

(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
2018年11月1日(01.11.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/199059 A1

- (51) 国際特許分類:
C03C 3/091 (2006.01) *C03B 17/06* (2006.01)
B32B 17/10 (2006.01) *C03C 3/087* (2006.01)
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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/016539
(22) 国際出願日: 2018年4月24日(24.04.2018)
(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 2017-088071 2017年4月27日(27.04.2017) JP
(71) 出願人: 日本電気硝子株式会社(NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) [JP/
JP]; 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐二丁目
7番1号 Shiga (JP).
(72) 発明者: 斉藤 敦己(SAITO Atsuki); 〒5208639
滋賀県大津市晴嵐二丁目7番1号 日本電
気硝子株式会社内 Shiga (JP).
(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, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, 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, ST, 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,

(54) Title: CARRIER GLASS AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: キャリアガラス及びその製造方法

(57) Abstract: This carrier glass is a carrier glass for transporting an organic resin substrate, and is characterized in that: the carrier glass has a flat-sheet shape with a thickness of from 0.1 to 1.2 mm; the iron content in the glass is from 45 to 130 ppm by mass in terms of Fe₂O₃; and the transmittance in the thickness direction at a wavelength of 308 nm is from 71 to 81%.

(57) 要約: 本発明のキャリアガラスは、有機樹脂基板を搬送するためのキャリアガラスであって、板厚0.1～1.2mmの平板形状であり、ガラス中の鉄含有量が、Fe₂O₃換算で45～130質量ppmであり、且つ波長308nmにおける板厚方向の透過率が71～81%であることを特徴とする。



WO 2018/199059 A1

明 細 書

発明の名称： キャリアガラス及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、キャリアガラス及びその製造方法に関し、具体的には、有機樹脂基板を搬送するためのキャリアガラス及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 有機ＥＬディスプレイ等の電子デバイスは、薄型で動画表示に優れ、消費電力も少ないことから、携帯電話のディスプレイ等の用途に使用されている。現在、有機ＥＬディスプレイの基板には、ガラス板が広く使用されている。

[0003] 近年、基板として有機樹脂基板を用いて、可撓性を有する有機ＥＬディスプレイを作製することが注目されている。しかし、有機樹脂基板は、可撓性を有するため、半導体膜を直接成膜することが困難である。そこで、キャリアガラス上に有機樹脂基板を積層させた状態で、有機樹脂基板上に半導体膜を成膜する工程が必要になる。

[0004] この用途のキャリアガラスには、下記の特性（１）、（２）が要求される。

（１）熱処理工程で成膜された半導体膜中にアルカリイオンが拡散する事態を防止するため、アルカリ金属酸化物の含有量が少ないこと、

（２）生産性に優れること、例えば溶融性、清澄性、耐失透性に優れること。

[0005] また、有機樹脂基板を用いた有機ＥＬディスプレイは、主にスマートフォン等のモバイル端末に使用されるため、高解像度が要求される。このため、ディスプレイ駆動用の薄膜トランジスタには、ＬＴＰＳ（Low Temperature Poly-silicon）や酸化物半導体が使用される。

[0006] 一般的に、有機樹脂基板は、耐熱性が低いため、ＬＴＰＳを作製する高温の熱処理工程等でその機能を維持できない。しかし、キャリアガラスで保持

すると、一部の樹脂（例えば、ポリイミド等の耐熱性樹脂）では、その機能を損なわずに熱処理することが可能になる。

[0007] このような事情から、この用途のキャリアガラスには、（３）耐熱性が高いことも要求される。具体的には、 600°C 程度の熱処理で寸法変化が生じ難いことが要求される。なお、LTPSを作製する高温の熱処理工程等でキャリアガラスが寸法変化すると、有機樹脂基板上に高精細のトランジスタ構造を作製し難くなる。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特表2016-530195号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] ところで、有機樹脂基板上に半導体膜を成膜した後に、キャリアガラスと有機樹脂基板を分離する時には、波長 308 nm のレーザーが用いられる。よって、キャリアガラスには、上記要求特性（１）～（３）に加えて、（４）レーザーの利用効率を高めるために、波長 308 nm における透過率が高いことも要求される。

[0010] 波長 308 nm における透過率は、ガラス中の不純物である鉄の影響を大きく受ける。つまりガラス中に存在する Fe^{3+} は、波長 308 nm 付近に吸収を示すため、その含有量が多いと、波長 308 nm における透過率が低下してしまう。よって、要求特性（４）を満たすためには、ガラス中に存在する Fe^{3+} の含有量を極力低減することが重要になる。

[0011] しかし、 Fe_2O_3 は、清澄剤として作用する成分である。 Fe_2O_3 の含有量を極端に低減すると、清澄効果が不十分になるため、泡不良が発生し易くなり、キャリアガラスの生産性が低下してしまう。特に、耐熱性を高めるためにキャリアガラスを高歪点化すると、熔融温度が高くなり、その問題が顕在化し易くなる。

[0012] 本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、その技術的課題は、波長 308 nm における透過率が高く、しかも生産性（特に清澄性）に優れるキャリアガラスを創案することである。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明者は、種々の実験を繰り返した結果、ガラス中の鉄含有量を厳密に規制すると共に、紫外域における透過率を厳密に規制することにより、上記技術的課題を解決し得ることを見出し、本発明として提案するものである。すなわち、本発明のキャリアガラスは、有機樹脂基板を搬送するためのキャリアガラスであって、板厚 0.1～1.2 mm の平板形状であり、ガラス中の鉄含有量が、 Fe_2O_3 換算で 45～130 質量 ppm であり、且つ波長 308 nm における板厚方向の透過率が 71～81 % であることを特徴とする。ここで、「波長 308 nm における板厚方向の透過率」は、数式 1 により算出される内部透過率を指し、例えば、島津製作所社製 UV-3100PC により測定可能である。「～換算」とは、表記の酸化物とは価数が異なる酸化物であっても、表記の酸化物に換算した上で取り扱うことを意味する。

[0014] [数 1]

$$\log T_{in} = \log(I_1/I_0) - \log R$$

$\log T_{in}$: 内部透過率 (%)

I_0 : 入射した光の強度 (%)

I_1 : 特定の光路長を透過した後の光の強度 (%)

R : 反射による光の減衰率 (%)

[0015] また、本発明のキャリアガラスは、ガラス組成中の $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ の含有量が 0.20 質量 % 未満であることが好ましい。ここで、「 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 」は、 Li_2O 、 Na_2O 及び K_2O の合量を指す。

[0016] また、本発明のキャリアガラスは、 $\beta\text{-OH}$ 値が 0.20 / mm 以下であることが好ましい。ここで、「 $\beta\text{-OH}$ 値」は、FT-IR を用いて下記数式 2 により算出した値である。

