(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 5 月 10 日(10.05.2013)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2013/065489 A1

(51) 国際特許分類:
C03C 3/085 (2006.01) *C03C 3/093* (2006.01)
C03C 3/087 (2006.01) *G02F 1/1333* (2006.01)
C03C 3/091 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/076855

(22) 国際出願日: 2012 年 10 月 17 日(17.10.2012)

(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 2011-238869 2011 年 10 月 31 日(31.10.2011) 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: 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).

(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 虎ノ門イーストビルディング１０階　栄光特許事務所 Tokyo (JP).

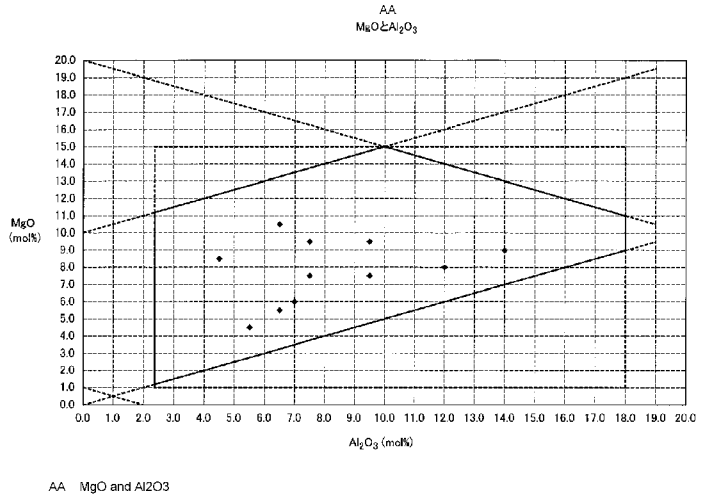
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, 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).

[続葉有]

(54) **Title**: GLASS SUBSTRATE AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称 : ガラス基板およびその製造方法



AA MgO and Al2O3

(57) **Abstract**: Provided is a glass substrate which has high glass transition temperature and exhibits small compaction (C) in a heat treatment at low temperatures (150-300°C). This glass substrate contains, in molar percentage based on oxides below, 60-79% of SiO_2, 2.5-18% of Al_2O_3, 0-3% of B_2O_3, 1-15% of MgO, 0-1% of CaO, 0-1% of SrO, 0-1% of BaO, 0-1% of ZrO_2, 7-15.5% of Na_2O, 0-3% of K_2O and 0-2% of Li_2O, with $Na_2O + K_2O$ being 7-15.5%, $Na_2O/(Na_2O + K_2O)$ being 0.77-1, MgO + CaO + SrO + BaO being 1-18%, $MgO - 0.5Al_2O_3$ being 0-10, and $MgO + 0.5Al_2O_3$ being 1-20. The glass substrate is characterized in that: the glass transition temperature is 580-720°C; the average thermal expansion coefficient in the range from 50°C to 350°C is from 65×10^{-7}/°C to 85×10^{-7}/°C; the compaction (C) is 15 ppm or less; the glass surface devitrification temperature (T_c) is 900-1,300°C; the glass inside devitrification temperature (T_d) is 900-1,300°C; the temperature (T_4) at which the viscosity is 10^4 dPa·s is 1,100-1,350°C; the relation between the temperature (T_4) at which the viscosity is 10^4 dPa·s and the glass surface devitrification temperature (T_c), namely ($T_4 - T_c$) is from -50°C to 350°C; and the relation between the temperature (T_4) at which the viscosity is 10^4 dPa·s and the glass inside devitrification temperature (T_d), namely ($T_4 - T_d$) is from -50°C to 350°C.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2013/065489 A1

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

本発明は、高いガラス転移点温度を有し、低温（１５０～３００℃）での熱処理においてコンパクション（Ｃ）が小さいガラス基板を提供する。下記酸化物基準のモル百分率表示で、SiO_2を６０～７９%、Al_2O_3を２．５～１８%、B_2O_3を０～３%、ＭｇＯを１～１５%、ＣａＯを０～１%、ＳｒＯを０～１%、ＢａＯを０～１%、ZrO_2を０～１%、Na_2Oを７～１５．５%、K_2Oを０～３%、Li_2Oを０～２%含有し、Na_2O+K_2Oが７～１５．５%、$Na_2O/(Na_2O+K_2O)$が０．７７～１、ＭｇＯ＋ＣａＯ＋ＳｒＯ＋ＢａＯが１～１８%、ＭｇＯ－０．５Al_2O_3が０～１０であり、ＭｇＯ＋０．５Al_2O_3が１～２０であり、ガラス転移点温度が５８０～７２０℃、５０～３５０℃における平均熱膨張係数が65×10^{-7}～85×10^{-7}／℃であり、コンパクション（Ｃ）が１５ｐｐｍ以下であり、ガラス表面失透温度（T_c）が９００～１３００℃であり、ガラス内部失透温度（T_d）が９００～１３００℃であり、粘度が10^4ｄＰａ・ｓとなる温度（T_4）が１１００～１３５０℃であり、粘度が10^4ｄＰａ・ｓとなる温度（T_4）とガラス表面失透温度（T_c）との関係（T_4-T_c）が、－５０～３５０℃であり、粘度が10^4ｄＰａ・ｓとなる温度（T_4）とガラス内部失透温度（T_d）との関係（T_4-T_d）が、－５０～３５０℃であるガラス基板とする。

明　細　書

発明の名称 ： ガラス基板およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ガラス基板に関する。特に、液晶ディスプレイ（ＬＣＤ）パネル（特にＴＦＴパネル）、プラズマディスプレイパネル（ＰＤＰ）等、各種ディスプレイパネルに用いるディスプレイパネル用ガラス基板に関する。

背景技術

[0002] 従来からＬＣＤパネル用のガラス基板には、アルカリ金属酸化物を含有しない無アルカリガラスが用いられている。この理由は、ガラス基板中にアルカリ金属酸化物が含まれていると、ＬＣＤパネルの製造工程で実施される熱処理中に、ガラス基板中のアルカリイオンがＬＣＤパネルの駆動に用いる薄膜トランジスタ（ＴＦＴ）の半導体膜に拡散して、ＴＦＴ特性の劣化を招くおそれがあるからである。

また、無アルカリガラスは、熱膨張係数が低く、ガラス転移点（Ｔｇ）が高いため、ＬＣＤパネルの製造工程での寸法変化が少なく、ＬＣＤパネル使用時の熱応力による表示品質への影響が少ないことからも、ＬＣＤパネル用のガラス基板として好ましい。

[0003] しかしながら、無アルカリガラスは、製造面において以下に述べるような課題を有している。

無アルカリガラスは粘性が非常に高く、溶融が困難といった性質を有し、製造に技術的な困難性を伴う。

また、一般的に、無アルカリガラスは清澄剤の効果が乏しい。例えば、清澄剤としてSO_3を使用した場合、SO_3が（分解して）発泡する温度がガラスの溶融温度よりも低いため、清澄がなされる前に、添加したSO_3の大部分が分解して溶融ガラスから揮散してしまい、清澄効果を十分発揮することができない。

[0004] ＴＦＴパネル用（「ａ－Ｓｉ　ＴＦＴパネル用」）のガラス基板として、

アルカリ金属酸化物を含有するアルカリガラス基板を使用することも提案されている（特許文献１参照）。これはＴＦＴパネル製造工程における熱処理を、従来３５０～４５０℃で行ってきたものを比較的低温（２５０～３００℃程度）で行うことが可能になりつつあるためである。

アルカリ金属酸化物を含有するガラスは、一般的に熱膨張係数が高いため、ＴＦＴパネル用のガラス基板として好ましい熱膨張係数とする目的で、熱膨張係数を低減させる効果を有するB_2O_3が通常含有される（特許文献２）。

