

(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 2018/198804 A1

(51) 国際特許分類:

C03C 3/087 (2006.01) **H01L 51/50** (2006.01)
C03B 17/06 (2006.01) **H05B 33/02** (2006.01)
C03C 3/091 (2006.01)

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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/015429

(22) 国際出願日: 2018年4月12日(12.04.2018)

(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 2017-087804 2017年4月27日(27.04.2017) JP
特願 2017-109939 2017年6月2日(02.06.2017) 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, 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,

(54) Title: GLASS SUBSTRATE

(54) 発明の名称: ガラス基板

(57) Abstract: This glass substrate is characterized in that: the temperature at a high-temperature viscosity of $10^{2.5}$ dPa · s is below or equal to 1650 ° C; and an estimated viscosity $\text{Log}\eta_{500}$ at 500 ° C as calculated from $\text{Log}\eta_{500}=0.167 \times \text{Ps}-0.015 \times \text{Ta}-0.062 \times \text{Ts}-18.5$ is greater than or equal to 26.0.

(57) 要約: 本発明のガラス基板は、高温粘度 $10^{2.5}$ dPa · s における温度が 1650 ° C 以下であり、 $\text{Log}\eta_{500} = 0.167 \times \text{Ps} - 0.015 \times \text{Ta} - 0.062 \times \text{Ts} - 18.5$ で算出される 500 ° C における推定粘度 $\text{Log}\eta_{500}$ が 26.0 以上であることを特徴とする。



WO 2018/198804 A1

明 細 書

発明の名称： ガラス基板

技術分野

[0001] 本発明は、ガラス基板に関し、特に液晶ディスプレイ、有機ＥＬディスプレイ等のフラットパネルディスプレイの基板に好適なガラス基板に関する。

背景技術

[0002] 有機ＥＬディスプレイ等の有機ＥＬデバイスは、薄型で動画表示に優れると共に、消費電力も低いため、携帯電話のディスプレイ等の用途に使用されている。

[0003] 有機ＥＬディスプレイの基板として、ガラス基板が広く使用されている。この用途のガラス基板には、アルカリ金属酸化物を実質的に含まないガラス、或いはアルカリ金属酸化物の含有量が少ないガラスが使用されている。つまりこの用途のガラス基板には、低アルカリガラスが使用されている。低アルカリガラスを用いると、熱処理工程で成膜された半導体物質中にアルカリイオンが拡散する事態を防止することができる。

[0004] 近年、スマートフォンやモバイル端末には、高精細のディスプレイが求められており、駆動用の薄膜トランジスタ（ＴＦＴ）の半導体には、ＬＴＰＳ（Low-temperature poly silicon）・ＴＦＴや酸化物ＴＦＴが用いられることが多い。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] この用途のガラス基板には、例えば、以下の（１）と（２）の特性が要求される。

（１）薄型のガラス基板の生産性が高いこと、特に溶融性や清澄性が高いこと。

（２）ＬＴＰＳ・ＴＦＴや酸化物ＴＦＴの作製には、従来のアモルファスＳｉ・ＴＦＴに比べて、熱処理温度が高温になる。よって、ガラス基板の熱収

縮を低減するために、従来よりも耐熱性が高いこと。

[0006] ところが、上記要求特性（１）と（２）を両立させることは容易ではない。すなわち、ガラス基板の耐熱性を高めようとする、生産性（熔融性や清澄性）が低下し易くなり、逆にガラス基板の生産性を高めようとする、耐熱性が低下し易くなる。

[0007] 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、生産性と耐熱性を両立し得るガラス基板を創案することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、ガラス基板の粘度特性を所定範囲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。本発明のガラス基板は、高温粘度 $10^{2.5} \text{ dPa} \cdot \text{s}$ における温度が 1670°C 以下であり、下記数式１で算出される 500°C における推定粘度 $\text{Log } \eta_{500}$ が 26.0 以上であることを特徴とする。ここで、「 $10^{2.5} \text{ dPa} \cdot \text{s}$ における温度」は、白金球引き上げ法で測定可能である。「歪点」、「徐冷点」、「軟化点」は、ASTM C336、ASTM C338の方法に基づいて測定した値を指す。

