



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I673246 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：107139024

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 12 月 28 日

(51)Int. Cl. : C03C3/087 (2006.01)

C03C3/091 (2006.01)

G02F1/1333 (2006.01)

(30)優先權：2011/12/28 日本

2011-288651

2012/08/28 日本

2012-187879

(71)申請人：日商安瀚視特股份有限公司(日本) AVANSTRATE INC. (JP)

日本

(72)發明人：小山昭浩 KOYAMA,AKIHIRO (JP)；阿美諭 AMI,SATOSHI (JP)；市川學

ICHIKAWA,MANABU (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

JP 9-156953A

審查人員：林峯州

申請專利範圍項數：3 項 圖式數：0 共 34 頁

(54)名稱

平面面板顯示器用玻璃基板及其製造方法

(57)摘要

本發明提供一種可兼顧低熱收縮率及失透之抑制之平面面板顯示器用玻璃基板及平面面板顯示器。本發明之平面面板顯示器用玻璃基板以莫耳%表示含有：55~80%之 SiO_2 、8~20%之 Al_2O_3 、0~8%之 B_2O_3 、超過0~15%之 MgO 、0~20%之 CaO 、0~15%之 SrO 、0~10%之 BaO ；且 $\text{SiO}_2+2\times\text{Al}_2\text{O}_3$ 為100%以下；莫耳比 $\text{B}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 為0~0.12；莫耳比 MgO/RO 為0.15~0.9之範圍；失透溫度未達 1280°C ；自常溫以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升溫並以 550°C 保持2小時，其後，以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 降溫至常溫後之由下述式所示之熱收縮率為3 ppm以上且未達75 ppm。熱收縮率(ppm) $=\{\text{熱處理前後之玻璃之收縮量}/\text{熱處理前之玻璃之長度}\}\times 10^6$

【發明說明書】

【中文發明名稱】

平面面板顯示器用玻璃基板及其製造方法

【技術領域】

本發明係關於一種平面面板顯示器用玻璃基板及其製造方法。尤其，本發明係關於一種低溫多晶矽薄膜電晶體(以下記作LTPS-TFT(Low-Temperature-Polycrystalline-Silicon Thin-Film-Transistor))平面面板顯示器用玻璃基板之平面面板顯示器用玻璃基板。又，本發明係關於一種氧化物半導體薄膜電晶體(以下記作OS-TFT(Oxide-Semiconductor Thin-Film-Transistor))平面面板顯示器用玻璃基板之平面面板顯示器用玻璃基板。進而詳細而言，本發明係關於一種上述平面面板顯示器為液晶顯示器之平面面板顯示器用玻璃基板。或者係關於一種上述平面面板顯示器為有機EL(electroluminescent，電致發光)顯示器之平面面板顯示器用玻璃基板。

【先前技術】

就行動裝置等所搭載之顯示器而言，出於可減少電力消耗等原因，期望將LTPS應用於薄膜電晶體(TFT)之製造，但於LTPS-TFT之製造中，必需以400~600℃之相對高溫進行熱處理。另一方面，近年來，對小型行動裝置之顯示器越來越要求高精細化。因此，引起像素之間距偏差之製造顯示器面板時產生的玻璃基板之熱收縮成為問題。又，即便於形成有OS-TFT之玻璃基板中，熱收縮之抑制亦同樣成為課題。

玻璃基板之熱收縮率一般可藉由提高玻璃之應變點或者降低熱膨脹係數而降低。

作為揭示著眼於熱收縮率之玻璃基板之文獻，有專利文獻1~2。專利文獻1~2均揭示關於液晶顯示器用玻璃基板之發明。

[專利文獻1]日本專利特開2004-315354號公報

[專利文獻2]日本專利特開2007-302550號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

專利文獻1中所記載之玻璃基板之應變點較高，但存在失透溫度較高，容易產生失透之問題。例如，專利文獻1中所記載之玻璃基板存在如下問題：若使用可省略玻璃基板表面之研磨步驟等而提昇生產性之溢流下拉法等成形方法，則失透問題變顯著。又，專利文獻2中所記載之玻璃基板之應變點並不足夠高，故而若欲使熱收縮率降低，則必需使成形後之平板狀玻璃於成為 T_g 附近之溫度範圍內之冷卻速度極慢。因此，專利文獻2中所記載之玻璃基板存在難以一面保持生產性一面降低熱收縮率之問題。

因此，本發明之目的在於提供一種可兼顧低熱收縮率及失透之抑制之玻璃基板。尤其，本發明之目的在於提供一種適於使用LTPS-TFT之平面面板顯示器之平面面板顯示器用玻璃基板及其製造方法。進而，目的在於提供一種即便於使用OS-TFT之平面面板顯示器中亦適用之可兼顧低熱收縮率及失透之抑制的平面面板顯示器用玻璃基板及其製造方法。

[解決問題之技術手段]

本發明者等人藉由對玻璃組成進行研究，發現可提供一種可兼顧低熱收縮率及失透之抑制之適於使用LTPS-TFT之平面面板顯示器之平面面板顯示器用玻璃基板，從而完成了本發明。進而，亦發現上述玻璃基板係亦可用作OS-TFT用之可兼顧低熱收縮率及失透之抑制者，從而完成了本

發明。

本發明係如下所述。

[1]

一種平面面板顯示器用玻璃基板，其以莫耳%表示含有：

55~80%之 SiO_2 、

8~20%之 Al_2O_3 、

0~8%之 B_2O_3 、

超過0%~15%之 MgO 、

0~20%之 CaO 、

0~15%之 SrO 、

0~10%之 BaO ；且

$\text{SiO}_2 + 2 \times \text{Al}_2\text{O}_3$ 為100%以下；

莫耳比 $\text{B}_2\text{O}_3 / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ 為0~0.12；

莫耳比 MgO / RO (其中，RO為 MgO 、 CaO 、 SrO 及 BaO 之合計量) 為0.15~0.9之範圍；

失透溫度未達 1280°C ；

自常溫以 $10^\circ\text{C} / \text{min}$ 升溫並以 550°C 保持2小時，其後，以 $10^\circ\text{C} / \text{min}$ 降溫至常溫後之由下述式所示之熱收縮率為3 ppm以上且未達75 ppm。

熱收縮率(ppm) = { 熱處理前後之玻璃之收縮量 / 熱處理前之玻璃之長度 } $\times 10^6$

[2]

如[1]之玻璃基板，其以莫耳%表示含有：

63~72%之 SiO_2 、及

11~15%之 Al_2O_3 。

[3]

如[1]或[2]之玻璃基板，其中 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3/2$ 為45~64%之範圍。

[4]

如[1]至[3]中任一項之玻璃基板，其以莫耳%表示含有：

63~70%之 SiO_2 、

12~15%之 Al_2O_3 、

1.5~7%之 B_2O_3 、

3~11%之 MgO 、

5~11%之 CaO 、

0~4%之 SrO 、

0~4%之 BaO 。

[5]

如[1]至[4]中任一項之玻璃基板，其以莫耳%表示含有：

0~2%之 BaO 。

[6]

如[1]至[5]中任一項之玻璃基板，其含有 SnO_2 及 Fe_2O_3 ；且

以莫耳%表示，

SnO_2 為0.03~0.15%，

SnO_2 及 Fe_2O_3 之合計量為0.05~0.2%之範圍。

[7]

如[1]至[6]中任一項之玻璃基板，其中以莫耳%表示，

Li_2O 、 Na_2O 及 K_2O 之合計量為0.01~0.5 mol%。

[8]

如[1]至[7]中任一項之玻璃基板，其實質上不含 As_2O_3 及 Sb_2O_3 。

[9]

如[1]至[8]中任一項之玻璃基板，其於 $100\sim 300^\circ\text{C}$ 下之平均熱膨脹係數為 $28\times 10^{-7}^\circ\text{C}^{-1}$ 以上且未達 $50\times 10^{-7}^\circ\text{C}^{-1}$ 。

