

(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
2020年8月13日(13.08.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/162605 A1

(51) 国際特許分類:

C03C 3/091 (2006.01) *C03C 3/097* (2006.01)
C03B 5/225 (2006.01) *C03C 3/112* (2006.01)
C03B 17/06 (2006.01) *G02F 1/1333* (2006.01)
C03B 18/02 (2006.01) *G03F 1/60* (2012.01)
C03C 3/087 (2006.01) *G11B 5/73* (2006.01)
C03C 3/093 (2006.01) *H01Q 1/38* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/004848

(22) 国際出願日: 2020年2月7日(07.02.2020)

(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 2019-020257 2019年2月7日(07.02.2019) JP
特願 2019-051570 2019年3月19日(19.03.2019) JP
特願 2019-141422 2019年7月31日(31.07.2019) JP
特願 2019-186805 2019年10月10日(10.10.2019) JP
特願 2020-017691 2020年2月5日(05.02.2020) JP

(71) 出願人: A G C 株式会社 (AGC INC.) [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: ▲徳▼永 博文(TOKUNAGA Hirofumi);
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP).
小野 和孝(ONO Kazutaka); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所(EIKOH
PATENT FIRM, P.C.); 〒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 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, 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).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: ALKALI-FREE GLASS

(54) 発明の名称: 無アルカリガラス

(57) Abstract: The present invention relates to alkali-free glass comprising, in mol% in terms of oxides, 63-75% SiO₂, 10-16% Al₂O₃, 0-5% B₂O₃, 0.1-15% MgO, 0.1-12% CaO, 0-8% SrO, and 0-6% BaO, wherein the ratio [MgO]/[CaO] is 1.5 or less, formula (A) returns a value of 82.5 or greater, formula (B) returns a value of 690-800, inclusive, formula (C) returns a value of 100 or less, formula (D) returns a value of 20 or less, the Young's modulus is 83 GPa or greater, and the surface devitrification viscosity η_c is 10^{4.2} dPa·s or greater.

(57) 要約: 本発明は、酸化物基準のモル%表示でSiO₂ 63~75%、Al₂O₃ 10~16%、B₂O₃ 0~5%、MgO 0.1~15%、CaO 0.1~12%、SrO 0~8%、BaO 0~6%を含み、[MgO]/[CaO]が1.5以下であり、式(A)の値が82.5以上、式(B)の値が690以上、800以下、式(C)の値が100以下、式(D)の値が20以下であり、ヤング率が83 GPa以上であり、表面失透粘度 η_c が10^{4.2} dPa·s以上である、無アルカリガラスに関する。



WO 2020/162605 A1

明 細 書

発明の名称： 無アルカリガラス

技術分野

[0001] 本発明は、各種ディスプレイ用、フォトマスク用、電子デバイス支持用、情報記録媒体用、平面型アンテナ用、調光積層体用、車両用窓ガラス用、音響用振動板用などの基板ガラス等として好適な無アルカリガラスに関する。

背景技術

[0002] 従来、各種ディスプレイ用、フォトマスク用、電子デバイス支持用、情報記録媒体用のガラス板（ガラス基板）、特に表面に金属または酸化物等の薄膜を形成するガラス板に用いるガラスでは、以下の（１）～（４）などの特性が要求されている。

（１）ガラスがアルカリ金属酸化物を含有している場合、アルカリ金属イオンが上記薄膜中に拡散して薄膜の膜特性を劣化させるため、ガラスが実質的にアルカリ金属イオンを含まないこと。

（２）薄膜形成工程でガラス板が高温にさらされる際に、ガラス板の変形およびガラスの構造安定化に伴う収縮（コンパクション）を最小限に抑えうるように歪点が高いこと。

[0003] （３）半導体形成に用いる各種薬品に対して十分な化学耐久性を有すること。特に SiO_x や SiN_x のエッチングのためのバッファードフッ酸（ BHF ：フッ酸とフッ化アンモニウムの混合液）、 ITO のエッチングに用いる塩酸を含有する薬液、金属電極のエッチングに用いる各種の酸（硝酸、硫酸等）、および、レジスト剥離液のアルカリ等に対して耐久性のあること。

（４）内部および表面に欠点（泡、脈理、インクルージョン、ピット、キズ等）がないこと。

[0004] 上記の要求に加えて、近年、更に、以下の（５）～（９）の要求もなされている。

（５）ディスプレイ等において軽量化が要求され、ガラス自身も比重の小さ

いガラスが望まれる。

(6) ディスプレイ等において軽量化が要求され、ガラス板の薄板化が望まれる。

(7) これまでのアモルファスシリコン (a-Si) タイプの液晶ディスプレイに加え、熱処理温度の高い多結晶シリコン (p-Si) タイプの液晶ディスプレイが作製されるようになってきた (a-Si の耐熱性: 約 350℃、p-Si の耐熱性: 350~550℃) ため、耐熱性が望まれる。

[0005] (8) ディスプレイ等の作製の際の熱処理の昇降温速度を速くして生産性を上げたり、耐熱衝撃性を上げたりするために、ガラスの平均熱膨張係数の小さいガラスが求められる。一方で、ガラスの平均熱膨張係数が小さすぎる場合、ディスプレイ等の作製の際にゲート金属膜やゲート絶縁膜などの各種成膜工程が多くなると、ガラスの反りが大きくなってしまい、ディスプレイ等の搬送時に割れや傷が生じるなどの不具合が起きる、露光パターンのずれが大きくなる、などの問題がある。

(9) また、近年、ガラス基板の大板化・薄板化に伴い、比弾性率 (ヤング率/密度) が高いガラスが求められている。

[0006] 上記のような要求を満たすために、これまで、例えば、ディスプレイパネル用ガラスでは、様々なガラス組成が提案されている (特許文献 1~4 参照)。

[0007] また、近年、電子ディスプレイは更なる高解像度化へ向かっており、大型テレビにおいては高精細化に伴い、例えば Cu 配線の膜厚が上がるなど、各種の成膜により基板の反りが大きくなる問題がある。そこで、基板の反り量が少ない基板へのニーズが高まっており、これに応えるためにはガラスのヤング率を高くする必要がある。

しかし、特許文献 3, 4 のような高ヤング率となるガラスは歪点が高く、ガラス粘度が $10^4 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度 T_4 に比べて失透温度が高くなる傾向にある。その結果、ガラスの成型が難しくなり、製造設備への負荷が大きくなり生産コストの増加が懸念される。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：日本国特許第5702888号明細書
特許文献2：国際公開第2013/183626号
特許文献3：日本国特許第5849965号明細書
特許文献4：日本国特許第5712922号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 本願発明者らは、さらに、以下の懸念事項を見出した。
- [0010] 上述したように、歪点や失透温度が高いと、ガラスの製造が難しくなるが、さらに、結晶成長速度が速いこともガラスの製造を難しくする問題であると判明した。すなわち、結晶成長速度が速いと、長期間生産を行った場合に析出した結晶が製造されるガラスに混入し、異物欠点となる。ガラスに混入する異物欠点は、極微小なサイズであっても、例えばサイズが大型化した基板を取り扱う際に、基板が破損する起点となるおそれもあるため、結晶成長速度を低くすることは重要である。なお、本願発明者らは、結晶成長速度と失透温度とは相関性が無いことを見出しており、結晶成長速度は失透温度とは独立した特性である。したがって、失透温度が低いガラスであっても、結晶成長速度が速いと、高い生産性で品質に優れる無アルカリガラスを得ることが難しくなる。
- [0011] 本発明は、ガラス基板が反るなどのガラス基板の変形を抑制でき、成型性に優れ、製造設備への負担が低いことに加えて、結晶成長速度が低く、生産性および品質が更に優れるガラスの提供を目的とする。

課題を解決するための手段

- [0012] 上記の目的を達成するため、本発明は、酸化物基準のモル％表示で
- $$\text{SiO}_2 \quad 63 \sim 75\%,$$
- $$\text{Al}_2\text{O}_3 \quad 10 \sim 16\%,$$

B_2O_3 0～5%、

MgO 0.1～15%、

CaO 0.1～12%、

SrO 0～8%、

BaO 0～6%を含み、

$[MgO] / [CaO]$ が1.5以下であり、

式(A)は $1.131 [SiO_2] + 1.933 [Al_2O_3] + 0.362 [B_2O_3] + 2.049 [MgO] + 1.751 [CaO] + 1.471 [SrO] + 1.039 [BaO] - 48.25$ であり、式(A)の値が82.5以上、

式(B)は $35.59 [SiO_2] + 37.34 [Al_2O_3] + 24.59 [B_2O_3] + 31.13 [MgO] + 31.26 [CaO] + 30.78 [SrO] + 31.98 [BaO] - 2761$ であり、式(B)の値が690以上、800以下、

式(C)は $-9.01 [SiO_2] + 36.36 [Al_2O_3] + 5.7 [B_2O_3] + 5.13 [MgO] + 17.25 [CaO] + 7.65 [SrO] + 10.58 [BaO]$ であり、式(C)の値が100以下、

式(D)は $\{-0.731 [SiO_2] + 1.461 [Al_2O_3] - 0.157 [B_2O_3] + 1.904 [MgO] + 3.36 [CaO] + 3.411 [SrO] + 1.723 [BaO] + (-3.318 [MgO] [CaO] - 1.675 [MgO] [SrO] + 1.757 [MgO] [BaO] + 4.72 [CaO] [SrO] + 2.094 [CaO] [BaO] + 1.086 [SrO] [BaO])\} / ([MgO] + [CaO] + [SrO] + [BaO])$ であり、式(D)の値が20以下であり、

ヤング率が83 GPa以上であり、表面失透粘度 η_c が $10^{4.2} \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 以上である、無アルカリガラス(1)を提供する。

[0013] 本発明の無アルカリガラス(1)は、式(E)は $4.379 [SiO_2] + 5.043 [Al_2O_3] + 4.805 [B_2O_3] + 4.828 [MgO] + 4$

$.968 [\text{CaO}] + 5.051 [\text{SrO}] + 5.159 [\text{BaO}] - 453$ であり、式(E)の値が $1.50 \sim 5.50$ が好ましい。

[0014] 本発明の無アルカリガラス(1)は、歪点が 690°C 以上が好ましい。

[0015] 本発明の無アルカリガラス(1)は、密度が 2.8 g/cm^3 以下、 $50 \sim 350^\circ\text{C}$ での平均熱膨張係数が $30 \times 10^{-7}/^\circ\text{C} \sim 45 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ が好ましい。

[0016] 本発明の無アルカリガラス(1)は、ガラス粘度が $10^2 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度 T_2 が 1800°C 以下、ガラス粘度が $10^4 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度 T_4 が 1400°C 以下が好ましい。

[0017] 本発明の無アルカリガラス(1)は、内部失透温度が 1320°C 以下が好ましい。

[0018] 本発明の無アルカリガラス(1)は、内部失透粘度 η_d が $10^{4.4} \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 以上が好ましい。

[0019] 本発明の無アルカリガラス(1)は、結晶成長速度が $100 \mu\text{m/hr}$ 以下が好ましい。

[0020] 本発明の無アルカリガラス(1)は、 Li_2O 、 Na_2O および K_2O からなる群から選択される少なくとも1つを、酸化物基準のモル%表示で合計 0.2% 以下含有してもよい。

[0021] また、本発明は、酸化物基準のモル%表示で

SiO_2 $50 \sim 80\%$ 、

Al_2O_3 $8 \sim 20\%$ 、

$\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ $0 \sim 0.2\%$ 、

P_2O_5 $0 \sim 1\%$ 、

$[\text{MgO}] / [\text{CaO}]$ が 1.5 以下、

ヤング率が 83 GPa 以上、

歪点が 690°C 以上、

ガラス粘度が $10^4 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度 T_4 が 1400°C 以下、

ガラス粘度が $10^2 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度 T_2 が 1800°C 以下、

内部失透温度が 1320°C 以下、

内部失透粘度 η_d は $10^{4.4}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 以上、

表面失透粘度 η_c が $10^{4.2}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 以上、

結晶成長速度が $100\mu\text{m}/\text{hr}$ 以下、

密度が $2.8\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、

$50\sim350^{\circ}\text{C}$ での平均熱膨張係数が $30\times10^{-7}/^{\circ}\text{C}\sim45\times10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ である、無アルカリガラス(2)を提供する。

[0022] 本発明の無アルカリガラス(2)は、酸化物基準のモル%表示で、 B_2O_3 を0～5%含むことが好ましい。

[0023] 本発明の無アルカリガラス(2)は、酸化物基準のモル%表示で、 MgO を0.1～15%、 CaO を0.1～12%、 SrO を0～8%、 BaO を0～6%含むことが好ましい。

[0024] 本発明の無アルカリガラス(2)は、酸化物基準のモル%表示で、 B_2O_3 を0～5%、 MgO を0.1～15%、 CaO を0.1～12%、 SrO を0～8%、 BaO を0～6%含むことが好ましい。

[0025] 本発明の無アルカリガラス(2)は、式(A)は $1.131[\text{SiO}_2] + 1.933[\text{Al}_2\text{O}_3] + 0.362[\text{B}_2\text{O}_3] + 2.049[\text{MgO}] + 1.751[\text{CaO}] + 1.471[\text{SrO}] + 1.039[\text{BaO}] - 48.25$ であり、式(A)の値が82.5以上が好ましい。

[0026] 本発明の無アルカリガラス(2)は、式(B)は $35.59[\text{SiO}_2] + 37.34[\text{Al}_2\text{O}_3] + 24.59[\text{B}_2\text{O}_3] + 31.13[\text{MgO}] + 31.26[\text{CaO}] + 30.78[\text{SrO}] + 31.98[\text{BaO}] - 2761$ であり、式(B)の値が690以上、800以下が好ましい。

