(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
2011 年 12 月 22 日(22.12.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/158366 A1

(51) 国際特許分類:
C03C 3/087 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/060315

(22) 国際出願日: 2010 年 6 月 17 日(17.06.2010)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社(**ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED**) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目１２番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 永井 研輔 (**NAGAI, Kensuke**) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目１２番１号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 黒木 有一(**KUROKI, Yuichi**) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目１２番１号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 前田 敬(**MAEDA, Kei**) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目１２番１号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 泉名 謙治, 外(**SENMYO, Kenji** et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町１７番地 ＳＩＡ神田スクエア４階 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, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) Title: GLASS SUBSTRATE AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(54) 発明の名称 : ガラス基板及びその製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a glass substrate which has a high glass transition point, a thermal expansion coefficient near that of soda-lime glass, and low specific gravity, which is not prone to yellowing, and which also has good solubility and high productivity. The disclosed glass substrate has a composition in mass% in terms of oxide amount which is substantially SiO_2: 55-65%, Al_2O_3: 4-8%, MgO: 6-9%, CaO: 0.1-5%, SrO: 0.5-6%, BaO: 0-2%, MgO + CaO + SrO + BaO: 6.6-19%, Na_2O: 0-5%, K_2O: 9.5-21%, $Na_2O + K_2O$: 10-22%, ZrO_2: 0.5-5%, and Fe_2O_3: 0.06-0.15%, has a specific gravity of 2.7 or less, an average thermal expansion coefficient at 50-340 C of 80×10^{-7} /C to 90×10^{-7} /C, and a glass transition point of 640C or greater, wherein, defining η as viscosity, the temperature fulfilling log η=2 is 1550C or less, and the yellow coloring b* of the glass surface is 8 or less.

(57) 要約: ガラス転移点が高く、熱膨張係数がソーダ石灰ガラスと近く、比重が低く、黄変が生じ難く、さらに溶解性が良好で生産性が高いガラス基板の提供。 酸化物基準の質量百分率表示で実質的に、SiO_2：５５～６５％、Al_2O_3：４～８％、ＭｇＯ：６～９％、ＣａＯ：０．１～５％、ＳｒＯ：０．５～６％、ＢａＯ：０～２％、ＭｇＯ＋ＣａＯ＋ＳｒＯ＋ＢａＯ：６．６～１９％、Na_2O：０～５％、K_2O：９．５～２１％、Na_2O＋K_2O：１０～２２％、ZrO_2：０．５～５％、Fe_2O_3：０．０６～０．１５％、の組成を有し、比重が２．７以下であり、５０～３５０℃での平均熱膨張係数が８０×１０^{-７}／℃～９０×１０^{-７}／℃であり、ガラス転移点が６４０℃以上であり、粘度をηとするとき、ｌｏｇη＝２を満たす温度が１５５０℃以下であり、ガラス表面の黄色着色ｂ*が８以下であるガラス基板。

WO 2011/158366 A1

明 細 書

発明の名称 ： ガラス基板及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明はガラス基板、特にフラットパネルディスプレイ、更にはプラズマディスプレイパネル（ＰＤＰ）に好ましく用いることができるガラス基板及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] ＰＤＰ製造過程ではガラス基板に様々な熱処理が施される。したがって、ＰＤＰ用のガラス基板には熱処理によって熱変形または熱収縮が生じない程度にガラス転移点が高く、かつ熱膨張係数がソーダ石灰ガラスと近いことが求められる。また、近年ＰＤＰは大型化しており、これに伴い比重が低いガラス基板が求められている。

これらの課題を解決することを目的としたガラス基板として、例えば特許文献１に記載のガラス基板が挙げられる。

[0003] また、上記の課題に加えて、ＰＤＰ用ガラス基板には黄変が生じないことが求められる。黄変とは、プラズマを放電させるための銀電極をガラス基板表面に焼成形成することで、ガラス基板表面が黄色に変色する現象をいう。

[0004] 上記の黄変の解決策として、例えば金属電極が形成される面が研磨されることによって表面に形成された還元性の異質層が除去されてなることを特徴とするフラットパネルディスプレイ基板（例えば、特許文献２参照）、Fe_2O_3の量が２０００ｐｐｍ（０．２％）未満であり、金属電極が銀からなることを特徴とするプラズマディスプレイ装置（例えば、特許文献３参照）、ガラス基板のSn^{2+}の量が許容値を超える場合、フロート窯内の還元力を弱めるように制御する画像表示装置用のガラス基板の製造方法（例えば、特許文献４参照）が知られている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平１０－１５２３３８号公報