[0005] しかしながら、B_2O_3を含有するガラス組成とした場合、ガラスを溶解した際に、特に溶解工程、清澄工程およびフロート成形工程において、B_2O_3が揮散するため、ガラス組成が不均質になりやすい。ガラス組成が不均質になると、板状に成形する際の平坦性に影響を与える。ＴＦＴパネル用のガラス基板は、表示品質確保のため、液晶を挟む２枚のガラス基板間隔、すなわちセルギャップを一定に保つために高度の平坦度が要求される。このため所定の平坦度を確保するために、フロート法で板ガラスに成形された後、板ガラスの表面の研磨を行うが、成形後の板ガラスで所定の平坦性が得られていないと、研磨工程に要する時間が長くなり生産性が低下する。また、前記B_2O_3の揮散による環境負荷を考慮すると、溶融ガラス中のB_2O_3の含有率はより低いことが好ましい。

だが、B_2O_3含有率が低いと、ＴＦＴパネル用のガラス基板として好ましい熱膨張係数まで下げること、および粘性の上昇を抑えつつ所定のＴｇ等を得ることは困難であった。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：日本国特開２００６－１３７６３１号公報

特許文献2：日本国特開２００６－１６９０２８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、ＴＦＴパネル製造工程の前述の低温での熱処理において、低温でのガラスのコンパクション（熱収縮率）がガラス基板上の成膜品質（成膜パターン精度）に大きく影響し得ることを見出した。本発明は、アルカリ金属酸化物を含有し、B_2O_3が少なく、ＴＦＴパネル製造工程における低温（１５０～３００℃）での熱処理においてコンパクション（Ｃ）が小さく、ガラス基板上の成膜パターニング時の位置ずれが生じ難いＴＦＴパネルに適したガラス基板を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、下記酸化物基準のモル百分率表示で、

SiO_2を６０～７９％、

Al_2O_3を２．５～１８％、

B_2O_3を０～３％、

ＭｇＯを１～１５％、

ＣａＯを０～１％、

ＳｒＯを０～１％、

ＢａＯを０～１％、

ZrO_2を０～１％、

Na_2Oを７～１５．５％、

K_2Oを０～３％、

Li_2Oを０～２％含有し、

Na_2O+K_2Oが７～１５．５％、

$Na_2O/(Na_2O+K_2O)$が０．７７～１、

ＭｇＯ＋ＣａＯ＋ＳｒＯ＋ＢａＯが１～１８％、

$MgO-0.5Al_2O_3$が０～１０であり、

$MgO+0.5Al_2O_3$が１～２０であり、

ガラス転移点温度が５８０～７２０℃、

５０～３５０℃における平均熱膨張係数が65×10^{-7}～85×10^{-7}／℃であり、

コンパクション（Ｃ）が１５ｐｐｍ以下であり、

ガラス表面失透温度（T_c）が９００～１３００℃であり、

ガラス内部失透温度（T_d）が９００～１３００℃であり、

粘度が10^4ｄＰａ・ｓとなる温度（T_4）が１１００～１３５０℃であり、

粘度が10^4ｄＰａ・ｓとなる温度（T_4）とガラス表面失透温度（T_c）との関係（T_4-T_c）が、－５０～３５０℃であり、

粘度が10^4ｄＰａ・ｓとなる温度（T_4）とガラス内部失透温度（T_d）との関係（T_4-T_d）が、－５０～３５０℃であるガラス基板を提供する。

発明の効果

[0009] 本発明のガラス基板は、ＴＦＴパネル製造工程における低温（１５０～３００℃）での熱処理においてコンパクション（Ｃ）が小さく（１５ｐｐｍ以下）、ガラス基板上の成膜パターニング時の位置ずれが生じ難い。したがって、近年の熱処理の低温化に対応した、特に大型のＴＦＴパネル用のガラス基板、例えば、マザーガラスとして一辺が２ｍ以上のガラス基板として好適に用いることができる。

また、B_2O_3含有率が低いので、ガラス製造時におけるB_2O_3の揮散が少ないことから、ガラス基板の均質性に優れ、平坦性および生産性に優れている。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]図１は、本発明のガラス基板におけるＭｇＯとAl_2O_3との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0011] ＜本発明のガラス基板＞

本発明のガラス基板は、下記酸化物基準のモル百分率表示で、

SiO_2を６０～７９％、

Al_2O_3を２．５～１８％、

B_2O_3を０～３％、

ＭｇＯを１～１５％、

ＣａＯを０～１％、

ＳｒＯを０～１％、

ＢａＯを０～１％、

ZrO_2を０～１％、

Na_2Oを７～１５．５％、

K_2Oを０～３％、

Li_2Oを０～２％含有し、

Na_2O+K_2Oが７～１５．５％、

$Na_2O/(Na_2O+K_2O)$が０．７７～１、

ＭｇＯ＋ＣａＯ＋ＳｒＯ＋ＢａＯが１～１８％、

$MgO-0.5Al_2O_3$が０～１０であり、

$MgO+0.5Al_2O_3$が１～２０であり、

ガラス転移点温度が５８０～７２０℃、

５０～３５０℃における平均熱膨張係数が65×10^{-7}～85×10^{-7}／℃であり、

コンパクション（Ｃ）が１５ｐｐｍ以下であり、

ガラス表面失透温度（T_c）が９００～１３００℃であり、

ガラス内部失透温度（T_d）が９００～１３００℃であり、

粘度が10^4ｄＰａ・ｓとなる温度（T_4）が１１００～１３５０℃であり、

粘度が10^4ｄＰａ・ｓとなる温度（T_4）とガラス表面失透温度（T_c）との関係（T_4-T_c）が、－５０～３５０℃であり、

粘度が10^4ｄＰａ・ｓとなる温度（T_4）とガラス内部失透温度（T_d）との関係（T_4-T_d）が、－５０～３５０℃であるガラス基板である。

[0012] なお、本発明のガラス基板のガラス転移点温度（Ｔｇ）は５８０℃以上、７２０℃以下である。本発明のガラス基板のガラス転移点温度（Ｔｇ）は、上記範囲であることで、ＴＦＴパネル製造工程における低温熱処理（１５０℃～３００℃）においてガラスの粘性が高くなるため、ガラス中のアルカリ

成分のＴＦＴ素子への移動度が低くなり、ＴＦＴの性能劣化を抑えられる。コンパクション（Ｃ）を小さくする点から、６００℃以上であるのが好ましく、６４０℃以上であるのがより好ましく、６８０℃以上であるのがさらに好ましい。

[0013] また、本発明のガラス基板の５０～３５０℃における平均線膨張係数は８５×１０$^{-7}$／℃以下である。上記範囲であることで、パネルの製造工程での寸法変化が少なく、カラーフィルタを有する対向ガラス基板とＴＦＴを有するアレイガラス基板の合せ時のパターン合せが容易となる。さらに、パネル使用時の熱応力による品質への影響が少ないことから、特に表示品質面で好ましい。

なお、好ましくは８０×１０$^{-7}$／℃以下、より好ましくは７８×１０$^{-7}$／℃以下、さらに好ましくは７６×１０$^{-7}$／℃以下である。また対向ガラス基板に一般的なソーダライムガラスを用い、アレイガラス基板に本発明のガラス基板を用いる場合の両者の熱膨張差の点から、６５×１０$^{-7}$／℃以上である。

[0014] 本発明のガラス基板はコンパクション（Ｃ）が１５ｐｐｍ以下である。１３ｐｐｍ以下が好ましく、１１ｐｐｍ以下がより好ましく、９ｐｐｍ以下がさらに好ましい。１５ｐｐｍ以下であると、ＴＦＴパネル製造工程における低温（１５０～３００℃）での熱処理において、アレイガラス基板上へのＴＦＴ成膜パターニング時の位置ずれが生じ難い。