[10]

如[1]至[9]中任一項之玻璃基板，其係以溢流下拉法成形之玻璃基板。

[11]

一種平面面板顯示器，其係於玻璃基板表面形成有由LTPS或氧化物半導體形成之薄膜電晶體者，且上述玻璃基板為如[1]至[10]中任一項之玻璃基板。

[12]

如[11]之平面面板顯示器，其中平面面板顯示器為液晶顯示器或有機EL顯示器。

[13]

一種平面面板顯示器用玻璃基板之製造方法，其製造如[1]至[10]中任一項之平面面板顯示器用玻璃基板，且該製造方法包括以下步驟：

熔解步驟，其將調合成特定組成之玻璃原料熔解；

成形步驟，其將上述熔解步驟中熔解而成之熔融玻璃成形為平板狀玻璃；及

緩冷卻步驟，其係對上述平板狀玻璃進行緩冷卻之步驟，且係以降低上述平板狀玻璃之熱收縮率之方式控制上述平板狀玻璃之冷卻條件。

[14]

如[13]之製造方法，其中上述熔解步驟至少使用直接通電加熱而熔解玻璃原料。

[15]

如[13]或[14]之製造方法，其中上述熔解步驟係於至少含有高氧化鋯系耐火物而構成之熔解槽中熔解玻璃原料。

[16]

如[13]至[15]中任一項之製造方法，其中上述緩冷卻步驟係平板狀玻璃於 T_g 至 $T_g-100^\circ\text{C}$ 之溫度範圍內，以平板狀玻璃之冷卻速度達到 $30\sim 300^\circ\text{C}/\text{min}$ 之方式進行緩冷卻。

[17]

一種平面面板顯示器用玻璃基板，其含有：

55~80%之 SiO_2 、

8~20%之 Al_2O_3 、

0~5%之 B_2O_3 、

超過0%~15%之 MgO 、

0~20%之 CaO 、

0~15%之 SrO 、

0~2%之 BaO ；且

$\text{SiO}_2+2\times\text{Al}_2\text{O}_3$ 為100%以下；

莫耳比 $\text{B}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 為0~0.12；

莫耳比 MgO/RO (其中， RO 為 MgO 、 CaO 、 SrO 及 BaO 之合計量)為0.15~0.9之範圍；

自常溫以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升溫並以 550°C 保持2小時，其後，以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降溫至常溫後之由下述式所示之熱收縮率未達60 ppm。

熱收縮率(ppm)={熱處理前後之玻璃之收縮量/熱處理前之玻璃之長度} $\times 10^6$

[發明之效果]

根據本發明，可提供一種能夠兼顧低熱收縮率及失透之抑制之平面面板顯示器用玻璃基板。尤其，可提供一種適於使用LTPS-TFT或OS-TFT之平面面板顯示器的平面面板顯示器用玻璃基板。

【實施方式】

本發明之平面面板顯示器用玻璃基板以莫耳%表示含有：

55~80%之 SiO_2 、

8~20%之 Al_2O_3 、

0~8%之 B_2O_3 、

超過0%~15%之 MgO 、

0~20%之 CaO 、

0~15%之 SrO 、

0~10%之 BaO ；且

$\text{SiO}_2+2\times\text{Al}_2\text{O}_3$ 為100%以下；

莫耳比 $\text{B}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 為0~0.12；

莫耳比 MgO/RO (其中，RO為 MgO 、 CaO 、 SrO 及 BaO 之合計量)為0.15~0.9之範圍；

失透溫度未達 1280°C ；

自常溫以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升溫並以 550°C 保持2小時，其後，以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降

溫至常溫後之由下述式所示之熱收縮率為3 ppm以上且未達75 ppm。

熱收縮率(ppm)={熱處理前後之玻璃之收縮量/熱處理前之玻璃之長度} $\times 10^6$

以下，對本發明之平面面板顯示器用玻璃基板進行說明。

SiO₂係玻璃之骨架成分，因此為必需成分。若含量減少，則會有耐酸性降低，應變點降低，且熱膨脹係數增加之傾向。又，若SiO₂含量過少，則難以使玻璃基板低密度化。另一方面，若SiO₂含量過多，則會有熔融黏性顯著提高而難以溶解之傾向。若SiO₂含量過多，亦會有耐失透性降低之傾向。SiO₂之含量設為55~80 mol%之範圍。SiO₂之含量較佳為60~75 mol%，更佳為62~73 mol%，進而較佳為63~72 mol%，進一步較佳為63~70 mol%，更進一步較佳為65~70 mol%，進而進一步較佳為65~69 mol%，再進一步較佳為65~68 mol%之範圍。

Al₂O₃係抑制分相且提高應變點之必需成分。若Al₂O₃含量過少，則玻璃變得容易分相。又，若Al₂O₃含量過少，則應變點降低。進而，若Al₂O₃含量過少，則會有楊氏模數亦降低，取決於酸之蝕刻速率亦降低之傾向。若Al₂O₃含量過多，則會有玻璃之失透溫度上升而耐失透性降低，故而成形性惡化之傾向。就上述觀點而言，Al₂O₃之含量為8~20 mol%之範圍。Al₂O₃之含量較佳為8~18 mol%，更佳為9~17 mol%，進而較佳為11~15 mol%，進一步較佳為12~15 mol%，更進一步較佳為12~14 mol%之範圍。

B₂O₃係降低玻璃之高溫黏性並改善熔融性之成分。即，由於降低熔融溫度附近之黏性，故而可改善溶解性。又，B₂O₃亦為降低失透溫度之成分。若B₂O₃含量較少，則會有溶解性降低，耐失透性降低之傾向。若

B_2O_3 含量過多，則應變點降低，耐熱性降低。又，若 B_2O_3 含量過多，則楊氏模數降低。又，藉由玻璃成形時之 B_2O_3 之揮發，而容易產生失透。尤其，應變點較高之玻璃存在成形溫度增高之傾向，故而會促進上述揮發，失透之產生成為顯著之問題。又，藉由玻璃熔解時之 B_2O_3 之揮發，玻璃之不均質變得顯著，容易產生條紋。就上述觀點而言， B_2O_3 含量為0~8 mol%，較佳為0~5 mol%之範圍。 B_2O_3 含量較佳為0.1~5 mol%，更佳為1.5~5 mol%，進而較佳為1.5~4.5 mol%之範圍。另一方面，於重視耐失透性之情形時， B_2O_3 含量較佳為0~7 mol%，更佳為0.1~7 mol%，進而較佳為1~7 mol%，進一步較佳為1.5~7 mol%，更進一步較佳為1.5~6.5 mol%，進而進一步較佳為2~6 mol%之範圍。 B_2O_3 含量係考慮熔解性及耐失透性之兩者而適當決定。若考慮熔解性及耐失透性之兩者，則 B_2O_3 含量較佳為1~5 mol%，更佳為1.5~5 mol%，進而較佳為1.5~4.5 mol%之範圍。

MgO 係提昇熔解性之必需成分。又，其係鹼土金屬中不易使密度增加之成分，故而若相對增加其含量，則容易實現低密度化。藉由含有 MgO 可提昇熔解性。但若 MgO 之含量過多，則玻璃之失透溫度急遽上升，故而尤其於成形步驟中容易失透。又，若 MgO 含量過多，則會有耐酸性降低之傾向。就上述觀點而言， MgO 含量為超過0 mol%~15 mol%，較佳為1.5~15 mol%，更佳為2~15 mol%，進而較佳為2~12 mol%，進一步較佳為3~11 mol%，更進一步較佳為4~10 mol%，進而進一步較佳為5~9 mol%之範圍。

