

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2013年10月31日(31.10.2013)



(10) 国際公開番号  
WO 2013/161902 A1

- (51) 国際特許分類:  
C03C 3/091 (2006.01) C03C 3/093 (2006.01)  
C03C 1/02 (2006.01)
  - (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/062118
  - (22) 国際出願日: 2013年4月24日(24.04.2013)
  - (25) 国際出願の言語: 日本語
  - (26) 国際公開の言語: 日本語
  - (30) 優先権データ:  
特願 2012-103147 2012年4月27日(27.04.2012) JP
  - (71) 出願人: 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).
  - (72) 発明者: 徳永 博文 (TOKUNAGA Hirofumi); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). ▲辻▼村 知之 (TSUJIMURA Tomoyuki); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 西沢 学 (NISHIZAWA Manabu); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 小池 章夫 (KOIKE Akio); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
  - (74) 代理人: 濱田 百合子, 外 (HAMADA Yuriko et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号
  - (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
  - (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: NON-ALKALI GLASS AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 無アルカリガラスおよびその製造方法

(57) Abstract: The present invention pertains to a non-alkali glass having a strain point that is at least 710°C and less than 725°C, an average coefficient of thermal expansion at 50-300°C of  $30 \times 10^{-7} \sim 43 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ , a temperature ( $T_2$ ) at which the glass viscosity becomes  $10^2$  dPa·s of no greater than 1710°C, and a temperature ( $T_4$ ) at which the glass viscosity becomes  $10^4$  dPa·s of no greater than 1320°C, and in mol% based on oxides, containing 66-70% SiO<sub>2</sub>, 12-14% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, greater than 0% no greater than 1.5% of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, greater than 9.5% and no greater than 13% (or 5-9.5%) of MgO, 4-9% (or 4-11%) of CaO, 0.5-4.5% of SrO, 0-0.5% of BaO, and 0-2% of ZrO<sub>2</sub>, MgO+CaO+SrO+BaO being 17-21 (or greater than 18.2% and no greater than 21%), MgO/(MgO+CaO+SrO+BaO) being at least 0.4 (or at least 0.25), MgO/(MgO+CaO) being at least 0.4 (or at least 0.3), and MgO/(MgO+SrO) being at least 0.6 (and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>×(MgO/(MgO+CaO+SrO+BaO)) being at least 5.5).

(57) 要約: 本発明は、歪点が710°C以上725°C未満であって、50~300°Cでの平均熱膨張係数が  $30 \times 10^{-7} \sim 43 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$  であって、ガラス粘度が  $10^2$  dPa·s となる温度  $T_2$  が 1710°C 以下であって、ガラス粘度が  $10^4$  dPa·s となる温度  $T_4$  が 1320°C 以下であって、酸化物基準のモル%表示で、SiO<sub>2</sub> 66~70、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 12~14、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0超1.5以下、MgO 9.5超13以下 (または5~9.5)、CaO 4~9 (または4~11)、SrO 0.5~4.5、BaO 0~0.5、ZrO<sub>2</sub> 0~2を含有し、MgO+CaO+SrO+BaOが17~21 (または18.2超21以下) であり、MgO/(MgO+CaO+SrO+BaO)が0.4以上 (または0.25以上) であり、MgO/(MgO+CaO)が0.4以上 (または0.3以上) であり、MgO/(MgO+SrO)が0.6以上である、(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>×(MgO/(MgO+CaO+SrO+BaO)))が5.5以上である、) 無アルカリガラスに関する。

WO 2013/161902 A1

## 明 細 書

発明の名称：無アルカリガラスおよびその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、各種ディスプレイ用基板ガラスやフォトマスク用基板ガラスとして好適な、アルカリ金属酸化物を実質上含有せず、フロート成形が可能な、無アルカリガラスに関する。

### 背景技術

[0002] 従来、各種ディスプレイ用基板ガラス、特に表面に金属ないし酸化物薄膜等を形成するものでは、以下に示す特性が要求されてきた。

(1) アルカリ金属酸化物を含有していると、アルカリ金属イオンが薄膜中に拡散して膜特性を劣化させるため、実質的にアルカリ金属イオンを含まないこと。

(2) 薄膜形成工程で高温にさらされる際に、ガラスの変形およびガラスの構造安定化に伴う収縮（熱収縮）を最小限に抑えうるように、歪点が高いこと。

[0003] (3) 半導体形成に用いる各種薬品に対して十分な化学耐久性を有すること。特に $\text{SiO}_x$ や $\text{SiN}_x$ のエッチングのためのバッファードフッ酸（BHF：フッ酸とフッ化アンモニウムの混合液）、およびITOのエッチングに用いる塩酸を含有する薬液、金属電極のエッチングに用いる各種の酸（硝酸、硫酸等）、レジスト剥離液のアルカリに対して耐久性のあること。

(4) 内部および表面に欠点（泡、脈理、インクルージョン、ピット、キズ等）がないこと。

[0004] 上記の要求に加えて、近年では、以下のような状況にある。

(5) ディ스플레이の軽量化が要求され、ガラス自身も密度の小さいガラスが望まれる。

(6) ディ스플레이の軽量化が要求され、基板ガラスの薄板化が望まれる。

[0005] (7) これまでのアモルファスシリコン（a-Si）タイプの液晶ディスプレイ

レイに加え、若干熱処理温度の高い多結晶シリコン（p-Si）タイプの液晶ディスプレイが作製されるようになってきた（a-Si：約350℃→p-Si：350～550℃）。