[0017] [数 2]

$$\beta - \text{OH 値} = (1/X) \log (T_1/T_2)$$

X : 板厚 (mm)

T_1 : 参照波長 3846 cm^{-1} における透過率 (%)

T_2 : 水酸基吸収波長 3600 cm^{-1} 付近における最小透過率 (%)

[0018] また、本発明のキャリアガラスは、ガラス組成として、下記酸化物換算の質量%で、 SiO_2 55~65%、 Al_2O_3 15~23%、 B_2O_3 0~7%、 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 0~0.20%未満、 MgO 0~6%、 CaO 0.1~10%、 SrO 0~10%、 BaO 0~13%、 Fe_2O_3 60~130 ppm、 As_2O_3 0~0.010%未満、 Sb_2O_3 0~0.010%未満を含有することが好ましい。

[0019] また、本発明のキャリアガラスは、常温から $5^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温し、 500°C で1時間保持し、 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で降温した時の熱収縮率が20 ppm以下であることが好ましい。ここで、「熱収縮率」は、以下のように算出したものである。まず試料の所定箇所に直線状のマーキングを記入した後、この試料をマーキングに対して垂直に折り、2つのガラス片に分割する。次に、一方のガラス片のみに所定の熱処理（常温から $5^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温し、 500°C で1時間保持し、 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で降温）する。その後、熱処理を施したガラス片と、未熱処理のガラス片を並べて、接着テープTで両者を固定してから、マーキングのずれを測定する。マーキングのずれを ΔL 、熱処理前の試料の長さを L_0 とした時に、 $\Delta L/L_0$ （単位：ppm）の式により熱収縮率を算出する。

[0020] また、本発明のキャリアガラスは、液相温度が 1300°C 以下であることが好ましい。ここで、「液相温度」は、標準篩30メッシュ（ $500 \mu\text{m}$ ）を通過し、50メッシュ（ $300 \mu\text{m}$ ）に残るガラス粉末を白金ボートに入れた後、温度勾配炉中に24時間保持して、結晶の析出する温度を測定することにより算出可能である。

[0021] また、本発明のキャリアガラスは、高温粘度 $10^{2.5} \text{ dPa} \cdot \text{s}$ の粘度における温度が 1700°C 以下であることが好ましい。ここで、「高温粘度 10^2

「5 d P a · s における温度」は、白金球引き上げ法で測定可能である。

[0022] 本発明のガラス樹脂積層体は、キャリアガラスと有機樹脂基板とを積層させたガラス樹脂積層体であって、キャリアガラスが、上記のキャリアガラスであることが好ましい。

[0023] 本発明のキャリアガラスの製造方法は、有機樹脂基板を搬送するためのキャリアガラスの製造方法であって、ガラス組成として、下記酸化物換算の質量%で、 SiO_2 55～65%、 Al_2O_3 15～23%、 B_2O_3 0～7%、 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 0～0.20%未満、 MgO 0～6%、 CaO 0.1～10%、 SrO 0～10%、 BaO 0～13%、 Fe_2O_3 45～130質量ppm、 As_2O_3 0～0.010%未満、 Sb_2O_3 0～0.010%未満を含有し、且つ波長308nmにおける板厚方向の透過率が71～81%であるガラスが得られるように、ガラスバッチを調合する調合工程と、調合されたガラスバッチに対して、加熱電極による通電加熱を行うことにより、熔融ガラスを得る熔融工程と、得られた熔融ガラスをオーバーフローダウンドロー法により板厚0.1～1.2mmの平板形状に成形する成形工程と、を有することを特徴とする。ここで、「オーバーフローダウンドロー法」は、耐熱性の樋状構造物の両側から熔融ガラスを溢れさせて、溢れた熔融ガラスを樋状構造物の下端で合流させながら、下方に延伸成形してガラス板を成形する方法である。

[0024] また、本発明のキャリアガラスの製造方法は、 MgO 導入原料と CaO 導入原料由来の鉄含有量（含量）が、 Fe_2O_3 換算で30～70質量ppmになるように、ガラスバッチを調合することが好ましい。

発明を実施するための形態

[0025] 本発明のキャリアガラスにおいて、板厚は0.1～1.2mmであり、好ましくは0.2～1.0mm、0.3～0.7mm、特に0.4～0.6mmである。板厚が小さ過ぎると、可撓性が高まるため、キャリアガラスとしての機能を発揮し難くなる。一方、板厚が大き過ぎると、波長308nmにおける板厚方向の透過率が低下し易くなる。なお、板厚は、ガラス製造時の

流量や板引き速度等で調整可能である。

[0026] Fe_2O_3 は、 1600°C 付近の高温領域において清澄効果を発揮する成分であるが、紫外域での透過率を低下させる成分である。本発明のキャリアガラスにおいて、ガラス中の鉄含有量は、 Fe_2O_3 換算で $45\sim130$ 質量ppmであり、好ましくは $60\sim125$ 質量ppm、 $80\sim120$ 質量ppm、特に $90\sim110$ 質量ppm、特に $95\sim105$ 質量ppmである。ガラス中の鉄含有量が少な過ぎると、泡不良が発生し易くなり、キャリアガラスの生産性が低下してしまう。一方、ガラス中の鉄含有量が多過ぎると、波長 308nm における透過率が低下するため、波長 308nm のレーザーにより、キャリアガラスと有機樹脂基板を分離し難くなる。

[0027] 本発明のキャリアガラスにおいて、波長 308nm における板厚方向の透過率が $71\sim81\%$ であり、好ましくは $71\sim79\%$ 、 $72\sim78\%$ 、 $73\sim77\%$ 、特に $74\sim76\%$ である。波長 308nm における板厚方向の透過率が低いと、波長 308nm のレーザーにより、キャリアガラスと有機樹脂基板を分離し難くなる。一方、波長 308nm における板厚方向の透過率が高いと、 Fe_2O_3 による清澄効果を享受し難くなる。

[0028] 本発明のキャリアガラスにおいて、 $\beta\text{-OH}$ 値は、好ましくは $0.20/\text{mm}$ 以下、 $0.16/\text{mm}$ 以下、 $0.13/\text{mm}$ 以下、 $0.12/\text{mm}$ 以下、 $0.10/\text{mm}$ 以下、特に $0.10/\text{mm}$ 未満である。 $\beta\text{-OH}$ 値が大き過ぎると、耐熱性が低下し易くなる。一方、 $\beta\text{-OH}$ 値が小さ過ぎると、溶解性が低下し易くなる。よって、 $\beta\text{-OH}$ 値は、好ましくは $0.01/\text{mm}$ 以上、特に $0.02/\text{mm}$ 以上である。