[0009] [数１]

$$\text{Log } \eta_{500} = 0.167 \times P_s - 0.015 \times T_a - 0.062 \times T_s - 18.5$$

P_s : 歪点 ($^\circ\text{C}$)

T_a : 徐冷点 ($^\circ\text{C}$)

T_s : 軟化点 ($^\circ\text{C}$)

[0010] ガラス基板の耐熱性は、従来まで、実測可能な歪点、徐冷点等の温度によって評価されていた。しかし、これらの温度域は、LTFS・TF Tや酸化物TF Tの作製時のプロセス温度に比べて 200°C 程度、或いはそれ以上高い。よって、歪点、徐冷点等の温度では、ガラス基板の耐熱性を正確に評価することができない。

[0011] 本発明者は、種々の実験を繰り返した結果、LTFS・TF Tや酸化物T

F T の作製時のプロセス温度に近い 500℃での推定粘度を算出し、これを耐熱性の指標にすれば、ガラス基板の耐熱性を正確に評価し得ることを見出した。

[0012] 更に、本発明者は、従来の指標である歪み点と同じでも耐熱性が大きく異なることを発見した。表 1 は、500℃における推定粘度 $\log \eta_{500}$ と熱収縮率の関係を示すデータである。ガラス基板 P とガラス基板 Q は、ガラス組成と歪点 P_s が同じである。表 1 から分かるように、ガラス基板 P は、500℃における推定粘度 $\log \eta_{500}$ が 27.8、熱収縮率が 17.5 ppm であるのに対し、ガラス基板 Q は、500℃における推定粘度 $\log \eta_{500}$ が 29.1、熱収縮率が 12.8 ppm である。つまり、ガラス基板 P とガラス基板 Q は、ガラス組成と歪点 P_s が同じでも、熱収縮率が 4.7 ppm 異なっている。高精細ディスプレイに用いられるガラス基板の熱収縮率は 18 ppm 以下が特に好ましいことを考えると、4.7 ppm の差は非常に大きいと言える。そして、この差は、500℃における推定粘度 $\log \eta_{500}$ を指標にすると、正確に見積もることができる。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℃/分の速度で昇温し、500℃で 1 時間保持し、5℃/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。

[0013] [表1]

	P	Q
$P_s[^\circ\text{C}]$	740	740
熱収縮率[ppm]	17.5	12.8
$\log \eta \text{ at } 500^\circ\text{C}[\text{ポアズ}]$	27.8	29.1

[0014] そこで、本発明のガラス基板は、上記事情を考慮して、500℃における推定粘度 $\log \eta_{500}$ が26.0以上に規制している。これにより、ガラス基板の耐熱性を高めることができる。

[0015] 一方、ガラス組成中に高融点成分を多く導入すれば、500℃における推定粘度 $\log \eta_{500}$ を上昇させることが可能であるが、この場合、熔融性と清澄性が低下して、ガラス基板の生産性が低下してしまう。そこで、本発明のガラス基板は、高温粘度 $10^{2.5} \text{ dPa} \cdot \text{s}$ における温度が1670℃以下に規制することにより、そのような事態を防止している。

[0016] また、本発明のガラス基板は、下記数式2で算出されるA値が25.0以上であることが好ましい。

[0017] [数2]

$$A \text{ 値} = \log \eta_{500} - [\beta\text{-OH 値 (mm}^{-1}\text{)}] \times [\text{B}_2\text{O}_3 \text{ (質量\%)}]$$

[0018] ここで、「 $\beta\text{-OH 値}$ 」は、FT-IRを用いて下記数式3により算出した値である。

[0019] [数3]

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

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 (%)