（8）液晶ディスプレイ作製熱処理の昇降温速度を速くして、生産性を上げたり耐熱衝撃性を上げるために、ガラスの平均熱膨張係数の小さいガラスが求められる。

[0006] 一方、エッチングのドライ化が進み、耐BHF性に対する要求が弱くなってきている。これまでのガラスは、耐BHF性を良くするために、 $B_2O_3$ を6～10モル%含有するガラスが多く用いられてきた。しかし、 $B_2O_3$ は歪点を下げる傾向がある。 $B_2O_3$ を含有しないまたは含有量の少ない無アルカリガラスの例としては以下のようなものがある。

[0007] 特許文献1には $B_2O_3$ を含有しない、 $SiO_2-Al_2O_3-SrO$ ガラスが開示されているが、溶解に必要な温度が高く製造に困難を生ずる。

[0008] 特許文献2には $B_2O_3$ を含有しない、 $SiO_2-Al_2O_3-SrO$ 結晶化ガラスが開示されているが、溶解に必要な温度が高く製造に困難を生ずる。

[0009] 特許文献3には $B_2O_3$ を0～3重量%含有するガラスが開示されているが、実施例の歪点が690℃以下である。

[0010] 特許文献4には $B_2O_3$ を0～5モル%含有するガラスが開示されているが、50～300℃での平均熱膨張係数が $50 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ を超える。

[0011] 特許文献5には $B_2O_3$ を0～5モル%含有するガラスが開示されているが、熱膨張が大きく、密度も大きい。

[0012] 特許文献1～5に記載のガラスにおける問題点を解決するため、特許文献6に記載の無アルカリガラスが提案されている。特許文献6に記載の無アルカリガラスは、歪点が高く、フロート法による成形ができ、ディスプレイ用基板、フォトリソ用基板等の用途に好適であるとされている。

[0013] しかしながら、高品質のp-Si TFTの製造方法として固相結晶化法があるが、これを実施するためには、歪点をより高くすることが求められる。

一方、ガラス製造プロセス、特に溶解、成形における要請から、ガラスの粘性、特にガラス粘度が $10^4 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度 $T_4$ を低くすることが求められている。

## 先行技術文献

## 特許文献

- [0014] 特許文献1：日本国特開昭62-113735号公報  
特許文献2：日本国特開昭62-100450号公報  
特許文献3：日本国特開平4-325435号公報  
特許文献4：日本国特開平5-232458号公報  
特許文献5：米国特許第5326730号明細書  
特許文献6：日本国特開平10-45422号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0015] 上述したように、各種ディスプレイ用基板ガラスやフォトマスク用基板ガラスとして使用される無アルカリガラスは、歪点をより高くすることが求められている。

しかしながら、歪点が高過ぎると、ガラス製造時に以下の点が問題となる。

- ・ フロートバス内及びフロートバス出口の温度が高くなり、フロートバス内及びフロートバス下流側に位置する金属部材の寿命に影響を及ぼす場合がある。
- ・ ガラスの平面歪が改善するため、フロートバス出口から徐冷炉に入る部分で温度を高くする必要があるが、この際の温度が高すぎると加熱に使用するヒータに負荷がかかり、ヒータの寿命に影響を及ぼす場合がある。

- [0016] 以上の観点から、歪点の温度は $710^\circ\text{C}$ 以上 $725^\circ\text{C}$ 未満であることが望ましい。

本発明の目的は、上記欠点を解決し、歪点が $710^\circ\text{C}$ 以上 $725^\circ\text{C}$ 未満で

、かつ、低粘性、特にガラス粘度が $10^4 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度 $T_4$ が低く、フロート成形が容易な無アルカリガラスを提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0017] 本発明は、歪点が $710^\circ\text{C}$ 以上 $725^\circ\text{C}$ 未満であって、 $50\sim300^\circ\text{C}$ での平均熱膨張係数が $30 \times 10^{-7} \sim 43 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ であって、ガラス粘度が $10^2 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度 $T_2$ が $1710^\circ\text{C}$ 以下であって、ガラス粘度が $10^4 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度 $T_4$ が $1320^\circ\text{C}$ 以下であって、酸化物基準のモル%表示で

$\text{SiO}_2$                        $66\sim70$ 、

$\text{Al}_2\text{O}_3$                       $12\sim14$ 、

$\text{B}_2\text{O}_3$                        $0$ 超 $1.5$ 以下、

$\text{MgO}$                          $9.5$ 超 $13$ 以下、

$\text{CaO}$                          $4\sim9$ 、

$\text{SrO}$                          $0.5\sim4.5$ 、

$\text{BaO}$                          $0\sim0.5$ 、

$\text{ZrO}_2$                        $0\sim2$ を含有し

$\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$  が $17\sim21$ であり、

$\text{MgO} / (\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO})$  が $0.40$ 以上であり、 $\text{MgO}$

$\text{O} / (\text{MgO} + \text{CaO})$  が $0.40$ 以上であり、 $\text{MgO} / (\text{MgO} + \text{SrO})$

が $0.60$ 以上である無アルカリガラスを提供する。

[0018] 本発明はまた、歪点が $710^\circ\text{C}$ 以上 $725^\circ\text{C}$ 未満であって、 $50\sim300^\circ\text{C}$ での平均熱膨張係数が $30 \times 10^{-7} \sim 43 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ であって、ガラス粘度が $10^2 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度 $T_2$ が $1710^\circ\text{C}$ 以下であって、ガラス粘度が $10^4 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度 $T_4$ が $1320^\circ\text{C}$ 以下であって、酸化物基準のモル%表示で