[0027] 本発明の無アルカリガラス(2)は、式(C)は $-9.01[\text{SiO}_2] + 36.36[\text{Al}_2\text{O}_3] + 5.7[\text{B}_2\text{O}_3] + 5.13[\text{MgO}] + 17.25[\text{CaO}] + 7.65[\text{SrO}] + 10.58[\text{BaO}]$ であり、式(C)の値が100以下が好ましい。

[0028] 本発明の無アルカリガラス(2)は、式(D)は $\{-0.731[\text{SiO}_2]$

+ 1.461 [Al₂O₃] - 0.157 [B₂O₃] + 1.904 [MgO] + 3.36 [CaO] + 3.411 [SrO] + 1.723 [BaO] + (- 3.318 [MgO] [CaO] - 1.675 [MgO] [SrO] + 1.757 [MgO] [BaO] + 4.72 [CaO] [SrO] + 2.094 [CaO] [BaO] + 1.086 [SrO] [BaO]) } / ([MgO] + [CaO] + [SrO] + [BaO]) であり、式 (D) の値が 20 以下が好ましい。

[0029] 本発明の無アルカリガラス (2) は、式 (E) は 4.379 [SiO₂] + 5.043 [Al₂O₃] + 4.805 [B₂O₃] + 4.828 [MgO] + 4.968 [CaO] + 5.051 [SrO] + 5.159 [BaO] - 453 であり、式 (E) の値が 1.50 ~ 5.50 が好ましい。

[0030] 本発明の無アルカリガラス (1), (2) は、F を 1.5 モル% 以下含有してもよい。

[0031] 本発明の無アルカリガラス (1), (2) は、酸化物基準のモル% 表示で、SnO₂ を 0.5 % 以下含有してもよい。

[0032] 本発明の無アルカリガラス (1), (2) は、酸化物基準のモル% 表示で、ZrO₂ を 0.09 % 以下含有してもよい。

[0033] 本発明の無アルカリガラス (1), (2) は、ガラスの β-OH 値が 0.01 mm⁻¹ 以上、0.5 mm⁻¹ 以下が好ましい。

[0034] 本発明の無アルカリガラス (1), (2) は、徐冷点が 850 °C 以下が好ましい。

[0035] 本発明の無アルカリガラス (1), (2) は、600 °C、80 min での保持前後のコンパクションが 150 ppm 以下が好ましい。

[0036] 本発明の無アルカリガラス (1), (2) は、等価冷却速度が 5 °C/min 以上、800 °C/min 以下が好ましい。

[0037] 本発明の無アルカリガラス (1), (2) は、エッチング処理時のスラッジ体積が 30 ml 以下が好ましい。

[0038] 本発明の無アルカリガラス (1), (2) は、光弾性定数が 31 nm/M

P a / c m以下が好ましい。

[0039] 本発明の無アルカリガラス（１），（２）を含むガラス板であり、少なくとも一辺が2400mm以上、厚みが1.0mm以下のガラス板が好ましい。

[0040] 本発明のガラス板は、フロート法又はフュージョン法で製造することが好ましい。

[0041] また、本発明は、本発明の無アルカリガラス（１），（２）を有するディスプレイパネルを提供する。

[0042] また、本発明は、本発明の無アルカリガラス（１），（２）を有する半導体デバイスを提供する。

[0043] また、本発明は、本発明の無アルカリガラス（１），（２）を有する情報記録媒体を提供する。

[0044] また、本発明は、本発明の無アルカリガラス（１），（２）を有する平面型アンテナを提供する。

[0045] また、本発明は、本発明の無アルカリガラス（１），（２）を有する調光積層体を提供する。

[0046] また、本発明は、本発明の無アルカリガラス（１），（２）を有する車両用窓ガラスを提供する。

[0047] また、本発明は、本発明の無アルカリガラス（１），（２）を有する音響用振動板を提供する。

発明の効果

[0048] 本発明は、ガラス基板が反るなどのガラス基板の変形を抑制でき、成型性に優れ、製造設備への負担が低いことに加えて、結晶成長速度が低く、生産性および品質が更に優れるガラスを提供できる。

発明を実施するための形態

[0049] 以下、本発明の無アルカリガラスを説明する。

以下において、ガラスの各成分の組成範囲は、酸化物基準のモル％で表示する。

但し、式（A）～式（E）における各成分は、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO の7成分の総量を100モル%として算出した各成分のモル%とする。

以下において、「数値A～数値B」で示された数値範囲は、数値Aおよび数値Bをそれぞれ最小値および最大値として含む範囲を示し、数値A以上、数値B以下を意味する。

[0050] SiO_2 の含有量が50モル%（以下、単に、%という）未満では、歪点が十分に上がらず、かつ、平均熱膨張係数が増大し、比重が上昇する傾向がある。そのため、 SiO_2 の含有量は50%以上であり、好ましくは55%以上、好ましくは60%以上、より好ましくは63%以上、より好ましくは64%以上、より好ましくは65%以上、さらに好ましくは66%以上、特に好ましくは66.5%以上、最も好ましくは67%以上である。

SiO_2 の含有量が80%超では、ガラスの溶解性が低下し、ヤング率が低下し、失透温度が上昇する傾向がある。そのため、 SiO_2 の含有量は80%以下であり、好ましくは75%以下、より好ましくは74%以下、より好ましくは73%以下、さらに好ましくは72%以下、特に好ましくは71.5%以下、最も好ましくは71%以下である。

[0051] Al_2O_3 は、ヤング率を上げてたわみを抑制し、かつガラスの分相性を抑制し、破壊靱性値を向上させてガラス強度を上げる。 Al_2O_3 の含有量が8%未満では、これらの効果があらわれにくく、また、平均熱膨張係数を増大させる他成分が相対的に増加することになるため、結果的に平均熱膨張係数が大きくなる傾向がある。そのため、 Al_2O_3 の含有量は8%以上であり、8.5%以上が好ましく、好ましくは9%以上、より好ましくは9.5%以上、さらに好ましくは10%以上、さらに好ましくは10.2%以上、さらに好ましくは10.4%以上、さらに好ましくは10.6%以上、特に好ましくは10.8%以上、特に好ましくは11%以上、特に好ましくは11.2%以上、最も好ましくは11.4%以上である。

Al_2O_3 の含有量が20%超ではガラスの溶解性が悪くなる、歪点を上昇さ

せる、失透温度を上昇させるおそれがある。そのため、 Al_2O_3 の含有量は20%以下であり、好ましくは18%以下、好ましくは17%以下、好ましくは16.5%以下、より好ましくは16%以下、より好ましくは15.5%以下、より好ましくは15%以下、さらに好ましくは14.7%以下、特に好ましくは14.5%以下、最も好ましくは14.3%以下である。

[0052] B_2O_3 は、耐BF₃性を改善し、かつガラスの溶解反応性をよくし、失透温度を低下させるため、5%以下含有できる。 B_2O_3 の含有量は、好ましくは4.5%以下、好ましくは4%以下、好ましくは3.5%以下、好ましくは3%以下、好ましくは2.8%以下、より好ましくは2.6%以下、さらに好ましくは2.5%以下、特に好ましくは2.4%以下、好ましくは2.3%以下、最も好ましくは2%以下である。なお、上記の作用効果を奏するには、 B_2O_3 の含有量は0.1%以上が好ましく、より好ましくは0.4%以上、さらに好ましくは0.7%以上、特に好ましくは1%以上、最も好ましくは1.2%以上である。

[0053] MgO は、比重を上げずにヤング率を上げるため、比弾性率を高くすることとたわみの問題を軽減でき、破壊靱性値を向上させてガラス強度を上げるため含有できる。また、 MgO は溶解性も向上させる。 MgO の含有量が0.1%未満では、これらの効果が現れにくく、また、熱膨張係数が低くなりすぎるおそれがある。そのため、 MgO の含有量は0.1%以上が好ましい。 MgO の含有量は4%以上がより好ましく、5%以上がより好ましく、5.5%以上がより好ましく、さらに好ましくは6%以上、特に好ましくは6.2%以上、最も好ましくは6.5%以上である。

しかし、 MgO 含有量が多すぎると、失透温度が上昇しやすくなる。そのため、 MgO の含有量は15%以下が好ましく、14%以下がより好ましく、13%以下がより好ましく、12%以下がより好ましく、11.5%以下がより好ましく、11%以下がより好ましく、さらに好ましくは10.5%以下、特に好ましくは10%以下、最も好ましくは9.5%以下である。

[0054] CaO は、アルカリ土類金属中では MgO に次いで比弾性率を高くし、か

つ歪点を過大には低下させないという特徴を有し、MgOと同様に溶解性も向上させる。さらに、MgOと比べて失透温度を高くしにくいという特徴も有するため含有できる。CaOの含有量が0.1%未満では、これらの効果が現れにくくなる。そのため、CaOの含有量は0.1%以上が好ましい。CaOの含有量は、より好ましくは3%以上であり、より好ましくは3.5%以上であり、より好ましくは4%以上であり、さらに好ましくは4.5%以上、特に好ましくは5%以上、特に好ましくは5.5%以上、特に好ましくは6%以上、最も好ましくは7%以上である。

CaOの含有量が12%超では平均熱膨張係数が高くなりすぎ、また失透温度が高くなってガラスの製造時に失透が問題となりやすくなる。そのため、CaOの含有量は12%以下が好ましく、より好ましくは11%以下、より好ましくは10%以下、さらに好ましくは9%以下、特に好ましくは8.5%以下、最も好ましくは8%以下である。

[0055] SrOは、ガラスの失透温度を上昇させず、溶解性を向上させるため含有できる。SrOの含有量は0.1%以上が好ましく、より好ましくは0.5%以上であり、さらに好ましくは1%以上であり、特に好ましくは1.2%以上、最も好ましくは1.3%以上である。

SrOは上記効果がBaOよりも低く、SrOを多くしすぎるとむしろ比重が大きくなり、平均熱膨張係数も高くなりすぎる。そのため、SrOの含有量は8%以下が好ましく、より好ましくは6%以下であり、さらに好ましくは5%以下、特に好ましくは4%以下、最も好ましくは3%以下である。

[0056] BaOは、ガラスの失透温度を上昇させず、溶解性を向上させるため含有できる。BaOの含有量は0.1%以上が好ましく、より好ましくは0.3%以上であり、さらに好ましくは0.5%以上であり、特に好ましくは0.8%以上、最も好ましくは1%以上である。

BaOは多く含有すると比重が大きくなり、ヤング率が下がり、平均熱膨張係数が高くなりすぎる傾向がある。そのため、本発明の無アルカリガラスは、BaOの含有量は6%以下が好ましく、より好ましくは5.5%以下

、さらに好ましくは5%以下、特に好ましくは4.5%以下、最も好ましくは4%以下である。

[0057] また、MgOおよびCaOの配合割合である $[MgO] / [CaO]$ が大きくなると、MgO-Al₂O₃-SiO₂系の失透が出やすくなり、失透温度が高くなる、すなわち、失透粘度が低くなる。そのため、本発明の無アルカリガラスにおいて、 $[MgO] / [CaO]$ は1.5以下とする。 $[MgO] / [CaO]$ は1.4以下が好ましく、1.3以下がより好ましく、さらに好ましくは1.2以下、さらに好ましくは1.1以下、さらに好ましくは1以下である。 $[MgO] / [CaO]$ は、0.008以上が好ましい。なお、式における[金属酸化物]との記載、例えば[MgO]などは、金属酸化物成分のモル%を表す。

[0058] 本発明の無アルカリガラスは、Li₂O、Na₂O、K₂O等のアルカリ金属酸化物を実質的に含有しない。本発明において、アルカリ金属酸化物を実質的に含有しないとは、原料等から混入する不可避免の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。但し、特定の作用効果（歪点を下げる、T_gを下げる、徐冷点を下げるなど）を得る目的でアルカリ金属酸化物を所定量となるように含有させてもよい。具体的には、Li₂O、Na₂OおよびK₂Oからなる群から選択される少なくとも1つを、酸化物基準のモル%表示で合計0.2%以下含有してもよい。より好ましくは0.15%以下、より好ましくは0.1%以下、より好ましくは0.08%以下、さらに好ましくは0.05%以下、最も好ましくは0.03%以下である。Li₂O、Na₂OおよびK₂Oからなる群から選択される少なくとも1つを、酸化物基準のモル%表示で合計0.001%以上含有してもよい。

[0059] 無アルカリガラス板をディスプレイ製造に用いたときに、ガラス板表面に設ける金属または酸化物等の薄膜の特性劣化を生じさせないために、本発明の無アルカリガラスはP₂O₅を実質的に含有しないことが好ましい。本発明において、P₂O₅を実質的に含有しないとは、例えば1%以下であり、好ましくは0.5%以下、さらに好ましくは0.1%以下である。さらに、ガラスの

リサイクルを容易にするため、および環境負荷の観点から、本発明の無アルカリガラスは PbO 、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 を実質的に含有しないことが好ましい。本発明において、 PbO 、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 を実質的に含有しないとは、 PbO 、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 の含有量がそれぞれ、例えば0.01%以下であり、好ましくは0.005%以下である。

[0060] 一方、ガラスの溶解性、清澄性、成形性等を改善するため、 As_2O_3 および Sb_2O_3 のうちの1種以上を総量で1%以下、好ましくは0.5%以下、より好ましくは0.3%以下、さらに好ましくは0.2%以下、さらに好ましくは0.15%以下、さらに好ましくは0.1%以下含有してもよい。

[0061] ガラスの溶解性、清澄性、成形性等を改善するため、本発明の無アルカリガラスには、 ZrO_2 、 ZnO 、 Fe_2O_3 、 SO_3 、 F 、 Cl 、および SnO_2 のうちの1種以上を総量で2%以下、好ましくは1%以下、より好ましくは0.5%以下で含有してもよい。

これらの中で、ガラスの溶解性、清澄性を改善するため F を含有させる場合、 F の含有量は1.5%以下（0.43質量%以下）が好ましく、より好ましくは1%以下、さらに好ましくは0.5%以下、さらに好ましくは0.3%以下、さらに好ましくは0.1%以下、特に好ましくは0.05%以下、最も好ましくは0.01%以下である。なお、 F の含有量は、ガラス原料における投入量ではなく、溶融ガラス中に残存する量である。この点については、後述する Cl の含有量についても同様である。

これらの中で、ガラスの溶解性、清澄性を改善するため SnO_2 を含有させる場合、 SnO_2 の含有量は0.5%以下（1.1質量%以下）が好ましい。

ZrO_2 は、ガラス溶融温度を低下させる、ヤング率を上げる、耐薬品性を向上させるために、0.001%以上（0.001質量%以上）含有させてもよい。

但し、 ZrO_2 含有量が多すぎると、失透温度を高くする、誘電率 ϵ が高くなる、ガラスが不均一になるおそれがある。また、半導体デバイスに適用した場合、 α 線による故障を生じさせるおそれがある。 ZrO_2 の含有量は0.