特許文献2：特開平１０－２５５６６９号公報

特許文献3：特開平１０－３３４８１３号公報

特許文献4：特開２００４－１８９５９１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上記のような課題の全てを満足するガラス基板、すなわち、ガラス転移点が高く、熱膨張係数がソーダ石灰ガラスと近く、比重が低く、さらに黄変を生じないガラス基板を得ることは非常に困難であった。例えば、上記の特許文献１に記載のガラス基板は、黄変の抑制を解決していない。また、特許文献２に記載の方法では黄変抑制効果は認められるが、生産したガラス板を研磨しなければならず、その研磨コストは膨大なものであった。また、ガラス転移点、熱膨張係数および比重が満足できるものではなかった。また、特許文献３および特許文献４に記載の方法は、必ずしも黄変の抑制に対して効果が得られるものではなかった。

[0007] 本発明は、このような課題を解決し、黄変を抑制し、さらに溶解性が良好で、生産性が高い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] 本発明者は次に示す本発明のガラス基板が、上記課題を解決することを見出した。また、そのようなガラス基板は、本発明の製造方法によって製造できることを見出した。

[0009] 本発明のガラス基板は、

酸化物基準の質量百分率表示で実質的に、

SiO_2	５５～６５%、
Al_2O_3	４～８%、
ＭｇＯ	６～９%、
ＣａＯ	０．１～５%、
ＳｒＯ	０．５～６%、

ＢａＯ	０～２％、
ＭｇＯ＋ＣａＯ＋ＳｒＯ＋ＢａＯ	６．６～１９％、
Na_2O	０～５％、
K_2O	９．５～２１％、
Na_2O+K_2O	１０～２２％、
ZrO_2	０．５～５％、
Fe_2O_3	０．０６～０．１５％、

の組成を有し、比重が２．７以下であり、５０～３５０℃での平均熱膨張係数が８０×１０$^{-7}$／℃～９０×１０$^{-7}$／℃であり、ガラス転移点が６４０℃以上であり、粘度をηとするとき、ｌｏｇη＝２を満たす温度が１５５０℃以下であり、ガラス表面に銀ペーストを塗布し、焼成を行った後、該銀ペーストを除去した後のガラス表面の黄色着色ｂ*が８以下であるガラス基板である。

[0010] また、本発明の製造方法は、原料を溶融して得た溶融ガラスをフロート成形炉にてガラスリボンに成形した後に、冷却手段によって徐冷し、切断するガラス基板を製造する方法であって、フロートバス雰囲気の水素濃度を３％超とし、フロートバス内のガラス滞在時間を４～１５分として、本発明のガラス基板を得るガラス基板の製造方法である。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、ガラス転移点が高く、熱膨張係数がソーダ石灰ガラスと近く、比重が低く、黄変が生じ難く、さらに溶解性が良好で、生産性が高いガラス基板を得ることができる。

本発明のガラス基板は、ＰＤＰ用ガラス基板として好適に用いることができる。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明のガラス基板の組成について以下に説明する。なお、含有量、添加量等は、特に断りのない限り質量百分率表示であり、以下、%表示とする。

SiO_2はガラスの骨格をなす成分である。含有量が５５%未満では耐熱性

が劣り、また傷つきやすくなる。好ましくは５９％以上である。他方、６５％超では熱膨張係数が小さくなりすぎる。好ましくは６４％以下、より好ましくは６３％以下、さらに好ましくは６２％以下である。

[0013] Al_2O_3はガラス転移点を上げ、耐熱性を向上させるため４％以上添加される。他方、８％超ではガラスの溶解性が低下する傾向がある。好ましくは４～７．５％、より好ましくは４～７％、さらに好ましくは４．５～６．５％である。

[0014] ＭｇＯはガラスの溶解時の粘性を下げ、溶解を促進するため６％以上添加される。他方、９％超では熱膨張係数が大きくなり、かつ傷つきやすくなる傾向がある。好ましくは６．５～９％、より好ましくは７～９％、さらに好ましくは７．５～９％である。

