げ式粘度測定装置により測定した。

【0065】

【表3】

成分(質量%)	実施例 1	参照例 2	参照例 3	参照例 4	参照例 5	参照例 6
SiO ₂	59.4	60.4	55.5	61.0	61.5	58.8
B ₂ O ₃	5.8	8.9	9.2	8.0	4.0	9.3
Al ₂ O ₃	19.2	19.5	19.5	19.7	19.9	15.7
MgO	3.9	4.0	3.7	4.0	4.1	3.8
CaO	1.3	6.7	0.0	6.8	3.2	0.0
SrO	9.8	0.0	11.6	0.0	6.8	11.8
K ₂ O	0.25	0.25	0.24	0.26	0.26	0.24
SnO ₂	0.21	0.21	0.20	0.22	0.22	0.20
Fe ₂ O ₃	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
RO合計	15.1	10.7	15.4	10.8	14.1	15.6
MgO/RO	0.26	0.37	0.24	0.37	0.29	0.24
CaO/RO	0.09	0.63	0.00	0.63	0.23	0.00
SrO/RO	0.65	0.00	0.76	0.00	0.48	0.76
歪点(°C)	-	-	-	-	-	-
Tg(°C)	736	726	736	729	748	719
熱膨張係数($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	37.5	33.7	37.7	33.5	34.9	37.5
失透温度(°C)	1163	1169	1184	1188	1192	1200

10

20

【0066】

【表4】

成分(質量%)	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	参考例
SiO ₂	58.4	58.4	56.6	56.6	58.3	59.2	58.1	58.3	58.4	57.1	
B ₂ O ₃	7.4	7.6	9.2	9.2	7.6	7.7	7.6	7.6	7.4	8.4	
Al ₂ O ₃	18.8	18.8	18.3	18.3	18.8	18.2	18.8	18.8	18.8	18.4	
MgO	3.7	3.8	3.7	3.7	3.8	3.7	3.8	3.8	3.8	3.8	
CaO	1.6	1.5	0.0	0.0	1.3	1.3	1.0	1.0	1.3	0.0	
SrO	9.5	9.2	11.7	11.7	9.7	9.4	10.2	9.7	9.7	11.8	
K ₂ O	0.24	0.25	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	
SnO ₂	0.21	0.21	0.20	0.20	0.21	0.20	0.21	0.21	0.21	0.20	
Fe ₂ O ₃	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	
RO合計	14.8	14.6	15.4	15.4	14.8	14.4	15.0	14.8	14.8	15.6	
MgO/RO	0.25	0.26	0.24	0.24	0.26	0.26	0.25	0.26	0.26	0.24	
CaO/RO	0.11	0.11	0.00	0.00	0.09	0.09	0.07	0.09	0.09	0.00	
SrO/RO	0.64	0.63	0.76	0.76	0.65	0.65	0.68	0.65	0.65	0.76	
歪点(°C)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	688
T _g (°C)	746	734	727	727	734	735	736	735	735	729	
熱膨張係数(×10 ⁻⁷ /°C)	34.1	36.2	37.7	37.7	36.3	35.8	36.5	36.8	36.9	37.0	
失透温度(°C)	1131	1132	1132	1137	1141	1142	1142	1143	1146		

【0067】

【表5】

成分(質量%)	参照例		参照例		実施例		実施例		実施例		参照例	
	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	26	26
SiO ₂	59.4	58.8	58.3	59.8	59.2	59.2	57.3	57.7	56.6	58.3		
B ₂ O ₃	9.7	7.7	9.5	9.8	9.3	9.7	9.4	9.4	9.2	9.5		
Al ₂ O ₃	19.2	19.0	18.8	19.3	16.5	19.1	18.5	18.6	18.8	18.8		
MgO	3.9	3.9	3.2	3.9	3.8	3.2	3.8	4.8	3.2	3.2		
CaO	5.9	2.3	4.9	6.7	1.3	6.8	1.3	0.3	0.3	4.4		
SrO	1.5	7.9	4.7	0.0	9.4	1.4	9.5	8.7	11.4	5.2		
K ₂ O	0.25	0.25	0.24	0.25	0.24	0.25	0.00	0.24	0.24	0.24		
SnO ₂	0.21	0.21	0.21	0.21	0.20	0.21	0.20	0.20	0.20	0.21		
Fe ₂ O ₃	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08		
RO合計	11.2	14.1	12.8	10.6	14.5	11.5	14.6	13.8	14.9	12.8		
MgO/RO	0.35	0.28	0.25	0.37	0.26	0.28	0.26	0.35	0.22	0.25		
CaO/RO	0.52	0.16	0.39	0.63	0.09	0.59	0.09	0.02	0.02	0.35		
SrO/RO	0.13	0.56	0.37	0.00	0.65	0.13	0.65	0.63	0.76	0.41		
歪点(°C)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
T _g (°C)	722	730	720	722	714	718	722	731	729	719		
熱膨張係数(×10 ⁻⁷ /°C)	33.8	35.7	35.6	33.4	36.1	34.8	35.0	35.3	37.6	35.8		
失透温度(°C)	1146	1153	1156	1156	1148	1138	1143	1159	1145	1140		