[0020] また、本発明のガラス基板は、 $\beta\text{-OH 値}$ が0.20/mm以下であることが好ましい。

[0021] また、本発明のガラス基板は、 $\beta\text{-OH 値}$ が0.15/mm以下であることが好ましい。

[0022] また、本発明のガラス基板は、ガラス組成中の B_2O_3 の含有量が2.0質量%未満であることが好ましい。

[0023] また、本発明のガラス基板は、ガラス組成として、質量%で、 SiO_2 55~65%、 Al_2O_3 16~22%、 B_2O_3 0~1%、 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2$

$\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 0～0.1%未満、 MgO 1～6%、 CaO 2～8%、 SrO 0～2%、 BaO 4～13%、 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。

[0024] また、本発明のガラス基板は、ガラス組成中の Fe_2O_3 の含有量が0.010質量%以下であることが好ましい。

[0025] また、本発明のガラス基板は、液相温度が1300℃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 μm ）を通過し、50メッシュ（300 μm ）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時間保持した後、白金ボートを取り出した時、ガラス中に失透（失透結晶）が認められた温度を指す。

[0026] また、本発明のガラス基板は、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。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溶融ガラスを溢れさせて、溢れた溶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基板を成形する方法である。

[0027] また、本発明のガラス基板は、有機ELデバイスの基板に用いることが好ましい。

図面の簡単な説明

[0028] [図1] A値と熱収縮率の関係を示すデータである。

発明を実施するための形態

[0029] 本発明のガラス基板において、高温粘度 $10^{2.5}$ ポアズにおける温度は1670℃以下であり、好ましくは1650℃以下、1640℃以下、1630℃以下、特に1500～1620℃である。 $10^{2.5}$ ポアズにおける温度が高くなると、溶融性、清澄性が低下して、ガラス基板の製造コストが高騰する。

[0030] 本発明のガラス基板において、500℃における推定粘度 $\text{Log } \eta_{500}$ は26.0以上であり、好ましくは28.0以上、28.5以上、29.0以上、特に29.5～35である。500℃における推定粘度 $\text{Log } \eta_{500}$ が低過

ざると、ガラス基板の耐熱性が低下して、ガラス基板の熱収縮率が上昇する。

[0031] 本発明者の調査によると、 $A \text{ 値} = \log \eta_{500} - [\beta - \text{OH 値}] \times (\text{B}_2\text{O}_3 \text{ の含有量})$ が熱収縮率の実測値と高い相関を示し、 A 値が大きいと、熱収縮率が小さくなることを見出した。図 1 は、 A 値と熱収縮率の関係を示すデータである。本発明のガラス基板において、 A 値は、好ましくは 25.0 以上、27.0 以上、28.0 以上、29.0 以上、特に 30.0 ~ 40.0 である。 A 値が小さ過ぎると、ガラス基板の耐熱性が低下して、ガラス基板の熱収縮率が上昇し易くなる。

[0032] 数式 3 から分かるように、ガラス中に少量存在する水分は、ガラスの緩和挙動に影響を与える。緩和には、粘度に支配される遅い緩和とは別の速い緩和があり、熱収縮率が低くなると、速い緩和の割合が増えてくる。この速い緩和は、ガラス中の水分量が多くなると生じ易くなる。よって、ガラス中の水分量が少ない程、速い緩和が生じ難くなり、本発明のガラス基板のように熱収縮率が低いガラス領域では、熱収縮率の低減効果が相対的に高くなる。よって、 $\beta - \text{OH 値}$ は、好ましくは 0.20 / mm 以下、0.15 / mm 以下、0.12 / mm 以下、0.11 / mm 以下、0.10 / mm 以下、0.09 / mm 以下、0.07 以下、特に 0.01 ~ 0.05 / mm である。

[0033] $\beta - \text{OH 値}$ 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。

[0034] 数式 3 から分かるように、ガラス組成中の B_2O_3 の含有量が少ない程、熱収縮率が低くなる。これは、 B_2O_3 の含有量が少ない程、ガラス中の水分量が低い状態を維持し易いためである。具体的には、 B_2O_3 、特にガラス中に 3 配位のホウ素が多く含まれると、水分の溶解度が高くなって、ガラス中の