0.9%以下（0.09質量%以下）が好ましく、より好ましくは0.08%以下（0.08質量%以下）、さらに好ましくは0.07%以下（0.07質量%以下）、さらに好ましくは0.06%以下（0.06質量%以下）、さらに好ましくは0.05%以下（0.05質量%以下）、さらに好ましくは0.04%以下（0.04質量%以下）、特に好ましくは0.03%以下（0.03質量%以下）、実質的に含有しないことが最も好ましい。 ZrO_2 を実質的に含有しないとは、原料等から混入する不可避免の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。

[0062] ガラスの溶解性を向上させるために Fe_2O_3 を0.001%以上、0.05%以下で含有してもよい。ガラスの鉄量を低くすると、溶解工程において Fe^{2+} による赤外線吸収量が低下し、結果的にガラスの熱伝導率が増加する。それにより、例えばガラス溶解炉でバーナー炎などの熱線でガラスを加熱して溶解した際、熔融ガラスの温度分布が小さくなり、熔融ガラスの対流速度が低下し、ガラス製品の泡品質や均質性が悪化するおそれがある。なお、清澄性や均質性は熔融ガラスの十分な対流に依存する。

ガラスの鉄量が多くなると、鉄はガラス中で Fe^{2+} もしくは Fe^{3+} として存在し、ガラスの透過率が低下するおそれがある。特に Fe^{3+} は波長300nm以下の範囲に吸収を持つため、ガラスの紫外線透過率が低くなるおそれがある。板厚0.5mmで波長300nmにおける透過率が20%以上のガラスとするためには、Fe含有量（ Fe_2O_3 換算）は、0.05%以下が好ましく、0.04%以下がより好ましく、0.03%以下がさらに好ましく、0.02%以下がさらに好ましく、0.01%以下がさらに好ましく、0.008%以下がさらに好ましく、0.006%以下がさらに好ましく、0.004%以下がさらに好ましく、0.002%以下が特に好ましい。

一方、ガラスの溶解性を向上させたい場合には、Fe含有量（ Fe_2O_3 換算）は、0.001%以上が好ましく、0.002%以上がより好ましく、0.005%以上がさらに好ましく、0.008%以上がさらに好ましく、0.01%以上がさらに好ましく、0.02%以上がさらに好ましく、0.0

3%以上がさらに好ましく、0.04%以上が特に好ましい。

[0063] ガラスの清澄性を向上させるために、Clを0.1~1.0%含有してもよい。Cl含有量が0.1%未満だと、ガラス原料の溶解時における清澄作用が低下するおそれがある。Cl含有量は、好ましくは0.15%以上、より好ましくは0.2%以上、さらに好ましくは0.25%以上、特に好ましくは0.3%以上である。

Cl含有量が1.0%超だと、ガラス製造時に泡層の肥大化を抑制する作用が低下するおそれがある。好ましくは0.8%以下、より好ましくは0.6%以下である。

[0064] ガラスの溶解性、清澄性、成形性等を改善するため、特定の波長における吸収を得る、密度、硬度、曲げ剛性、耐久性等を改善するため、本発明の無アルカリガラスには、 Se_2O_3 、 TeO_2 、 Ga_2O_3 、 In_2O_3 、 GeO_2 、 CdO 、 BeO および Bi_2O_3 のうちの1種以上を総量で2%以下、好ましくは1%以下、より好ましくは0.5%以下、さらに好ましくは0.3%以下、さらに好ましくは0.1%以下、特に好ましくは0.05%以下、最も好ましくは0.01%以下で含有してもよい。 GeO_2 含有量は、好ましくは0.1%未満、より好ましくは0.08%以下、さらに好ましくは0.05%以下、特に好ましくは0.03%以下、最も好ましくは0.01%以下、実質的に含有しないことが最も好ましい。 GeO_2 を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。

[0065] ガラスの溶解性、清澄性、成形性等を改善する、ガラスの硬度、例えばヤング率などを改善するため、本発明の無アルカリガラスは、希土類酸化物、遷移金属酸化物を含んでもよい。

[0066] 本発明の無アルカリガラスは、希土類酸化物として、 Sc_2O_3 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Ce_2O_3 、 CeO_2 、 Pr_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Pm_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 および Lu_2O_3 のうちの1種以上を総量で2%以下、好ましくは1%以下、より好

ましくは0.5%以下、さらに好ましくは0.3%以下、さらに好ましくは0.1%以下、特に好ましくは0.05%以下、最も好ましくは0.01%以下で含有してもよい。 La_2O_3 含有量は、好ましくは1%未満、より好ましくは0.5%以下、さらに好ましくは0.3%以下、特に好ましくは0.1%以下、最も好ましくは0.05%以下、実質的に含有しないことが最も好ましい。 La_2O_3 を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。

[0067] 本発明の無アルカリガラスは、遷移金属酸化物として、 V_2O_5 、 Ta_2O_3 、 Nb_2O_5 、 WO_3 、 MoO_3 および HfO_2 のうちの1種以上を総量で2%以下、好ましくは1%以下、より好ましくは0.5%以下、さらに好ましくは0.3%以下、さらに好ましくは0.1%以下、特に好ましくは0.05%以下、最も好ましくは0.01%以下で含有してもよい。

[0068] ガラスの溶解性等を改善するため、本発明の無アルカリガラスは、アクチノイド酸化物である、 ThO_2 を2%以下、好ましくは1%以下、より好ましくは0.5%以下、さらに好ましくは0.3%以下、さらに好ましくは0.1%以下、特に好ましくは0.05%以下、特に好ましくは0.01%以下、最も好ましくは0.005%以下で含有してもよい。

[0069] 本発明の無アルカリガラスは、 $\beta\text{-OH}$ 値 (mm^{-1}) が0.01 mm^{-1} 以上、0.5 mm^{-1} 以下が好ましい。

$\beta\text{-OH}$ 値は、ガラス中の水分含有量の指標であり、ガラス試料について波長2.75～2.95 μm の光に対する吸光度を測定し、吸光度の最大値 β_{max} を該試料の厚さ(mm)で割ることで求める。 $\beta\text{-OH}$ 値が0.5 mm^{-1} 以下であると、後述する600℃80min保持前後のコンパクションを達成しやすい。 $\beta\text{-OH}$ 値は0.45 mm^{-1} 以下がより好ましく、より好ましくは0.4 mm^{-1} 以下であり、より好ましくは0.35 mm^{-1} 以下であり、さらに好ましくは0.3 mm^{-1} 以下、さらに好ましくは0.28 mm^{-1} 以下、さらに好ましくは0.25 mm^{-1} 以下、さらに好ましくは0.23 mm^{-1} 以下、さ

らに好ましくは 0.2 mm^{-1} 以下、さらに好ましくは 0.15 mm^{-1} 以下、さらに好ましくは 0.1 mm^{-1} 以下、特に好ましくは 0.08 mm^{-1} 以下、最も好ましくは 0.06 mm^{-1} 以下である。一方、 $\beta\text{-OH}$ 値が 0.01 mm^{-1} 以上であると、後述するガラスの歪点を達成しやすい。そのような場合、 $\beta\text{-OH}$ 値は 0.05 mm^{-1} 以上がより好ましく、より好ましくは 0.08 mm^{-1} 以上、より好ましくは 0.1 mm^{-1} 以上であり、さらに好ましくは 0.13 mm^{-1} 以上、特に好ましくは 0.15 mm^{-1} 以上、最も好ましくは 0.18 mm^{-1} 以上である。

[0070] 本発明の無アルカリガラスは、下記式（A）で表される値が82.5以上が好ましい。

$$1.131[\text{SiO}_2] + 1.933[\text{Al}_2\text{O}_3] + 0.362[\text{B}_2\text{O}_3] + 2.049[\text{MgO}] + 1.751[\text{CaO}] + 1.471[\text{SrO}] + 1.039[\text{BaO}] - 48.25 \cdots \text{式 (A)}$$

式（A）で表される値は、本発明の無アルカリガラスにおけるヤング率の指標であり、この値が82.5未満であるとヤング率が低くなりやすい。本発明の無アルカリガラスにおいてヤング率を高くするには、式（A）で表される値は83以上が好ましく、83.5以上がより好ましく、84以上がさらに好ましく、84.5以上が特に好ましく、85以上が最も好ましい。

[0071] 本発明の無アルカリガラスは、下記式（B）で表される値が690以上、800以下が好ましい。

$$35.59[\text{SiO}_2] + 37.34[\text{Al}_2\text{O}_3] + 24.59[\text{B}_2\text{O}_3] + 31.13[\text{MgO}] + 31.26[\text{CaO}] + 30.78[\text{SrO}] + 31.98[\text{BaO}] - 2761 \cdots \text{式 (B)}$$

式（B）で表される値は、本発明の無アルカリガラスにおける歪点の指標であり、この値が800超であると歪点が高くなりやすい。式（B）で表される値が800以下であれば、製造設備への負担を低くできる。例えば、ガラスの成形に用いるロールの表面温度を低くすることができ、設備の寿命を延ばすことができ、生産性を向上できる。本発明の無アルカリガラスにおい

て歪点を低くするには、式（Ｂ）で表される値が７６０以下がより好ましく、７５０以下がさらに好ましく、７４５以下が特に好ましく、７４０以下が最も好ましい。

この値が６９０未満であると、コンパクションが大きくなり過ぎるおそれがあるため、６９０以上である。式（Ｂ）で表される値が６９５以上が好ましく、７００以上がより好ましく、７１０以上がさらに好ましく、７１５以上が特に好ましく、７２０以上がさらに好ましく、７２５以上がさらに好ましく、７３０以上が最も好ましい。

[0072] 本発明の無アルカリガラスは、下記式（Ｃ）で表される値が１００以下であることが好ましい。

$$-9.01 [\text{SiO}_2] + 36.36 [\text{Al}_2\text{O}_3] + 5.7 [\text{B}_2\text{O}_3] + 5.13 [\text{MgO}] + 17.25 [\text{CaO}] + 7.65 [\text{SrO}] + 10.58 [\text{BaO}] \cdots \text{式 (C)}$$

式（Ｃ）で表される値は、本発明の無アルカリガラスにおける結晶成長速度の指標であり、この値が１００以下であると結晶成長速度が低くなる。本発明の無アルカリガラスにおいて熔融ガラスの流路における結晶成長速度を低くするには、式（Ｃ）で表される値が９５以下が好ましく、９０以下がより好ましく、８５以下がさらに好ましく、８０以下が特に好ましく、７５以下が最も好ましい。

なお、本願発明者らは、結晶成長速度と失透温度とは相関性が無いことを見出しており、結晶成長速度は失透温度とは独立した特性である。失透温度が低いガラスであっても、結晶成長速度が速いと、高い生産性で品質に優れた無アルカリガラスを得ることが難しくなる。

[0073] 表面洗浄や薄板化のため、例えばフッ酸（HF）を含有するエッチング液でガラス板をエッチング処理（以下、『エッチング処理』という。）する場合がある。そのため、ガラス板はエッチング処理時の加工性が良好であることが求められる。すなわち、エッチング処理速度が現実的な範囲であり、かつ、エッチング処理時のスラッジ量が少ないこと、エッチング処理時に生じ

たスラッジがゲル化し難いことが求められる。

本発明の無アルカリガラスは、下記式（D）で表される値が20以下であることが好ましい。

$$\begin{aligned} & \{-0.731 [\text{SiO}_2] + 1.461 [\text{Al}_2\text{O}_3] - 0.157 [\text{B}_2\text{O}_3] \\ & + 1.904 [\text{MgO}] + 3.36 [\text{CaO}] + 3.411 [\text{SrO}] + 1 \\ & .723 [\text{BaO}] + (-3.318 [\text{MgO}] [\text{CaO}] - 1.675 [\text{MgO}] [\text{SrO}] + 1.757 [\text{MgO}] [\text{BaO}] + 4.72 [\text{CaO}] \\ & [\text{SrO}] + 2.094 [\text{CaO}] [\text{BaO}] + 1.086 [\text{SrO}] [\text{BaO}]) \} / ([\text{MgO}] + [\text{CaO}] + [\text{SrO}] + [\text{BaO}]) \cdots \\ & \text{式 (D)} \end{aligned}$$

式（D）で表される値は、本発明の無アルカリガラスにおけるエッチング処理時のスラッジ体積の指標であり、この値が20以下であると、例えばフッ酸エッチング処理時のスラッジ体積が少ない。そのため、エッチング処理時に発生したスラッジがガラス表面に再付着することが抑制され、表面を均一に処理することができ、表面粗さ、表面平坦性に優れたガラス製品を得ることができる。また、表面清浄性に優れたガラス製品を提供できる。式（D）で表される値が、18以下がより好ましく、16以下がさらに好ましく、15以下がさらに好ましく、14以下がさらに好ましく、13.5以下がさらに好ましく、12以下がさらに好ましく、11以下がさらに好ましく、10以下が特に好ましく、9以下が最も好ましい。