$\text{SiO}_2$                        $66\sim70$ 、

$\text{Al}_2\text{O}_3$                       $12\sim14$ 、

$\text{B}_2\text{O}_3$                        $0$ 超 $1.5$ 以下、

MgO	5～9.5、
CaO	4～11、
SrO	0.5～4.5、
BaO	0～0.5、
ZrO <sub>2</sub>	0～2を含有し

MgO+CaO+SrO+BaO が18.2超21以下であり、

MgO / (MgO+CaO+SrO+BaO) が0.25以上であり、MgO / (MgO+CaO) が0.3以上であり、MgO / (MgO+SrO) が0.60以上であり、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> × (MgO / (MgO+CaO+SrO+BaO)) が5.5以上である無アルカリガラスを提供する。

### 発明の効果

[0019] 本発明の無アルカリガラスは、特に高歪点用途のディスプレイ用基板、フォトマスク用基板等に好適であり、また、フロート成形が容易なガラスである。

### 発明を実施するための形態

[0020] 次に各成分の組成範囲について説明する。SiO<sub>2</sub>は66%（モル%、以下特記しないかぎり同じ）未満では、歪点が十分に上がらず、かつ、熱膨張係数が増大し、密度が上昇する。66.5%以上が好ましい。70%超では、溶解性が低下し、失透温度が上昇する。69%以下が好ましく、68%以下がより好ましい。

[0021] Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はガラスの分相性を抑制し、熱膨張係数を下げ、歪点を上げるが、12%未満ではこの効果があらわれず、また、ほかの膨張を上げる成分を増加させることになるため、結果的に熱膨張が大きくなる。12.5%以上が好ましい。14%超ではガラスの溶解性が悪くなったり、失透温度を上昇させるおそれがある。13.5%以下が好ましい。

[0022] B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、ガラスの溶解反応性をよくし、また、失透温度を低下させるため0%超1.5%以下添加できる。上記の効果を得るためには、0.2%以上が好ましく、0.3%以上がより好ましく、0.4%以上がさらに好まし

い。しかし、多すぎると歪点が低くなる。したがって1.4%以下が好ましく、1.3%以下がより好ましい。

[0023] MgOは、アルカリ土類の中では膨張を高くせず、かつ歪点を過大には低下させないという特徴を有し、溶解性も向上させる。

ここで、本発明の無アルカリガラスの第1態様では、MgO含有量が9.5%超13%以下である。9.5%以下では上述したMgO添加による効果が十分あらわれない。しかし、13%を超えると、失透温度が上昇するおそれがある。12.5%以下が好ましく、12%以下がより好ましく、11.5%以下がさらに好ましい。

一方、本発明の無アルカリガラスの第2態様では、MgO含有量が5~9.5%である。5%未満では上述したMgO添加による効果が十分あらわれない。6%以上が好ましく、7%以上がより好ましい。しかし、9.5%を超えると、失透温度が上昇するおそれがある。9.3%以下が好ましく、9%以下がより好ましい。

[0024] CaOは、MgOに次いでアルカリ土類中では膨張を高くせず、かつ歪点を過大には低下させないという特徴を有し、溶解性も向上させる。

ここで、本発明の無アルカリガラスの第1態様では、CaO含有量が4~9%である。4%未満では上述したCaO添加による効果が十分あらわれない。4.5%以上が好ましく、5%以上がより好ましい。しかし、9%を超えると、失透温度が上昇したりCaO原料である石灰石(CaCO<sub>3</sub>)中の不純物であるリンが、多く混入するおそれがある。8.5%以下が好ましく、8%以下がより好ましい。

一方、本発明の無アルカリガラスの第2態様では、CaO含有量が4~11%である。4%未満では上述したCaO添加による効果が十分あらわれない。4.5%以上が好ましく、5%以上がより好ましい。しかし、11%を超えると、失透温度が上昇したりCaO原料である石灰石(CaCO<sub>3</sub>)中の不純物であるリンが、多く混入するおそれがある。10%以下が好ましく、9%以下がより好ましく、8%以下がさらに好ましい。

- [0025] SrOは、ガラスの失透温度を上昇させず溶解性を向上させるが、0.5%未満ではこの効果が十分あらわれない。1%以上が好ましく、2%以上がより好ましく、3%以上がさらに好ましい。しかし、4.5%を超えると膨張係数が増大するおそれがある。
- [0026] BaOは必須ではないが溶解性向上のために含有できる。しかし、多すぎるとガラスの膨張と密度を過大に増加させるので0.5%以下とする。0.3%以下が好ましく、0.1%以下がより好ましく、実質的に含有しないことがさらに好ましい。実質的に含有しないとは、不可避的不純物を除き含有しない意味である。
- [0027] ZrO<sub>2</sub>は、ガラス溶融温度を低下させるために、または焼成時の結晶析出を促進するために、2%まで含有してもよい。2%超ではガラスが不安定になる、またはガラスの比誘電率 $\epsilon$ が大きくなる。1.5%以下が好ましく、1%以下がより好ましく、0.5%以下がさらに好ましく、実質的に含有しないことが特に好ましい。
- [0028] 本発明の無アルカリガラスの第1態様において、MgO、CaO、SrO、BaOは含量で17%よりも少ないと、溶解性に乏しい。18%以上が好ましい。21%よりも多いと、熱膨張係数を小さくできないという難点が生じるおそれがある。20%以下が好ましい。
- 一方、本発明の無アルカリガラスの第2態様において、MgO、CaO、SrO、BaOは含量で18.2%以下だと、溶解性に乏しい。21%よりも多いと、熱膨張係数を小さくできないという難点が生じるおそれがある。20%以下が好ましい。
- [0029] 本発明の無アルカリガラスの第1態様においては、MgO、CaO、SrOおよびBaOの含量が上記を満たし、かつ、下記3条件を満たすことにより、失透温度を上昇させることなしに、歪点を上昇させ、さらにガラスの粘性、特にガラス粘度が $10^4 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度 $T_4$ を下げるができる。
- MgO / (MgO + CaO + SrO + BaO) が0.4以上であり、0.