水分量が低い状態を維持し難くなる。よって、本発明のガラス基板において、ガラス組成中の B_2O_3 の含有量は、好ましくは2質量%以下、1.5質量%以下、1質量%以下、1.0質量%未満、特に0.1~0.9質量%である。

[0035] 本発明のガラス基板は、ガラス組成として、質量%で、 SiO_2 55~65%、 Al_2O_3 16~22%、 B_2O_3 0~1%、 $Li_2O+Na_2O+K_2O$ 0~0.1%未満、 MgO 1~6%、 CaO 2~8%、 SrO 0~2%、 BaO 4~13%、 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。上記のように各成分の含有量を限定した理由を以下に示す。なお、各成分の含有量の説明において、%表示は質量%を表す。

[0036] SiO_2 の好適な下限範囲は55%以上、56%以上、57%以上、58%以上、特に59%以上であり、好適な上限範囲は好ましくは65%以下、64%以下、63%以下、特に62%以下である。 SiO_2 の含有量が少な過ぎると、 Al_2O_3 を含む失透結晶が発生し易くなると共に、歪点が低下し易くなる。一方、 SiO_2 の含有量が多過ぎると、高温粘度が高くなって、熔融性が低下し易くなり、またクリストバライト等の失透結晶が析出して、液相温度が高くなり易い。

[0037] Al_2O_3 の好適な下限範囲は16%以上、17%以上、18%以上、特に18.5%以上であり、好適な上限範囲は22%以下、21%以下、特に20%以下である。 Al_2O_3 の含有量が少な過ぎると、歪点が低下し易くなり、またガラスが分相し易くなる。一方、 Al_2O_3 の含有量が多過ぎると、ムライトやアノーサイト等の失透結晶が析出して、液相温度が高くなり易い。

[0038] B_2O_3 の好適な含有量については、既述の通りである。

[0039] Li_2O 、 Na_2O 及び K_2O は、上記のように、半導体膜の特性を劣化させる成分である。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1.0%未満、0.50%未満、0.20%未満、0.10%未満、0.08%未満、特に0.06%未満である。一方、 Li_2O 、 Na

Li_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%以上、0.02%以上、0.03%以上、0.04%以上、特に0.05%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。

[0040] MgO は、高温粘性を下げて、熔融性を高める成分である。 MgO の含有量は、好ましくは1~6%、2~5.5%、2.5~5.5%、特に3~5%である。 MgO の含有量が少な過ぎると、上記効果を享受し難くなる。一方、 MgO の含有量が多過ぎると、歪点が低下し易くなる。

[0041] CaO は、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。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。 CaO の含有量は、好ましくは2~8%、3~8%、4~9%、4.5~8%、特に5~7%である。 CaO の含有量が少な過ぎると、上記効果を享受し難くなる。一方、 CaO の含有量が多過ぎると、熱膨張係数が高くなり過ぎると共に、ガラスが失透し易くなる。

[0042] SrO は、耐失透性を高める成分であり、また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。 SrO の含有量は、好ましくは0~2%、0~1.5%、0.1~1.5%、0.2~1%、特に0.3~1.0%未満である。 SrO の含有量が少な過ぎると、分相を抑制する効果や耐失透性を高める効果を享受し難くなる。一方、 SrO の含有量が多過ぎると、ガラス組成の成分バランスが崩れて、ストロンチウムシリケート系の失透結晶が析出し易くなる。

[0043] BaO は、アルカリ土類金属酸化物の中では、耐失透性を顕著に高める成分である。 BaO の含有量は、好ましくは4~13%、5~12%、6~11%、特に7~10%である。 BaO の含有量が少な過ぎると、液相温度が高くなり、耐失透性が低下し易くなる。一方、 BaO の含有量が多過ぎると

、ガラス組成の成分バランスが崩れて、BaOを含む失透結晶が析出し易くなる。

[0044] RO (MgO、CaO、SrO及びBaOの含量) は、好ましくは10～22%、13～21%、14～20%、特に15～20%である。ROの含有量が少な過ぎると、熔融性が低下し易くなる。一方、ROの含有量が多過ぎると、ガラス組成の成分バランスが崩れて、耐失透性が低下し易くなる。