[0029] $\beta\text{-OH}$ 値を低下させる方法として、以下の(1)～(7)の方法があり、その中でも、(1)～(4)の方法が有効である。(1)低水分量の原料を選択する。(2)ガラスバッチ中に Cl 、 SO_3 等の乾燥剤を添加する。(3)加熱電極による通電加熱を行う。(4)小型溶融炉を採用する。(5)炉内雰囲気中の水分量を低下させる。(6)溶融ガラス中で N_2 バブリングを行う。(7)溶融ガラスの流量を多くする。

[0030] 本発明のキャリアガラスにおいて、ガラス組成中の $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ の含有量は、好ましくは 0.20 質量%未満、0.10 質量%未満、0.08 質量%未満、特に 0.06 質量%未満である。一方、 Li_2O 、 Na_2O 及び K_2O を少量導入すると、熔融ガラスの電気抵抗率が低下して、加熱電極による通電加熱でガラスを熔融し易くなる。よって、 Li_2O 、 Na_2O 及び K_2O の含量及び個別の含有量は、好ましくは 0.01 質量%以上、0.02 質量%以上、0.03 質量%以上、0.04 質量%以上、特に 0.05 質量%以上である。なお、半導体膜への影響と電気抵抗率の低下とを総合的に考慮すると、 Li_2O 、 Na_2O 及び K_2O の内、 Na_2O を優先的に導入することが好ましい。

[0031] 本発明のキャリアガラスは、ガラス組成として、下記酸化物換算の質量%で、 SiO_2 55~65%、 Al_2O_3 15~23%、 B_2O_3 0~7%、 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 0~0.20%未満、 MgO 0~6%、 CaO 0.1~10%、 SrO 0~10%、 BaO 0~13%、 Fe_2O_3 60~130 ppm、 As_2O_3 0~0.010%未満、 Sb_2O_3 0~0.010%未満を含有することが好ましい。

[0032] SiO_2 は、ガラス骨格を形成すると共に、歪点を高める成分である。 SiO_2 の含有量は、好ましくは 55~65%、58~65%、特に 59~62% である。 SiO_2 の含有量が少ないと、歪点や耐酸性が低下し易くなり、また密度が高くなり易い。一方、 SiO_2 の含有量が多いと、高温粘度が高くなって、熔融性が低下し易くなるとに加えて、ガラス成分のバランスが崩れて、クリストバライト等の失透結晶が析出し、液相温度が高くなり易い。

[0033] Al_2O_3 は、歪点を高める成分であり、更にヤング率を高める成分である。 Al_2O_3 の含有量は、好ましくは 15~23%、16~22%、17~22%、18~22%、18.6~21%、特に 19.2~21% である。 Al_2O_3 の含有量が少ないと、歪点や比ヤング率が低下し易くなる。一方、 Al_2O_3 の含有量が多いと、ムライトや長石系の失透結晶が析出して、液相温度が高くなり易い。

- [0034] B_2O_3 は、熔融性と耐失透性を高める成分である。 B_2O_3 の含有量は、好ましくは0～7%、0～6%、0.1～3.0%未満、0.3～2%、特に0.5～0.75%である。 B_2O_3 の含有量が少ないと、熔融性が低下し易くなり、また液相温度が高くなり易い。更に耐バッファードフッ酸性（耐BFH F性）が低下し易くなる。一方、 B_2O_3 の含有量が多いと、歪点、比ヤング率が低下し易くなる。なお、歪点を可及的に高めたい場合、 B_2O_3 の含有量は0～1.0%未満、特に0～0.50%未満が好ましい。
- [0035] Li_2O 、 Na_2O 及び K_2O の好適な含有範囲は、既述の通りである。
- [0036] MgO は、熔融性やヤング率を高める成分である。 MgO の含有量は、好ましくは0～6%、0.01～6%、1～6%、2～5%、2.5～4.5%、特に3～4%である。 MgO の含有量が少ないと、ヤング率と熔融性が低下し易くなる。一方、 MgO の含有量が多いと、ムライト等の Mg 、 Ba 由来の失透結晶及びクリストバライトの失透結晶が析出し易くなると共に、歪点が低下し易くなる。
- [0037] CaO は、歪点を低下させずに、高温粘性を下げて、熔融性を顕著に高める成分である。また CaO は、アルカリ土類金属酸化物の中では、導入原料が比較的安価であるため、原料コストを低廉化する成分である。更にヤング率を高める成分である。そして、 CaO は、上記 Mg を含む失透結晶の析出を抑制する効果を有する。 CaO の含有量は、好ましくは0.1～10%、1～9%、2～8%、3～7%、3.5～6%、特に3.5～5.5%である。 CaO の含有量が少ないと、上記効果を享受し難くなる。一方、 CaO の含有量が多いと、アノーサイトの失透結晶が析出し易くなると共に、密度が上昇し易くなる。
- [0038] SrO は、分相を抑制し、また耐失透性を高める成分である。更に歪点を低下させずに、高温粘性を下げて、熔融性を高める成分である。一方、 SrO の含有量が多いと、長石系の失透結晶が析出し易くなり、かえって耐失透性が低下し易くなる。更に密度が高くなったり、ヤング率が低下したりする傾向にある。よって、 SrO の含有量は、好ましくは0～10%、0～8%

、0～3%、0.1～2%、特に0.5～1.0%未満である。

[0039] BaOは、アルカリ土類金属酸化物の中では、ムライト系やアノーサイト系の失透結晶の析出を抑制する効果が高い成分である。BaOの含有量は、好ましくは0～13%、0.1～12%、1～11%、5～10.7%、特に8～10.5%である。BaOの含有量が少ないと、ムライト系やアノーサイト系の失透結晶が析出し易くなる。一方、BaOの含有量が多いと、密度が増加したり、ヤング率が低下し易くなると共に、高温粘度が高くなり過ぎて、溶融性が低下し易くなる。

[0040] アルカリ土類金属酸化物は、高歪点、耐失透性、溶融性を高めるために非常に重要な成分である。アルカリ土類金属酸化物が少ないと、歪点が上昇するが、Al₂O₃系の失透結晶の析出を抑制し難くなり、また高温粘性が高くなって、溶融性が低下し易くなる。一方、アルカリ土類金属酸化物が多いと、溶融性が改善されるが、歪点が低下し易くなり、また高温粘性の低下による液相粘度の低下を招く虞がある。よって、MgO+CaO+SrO+BaOの含有量（MgO、CaO、SrO及びBaOの含量）は、好ましくは16～22%、17～20%、17.5～19.5%、特に18～19.3%である。