45以上が好ましい。

$MgO / (MgO + CaO)$  が0.4以上であり、0.52以上が好ましく、0.55以上がより好ましく、0.6以上がさらに好ましい。

$MgO / (MgO + SrO)$  が0.6以上であり、0.63以上が好ましく、0.65以上がより好ましい。

[0030] 本発明の無アルカリガラスの第2態様においては、 $MgO$ 、 $CaO$ 、 $SrO$  および  $BaO$  の含量が上記を満たし、かつ、下記3条件を満たすことにより、失透温度を上昇させることなしに、歪点を上昇させ、さらにガラスの粘性、特にガラス粘度が  $10^4 \text{ dPa} \cdot \text{s}$  となる温度  $T_4$  を下げることができる。

$MgO / (MgO + CaO + SrO + BaO)$  が0.25以上であり、0.3以上が好ましく、0.4以上がより好ましく、0.45以上がさらに好ましい。

$MgO / (MgO + CaO)$  が0.3以上であり、0.4以上が好ましく、0.52以上がより好ましく、0.55以上がさらに好ましく、0.6以上が特に好ましい。

$MgO / (MgO + SrO)$  が0.6以上であり、0.63以上が好ましく、0.65以上がより好ましい。

[0031] 本発明の無アルカリガラスの第2態様において、 $Al_2O_3 \times (MgO / (MgO + CaO + SrO + BaO))$  が5.5以上であることがヤング率を高められるので好ましい。5.75以上が好ましく、6以上がより好ましく、6.25以上がさらに好ましい。

[0032] なお、本発明のガラスは、パネル製造時にガラス表面に設ける金属ないし酸化物薄膜の特性劣化を生じさせないために、アルカリ金属酸化物を不純物レベルを超えて（すなわち実質的に）含有しない。また、同様の理由で、 $P_2O_5$  を実質的に含有しないことが好ましい。さらに、ガラスのリサイクルを容易にするため、 $PbO$ 、 $As_2O_3$ 、 $Sb_2O_3$  は実質的に含有しないことが好ましい。

[0033] 本発明の無アルカリガラスは上記成分以外にガラスの溶解性、清澄性、成形性（フロート成形性）を改善するため、 $ZnO$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $SO_3$ 、 $F$ 、 $Cl$ 、 $SnO_2$ を総量で5%以下添加できる。

[0034] 本発明の無アルカリガラスは、歪点が $710^{\circ}C$ 以上 $725^{\circ}C$ 未満である。

本発明の無アルカリガラスは、歪点が $710^{\circ}C$ 以上であるため、パネル製造時の熱収縮を抑えられる。また、 $p-Si$  TFTの製造方法として固相結晶化法を適用することができる。

本発明の無アルカリガラスは、歪点が $710^{\circ}C$ 以上あるため、高歪点用途（例えば、有機EL用のディスプレイ用基板または照明用基板、あるいは板厚 $100\mu m$ 以下の薄板のディスプレイ用基板または照明用基板）に適している。

板厚 $100\mu m$ 以下の板ガラスの成形では、成形時の引き出し速度が速くなる傾向があるため、ガラスの仮想温度が上昇し、ガラスのコンパクションが増大しやすい。この場合、高歪点ガラスであると、コンパクションを抑制することができる。

一方、歪点が $725^{\circ}C$ 未満であるため、フロートバス内及びフロートバス出口の温度をあまり高くする必要が無く、フロートバス内及びフロートバス下流側に位置する金属部材の寿命に影響を及ぼすことが少ない。

また、ガラスの平面歪が改善するため、フロートバス出口から徐冷炉に入る部分で温度を高くする必要があるが、この際の温度をあまり高くする必要がない。このため、加熱に使用するヒータに負荷がかかることがなく、ヒータの寿命に影響を及ぼすことが少ない。

[0035] また本発明の無アルカリガラスは、歪点と同様の理由で、ガラス転移点が好ましくは $760^{\circ}C$ 以上であり、より好ましくは $770^{\circ}C$ 以上であり、さらに好ましくは $780^{\circ}C$ 以上である。

[0036] また本発明の無アルカリガラスは、 $50\sim 300^{\circ}C$ での平均熱膨張係数が $30\times 10^{-7}\sim 43\times 10^{-7}/^{\circ}C$ であり、耐熱衝撃性が大きく、パネル製造時の生産性を高くできる。本発明の無アルカリガラスにおいて、 $50\sim 300$

°Cでの平均熱膨張係数は好ましくは $3.5 \times 10^{-7}$ 以上である。50~300°Cでの平均熱膨張係数は好ましくは $4.2 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下、より好ましくは $4.1 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下、さらに好ましくは $4.0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下である。