[0015] ＣａＯはガラスの溶解時の粘性を下げ、溶解を促進するため０．１％以上添加される。好ましくは０．５％以上、より好ましくは１％以上、さらに好ましくは２％以上である。他方、５％超では熱膨張係数が大きくなり、かつ傷つきやすくなる傾向がある。また、失透温度がフロート法による成形温度（10^4ｄＰａ・ｓの粘性を有する温度）を超えやすくなるので、フロート法による成形が困難になるおそれがある。４．５％以下のＣａＯを含有することが好ましい。

[0016] ＳｒＯは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０．５％以上添加される。しかし、６％超では傷つきやすくなるおそれがある。好ましくは１～６％、より好ましくは２～６％、さらに好ましくは３～５％含有する。

[0017] ＢａＯは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添加できる。しかし、２％超では傷つきやすくなるおそれがある。好ましくは１％以下である。環境負荷、比重低減および耐キズ性を考慮すると０．５％以下が好ましく、実質的に含有させないことがより好ましい。

[0018] ＭｇＯ、ＣａＯ、ＳｒＯおよびＢａＯの含有量は、ガラスの溶解時の粘性を下げ、溶解しやすくするため、合量で６．６％以上である。溶解をより容

易にするため、７％以上含有することが好ましく、より好ましくは８％以上である。さらに好ましくは１０％以上である。他方、合量で１９％超ではガラスが傷つきやすくなり、また失透温度が高くなる。この観点で好ましくは１７％以下、より好ましくは１６．５％以下、さらに好ましくは１６％以下である。

[0019] Na_2Oは、K_2Oを含有する場合は含有しなくてもよいが、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ため、含有することができる。この場合は１％以上含有することが好ましい。他方、５％超では熱膨張係数が大きくなりすぎ、また、化学的耐久性やガラス転移点が低下し、電気抵抗が小さくなるおそれがある。この観点で、好ましくは４．５％以下であり、より好ましくは４％以下である。したがって、１～４％であることがより好ましい。

[0020] K_2Oはガラスの溶解時の粘性を下げ、溶解を促進する作用があり、かつNa_2Oほどは、化学的耐久性の劣化やガラス転移点の低下を生じない成分であるので、９．５％以上含有される。１０％以上含有することが好ましい。他方、２１％超では熱膨張係数が大きくなりすぎ、化学的耐久性が低下する。この観点では、１４％以下であることが好ましい。

[0021] Na_2OとK_2Oとの含有量は、ガラスの溶解時の粘性を下げ、溶解しやすくするため、合量で１０％以上である。好ましくは１２％以上含有される。他方、合量が２２％超では化学的耐久性が低下し、電気抵抗が小さくなるおそれが強い。この観点では、好ましくは１７％以下である。

[0022] ZrO_2はガラス転移点を上げ、また、ガラスの化学的耐久性を向上させる効果があるので、０．５％以上含有される。好ましくは２％以上含有される。一方、５％超ではガラスが傷つきやすくなる。好ましくは４．８％以下、より好ましくは４．５％以下含有される。

[0023] Fe_2O_3は溶解性向上の観点から、０．０６％以上含有される。また、ガラス黄変を抑制するため、０．１５％以下含有される。好ましくは０．０６～０．１４％、より好ましくは０．０７～０．１３％、さらに好ましくは０

．０８～０．１２％含有される。

本発明のガラス基板は、銀電極が形成される側のガラス基板表面から深さ１０μｍまでの表層における平均Fe^{2+}含有量が、Fe_2O_3換算で０．０７２５％以下であることが好ましい。

[0024] 本発明のガラス基板は、SiO_2の含有量とAl_2O_3の含有量との差を４９％以上にすることが好ましい。より高いガラス転移点を有するとともに傷がつきにくいガラスを得るため、より好ましくは上記の差を５０％以上とし、さらに好ましくは上記の差を５２％以上とする。一方、溶解をより容易にするために、上記の差を６０％以下とすることが好ましく、５９％以下とすることがより好ましく、５７％以下とすることがさらに好ましい。