[0015] 本発明においてコンパクション（Ｃ）とは、次に説明する方法で測定した値を意味するものとする。

初めに、対象となるガラスを１６００℃で溶解した後、溶融ガラスを流し出し、板状に成形後冷却する。得られたガラス板を研磨加工して１００ｍｍ×２０ｍｍ×２ｍｍの試料を得る。

次に、得られたガラス板を転移点温度Ｔｇ＋５０℃まで加熱し、この温度で１分間保持した後、降温速度５０℃／分で室温まで冷却する。その後、ガラス板の表面に圧痕を長辺方向に２箇所、間隔Ａ（Ａ＝９０ｍｍ）で打つ。

次にガラス板を３００℃まで昇温速度１００℃／時（＝１．６℃／分）で加熱し、３００℃で１時間保持した後、降温速度１００℃／時で室温まで冷却する。そして、再度、圧痕間距離を測定し、その距離をＢとする。このようにして得たＡ、Ｂから下記式を用いてコンパクション（Ｃ）を算出する。なお、Ａ、Ｂは光学顕微鏡を用いて測定する。

[0016] Ｃ[ｐｐｍ]＝（Ａ－Ｂ）／Ａ×10^6

[0017] 本発明のガラス基板は、ガラス表面失透温度（T_c）が１３００℃以下である。好ましくは１２７５℃以下であり、より好ましくは１２５０℃以下であり、特に好ましくは１２２５℃以下である。なお、他の物性確保の容易性を考慮すると、ガラス表面失透温度（T_c）は９００℃以上である。

ガラス表面失透温度（T_c）とは、白金製の皿に粉砕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。

[0018] また、本発明のガラス基板は、ガラス内部失透温度（T_d）が１３００℃以下である。好ましくは１２７５℃以下であり、より好ましくは１２５０℃以下であり、さらに好ましくは１２２５℃である。なお、他の物性確保の容易性を考慮すると、ガラス内部失透温度（T_d）は９００℃以上である。

ガラス内部失透温度（T_d）とは、白金製の皿に粉砕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。

[0019] また、本発明のガラス基板は、粘度が10^4ｄＰａ・ｓとなる温度（T_4）が、１３５０℃以下である。１３００℃以下であることが好ましく、より好ましくは１２７５℃以下であり、さらに好ましくは１２５０℃以下である。なお、他の物性確保の容易性を考慮すると、粘度が10^4ｄＰａ・ｓとなる温度（T_4）は１１００℃以上である。

[0020] 本願発明のガラス基板の成形方法として、フロート法およびフュージョン

法（ダウンドロー法）が適用できるが、フュージョン法のときはT_dにおけるガラス粘度は、$10^{3.8}$ｄＰａ・ｓ以上であることが好ましく、より好ましくは$10^{4.3}$ｄＰａ・ｓ以上、さらに好ましくは$10^{4.7}$ｄＰａ・ｓ以上、特に好ましくは$10^{5.3}$ｄＰａ・ｓ以上である。なお、他の物性確保の容易性を考慮すると、フュージョン法のときはT_dは$10^{7.0}$ｄＰａ・ｓ以下である。

また、フロート法のときはT_cにおけるガラス粘度は、$10^{3.8}$ｄＰａ・ｓ以上であることが好ましく、より好ましくは$10^{3.9}$ｄＰａ・ｓ以上、さらに好ましくは$10^{4.0}$ｄＰａ・ｓ以上である。なお、他の物性確保の容易性を考慮すると、フロート法のときはT_cは$10^{7.0}$ｄＰａ・ｓ以下である。

[0021] 本発明のガラス基板は、粘度が10^2ｄＰａ・ｓとなる温度（T_2）が、１８５０℃以下であることが好ましく、より好ましくは１７５０℃以下であり、さらに好ましくは１６５０℃以下である。

[0022] 本発明のガラス基板は、密度が２．５０ｇ／ｃｍ^{3}以下であることが好ましく、より好ましくは２．４５ｇ／ｃｍ^{3}以下であり、さらに好ましくは２．４３ｇ／ｃｍ^{3}以下であり、特に好ましくは２．４１ｇ／ｃｍ^{3}以下である。なお、本発明のガラス基板は、他の物性確保の容易性を考慮すると、密度は２．３５ｇ／ｃｍ^{3}以上である。

[0023] 本発明のガラス基板は、光弾性定数が３３ｎｍ／ＭＰａ／ｃｍ以下であることが好ましく、より好ましくは３１ｎｍ／ＭＰａ／ｃｍ以下であり、さらに好ましくは３０ｎｍ／ＭＰａ／ｃｍ以下であり、特に好ましくは２９ｎｍ／ＭＰａ／ｃｍ以下である。

ＬＣＤパネル製造工程やＬＣＤ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、黒の表示がグレーとなりＬＣＤ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３３ｎｍ／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。

また、本発明のガラス基板は、他の物性確保の容易性を考慮すると、光弾性定数が２７ｎｍ／ＭＰａ／ｃｍ以上であることが好ましい。

なお、光弾性定数は、円盤圧縮法により測定できる。

[0024] 本発明のガラス基板は、ヤング率が６６ＧＰａ以上であることが好ましく、より好ましくは７０ＧＰａ以上であり、さらに好ましくは７４ＧＰａ以上である。本発明のガラス基板は、ヤング率が８０ＧＰａ以下であることが好ましい。この範囲とすることにより、液晶パネル製造工程において、ガラス基板を搬送する際、二端を保持した時の中央部のたわみ量が小さく、ガラス基板間で接触するなどのトラブルを抑止したり、ガラス基板間のスペースを小さくしたりすることができるなどのメリットがある。

また、一般的に、ヤング率が高いとガラス基板の機械特性の向上、割れに対する耐久性の向上に寄与する。

[0025] 本発明のガラス基板において上記組成に限定する理由は以下のとおりである。

SiO_2：ガラスの骨格を形成する成分で、６０モル％（以下、単に「％」と記載する）未満ではガラスの耐熱性および化学的耐久性が低下し、また、密度、５０～３５０℃における平均熱膨張係数およびコンパクション（Ｃ）が増大するおそれがある。好ましくは６２％以上であり、より好ましくは６３％以上である。

しかし、７９％超では光弾性定数が増大し、またガラスの高温粘度が上昇し溶解性が悪化する問題が生じるおそれがある。好ましくは７７％以下であり、より好ましくは７５％以下であり、さらに好ましくは７４％以下である。

[0026] Al_2O_3：ガラス転移点温度を上げ、耐候性（ソラリゼーション）、耐熱性および化学的耐久性を向上し、ヤング率を高める。その含有量が２．５％未満だとガラス転移点温度が低下するおそれがある。また５０～３５０℃における平均熱膨張係数およびコンパクション（ｃ）が増大するおそれがある。好ましくは４％以上であり、より好ましくは６％以上であり、さらに好ましくは７％以上である。

しかし、１８％超では、ガラスの高温粘度が上昇し、溶解性が悪くなるお

それがある。また、失透温度（ガラス表面における表面失透温度（T_c）およびガラス内部における内部失透温度（T_d））が上昇し、成形性が悪くなるおそれがある。好ましくは１６％以下であり、より好ましくは１５％以下である。

[0027] B_2O_3は、溶解性を向上させる等のために３％まで含有してもよい。含有量が３％を超えるとガラス転移点温度が下がる、または５０～３５０℃における平均熱膨張係数が小さくなり、光弾性定数が大きくなる傾向があるため、好ましくは含有量が１．５％以下である。含有量が０．５％以下であるとより好ましく、実質的に含有しないことがさらに好ましい。

なお、「実質的に含有しない」とは、原料等から混入する不可避的不純物以外には含有しないこと、すなわち、意図的に含有させないことを意味する。

ＴＦＴパネル用ガラス基板として用いる場合、B_2O_3含有率が低いと、ガラス基板製造時にガラスを溶解する際の、溶解工程、清澄工程および成形工程での、B_2O_3の揮散量が少なく、製造されるガラス基板が均質性および平坦性に優れる。その結果、高度の平坦性が要求されるＴＦＴパネル用ガラス基板として使用する場合に、従来のＴＦＴパネル用ガラス基板に比べて、表示品質に優れる。