[0037] さらに、本発明の無アルカリガラスは、比重が好ましくは2.65以下であり、より好ましくは2.64以下であり、さらに好ましくは2.62以下である。

[0038] また、本発明の無アルカリガラスは、粘度 $\eta$ が $10^2$ ポイズ (dPa·s) となる温度 $T_2$ が1710°C以下であり、好ましくは1710°C未満、より好ましくは1700°C以下、さらに好ましくは1690°C以下になっているため、溶解が比較的容易である。

[0039] さらに、本発明の無アルカリガラスは粘度 $\eta$ が $10^4$ ポイズとなる温度 $T_4$ が1320°C以下、好ましくは1315°C以下、より好ましくは1310°C以下、さらに好ましくは1305°C以下であり、フロート成形に適している。

また、本発明の無アルカリガラスは失透温度が、1350°C以下であることがフロート法による成形が容易となることから好ましい。好ましくは1340°C以下、より好ましくは1330°C以下である。

本明細書における失透温度は、白金製の皿に粉碎されたガラス粒子を入れ、一定温度に制御された電気炉中で17時間熱処理を行い、熱処理後の光学顕微鏡観察によって、ガラスの表面及び内部に結晶が析出する最高温度と結晶が析出しない最低温度との平均値である。

[0040] また、本発明の無アルカリガラスは、ヤング率が84GPa以上、さらには86GPa以上、さらには88GPa以上が好ましい。

[0041] また、本発明の無アルカリガラスは、光弾性定数が $31 \text{ nm}/\text{MPa}/\text{cm}$ 以下であることが好ましい。

液晶ディスプレイパネル製造工程や液晶ディスプレイ装置使用時に発生した応力によってガラス基板が複屈折性を有することにより、黒の表示がグレーになり、液晶ディスプレイのコントラストが低下する現象が認められるこ

とがある。光弾性定数を  $31 \text{ nm/MPa/cm}$  以下とすることにより、この現象を小さく抑えることができる。好ましくは  $30 \text{ nm/MPa/cm}$  以下、より好ましくは  $29 \text{ nm/MPa/cm}$  以下、さらに好ましくは  $28.5 \text{ nm/MPa/cm}$  以下、特に好ましくは  $28 \text{ nm/MPa/cm}$  以下である。

また、本発明の無アルカリガラスは、他の物性確保の容易性を考慮すると、光弾性定数が好ましくは  $23 \text{ nm/MPa/cm}$  以上、より好ましくは  $25 \text{ nm/MPa/cm}$  以上である。

なお、光弾性定数は円盤圧縮法により測定できる。

[0042] また、本発明の無アルカリガラスは、比誘電率が  $5.6$  以上であることが好ましい。

日本国特開  $2011-70092$  号公報に記載されているような、インセル型のタッチパネル（液晶ディスプレイパネル内にタッチセンサを内蔵したもの）の場合、タッチセンサのセンシング感度の向上、駆動電圧の低下、省電力化の観点から、ガラス基板の比誘電率が高いほうがよい。比誘電率を  $5.6$  以上とすることにより、タッチセンサのセンシング感度が向上する。好ましくは  $5.8$  以上、より好ましくは  $6.0$  以上である。液晶ディスプレイの画像の表示品質低下（クロストーク）、消費電力増大、高精細化が難しくなることの抑制を考慮する場合は、好ましくは  $7.5$  以下、より好ましくは  $7$  以下、さらに好ましくは  $6.5$  以下である。

なお、比誘電率は JIS C-2141 に記載の方法で測定できる。

[0043] 本発明の無アルカリガラスは、例えば次のような方法で製造できる。通常使用される各成分の原料を目標成分になるように調合し、これを溶解炉に連続的に投入し、 $1500 \sim 1800^\circ\text{C}$  に加熱して熔融する。この熔融ガラスをフロート法により所定の板厚に成形し、徐冷後切断することによって板ガラスを得ることができる。

本発明のガラスは、比較的溶解性が低いため、各成分の原料として下記を用いることが好ましい。

## [0044] (珪素源)

SiO<sub>2</sub>原料の珪素源としては珪砂を用いることができるが、メディアン粒径D<sub>50</sub>が20 μm~27 μm、粒径2 μm以下の粒子の割合が0.3体積%以下、かつ粒径100 μm以上の粒子の割合が2.5体積%以下の珪砂を用いることが、珪砂の凝集を抑えて溶融させることができるので、珪砂の溶融が容易になり、泡が少なく、均質性、平坦度が高い無アルカリガラスが得られることから好ましい。

[0045] なお、本明細書における「粒径」とは珪砂の球相当径（本発明では一次粒径の意）であって、具体的にはレーザー回折／散乱法によって計測された粉体の粒度分布における粒径をいう。

また、本明細書における「メディアン粒径D<sub>50</sub>」とは、レーザー回折法によって計測された粉体の粒度分布において、ある粒径より大きい粒子の体積頻度が、全粉体のその50%を占める粒子径をいう。言い換えると、レーザー回折法によって計測された粉体の粒度分布において、累積頻度が50%のときの粒子径をいう。

また、本明細書における「粒径2 μm以下の粒子の割合」及び「粒径100 μm以上の粒子の割合」は、例えば、レーザー回折／散乱法によって粒度分布を計測することにより測定される。