[0041] 質量%比（MgO+CaO+SrO+BaO）／Al₂O₃は、各種失透結晶の析出を抑制して、液相粘度を低下させるために重要な成分比率である。質量%比（MgO+CaO+SrO+BaO）／Al₂O₃が小さくなると、ムライトの液相温度が高くなり易い。一方、質量%比（MgO+CaO+SrO+BaO）／Al₂O₃が大きくなると、アルカリ土類金属酸化物が相対的に多くなり、長石系やアルカリ土類金属を含む失透結晶が析出し易くなる。よって、質量%比（MgO+CaO+SrO+BaO）／Al₂O₃は、好ましくは0.75～1.40、0.80～1.20、0.84～1.15、0.94～1.13、特に0.94～1.05である。

[0042] Fe₂O₃の好適な含有範囲は、既述の通りである。

[0043] As₂O₃、Sb₂O₃は、バーナーの燃焼炎による加熱を行わず、加熱電極

による通電加熱でガラスを溶融する場合に、ガラスを着色させる成分であり、それらの含有量は、それぞれ0.010%未満、特に0.0050%未満が好ましい。

[0044] 上記成分以外にも、例えば、以下の成分をガラス組成中に添加してもよい。なお、上記成分以外の他成分の含有量は、本発明の効果を的確に享受する観点から、含量で5%以下、特に3%以下が好ましい。

[0045] ZnOは、溶融性を高める成分であるが、ZnOを多量に含有させると、ガラスが失透し易くなり、また歪点が低下し易くなる。ZnOの含有量は、好ましくは0~5%、0~3%、0~0.5%、特に0~0.2%である。

[0046] P₂O₅は、歪点を高める成分であるが、P₂O₅を多量に含有させると、ガラスが分相し易くなる。P₂O₅の含有量は、好ましくは0~1.5%、0~1.2%、特に0~1%である。

[0047] TiO₂は、高温粘性を下げて、溶融性を高める成分であると共に、ソラリゼーションを抑制する成分であるが、TiO₂を多量に含有させると、ガラスが着色して、透過率が低下し易くなる。よって、TiO₂の含有量は、好ましくは0~3%、0~1%、0~0.1%、特に0~0.02%である。

[0048] Y₂O₃、Nb₂O₅、La₂O₃には、歪点、ヤング率等を高める働きがある。しかし、これらの成分の含有量が多過ぎると、密度、原料コストが増加し易くなる。よって、Y₂O₃、Nb₂O₅、La₂O₃の含有量は、各々0~3%、0~1%、0~0.10%未満、特に0~0.05%未満が好ましい。

[0049] Clは、乾燥剤として作用し、β-OH値を低下させる成分である。よって、Clを導入する場合、好適な下限含有量は0.001%以上、0.003%以上、特に0.005%以上である。しかし、Clの含有量が多過ぎると、歪点が低下し易くなる。よって、Clの好適な下限含有量は0.5%以下、0.2%以下、特に0.08%以下である。なお、Clの導入原料として、塩化ストロンチウム等のアルカリ土類金属酸化物の塩化物、或いは塩化アルミニウム等を使用することができる。

[0050] SO₃は、乾燥剤として作用し、β-OH値を低下させる成分である。よっ

て、 SO_3 を導入する場合、好適な下限含有量は0.0001%以上、特に0.0005%以上である。しかし、 SO_3 の含有量が多過ぎると、リボイル泡が発生し易くなる。よって、 SO_3 の好適な下限含有量は0.05%以下、0.01%以下、0.005%以下、特に0.001%以下である。

[0051] SnO_2 は、高温域で良好な清澄作用を有する成分であると共に、歪点を高める成分であり、また高温粘性を低下させる成分である。 SnO_2 の含有量は0~1%、0.001~1%、0.05~0.5%、特に0.1~0.3%が好ましい。 SnO_2 の含有量が多過ぎると、 SnO_2 の失透結晶が析出し易くなる。なお、 SnO_2 の含有量が0.001%より少ないと、上記効果を享受し難くなる。

[0052] ガラス特性を著しく損なわない限り、 SnO_2 以外の清澄剤を使用してもよい。具体的には、 CeO_2 、F、Cを含量で例えば1%まで添加してもよく、Al、Si等の金属粉末を含量で例えば1%まで添加してもよい。

[0053] 本発明のキャリアガラスは、以下の特性を有することが好ましい。

[0054] 歪点は、好ましくは720℃超、730℃以上、740℃以上、特に750~850℃である。歪点が低いと、半導体膜の成膜工程で、キャリアガラスが熱収縮し易くなるため、有機ELディスプレイを高精細化し難くなる。

[0055] 常温から5℃/分の速度で昇温し、500℃で1時間保持し、5℃/分の速度で降温した時の熱収縮率は、好ましくは20ppm以下、18ppm以下、15ppm以下、12ppm以下、特に1~10ppmである。熱収縮率が大きいと、半導体膜の成膜工程で、キャリアガラスが熱収縮し易くなるため、有機ELディスプレイを高精細化し難くなる。

[0056] 30~380℃の温度範囲における平均熱膨張係数は、好ましくは $35 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以上、特に $38 \times 10^{-7} \sim 41 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ である。30~380℃の温度範囲における平均熱膨張係数が低過ぎると、有機樹脂基板の熱膨張係数と整合せず、有機樹脂基板の剥離やキャリアガラスの反りが発生し易くなる。ここで、「30~380℃の温度範囲における平均熱膨張係数」は、ディラトメーターで測定した値を指す。

[0057] 液相温度は、好ましくは 1300°C 以下、 1280°C 以下、 1260°C 以下、特に $1100\sim 1240^{\circ}\text{C}$ である。液相温度が高いと、オーバーフローダウンドロー法等での成形時に失透結晶が発生して、キャリアガラスの生産性が低下し易くなる。

[0058] 液相温度における粘度は、好ましくは $10^{4.4}\text{ dPa}\cdot\text{s}$ 以上、 $10^{4.8}\text{ dPa}\cdot\text{s}$ 以上、 $10^{5.0}\text{ dPa}\cdot\text{s}$ 以上、 $10^{5.2}\text{ dPa}\cdot\text{s}$ 以上、特に $10^{5.5}\sim 10^{7.0}\text{ dPa}\cdot\text{s}$ である。液相温度における粘度が低いと、オーバーフローダウンドロー法等での成形時に失透結晶が発生して、キャリアガラスの生産性が低下し易くなる。

[0059] 高温粘度 $10^{2.5}\text{ dPa}\cdot\text{s}$ における温度は、好ましくは 1700°C 以下、 1680°C 以下、 1660°C 以下、 1640°C 以下、 1630°C 以下、特に $1540\sim 1620^{\circ}\text{C}$ である。高温粘度 $10^{2.5}\text{ dPa}\cdot\text{s}$ における温度が高いと、ガラスバッチの溶解が困難になり、キャリアガラスの製造コストが高騰する。