[0025] 本発明のガラス基板は、上記成分以外にガラスの溶解性、清澄性、成形性を改善するため、As_2O_3、Sb_2O_3、P_2O_5、Ｆ、およびＣｌからなる群から選ばれる１種以上を、合計量で２％以下添加できる。ここでAs_2O_3、Sb_2O_3は清澄性のため、P_2O_5はガラス転移点を高く維持するため、Ｆ、Ｃｌはガラス化反応を促進するため、それぞれの含有量は０．５％以下が好ましい。環境負荷を考慮するとＡｓ、Ｓｂ、Ｆ、Ｃｌ、特にＡｓ、Ｓｂは実質的に含有されない、すなわち不純物の程度を超えないことが好ましい。

[0026] また、ガラス基板の化学的耐久性の向上のため、La_2O_3、TiO_2、SnO_2を、合量で５％以下添加できる。さらに、ＣｏＯ、ＮｉＯ、Ｓｅ、Nd_2O_3等の着色剤を添加してガラスの色調を調整できる。この着色剤の含有量は、合量で１％以下が好ましい。

[0027] さらに、溶解性を向上するためにB_2O_3を添加できる。ただし、過度の添加は、熱膨張係数を低下させるので１．５％未満とすることが好ましい。フロート法による成形に悪影響を与えないようにするためには、実質的に添加しないことがよい。

[0028] また、ＺｎＯを溶解性改善のために添加してもよいが、５％以上添加すると、フロートバス内で還元されて欠点を生じるおそれがある。

さらに、Li_2Oを溶解性改善のために添加してもよいが、３％以上添加す

るとガラス転移点が低くなるおそれがある。

[0029] かくして得られる本発明のガラス基板は、比重が２．７以下であり、より好ましくは２．６未満である。また、５０～３５０℃での平均熱膨張係数が８０×１０$^{-7}$／℃～９０×１０$^{-7}$／℃である。また、ガラス転移点が６４０℃以上である。また、粘度をηとするとき、ｌｏｇη＝２を満たす温度が１５５０℃以下である。さらに、表面に銀ペーストを塗布し、焼成、好ましくは５６０℃で１時間焼成を行った後、銀ペーストを除去、好ましくは酸により銀ペーストを除去した後のガラス表面の黄色着色ｂ*が８以下のガラス基板である。また、Ｌｏｇρ（ρは１５０℃での体積抵抗率（Ω・ｃｍ））は、好ましくは１０．５以上、より好ましくは１１以上、さらに好ましくは１１．５以上である。

上記の銀ペーストを除去するために用いる酸としては、硝酸、硫酸等が挙げられるが、硝酸が好ましい。

[0030] 次に、本発明のガラス基板の製造方法について説明する。

本発明のガラス基板の製造方法は、従来のフラットパネルディスプレイ用の板ガラスの製造方法と同様であってもよい。すなわち、原料を溶融して得た溶融ガラスをフロート成形炉にて板ガラスに成形した後に、冷却手段によって徐冷し、切断するガラス基板の製造方法であって、フロートバス雰囲気の水素濃度を３%超とし、フロートバス内のガラス滞在時間を４～１５分として、ガラス基板を製造する方法である。

通常、銀発色を抑制するためには水素濃度を低く、例えば３%以下とするが、本発明のガラス基板は、水素濃度を３%超としても銀発色が抑制できるため、水素濃度を３%超として溶融スズの酸化を抑えて、ガラスへの欠点付着を抑制することができる。

[0031] このような製造方法によって得られた本発明のガラス基板をフラットパネルディスプレイ基板として使用する場合、通常ガラスリボンのフロートバス内で溶融スズと接しなかった側の表面に銀電極が形成される。

[0032] フロートバス雰囲気の水素濃度は５%以上が好ましく、７%以上がより好

ましい。また、２０％以下が好ましく、１５％以下がより好ましい。

フロートバス内のガラス滞在時間は、１３分以下とすることがより好ましく、１１分以下とすることがさらに好ましく、９分以下とすることが特に好ましい。但し、フロートバス内のガラス滞在時間が不十分であると、所望の板厚や、特性（例えば、コンパクション（compaction）、平坦度等）を有するガラスリボンに成形することが困難である。このため、フロートバス内のガラス滞在時間は、５分以上とすることがより好ましい。

[0033] フロートバス内を通過するガラスリボンの表面の温度は、１２００℃以下であることが好ましく、１１９０℃以下であることがより好ましく、１１７０℃以下であることがさらに好ましい。また、徐冷を開始する温度が、６４０℃以上であることが好ましく、６５０℃以上であることがより好ましい。