[0045] 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熔融する場合に、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。

[0046] 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。

[0047] ZnOは、熔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。

[0048] 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。

[0049] TiO₂は、高温粘性を下げて、熔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。

[0050] Fe₂O₃は、ガラス原料由来の不純物として不可避免的に混入する成分である。また、Fe₂O₃は、清澄剤としての役割や熔融ガラスの電気抵抗率を低下させる役割を期待して、積極的に添加される場合もある（例えば、0.003%以上、特に0.005%以上）。一方、紫外域での透過率を高める観点からは、Fe₂O₃の含有量を可及的に低減することが好ましい。なお、紫

外域での透過率を高めると、ディスプレイの工程で紫外域のレーザーを使用する際の照射効率を上げることができる。よって、 Fe_2O_3 の含有量は、好ましくは0.020%以下、0.015%以下、0.010%以下、特に0.010%未満である。

[0051] Y_2O_3 、 Nb_2O_5 、 La_2O_3 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、 Y_2O_3 、 Nb_2O_5 、 La_2O_3 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。

[0052] 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 の好適な上限含有量は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。

[0053] SO_3 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 の好適な上限含有量は0.05%以下、0.01%以下、0.005%以下、特に0.001%以下である。

[0054] 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。

[0055] 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、

A l、S i等の金属粉末を含量で例えば1%まで添加してもよい。

[0056] 本発明のガラス基板は、以下の特性を有することが好ましい。

[0057] 歪点は、好ましくは700℃以上、720℃以上、730℃以上、740℃以上、750℃以上、特に760～840℃である。このようにすれば、LTPS・TFTや酸化物TFTの製造工程において、ガラス基板の熱収縮を抑制し易くなる。

[0058] 液相温度は、好ましくは1300℃以下、1280℃以下、1260℃以下、1250℃以下、特に900～1230℃である。このようにすれば、成形時に失透結晶が発生する事態を防止し易くなる。更にオーバーフローダウンドロー法でガラス基板を成形し易くなるため、ガラス基板の表面品位を高めることが可能になる。なお、液相温度は、耐失透性の指標であり、液相温度が低い程、耐失透性に優れる。

[0059] 液相温度における粘度は、好ましくは $10^{4.8}$ ポアズ以上、 $10^{5.0}$ ポアズ以上、 $10^{5.3}$ ポアズ以上、特に $10^{5.5} \sim 10^{7.0}$ ポアズである。このようにすれば、成形時に失透結晶が発生する事態を防止し易くなる。更にオーバーフローダウンドロー法でガラス基板を成形し易くなるため、ガラス基板の表面品位を高めることが可能になる。なお、「液相温度における粘度」は、白金球引き上げ法で測定可能である。

[0060] 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21ppm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、高精細パネルの製造歩留まりが低下し易くなる。

[0061] 本発明のガラス基板において、板厚は、好ましくは0.05～0.7mm、0.1～0.5mm、特に0.2～0.4mmである。板厚が小さい程、ディスプレイの軽量化、薄型化を図り易くなる。なお、板厚が小さいと、成形速度（板引き速度）を高める必要性が高くなり、その場合、ガラス基板の熱収縮率が上昇し易くなるが、本発明では、耐熱性が高いため、成形速度（板引き速度）が高くても、そのような事態を有効に抑制することができる。

[0062] 本発明のガラス基板は、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、ガラス基板の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基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、薄いガラス基板を作成し易いという利点も有している。

[0063] ガラス基板の製造工程は、一般的に、調合工程、溶融工程、清澄工程、供給工程、攪拌工程、成形工程を含む。調合工程は、ガラス原料を調合して、ガラスバッチを作製する工程である。溶融工程は、ガラスバッチを溶融し、溶融ガラスを得る工程である。清澄工程は、溶融工程で得られた溶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、各工程間に溶融ガラスを移送する工程である。攪拌工程は、溶融ガラスを攪拌し、均質化する工程である。成形工程は、溶融ガラスを板状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、例えば溶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。