CaO 係對不會急遽提高玻璃之失透溫度而提昇玻璃之熔解性有效之成分。又，其係鹼土金屬中不易使密度增加之成分，故而若相對增加其含

量，則容易實現低密度化。若含量過少，則會有出現耐失透性降低之傾向。若CaO含量過多，則會有熱膨脹係數增加，且密度上升之傾向。就上述觀點而言，CaO含量為0~20 mol%，較佳為3~15 mol%，更佳為4~13 mol%，進而較佳為5~11 mol%，進一步較佳為7~11 mol%之範圍。

SrO係可降低玻璃之失透溫度之成分。SrO並非必需，但若含有SrO，則耐失透性及熔解性提昇。然而，若SrO含量過多，則密度會上升。就上述觀點而言，SrO含量為0~15 mol%，較佳為0~10 mol%，更佳為0~7 mol%，進而較佳為0~4 mol%，進一步較佳為0~2 mol%，更進一步較佳為0~1.5 mol%，進而進一步較佳為0~1 mol%之範圍。於欲降低玻璃之密度之情形時，較佳為實質上不含SrO。

BaO係可降低玻璃之失透溫度之成分。其並非必需成分，但若含有BaO，則耐失透性及熔解性提昇。然而，若BaO之含量過多，則密度會上升。又，就環境負荷之觀點、及存在熱膨脹係數增大之傾向之情況而言，BaO含量為0~10 mol%，較佳為0~4 mol%，更佳為0~3 mol%，進而較佳為0~2.5 mol%，進一步較佳為0~2 mol%，更進一步較佳為0~1 mol%，進而進一步較佳為0~0.5 mol%，再進一步較佳為實質上不含BaO。

Li₂O及Na₂O係有自玻璃基板溶出而使TFT特性劣化，或者增大玻璃之熱膨脹係數而於熱處理時損壞基板之虞的成分。較佳為實質上均不含Li₂O及Na₂O。

K₂O係提高玻璃之鹼性度，促進澄清性之成分。又，其係提昇熔解性，降低熔融玻璃之比電阻之成分。其並非必需成分，但若含有K₂O，則熔融玻璃之比電阻降低，而可防止電流於構成熔解槽之耐火物中流通，可抑制熔解槽被侵蝕。又，於構成熔解槽之耐火物含有氧化鋯之情形時，可

抑制熔解槽被侵蝕而導致氧化鋯自熔解槽溶出至玻璃，故而亦可抑制由氧化鋯引起之失透。又，由於使熔解溫度附近之玻璃黏性降低，故而熔解性及澄清性提昇。另一方面，若 K_2O 含量過多，則會有自玻璃基板溶出而使TFT特性劣化之虞。又，會有熱膨脹係數亦增大之傾向。就上述觀點而言， K_2O 含量較佳為0~0.8 mol%，更佳為0.01~0.5 mol%，進而較佳為0.1~0.3 mol%之範圍。

ZrO_2 及 TiO_2 係提高玻璃之化學耐久性及應變點之成分。 ZrO_2 及 TiO_2 並非必需成分，但藉由含有 ZrO_2 及 TiO_2 可實現應變點之上升及耐酸性提昇。然而，若 ZrO_2 量及 TiO_2 量過多，則失透溫度明顯上升，故而有耐失透性及成形性降低之情況。尤其， ZrO_2 之熔點較高而難熔，故而會引起原料之一部分堆積於熔解爐之底部等問題。若該等未熔解之成分混入至玻璃生坯中，則會作為內含物而引起玻璃之品質惡化。又， TiO_2 係使玻璃著色之成分，故而對於顯示器用基板而言欠佳。就上述觀點而言，於本發明之玻璃基板中， ZrO_2 及 TiO_2 之含有率分別較佳為0~5 mol%，更佳為0~3 mol%，進而較佳為0~2 mol%，進一步較佳為0~1 mol%。進而進一步較佳為本發明之玻璃基板中實質上不含 ZrO_2 及 TiO_2 。

ZnO 係提昇耐BHF(Buffered Hydrofluoric acid，緩衝氫氟酸)性或熔解性之成分。但其並非必需成分。若 ZnO 含量過多，則會有失透溫度上升，應變點降低，且密度上升之傾向。就上述觀點而言， ZnO 含量較佳為0~5 mol%，更佳為0~3 mol%，進而較佳為0~2 mol%，進一步較佳為0~1 mol%之範圍。較佳為實質上不含 ZnO 。

P_2O_5 係降低高溫黏性，提昇熔解性之成分。但其並非必需成分。若 P_2O_5 含量過多，則藉由玻璃熔解時之 P_2O_5 之揮發，玻璃之不均質變得顯

著，容易產生條紋。又，耐酸性明顯惡化。又，容易產生乳白。就上述觀點而言， P_2O_5 含量較佳為0~3 mol%，更佳為0~1 mol%，進而較佳為0~0.5 mol%之範圍，尤佳為實質上不含 P_2O_5 。

本發明之玻璃基板可含有澄清劑。作為澄清劑，只要為對環境之負荷較小，玻璃之澄清性優異者，則無特別限制，例如可列舉選自Sn、Fe、Ce、Tb、Mo、Sb及W之金屬氧化物之群中之至少1種。作為澄清劑，較佳為 SnO_2 。澄清劑之含量若過少，則氣泡品質惡化，若含量過多，則會有成為失透或著色等之原因之情形。澄清劑之含量亦取決於澄清劑之種類或玻璃之組成。例如， SnO_2 、 Fe_2O_3 及 Sb_2O_3 之合計量較佳為0.05~0.20 mol%。

SnO_2 係即便為1600℃以上亦可獲得澄清效果之澄清劑，且係可使用於僅可微量含有鹼金屬氧化物之平面面板顯示器用玻璃基板(例如鹼金屬氧化物之合計量為0~0.8 mol%)之製造中的為數不多之澄清劑。然而， SnO_2 為容易產生失透之成分，故而就抑制失透之觀點而言，不宜大量地添加。

又，應變點較高之玻璃(例如應變點為670℃以上之玻璃)與應變點較低之玻璃(例如應變點未達670℃之玻璃)相比，存在失透溫度容易變高之傾向，故而會有為抑制失透，不得不使成形步驟中之熔融玻璃之溫度高於應變點較低之玻璃之情形。此處，就耐潛變性、耐熱性之觀點而言，溢流下拉法中所使用之成形體較佳為包含含有氧化鋯之耐火物而構成。於採用溢流下拉作為成形方法之情形時，若欲提高成形步驟中之熔融玻璃之溫度，則亦必需提高成形體之溫度。然而，若成形體之溫度變高，則會有氧化鋯自成形體溶出，容易產生該氧化鋯之失透之問題。又，尤其是就較多

地含有 SnO_2 之玻璃而言，會有因該氧化鋯而產生 SnO_2 之失透之虞。

進而，應變點較高之玻璃(例如應變點為 670°C 以上之玻璃)與應變點較低之玻璃(例如應變點未達 670°C 之玻璃)相比，存在熔解玻璃原料之溫度亦容易變高之傾向。此處，進行熔解步驟之熔解槽就耐侵蝕性之觀點而言較佳為包含含有氧化鋯之高氧化鋯系耐火物而構成。又，就能量效率之觀點而言，較佳為藉由電熔或電熔與其他加熱方法之組合而熔解玻璃原料。然而，於熔解如本發明所記載之具有高應變點，且僅可微量含有鹼金屬氧化物之玻璃之情形時，熔融玻璃之比電阻較大，故而容易產生電流於高氧化鋯系耐火物中流通，氧化鋯溶出至熔融玻璃中之問題。若氧化鋯溶出，則會有產生上述氧化鋯之失透及由氧化鋯引起之 SnO_2 之失透之虞。

即，就抑制由氧化鋯引起之 SnO_2 之失透之觀點而言，於本發明之玻璃基板中，超過 $0.2 \text{ mol}\%$ 而含有 SnO_2 之情況亦欠佳。就上述觀點而言， SnO_2 含量例如較佳為設為 $0.01\sim 0.2 \text{ mol}\%$ 之範圍，更佳為 $0.03\sim 0.15 \text{ mol}\%$ ，進而較佳為 $0.05\sim 0.12 \text{ mol}\%$ 之範圍。