[0074] ガラス板表面の洗浄目的や、ガラス板の薄板化目的で、ガラス板に対しエッチング処理する場合がある。ガラスは、エッチング処理時において適度なエッチングレートを示すことが求められる。

本発明の無アルカリガラスは、下記式（E）で表される値が1.50～5.50であることが好ましい。

$$\begin{aligned} & 4.379 [\text{SiO}_2] + 5.043 [\text{Al}_2\text{O}_3] + 4.805 [\text{B}_2\text{O}_3] + \\ & 4.828 [\text{MgO}] + 4.968 [\text{CaO}] + 5.051 [\text{SrO}] + 5 \\ & .159 [\text{BaO}] - 4.53 \cdots \text{式 (E)} \end{aligned}$$

式（E）で表される値は本発明の無アルカリガラスにおけるエッチング処理速度の指標であり、この値が1.50以上であるとエッチング処理速度が現実的な範囲となる。但し、エッチング処理速度が速すぎると、エッチング処理の制御が困難になり、ガラス板の表面粗さの悪化等の問題が生じるおそれがある。この値が5.50以下であれば、このような問題が生じるおそれがない。式（E）で表される値が、1.90以上がより好ましく、2.00以上がより好ましく、2.50以上がさらに好ましく、3.00以上がさらに好ましく、3.20以上がさらに好ましく、3.50以上がさらに好ましく、4.00以上が特に好ましく、4.30以上が最も好ましい。式（E）で表される値は、5.00以下がより好ましく、4.80以下がより好ましく、4.60以下がさらに好ましい。

[0075] 本発明の無アルカリガラスは、ヤング率が83 GPa以上である。ヤング率が上記範囲であれば、外部応力に対する基板の変形が抑制される。例えば、ガラス基板の表面に成膜したときに基板が反ることを抑制できる。具体的な例としては、フラットパネルディスプレイのTFT側基板の製造において、基板の表面に銅などのゲート金属膜や、窒化ケイ素などのゲート絶縁膜を形成したときの基板の反りが抑制される。また、例えば基板のサイズが大型化したときのたわみも抑制される。また、サイズが大型化した基板を取扱うとき、基板が破損することを抑制できる。ヤング率はより好ましくは83.5 GPa以上、より好ましくは84 GPa以上、さらに好ましくは84.5 GPa以上、特に好ましくは85 GPa以上、最も好ましくは85 GPa超である。本発明の無アルカリガラスにおいて、ヤング率は超音波法により測定できる。ヤング率は、115 GPa以下が好ましい。

[0076] 本発明の無アルカリガラスは、歪点が690℃以上が好ましい。歪点が690℃未満であると、ディスプレイの薄膜形成工程でガラス板が高温にさらされる際に、ガラス板の変形およびガラスの構造安定化に伴う収縮（コンパクション）が起こりやすくなる。歪点は好ましくは700℃以上であり、より好ましくは710℃以上、さらに好ましくは720℃以上、特に好ましく

は725℃以上、最も好ましくは730℃以上である。一方、歪点が高すぎると、それに応じて徐冷装置の温度を高くする必要があり、徐冷装置の寿命が低下する傾向があるため、800℃以下が好ましい。また、歪点が高い方がガラスの成形性に優れる。歪点は好ましくは780℃以下であり、より好ましくは760℃以下であり、さらに好ましくは750℃以下であり、特に好ましくは745℃以下、最も好ましくは740℃以下である。

[0077] 本発明の無アルカリガラスは、ガラス粘度が $10^4 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度 T_4 が1400℃以下が好ましい。これにより、ガラスの成形性に優れる。また、例えば、ガラス成形時の温度を低くすることでガラス周辺の雰囲気中の揮散物を低減でき、それによりガラスの欠点を低減できる。低い温度でガラスを成形できるので、製造設備への負担を低くできる。例えば、ガラスを成形するフロートバスなどの設備寿命を延ばすことができ、生産性を向上できる。 T_4 は1350℃以下が好ましく、1340℃以下がより好ましく、1330℃以下がより好ましく、1320℃以下がさらに好ましく、1310℃以下がさらに好ましく、1300℃以下がさらに好ましく、1295℃以下がさらに好ましく、1290℃以下が特に好ましく、1285℃以下が最も好ましい。

T_4 はASTM C 965-96 (2017年)に規定されている方法に従い、回転粘度計を用いて粘度を測定し、 $10^4 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となるときの温度として求めることができる。なお、後述する実施例では、装置校正用の参照試料としてNBS 710およびNIST 717aを使用した。

[0078] 本発明の無アルカリガラスは、ガラス粘度が $10^2 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度 T_2 が1800℃以下が好ましい。 T_2 が1800℃以下であることにより、ガラスの溶解性に優れ、製造設備への負担を低くできる。例えば、ガラスを溶解する窯など設備寿命を延ばすことができ、生産性を向上できる。また、窯由来の欠陥（例えば、ブツ欠陥、Zr欠陥など）を低減できる。 T_2 は1770℃以下がより好ましく、1750℃以下がより好ましく、1740℃以下がさらに好ましく、1730℃以下がさらに好ましく、1720℃以下がさら

に好ましく、 1710°C 以下がさらに好ましく、 1700°C 以下がさらに好ましく、 1690°C 以下が特に好ましく、 1680°C 以下が最も好ましい。

[0079] 本発明の無アルカリガラスは、内部失透温度が 1320°C 以下が好ましい。これにより、ガラスの成形性に優れる。成形中にガラス内部に結晶が生じて、透過率が低下するのを抑制できる。また、製造設備への負担を低くできる。例えば、ガラスを成形するフロートバスやフュージョンなどの設備寿命を延ばすことができ、生産性を向上できる。

内部失透温度は、 1310°C 以下がより好ましく、 1300°C 以下がさらに好ましく、 1280°C 以下がさらに好ましく、 1260°C 以下が特に好ましく、 1240°C 未満が最も好ましい。

本発明における内部失透温度は、下記のように求めることができる。すなわち、白金製の皿に粉碎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、熱処理後に光学顕微鏡を用いて、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を観察し、その平均値を内部失透温度とする。

[0080] 本発明の無アルカリガラスは、ガラス内部失透粘度 η_d が $10^{4.4}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 以上が好ましい。これにより、フュージョン法またはフロート法による成形の際に失透による異物欠点が発生しにくくなる。より好ましくは $10^{4.5}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 以上、さらに好ましくは $10^{4.6}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 以上、特に好ましくは $10^{4.7}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 以上、最も好ましくは $10^{4.8}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 以上である。

本発明における内部失透粘度 η_d は、下記のように求めることができる。すなわち、前述の方法により、ガラス内部失透温度を求め、ガラス内部失透温度におけるガラスの粘度 η_d を測定して、ガラス内部失透粘度(η_d)を求める。

[0081] 本発明の無アルカリガラスは、表面失透温度が 1370°C 以下が好ましい。これにより、ガラスの成形性に優れる。成形中にガラス内部に結晶が生じて、透過率が低下するのを抑制できる。また、製造設備への負担を低くできる。例えば、ガラスを成形するフロートバスやフュージョンなどの設備寿命

を延ばすことができ、生産性を向上できる。

表面失透温度は、1360℃以下がより好ましく、1350℃以下がさらに好ましく、1340℃以下がさらに好ましく、1330℃以下がさらに好ましく、1320℃以下がさらに好ましく、1310℃以下がさらに好ましく、1300℃以下がさらに好ましく、1290℃以下がさらに好ましく、1280℃以下が特に好ましく、1270℃以下が最も好ましい。

本発明における表面失透温度は、下記のように求めることができる。すなわち、白金製の皿に粉碎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、熱処理後に光学顕微鏡を用いて、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を観察し、その平均値を表面失透温度とする。

[0082] 本発明の無アルカリガラスは、ガラス表面失透粘度 η_0 が $10^{4.2} \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 以上である。これにより、フュージョン法またはフロート法による成形の際に失透による異物欠点が発生しにくくなる。好ましくは $10^{4.3} \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 以上、より好ましくは $10^{4.4} \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 以上、さらに好ましくは $10^{4.5} \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 以上、特に好ましくは $10^{4.6} \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 以上である。

本発明におけるガラス表面失透粘度 η_0 は、下記のように求めることができる。すなわち、前述の方法により、ガラス表面失透温度を求め、ガラス表面失透温度におけるガラスの粘度 η_0 を測定して、ガラス表面失透粘度(η_0)を求める。

[0083] 本発明の無アルカリガラスは、結晶成長速度が $100 \mu\text{m}/\text{hr}$ 以下が好ましい。これにより、熔融ガラスの流路における結晶析出により製造設備の寿命が短くなること防止できる。また、析出した結晶が製造されるガラスに混入して異物欠点となるおそれが低くなる。なお、ガラスに混入する異物欠点は、極微小なサイズであっても、例えばサイズが大型化した基板、例えば、一辺が 2400 mm 以上の基板を取扱うとき、基板が破損する起点となるおそれがあるため、結晶成長速度を低くすることは重要である。

本発明における結晶成長速度は、下記のように求めることができる。すな

わち、白金製の皿に粉碎されたガラス粒子を入れ、表面失透温度付近に制御された電気炉中で17時間熱処理を行い、ガラスの表面に微小な結晶初晶を析出させた初晶サンプルを複数作製する。作製した初晶サンプルをガラス粘度が $10^4 \sim 10^6 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度範囲で、 20°C 間隔で1～4時間保持し、各保持温度において結晶を成長させる。各保持温度で保持する前と後の結晶粒において最も長い部分を測長し、各保持温度で保持する前と後の結晶サイズの差分を求め、結晶サイズの差分を保持時間で割り、各保持温度における結晶成長速度を求める。本発明において、ガラス粘度が $10^4 \text{ dPa} \cdot \text{s} \sim 10^6 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度範囲における成長速度の最大値を結晶成長速度とする。

結晶成長速度は、 $80 \mu\text{m}/\text{hr}$ 以下がより好ましく、 $65 \mu\text{m}/\text{hr}$ 以下がさらに好ましく、 $50 \mu\text{m}/\text{hr}$ 以下が特に好ましく、 $40 \mu\text{m}/\text{hr}$ 以下が最も好ましい。

[0084] 本発明の無アルカリガラスは、密度が $2.8 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以下が好ましい。これにより、自重たわみが小さくなり、大型基板の取り扱いが容易になる。また、ガラスを用いたデバイスの重量を軽量化できる。密度は $2.7 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以下がより好ましく、 $2.68 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以下がより好ましく、 $2.65 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以下がより好ましく、 $2.63 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以下がさらに好ましく、 $2.6 \text{ g}/\text{cm}^3$ 未満が特に好ましい。なお、大型基板とは、例えば、少なくとも一辺が 2400 mm 以上の基板である。

[0085] 本発明の無アルカリガラスは、ガラスの比弾性率（ヤング率／密度）が31以上が好ましい。ガラスの比弾性率（ヤング率／密度）を高くすることにより、大板化・薄板化したガラス基板がデバイス製造ラインにおいて撓んで不具合が生じることを抑制できる。ガラスの比弾性率（ヤング率／密度）は、31.5以上が好ましく、32以上がより好ましく、32.2以上がさらに好ましく、32.4以上がさらに好ましく、32.6以上がさらに好ましく、32.8以上が特に好ましく、33以上が最も好ましい。

[0086] 本発明の無アルカリガラスは、 $50 \sim 350^\circ\text{C}$ での平均熱膨張係数が30

$\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以上が好ましい。50～350℃での平均熱膨張係数が $30 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 未満の場合、例えば、フラットパネルディスプレイのTFT側基板の製造においては、無アルカリガラス上に銅などのゲート金属膜、窒化ケイ素などのゲート絶縁膜が順に積層されることがあるが、基板表面に形成される銅などのゲート金属膜との熱膨張差が大きくなり、基板が反る、膜剥がれが生じる等の問題が生じるおそれがある。

50～350℃での平均熱膨張係数は $33 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以上が好ましく、 $35 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以上がより好ましく、 $36 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以上がさらに好ましく、特に好ましくは $37 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以上、最も好ましくは $38 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以上である。

一方、50～350℃での平均熱膨張係数が $45 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 超だと、ディスプレイなどの製品製造工程でガラスが割れるおそれがある。そのため、 $45 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下が好ましい。

50～350℃での平均熱膨張係数は $43 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下が好ましく、 $42 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下がより好ましく、 $41.5 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下がより好ましく、 $41 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下がさらに好ましく、 $40.5 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下が特に好ましく、 $40.3 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下が最も好ましい。

[0087] 本発明の無アルカリガラスは、600℃で80min保持前後のコンパクションが150ppm以下が好ましい。コンパクションとは、加熱処理の際にガラス構造の緩和によって発生するガラス熱収縮率である。コンパクションが上記範囲であれば、各種ディスプレイを製造する過程で実施される薄膜形成工程で、高温にさらされた際に、ガラスの変形およびガラスの構造安定化に伴う寸法変化を最小限に抑制することができる。

なお、コンパクションは次の手順で測定できる。ガラス板試料（酸化セリウムで鏡面研磨した長さ100mm×幅10mm×厚さ1mmの試料）をガラス転移点+120℃の温度で5分間保持した後、毎分40℃で室温まで冷却する。ここで試料の全長（長さ方向）L1を計測する。その後、毎時100℃で600℃まで加熱し、600℃で80分間保持し、毎時100℃で室

温まで冷却し、再度試料の全長 L_2 を計測する。600℃での熱処理前後での全長の差($L_1 - L_2$)と、600℃での熱処理前の試料全長 L_1 と、の比($L_1 - L_2$)/ L_1 をコンパクションの値とする。上記評価方法において、コンパクションはより好ましくは100ppm以下、より好ましくは90ppm以下、さらに好ましくは80ppm以下、さらに好ましくは75ppm以下、特に好ましくは70ppm以下、最も好ましくは65ppm以下である。コンパクションの絶対値は0ppmに近いことが好ましい。コンパクションの絶対値が小さいほど、ガラス熱収縮が生じないので好ましい。