[0064] 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溶融されている。バーナーは、通常、溶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の混合ガスを燃焼することにより得ることができる。

[0065] しかし、バーナーの燃焼加熱では、溶融ガラス中に多くの水分が混入するため、ガラス基板の β -OH値が上昇し易くなる。そこで、本発明のガラス基板を工業的に製造する方法としては、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、溶融窯の壁面に設置された加熱電極の通電加熱により、溶融窯の底面から溶融窯上面に向かって、溶融ガラスの温度が低下するため、溶融窯内の溶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。

[0066] 本発明のガラス基板を工業的に製造する方法としては、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、熔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、熔融ガラスの 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熔融することを指すが、例えば、熔融窯の立ち上げ時にバーナーの燃焼加熱を行う場合、熔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。

[0067] 加熱電極による通電加熱は、熔融窯内の熔融ガラスに接触するように、熔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、耐熱性と熔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、熔融窯内への設置の自由度が高いため、好ましい。

[0068] 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、熔融ガラスだけでなく、熔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、熔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 、 Fe_2O_3 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

[0069] 以下、実施例に基づいて、本発明を説明する。但し、以下の実施例は、単なる例示である。本発明は、以下の実施例に何ら限定されない。

[0070] 表2は、本発明の実施例（試料No. 1～6）と比較例（試料No. 7～9）を示している。

[0071] [表2]

		No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9
ガラス組成 [wt%]	SiO ₂	58.8	61.2	61.2	61.1	61.1	61.0	63.9	58.8	58.6
	Al ₂ O ₃	19.3	18.1	18.1	18.2	18.3	18.6	17.0	19.3	19.4
	B ₂ O ₃	6.6	1.5	1.1	0.8	0.7	0.7	0.4	6.6	6.6
	MgO	2.5	3.2	3.2	3.3	3.3	3.2	1.8	2.5	2.5
	CaO	6.3	5.2	5.2	5.2	5.2	5.1	5.9	6.2	6.3
	SrO	0.5	0.9	0.8	0.7	0.6	0.6	0.8	0.5	0.5
	BaO	5.7	9.7	10.0	10.4	10.4	10.4	10.0	5.8	5.7
	ZnO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	SnO ₂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
log η at 500°C[ポアズ]		26.1	28.6	29.1	29.4	29.8	30.2	27.8	24.3	24.7
A値:[η 500]-[β -OH*B ₂ O ₃]		25.2	28.4	28.9	29.3	29.7	30.2	27.6	21.7	22.4
熱収縮率[ppm]		20.3	15.7	14.1	13.1	12.7	11.3	15.6	27.0	25.3
β -OH[/mm]		0.134	0.122	0.125	0.121	0.097	0.049	0.397	0.389	0.349
Ps[°C]		700	736	740	743	746	751	740	686	689
Ta[°C]		755	795	798	801	804	809	801	743	746
Ts[°C]		984	1030	1033	1035	1036	1042	1053	978	979
10 ^{4.0} ポアズ[°C]		1294	1347	1349	1351	1352	1362	1396	1285	1285
10 ^{3.0} ポアズ[°C]		1447	1509	1510	1512	1513	1526	1568	1440	1440
10 ^{2.5} ポアズ[°C]		1548	1609	1611	1613	1614	1633	1679	1540	1540
TL[°C]		1123	未	未	未	未	1218	1225	未	1123
Log η TL[ポアズ]		5.6	未	未	未	未	5.3	5.5	未	5.6

[0072] 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°Cで溶融して、溶融ガラスを得た。なお、試料No. 1～6については、溶融炉の運転開始時のみバーナーを使用し、溶融ガラスの生成後にバーナーを停止した。試料No. 7～9については、酸素バーナーの燃焼炎による加熱と加熱電極による通電加熱を併用して溶融した。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。得られたガラス基板について、 β -OH値、熱収縮率、500°Cにおける推定粘度Log η_{500} 、歪点Ps、徐冷点Ta、軟化点T

s、 $10^{4.0}$ 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 、液相温度における粘度 $\log \eta_{TL}$ 及びA値を評価した。