Fe_2O_3 係除具有作為澄清劑之作用以外，亦降低熔融玻璃之比電阻之成分。於高溫黏性較高且具有難熔解性之玻璃中，較佳為為了降低熔融玻璃之比電阻而含有 Fe_2O_3 。然而，若 Fe_2O_3 含量過多，則玻璃著色，穿透率降低。因此， Fe_2O_3 含量為 $0\sim 0.1 \text{ mol}\%$ 之範圍，較佳為 $0\sim 0.05 \text{ mol}\%$ ，更佳為 $0.001\sim 0.05 \text{ mol}\%$ ，進而較佳為 $0.003\sim 0.05 \text{ mol}\%$ ，進一步較佳為 $0.005\sim 0.03 \text{ mol}\%$ 之範圍。

於本發明中，澄清劑較佳為組合使用 SnO_2 與 Fe_2O_3 。就失透之觀點而言，如上所述不宜較多地含有 SnO_2 。然而，為充分獲得澄清效果，需要含有特定值以上之澄清劑。因此，藉由併用 SnO_2 與 Fe_2O_3 ，可使 SnO_2 之含

量不會多至產生失透之程度，而獲得充分之澄清效果，製作氣泡較少之玻璃基板。 SnO_2 與 Fe_2O_3 之合計量較佳為0.05~0.2 mol%之範圍，更佳為0.08~0.2 mol%，進而較佳為0.1~0.18 mol%，進一步較佳為0.1~0.15 mol%之範圍。

SnO_2 之含量相對於 SnO_2 與 Fe_2O_3 之合計量之莫耳比($\text{SnO}_2/(\text{SnO}_2+\text{Fe}_2\text{O}_3)$)若過大則容易產生失透，若過小則會有無法獲得充分之澄清效果，玻璃著色之情況。因此，較佳為0.55~1之範圍，更佳為0.6~1，進而較佳為0.65~1，進一步較佳為0.65~0.95，更進一步較佳為0.65~0.9之範圍。

本發明之玻璃基板就環境負荷之問題而言較佳為實質上不含 As_2O_3 。本發明之玻璃基板就環境負荷之問題而言較佳為含有0~0.6 mol%之 Sb_2O_3 ，更佳為0~0.1 mol%，最佳為實質上不含 Sb_2O_3 。

根據環境上之原因，本發明之玻璃基板較佳為實質上不含 PbO 及 F 。

再者，於本說明書中，所謂「實質上不含」係指於上述玻璃原料中不使用成為該等成分之原料之物質，並不排除其他成分之作為雜質包含於玻璃原料中之成分、自製造裝置溶出至玻璃之成分之混入。

SiO_2 之含量與 Al_2O_3 之含量之2倍之合計量即 $\text{SiO}_2+2\times\text{Al}_2\text{O}_3$ 若過少則會有應變點降低之傾向，若過多則會有耐失透性惡化之傾向。因此， $\text{SiO}_2+2\times\text{Al}_2\text{O}_3$ 為100 mol%以下，較佳為75~100 mol%，更佳為75~97 mol%，更佳為80~96 mol%，進而較佳為85~96 mol%，進一步較佳為85~95 mol%，更進一步較佳為87~95 mol%，進而進一步較佳為89~95 mol%，再進一步較佳為89~94 mol%。

關於 SiO_2 之含量與 Al_2O_3 之1/2之差 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3/2$ ，若值過小，則雖蝕

刻速率提昇，但有耐失透性降低之虞。若值過高，則會有蝕刻速率降低之虞。就上述觀點而言， $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3/2$ 較佳為69 mol%以下，較佳為45~69 mol%，更佳為45~64 mol%，進而較佳為50~63 mol%，進一步較佳為55~62 mol%，更進一步較佳為55~61.5 mol%，進而進一步較佳為55~61 mol%。

莫耳比 $\text{B}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 主要成為應變點及耐失透性之指標。如上所述，若 B_2O_3 含量較少，則溶解性及耐失透性降低。另一方面，若含量增多，則應變點降低，耐熱性降低。又，若含量增多，則會有耐酸性及楊氏模數降低之傾向。

關於 $\text{B}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 亦基本存在相同之傾向。因此，莫耳比 $\text{B}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 係設為0~0.12之範圍。若 $\text{B}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 超過0.12，則會有無法充分提高應變點，耐失透性降低至接近0之程度之傾向。莫耳比 $\text{B}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 較佳為0~0.1，更佳為0.001~0.08，進而較佳為0.005~0.08，進一步較佳為0.01~0.075，更進一步較佳為0.01~0.07之範圍。另一方面，於更加重視耐失透性之情形時，莫耳比 $\text{B}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 為0~0.12，較佳為0.01~0.10，更佳為0.02~0.09，進而較佳為0.025~0.085之範圍。再者，關於上述莫耳比之倒數即 $(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)/\text{B}_2\text{O}_3$ ，於 B_2O_3 超過0 mol%之情形時，較佳為8.3以上。

B_2O_3 與 P_2O_5 之合計量即 $\text{B}_2\text{O}_3+\text{P}_2\text{O}_5$ 若過少，則會有溶解性降低之傾向，若過多，則會有 $\text{B}_2\text{O}_3+\text{P}_2\text{O}_5$ 之玻璃之不均質變顯著，容易產生條紋，且應變點降低之傾向。因此， $\text{B}_2\text{O}_3+\text{P}_2\text{O}_5$ 較佳為0~8 mol%，更佳為0~5 mol%，進而較佳為0.1~5 mol%，進一步較佳為1.5~5 mol%。另一方面，於重視耐失透性之情形時， $\text{B}_2\text{O}_3+\text{P}_2\text{O}_5$ 較佳為0~7 mol%，更佳為

0.1~7 mol%，進而較佳為1~7 mol%，進一步較佳為1.5~7 mol%，更進一步較佳為1.5~6.5 mol%，進而進一步較佳為2~6.5 mol%，再進一步較佳為2~6 mol%之範圍。 $B_2O_3+P_2O_5$ 係考慮熔解性與耐失透性之兩者而適當決定。若考慮熔解性與耐失透性之兩者，則 $B_2O_3+P_2O_5$ 較佳為1~8 mol%，更佳為1.5~7 mol%，進而較佳為2~5 mol%。

莫耳比MgO/RO成為耐失透性之指標。其中，RO為MgO、CaO、SrO及BaO之含量之合計量(MgO+CaO+ SrO+BaO)。MgO/RO較佳為0.15~0.9，更佳為0.2~0.8，進而較佳為0.3~0.7，進一步較佳為0.3~0.6之範圍。藉由設為該等範圍，可兼顧耐失透性及熔解性。進而，可實現低密度化。

SrO及BaO係可降低玻璃之失透溫度之成分。其等並非必需成分，但若含有SrO及BaO，則耐失透性及熔解性提昇。但若含量過多，則密度上升。就上述觀點而言，SrO含量及BaO含量之合計量(SrO+BaO)較佳為0~15 mol%之範圍，更佳為0~10 mol%，進而較佳為0~7 mol%，進一步較佳為0~5 mol%，更進一步較佳為0~4 mol%，進而進一步較佳為0~3 mol%，再進一步較佳為0~2 mol%之範圍。於欲降低密度之情形時，較佳為實質上不含SrO及BaO。

MgO、CaO、SrO及BaO係提昇熔解性之成分。若MgO、CaO、SrO及BaO之含量之合計量即RO (MgO+CaO+ SrO+BaO)過少，則熔解性惡化。若RO過多，則應變點降低，密度上升，且楊氏模數降低。又，若RO過多，則亦會有熱膨脹係數增大之傾向。就上述觀點而言，RO較佳為4~25 mol%之範圍，更佳為7~21 mol%，進而較佳為12~19 mol%之範圍。