【0 0 6 8】

【表6】

成分(質量%)	実施例 27	実施例 28	実施例 29	実施例 30	実施例 31	実施例 32	実施例 33	実施例 34	実施例 35	実施例 36	実施例 37	実施例 38	実施例 39	実施例 40	実施例 41	実施例 42	実施例 43	実施例 44	実施例 45	実施例 46	実施例 47		
SiO ₂	57.5	57.6	57.7	57.8	57.5	57.3	56.7	56.8	56.9	57.0	57.1	57.2	56.8	57.9	57.3	57.5	58.2	58.4	58.2	56.7	57.0		
B ₂ O ₃	8.4	8.5	8.5	8.5	8.8	9.3	9.2	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.4	9.4	9.3	9.4	9.5	9.5	9.3	9.3	9.3	
Al ₂ O ₃	18.5	18.6	18.6	18.7	18.6	18.5	18.3	18.4	18.4	18.4	18.4	18.4	18.3	18.3	18.7	18.5	18.5	18.8	18.8	17.5	18.3	18.4	
MgO	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.7	3.7	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.1	3.1	3.8	3.8	3.8	3.8	3.7	3.8	
CaO	0.8	1.0	1.3	1.5	1.3	1.3	0.2	0.4	0.7	1.0	1.1	1.3	1.7	4.0	1.5	1.9	2.3	3.8	1.3	1.3	1.3	1.3	
SrO	10.5	10.1	9.6	9.2	9.5	9.5	11.3	10.9	10.4	10.0	9.7	9.5	10.3	6.4	9.1	8.4	7.8	5.0	9.5	9.4	9.5	9.5	
K ₂ O	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.20	0.20	0.20	0.20	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	
SnO ₂	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.21	0.21	0.20	0.20	0.20	
Fe ₂ O ₃	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	
RO合計	15.0	14.9	14.7	14.5	14.6	14.5	15.3	15.1	14.9	14.7	14.6	14.5	15.1	13.5	14.4	14.1	13.9	12.7	14.5	14.4	14.5	14.5	
MgO/RO	0.25	0.25	0.26	0.26	0.26	0.26	0.24	0.25	0.25	0.25	0.25	0.26	0.26	0.20	0.23	0.26	0.27	0.28	0.30	0.26	0.26	0.26	
CaO/RO	0.05	0.07	0.09	0.10	0.09	0.09	0.01	0.03	0.05	0.07	0.08	0.09	0.11	0.30	0.10	0.13	0.16	0.30	0.09	0.09	0.09	0.09	
SrO/RO	0.70	0.68	0.65	0.63	0.65	0.65	0.74	0.72	0.70	0.68	0.67	0.65	0.68	0.47	0.63	0.60	0.56	0.40	0.65	0.65	0.65	0.65	
歪点(°C)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
T _g (°C)	728	728	728	727	727	724	727	726	725	726	726	724	728	722	726	725	728	724	717	713	717	717	717
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /°C)	36.8	36.8	36.5	36.4	36.4	35.8	37.5	37.4	37.0	36.9	36.2	36.7	35.9	36.7	36.4	36.0	35.2	36.3	37.9	36.2	37.9	36.2	37.9
失透温度(°C)	1119	1120	1123	1126	1107	1127	1120	1111	1106	1095	1092	1099	1123	1126	1087	1093	1116	1117	1103	1107	1106	1106	1106