[0046] 珪砂のメディアン粒径D<sub>50</sub>が25 μm以下であれば、珪砂の溶融がより容易になるので、より好ましい。

また、珪砂における粒径100 μm以上の粒子の割合は、0%であることが珪砂の溶融がより容易になるので特に好ましい。

## [0047] (アルカリ土類金属源)

アルカリ土類金属源としては、アルカリ土類金属化合物を用いることができる。ここでアルカリ土類金属化合物の具体例としては、MgCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、BaCO<sub>3</sub>、SrCO<sub>3</sub>、(Mg, Ca)CO<sub>3</sub>（ドロマイト）等の炭酸塩や、MgO、CaO、BaO、SrO等の酸化物や、Mg(OH)<sub>2</sub>、Ca(OH)<sub>2</sub>、Ba(OH)<sub>2</sub>、Sr(OH)<sub>2</sub>等の水酸化物を例示できるが、ア

ルカリ土類金属源の一部または全部にアルカリ土類金属の水酸化物を含有させることが、ガラス原料の融解時の  $\text{SiO}_2$  成分の未融解量が低下するので好ましい。珪砂中に含まれる  $\text{SiO}_2$  成分の未融解量が増大すると、この未融解の  $\text{SiO}_2$  が、ガラス融液中に泡が発生した際にこの泡に取り込まれてガラス融液の表層近くに集まる。これにより、ガラス融液の表層と表層以外の部分との間において  $\text{SiO}_2$  の組成比に差が生じて、ガラスの均質性が低下するとともに平坦性も低下する。

[0048] アルカリ土類金属の水酸化物の含有量は、アルカリ土類金属源 100 モル % (MO 換算。但し M はアルカリ土類金属元素である。以下同じ。) のうち、好ましくは 15 ~ 100 モル % (MO 換算)、より好ましくは 30 ~ 100 モル % (MO 換算) であり、さらに好ましくは 60 ~ 100 モル % (MO 換算) であることが、ガラス原料の融解時の  $\text{SiO}_2$  成分の未融解量が低下するのでより好ましい。

アルカリ土類金属源中の水酸化物のモル比が増加するにつれて、ガラス原料の融解時の  $\text{SiO}_2$  成分の未融解量が低下するので、上記水酸化物のモル比は高ければ高いほどよい。

[0049] アルカリ土類金属源として、具体的には、アルカリ土類金属の水酸化物と炭酸塩との混合物、アルカリ土類金属の水酸化物単独、などを用いることができる。炭酸塩としては、 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$  及び  $(\text{Mg}, \text{Ca})(\text{CO}_3)_2$  (ドロマイト) のいずれか 1 種以上を用いることが好ましい。またアルカリ土類金属の水酸化物としては、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$  または  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の少なくとも一方を用いることが好ましく、特に  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  を用いることが好ましい。

[0050] (ホウ素源)

無アルカリガラスが  $\text{B}_2\text{O}_3$  を含有する場合、 $\text{B}_2\text{O}_3$  のホウ素源としては、ホウ素化合物を用いることができる。ここでホウ素化合物の具体例としては、オルトホウ酸 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )、メタホウ酸 ( $\text{HBO}_2$ )、四ホウ酸 ( $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ )、無水ホウ酸 ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) 等が挙げられる。通常の無アルカリガラスの製造

においては、安価で、入手しやすい点から、オルトホウ酸が用いられる。

[0051] 本発明においては、ホウ素源として、無水ホウ酸を、ホウ素源100質量% ( $B_2O_3$ 換算)のうち、10~100質量% ( $B_2O_3$ 換算)含有するものを用いることが好ましい。無水ホウ酸を10質量%以上とすることにより、ガラス原料の凝集が抑えられ、泡の低減効果、均質性、平坦度の向上効果が得られる。無水ホウ酸は、20~100質量%がより好ましく、40~100質量%がさらに好ましい。

無水ホウ酸以外のホウ素化合物としては、安価で、入手しやすい点から、オルトホウ酸が好ましい。

### 実施例

[0052] 以下において例1~5、例8~14は実施例、例6~7は比較例である。各成分の原料を目標組成になるように調合し、白金坩堝を用いて1500~1600℃の温度で溶解した。原料中の珪砂の粒度は、メディアン粒径 $D_{50}$ が26 $\mu m$ 、粒径2 $\mu m$ 以下の粒子の割合が0.1体積%未満、粒径100 $\mu m$ 以上の粒子の割合が0.1体積%未満であった。また、アルカリ土類金属における水酸化物原料のモル比率(MO換算)は26%であった。溶解にあたっては、白金スターラを用い攪拌しガラスの均質化を行った。次いで溶解ガラスを流し出し、板状に成形後徐冷した。

[0053] 表1および表2には、ガラス組成(単位:モル%)と50~300℃での熱膨張係数(単位: $\times 10^{-7}/^{\circ}C$ )、歪点(単位: $^{\circ}C$ )、ガラス転移点(単位: $^{\circ}C$ )、比重、ヤング率(GPa)(超音波法により測定)、高温粘性値として、溶解性の目安となる温度 $T_2$ (ガラス粘度 $\eta$ が $10^2$ ポイズとなる温度、単位: $^{\circ}C$ )、とフロート成形性およびフュージョン成形性の目安となる温度 $T_4$ (ガラス粘度 $\eta$ が $10^4$ ポイズとなる温度、単位: $^{\circ}C$ )、失透温度(単位: $^{\circ}C$ )、光弾性定数(単位: $nm/MPa/cm$ )(円盤圧縮法により測定)、および、比誘電率(JIS C-2141に記載の方法により測定)を示す。

なお、表1および表2中、括弧書で示した値は計算値である。

[0054] [表1]