BaO係對環境之負荷較大之成分，且若其含量增多，則玻璃之密度提高，難以實現玻璃基板之輕量化。BaO/RO較佳為0~0.5，更佳為0~0.1，進而較佳為0~0.07，進一步較佳為0~0.05，更進一步較佳為0~0.02之範圍。

Li₂O、Na₂O及K₂O係提高玻璃之鹼性度，使澄清劑之氧化變容易而發揮澄清性之成分。又，其等係降低熔融溫度下之黏性，提昇熔解性之成分。又，其等亦係降低熔融玻璃之比電阻之成分。Li₂O、Na₂O及K₂O並非必需成分，但若含有該等，則熔融玻璃之比電阻降低，澄清性及熔解性提昇。尤其，可防止電流於構成熔解槽之耐火物中過度流通，可抑制熔解槽被侵蝕。又，於熔解槽含有氧化鋯之情形時，可抑制氧化鋯自熔解槽溶出至玻璃，故而亦可抑制由氧化鋯引起之失透。又，由於使熔解玻璃之黏性降低，故而熔解性及澄清性提昇。然而，若Li₂O、Na₂O及K₂O之含量之合計量即R₂O過多，則會有自玻璃基板溶出而使TFT特性劣化之虞。又，會有熱膨脹係數增大之傾向。R₂O較佳為0~0.8 mol%，更佳為0.01~0.5 mol%，進而較佳為0.1~0.3 mol%。

K₂O與Li₂O或Na₂O相比，分子量較大，故而不易自玻璃基板溶出。因此，於含有R₂O之情形時，較佳為相比Li₂O或Na₂O，更多地含有K₂O。若Li₂O及Na₂O之比率較大，則自玻璃基板溶出而使TFT特性劣化之虞變強。莫耳比K₂O/R₂O較佳為0.5~1，更佳為0.6~1，進而較佳為0.65~1，進一步較佳為0.7~1之範圍。

本發明之玻璃基板之失透溫度較佳為未達1280℃，更佳為1260℃以下，進而較佳為1250℃以下，進一步較佳為1235℃以下，更進一步較佳為1215℃以下。若失透溫度未達1280℃，則容易以溢流下拉法成形玻璃

板。藉由應用溢流下拉法，可省略對玻璃基板表面進行研磨之步驟，故而可提昇玻璃基板之表面品質。又，亦可降低生產成本。若失透溫度過高，則會有容易產生失透，品質降低之虞。又，會有難以應用於溢流下拉法之傾向。

本發明之玻璃基板於 $100^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 下之平均熱膨脹係數($100\text{--}300^{\circ}\text{C}$)較佳為 $28 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 以上且未達 $50 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ，較佳為未達 $41 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ，更佳為 $28 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1} \sim$ 未達 $41 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ，進而較佳為 $28 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1} \sim$ 未達 $39 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ，進一步較佳為 $28 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1} \sim$ 未達 $38 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ，更進一步較佳為 $32 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1} \sim$ 未達 $38 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ，進而進一步較佳為超過 $34 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1} \sim$ 未達 $38 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 之範圍。若熱膨脹係數較大，則於熱處理步驟中，會有熱衝擊或熱收縮率增大之傾向。於LTPS-TFT之製造步驟中，反覆進行急加熱及急冷，對玻璃基板之熱衝擊增大。進而，大型之玻璃基板於熱處理步驟中容易產生溫度差(溫度分佈)，玻璃基板之破壞概率變高。又，若熱膨脹係數較大，則難以降低熱收縮率。另一方面，若熱膨脹係數較小，則會有難以獲得形成於玻璃基板上之金屬、有機系接著劑等周邊材料與熱膨脹係數之匹配，而導致周邊構件剝離之虞。

一般而言，若玻璃基板應變點較低，則於製造顯示器時之熱處理步驟中容易產生熱收縮。本發明之玻璃基板之應變點較佳為 670°C 以上，更佳為 680°C 以上，進而較佳為 685°C 以上，進一步較佳為 690°C 以上，更進一步較佳為 695°C 以上。

本發明之玻璃基板之熱收縮率為未達75 ppm，較佳為未達70 ppm，更佳為未達65 ppm，更佳為未達60 ppm。熱收縮率較佳為55 ppm以下，進而較佳為50 ppm以下，進一步較佳為48 ppm以下，更進一步較佳為45

ppm以下。若熱收縮率(量)過大，則會引起像素之較大之間距偏差，無法實現高精細之顯示器。為了將熱收縮率(量)控制在特定範圍內，較佳為將玻璃基板之應變點設為670°C以上，且將平均熱膨脹係數(100-300°C)設為未達 $50 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 。再者，熱收縮率最佳為0 ppm，若欲使熱收縮率為0 ppm，則需要極其延長緩冷卻步驟，或於緩冷卻、切割步驟後實施熱收縮降低處理(離線緩冷卻)，於此情形時，生產性降低，且成本高漲。若鑒於生產性及成本，則熱收縮率例如較佳為3 ppm以上且未達75 ppm，更佳為5 ppm以上且未達75 ppm，進而較佳為10 ppm以上且未達65 ppm，進一步較佳為15 ppm以上且未達60 ppm，更進一步較佳為20~55 ppm，進而進一步較佳為25~50 ppm。

再者，熱收縮率係以實施升降溫速度為10°C/min、以550°C保持2小時之熱處理後之下述式表示。更詳細而言，自常溫以10°C/min升溫，以550°C保持2小時，其後，以10°C/min降溫至常溫。

熱收縮率(ppm)={熱處理前後之玻璃之收縮量/熱處理前之玻璃之長度} $\times 10^6$

此時，所謂「熱收縮處理前後之玻璃之收縮量」係指「熱處理前之玻璃之長度-熱處理後之玻璃之長度」。

就玻璃基板之輕量化及顯示器之輕量化之觀點而言，本發明之玻璃基板之密度較佳為2.6 g/cm³以下，更佳為2.57 g/cm³以下，進而較佳為2.53 g/cm³以下，進一步較佳為2.5 g/cm³以下。若密度過高，則玻璃基板之輕量化變得困難，亦無法實現顯示器之輕量化。

若玻璃之轉移點(以下記作T_g)降低，則會有耐熱性降低之傾向。又，亦會有於熱處理步驟中容易產生熱收縮之傾向。本發明之玻璃基板之

T_g較佳為720℃以上，更佳為730℃以上，進而較佳為740℃以上，進一步較佳為750℃以上。為了將玻璃基板之T_g設為上述範圍，較適當為於本發明之玻璃基板之組成之範圍中，增加提高T_g之成分，例如SiO₂及Al₂O₃等成分，或減少B₂O₃成分。

構成本發明之玻璃基板之玻璃較佳為蝕刻速率為50 μm/h以上。若蝕刻速率變快，則生產性提昇。尤其，於貼合TFT側與彩色濾光片側之玻璃基板之後進行蝕刻，並謀求輕量化之情形時，蝕刻速率會影響生產性。然而，若蝕刻速率過高，則雖液晶製造時之生產性提昇，但玻璃之耐失透性降低。又，熱收縮率亦變得容易增大。蝕刻速率較佳為60~140 μm/h，更佳為70~120 μm/h，進而較佳為75~120 μm/h，進一步較佳為80~120 μm/h。為了提高玻璃之蝕刻速率，只要減小SiO₂-Al₂O₃/2之值即可。另一方面，為了降低玻璃之蝕刻速率，例如只要增大SiO₂-Al₂O₃/2之值即可。於本發明中，上述蝕刻速率係定義為於以下條件下測定而得者。蝕刻速率(μm/h)係表示為將玻璃基板於調整為HF濃度1 mol/kg、HCl濃度5 mol/kg之40℃之蝕刻液中浸漬1小時之情形時之每單位時間(1小時)之玻璃基板之一表面的厚度減少量(μm)。