また、B_2O_3の揮散による環境負荷を考慮しても、B_2O_3の含有率はより低いことが好ましい。

[0028] ＭｇＯ：ガラスの溶解時の粘性を下げ、溶解を促進し、ガラス基板の耐候性を向上する効果があるので含有させるが、１％未満だとガラスの高温粘度が上昇し溶解性が悪化するおそれがある。好ましくは３％以上であり、より好ましくは５％以上であり、さらに好ましくは７％以上である。

しかし、１５％超では、５０～３５０℃における平均熱膨張係数およびコンパクション（Ｃ）が増大するおそれがある。また失透温度（T_c）が上昇するおそれがある。好ましくは１３％以下であり、より好ましくは１１％未満であり、さらに好ましくは１０％以下である。

[0029] ＣａＯ：ガラスの溶解時の粘性を下げ、溶解を促進する効果があるので含有させることができる。しかし、１％超ではガラスの５０～３５０℃における平均熱膨張係数およびコンパクション（Ｃ）が増大するおそれがある。好ましくは０．５％以下であり、より好ましくは実質的に含有しない。

[0030] ＳｒＯ：ガラスの溶解時の粘性を下げ、溶解を促進する効果があるので含有させることができる。しかし、１％超含有すると、ガラス基板の５０～３５０℃における平均熱膨張係数およびコンパクション（Ｃ）が増大するおそれがある。好ましくは０．５％以下であり、より好ましくは実質的に含有しない。

[0031] ＢａＯ：ガラスの溶解時の粘性を下げ、溶解を促進する効果があるので含有させることができる。しかし、１％超含有すると、ガラス基板の５０～３５０℃における平均熱膨張係数およびコンパクション（Ｃ）が大きくなるおそれがある。好ましくは０．５％以下であり、より好ましくは実質的に含有しない。

[0032] ZrO_2：ガラスの溶解時の粘性を下げ、溶解を促進する効果があるので含有させることができる。しかし、１％超含有すると、ガラス基板の密度、５０～３５０℃における平均熱膨張係数およびコンパクション（Ｃ）が増大するおそれがある。０．５％以下が好ましく、実質的に含有しないことがより好ましい。

[0033] ＭｇＯ、ＣａＯ、ＳｒＯおよびＢａＯは、ガラス基板の耐候性を向上させるため、また、光弾性定数を小さくするため、合量で１％以上とする。３％以上が好ましく、５％以上がより好ましく、７％以上がさらに好ましい。しかし、合量で１８％超ではガラスの５０～３５０℃における平均熱膨張係数およびコンパクション（Ｃ）が増大するおそれがある。１６％以下が好ましく、１２．５％以下がより好ましく、１０％以下がさらに好ましい。

[0034] Na_2O：Na_2Oはガラス溶解温度での粘性を下げ、溶解しやすくする効果があるので７～１５．５％含有させる。含有量が９％以上であると好ましく、１１％以上であるとより好ましい。１２％以上であるとさらに好ましい

。

Na_2O含有量が１５．５％を超えると５０～３５０℃における平均熱膨張係数およびコンパクション（Ｃ）が大きくなり、または化学的耐久性が劣化する。含有量が１４．５％以下であると好ましく、１３．５％以下であるとより好ましい。１３％以下であるとさらに好ましい。

[0035] K_2O：Na_2Oと同様の効果があるため、０～３％含有させる。しかし、３％超では、５０～３５０℃における平均熱膨張係数およびコンパクション（Ｃ）が大きくなるおそれがある。含有する場合は、コンパクション（Ｃ）低減を考慮すると、１．５％以下が好ましく、０．５％以下であることがより好ましく、実質的に含有しないことがさらに好ましい。

[0036] Li_2O：ガラス溶解温度での粘性を下げ、溶解しやすくするため０～２％含有させることができる。しかし、２％超含有するとガラス転移点の低下をもたらすおそれがある。また、５０～３５０℃の平均熱膨張係数が８５×10^{-7}／℃以下とするためにも２％以下が好ましい。

Li_2Oの含有量は１％以下が好ましく、０．５％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。

[0037] Na_2OおよびK_2O：ガラス溶解温度での粘性を十分に下げ、また光弾性定数を小さくするために、Na_2OおよびK_2Oの合量の含有量は、７～１５．５％とする。光弾性定数を小さくするために、好ましくは９％以上であり、より好ましくは１１％以上であり、さらに好ましくは１２％以上である。

しかし、１５．５％超ではＴｇが下がりすぎ、５０～３５０℃における平均熱膨張係数が上がりすぎ、コンパクション（Ｃ）が増大し、ヤング率が低くなるおそれがある。好ましくは１５％以下であり、より好ましくは１３％以下である。

[0038] また、Na_2OおよびK_2Oは、コンパクション（Ｃ）を小さくするために、下記式（１）が０．７７～１を満たすように含有する。

Na_2O／（Na_2O＋K_2O）　　（１）

上記式は、低温（１５０～３００℃）での熱処理におけるコンパクション

（Ｃ）を小さくする指標となる。本発明者等は、実験および試行錯誤の結果から、上記各成分が本願の範囲を満たし、且つ、上記式（１）で得られる値が０．７７～１となる場合に、Ｔｇが５８０～７２０℃であり、および５０～３５０℃における平均熱膨張係数が６５×１０$^{-7}$～８５×１０$^{-7}$を満足させつつ、コンパクション（Ｃ）が１５ｐｐｍ以下を満たすことを見出した。好ましくは、０．９以上であり、より好ましくは０．９５以上であり、さらに好ましくは１である。

[0039] ＭｇＯおよびＡｌ$_2$Ｏ$_3$：ＭｇＯおよびＡｌ$_2$Ｏ$_3$は、下記式（２）が０～１０を満たすように含有する。なお、下記式（２）の「ＭｇＯ」、「Ａｌ$_2$Ｏ$_3$」には、ガラス基板の組成に含まれるＭｇＯおよびＡｌ$_2$Ｏ$_3$のそれぞれの「モル％」を代入する。

ＭｇＯ－０．５Ａｌ$_2$Ｏ$_3$　　（式２）

上記式（２）は、光弾性定数を低くし、且つ低温（１５０～３００℃）での熱処理におけるコンパクション（Ｃ）を小さくする指標となる。本発明者等は、実験および試行錯誤の結果から、上記の各成分が本願の範囲を満たし、且つ、上記式（２）で得られる値が０～１０の中間になるほど、つまり５に近づくほど、コンパクション（Ｃ）を小さくできることを見出した。好ましくは１以上であり、より好ましくは２以上であり、さらに好ましくは３以上であり、特に好ましくは４以上である。好ましくは９以下であり、より好ましくは８以下であり、さらに好ましくは７以下であり、特に好ましくは６以下である。また、低い光弾性定数を得るために、２以上であると好ましい。

[0040] なお、ＭｇＯを縦軸、Ａｌ$_2$Ｏ$_3$を横軸とした場合、上記式（２）が０～１０且つＭｇＯおよびＡｌ$_2$Ｏ$_3$が上記組成範囲のときに、本願の範囲は、図１において実線ラインで囲まれた部分となる。コンパクション（Ｃ）を小さくできる範囲は、図１において本願の範囲内においてＭｇＯ－０．５Ａｌ$_2$Ｏ$_3$＝０とＭｇＯ－０．５Ａｌ$_2$Ｏ$_3$＝１０の二本の直線の上下のＹ切片が５となる直線に近い部分、即ち、図１において本願の範囲内で且つＭｇＯ－０．５

Al_2O_3＝５の直線に近い部分である。

[0041] また、MgOおよびAl_2O_3は、下記式（３）が１～２０を満たすように含有する。なお、下記式（３）の「MgO」、「Al_2O_3」には、ガラス基板の組成に含まれるMgOおよびAl_2O_3のそれぞれの「モル％」を代入する。