モル%	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7
SiO <sub>2</sub>	67	67.1	66.9	66.9	66.9	69	69
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.1	13	13.2	13.1	13	12.5	12.5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.4	0.7	0.9	1.1	1.3	0	1
MgO	9.9	9.7	9.3	9.2	9	9	5.8
CaO	5.3	7.2	5.3	5.3	5.3	4.8	5.8
SrO	4.3	2.3	4.4	4.4	4.5	4.8	5.8
BaO	0	0	0	0	0	0	0
ZrO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0
MgO+CaO+SrO+BaO	19.5	19.2	19.0	18.9	18.8	18.6	17.4
MgO/(MgO+CaO+SrO+BaO)	0.51	0.51	0.49	0.49	0.48	0.48	0.33
MgO/(MgO+CaO)	0.65	0.57	0.64	0.63	0.63	0.65	0.50
MgO/(MgO+SrO)	0.70	0.81	0.68	0.68	0.67	0.65	0.50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> × (MgO/(MgO+CaO+SrO+BaO))	6.65	6.57	6.46	6.38	6.22	6.05	4.17
平均熱膨張係数 [×10 <sup>-7</sup> /°C]	40.6	38.9	40.2	39.5	40.4	34	26
歪点[°C]	724	720	719	718	714	750	730
ガラス転移点[°C]	786	784	783	784	779	(812)	(791)
比重	2.59	2.55	2.59	2.59	2.59	2.57	2.59
ヤング率[GPa]	89	88	88	88	88	(85)	(83)
T <sub>2</sub> [°C]	1649	1646	1645	1644	1644	1730	1680
T <sub>4</sub> [°C]	1304	1300	1300	1298	1298	1340	1330
失透温度[°C]	1255	1253	1261	1270	1275	1310	1300
光弾性定数[nm/MPa/cm]	26	27	26	26	27	(28)	(27)
比誘電率	6.1	6.2	6.2	6.2	6.1		

[0055] [表2]

モル%	例8	例9	例10	例11	例12	例13	例14
SiO <sub>2</sub>	68.5	68.7	68.5	67.6	68.8	68.6	66.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.0	12.0	13.8	12.6	12.2	12.7	12.9
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.3	0.6	0.2	1.3	0.5	0.3	1.3
MgO	11.0	11.4	12.8	8.2	8.9	11.4	8.9
CaO	4.2	4.2	4.1	8.4	9.0	4.1	5.2
SrO	2.0	3.1	0.7	1.9	0.6	2.7	4.5
BaO	0	0	0	0	0	0.3	0
ZrO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	1.0
MgO+CaO+SrO+BaO	17.2	18.7	17.6	18.5	18.5	18.5	18.6
MgO/(MgO+CaO+SrO+BaO)	0.64	0.61	0.73	0.44	0.48	0.62	0.48
MgO/(MgO+CaO)	0.72	0.73	0.76	0.49	0.50	0.74	0.63
MgO/(MgO+SrO)	0.85	0.79	0.95	0.82	0.94	0.81	0.67
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> × (MgO/(MgO+CaO+SrO+BaO))	8.30	7.31	10.01	5.60	5.88	7.82	6.16
平均熱膨張係数 [×10 <sup>-7</sup> /°C]	(36.2)	(38.8)	(35.4)	(40.1)	(39.6)	(37.6)	(41.3)
歪点[°C]	(721)	(722)	(722)	(723)	(720)	(722)	(723)
ガラス転移点[°C]	(786)	(775)	(807)	(775)	(786)	(782)	(758)
比重	(2.52)	(2.54)	(2.51)	(2.54)	(2.52)	(2.55)	(2.63)
ヤング率[GPa]	(85)	(84)	(88)	(86)	(86)	(86)	(86)
T <sub>2</sub> [°C]	(1666)	(1671)	(1663)	(1647)	(1655)	(1673)	(1644)
T <sub>4</sub> [°C]	(1310)	(1310)	(1317)	(1295)	(1303)	(1316)	(1300)
失透温度[°C]							
光弾性定数[nm/MPa/cm]	(28)	(26)	(25)	(27)	(26)	(25)	(27)
比誘電率							

[0056] 表から明らかのように、実施例のガラスはいずれも、熱膨張係数は $30 \times 10^{-7} \sim 43 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ と低く、歪点が $710^\circ\text{C}$ 以上 $725^\circ\text{C}$ 未満であり、高温での熱処理に充分耐えうる一方で、ガラス製造時において、フロートバス内及びフロートバス下流側に位置する金属部材や、フロートバス出口から徐冷炉に入る部分で使用するヒータの寿命に影響を及ぼすことが少ない。

[0057] 溶解性の目安となる温度 $T_2$ も $1710^\circ\text{C}$ 以下と比較的低く溶解が容易であり、成形性の目安となる温度 $T_4$ が $1320^\circ\text{C}$ 以下であり、フロート法による成形が容易である。また、失透温度が $1350^\circ\text{C}$ 以下であり、フロート成形時に失透が生成するなどのトラブルがないと考えられる。

[0058] 光弾性定数が $31 \text{ nm} / \text{MPa} / \text{cm}$ 以下であり、液晶ディスプレイのガラス基板として使用した場合にコントラストの低下を抑制することができる。

また、比誘電率が5.6以上であり、インセル型のタッチパネルのガラス基板として使用した場合にタッチセンサのセンシング感度が向上する。

[0059] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく、様々な修正や変更を加えることができることは、当業者にとって明らかである。

本出願は、2012年4月27日出願の日本特許出願2012-103147に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