本發明之玻璃基板板厚例如可為0.1~1.1 mm之範圍。但並不意圖限於此範圍。板厚例如亦可為0.1~0.7 mm、0.3~0.7 mm、0.3~0.5 mm之範圍。若玻璃板之厚度過薄，則玻璃基板本身之強度降低。例如，於製造平面面板顯示器時容易產生破損。若板厚過厚，則對需求薄型化之顯示器而言欠佳。又，由於玻璃基板之重量變重，故而難以實現平面面板顯示器之輕量化。進而，於在形成TFT後進行蝕刻處理之情形時，蝕刻處理量增多，耗費成本及時間。

本發明之玻璃基板例如用於製造於貼合陣列-彩色濾光片後對玻璃基板表面進行蝕刻處理之平面面板顯示器。尤其，本發明之玻璃基板適於形成有LTPS-TFT或OS-TFT之平面面板顯示器用玻璃基板。具體而言，適於液晶顯示器用玻璃基板、有機EL顯示器用玻璃基板。尤其，適於LTPS-TFT液晶顯示器用玻璃基板、LTPS-TFT有機EL顯示器用玻璃基板。其中，適於需求高精細之移動終端等之顯示器用玻璃基板。

<平面面板顯示器>

本發明包含於玻璃基板表面形成有LTPS-TFT或OS-TFT之平面面板顯示器，該平面面板顯示器之玻璃基板為上述本發明之玻璃基板。本發明之平面面板顯示器例如可為液晶顯示器或有機EL顯示器。

<玻璃基板之製造方法>

本發明之平面面板顯示器用玻璃基板之製造方法包括以下步驟：

熔解步驟，其將調合成特定組成之玻璃原料例如使用直接通電加熱或燃燒加熱進行熔解；

成形步驟，其將上述熔解步驟中熔解而成之熔融玻璃成形為平板狀玻璃；及

緩冷卻步驟，其對上述平板狀玻璃進行緩冷卻。

尤其，上述緩冷卻步驟較佳為控制上述平板狀玻璃之冷卻條件以降低上述平板狀玻璃之熱收縮率之步驟。

[熔解步驟]

於熔解步驟中，將以具有特定組成之方式進行調合之玻璃原料例如使用直接通電加熱或燃燒加熱進行熔解。玻璃原料可自公知之材料適當選擇。就能效之觀點而言，於熔解步驟中，較佳為至少使用直接通電加熱將

玻璃原料熔解。又，進行熔解步驟之熔解槽較佳為含有高氧化鋯系耐火物而構成。

[成形步驟]

於成形步驟中，將熔解步驟中熔解而成之熔融玻璃成形為平板狀玻璃。對平板狀玻璃之成形方法例如較佳為下拉法，尤佳為溢流下拉法，且成形玻璃帶作為平板狀玻璃。此外，可應用浮式法、再曳引法、輾平等。藉由採用下拉法，與使用浮式法等其他成形方法之情形相比，所獲得之玻璃基板之主表面以與氣體氛圍以外不接觸之自由表面形成，故而具有極高之平滑性，無需成形後之玻璃基板表面之研磨步驟，故而可降低製造成本，進而亦可提昇生產性。進而，使用下拉法而成形之玻璃基板之兩主表面具有均勻之組成，故而於進行蝕刻處理時，可無關於成型時之表面背面而均勻地進行蝕刻。而且，藉由使用下拉法而成形，可獲得具有無由玻璃基板表面之研磨步驟引起之微裂痕之表面狀態的玻璃基板，故而亦可提昇玻璃基板本身之強度。

[緩冷卻步驟]

可藉由適當調整緩冷卻時之條件而控制玻璃基板之熱收縮率。尤佳為以降低上述平板狀玻璃之熱收縮率之方式控制上述平板狀玻璃之冷卻條件。玻璃基板之熱收縮率如上所述為3 ppm以上且未達75 ppm。為了製造3 ppm以上且未達75 ppm之玻璃基板，例如於使用下拉法之情形時，較理想為將作為平板狀玻璃之玻璃帶之溫度耗費20~200秒鐘於 T_g 至 $T_g-100^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍內進行冷卻，以此方式進行成形。若未達20秒鐘，則會有無法充分降低熱收縮率之情形。另一方面，若超過200秒鐘，則生產性降低，並且使玻璃製造裝置(緩冷卻爐)大型化。或者，較佳為以將作為平板狀玻

璃之玻璃帶之冷卻速度於 T_g 至 $T_g-100^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍內設為 $30\sim 300^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 之方式進行緩冷卻。若冷卻速度超過 $300^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，則會有無法充分降低熱收縮率之情形。另一方面，若未達 $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，則生產性降低，並且使玻璃製造裝置(緩冷卻爐)大型化。冷卻速度之較佳之範圍為 $30\sim 300^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，更佳為 $50\sim 200^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，進而較佳為 $60\sim 120^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。再者，於在緩冷卻步驟之下游切割平板狀玻璃之後，亦可藉由另外離線地進行緩冷卻而降低熱收縮率，但於此情形時，除進行緩冷卻步驟之設備外，必需另外離線地進行緩冷卻之設備。因此，就生產性及成本之觀點而言，較佳為如上所述以可降低熱收縮率之方式對緩冷卻步驟進行控制，從而可省略離線緩冷卻。

[實施例]

以下，基於實施例進而詳細地說明本發明。但本發明並不限於實施例。

實施例1~34

以成為表1所示之玻璃組成之方式，根據以下程序製作實施例1~34及參考例1~4之試樣玻璃。對所獲得之試樣玻璃及試樣玻璃基板求出失透溫度、 T_g 、 $100\sim 300^{\circ}\text{C}$ 之範圍之平均熱膨脹係數、熱收縮率、密度、應變點。

[表1]

mol%	實施例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	70.0	66.7	67.7	67.4	67.4	67.4	67.4	67.1
Al ₂ O ₃	10.0	13.2	12.7	12.8	12.8	12.8	12.8	12.2
B ₂ O ₃	5.0	5.0	5.0	2.0	4.0	3.5	3.5	3.5
K ₂ O		0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17
MgO	6.9	6.4	6.6	11.0	7.0	8.0	7.0	6.0
CaO	3.0	2.2	1.3	6.0	8.0	8.0	7.0	11.0
SrO	4.0	6.2	6.5	0.4	0.4		2.0	
BaO	1.0			0.2	0.2			
ZnO								
SnO ₂	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Fe ₂ O ₃	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.015	0.005	0.02
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ /2	65.0	60.1	61.4	61.0	61.0	61.0	61.0	61.0
B ₂ O ₃ /(SiO ₂ +Al ₂ O ₃)	0.06	0.06	0.06	0.02	0.05	0.04	0.04	0.04
(SiO ₂ +Al ₂ O ₃)/B ₂ O ₃	16.0	16.0	16.1	40.1	20.1	22.9	22.9	22.7
(SiO ₂ +2×Al ₂ O ₃)	90.0	93.1	93.1	93.0	93.0	93.0	93.0	91.5
SrO+BaO	5.0	6.2	6.5	0.6	0.6		2.0	
MgO/RO	0.46	0.43	0.46	0.63	0.45	0.50	0.44	0.35
失透溫度(°C)	1275	1189	1203	1276	1226	1237	1214	1244
Tg(°C)	741	756	760	772	759	769	764	759
α(×10 ⁻⁷ /°C) (100-300°C)	36.4	35.0	36.8	39.0	35.6	34.9	37.0	35.0
密度(g/cm ³)	2.52	2.56	2.55	2.51	2.48	2.46	2.52	2.49
熱收縮率(ppm)	57	45	43	42	51	44	47	50
應變點(°C)	691	706	710	722	709	719	714	709
蝕刻速度(μm/h)	69	85	81	82	84	82	85	82