$MgO+0.5Al_2O_3$ （式３）

上記式（３）は、ガラス製造工程における失透特性、具体的には、後述するT_4-T_cが－５０～３５０℃、またはT_4-T_dが－５０～３５０℃を満たすための指標となる。本発明者等は、実験および試行錯誤の結果から、上記の各成分が本願の範囲を満たし、且つ、上記式（３）で得られる値が１～２０となる場合に、Tgが５８０～７２０℃および５０～３５０℃における平均熱膨張係数６５×10^{-7}～８５×10^{-7}／℃を満足させつつ、T_4-T_cまたはT_4-T_dが上記範囲を満たすことを見出した。

[0042] 本願発明のガラス基板の成形方法として、フロート法およびフュージョン法（ダウンドロー法）が適用できるが、フュージョン法のときは上記式（３）は、好ましくは１５以下であり、より好ましくは１３以下であり、さらに好ましくは１１以下である。またフロート法のときは上記式（３）は、好ましくは１８以下であり、より好ましくは１５以下であり、さらに好ましくは１３以下である。また、低い光弾性定数を得るために、好ましくは３以上であり、より好ましくは５以上であり、さらに好ましくは７以上である。

[0043] なお、MgOを縦軸、Al_2O_3を横軸とした場合、上記式（３）が１～２０且つMgOおよびAl_2O_3が上記組成範囲のときに、本願の範囲は、図１において実線で囲まれた部分となる。

[0044] 本発明のガラス基板は、好ましくは本質的に上記母組成からなるが、本発明の目的を損なわない範囲でその他の成分を含有しても良い。その他の成分は、合計で２％以下含有してもよく、好ましくは１％以下、より好ましくは０．５％以下で含有する。たとえば、耐候性、溶解性、失透性、紫外線遮蔽等の改善を目的に、ZnO、Li_2O、WO_3、Nb_2O_5、V_2O_5、Bi_2O_3

、MoO_3、P_2O_5等を含有してもよい場合がある。

[0045] また、ガラスの溶解性、清澄性を改善するため、ガラス中にSO_3、Ｆ、Ｃｌ、SnO_2を合量で２％以下含有するように、これらの原料を母組成原料に添加してもよい。ＴＦＴパネル用ガラス基板として用いる場合は、これらの添加はより好ましい。

また、ガラスの化学的耐久性向上のため、ガラス中にZrO_2、Y_2O_3、La_2O_3、TiO_2、SnO_2を合量で２％以下含有させてもよく、好ましくは１％以下、より好ましくは０．５％以下で含有させる。これらのうちY_2O_3、La_2O_3およびTiO_2は、ガラスのヤング率向上にも寄与する。

[0046] ガラスの色調を調整するため、ガラス中にFe_2O_3、CeO_2等の着色剤を含有してもよい。このような着色剤の含有量は、合量で１％以下が好ましい。

本発明のガラス基板は、環境負荷を考慮すると、As_2O_3、Sb_2O_3を実質的に含有しないことが好ましい。また、安定してフロート成形することを考慮すると、ＺｎＯを実質的に含有しないことが好ましい。しかし、本発明のガラス基板は、フロート法による成形に限らず、フュージョン法による成形により製造してもよい。

[0047] ＜本発明のガラス基板の製造方法および用途＞

本発明のガラス基板は、ＴＦＴパネル用ガラス基板として好適に用いることができる。以下、詳しく説明する。

[0048] （１）ガラス基板の製造方法

本発明におけるガラス基板を製造する場合、従来のＴＦＴパネル用ガラス基板を製造する際と同様に、溶解・清澄工程および成形工程を実施する。なお、本発明におけるガラス基板は、アルカリ金属酸化物（Na_2O、K_2O）を含有するアルカリガラス基板であるため、清澄剤としてSO_3を効果的に用いることができ、成形方法としてフロート法およびフュージョン法（ダウンドロー法）に適している。

ＴＦＴパネル用ガラス基板の製造工程において、ＴＦＴパネルの大型化に

伴い、大面積のガラス基板を容易に、安定して成形できるフロート法を用いることが特に好ましい。

[0049] なお、本発明のガラス基板の成形方法として、フロート法およびフュージョン法（ダウンドロー法）が適用できるが、板ガラス成形時の失透防止を考慮すると、ガラス基板の物性としてフュージョン法のときはT_4-T_dが－５０～３５０℃であり、$T_4-T_d \geqq 50$℃を満たすことが好ましく、$T_4-T_d \geqq 100$℃を満たすことがより好ましく、$T_4-T_d \geqq 200$℃を満たすことがさらに好ましい。

また、フロート法のときはT_4-T_cが－５０～３５０℃であり$T_4-T_c \geqq -20$℃を満たすことが好ましく、$T_4-T_c \geqq -10$℃を満たすことがより好ましく、$T_4-T_c \geqq 0$℃を満たすことがさらに好ましい。

[0050] 本発明におけるガラス基板の製造方法の好ましい態様について説明する。

初めに、原料を溶解して得た溶融ガラスを板状に成形する。例えば、得られるガラス基板の組成となるように原料を調製し、前記原料を溶解炉に連続的に投入し、１４５０～１６５０℃程度に加熱して溶融ガラスを得る。そしてこの溶融ガラスを例えばフロート法を適用してリボン状のガラス板に成形する。

次に、リボン状のガラス板を成形炉から引出した後に、冷却手段によって室温状態まで冷却し、切断後、ガラス基板を得る。

[0051] ここで冷却手段は、前記成形炉から引出されたリボン状のガラス板の表面温度をT_H（℃）、室温をT_L（℃）とし、さらに前記リボン状ガラス基板の表面温度がT_HからT_Lに冷却されるまでの時間をｔ（分）とした場合に、（T_H-T_L）／ｔで示される平均冷却速度を１０～３００℃／分とする冷却手段である。具体的な冷却手段は特に限定されず、従来公知の冷却方法であってよい。例えば温度勾配を持った加熱炉を用いる方法が挙げられる。

T_Hは、ガラス転移点温度Ｔｇ＋２０℃、具体的には６００～７４０℃が好ましい。

前記平均冷却速度は１５～１５０℃／分であることが好ましく、２０～８

０℃／分であることがより好ましく、４０～６０℃／分であることがさらに好ましい。上記のガラス基板製造方法により、コンパクション（Ｃ）が１５ｐｐｍ以下、好ましくは１３ｐｐｍ以下のガラス基板が容易に得られる。

[0052] （２）ＴＦＴパネル

本発明のガラス基板は、ＴＦＴパネル用ガラス基板に好適に用いることができる。

本発明のガラス基板の表面に、アレイ基板におけるゲート絶縁膜を成膜する成膜工程を具備するＴＦＴパネルの製造方法について説明する。

本発明のガラス基板を用いたＴＦＴパネルの製造方法は、本発明のガラス基板の表面の成膜領域を１５０～３００℃の範囲内の温度（以下、成膜温度という）まで昇温した後、前記成膜温度で５～６０分間保持して、前記成膜領域に前記アレイ基板ゲート絶縁膜を成膜する成膜工程を具備するものであれば特に限定されない。ここで成膜温度は１５０～２５０℃であることが好ましく、１５０～２３０℃であることがより好ましく、１５０～２００℃であることがさらに好ましい。また、この成膜温度に保持する時間は５～３０分間であることが好ましく、５～２０分間であることがより好ましく、５～１５分間であることがさらに好ましい。

ゲート絶縁膜の成膜は上記のような成膜温度および保持時間の範囲内で行われるので、この間にガラス基板が熱収縮する。なお、一度ガラス基板が熱収縮した後は、その後の冷却条件（冷却速度等）によっては、上記の熱収縮の結果に大きな影響を及ぼさない。本発明におけるＴＦＴパネル用ガラス基板はコンパクション（Ｃ）が小さいので、ガラス基板の前記熱収縮が小さく、成膜パターンのずれが生じ難い。