[0073] 500°C における推定粘度 $\log \eta_{500}$ は、上記数式1により算出した値である。

[0074] A値は、上記数式2から算出した値である。

[0075] 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。

[0076] $\beta\text{-OH}$ 値は、FT-IRを用いて上記数式3により算出した値である。

[0077] 歪点 P_s 、徐冷点 T_a 、軟化点 T_s は、ASTM C336、ASTM C338の方法に基づいて測定した値である。

[0078] 高温粘度 $10^{4.0}$ ポアズ、 $10^{3.0}$ ポアズ、 $10^{2.5}$ ポアズにおける温度は、白金球引き上げ法で測定した値である。

[0079] 液相温度 T_L 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した値である。また、液相温度における粘度 $\log \eta_{TL}$ は、白金球引き上げ法で測定した値である。

[0080] 表2から明らかなように、試料No. 1～6は、 500°C における推定粘度 $\log \eta_{500}$ が高く、且つ高温粘度 $10^{2.5}$ ポアズにおける温度が低いため、熱収縮率が小さく、且つ生産性が高かった。一方、試料No. 7は、高温粘度 $10^{2.5}$ ポアズにおける温度が高いため、生産性が低かった。試料No.

8、9は、500℃における推定粘度 $\log \eta_{500}$ が低いため、熱収縮率が大きかった。

産業上の利用可能性

[0081] 本発明のガラス基板は、液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイ等のフラットパネルディスプレイ用基板以外にも、電荷結合素子（CCD）、等倍近接型固体撮像素子（CIS）等のイメージセンサー用カバーガラス、太陽電池用基板及びカバーガラス、有機EL照明用基板等に好適である。

請求の範囲

[請求項1] 高温粘度 $10^{2.5}$ ポアズにおける温度が 1670°C 以下であり、下記式で算出される 500°C における推定粘度 $\text{Log } \eta_{500}$ が 26.0 以上であることを特徴とするガラス基板。

$$\text{Log } \eta_{500} = 0.167 \times P_s - 0.015 \times T_a - 0.062 \times T_s - 18.5$$

P_s : 歪点 ($^{\circ}\text{C}$)

T_a : 徐冷点 ($^{\circ}\text{C}$)

T_s : 軟化点 ($^{\circ}\text{C}$)

[請求項2] 下記式で算出される A 値が 25.0 以上であることを特徴とする請求項1に記載のガラス基板。

$$A \text{ 値} = \text{Log } \eta_{500} - [\beta\text{-OH 値 (mm}^{-1}\text{)}] \times [\text{B}_2\text{O}_3 \text{ (質量\%)}]$$

[請求項3] $\beta\text{-OH 値}$ が $0.20 / \text{mm}$ 以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載のガラス基板。

[請求項4] $\beta\text{-OH 値}$ が $0.15 / \text{mm}$ 以下であることを特徴とする請求項1～3の何れかに記載のガラス基板。

[請求項5] B_2O_3 の含有量が 2.0 質量%未満であることを特徴とする請求項1～4に記載のガラス基板。

[請求項6] ガラス組成として、質量%で、 SiO_2 $55 \sim 65\%$ 、 Al_2O_3 $16 \sim 22\%$ 、 B_2O_3 $0 \sim 1\%$ 、 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ $0 \sim 0.1\%$ 未満、 MgO $1 \sim 6\%$ 、 CaO $2 \sim 8\%$ 、 SrO $0 \sim 2\%$ 、 BaO $4 \sim 13\%$ 、 As_2O_3 $0 \sim 0.010\%$ 未満、 Sb_2O_3 $0 \sim 0.010\%$ 未満を含有することを特徴とする請求項1～5の何れかに記載のガラス基板。