mol%	實施例							
	9	10	11	12	13	14	15	16
SiO ₂	63.9	65.9	67.4	66.1	65.2	65.6	63.6	63.6
Al ₂ O ₃	9.7	13.7	12.8	12.8	13.4	13.6	13.4	13.4
B ₂ O ₃		3.5	2.0	6.0	6.0	4.3	6.0	6.0
K ₂ O		0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17
MgO	7.7	8.3	8.8	6.0	6.1	5.7	3.3	6.7
CaO	18.8	8.3	8.8	8.9	9.1	8.5	13.4	10.0
SrO						1.0		
BaO								
ZnO						1.0		
SnO ₂	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Fe ₂ O ₃	0.01	0.01	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ /2	59.1	59.1	61.0	59.7	58.5	58.8	56.9	56.9
B ₂ O ₃ /(SiO ₂ +Al ₂ O ₃)		0.04	0.02	0.08	0.08	0.05	0.08	0.08
(SiO ₂ +Al ₂ O ₃)/B ₂ O ₃		22.7	40.1	13.2	13.1	18.4	12.8	12.8
(SiO ₂ +2×Al ₂ O ₃)	83.3	93.3	93.1	91.7	92.0	92.8	90.4	90.4
SrO+BaO						1.0		
MgO/RO	0.29	0.50	0.50	0.40	0.40	0.37	0.20	0.40
失透溫度(°C)	1255	1222	1245	1211	1208	1221	1264	1222
Tg(°C)	763	762	772	751	752	757	740	749
$\alpha(\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C})$ (100-300°C)	48.8	36.1	36.6	34.5	34.9	37.0	42.0	37.5
密度(g/cm ³)	2.60	2.48	2.49	2.45	2.46	2.51	2.48	2.47
熱收縮率(ppm)	51	48	38	52	52	59	61	54
應變點(°C)	713	712	725	700	702	705	689	700
蝕刻速度(μm/h)	89	89	82	87	91	90	96	96

mol%	實施例							
	17	18	19	20	21	22	23	24
SiO ₂	63.6	62.2	61.0	70.5	71.6	71.6	67.2	67.2
Al ₂ O ₃	13.4	13.1	11.0	10.9	11.1	11.1	13.2	13.2
B ₂ O ₃	6.0	8.0	6.0	7.4	6.0	6.0	4.3	4.3
K ₂ O	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17
MgO	10.0	6.5	8.7	2.0	1.7	3.3	5.6	4.8
CaO	6.7	9.8	13.0	8.9	9.4	7.8	8.4	7.2
SrO								
BaO							1.0	3.0
ZnO								
SnO ₂	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.10	0.10
Fe ₂ O ₃	0.003	0.003	0.003	0.022	0.003	0.003	0.003	0.003
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ /2	56.9	55.7	55.5	65.0	66.0	66.0	60.6	60.6
B ₂ O ₃ /(SiO ₂ +Al ₂ O ₃)	0.08	0.11	0.08	0.09	0.07	0.07	0.05	0.05
(SiO ₂ +Al ₂ O ₃)/B ₂ O ₃	12.8	9.4	12.0	11.0	13.8	13.8	18.7	18.7
(SiO ₂ +2×Al ₂ O ₃)	90.4	88.5	83.0	92.3	93.7	93.7	93.7	93.7
SrO+BaO							1.0	3.0
MgO/RO	0.60	0.40	0.40	0.18	0.15	0.30	0.37	0.32
失透溫度(℃)	1228	1163	1200	1201	1218	1243	1210	1169
Tg(℃)	743	730	724	742	761	756	759	758
α(×10 ⁻⁷ ℃) (100-300℃)	36.6	38.3	43.0	30.4	33.2	31.1	37.6	39.0
密度(g/cm ³)	2.46	2.45	2.50	2.38	2.39	2.39	2.50	2.56
熱收縮率(ppm)	59	71	74	58	46	49	42	46
應變點(℃)	693	680	671	692	710	706	706	708
蝕刻速度(μm/h)	95	104	101	67	63	66	84	85

mol%	實施例							
	25	26	27	28	29	30	31	32
SiO ₂	67.2	67.2	65.2	65.1	65.3	65.2	65.2	65.2
Al ₂ O ₃	13.2	13.2	13.4	13.4	13.4	13.4	13.4	13.4
B ₂ O ₃	4.3	4.3	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
K ₂ O	0.17	0.17	0.10	0.30	0.17	0.17	0.17	0.17
MgO	4.8	4.0	6.1	6.0	6.1	6.1	6.0	6.0
CaO	7.2	6.0	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1
SrO	2.0	2.0						
BaO	1.0	3.0						
ZnO								
SnO ₂	0.10	0.10	0.1	0.1	0.01	0.05	0.15	0.18
Fe ₂ O ₃	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ /2	60.6	60.6	58.5	58.4	58.6	58.5	58.5	58.5
B ₂ O ₃ /(SiO ₂ +Al ₂ O ₃)	0.05	0.05	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
(SiO ₂ +Al ₂ O ₃)/B ₂ O ₃	18.7	18.7	13.1	13.1	13.1	13.1	13.1	13.1
(SiO ₂ +2×Al ₂ O ₃)	93.7	93.7	92.1	91.9	92.1	92.1	92.0	91.9
SrO+BaO	3.0	5.0						
MgO/RO	0.32	0.27	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
失透溫度(°C)	1216	1173	1213	1200	1196	1201	1215	1219
Tg(°C)	761	759	758	745	752	752	750	748
$\alpha(\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C})$ (100-300°C)	38.5	40.5	34.2	35.9	32.4	33.5	36.3	37.1
密度(g/cm ³)	2.55	2.59	2.46	2.47	2.45	2.45	2.47	2.47
熱收縮率(ppm)	41	43	33	38	35	35	36	37
應變點(°C)	709	710	706	690	702	702	700	698
蝕刻速度(μm/h)	88	90	90	91	91	92	92	92

mol%	實施例		參考例			
	33	34	1	2	3	4
SiO ₂	65.2	65.2	71.7	68.3	68.0	67.2
Al ₂ O ₃	13.4	13.4	11.1	16.6	12.9	13.2
B ₂ O ₃	6.0	6.0	8.0	5.0	7.0	4.3
K ₂ O	0.17	0.17				0.17
MgO	6.0	6.0	0.8			
CaO	9.1	9.1	8.3			11.5
SrO				10.0	12.0	3.5
BaO						
ZnO						
SnO ₂	0.10	0.10	0.1	0.1	0.1	0.1
Fe ₂ O ₃	0.030	0.050	0.003	0.003	0	0
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ /2	58.5	58.5	66.2	60.0	61.6	60.6
B ₂ O ₃ /(SiO ₂ +Al ₂ O ₃)	0.08	0.08	0.10	0.06	0.09	0.05
(SiO ₂ +Al ₂ O ₃)/B ₂ O ₃	13.1	13.1	10.4	17.0	11.6	18.7
(SiO ₂ +2×Al ₂ O ₃)	92.0	92.0	93.9	101.5	93.8	93.6
SrO+BaO				10.0	12.0	3.5
MgO/RO	0.40	0.40	0.09			
失透溫度(℃)	1211	1216	1290	1385	1308	1317
Tg(℃)	751	750	758	808	874	765
α(×10 ⁻⁷ ℃) (100-300℃)	35.4	36.3	28.4	33.2	42.0	37.0
密度(g/cm ³)	2.46	2.46	2.37	2.59	2.61	2.54
熱收縮率(ppm)	35	36	37	25	10	47
應變點(℃)	701	700	708	758	824	708
蝕刻速度(μm/h)	90	90	65	86	81	84

(試樣玻璃之製作)

首先，使用作為通常之玻璃原料之二氧化矽、氧化鋁、氧化硼、碳酸鉀、鹼性碳酸鎂、碳酸鈣、硝酸鋇、硝酸鋇、二氧化矽及三氧化二鐵，以成為表1所示之玻璃組成之方式調合玻璃原料配料(以下稱作配料)。再者，以於玻璃中成為400 g之量進行調合。