成膜工程における成膜は、例えば従来公知のＣＶＤ法によって達成することができる。

[0053] 本発明に係るＴＦＴパネルの製造方法では、公知の方法によってアレイ基板を得ることができる。そして、該アレイ基板を用いて以下のような公知の工程によりＴＦＴパネルを製造することができる。

すなわち、前記アレイ基板、カラーフィルタ基板各々に配向膜を形成し、ラビングを行う配向処理工程、ＴＦＴアレイ基板とカラーフィルタ基板を所定のギャップを保持して高精度で貼り合せる貼り合せ工程、基板よりセルを所定サイズに分断する分断工程、分断されたセルに液晶を注入する注入工程、セルに偏光板を貼り付ける偏光板貼り付け工程からなる一連の工程によりＴＦＴパネルを製造することができる。

[0054] また、本発明のガラス基板は、周知の方法で化学強化して用いることができるが、ＴＦＴパネルの表示品質向上のために、ガラス基板の平坦性を考慮すると化学強化しないことが好ましい。

実施例

[0055] 以下、実施例および製造例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例および製造例に限定されない。

本発明のガラス基板の実施例（例１～１３、１８～２２）および比較例（例１４～１７）を示す。なお表中のかっこは、計算値である。

表１～４で表示した組成になるように、ガラス基板用の各成分の原料を調合し、該ガラス基板用成分の原料１００質量部に対し、硫酸塩をSO_3換算で０．１質量部原料に添加し、白金坩堝を用いて１６００℃の温度で３時間加熱し溶解した。溶解にあたっては、白金スターラーを挿入し１時間攪拌しガラスの均質化を行った。次いで溶融ガラスを流し出し、冷却後、板状に研削、研磨加工した。

[0056] こうして得られたガラスの５０～３５０℃における平均熱膨張係数（単位：$\times 10^{-7}$／℃）、ガラス転移点温度（Ｔｇ）（単位：℃）、密度、粘度、コンパクション（Ｃ）、光弾性定数、ヤング率、失透温度（ガラス表面失透温度（T_c）、ガラス内部失透温度（T_d））、T_4、T_dにおけるガラス粘度（単位：ｄＰａ・ｓ）を測定し、また、T_4-T_cとT_4-T_dを算出し、表１～３に示した。以下に各物性の測定方法を示す。

[0057] （１）Ｔｇ：ＴｇはＴＭＡを用いて測定した値であり、ＪＩＳ Ｒ３１０３－３（２００１年度）により求めた。

（２）密度：泡を含まない約２０ｇのガラス板をアルキメデス法によって測定した。

[0058] （３）粘度：回転粘度計を用いて粘度を測定し、10^4ｄＰａ・ｓとなるときの温度T_4（℃）を測定した。

また、溶融ガラスの高温（１０００～１６００℃）におけるガラス粘度の測定結果から、フルチャーの式の係数を求め、該係数を用いたフルチャーの式により、ガラス内部失透温度（T_d）におけるガラス粘度を求めた。

（４）コンパクション（Ｃ）：前述のコンパクション（Ｃ）の測定方法により測定した。

[0059] （５）５０～３５０℃の平均熱膨張係数：示差熱膨張計（ＴＭＡ）を用いて測定し、ＪＩＳ　Ｒ３１０２（１９９５年度）より求めた。

[0060] （６）失透温度（ガラス表面失透温度（T_c）及びガラス内部失透温度（T_d））：白金製皿に粉砕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をガラス表面失透温度T_c（℃）、またガラスの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をガラス内部失透温度T_d（℃）とする。

[0061] （７）光弾性定数：光源として５４６ｎｍの光を使用して、円盤圧縮法により測定した。

[0062] （８）ヤング率：厚み７～１０ｍｍのガラスについて、超音波パルス法により測定した。

[0063] ガラス中のSO_3残存量は１００～５００ｐｐｍであった。

[0064]

[表1]

mol%	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7
SiO_2	73.0	67.0	64.0	64.0	61.0	71.5	69.5
Al_2O_3	7.0	12.0	12.0	14.0	14.0	7.5	9.5
B_2O_3	0	0	3.0	0	3.0	0	0
MgO	6.0	8.0	8.0	9.0	9.0	7.5	7.5
ZrO_2	0	0	0	0	0	0	0
Na_2O	14.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.5	13.5
K_2O	0	0	0	0	0	0	0
Na_2O+K_2O	14.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.5	13.5
$Na_2O/(Na_2O+K_2O)$	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
MgO+CaO+SrO+BaO	6.0	8.0	8.0	9.0	9.0	7.5	7.5
$MgO-0.5Al_2O_3$	2.5	2.0	2.0	2.0	2.0	3.8	2.8
$MgO+0.5Al_2O_3$	9.5	14.0	14.0	16.0	16.0	11.3	12.3
表面失透温度T_c(℃)		1264	1244	1291	1239	1063	1192
内部失透温度T_d(℃)		1264	1244	1291	1239	1063	1192
T_4(℃)	1256	1314	1240	1296	(1228)	1267	1296
T_4-T_c(℃)		51	−4	5	−11	205	105
T_4-T_d(℃)		51	−4	5	−11	205	105
T_dにおけるガラス粘度(dPa・s)		10E4.3	10E4.0	10E4.0	10E3.9	10E5.3	10E4.7
ｺﾝﾊﾟｸｼｮﾝ(C)(ppm)	7	4	13	6	13	9	12
50～350℃平均熱膨張係数(×10^{-7}／℃)	79	77	78	76	74	77	76
Tg(℃)	617	689	645	697	640	632	654
密度(g/cm^3)	2.41	2.43	2.44	2.46	2.44	2.41	2.43
光弾性定数(nm/MPa/cm)		29	30	30	29	30	29
ヤング率(GPa)		78	72	75	72	70	71

[0065] [表2]

mol%	例8	例9	例10	例11	例12	例13
SiO_2	69.5	67.5	69.5	74.5	74.5	77.5
Al_2O_3	7.5	9.5	6.5	4.5	6.5	5.5
B_2O_3	0	0	0	0	0	0
MgO	9.5	9.5	10.5	8.5	5.5	4.5
ZrO_2	0	0	0	0	0	0
Na_2O	13.5	13.5	13.5	12.5	13.5	12.5
K_2O	0	0	0	0	0	0
Na_2O+K_2O	13.5	13.5	13.5	12.5	13.5	12.5
$Na_2O/(Na_2O+K_2O)$	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
MgO+CaO+SrO+BaO	9.5	9.5	10.5	8.5	5.5	4.5
$MgO-0.5Al_2O_3$	5.8	4.8	7.3	6.3	2.3	1.8
$MgO+0.5Al_2O_3$	13.3	14.3	13.8	10.8	8.8	7.3
表面失透温度T_c(℃)	1158	1259	1167	<923	<949	<1001
内部失透温度T_d(℃)	1158	1259	1167	<923	<949	<1001
T_4(℃)	1238	(1268)	(1247)	1229	1258	1276
T_4-T_c(℃)	81	−9	80	>306	>309	>275
T_4-T_d(℃)	81	−9	80	>306	>309	>275
T_dにおけるガラス粘度(dPa・s)	10E4.5	10E4.1	10E4.5	>10E6.3	>10E6.3	>10E5.9
ｺﾝﾊﾟｸｼｮﾝ(C)(ppm)	9	13	12	12	15	12
50～350℃平均熱膨張係数(×10^{-7}／℃)	81	78	78	75	75	70
Tg(℃)	632	659	623	604	608	593
密度(g/cm^3)	2.43	2.44	2.43	2.40	2.40	2.37
光弾性定数(nm/MPa/cm)	30	30	30	30	31	31
ヤング率(GPa)	73	73	69	69	69	68