なお、ここでガラスリボンの表面の温度は、放射温度計を用いて測定することができる。

[0034] フロートバスから引き出されたガラスリボンは、所要時間２０分以内で室温付近まで徐冷することが好ましい。その後、所望の大きさに切断することにより本発明のガラス基板が得られる。

[0035] 本発明のガラス基板は、特にフラットパネルディスプレイ、更にはＰＤＰ用のガラス基板として好適である他、太陽電池用ガラス基板としても用いることができる。

実施例

[0036] 以下、本発明の実施例によりさらに詳細に説明するが、これらに限定して解釈されるものではない。

表１に本発明に関する実験例を示す。なお、例１～例１０は実施例であり、例１１～例１３は比較例である。なお、表１中、（　　）内の数字は、計算値を意味する。

[0037] 各成分の原料を表１の組成になるように調合し、白金るつぼを用いて１５５０～１６５０℃に加熱し、４～５時間かけて溶融した。溶解にあたっては、白金スターラー（stirrer）を挿入し、２時間攪拌してガラスの均質化を行

った。なお、表１には主要成分のみが示されており、微量成分も含めると全て１００質量%となる。

[0038] このようにして得られたガラスを用いて、比重、平均熱膨張係数、Ｌｏｇρ（ρは１５０℃での体積抵抗率（Ω・ｃｍ））、ガラス転移点（Ｔｇ）、溶解性を示す指標である粘度が10^2ｄＰａ・ｓとなる温度T_2（ｌｏｇη＝２）、フロート成形性を示す指標である粘度が10^4ｄＰａ・ｓとなる温度T_4（ｌｏｇη＝４）および色差ｂ*値を以下に示す方法で測定した。

[0039] 比重：

泡を含まない約２０ｇのガラス塊をアルキメデス法によって測定する。

[0040] 平均熱膨張係数（単位：$\times 10^{-7}$／℃）：

示差熱膨張計を用いて、石英ガラスを参照試料として、室温から５℃／分の割合で昇温した際のガラスの伸び率を測定する。測定はガラスが軟化して、もはや伸びが観測されなくなる温度（屈伏点）まで行い、５０～３５０℃の平均の線熱膨張係数を算出した。

[0041] ガラス転移点（Ｔｇ、単位：℃）：

熱膨張曲線における屈曲点をガラス転移点とした。

[0042] 粘度：

上記で得られたガラスを溶解して、回転粘度計を用いて粘度を測定し、粘度ηが10^2ｄＰａ・ｓとなるときの温度T_2と、10^4ｄＰａ・ｓとなるときの温度T_4を測定した。

[0043] ｂ*値の測定：

上記で得られたガラスを溶解し、板状に流し出して徐冷し、両面を鏡面研磨して、厚さ２．８ｍｍの板状ガラスにした。この板状ガラスを水素１０%、窒素９０%の７５０℃の雰囲気下で５時間熱処理を行い、フロートバス内でのガラス表面の還元状態を再現した。その後、この板状ガラス表面に銀ペースト（デュポン社製、ドータイト）を塗布し、２００℃／時間で昇温し、５６０℃、１時間焼成した後、６０℃／時間で室温まで降温し、１０質量%の硝酸水溶液により銀ペーストを除去した後、可視光透過率を測定した。銀

電極下面及びその周辺の黄色着色は、この値からＣ光源のＬ＊ａ＊ｂ＊系色座標の色差ｂ＊値をＪＩＳ－Ｚ８７２９の方法で求めた。

[0044] [表1]