[0060] 比ヤング率は、好ましくは $29.5\text{ GPa}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 超、 $30\text{ GPa}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以上、 $30.5\text{ GPa}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以上、 $31\text{ GPa}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以上、 $31.5\text{ GPa}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以上、特に $32\text{ GPa}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以上である。比ヤング率が高いと、キャリアガラスが自重で撓み易くなる。

[0061] 本発明のキャリアガラスは、板厚中央部に成形合流面を有すること、つまりオーバーフローダウンドロー法で成形されてなることが好ましい。オーバーフローダウンドロー法では、ガラス表面になるべき面は樋状耐火物に接触せず、自由表面の状態で作成される。このため、未研磨で表面品位が良好なガラス板を安価に製造することができる。またオーバーフローダウンドロー法は、薄いガラス板を作成し易いという利点も有している。

[0062] 本発明のガラス樹脂積層体は、キャリアガラスと有機樹脂基板とを積層させたガラス樹脂積層体であって、キャリアガラスが、上記のキャリアガラスであることが好ましい。またキャリアガラスと有機樹脂基板は接着剤で一体化されていることが好ましい。本発明のガラス樹脂積層体の技術的特徴は、

本発明のキャリアガラスの技術的特徴と重複する。本明細書では、便宜上、その重複部分について詳細な説明を省略する。

[0063] 本発明のキャリアガラスの製造方法は、有機樹脂基板を搬送するためのキャリアガラスの製造方法であって、ガラス組成として、下記酸化物換算の質量%で、 SiO_2 55～65%、 Al_2O_3 15～23%、 B_2O_3 0～7%、 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 0～0.20%未満、 MgO 0～6%、 CaO 0.1～10%、 SrO 0～10%、 BaO 0～13%、 Fe_2O_3 45～130質量ppm、 As_2O_3 0～0.010%未満、 Sb_2O_3 0～0.010%未満を含有し、且つ波長308nmにおける板厚方向の透過率が71～81%であるガラスが得られるように、ガラスバッチを調合する調合工程と、調合されたガラスバッチに対して、加熱電極による通電加熱を行うことにより、熔融ガラスを得る熔融工程と、得られた熔融ガラスをオーバーフローダウンドロー法により板厚0.1～1.2mmの平板形状に成形する成形工程と、を有することを特徴とする。本発明のキャリアガラスの製造方法の技術的特徴の一部は、本発明のキャリアガラスの技術的特徴と重複する。本明細書では、便宜上、その重複部分について詳細な説明を省略する。

[0064] キャリアガラスの製造工程は、一般的に、熔融工程、清澄工程、供給工程、攪拌工程、成形工程を含む。熔融工程は、ガラス原料を調合したガラスバッチを熔融し、熔融ガラスを得る工程である。清澄工程は、熔融工程で得られた熔融ガラスを清澄剤等の働きによって清澄する工程である。供給工程は、各工程間に熔融ガラスを移送する工程である。攪拌工程は、熔融ガラスを攪拌し、均質化する工程である。成形工程は、熔融ガラスを平板形状のガラスに成形する工程である。なお、必要に応じて、上記以外の工程、例えば熔融ガラスを成形に適した状態に調節する状態調節工程を攪拌工程後に取り入れてもよい。

[0065] 上記のように、波長308nmにおける板厚方向の透過率を71～79%に規制するためには、ガラス中の鉄含有量を制御することが重要になる。そ

ここで、本発明のキャリアガラスの製造方法では、MgO導入原料とCaO導入原料由来の鉄含有量が、Fe₂O₃換算で30～70質量ppm、40～60質量ppm、45～55質量ppm、特に50～55質量ppmになるように、ガラスバッチを調合することが好ましい。その理由は下記の通りである。

[0066] ガラス中へのFe₂O₃の主な導入源（混入源）は、MgO導入原料、CaO導入原料、Al₂O₃導入原料、特にMgO導入原料とCaO導入原料の二種である。そして、MgO導入原料には、一般的に、酸化マグネシウム又は水酸化マグネシウムが用いられる。CaO導入原料には、一般的に、炭酸カルシウムが用いられる。Al₂O₃導入原料には、一般的に、酸化アルミニウム又は水酸化アルミニウムが用いられる。

[0067] MgO導入原料とCaO導入原料は、天然由来の原料であるため、製造ロットによって、鉄含有量の変動が大きく、キャリアガラスの連続生産において、鉄含有量の変動する一因になる。よって、上記のようにMgO導入原料とCaO導入原料から混入する鉄含有量を厳密に制御すれば、波長308nmにおける板厚方向の透過率を所定範囲内に規制し易くなる。一方、MgO導入原料とCaO導入原料から混入する鉄含有量が少な過ぎると、後述の通り、清澄効果を発揮し難くなる。なお、MgO導入原料とCaO導入原料は、天然由来の原料であるため、鉄含有量が少ないものでも低価格である。よって、ガラス中の鉄含有量を低減する上で、これらの導入原料を選別することは、コスト的な観点からも好ましい。

[0068] 低アルカリガラスを作製する場合、Al₂O₃導入原料には、一般的に、低ソーダ処理された原料が用いられる。そして、低ソーダ処理の際には、原料中に鉄が不可避免的に混入する。このため、低アルカリガラスを作製する場合、Al₂O₃導入原料には、鉄が不可避免的に混入する。Al₂O₃導入原料として、低ソーダ処理された原料と低Na₂O処理されていない原料と組み合わせることも可能であるが、この場合、ガラス中のアルカリ混入量の変動するため、加熱電極の通電加熱条件や半導体膜の特性に対して、悪影響を及ぼすリ

スクが生じ、現実的ではない。以上の点を勘案すると、 Al_2O_3 導入原料中の鉄量を制御することは困難であると言える。

[0069] 更に、 Al_2O_3 導入原料は、難溶性であるため、熔融初期段階ではあまり溶解せず、 Al_2O_3 導入原料中の Fe_2O_3 は、熔融終期段階で熔融ガラスに導入されるため、清澄剤として有効に機能しない。そして、 Fe_2O_3 等の多価酸化物は、熔融ガラスの光学的塩基性度が高い程、高価数イオンの割合が多くなり、清澄効果を発揮し易くなる。以上の点を総合的に勘案すれば、 MgO 導入原料と CaO 導入原料から導入される Fe_2O_3 は、 Al_2O_3 導入原料から混入する Fe_2O_3 よりも、清澄効果を発揮し易いと言える。なお、熔融ガラス中に MgO 、 CaO が導入されると、熔融ガラスの光学的塩基性度が高くなる。

[0070] 低アルカリガラスは、一般的に、バーナーの燃焼加熱により熔融されている。バーナーは、通常、熔融窯の上方に配置されており、燃料として化石燃料、具体的には重油等の液体燃料やLPG等の気体燃料等が使用されている。燃焼炎は、化石燃料と酸素ガスと混合することにより得ることができる。