[0066]

[表3]

mol%	例14	例15	例16	例17	例18
SiO_2	64.5	67.0	71.0	68.0	72.0
Al_2O_3	6.0	11.0	2.0	1.1	3.0
B_2O_3	0	0	0	0	0
MgO	11.0	6.0	11.5	16.4	11.0
ZrO_2	2.5	0	0	0	0
Na_2O	12.0	13.0	15.5	14.5	11.0
K_2O	4.0	3.0	0	0	3.0
Na_2O+K_2O	16.0	16.0	15.5	14.5	14.0
$Na_2O/(Na_2O+K_2O)$	0.75	0.81	1.00	1.00	0.79
MgO+CaO+SrO+BaO	11.0	6.0	11.5	16.4	11.0
$MgO-0.5Al_2O_3$	8.0	0.5	10.5	15.9	9.5
$MgO+0.5Al_2O_3$	14.0	11.5	12.5	17.0	12.5
表面失透温度T_c(℃)	1150				
内部失透温度T_d(℃)	1150				
T_4(℃)	1170	1200	1090	1090	1180
T_4-T_c(℃)	20				
T_4-T_d(℃)	20				
T_dにおけるガラス粘度(dPa・s)					
コンパクション(C)(ppm)	22	17	15	15	11
50～350℃平均熱膨張係数(×10^{-7}／℃)	91	88	86	86	80
Tg(℃)	620	620	570	570	610
密度(g/cm^3)	2.53		2.49	2.49	2.47
光弾性定数(nm/MPa/cm)					
ヤング率(GPa)					

[表4]

mol%	例19	例20	例21	例22
SiO_2	67	72	65.5	66.5
Al_2O_3	13	6	8.5	11
B_2O_3	0	0.5	1.6	2
MgO	8	9	10	6.5
CaO	0	0	0.3	0.5
SrO	0	0	0.3	0
BaO	0	0	0.3	0
ZrO_2	0	0	0	0.5
Na_2O	11.5	10.5	12.5	13
K_2O	0	2	1	0
Li_2O	0.5	0	0	0
Na_2O+K_2O	11.5	12.5	13.5	13.0
$Na_2O/(Na_2O+K_2O)$	1.00	0.84	0.93	1.00
MgO+CaO+SrO+BaO	8.0	9.0	10.9	7.0
$MgO-0.5Al_2O_3$	1.5	6.0	5.8	1.0
$MgO+0.5Al_2O_3$	14.5	12.0	14.3	12.0
表面失透温度T_c(℃)	1275	1175	1175	1245
内部失透温度T_d(℃)	1275	1175	1175	1245
T_4(℃)	1311	1250	1188	1273
T_4-T_c(℃)	36	75	13	28
T_4-T_d(℃)	36	75	13	28
T_dにおけるガラス粘度(dPa・s)	10E4.2	10E4.5	10E4.1	10E4.2
ｺﾝﾊﾟｸｼｮﾝ(C)(ppm)	2	12	(15)	6
50～350℃平均熱膨張係数(×10^{-7}／℃)	70	79	85	75
Tg(℃)	702	618	613	643
密度(g/cm^3)	2.44	2.41	2.48	2.44
光弾性定数(nm/MPa/cm)	29	30	28	29
ヤング率(GPa)	77	72	74	73

[0067] 表１～表４より明らかなように、実施例（例１～１３、１８～２２）のガラスは、ガラス転移点温度Ｔｇが高い。また、実施例のガラスは５０～３５０℃における平均熱膨張係数が６５×１０$^{-7}$～８５×１０$^{-7}$／℃であるので、ＴＦＴパネル用ガラス基板として用いる場合、パネルの製造工程での寸法変化が少なく、カラーフィルタとアレイ板の合せ時のパターン合せが容易となる。さらに、パネル使用時の熱応力による品質への影響が少ないことから、特に表示品質面で好ましい。

[0068] また、コンパクション（Ｃ）が１５ｐｐｍ以下であるため、ガラス基板上の成膜パターニング時の位置ずれが生じにくい。したがって、近年の熱処理の低温化に対応した、特に大型のＴＦＴパネル用ガラス基板、例えば、マザーガラスとして一辺が２ｍ以上のガラス基板として好適に用いることができる。

また、例２～１３、１９～２２は、T_4-T_cがー５０～３５０℃、またはT_4-T_dがー５０～３５０℃を満たしており、板ガラス成形時の失透が抑えられる。

なお、例１、１８についても、各物性値（T_c、T_d、T_4、T_4-T_c、T_4-T_d、光弾性定数、ヤング率）は本願範囲を満たすものである。また例１１～１３のT_c、T_dも本願範囲を満たすものである。

[0069] 例１４、１５は、コンパクション（Ｃ）が１５ｐｐｍより大きく、５０～３５０℃における平均熱膨張係数が８５×１０$^{-7}$／℃より大きいため、ＴＦＴパネルの製造工程での寸法変化が大きく、カラーフィルタとアレイ板の合せ時のパターン合せが困難となり、ガラス基板上の成膜パターニング時の位置ずれが生じ易い。

例１６、１７は、コンパクション（Ｃ）が１５ｐｐｍ以下であるものの、ガラス転移点温度が５８０℃未満であり、また５０～３５０℃における平均熱膨張係数が８５×１０$^{-7}$／℃より大きいため、ＴＦＴパネルの製造工程での寸法変化が大きく、カラーフィルタとアレイ板の合せ時のパターン合せが困難となり、ガラス基板上の成膜パターニング時の位置ずれが生じ易い。

[0070] 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変更や修正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、２０１１年１０月３１日出願の日本特許出願２０１１－２３８８６９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

[0071] 本発明のガラス基板は、ＴＦＴパネル用ガラス基板として好適であるが、他のディスプレイ用基板、例えば、プラズマディスプレイパネル（ＰＤＰ）、無機エレクトロ・ルミネッセンス・ディスプレイ等に使用することができる。