[0088] 本発明の無アルカリガラスは、コンパクションを低減させるため、例えば、等価冷却速度を800℃/min以下とすることが好ましい。ここで、等価冷却速度の定義ならびに評価方法は以下のとおりである。10mm×10mm×1mmの直方体に加工したガラスを、赤外線加熱式電気炉を用い、ガラス転移点+120℃にて5分間保持し、その後、ガラスを室温(25℃)まで冷却する。このとき、冷却速度を1℃/minから1000℃/minの範囲で変更した複数のガラスサンプルを作製する。島津デバイス社製の精密屈折計KPR-2000を用いて、これらのサンプルのd線(波長587.6nm)の屈折率 n_d を、Vブロック法により測定する。得られた n_d を、前記冷却速度の対数に対してプロットすることにより、前記冷却速度に対する n_d の検量線を得る。次に、実際に例えば電気炉で溶解して、成形、冷却したガラスの n_d を、上記測定方法により測定する。得られた n_d に対応する対応冷却速度(本発明において等価冷却速度という)を、前記検量線より求めることができる。

等価冷却速度は、5℃/min以上、800℃/min以下がコンパクションと、生産性のバランスの観点から好ましい。生産性の観点から、等価冷却速度は、10℃/min以上がより好ましく、15℃/min以上がさらに好ましく、20℃/min以上が特に好ましく、25℃/min以上が最も好ましい。コンパクションの観点から、等価冷却速度は、500℃/min以下がより好ましく、300℃/min以下がより好ましく、200℃/

min以下がさらに好ましく、150℃/min以下が特に好ましく、100℃/min以下が最も好ましい。

[0089] 本発明の無アルカリガラスは、エッチング処理時のスラッジ体積が30ml以下が好ましい。エッチング処理時のスラッジ体積が上記範囲であると、エッチング処理時に発生したスラッジがガラス表面に再付着することが抑制され、表面を均一に処理することができ、表面粗さ、表面平坦性に優れたガラス製品を得ることができる。また、表面清浄性に優れたガラス製品を提供できる。スラッジ体積は、20ml以下がより好ましく、15ml以下がより好ましく、12ml以下がさらに好ましく、10ml以下が特に好ましく、8ml以下が最も好ましい。

本発明におけるエッチング処理時のスラッジ体積は、下記のように求めることができる。

20mm×30mmに切断した0.5mmtの無アルカリガラス基板1を洗浄後、乾燥した後に質量を測定する。フッ酸5質量%、塩酸2質量%となるように調整した水溶液（薬液）をテフロン（登録商標）製の容器に入れ、恒温槽を用いて薬液を40℃に保持し、無アルカリガラス基板1全体を薬液中に浸漬し、無アルカリガラス基板1を完全に溶解させる。エッチングによるフッ酸の消費量を補うため、上記薬液に50質量%フッ酸を1.8ml添加し、サイズが20mm×30mm×0.5mmtの新しい無アルカリガラス基板2を薬液に浸漬し、新しい無アルカリガラス基板2も完全に溶解させる。さらに上記薬液に50質量%フッ酸を1.8ml添加し、同様の手順でサイズが20mm×30mm×0.5mmtの新しい無アルカリガラス基板3を薬液に完全に溶解させる。無アルカリガラス基板を溶解した薬液をマグネットスターラーで攪拌したまま一昼夜（24時間）保持し、薬液中に不溶物であるスラッジを生成させる。なお、薬液の蒸発を防ぐため、試験中はテフロン（登録商標）製のフタをする。その後、テフロン（登録商標）容器内の薬液とスラッジをメスシリンダーに移し、24時間おいてスラッジを沈降させた後、スラッジの体積をメスシリンダーの目盛りで計測し、これをスラ

ッジ体積とする。

[0090] 本発明の無アルカリガラスは、エッチング処理時のエッチングレートが $5.5\mu\text{m}/\text{min}$ 以下が好ましい。エッチング処理速度が速すぎると、エッチング処理の制御が困難になり、ガラス板の表面粗さの悪化等の問題が生じるおそれがある。エッチングレートは、 $5.0\mu\text{m}/\text{min}$ 以下がより好ましく、 $4.5\mu\text{m}/\text{min}$ 以下がさらに好ましく、 $4.2\mu\text{m}/\text{min}$ 以下が特に好ましく、 $4.0\mu\text{m}/\text{min}$ 以下が最も好ましい。

エッチング処理時のエッチングレートは $2.40\mu\text{m}/\text{min}$ 以上が好ましい。エッチング処理時のエッチングレートが上記範囲であると、エッチング処理速度が現実的な範囲となる。エッチング処理時のエッチングレートは、 $2.50\mu\text{m}/\text{min}$ 以上がより好ましく、 $2.70\mu\text{m}/\text{min}$ 以上がさらに好ましく、 $2.90\mu\text{m}/\text{min}$ 以上が特に好ましく、 $3.00\mu\text{m}/\text{min}$ 以上が最も好ましい。

本発明におけるエッチング処理時のエッチングレートは、下記のように求めることができる。

$20\text{mm}\times 30\text{mm}$ に切断した 0.5mm t の無アルカリガラス基板を洗浄後、乾燥した後に質量を測定する。フッ酸5質量%、塩酸2質量%となるように調整した水溶液（薬液）をテフロン（登録商標）製の容器に入れ、恒温槽を用いて薬液を 40°C に保持し、無アルカリガラス基板全体を薬液中に20分間浸漬する。浸漬後の無アルカリガラス基板を純水で洗浄し、乾燥した後に質量を測定する。サンプル寸法から表面積を算出し、質量減少量を密度で割った値を表面積で割り、さらに浸漬時間で割ることで、単位時間当たりのエッチングレートを算出する。

[0091] 本発明の無アルカリガラスは、徐冷点が 850°C 以下が好ましい。徐冷点が 850°C 以下であれば、製造設備への負担を低くできる。例えば、ガラスの成形に用いるロールの表面温度を低くすることができ、設備の寿命を延ばすことができ、生産性を向上できる。徐冷点は 820°C 以下がより好ましく、 810°C 以下がより好ましく、 800°C 以下がさらに好ましく、 790°C

以下が特に好ましく、 780°C 以下が最も好ましい。徐冷点は 700°C 以上が好ましい。

- [0092] 本発明の無アルカリガラスは、ガラス転移点が 850°C 以下が好ましい。ガラス転移点が 850°C 以下であれば、製造設備への負担を低くできる。例えば、ガラスの成形に用いるロールの表面温度を低くすることができ、設備の寿命を延ばすことができ、生産性を向上できる。ガラス転移点は 820°C 以下がより好ましく、 810°C 以下がより好ましく、 800°C 以下がさらに好ましく、 790°C 以下が特に好ましく、 780°C 以下が最も好ましい。ガラス転移点は 690°C 以上がより好ましい。

- [0093] 本発明の無アルカリガラスは、光弾性定数が $31\text{ nm}/\text{MPa}/\text{cm}$ 以下が好ましい。

液晶ディスプレイパネル製造工程や液晶ディスプレイ装置使用時に発生した応力により、ガラス基板が複屈折性を有し、黒の表示がグレーになり、液晶ディスプレイのコントラストが低下することがある。光弾性定数が $31\text{ nm}/\text{MPa}/\text{cm}$ 以下であれば、この現象を抑制できる。光弾性定数はより好ましくは $30\text{ nm}/\text{MPa}/\text{cm}$ 以下、さらに好ましくは $29\text{ nm}/\text{MPa}/\text{cm}$ 以下、さらに好ましくは $28.5\text{ nm}/\text{MPa}/\text{cm}$ 以下、特に好ましくは $28\text{ nm}/\text{MPa}/\text{cm}$ 以下である。

他の物性確保の容易性を考慮すると、光弾性定数が $23\text{ nm}/\text{MPa}/\text{cm}$ 以上が好ましく、より好ましくは $25\text{ nm}/\text{MPa}/\text{cm}$ 以上である。なお、光弾性定数は円盤圧縮法により測定波長 546 nm にて測定できる。

- [0094] 本発明の無アルカリガラスは、好ましくはヤング率が 82.5 GPa 以上と高く、外部応力に対する基板の変形が抑制され、結晶成長速度は低く、基板が破損する起点となる異物がガラスに混入することが抑制されているため、大型基板として使用するガラス板に好適である。大型基板とは、例えば少なくとも一辺が 2400 mm 以上のガラス板、具体的な例としては、長辺 2400 mm 以上、短辺 2000 mm 以上のガラス板である。

本発明の無アルカリガラスは、少なくとも一辺が 2400 mm 以上のガラ

ス板、例えば、長辺2400mm以上、短辺2100mm以上のガラス板により好ましく、少なくとも一辺が3000mm以上のガラス板、例えば、長辺3000mm以上、短辺2800mm以上のガラス板にさらに好ましく、少なくとも一辺が3200mm以上のガラス板、例えば、長辺3200mm以上、短辺2900mm以上のガラス板に特に好ましく、少なくとも一辺が3300mm以上のガラス板、例えば、長辺3300mm以上、短辺2950mm以上のガラス板に最も好ましい。

本発明のガラス板は、厚みが1.0mm以下が軽量化が達成できるため好ましい。本発明の無アルカリガラスは、厚みが0.7mm以下がより好ましく、0.65mm以下がさらに好ましく、0.55mm以下がさらに好ましく、0.45mm以下がさらに好ましく、最も好ましくは0.4mm以下である。厚みを0.1mm以下、あるいは0.05mm以下とすることもできる。ただし、自重たわみを防ぐ観点からは、厚みは0.1mm以上が好ましく、0.2mm以上がより好ましい。

[0095] 本発明の無アルカリガラスを含むガラス板の製造は、例えば、以下の手順で実施できる。

上記各成分の原料をガラス組成中で目標含有量となるように調合し、これを溶解炉に投入し、1500～1800℃に加熱して溶解して熔融ガラスを得る。得られた熔融ガラスを成形装置にて、所定の板厚のガラスリボンに成形し、このガラスリボンを徐冷後、切断することによってガラス板が得られる。

本発明の無アルカリガラスは、コンパクションを低減させるための製造方法を取り入れることができる。具体的には、例えば、等価冷却速度が500℃/min以下が好ましい。ここで、等価冷却速度の定義ならびに評価方法は以下のとおりである。10mm×10mm×1mmの直方体に加工したガラスを、赤外線加熱式電気炉を用い、ガラス転移点+120℃にて5分間保持し、その後、ガラスを室温（25℃）まで冷却する。このとき、冷却速度を1℃/minから1000℃/minの範囲で変更した複数のガラスサン

プルを作製する。島津デバイス社製の精密屈折計KPR-2000を用いて、これらのサンプルのd線（波長587.6nm）の屈折率 n_d を、Vブロック法により測定する。得られた n_d を、前記冷却速度の対数に対してプロットすることにより、前記冷却速度に対する n_d の検量線を得る。次に、実際に生産ラインにて溶解、成形、冷却等の工程を経て製造されたガラスの n_d を、上記測定方法により測定する。得られた n_d に対応する対応冷却速度（本発明において等価冷却速度という）を、前記検量線より求めることができる。

ガラスリボンの徐冷時の等価冷却速度は、 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上、 $500^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以下がコンパクションと、生産性のバランスの観点から好ましく、 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上、 $300^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以下がより好ましく、 $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上、 $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以下がさらに好ましい。

[0096] 本発明においては、熔融ガラスをフロート法またはフュージョン法等にてガラス板に成形することが好ましい。

[0097] 次に、本発明のディスプレイパネルを説明する。

本発明のディスプレイパネルは、上述した本発明の無アルカリガラスをガラス基板として有する。本発明の無アルカリガラスを有する限り、ディスプレイパネルは特に限定されず、液晶ディスプレイパネル、有機ELディスプレイパネル、LED（Light Emitting Diode）ディスプレイパネルなど、各種ディスプレイパネルであってよい。各種ディスプレイパネルにおいて、本発明の無アルカリガラスのガラス基板は、例えば、薄膜トランジスタ（TFT；Thin Film Transistor）を用いた駆動回路または走査回路などを有してもよい。

薄膜トランジスタ液晶ディスプレイ（TFT-LCD）の場合を例にとると、その表面にゲート電極線およびゲート絶縁用酸化物層が形成され、さらに該酸化物層表面に画素電極が形成されたディスプレイ面電極基板（アレイ基板）と、その表面にRGBのカラーフィルタおよび対向電極が形成されたカラーフィルタ基板とを有し、互いに対をなす該アレイ基板と該カラーフィルタ基板との間に液晶材料が挟み込まれてセルが構成される。液晶ディス

レイパネルは、このようなセルに加えて、周辺回路等の他の要素を含む。本発明の液晶ディスプレイパネルは、セルを構成する1対の基板のうち、少なくとも一方に本発明の無アルカリガラスが使用されている。

[0098] 次に、本発明の半導体デバイスは、上述した本発明の無アルカリガラスをガラス基板として有する。具体的には、例えば、MEMS、CMOS、CIS等のイメージセンサ用のガラス基板として、本発明の無アルカリガラスを有する。また、プロジェクション用途のディスプレイデバイス用のカバーガラス、例えばLCOS (Liquid Crystal ON Silicon) のカバーガラスとして、本発明の無アルカリガラスを有する。

[0099] 次に、本発明の情報記録媒体は、上述した本発明の無アルカリガラスをガラス基板として有する。具体的には、例えば、磁気記録媒体用、光ディスク用のガラス基板として本発明の無アルカリガラスを有する。磁気記録媒体としては、例えば、エネルギーアシスト方式の磁気記録媒体や垂直磁気記録方式の磁気記録媒体がある。