上述調合之配料係於鉑坩堝中熔融及澄清。首先，將該坩堝於設定為1600℃之電爐中保持3小時而熔融配料。繼而，藉由將該電爐升溫至1640℃並保持4小時而進行玻璃熔融液之澄清。其後，使玻璃熔融液於爐外流出至鐵板上，進行冷卻固化而獲得玻璃體。對該玻璃體繼續實施緩冷卻操作。緩冷卻操作係藉由如下方式進行：將該玻璃體於設定為800℃之另一電爐中保持2小時之後，以2小時冷卻至740℃，進而以2小時冷卻至660℃後，切斷該電爐之電源，並冷卻至室溫。將經過該緩冷卻操作之玻璃體作為試樣玻璃。上述試樣玻璃係用於不受緩冷卻條件影響，且/或無法以基板狀測定之特性(失透溫度、熱膨脹係數、 T_g 及應變點)之測定。

對上述試樣玻璃實施切割、研削及研磨加工而製成 ϕ 為5 mm、長度為20 mm之圓柱狀，並將其以 T_g 保持30分鐘之後，以100℃/min冷卻至 $T_g-100^\circ\text{C}$ ，並冷卻至室溫，藉此製作熱收縮測定用試樣玻璃。

(應變點)

將上述試樣玻璃切割、研削加工為3 mm見方、長度為55 mm之角柱形狀而製作試驗片。使用彎樑測定裝置(東京工業股份有限公司製造)對該試驗片進行測定，並根據彎樑法(ASTM(American Society for Testing and Materials，美國材料試驗協會) C-598)藉由計算求出應變點。

(熱收縮率)

熱收縮率係使用以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 自常溫升溫並以 550°C 保持2小時，其後，以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降溫至常溫後之熱收縮測定用試樣玻璃之收縮量藉由下式求出。

熱收縮率(ppm)={熱處理前後之玻璃之收縮量/熱處理前之玻璃之長度} $\times 10^6$

(失透溫度之測定方法)

將上述試樣玻璃粉碎，通過 $2380\text{ }\mu\text{m}$ 之篩，獲得殘留在 $1000\text{ }\mu\text{m}$ 之篩上之玻璃粒。將該玻璃粒浸漬於乙醇中並進行超音波清洗之後，使其於恆溫槽中乾燥。將經乾燥之玻璃粒放入寬度為 12 mm 、長度為 200 mm 、深度為 10 mm 之鉑坩堝上，以使 25 g 之上述玻璃粒成為大致固定之厚度。將該鉑坩堝於具有 $1080\sim 1400^{\circ}\text{C}$ 之溫度梯度之電爐內保持5小時，其後，自爐中取出，並利用50倍之光學顯微鏡觀察玻璃內部所產生之失透。將觀察到失透之最高溫度設為失透溫度。

($100\sim 300^{\circ}\text{C}$ 之範圍內之平均熱膨脹係數 α 及 T_g 之測定方法)

將上述試樣玻璃加工成 ϕ 為 5 mm 、長度為 20 mm 之圓柱狀而製作試驗片。使用示差熱膨脹計(Thermo Plus2 TMA8310)對該試驗片測定升溫過程中之溫度及試驗片之伸縮量。此時之升溫速度係設為 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。以上述溫度及試驗片之伸縮量之測定結果為基礎，求出 $100\sim 300^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍內之平均熱膨脹係數及 T_g 。再者，本案中之所謂 T_g 係指對將玻璃體於設定為 800°C 之另一電爐中保持2小時之後，以2小時冷卻至 740°C ，進而以2小時冷卻至 660°C 後，切斷該電爐之電源並冷卻至室溫之試樣玻璃進行測定而得之值。

(密度)

玻璃之密度係藉由阿基米德法進行測定。

(蝕刻速率)

蝕刻速率($\mu\text{m/h}$)係表示為將試樣玻璃(12.5 mm×20 mm×0.7 mm)於以HF濃度成為1 mol/kg、HCl濃度成為5 mol/kg之方式製備而成之40℃之蝕刻液(200 ml)中浸漬1小時之情形時之每單位時間(1小時)之玻璃基板之一表面的厚度減少量(μm)。

使用具有包含高氧化鋯系耐火物之耐火磚製造之熔解槽及鉑合金製造之製備槽之連續熔解裝置將以成為實施例所示之組成之方式調合之玻璃原料以1560~1640℃進行熔解，且以1620~1670℃澄清並以1440~1530℃攪拌之後，藉由溢流下拉法成形為厚度為0.7 mm之薄板狀，並自 T_g 至 $T_g-100^\circ\text{C}$ 之溫度範圍內，以100℃/min之速度進行緩冷卻，從而獲得玻璃基板。再者，關於上述記載之各特性係使用所獲得之玻璃基板進行測定。再者，熱收縮率係藉由下述方法求出。

於玻璃基板之特定位置標註直線狀之標記之後，對該玻璃基板相對於標記垂直地添加切割線，而分割為2片玻璃板片。繼而，僅對一片玻璃板片實施550℃、2小時之熱處理。其後，將實施有熱處理之玻璃板片與未處理之玻璃板片並列並以黏著帶固定後，測定標記之偏移，以下述式求出熱收縮率。

熱收縮率(ppm)={熱處理前後之玻璃之收縮量/熱處理前之玻璃之長度} $\times 10^6$

以上述方式獲得之玻璃熱收縮率為3 ppm以上且未達75 ppm。又，失透溫度亦未達1280℃。因此，藉由使用該等玻璃，利用溢流下拉法，能製造可用於應用有LTPS-TFT之顯示器之玻璃基板。又，該等玻璃基板亦適用作OS-TFT用玻璃基板。



I673246

【發明摘要】

【中文發明名稱】

平面面板顯示器用玻璃基板及其製造方法

【中文】

本發明提供一種可兼顧低熱收縮率及失透之抑制之平面面板顯示器用玻璃基板及平面面板顯示器。

本發明之平面面板顯示器用玻璃基板以莫耳%表示含有：

55~80%之 SiO_2 、

8~20%之 Al_2O_3 、

0~8%之 B_2O_3 、

超過0~15%之 MgO 、

0~20%之 CaO 、

0~15%之 SrO 、

0~10%之 BaO ；且

$\text{SiO}_2 + 2 \times \text{Al}_2\text{O}_3$ 為100%以下；

莫耳比 $\text{B}_2\text{O}_3 / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ 為0~0.12；

莫耳比 MgO / RO 為0.15~0.9之範圍；

失透溫度未達 1280°C ；

自常溫以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升溫並以 550°C 保持2小時，其後，以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 降溫至常溫後之由下述式所示之熱收縮率為3 ppm以上且未達75 ppm。

熱收縮率(ppm)={熱處理前後之玻璃之收縮量/熱處理前之玻璃之長度} $\times 10^6$

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種顯示器用玻璃基板，其以莫耳%表示含有：

63~70%之 SiO_2 、

12~20%之 Al_2O_3 、

0~8%之 B_2O_3 、

3~6%之 MgO 、

7~11%之 CaO 、

0~1%之 SrO 、

0~3%之 BaO ；其中

不含 ZnO 、 TiO_2 、 Y_2O_3 及 La_2O_3 ，

$\text{SiO}_2+2\times\text{Al}_2\text{O}_3$ 為89~94%；

$\text{SiO}_2-(1/2)\times\text{Al}_2\text{O}_3$ 為55~61 %，

莫耳比 $\text{B}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 為0~0.12；

莫耳比 MgO/RO (其中， RO 為 MgO 、 CaO 、 SrO 及 BaO 之合計量)

為0.15~0.4之範圍。

【第2項】

如請求項1之顯示器用玻璃基板，其中 CaO 含量為8~11 mol%之範圍。

【第3項】

如請求項1之顯示器用玻璃基板，其中 K_2O 含量為0.17 mol%以下。