	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9	例10	例11	例12	例13
SiO_2	59.8	60.4	60.4	60.7	60.4	60.5	60.7	59.4	60.1	60.3	60.9	68.3	63.6
Al_2O_3	6.4	5.8	5.3	4.6	5.0	4.9	4.5	6.4	5.6	5.1	9.2	2.8	1.8
MgO	8.6	8.2	8.5	8.2	8.2	8.4	8.3	8.2	8.3	8.3	2.4	4.5	3.8
CaO	3.5	4.0	3.1	2.6	3.1	2.9	3.3	3.6	3.6	3.4	3.4	6.3	4.5
SrO	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	3.1	0.0	0.0
BaO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.1	0.0
ZrO_2	2.9	3.0	3.6	4.3	3.9	4.0	3.8	3.7	3.7	3.7	4.4	2.1	10.2
Na_2O	3.6	3.5	3.4	3.1	3.0	3.2	3.0	3.5	3.5	3.2	6.5	4.9	0.0
K_2O	11.1	11.0	11.6	12.4	12.3	12.0	12.3	11.1	11.1	11.9	10.0	7.9	16.0
Fe_2O_3	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
RO合計	16.1	16.2	15.6	14.8	15.3	15.3	15.6	15.8	15.9	15.7	8.9	13.9	8.3
R_2O合計	14.7	14.5	15.0	15.5	15.3	15.2	15.3	14.6	14.6	15.1	16.5	12.8	16.0
比重	2.59	2.59	2.59	2.60	2.59	(2.59)	2.59	2.60	2.60	2.60	2.56	2.54	2.57
平均熱膨張係数	83.5	83.2	83.2	83.3	83.3	(83.0)	84.0	82.7	81.8	(82.8)	90.2	79.7	69.0
$Log\rho$	12.1	12.2	12.2	12.1	12.1	(12.0)	12.3	12.2	12.2	(12.0)	10.4	11.6	10.9
Tg	645	643	647	651	652	(647)	644	647	647	(649)	611	613	709
T_2	1519	(1529)	1526	1528	1525	(1536)	1516	(1528)	(1528)	(1531)	1637	1581	1633
T_4	1142	(1141)	1149	1160	1156	(1151)	1147	(1146)	(1144)	(1147)	1205	1145	1224
b^*	3.5	3.9	4.9	5.8	(5.4)	(4.6)	4.6	4.0	4.1	(5.5)	19.0	16.7	0.1>

[0045] 表１より明らかなように、本発明によるガラス組成物の比重は２．７以下であり、部材の軽量化が容易である。熱膨張係数は８０×１０$^{-7}$～９０×１

０$^{-7}$／℃の範囲にあり、従来ＰＤＰ用基板として用いられていたソーダライムガラスの熱膨張係数と同程度であるため、同種のフリット材料を使用できる。また、ガラス転移点は、いずれも６４０℃以上であり、大型ＰＤＰの製造において、ガラスが変形したり収縮したりする等の問題がない。また、T_2は１５５０℃以下であり、溶解性が良好であることが確認できた。また、T_4は１１６５℃以下であり、フロート成形性も良好であることが確認できた。さらにｂ*が８以下であり、黄変が生じ難いことが確認できた。

[0046] 一方、例１１は、平均熱膨張係数が９０×１０$^{-7}$／℃超であるので、ソーダ石灰ガラスとは異なり、ＰＤＰ用としては使用し難い。また、ガラス転移点（Ｔｇ）が低いため、ＰＤＰ製造過程における熱処理によって、熱変形および熱収縮が生じうる。また、粘性が１０^{2}ｄＰａ・ｓとなる温度T_2（ｌｏｇη＝２）が１５５０℃超であるので、溶解性が低く、生産性が低い。また、ｂ*が８超であるので黄変が生じ得る。

[0047] また、例１２は、平均熱膨張係数が８０×１０$^{-7}$／℃未満であるので、ソーダ石灰ガラスとは異なり、ＰＤＰ用としては使用し難い。また、ガラス転移点（Ｔｇ）が低いため、ＰＤＰ製造過程における熱処理によって、熱変形および熱収縮が生じうる。また、粘性が１０^{2}ｄＰａ・ｓとなる温度T_2（ｌｏｇη＝２）が１５５０℃超であるので、溶解性が低く、生産性が低い。また、ｂ*が８超であるので黄変が生じ得る。

[0048] また、例１３は、平均熱膨張係数が８０×１０$^{-7}$／℃未満であるので、ＰＤＰ用としては使用し難い。また、粘性が１０^{2}ｄＰａ・ｓとなる温度T_2（ｌｏｇη＝２）が１５５０℃超であるので、溶解性が低く、生産性が低い。

[0049] （製造例）

各成分の原料を、表１の例１～例１０に示すガラス組成になるように調合し、溶解槽に投入して、１３００～１８００℃で溶解する。次いで、溶解ガラスをフロート法により１．２～２．８ｍｍの厚さのガラスリボンに成形し徐冷する。ここで、フロートバス雰囲気の水素濃度は１０%、フロートバス内のガラスリボン滞在時間は５～１２分、フロートバス内のガラスリボンの