【表6】

【表7】

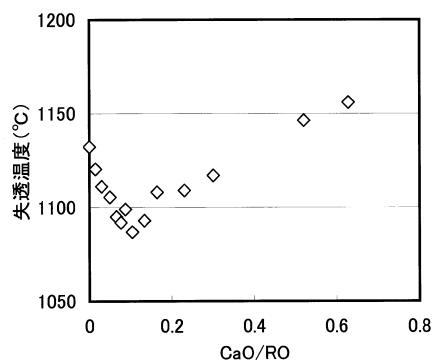
成分(質量%)	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11
SiO ₂	57.7	55.1	58.8	60.6	55.8	60.3	56.6	59.3	56.9	54.8	61.0
B ₂ O ₃	9.4	9.0	7.7	4.0	9.1	3.9	11.1	9.7	7.4	8.9	12.0
Al ₂ O ₃	18.6	17.8	19.0	19.5	18.0	19.5	18.3	19.1	18.4	17.7	16.0
MgO	5.1	2.0	5.2	4.0	2.9	4.0	5.0	6.9	2.9	1.6	1.0
CaO	0.0	0.0	1.4	0.0	0.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.0
SrO	8.7	15.6	8.9	10.0	13.7	11.0	8.5	4.5	13.9	16.5	2.0
BaO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0
K ₂ O	0.24	0.23	0.25	0.25	0.23	0.25	0.24	0.25	0.24	0.23	0.00
SnO ₂	0.20	0.19	0.21	0.21	0.20	0.21	0.20	0.21	0.20	0.19	0.00
Fe ₂ O ₃	0.08	0.07	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.07	0.00
As ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00
RO合計	13.8	17.6	14.0	15.4	16.5	15.8	13.5	11.4	16.8	18.1	8.0
MgO/RO	0.37	0.11	0.37	0.26	0.17	0.25	0.37	0.61	0.17	0.09	0.13
CaO/RO	0.00	0.00	0.00	0.09	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.63
SrO/RO	0.63	0.89	0.63	0.65	0.83	0.70	0.63	0.39	0.83	0.91	0.25
歪点(°C)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	654
T _g (°C)	732	724	745	764	726	753	719	734	733	724	708
熱膨脹係数($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	35.1	41.2	35.4	38.2	39.5	35.4	36.1	31.3	38.2	42.1	34.0
失透温度(°C)	1202	1205	1213	1219	1222	1223	1260	1287	1327	1358	1121

【産業上の利用可能性】

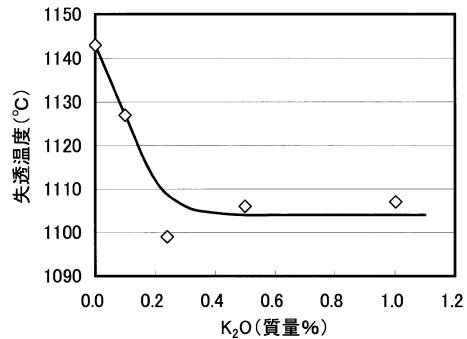
【0070】

本発明のガラス組成物は、LCDなどのFPD用ガラス基板として好適に使用できる。本発明のガラス組成物は、LCD用ガラス基板のなかでも、500～600の温度で TFT回路が表面に形成されるポリシリコン(p-Si)型LCDに用いるガラス基板に特に好適である。

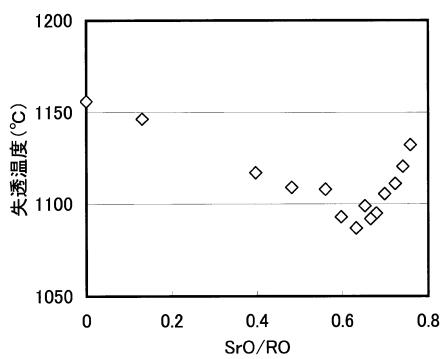
【図1】



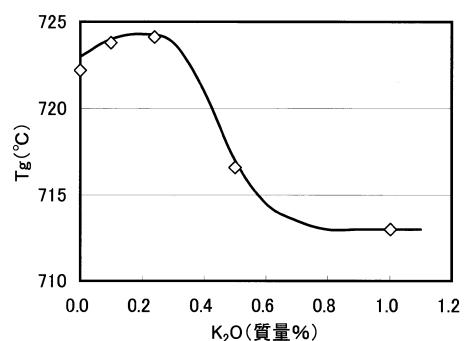
【図3】



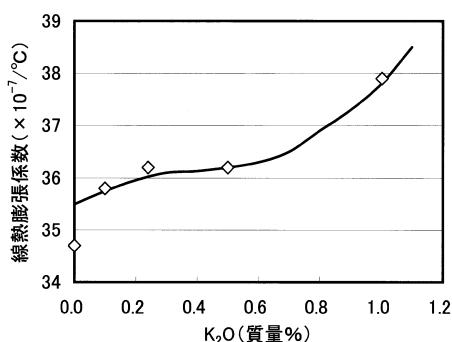
【図2】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平11-292563(JP,A)
特開2007-039324(JP,A)
特表2009-541185(JP,A)
特開昭60-042247(JP,A)
特開2007-039316(JP,A)
特開2009-286689(JP,A)
特開2008-001589(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C03C 1/00 - 14/00

INTERGLAD