[請求項7] ガラス組成中の Fe_2O_3 の含有量が 0.010 質量%以下であることを特徴とする請求項1～6の何れかに記載のガラス基板。

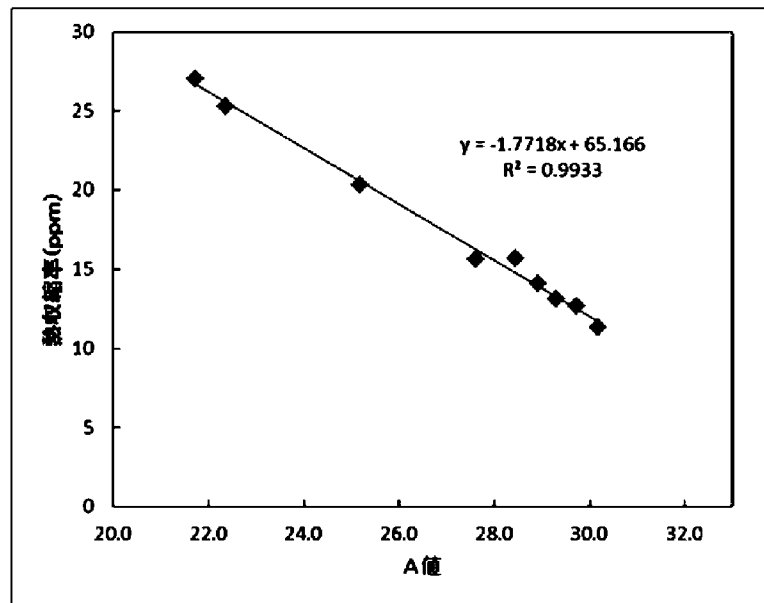
[請求項8] 液相温度が 1300°C 以下であることを特徴とする請求項1～7の

何れかに記載のガラス基板。

[請求項9] 板厚中央部に成形合流面を有することを特徴とする請求項 1 ～ 8 の何れかに記載のガラス基板。

[請求項10] 有機 E L デバイスの基板に用いることを特徴とする請求項 1 ～ 9 の何れかに記載のガラス基板。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/015429

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C03C3/087 (2006.01) i, C03B17/06 (2006.01) i,
C03C3/091 (2006.01) i, H01L51/50 (2006.01) i,
H05B33/02 (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)

Intel. C03C3/087, C03B17/06, C03C3/091, H01L51/50, H05B33/02

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2016-113361 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) 23 June 2016, paragraphs [0054], [0056], [0059]- [0070] (Family: none)	1-10
X	WO 2015/056645 A1 (NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) 23 April 2015, paragraphs [0046]-[0054], [0057]-[0068] & JP 2015-78092 A & CN 105452182 A & KR 10-2016-0071356 A	1-10
P, X P, A	WO 2017/122576 A1 (NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) 20 July 2017, paragraphs [0053]-[0058], [0068], no. 22 of table 1 (Family: none)	1-9 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
25 May 2018 (25.05.2018)

Date of mailing of the international search report
05 June 2018 (05.06.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C03C3/087(2006.01)i, C03B17/06(2006.01)i, C03C3/091(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/02(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（I P C））

Int.Cl. C03C3/087, C03B17/06, C03C3/091, H01L51/50, H05B33/02

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 8 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）

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 2016-113361 A（日本電気硝子株式会社）2016.06.23, 段落[0054], [0056], [0059]-[0070]（ファミリーなし）	1-10
X	WO 2015/056645 A1（日本電気硝子株式会社）2015.04.23, 段落[0046]-[0054], [0057]-[0068] & JP 2015-78092 A & CN 105452182 A & KR 10-2016-0071356 A	1-10
P, X P, A	WO 2017/122576 A1（日本電気硝子株式会社）2017.07.20, 段落[0053]-[0058], [0068][表1]の「No.22」（ファミリーなし）	1-9 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

2 5 . 0 5 . 2 0 1 8

国際調査報告の発送日

0 5 . 0 6 . 2 0 1 8

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

田中 永一

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 5

4 T

9 5 3 9