[0100] 次に、本発明の平面型アンテナは、上述した本発明の無アルカリガラスをガラス基板として有する。具体的には、指向性及び受信感度の良好なアンテナとして、例えば液晶アンテナ、マイクロストリップアンテナ（パッチアンテナ）のような平面形状を有する平面液晶アンテナ用のガラス基板として本発明の無アルカリガラスを有する。液晶アンテナについては、例えば、国際公開第2018/016398号に開示されている。パッチアンテナについては、例えば、日本国特表2017-509266号公報や、日本国特開2017-063255号公報に開示されている。

[0101] 本発明の無アルカリガラスは、平面型アンテナにおいて、例えば、アンテナ設置用基板や保護材となる。保護材は、紫外線、湿気（水蒸気）、水によるアンテナ機能の劣化や、機械的接触によるアンテナ機能の損傷、破壊を防止できる。

本発明の無アルカリガラスを有する平面型アンテナは、アルカリ成分による放射効率の低下を防止でき、ヤング率が高く損傷・破壊が防止できるため

、高周波の周波数帯域の電波を送受信するアンテナにより好適である。

高周波の周波数帯域の電波とは、例えば、マイクロ波やミリ波等の高周波帯（例えば、0.3 GHz～300 GHz）の電波であり、第5世代移動通信システム（5G）用の高周波数帯（例えば、3.7 GHz帯（3.6～4.2 GHz）、4.5 GHz帯（4.4～4.9 GHz）、28 GHz帯（27.5～29.5 GHz））を包含する3.6～29.5 GHzの周波数帯）の電波を含む。

高周波の周波数帯域の電波を受信可能なアンテナについては、例えば、国際公開第2019/026963号や、国際公開第2019/107514号に開示されている。

[0102] 本発明の調光積層体は、上述した本発明の無アルカリガラスをガラス基板として有する。調光積層体とは、例えば、電氣的制御によって光の透過状態を制御する調光機能材料を備えた調光積層体（調光装置又は調光ガラスとも称される）である。調光積層体は、光の透過状態を制御することにより、利用者の視野を遮蔽したり開放したり赤外線の流れを制御することができるので、室内の間仕切り材、外窓等の建材、映像表示するスクリーン等に使用できる。調光積層体については、例えば、国際公開第2017/213191号や、日本国特開2017-90617号公報に開示されている。

[0103] 本発明の車両用窓ガラスは、上述した本発明の無アルカリガラスをガラス板として有する。本発明の無アルカリガラスを有する車両用窓ガラスは、上述したように、高周波の周波数帯域の電波を安定して送受信でき、損傷・破壊もし難いため、自動運転の車両用窓ガラスに好適である。

[0104] 本発明の音響用振動板は、上述した本発明の無アルカリガラスをガラス基板として有する。本発明の無アルカリガラスは、ヤング率が高く音響用として好適である。音響用振動板については、例えば、国際公開第2019/070007号、国際公開第2018/181626号、日本国特開2019-68368号公報に開示されている。

実施例

[0105] 以下、実施例について説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。以下において、例 1 ～ 12、例 17 ～ 24 は実施例であり、例 13 ～ 16 は比較例である。

ガラス組成が例 1 ～ 24 に示す目標組成（単位：モル％）になるように、各成分の原料を調合し、白金坩堝を用いて 1600℃で 1 時間溶解した。溶解後、熔融液をカーボン板上に流し出し、（ガラス転移点 + 30℃）の温度にて 60 分保持後、毎分 1℃で室温（25℃）まで冷却して板状ガラスを得た。これを鏡面研磨し、ガラス板を得て、各種評価を行った。結果を表 1 ～ 3 に示す。なお、表 1 ～ 3 において、括弧内に示す値は計算値または推定値である。表 1 ～ 3 において、RO はアルカリ土類金属酸化物の含量を表す。

[0106] 以下に各物性の測定方法を示す。

（平均熱膨張係数）

JIS R3102（1995 年）に規定されている方法に従い、示差熱膨張計（TMA）を用いて測定した。測定温度範囲は室温～400℃以上とし、50～350℃における平均熱膨張係数を、単位を $10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ として表した。

（密度）

JIS Z 8807（2012 年）に規定されている方法に従い、泡を含まない約 20 g のガラス塊を液中ひょう量法によって測定した。

[0107] （歪点）

JIS R3103-2（2001 年）に規定されている方法に従い、繊維引き伸ばし法により測定した。

（徐冷点）

JIS R3103-2（2001 年）に規定されている方法に従い、繊維引き伸ばし法により測定した。

（ガラス転移点）

JIS R3103-3（2001 年）に規定されている方法に従い、熱膨張法により測定した。

(ヤング率)

J I S R 1 6 0 2 (1 9 9 5 年) に規定されている方法に従い、厚さ 1 . 0 ~ 1 0 m m のガラスについて、超音波パルス法により測定した。

[0108] (T_2)

A S T M C 9 6 5 - 9 6 (2 0 1 7 年) に規定されている方法に従い、回転粘度計を用いて粘度を測定し、 $10^2 \text{ d P a} \cdot \text{s}$ となるときの温度 T_2 ($^{\circ}\text{C}$) を測定した。

(T_4)

A S T M C 9 6 5 - 9 6 (2 0 1 7 年) に規定されている方法に従い、回転粘度計を用いて粘度を測定し、 $10^4 \text{ d P a} \cdot \text{s}$ となるときの温度 T_4 ($^{\circ}\text{C}$) を測定した。

[0109] (表面失透温度 T_c)

ガラスを粉碎し、試験用篩を用いて粒径が 2 ~ 4 m m の範囲となるように分級した。得られたガラスカレットをイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を 5 分間行い、イオン交換水で洗浄した後、乾燥させ、白金製の皿に入れ、一定温度に制御された電気炉中で 1 7 時間の熱処理を行った。熱処理の温度は 10°C 間隔で設定した。

熱処理後、白金皿よりガラスを取り外し、光学顕微鏡を用いて、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を観察した。

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は、それぞれ 1 回測定した。なお、結晶析出の判断が難しい場合、2 回測定することもある。

ガラス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測定値を用いて平均値を求め、ガラス表面失透温度 (T_c) とした。

(表面失透粘度 η_c)

前述の方法により、ガラス表面失透温度 (T_c) を求め、ガラス表面失透温度 (T_c) におけるガラスの粘度を測定して、ガラス表面失透粘度 (η_c) を求めた。

[0110] (内部失透温度 T_d)

ガラスを粉碎し、試験用篩を用いて粒径が2～4 mmの範囲となるように分級した。得られたガラスカレットをイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行い、イオン交換水で洗浄した後、乾燥させ、白金製の皿に入れ、一定温度に制御された電気炉中で17時間の熱処理を行った。熱処理の温度は10℃間隔で設定した。

熱処理後、白金皿よりガラスを取り外し、光学顕微鏡を用いて、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を観察した。

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は、それぞれ1回測定した。なお、結晶析出の判断が難しい場合、2回測定することもある。

ガラス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測定値を用いて平均値を求め、ガラス内部失透温度 (T_d) とした。

(内部失透粘度 η_d)

前述の方法により、ガラス内部失透温度 (T_d) を求め、ガラス内部失透温度 (T_d) におけるガラスの粘度を測定して、ガラス内部失透粘度 (η_d) を求めた。

[0111] (結晶成長速度)

白金製の皿に粉碎されたガラス粒子を入れ、表面失透温度付近に制御された電気炉中で17時間熱処理を行い、ガラスの表面に微小な結晶初晶を析出させた初晶サンプルを複数作製する。作製した初晶サンプルをガラス粘度が $10^4 \text{ dPa} \cdot \text{s} \sim 10^6 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度範囲で、20℃間隔で1～4時間保持し、各保持温度において結晶を成長させる。各保持温度で保持する前と後の結晶粒において最も長い部分を測長し、各保持温度で保持する前と後の結晶サイズの差分を求め、結晶サイズの差分を保持時間で割り、各保持温度における成長速度を求めた。ガラス粘度が $10^4 \text{ dPa} \cdot \text{s} \sim 10^6 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度範囲における成長速度の最大値を結晶成長速度とした。

[0112] (エッチングレート)

各成分の原料を、表 1 ～ 3 に示す目標組成になるように調合し、電気炉にて溶解、清澄を行い、無アルカリガラス母材を得た。無アルカリガラス母材を鏡面研磨し、20 mm × 30 mm に切断して得た 0.5 mm t の無アルカリガラス基板 1 を洗浄後、乾燥した後に質量を測定した。

フッ酸 5 質量%、塩酸 2 質量%となるように調整した水溶液（薬液）をテフロン（登録商標）製の容器に入れ、恒温槽を用いて薬液を 40℃ に保持し、無アルカリガラス基板全体を薬液中に 20 分間浸漬した。浸漬後の無アルカリガラス基板を純水で洗浄し、乾燥した後に質量を測定した。

サンプル寸法から表面積を算出し、質量減少量を密度で割った値を表面積で割り、さらに浸漬時間で割ることで、単位時間当たりのエッチングレートを算出した。

（スラッジ体積）

エッチングレートの算出に用いた無アルカリガラス基板 1 を再度 40℃ の薬液に浸漬し、無アルカリガラス基板 1 を完全に溶解させた。エッチングによるフッ酸の消費量を補うため、上記薬液に 50 質量%フッ酸を 1.8 ml 添加し、サイズが 20 mm × 30 mm × 0.5 mm t の新しい無アルカリガラス基板 2 を薬液に浸漬し、新しい無アルカリガラス基板 2 も完全に溶解させた。さらに上記薬液に 50 質量%フッ酸を 1.8 ml 添加し、同様の手順でサイズが 20 mm × 30 mm × 0.5 mm t の新しい無アルカリガラス基板 3 を薬液に完全に溶解させた。無アルカリガラス基板 3 を溶解した後、薬液をマグネットスターラーで攪拌したまま一昼夜（24 時間）保持し、薬液中に不溶物であるスラッジを生成させた。なお、薬液の蒸発を防ぐため、試験中はテフロン（登録商標）製のフタをした。その後、テフロン（登録商標）容器内の混合薬液とスラッジをメスシリンダーに移し、24 時間おいてスラッジを沈降させた後、スラッジの体積をメスシリンダーの目盛りで計測し、これをスラッジ体積とした。

[0113]

[表1]

表 1

mol%	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8
SiO ₂	69.0	65.1	67.5	70.2	71.3	68.8	67.3	69.3
Al ₂ O ₃	14.0	12.4	14.1	12.7	10.9	15.2	14.1	11.5
B ₂ O ₃	0	4.3	1.5	0.3	0.3	0.5	1.3	0.6
MgO	7.0	9.1	5.9	6.3	5.3	4.6	6.3	5.6
CaO	5.0	7.2	5.9	6.5	10.3	3.5	5.7	8.9
SrO	0.0	0.7	4.0	0.9	0.3	5.6	1.2	2.8
BaO	5.0	1.2	1.1	3.1	1.6	1.8	4.1	1.3
RO	17.0	18.2	16.9	16.8	17.5	15.5	17.3	18.6
MgO/CaO	1.40	1.26	1.00	0.97	0.51	1.31	1.11	0.63
式(A)の値	85.1	84.4	85.3	84.6	84.6	84.8	84.5	85.1
式(B)の値	752	693	731	744	738	750	735	730
式(C)の値	62.4	77.8	87.3	14.9	-20.5	81.5	96.9	14.6
式(D)の値	8.62	6.70	16.80	7.17	5.43	16.79	13.51	16.63
式(E)の値	4.18	4.70	4.57	3.00	2.02	4.50	5.01	3.44
平均熱膨張係数($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	38.0	37.3	38.5	38.1	38.9	38.6	40.4	43.3
密度(g/cm^3)	2.65	2.53	2.59	2.60	2.54	2.64	2.64	2.59
歪点($^{\circ}\text{C}$)	738	692	723	733	723	750	721	710
徐冷点($^{\circ}\text{C}$)	798	745	782	792	781	810	780	767
ガラス転移点($^{\circ}\text{C}$)	791	747	778	788	777	802	777	765
ヤング率(GPa)	85.7	84.8	85.8	85.4	85.2	85.5	(83)	83.3
T ₂ ($^{\circ}\text{C}$)	1729	1635	1693	1756	1762	1737	1706	1712
T ₄ ($^{\circ}\text{C}$)	1358	1273	1331	1365	1361	1368	1335	1330
表面失透温度 T _c ($^{\circ}\text{C}$)	1285	1215	1295	1255	1295	1345	1245	1275
内部失透温度 T _d ($^{\circ}\text{C}$)	1235	1175	1235	1235	1295	1295	1195	1245
表面失透粘度 η_c (dPa·s)	10 ^{4.6}	10 ^{4.5}	10 ^{4.3}	10 ^{4.9}	10 ^{4.5}	10 ^{4.2}	10 ^{4.3}	10 ^{4.4}
内部失透粘度 η_d (dPa·s)	10 ^{5.1}	10 ^{4.9}	10 ^{4.8}	10 ^{5.1}	10 ^{4.5}	10 ^{4.6}	10 ^{5.2}	10 ^{4.7}
結晶成長速度($\mu\text{m}/\text{hr}$)	(≤ 100)	(≤ 100)	(≤ 100)	(≤ 100)	(≤ 100)	(≤ 100)	(≤ 100)	(≤ 100)
スラッジ体積(ml)	(≤ 30)	(≤ 30)	(≤ 30)	(≤ 30)	(≤ 30)	(≤ 30)	(≤ 30)	(≤ 30)
エッチングレート($\mu\text{m}/\text{min}$)	(2~4.5)	(2~4.5)	(2~4.5)	(2~4.5)	(2~4.5)	(2~4.5)	(2~4.5)	(2~4.5)
光弾性定数(nm/MPa/cm)	(26.2)	(28.3)	(27.1)	(27.0)	(27.6)	(26.7)	(26.5)	(27.1)
比弾性率(MNm/kg)	32.3	33.5	33.1	32.9	33.5	32.4	-31.4	32.2
等価冷却速度($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	40	40	40	40	40	40	40	40
コンパクション(ppm)	(≤ 100)	(≤ 100)	(≤ 100)	(≤ 100)	(≤ 100)	(≤ 100)	(≤ 100)	(≤ 100)