表面温度は上流側９５０～１２００℃、下流側８４０～９５０℃、徐冷を開始する際のガラスリボンの表面温度は６５０～７００℃である。徐冷後、所定の寸法に切断する。このような製造方法によって、ガラス転移点が高く、熱膨張係数がソーダ石灰ガラスと近く、比重が低く、黄変が生じ難い（ｂ*が８以下）ガラス基板が得られる。これらのガラス基板は溶解時の溶解性が良好であり生産性が高い。

産業上の利用可能性

[0050] 本発明のガラス基板は、ガラス転移点が高く、熱膨張係数がソーダ石灰ガラスと近く、比重が低く、黄変が生じ難く、さらに溶解性が良好で生産性が高く、フラットパネルディスプレイ、更にはＰＤＰ用のガラス基板として好適に利用できる。

なお、２００８年１２月２５日に出願された日本特許出願２００８－３３０２００号の明細書、特許請求の範囲、及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

[請求項1] 酸化物基準の質量百分率表示で、

SiO_2	５５～６５％、
Al_2O_3	４～８％、
ＭｇＯ	６～９％、
ＣａＯ	０．１～５％、
ＳｒＯ	０．５～６％、
ＢａＯ	０～２％、
ＭｇＯ＋ＣａＯ＋ＳｒＯ＋ＢａＯ	６．６～１９％、
Na_2O	０～５％、
K_2O	９．５～２１％、
Na_2O+K_2O	１０～２２％、
ZrO_2	０．５～５％、
Fe_2O_3	０．０６～０．１５％、

の組成を有し、比重が２．７以下であり、５０～３５０℃での平均熱膨張係数が80×10^{-7}／℃～90×10^{-7}／℃であり、ガラス転移点が６４０℃以上であり、粘度をηとするとき、$\log\eta=2$を満たす温度が１５５０℃以下であり、ガラス表面に銀ペーストを塗布し、焼成を行った後、該銀ペーストを除去した後のガラス表面の黄色着色b^*が８以下であることを特徴とするガラス基板。

[請求項2] 酸化物基準の質量百分率表示で、Na_2Oが０～４．５％であり、K_2Oが１０～１４％、である、請求項１に記載のガラス基板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/060315

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
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)
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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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 Y	JP 2004-182577 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 02 July 2004 (02.07.2004), claims; examples & WO 2004/052799 A1 & KR 10-2005-0084172 A & CN 1720202 A & TW 276617 B	1,2 1,2
Y	JP 10-152338 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 09 June 1998 (09.06.1998), claims; paragraphs [0009] to [0023]; examples & US 5858897 A & EP 795522 A1 & DE 69700417 T	1,2

☒ 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 06 July, 2010 (06.07.10)	Date of mailing of the international search report 20 July, 2010 (20.07.10)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/060315

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 10-334813 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 18 December 1998 (18.12.1998), claims; paragraphs [0010], [0015]; examples (Family: none)	1,2
Y	JP 2009-215165 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 24 September 2009 (24.09.2009), claims; paragraph [0026] (Family: none)	1,2

国際調査報告	国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／０６０３１５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　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.　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	１９７１－２０１０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１０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 Y	JP 2004-182577 A（日本板硝子株式会社）2004.07.02, 特許請求の範囲、実施例 & WO 2004/052799 A1 & KR 10-2005-0084172 A & CN 1720202 A & TW 276617 B	1,2 1,2
Y	JP 10-152338 A（旭硝子株式会社）1998.06.09, 特許請求の範囲、【０００９】－【００２３】、実施例 & US 5858897 A & EP 795522 A1 & DE 69700417 T	1,2

☑　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
０６．０７．２０１０	２０．０７．２０１０

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	４Ｔ	３２３４
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	山崎　直也 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	JP 10-334813 A（日本電気硝子株式会社）1998.12.18, 特許請求の範囲、【００１０】、【００１５】、実施例（ファミリーなし）	1,2
Y	JP 2009-215165 A（旭硝子株式会社）2009.09.24, 特許請求の範囲、【００２６】（ファミリーなし）	1,2