### 産業上の利用可能性

[0060] 本発明の無アルカリガラスは、歪点が高く、フロート法による成形ができ、ディスプレイ用基板、フォトマスク用基板等の用途に好適である。また、太陽電池用基板等の用途にも好適である。

## 請求の範囲

[請求項1] 歪点が710℃以上725℃未満であって、50～300℃での平均熱膨張係数が $30 \times 10^{-7} \sim 43 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ であって、ガラス粘度が $10^2 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度 $T_2$ が1710℃以下であって、ガラス粘度が $10^4 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度 $T_4$ が1320℃以下であって、酸化物基準のモル%表示で

SiO <sub>2</sub>	66～70、
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12～14、
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0超1.5以下、
MgO	9.5超13以下、
CaO	4～9、
SrO	0.5～4.5、
BaO	0～0.5、
ZrO <sub>2</sub>	0～2を含有し

MgO+CaO+SrO+BaO が17～21であり、

MgO / (MgO+CaO+SrO+BaO) が0.4以上であり、

MgO / (MgO+CaO) が0.4以上であり、MgO / (MgO+SrO) が0.6以上である無アルカリガラス。

[請求項2] 歪点が710℃以上725℃未満であって、50～300℃での平均熱膨張係数が $30 \times 10^{-7} \sim 43 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ であって、ガラス粘度が $10^2 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度 $T_2$ が1710℃以下であって、ガラス粘度が $10^4 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度 $T_4$ が1320℃以下であって、酸化物基準のモル%表示で

SiO <sub>2</sub>	66～70、
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12～14、
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0超1.5以下、
MgO	5～9.5、
CaO	4～11、

$SrO$  0.5~4.5、  
 $BaO$  0~0.5、  
 $ZrO_2$  0~2を含有し  
 $MgO+CaO+SrO+BaO$  が18.2超21以下であり、  
 $MgO / (MgO+CaO+SrO+BaO)$  が0.25以上であり、  
 $MgO / (MgO+CaO)$  が0.3以上であり、 $MgO / (MgO+SrO)$  が0.6以上であり、 $Al_2O_3 \times (MgO / (MgO+CaO+SrO+BaO))$  が5.5以上である無アルカリガラス。

[請求項3]  $SiO_2$ 原料の珪素源として、メディアン粒径 $D_{50}$ が $20\mu m \sim 27\mu m$ 、粒径 $2\mu m$ 以下の粒子の割合が0.3体積%以下、かつ粒径 $100\mu m$ 以上の粒子の割合が2.5体積%以下の珪砂を用いる、請求項1または2に記載の無アルカリガラスの製造方法。

[請求項4]  $MgO$ 、 $CaO$ 、 $SrO$ および $BaO$ のアルカリ土類金属源として、アルカリ土類金属の水酸化物を、アルカリ土類金属源100モル% (MO換算。但しMはアルカリ土類金属元素である。以下同じ。)のうち、15~100モル% (MO換算) 含有するものを用いる、請求項1または2に記載の無アルカリガラスの製造方法。

[請求項5]  $SiO_2$ 原料の珪素源として、メディアン粒径 $D_{50}$ が $20\mu m \sim 27\mu m$ 、粒径 $2\mu m$ 以下の粒子の割合が0.3体積%以下、かつ粒径 $100\mu m$ 以上の粒子の割合が2.5体積%以下の珪砂を用い、 $MgO$ 、 $CaO$ 、 $SrO$ および $BaO$ のアルカリ土類金属源として、アルカリ土類金属の水酸化物を、アルカリ土類金属源100モル% (MO換算。但しMはアルカリ土類金属元素である。以下同じ。)のうち、15~100モル% (MO換算) 含有するものを用いる、請求項1または2に記載の無アルカリガラスの製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/062118

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C3/091(2006.01)i, C03C1/02(2006.01)i, C03C3/093(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C03C1/00-14/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

INTERGLAD

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-45422 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 17 February 1998 (17.02.1998), claims; paragraphs [0026] to [0030]; tables 1 to 3 (Family: none)	1-5
A	WO 2011/001920 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 06 January 2011 (06.01.2011), claims; tables 1, 2 & US 2012/0149544 A1 & EP 2450319 A1 & CN 102471134 A & KR 2012-0104965 A	1-5
A	WO 2009/028512 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 05 March 2009 (05.03.2009), claims; table 1 & US 2010/0107697 A1 & KR 2010-0008789 A & CN 101784491 A	1-5

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
02 July, 2013 (02.07.13)Date of mailing of the international search report  
09 July, 2013 (09.07.13)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C03C3/091(2006.01)i, C03C1/02(2006.01)i, C03C3/093(2006.01)i

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C03C1/00-14/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの  
 日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2013年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2013年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2013年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
 INTERGLAD

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 10-45422 A (旭硝子株式会社) 1998.02.17, 特許請求の範囲, 段落【0026】-【0030】, 表1-3 (ファミリーなし)	1-5
A	WO 2011/001920 A1 (旭硝子株式会社) 2011.01.06, 請求の範囲, 表1, 2 & US 2012/0149544 A1 & EP 2450319 A1 & CN 102471134 A & KR 2012-0104965 A	1-5

C欄の続きにも文献が列挙されている。  パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 02.07.2013	国際調査報告の発送日 09.07.2013
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 相田 悟 電話番号 03-3581-1101 内線 3465

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2009/028512 A1 (旭硝子株式会社) 2009.03.05, 請求の範囲, 表 1 & US 2010/0107697 A1 & KR 2010-0008789 A & CN 101784491 A	1-5