[0114]

[表2]

表 2

mol%	例9	例10	例11	例12	例13	例14	例15	例16
SiO ₂	69.0	69.7	70.3	68.2	67.9	66.0	65.7	67.0
Al ₂ O ₃	13.5	12.3	11.8	12.4	12.3	11.3	14.3	13.8
B ₂ O ₃	1.3	0.8	0.2	1.0	4.5	4.5	0.5	1.0
MgO	7.5	6.8	6.8	7.5	5.2	8.2	8.8	4.2
CaO	5.7	6.3	4.8	5.3	5.1	7.0	6.2	6.6
SrO	0.6	2.3	3.1	2.1	3.6	3.0	3.5	6.6
BaO	2.4	1.8	3	3.5	1.4	0	1.0	0.8
RO	16.2	17.2	17.7	18.4	15.2	18.2	19.5	18.2
MgO/CaO	1.32	1.08	1.42	1.42	1.02	1.17	1.42	0.64
式(A)の値	85.1	84.9	84.2	84.6	80.2	83.3	89.0	85.3
式(B)の値	738	736	740	730	699	687	731	729
式(C)の値	43.4	4.0	-30.1	25.1	18.7	27.6	120.3	98.1
式(D)の値	4.29	9.04	10.79	12.69	9.20	9.64	19.01	30.03
式(E)の値	3.42	3.12	3.12	4.19	3.27	4.14	5.34	5.32
平均熱膨張係数($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	(36.3)	(38.6)	(40.1)	(40.6)	(35.4)	38.6	(40.6)	(43.1)
密度(g/cm^3)	(2.57)	(2.58)	(2.63)	(2.64)	2.55	2.52	(2.61)	(2.64)
歪点($^{\circ}\text{C}$)	(735)	(733)	(737)	(727)	709	686	(730)	(729)
徐冷点($^{\circ}\text{C}$)	(785)	(783)	(787)	(777)	760	-	(780)	(779)
ガラス転移点($^{\circ}\text{C}$)	(791)	(787)	(791)	(781)	(760)	737	(787)	(786)
ヤング率(GPa)	(85)	(85)	(84)	(84.8)	81.3	83.9	(89)	(85.0)
T ₂ ($^{\circ}\text{C}$)	(1710)	(1714)	(1731)	(1696)	(1692)	1634	(1641)	(1678)
T ₄ ($^{\circ}\text{C}$)	(1342)	(1343)	(1355)	(1330)	(1318)	1274	(1299)	(1322)
表面失透温度 T _e ($^{\circ}\text{C}$)	(≤ 1370)	(≤ 1370)	(≤ 1370)	(≤ 1370)	-	1265	-	-
内部失透温度 T _d ($^{\circ}\text{C}$)	(≤ 1320)	(≤ 1320)	(≤ 1320)	(≤ 1320)	1165	-	-	-
表面失透粘度 η_e (dPa·s)	($\geq 10^{4.2}$)	($\geq 10^{4.2}$)	($\geq 10^{4.2}$)	($\geq 10^{4.2}$)	-	$10^{4.1}$	-	-
内部失透粘度 η_d (dPa·s)	($\geq 10^{4.4}$)	($\geq 10^{4.4}$)	($\geq 10^{4.4}$)	($\geq 10^{4.4}$)	$10^{5.3}$	-	-	-
結晶成長速度($\mu\text{m}/\text{hr}$)	(≤ 100)	(≤ 100)	(≤ 100)	(≤ 100)	(≤ 100)	(≤ 100)	(>100)	(≤ 100)
スラッジ体積(ml)	(≤ 30)	(≤ 30)	(≤ 30)	(≤ 30)	(≤ 30)	(≤ 30)	(≤ 30)	(>30)
エッチングレート($\mu\text{m}/\text{min}$)	(2~4.5)	(2~4.5)	(2~4.5)	(2~4.5)	(2~4.5)	(2~4.5)	(2~4.5)	(2~4.6)
光弾性定数(nm/MPa/cm)	(26)	(27)	(27)	(27)	(29)	(29)	(27)	(27)
比弾性率(MNmm/kg)	(33.2)	(32.9)	(32.0)	(32.1)	31.8	33.3	(34.0)	(32.2)
等価冷却速度($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	40	40	40	40	40	40	40	40
コンパクション(ppm)	(≤ 100)	(≤ 100)	(≤ 100)	(≤ 100)	(≤ 100)	(≥ 100)	(≤ 100)	(≤ 100)

[0115]

[表3]

表 3

mol%	例17	例18	例19	例20	例21	例22	例23	例24
SiO ₂	68.7	64.4	66.9	69.5	70.7	68.2	66.6	68.9
Al ₂ O ₃	13.9	12.2	14.0	12.6	10.8	15.1	14.0	11.5
B ₂ O ₃	0	4.2	1.5	0.3	0.3	0.5	1.3	0.6
MgO	7.0	9.0	5.9	6.2	5.3	4.6	6.2	5.6
CaO	5.0	7.1	5.9	6.4	10.2	3.5	5.7	8.9
SrO	0.0	0.7	4.0	0.9	0.3	5.6	1.2	2.8
BaO	5.0	1.2	1.1	3.1	1.6	1.8	4.1	1.3
Li ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.00
Na ₂ O	0.02	0.03	0.08	0.02	0.05	0.06	0.03	0.08
K ₂ O	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05
F	0.00	0.33	0.17	0.00	0.17	0.00	0.33	0.00
Cl	0.10	0.53	0.18	0.35	0.35	0.00	0.00	0.00
SnO ₂	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.15	0.00	0.08
SO ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
As ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00
Sb ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00
P ₂ O ₅	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ZrO ₂	0.03	0.03	0.01	0.10	0.03	0.10	0.04	0.00
ZnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.23	0.00	0.00
Fe ₂ O ₃	0.01	0.00	0.02	0.02	0.04	0.02	0.02	0.01
β-OH(/mm)	0.25	0.30	0.25	0.40	0.05	0.10	0.45	0.15
RO	17.0	18.2	16.9	16.8	17.5	15.5	17.3	18.6
MgO/CaO	1.40	1.26	1.00	0.97	0.51	1.31	1.11	0.63
式(A)の値	85.1	84.4	85.3	84.6	84.6	84.8	84.5	85.1
式(B)の値	752	693	731	744	738	750	735	730
式(C)の値	62.4	77.8	87.3	14.9	-20.5	81.5	96.9	14.6
式(D)の値	8.62	6.70	16.80	7.17	5.43	16.79	13.51	16.63
式(E)の値	4.18	4.70	4.57	3.00	2.02	4.50	5.01	3.44
平均熱膨張係数(×10 ⁻⁷ /°C)	38.0	(37.3)	(38.5)	(38.1)	(38.9)	(38.6)	(40.4)	(43.3)
密度(g/cm ³)	2.65	(2.53)	(2.59)	(2.60)	(2.54)	(2.64)	(2.64)	(2.59)
歪点(°C)	738	(689)	(718)	(731)	(720)	(745)	(718)	(702)
徐冷点(°C)	798	(742)	(777)	(790)	(778)	(805)	(777)	(759)
ガラス転移点(°C)	791	(744)	(773)	(786)	(774)	(797)	(774)	(757)
ヤング率(GPa)	85.7	(84.8)	(85.8)	(85.4)	(85.2)	(85.5)	(83.0)	(83.3)
T ₂ (°C)	1729	(1635)	(1693)	(1756)	(1762)	(1737)	(1706)	(1712)
T ₄ (°C)	1358	(1273)	(1331)	(1365)	(1361)	(1368)	(1335)	(1330)
表面失透温度 T _e (°C)	1285	(1215)	(1295)	(1255)	(1295)	(1345)	(1245)	(1275)
内部失透温度 T _d (°C)	1235	(1175)	(1235)	(1235)	(1295)	(1295)	(1195)	(1245)
表面失透粘度 η _e (dPa·s)	10 ^{4.6}	(10 ^{4.5})	(10 ^{4.3})	(10 ^{4.9})	(10 ^{4.5})	(10 ^{4.2})	(10 ^{4.3})	(10 ^{4.4})
内部失透粘度 η _d (dPa·s)	10 ^{5.1}	(10 ^{4.9})	(10 ^{4.8})	(10 ^{5.1})	(10 ^{4.5})	(10 ^{4.6})	(10 ^{5.2})	(10 ^{4.7})
結晶成長速度(μm/hr)	(≤100)	(≤100)	(≤100)	(≤100)	(≤100)	(≤100)	(≤100)	(≤100)
スラッジ体積(ml)	(≤30)	(≤30)	(≤30)	(≤30)	(≤30)	(≤30)	(≤30)	(≤30)
エッチングレート(μm/min)	(2~4.5)	(2~4.5)	(2~4.5)	(2~4.5)	(2~4.5)	(2~4.5)	(2~4.5)	(2~4.5)
光弾性定数(nm/MPa/cm)	(26.2)	(28.3)	(27.1)	(27.0)	(27.6)	(26.7)	(26.5)	(27.1)
比弾性率(MNm/kg)	32.3	(33.5)	(33.1)	(32.9)	(33.5)	(32.4)	(31.4)	(32.2)
等価冷却速度(°C/min)	40	40	40	40	40	40	40	40
コンパクション(ppm)	(≤100)	(≤100)	(≤100)	(≤100)	(≤100)	(≤100)	(≤100)	(≤100)

[0116] 式(A)の値が82.5以上の例1~12、例17~24はヤング率が83 GPa以上であった。一方、式(A)の値が82.5未満の例13はヤング率が83 GPa未満であった。

式（Ｂ）の値が６９０以上の例１～１２、例１７～２４は歪点が６９０℃以上であった。一方、式（Ｂ）の値が６９０未満の例１４は歪点が６９０℃未満であった。

式（Ｃ）の値が１００以下の例１～１２、例１７～２４は結晶成長速度が１００μm／hr以下であった。一方、式（Ｃ）の値が１００超の例１５は結晶成長速度が１００μm／hr超であった。

式（Ｄ）の値が２０以下の例１～１２、例１７～２４はスラッジ体積が３０ml以下であった。一方、式（Ｄ）の値が２０超の例１６はスラッジ体積が３０ml超であった。

例１～１２は、表面失透粘度 η_s が $10^{4.2}$ dPa・s以上であった。例１４は、表面失透粘度 η_s が $10^{4.2}$ dPa・s未満であった。

[0117] 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、２０１９年２月７日出願の日本特許出願２０１９－２０２５７、２０１９年３月１９日出願の日本特許出願２０１９－５１５７０、２０１９年７月３１日出願の日本特許出願２０１９－１４１４２２、２０１９年１０月１０日出願の日本特許出願２０１９－１８６８０５、および２０２０年２月５日出願の日本特許出願２０２０－１７６９１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

[0118] 上述した特徴を有する本発明の無アルカリガラスは、ディスプレイ用基板、フォトマスク用基板、電子デバイス支持用基板、情報記録媒体用基板、平面型アンテナ用基板、調光積層体用基板、車両用窓ガラス、音響用振動板等の用途に好適である。

請求の範囲

[請求項1]

酸化物基準のモル％表示で

 SiO_2 63～75％、 Al_2O_3 10～16％、 B_2O_3 0～5％、 MgO 0.1～15％、 CaO 0.1～12％、 SrO 0～8％、 BaO 0～6％を含み、 $[\text{MgO}] / [\text{CaO}]$ が1.5以下であり、

式(A)は $1.131 [\text{SiO}_2] + 1.933 [\text{Al}_2\text{O}_3] + 0.362 [\text{B}_2\text{O}_3] + 2.049 [\text{MgO}] + 1.751 [\text{CaO}] + 1.471 [\text{SrO}] + 1.039 [\text{BaO}] - 48.25$ であり、式(A)の値が82.5以上、

式(B)は $35.59 [\text{SiO}_2] + 37.34 [\text{Al}_2\text{O}_3] + 24.59 [\text{B}_2\text{O}_3] + 31.13 [\text{MgO}] + 31.26 [\text{CaO}] + 30.78 [\text{SrO}] + 31.98 [\text{BaO}] - 2761$ であり、式(B)の値が690以上、800以下、

式(C)は $-9.01 [\text{SiO}_2] + 36.36 [\text{Al}_2\text{O}_3] + 5.7 [\text{B}_2\text{O}_3] + 5.13 [\text{MgO}] + 17.25 [\text{CaO}] + 7.65 [\text{SrO}] + 10.58 [\text{BaO}]$ であり、式(C)の値が100以下、

式(D)は $\{-0.731 [\text{SiO}_2] + 1.461 [\text{Al}_2\text{O}_3] - 0.157 [\text{B}_2\text{O}_3] + 1.904 [\text{MgO}] + 3.36 [\text{CaO}] + 3.411 [\text{SrO}] + 1.723 [\text{BaO}] + (-3.318 [\text{MgO}] [\text{CaO}] - 1.675 [\text{MgO}] [\text{SrO}] + 1.757 [\text{MgO}] [\text{BaO}] + 4.72 [\text{CaO}] [\text{SrO}] + 2.094 [\text{CaO}] [\text{BaO}] + 1.086 [\text{SrO}] [\text{BaO}])\} / ([$

$\text{MgO}] + [\text{CaO}] + [\text{SrO}] + [\text{BaO}]$) であり、式 (D) の値が 20 以下であり、

ヤング率が 83 GPa 以上であり、表面失透粘度 η_c が $10^{4.2} \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 以上である、無アルカリガラス。