[0071] しかし、バーナーの燃焼加熱では、熔融ガラス中に多くの水分が混入するため、キャリアガラスの $\beta\text{-OH}$ 値が上昇し易くなる。そこで、本発明のキャリアガラスの製造方法では、ガラスバッチに対して加熱電極による通電加熱を行うことが好ましい。このようにすれば、熔融窯の壁面に設置された加熱電極による通電加熱により、熔融窯の底面から熔融窯上面に向かって、熔融ガラスの温度が低下するため、熔融窯内の熔融ガラスの液表面上に、固体状態のガラスバッチが多く存在するようになる。結果として、固体状態のガラスバッチに付着した水分が蒸発し、原料起因の水分量の増加を抑制することができる。更に加熱電極による通電加熱を行うと、熔融ガラスを得るための質量当たりのエネルギー量が低下すると共に、熔融揮発物が少なくなるため、環境負荷を低減することができる。

[0072] 本発明のキャリアガラスの製造方法では、バーナーの燃焼加熱を行わず、加熱電極による通電加熱を行うことが更に好ましい。バーナーによる燃焼加

熱を行うと、化石燃料の燃焼時に生じる水分が、溶融ガラス中に混入し易くなる。よって、バーナーによる燃焼加熱を行わない場合、溶融ガラスの β -OH値を低減し易くなる。なお、「バーナーの燃焼加熱を行わず、加熱電極による通電加熱を行う」とは、加熱電極による通電加熱だけでガラスバッチを連続溶融することを指すが、例えば、溶融窯の立ち上げ時にバーナーの燃焼加熱を行う場合、溶融窯の特定箇所に対して局所的、且つ補助的にバーナーの燃焼加熱を行う場合は除かれる。

[0073] 加熱電極による通電加熱は、溶融窯内の溶融ガラスに接触するように、溶融窯の底部又は側部に設けられた加熱電極に交流電圧を印加することにより行うことが好ましい。加熱電極に使用する材料は、耐熱性と溶融ガラスに対する耐食性を備えるものが好ましく、例えば、酸化錫、モリブデン、白金、ロジウム等が使用可能である。特に、モリブデンは、耐熱性が高く、溶融窯内への設置の自由度が高いため、好ましい。

[0074] 低アルカリガラスは、アルカリ金属酸化物の含有量が少ないため、電気抵抗率が高い。このため、加熱電極による通電加熱を低アルカリガラスに適用する場合、溶融ガラスだけでなく、溶融窯を構成する耐火物にも電流が流れて、その耐火物が早期に損傷する虞がある。これを防ぐため、炉内耐火物として、電気抵抗率が高いジルコニア系耐火物、特にジルコニア電鍍レンガを使用することが好ましく、また上記の通り、溶融ガラス中に電気抵抗率を低下させる成分（ Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 等）を少量導入することも好ましい。なお、ジルコニア系耐火物中の ZrO_2 の含有量は、好ましくは85質量%以上、特に90質量%以上である。

実施例

[0075] 以下、本発明を実施例に基づいて説明する。

[0076] 表1、2は、本発明の実施例（試料No. 1～17）を示している。なお、表中で「N. A.」は、未測定であることを意味する。

[0077]

[表1]

	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9
Composition (mass%)									
SiO ₂	61.58	61.58	58.70	61.35	61.12	61.56	61.80	61.00	61.74
Al ₂ O ₃	19.39	19.39	19.30	19.51	19.44	19.58	18.00	19.50	19.10
B ₂ O ₃	0.30	0.30	6.60	1.02	1.01	1.02	3.10	2.40	0.71
Li ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
Na ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	3.57	3.57	2.50	3.59	3.58	3.60	4.88	5.07	3.34
CaO	3.09	3.09	6.30	3.52	3.51	3.95	1.87	4.38	4.60
SrO	3.16	3.16	0.51	3.18	2.41	2.43	7.23	7.04	1.52
BaO	8.68	8.68	5.69	7.61	8.70	7.64	5.69	0.06	8.75
SnO ₂	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22
Fe ₂ O ₃ (ppm)	97	88	105	100	86	99	108	100	103
Fe ₂ O ₃ (ppm) from Mg and Ca raw materials	58	59	41	44	48	56	51	55	40
RO	18.50	18.50	15.00	17.91	18.20	17.62	19.67	16.55	18.21
RO/Al ₂ O ₃	0.95	0.95	0.78	0.92	0.94	0.90	1.09	0.85	0.95
Property									
α 30-380 ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	38.5	38.5	37.8	38.1	38.3	38.0	37.7	38.7	39.2
β -OH (mm^{-1})	0.12	N.A.	N.A.	N.A.	0.10	N.A.	N.A.	N.A.	0.09
Compaction rate(ppm)	9	N.A.	19	N.A.	N.A.	N.A.	17	N.A.	N.A.
Transmittance at 308 nm(%)	74	75	73	75	77	74	73	74	73
Ps ($^{\circ}\text{C}$)	761	761	700	750	750	750	718	713	750
Ta ($^{\circ}\text{C}$)	819	820	755	808	809	808	777	768	808
Ts ($^{\circ}\text{C}$)	1054	1053	984	1041	1042	1040	1020	994	1041
$10^{4.5}\text{dPa}\cdot\text{s}$ ($^{\circ}\text{C}$)	1315	1312	1235	1297	1299	1298	1235	1235	1296
$10^{4.0}\text{dPa}\cdot\text{s}$ ($^{\circ}\text{C}$)	1377	1374	1294	1358	1361	1360	1348	1292	1357
$10^{3.0}\text{dPa}\cdot\text{s}$ ($^{\circ}\text{C}$)	1540	1537	1447	1517	1523	1522	1511	1443	1519
$10^{2.5}\text{dPa}\cdot\text{s}$ ($^{\circ}\text{C}$)	1643	1643	1548	1622	1628	1626	1616	1541	1622
TL ($^{\circ}\text{C}$)	1231	1246	1123	1239	1240	1240	1173	1215	1232
Log η at TL (dPa-s)	5.28	5.11	5.60	5.04	5.05	5.04	5.58	4.70	5.10

[0078]

[表2]