請求の範囲

［請求項1］ 下記酸化物基準のモル百分率表示で、

SiO_2を６０～７９％、

Al_2O_3を２．５～１８％、

B_2O_3を０～３％、

ＭｇＯを１～１５％、

ＣａＯを０～１％、

ＳｒＯを０～１％、

ＢａＯを０～１％、

ZrO_2を０～１％、

Na_2Oを７～１５．５％、

K_2Oを０～３％、

Li_2Oを０～２％含有し、

Na_2O+K_2Oが７～１５．５％、

$Na_2O/(Na_2O+K_2O)$が０．７７～１、

ＭｇＯ＋ＣａＯ＋ＳｒＯ＋ＢａＯが１～１８％、

$MgO-0.5Al_2O_3$が０～１０であり、

$MgO+0.5Al_2O_3$が１～２０であり、

ガラス転移点温度が５８０～７２０℃、

５０～３５０℃における平均熱膨張係数が65×10^{-7}～85×10^{-7}／℃であり、

コンパクション（Ｃ）が１５ｐｐｍ以下であり、

ガラス表面失透温度（T_c）が９００～１３００℃であり、

ガラス内部失透温度（T_d）が９００～１３００℃であり、

粘度が10^4ｄＰａ・ｓとなる温度（T_4）が１１００～１３５０℃であり、

粘度が10^4ｄＰａ・ｓとなる温度（T_4）とガラス表面失透温度（T_c）との関係（T_4-T_c）が、－５０～３５０℃であり、

粘度が10^4ｄＰａ・ｓとなる温度（T_4）とガラス内部失透温度（T_d）との関係（T_4-T_d）が、－５０～３５０℃であるガラス基板。

［請求項2］ 光弾性定数が２７～３３ｎｍ／ＭＰａ／ｃｍである請求項１に記載のガラス基板。

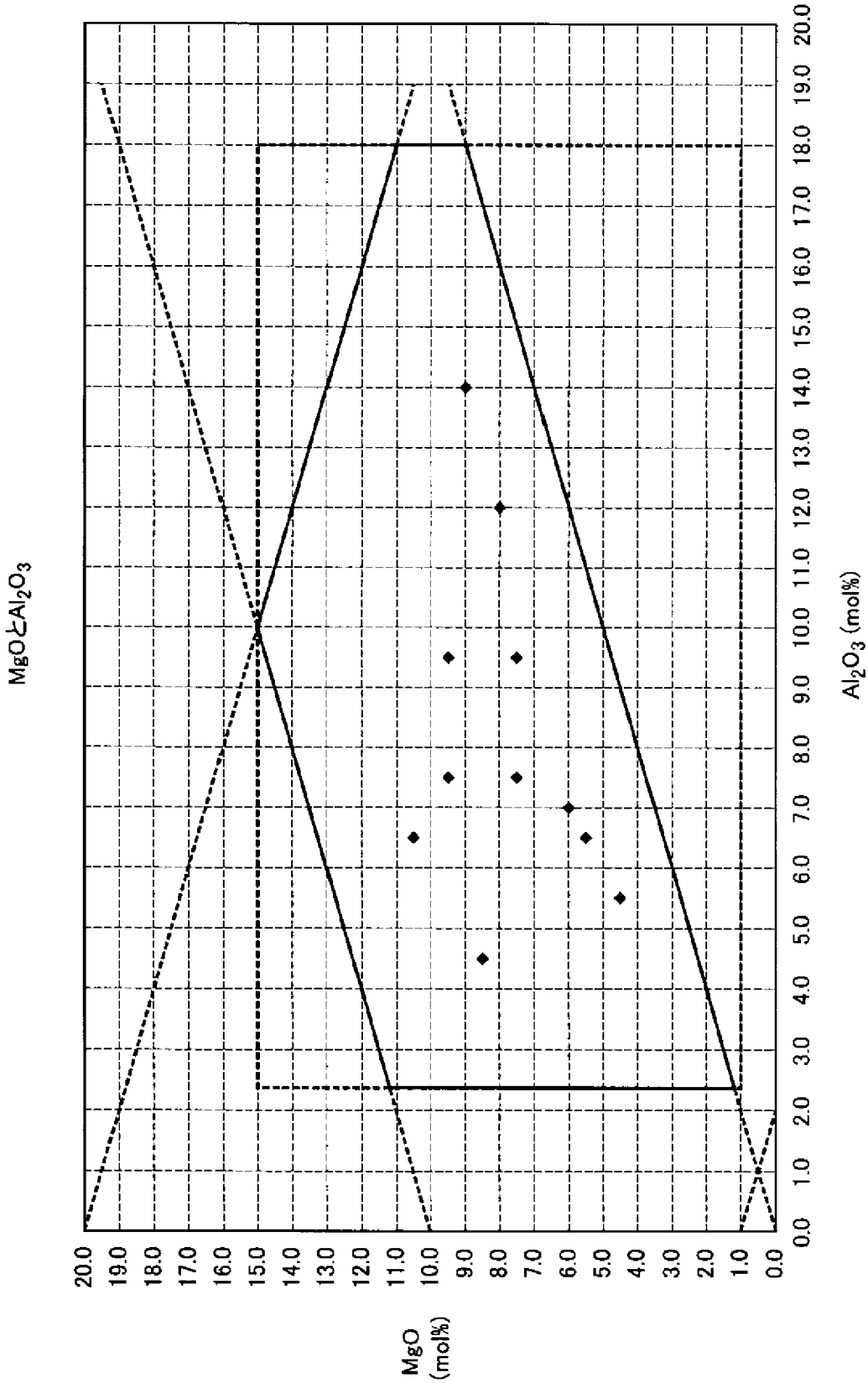
［請求項3］ 粘度が10^4ｄＰａ・ｓとなる温度（T_4）とガラス表面失透温度（T_c）との関係が、$T_4-T_c \geqq -20$℃である請求項１又は２に記載のガラス基板。

［請求項4］ 粘度が10^4ｄＰａ・ｓとなる温度（T_4）とガラス内部失透温度（T_d）との関係が、$T_4-T_d \geqq 50$℃である請求項１又は２に記載のガラス基板。

［請求項5］ 原料を溶解して得た溶融ガラスをフロート法を用いて板ガラス成形し、請求項３に記載のガラス基板を得るガラス基板の製造方法。

［請求項6］ 原料を溶解して得た溶融ガラスをフュージョン法を用いて板ガラス成形し、請求項４に記載のガラス基板を得るガラス基板の製造方法。

[図1]


MgOとAl2O3
Al2O3 (mol%)
MgO (mol%)
0.0
1.0
2.0
3.0
4.0
5.0
6.0
7.0
8.0
9.0
10.0
11.0
12.0
13.0
14.0
15.0
16.0
17.0
18.0
19.0
20.0

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/076855

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C03C3/085(2006.01)i, *C03C3/087*(2006.01)i, *C03C3/091*(2006.01)i, *C03C3/093*(2006.01)i, *G02F1/1333*(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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
X	JP 2010-059038 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 18 March 2010 (18.03.2010), paragraph [0070]; example 4 (Family: none)	1-6
X Y	JP 2010-527892 A (Corning Inc.), 19 August 2010 (19.08.2010), paragraph [0024]; tables 1-1 to 1-4 & US 2008/0286548 A1 & EP 2158171 A & WO 2008/143999 A1 & CN 101679106 A & KR 10-2010-0019526 A	1-4,6 5
X Y	JP 08-133778 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 28 May 1996 (28.05.1996), paragraph [0024]; example 10 & US 5631195 A & US 5780373 A	1-5 6

☒ 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
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
19 December, 2012 (19.12.12)	08 January, 2013 (08.01.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/076855

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 11-240735 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 07 September 1999 (07.09.1999), example 13; paragraph [0041] (Family: none)	1-5 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/076855

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention of claim 1 does not have novelty and a special technical feature since the invention is disclosed in the following documents 1-4, and consequently, the invention of claim 1 does not comply with the requirement of unity.

The inventions of claims indicated below are relevant to a main invention group.

Claims 1-3 and 5

Document 1: JP 2010-059038 A

Document 2: JP 2010-527892 A

(Continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

Document 3: JP 08-133778 A
Document 4: JP 11-240735 A

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０７６８５５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C03C3/085(2006.01)i, C03C3/087(2006.01)i, C03C3/091(2006.01)i, C03C3/093(2006.01)i, G02F1/1333(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　１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０１２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
X	JP 2010-059038 A（日本電気硝子株式会社）2010.03.18, [0070], 実施例４（ファミリーなし）	1-6
X Y	JP 2010-527892 A（コーニング　インコーポレイテッド）2010.08.19, [0024], [表 1-1]-[表 1-4] & US 2008/0286548 A1 & EP 2158171 A & WO 2008/143999 A1 & CN 101679106 A & KR 10-2010-0019526 A	1-4, 6 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
「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	国際調査報告の発送日
１９．１２．２０１２	０８．０１．２０１３

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｔ　４４２５
山田　貴之
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
X Y	JP 08-133778 A (旭硝子株式会社) 1996.05.28, [0024], 実施例 10 & US 5631195 A & US 5780373 A	1-5 6
X Y	JP 11-240735 A (旭硝子株式会社) 1999.09.07, 実施例 13, [0041] (ファミリーなし)	1-5 6

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０７６８５５

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

１．☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

２．☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

３．☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明は、下記の文献1-4に記載されているから、新規性がなく、特別な技術的特徴を有さず、事後的に単一性の要件を満たさない。
以下に示す請求項に係る発明が主発明である。
請求項1-3，5
文献1：JP 2010-059038 A
文献2：JP 2010-527892 A
文献3：JP 08-133778 A
文献4：JP 11-240735 A

１．☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。

２．☑ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

３．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。

４．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。