[請求項2] 式 (E) は $4.379 [\text{SiO}_2] + 5.043 [\text{Al}_2\text{O}_3] + 4.805 [\text{B}_2\text{O}_3] + 4.828 [\text{MgO}] + 4.968 [\text{CaO}] + 5.051 [\text{SrO}] + 5.159 [\text{BaO}] - 453$ であり、式 (E) の値が 1.50 ~ 5.50 である、請求項 1 に記載の無アルカリガラス。

[請求項3] 歪点が 690°C 以上である、請求項 1 または 2 に記載の無アルカリガラス。

[請求項4] 密度が 2.8 g/cm^3 以下、 $50 \sim 350^\circ\text{C}$ での平均熱膨張係数が $30 \times 10^{-7}/^\circ\text{C} \sim 45 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の無アルカリガラス。

[請求項5] ガラス粘度が $10^2 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度 T_2 が 1800°C 以下、ガラス粘度が $10^4 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度 T_4 が 1400°C 以下である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の無アルカリガラス。

[請求項6] 内部失透温度が 1320°C 以下である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の無アルカリガラス。

[請求項7] 内部失透粘度 η_d が $10^{4.4} \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 以上である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の無アルカリガラス。

[請求項8] 結晶成長速度が $100 \mu\text{m/hr}$ 以下である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の無アルカリガラス。

[請求項9] Li_2O 、 Na_2O および K_2O からなる群から選択される少なくとも 1 つを、酸化物基準のモル%表示で合計 0.2 % 以下含有する、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の無アルカリガラス。

[請求項10] 酸化物基準のモル%表示で
 SiO_2 50 ~ 80 %、

Al_2O_3 8～20%、

$\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 0～0.2%、

P_2O_5 0～1%、

$[\text{MgO}] / [\text{CaO}]$ が1.5以下、

ヤング率が83 GPa以上、

歪点が690℃以上、

ガラス粘度が $10^4 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度 T_4 が1400℃以下、

ガラス粘度が $10^2 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度 T_2 が1800℃以下、

内部失透温度が1320℃以下、

内部失透粘度 η_d が $10^{4.4} \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 以上、

表面失透粘度 η_c が $10^{4.2} \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 以上、

結晶成長速度が $100 \mu\text{m} / \text{hr}$ 以下、

密度が $2.8 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以下、

50～350℃での平均熱膨張係数が $30 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C} \sim 45 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$

である、無アルカリガラス。

[請求項11] 酸化物基準のモル%表示で、 B_2O_3 を0～5%含む、請求項10に記載の無アルカリガラス。

[請求項12] 酸化物基準のモル%表示で、 MgO を0.1～15%、 CaO を0.1～12%、 SrO を0～8%、 BaO を0～6%含む、請求項10に記載の無アルカリガラス。

[請求項13] 酸化物基準のモル%表示で、 B_2O_3 を0～5%、 MgO を0.1～15%、 CaO を0.1～12%、 SrO を0～8%、 BaO を0～6%含む、請求項10に記載の無アルカリガラス。

[請求項14] 式(A)は $1.131 [\text{SiO}_2] + 1.933 [\text{Al}_2\text{O}_3] + 0.362 [\text{B}_2\text{O}_3] + 2.049 [\text{MgO}] + 1.751 [\text{CaO}] + 1.471 [\text{SrO}] + 1.039 [\text{BaO}] - 48.25$ であり、式(A)の値が82.5以上である、請求項10～13のいずれか1

項に記載の無アルカリガラス。

[請求項15] 式 (B) は $35.59 [\text{SiO}_2] + 37.34 [\text{Al}_2\text{O}_3] + 24.59 [\text{B}_2\text{O}_3] + 31.13 [\text{MgO}] + 31.26 [\text{CaO}] + 30.78 [\text{SrO}] + 31.98 [\text{BaO}] - 2761$ であり、式 (B) の値が 690 以上、800 以下である、請求項 10～14 のいずれか 1 項に記載の無アルカリガラス。

[請求項16] 式 (C) は $-9.01 [\text{SiO}_2] + 36.36 [\text{Al}_2\text{O}_3] + 5.7 [\text{B}_2\text{O}_3] + 5.13 [\text{MgO}] + 17.25 [\text{CaO}] + 7.65 [\text{SrO}] + 10.58 [\text{BaO}]$ であり、式 (C) の値が 100 以下である、請求項 10～15 のいずれか 1 項に記載の無アルカリガラス。

[請求項17] 式 (D) は $\{-0.731 [\text{SiO}_2] + 1.461 [\text{Al}_2\text{O}_3] - 0.157 [\text{B}_2\text{O}_3] + 1.904 [\text{MgO}] + 3.36 [\text{CaO}] + 3.411 [\text{SrO}] + 1.723 [\text{BaO}] + (-3.318 [\text{MgO}] [\text{CaO}] - 1.675 [\text{MgO}] [\text{SrO}] + 1.757 [\text{MgO}] [\text{BaO}] + 4.72 [\text{CaO}] [\text{SrO}] + 2.094 [\text{CaO}] [\text{BaO}] + 1.086 [\text{SrO}] [\text{BaO}])\} / ([\text{MgO}] + [\text{CaO}] + [\text{SrO}] + [\text{BaO}])$ であり、式 (D) の値が 20 以下である、請求項 10～16 のいずれか 1 項に記載の無アルカリガラス。

[請求項18] 式 (E) は $4.379 [\text{SiO}_2] + 5.043 [\text{Al}_2\text{O}_3] + 4.805 [\text{B}_2\text{O}_3] + 4.828 [\text{MgO}] + 4.968 [\text{CaO}] + 5.051 [\text{SrO}] + 5.159 [\text{BaO}] - 453$ であり、式 (E) の値が 1.50～5.50 である、請求項 10～17 のいずれか 1 項に記載の無アルカリガラス。

[請求項19] F を 1.5 モル% 以下含有する、請求項 1～18 のいずれか 1 項に記載の無アルカリガラス。

[請求項20] 酸化物基準のモル%表示で、 SnO_2 を 0.5 % 以下含有する、請

請求項1～19のいずれか1項に記載の無アルカリガラス。

[請求項21] 酸化物基準のモル％表示で、 ZrO_2 を0.09％以下含有する、請求項1～20のいずれか1項に記載の無アルカリガラス。

[請求項22] ガラスの $\beta-OH$ 値が 0.01 mm^{-1} 以上、 0.5 mm^{-1} 以下である、請求項1～21のいずれか1項に記載の無アルカリガラス。

[請求項23] 徐冷点が 850°C 以下である、請求項1～22のいずれか1項に記載の無アルカリガラス。

[請求項24] 600°C 、 80 min での保持前後のコンパクションが 150 ppm 以下である請求項1～23のいずれか1項に記載の無アルカリガラス。

[請求項25] 等価冷却速度が $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 以上、 $800^\circ\text{C}/\text{min}$ 以下である、請求項1～24のいずれか1項に記載の無アルカリガラス。

[請求項26] エッチング処理時のスラッジ体積が 30 ml 以下である、請求項1～25のいずれか1項に記載の無アルカリガラス。

[請求項27] 光弾性定数が $31\text{ nm}/\text{MPa}/\text{cm}$ 以下である、請求項1～26のいずれか1項に記載の無アルカリガラス。

[請求項28] 請求項1～27のいずれか1項に記載の無アルカリガラスを含むガラス板であり、少なくとも一辺が 2400 mm 以上、厚みが 1.0 mm 以下であるガラス板。

[請求項29] フロート法又はフュージョン法で製造される、請求項28に記載のガラス板。

[請求項30] 請求項1～27のいずれか1項に記載の無アルカリガラスを有するディスプレイパネル。

[請求項31] 請求項1～27のいずれか1項に記載の無アルカリガラスを有する半導体デバイス。

[請求項32] 請求項1～27のいずれか1項に記載の無アルカリガラスを有する情報記録媒体。

[請求項33] 請求項1～27のいずれか1項に記載の無アルカリガラスを有する

平面型アンテナ。

[請求項34] 請求項1～27のいずれか1項に記載の無アルカリガラスを有する調光積層体。

[請求項35] 請求項1～27のいずれか1項に記載の無アルカリガラスを有する車両用窓ガラス。

[請求項36] 請求項1～27のいずれか1項に記載の無アルカリガラスを有する音響用振動板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/004848

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C03C3/091(2006.01)i, C03B5/225(2006.01)i, C03B17/06(2006.01)i, C03B18/02(2006.01)i, C03C3/087(2006.01)i, C03C3/093(2006.01)i, C03C3/097(2006.01)i, C03C3/112(2006.01)i, G02F1/1333(2006.01)i, G03F1/60(2012.01)i, G11B5/73(2006.01)i, H01Q1/38(2006.01)i
FI: C03C3/091, C03C3/097, C03C3/112, G02F1/1333500, C03B5/225, C03C3/087, C03B18/02, C03B17/06, C03C3/093, G03F1/60, H01Q1/38, G11B5/73

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C03C3/091, C03B5/225, C03B17/06, C03B18/02, C03C3/087, C03C3/093, C03C3/097, C03C3/112, G02F1/1333, G03F1/60, G11B5/73, H01Q1/38

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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	WO 2013/183569 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 12.12.2013 (2013-12-12), paragraphs [0034], [0060]-[0064], examples 1, 5	1-36
X	JP 2016-029001 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 03.03.2016 (2016-03-03), paragraphs [0001], [0028], [0029], [0046], examples 1, 2, 4-6, 9, 10, 15, 16, 18-20, 28	1-36
A	WO 2013/180220 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 05.12.2013 (2013-12-05)	1-36
A	WO 2013/172307 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 21.11.2013 (2013-11-21)	1-36

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 26.02.2020	Date of mailing of the international search report 10.03.2020
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/004848

WO 2013/183569 A1	12.12.2013	CN 104364212 A
JP 2016-029001 A	03.03.2016	CN 105271722 A
		KR 10-2016-0010350 A
		TW 201609591 A
WO 2013/180220 A1	05.12.2013	US 2015/0072130 A1
		EP 2860160 A1
		CN 104334507 A
		KR 10-2015-0028230 A
WO 2013/172307 A1	21.11.2013	CN 104302590 A
		KR 10-2015-0013116 A
		TW 201404754 A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C03C 3/091(2006.01)i; C03B 5/225(2006.01)i; C03B 17/06(2006.01)i; C03B 18/02(2006.01)i; C03C 3/087(2006.01)i; C03C 3/093(2006.01)i; C03C 3/097(2006.01)i; C03C 3/112(2006.01)i; G02F 1/1333(2006.01)i; G03F 1/60(2012.01)i; G11B 5/73(2006.01)i; H01Q 1/38(2006.01)i FI: C03C3/091; C03C3/097; C03C3/112; G02F1/1333 500; C03B5/225; C03C3/087; C03B18/02; C03B17/06; C03C3/093; G03F1/60; H01Q1/38; G11B5/73																	
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）） C03C3/091; C03B5/225; C03B17/06; C03B18/02; C03C3/087; C03C3/093; C03C3/097; C03C3/112; G02F1/1333; G03F1/60; G11B5/73; H01Q1/38 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table> 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			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年							
日本国実用新案公報	1922-1996年																
日本国公開実用新案公報	1971-2020年																
日本国実用新案登録公報	1996-2020年																
日本国登録実用新案公報	1994-2020年																
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2013/183569 A1（旭硝子株式会社）12.12.2013（2013-12-12） [0034], 例1, 5, [0060]-[0064]</td> <td>1-36</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2016-029001 A（旭硝子株式会社）03.03.2016（2016-03-03） [0001], [0046], 例1-2, 4-6, 9-10, 15-16, 18-20, 28, [0028]-[0029]</td> <td>1-36</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2013/180220 A1（旭硝子株式会社）05.12.2013（2013-12-05）</td> <td>1-36</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2013/172307 A1（旭硝子株式会社）21.11.2013（2013-11-21）</td> <td>1-36</td> </tr> </tbody> </table>			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	WO 2013/183569 A1（旭硝子株式会社）12.12.2013（2013-12-12） [0034], 例1, 5, [0060]-[0064]	1-36	X	JP 2016-029001 A（旭硝子株式会社）03.03.2016（2016-03-03） [0001], [0046], 例1-2, 4-6, 9-10, 15-16, 18-20, 28, [0028]-[0029]	1-36	A	WO 2013/180220 A1（旭硝子株式会社）05.12.2013（2013-12-05）	1-36	A	WO 2013/172307 A1（旭硝子株式会社）21.11.2013（2013-11-21）	1-36
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	WO 2013/183569 A1（旭硝子株式会社）12.12.2013（2013-12-12） [0034], 例1, 5, [0060]-[0064]	1-36															
X	JP 2016-029001 A（旭硝子株式会社）03.03.2016（2016-03-03） [0001], [0046], 例1-2, 4-6, 9-10, 15-16, 18-20, 28, [0028]-[0029]	1-36															
A	WO 2013/180220 A1（旭硝子株式会社）05.12.2013（2013-12-05）	1-36															
A	WO 2013/172307 A1（旭硝子株式会社）21.11.2013（2013-11-21）	1-36															
☐ 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、一般的な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抵触するものではなく、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 26.02.2020		国際調査報告の発送日 10.03.2020															
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 井上 政志 4T 4050 電話番号 03-3581-1101 内線 3465															

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/004848

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2013/183569	A1	12.12.2013	CN	104364212	A	
JP	2016-029001	A	03.03.2016	CN	105271722	A	
				KR	10-2016-0010350	A	
				TW	201609591	A	
WO	2013/180220	A1	05.12.2013	US	2015/0072130	A1	
				EP	2860160	A1	
				CN	104334507	A	
				KR	10-2015-0028230	A	
WO	2013/172307	A1	21.11.2013	CN	104302590	A	
				KR	10-2015-0013116	A	
				TW	201404754	A	