	No.10	No.11	No.12	No.13	No.14	No.15	No.16	No.17
Composition (mass%)								
SiO ₂	61.41	61.91	64.10	61.76	61.67	61.10	61.70	61.00
Al ₂ O ₃	19.00	19.16	16.90	19.05	19.02	18.60	15.80	17.20
B ₂ O ₃	0.71	0.72	0.30	0.71	0.71	0.67	0.04	3.00
Li ₂ O	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01
K ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	3.09	3.35	1.80	3.12	3.11	3.20	0.06	1.10
CaO	4.90	4.69	5.90	4.91	4.90	5.11	8.69	7.44
SrO	0.60	1.83	0.80	0.61	0.30	0.62	1.89	1.28
BaO	10.05	8.10	10.00	9.62	10.06	10.40	11.30	8.73
SnO ₂	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.21
Fe ₂ O ₃ (ppm)	89	97	92	85	110	102	90	104
Fe ₂ O ₃ (ppm) from Mg and Ca raw materials	51	42	58	60	44	51	39	50
RO	18.64	17.97	18.50	18.26	18.38	19.33	21.94	18.55
RO/Al ₂ O ₃	0.98	0.94	1.09	0.96	0.97	1.04	1.39	1.08
Property								
α 30-380 ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	39.6	39.1	38.8	39.0	39.1	39.4	45.8	N.A.
β -OH (mm ⁻¹)	0.04	0.08	N.A.	0.15	0.07	0.05	0.05	0.14
Compaction rate(ppm)	N.A.	N.A.	14	N.A.	11	10	12	16
Transmittance at 308 nm(%)	76	75	74	76	73	74	78	75
Ps (°C)	750	750	756	750	751	751	749	N.A.
Ta (°C)	809	808	814	809	809	809	807	N.A.
Ts (°C)	1042	1041	1061	1043	1044	1042	1034	N.A.
10 ^{4.5} dPa·s (°C)	1299	1296	1335	1300	1301	1301	1299	N.A.
10 ^{4.0} dPa·s (°C)	1360	1357	1401	1362	1362	1362	1364	N.A.
10 ^{3.0} dPa·s (°C)	1521	1520	1574	1524	1524	1526	1537	N.A.
10 ^{2.5} dPa·s (°C)	1623	1625	1685	1628	1628	1633	1650	N.A.
TL (°C)	1220	1236	1226	1220	1230	1218	1203	N.A.
Log η at TL (dPa·s)	5.25	5.06	5.50	5.26	5.16	5.27	5.38	N.A.

[0079] まず表中のガラス組成、 β -OH値になるように、調合したガラスバッチをジルコニア電鍍レンガで構築された小型試験溶融炉に投入した後、バーナーの燃焼炎による加熱を行わず、モリブデン電極による通電加熱を行うことにより、1600～1650℃で溶融して、溶融ガラスを得た。続いて、溶融ガラスをPt-Rh製容器を用いて清澄、攪拌した後、ジルコン成形体に供給し、オーバーフローダウンドロー法により0.5mm厚の平板形状に成形した。得られたガラス板について、30～380℃の温度範囲における平均熱膨張係数 α 、 β -OH値、熱収縮率(Compaction rate)、波長308nmにおける板厚方向の内部透過率(Transmittance at 308nm)、歪点Ps、

徐冷点 T_a 、軟化点 T_s 、 $10^{4.5}$ ポアズの粘度における温度、 $10^{4.0}$ ポアズの粘度における温度、 $10^{3.0}$ ポアズの粘度における温度、 $10^{2.5}$ ポアズの粘度における温度、液相温度 T_L 及び液相温度における粘度 $\log \eta_{TL}$ を評価した。なお、 MgO 導入原料と CaO 導入原料由来の鉄含有量は、当該原料を適切な酸で溶解した後、ICP 発光分光分析装置により当該原料中の鉄量を測定し、ガラス組成に応じて計算したものである。

[0080] $30 \sim 380^\circ\text{C}$ の温度範囲における平均熱膨張係数 α は、ディラトメーターで測定した値である。

[0081] $\beta - OH$ 値は、上記の方法によって測定した値である。

[0082] 熱収縮率は、以下のように算出したものである。まず試料の所定箇所に直線状のマーキングを記入した後、この試料をマーキングに対して垂直に折り、2つのガラス片に分割する。次に、一方のガラス片のみに所定の熱処理（常温から $5^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温し、保持時間 500°C で1時間保持し、 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で降温）する。その後、熱処理を施したガラス片と、未熱処理のガラス片を並べて、接着テープ T で両者を固定してから、マーキングのずれを測定する。マーキングのずれを ΔL 、熱処理前の試料の長さを L_0 とした時に、 $\Delta L/L_0$ （単位：ppm）の式により熱収縮率を算出する。

[0083] 波長 308 nm における板厚方向の内部透過率は、島津製作所社製 UV-3100PC により測定した値である。

[0084] 歪点 P_s 、徐冷点 T_a 、軟化点 T_s は、ASTM C336 及び C338 の方法に基づいて測定した値である。

[0085] 高温粘度 $10^{4.5} \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 、 $10^{4.0} \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 、 $10^{3.0} \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 及び $10^{2.5} \text{ dPa} \cdot \text{s}$ における温度は、白金球引き上げ法で測定した値である。

[0086] 液相温度 T_L は、標準篩 30 メッシュ（篩目開き $500 \mu\text{m}$ ）を通過し、50 メッシュ（篩目開き $300 \mu\text{m}$ ）に残るガラス粉末を白金ボートに入れて、温度勾配炉中に 24 時間保持して、結晶（初相）の析出する温度を測定した値である。

[0087] 液相粘度 $\log_{10} \eta_{TL}$ は、液相温度 T_L におけるガラスの粘度を白金球引き上げ法で測定した値である。

[0088] 表 1、2 から明らかなように、試料 No. 1～17 は、 $\beta-OH$ 値が 0.15/mm 以下、ガラス中の鉄含有量が Fe_2O_3 換算で 85～110 質量 ppm であり、且つ波長 308 nm における板厚方向の内部透過率が 73～78% であった。よって、試料 No. 1～17 は、有機樹脂基板を搬送するためのキャリアガラスとして好適であると考えられる。

請求の範囲

- [請求項1] 有機樹脂基板を搬送するためのキャリアガラスであって、
板厚0.1～1.2mmの平板形状であり、
ガラス中の鉄含有量が、 Fe_2O_3 換算で45～130質量ppm
であり、
且つ波長308nmにおける板厚方向の透過率が71～81%であることを特徴とするキャリアガラス。
- [請求項2] ガラス組成中の $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ の含有量が0.20質量%未満であることを特徴とする請求項1に記載のキャリアガラス。
- [請求項3] $\beta\text{-OH}$ 値が0.20/mm以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載のキャリアガラス。
- [請求項4] ガラス組成として、下記酸化物換算の質量%で、 SiO_2 55～65%、 Al_2O_3 15～23%、 B_2O_3 0～7%、 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 0～0.20%未満、 MgO 0～6%、 CaO 0.1～10%、 SrO 0～10%、 BaO 0～13%、 Fe_2O_3 60～130ppm、 As_2O_3 0～0.010%未満、 Sb_2O_3 0～0.010%未満を含有することを特徴とする請求項1～3の何れかに記載のキャリアガラス。
- [請求項5] 常温から5℃/分の速度で昇温し、500℃で1時間保持し、5℃/分の速度で降温した時の熱収縮率が20ppm以下であることを特徴とする請求項1～4の何れかに記載のキャリアガラス。
- [請求項6] 液相温度が1300℃以下であることを特徴とする請求項1～5の何れかに記載のキャリアガラス。
- [請求項7] 高温粘度 $10^{2.5} \text{ dPa} \cdot \text{s}$ の粘度における温度が1700℃以下であることを特徴とする請求項1～6の何れかに記載のキャリアガラス。
- [請求項8] キャリアガラスと有機樹脂基板とを積層させたガラス樹脂積層体であって、

キャリアガラスが、請求項1～7の何れかに記載のキャリアガラスであることを特徴とするガラス樹脂積層体。

[請求項9] 有機樹脂基板を搬送するためのキャリアガラスの製造方法であって、

ガラス組成として、下記酸化物換算の質量%で、 SiO_2 55～65%、 Al_2O_3 15～23%、 B_2O_3 0～7%、 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 0～0.20%未満、 MgO 0～6%、 CaO 0.1～10%、 SrO 0～10%、 BaO 0～13%、 Fe_2O_3 45～130質量ppm、 As_2O_3 0～0.010%未満、 Sb_2O_3 0～0.010%未満を含有し、且つ波長308nmにおける板厚方向の透過率が71～81%であるガラスが得られるように、ガラスバッチを調合する調合工程と、調合されたガラスバッチに対して、加熱電極による通電加熱を行うことにより、溶融ガラスを得る溶融工程と、得られた溶融ガラスをオーバーフローダウンドロー法により板厚0.1～1.2mmの平板形状に成形する成形工程と、を有することを特徴とするキャリアガラスの製造方法。

[請求項10] MgO 導入原料と CaO 導入原料由来の鉄含有量が、 Fe_2O_3 換算で30～70質量ppmになるように、ガラスバッチを調合することを特徴とする請求項9に記載のキャリアガラスの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/016539

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C03C3/091 (2006.01) i, B32B17/10 (2006.01) i, C03B17/06 (2006.01) i,
C03C3/087 (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)

Int.Cl. C03C3/076-3/091, B32B17/06-17/10, C03B5/02-5/033, C03B17/06

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

INTERGLA

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2014/175215 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 30 October 2014, paragraphs [0001], [0010], [0015], [0017]-[0027], [0029], [0034], [0039]-[0040], [0042], glass 5, example 25 & US 2016/0039710 A1, paragraphs [0001], [0018]-[0027], [0050]-[0062], [0070], [0075]-[0081], [0098]-[0100], [0102], glass 5, example 25 & CN 105121370 A & KR 10-2016-0002797 A & TW 201500315 A & CN 106396370 A	1-10
Y	WO 2017/006801 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 12 January 2017, paragraphs [0001], [0025]-[0028], [0045]-[0056], [0059]-[0063], [0066], [0071]- [0075], [0145], table 1, fig. 1-2 & CN 107709258 A & KR 10-2018-0025859 A & TW 201708144 A	1-10



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

"I" 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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 July 2018 (20.07.2018)

Date of mailing of the international search report

31 July 2018 (31.07.2018)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/016539

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2015-34122 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) 09 February 2015, paragraphs [0001], [0026]-[0028], [0030]-[0032], [0034]-[0035], [0044]-[0045], [0047], [0051], [0055], [0058], [0060], [0064], [0066]-[0068], [0085], tables 1-3 & US 2016/0368815 A1, paragraphs [0001], [0032]-[0034], [0036]- [0037], [0040]-[0041], [0050]-[0051], [0053], [0057], [0061], [0064], [0066], [0070], [0072]- [0074], [0091], tables 1-3 & WO 2015/005235 A1 & TW 201520181 A & CN 105121374 A & KR 10-2016-0030067 A	3-10
Y	JP 2016-183091 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) 20 October 2016, paragraphs [0001], [0059], [0062]- [0063], [0067]-[0068], [0074]-[0077] & US 2018/0044223 A1, paragraphs [0001], [0069], [0072], [0074], [0078]-[0079], [0088]-[0093] & WO 2016/143665 A1 & TW 201641457 A & CN 107108338 A & KR 10-2017-0125796 A	3-10

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, B32B17/10(2006.01)i, C03B17/06(2006.01)i, C03C3/087(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. C03C3/076 - 3/091, B32B17/06 - 17/10, C03B5/02 - 5/033, C03B17/06

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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
Y	WO 2014/175215 A1（旭硝子株式会社）2014.10.30, [0001], [0010], [0015], [0017] - [0027], [0029], [0034], [0039] - [0040], [0042], ガラス 5, 実施例 25 & US 2016/0039710 A1 [0001], [0018] - [0027], [0050] - [0062], [0070], [0075] - [0081], [0098] - [0100], [0102], Glass 5, Example 25 & CN 105121370 A & KR 10-2016-0002797 A & TW 201500315 A & CN 106396370 A	1 - 10

☑ 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

「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

「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

「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）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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

「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

「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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.07.2018

国際調査報告の発送日

31.07.2018

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）

吉川 潤

4 T

9 6 5 1

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
Y	WO 2017/006801 A1 (旭硝子株式会社) 2017. 01. 12, [0001], [0025] - [0028], [0045] - [0056], [0059] - [0063], [0066], [0071] - [0075], [0145], [表 1], [図 1] - [図 2] & CN 107709258 A & KR 10-2018-0025859 A & TW 201708144 A	1 - 10
Y	JP 2015-34122 A (日本電気硝子株式会社) 2015. 02. 09, [0001], [0026] - [0028], [0030] - [0032], [0034] - [0035], [0044] - [0045], [0047], [0051], [0055], [0058], [0060], [0064], [0066] - [0068], [0085], [表 1] - [表 3] & US 2016/0368815 A1 [0001], [0032] - [0034], [0036] - [0037], [0040] - [0041], [0050] - [0051], [0053], [0057], [0061], [0064], [0066], [0070], [0072] - [0074], [0091], Tables 1 - 3 & WO 2015/005235 A1 & TW 201520181 A & CN 105121374 A & KR 10-2016-0030067 A	3 - 10
Y	JP 2016-183091 A (日本電気硝子株式会社) 2016. 10. 20, [0001], [0059], [0062] - [0063], [0067] - [0068], [0074] - [0077] & US 2018/0044223 A1 [0001], [0069], [0072], [0074], [0078] - [0079], [0088] - [0093] & WO 2016/143665 A1 & TW 201641457 A & CN 107108338 A & KR 10-2017-0125796 A	3 - 10