

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5047462号
(P5047462)

(45) 発行日 平成24年10月10日(2012.10.10)

(24) 登録日 平成24年7月27日(2012.7.27)

(51) Int.Cl.	F I
C O 3 C 3/091 (2006.01)	C O 3 C 3/091
C O 3 C 3/093 (2006.01)	C O 3 C 3/093
C O 3 C 3/095 (2006.01)	C O 3 C 3/095
G O 2 F 1/1333 (2006.01)	G O 2 F 1/1333 5 0 0

請求項の数 14 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2004-532844 (P2004-532844)	(73) 特許権者	397068274
(86) (22) 出願日	平成15年8月1日(2003.8.1)		コーニング インコーポレイテッド
(65) 公表番号	特表2005-537209 (P2005-537209A)		アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148
(43) 公表日	平成17年12月8日(2005.12.8)		31 コーニング リヴァーフロント プ
(86) 国際出願番号	PCT/US2003/024038		ラザ 1
(87) 国際公開番号	W02004/020356	(74) 代理人	100073184
(87) 国際公開日	平成16年3月11日(2004.3.11)		弁理士 柳田 征史
審査請求日	平成18年7月7日(2006.7.7)	(74) 代理人	100090468
審査番号	不服2010-13694 (P2010-13694/J1)		弁理士 佐久間 剛
審査請求日	平成22年6月23日(2010.6.23)	(72) 発明者	ポールソン, トーマス イー
(31) 優先権主張番号	10/232, 500		アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148
(32) 優先日	平成14年8月29日(2002.8.29)		30 コーニング プリッチャード アヴ
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ェニュー 142

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フラットパネルディスプレイ用基板のための低密度ガラス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

BaOおよびアルカリ酸化物を実質的に含まず、酸化物基準のモルパーセントで表して、70～80%のSiO₂；3～9%のAl₂O₃；8～18%のB₂O₃；3～10%のCaO；0～4%のRO；0～0.2%のSnO；0～1%のXOの組成であって、ROはMgO、SrOおよびZnOを表し、XOはTiO₂、ZrO₂、Y₂O₃およびLa₂O₃を表すものである組成から実質的になり、かつ、600 を超える歪み点、 $23 \sim 35 \times 10^{-7} /$ の範囲の熱膨張係数、 2.35 g/cm^3 未満の密度、1200 以下の液相線温度および0.5 mg/cm²以下の損失重量のBHF中の耐久性を有することを特徴とする、フュージョン・ドロー・プロセス用のガラス材料。

【請求項 2】

酸化物基準のモルパーセントで表して、72～77%のSiO₂；4～7%のAl₂O₃；10～16%のB₂O₃；3～8%のCaO；0～3%のRO；0～0.1%のSnO；0～0.5%のXOの組成であって、ROがMgO、SrOおよびZnOを表すものである組成から実質的になることを特徴とする請求項1記載のガラス材料。

【請求項 3】

前記酸化物のモル百分率が、 $0.8 \leq R' O / Al_2O_3 \leq 1.5$ 、
ここで、R' OはMgO、CaO、SrOおよびZnOを表すものである条件、
を満たすことを特徴とする請求項1または2記載のガラス材料。

【請求項 4】

前記酸化物のモル百分率が、

(i) $-0.25 < (R' O - Al_2O_3) / B_2O_3 < 0.25$ 、および

(ii) $(R' O + Al_2O_3) / B_2O_3 < 2$ 、

ここで、 $R' O$ は MgO 、 CaO 、 SrO および ZnO を表すものである条件、
を満たすことを特徴とする請求項 1 または 2 記載のガラス材料。

【請求項 5】

前記酸化物のモル百分率が、

$0 < (R' O - Al_2O_3) / B_2O_3 < 0.15$ の条件、

を満たすことを特徴とする請求項 4 記載のガラス材料。

10

【請求項 6】

$600 \sim 700$ の範囲の歪み点、 $25 \sim 30 \times 10^{-7} /$ の範囲の熱膨張係数、 $2.19 \sim 2.30 \text{ g} / \text{cm}^3$ の範囲の密度、および損失重量で表して、 $0.3 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 未満の BHF 中の耐久性を有することを特徴とする請求項 1 または 2 記載のガラス材料。

【請求項 7】

$200,000$ ポアズより大きい液相線粘度を有することを特徴とする請求項 1 から 6 いずれか 1 項記載のガラス材料。

【請求項 8】

1750 で 500 ポアズ未満の粘度を有することを特徴とする請求項 1 から 7 いずれか 1 項記載のガラス材料。

20

【請求項 9】

BaO およびアルカリ酸化物を実質的に含まず、酸化物基準のモルパーセントで表して、 $70 \sim 80\%$ の SiO_2 ; $3 \sim 9\%$ の Al_2O_3 ; $8 \sim 18\%$ の B_2O_3 ; $3 \sim 10\%$ の CaO ; $0 \sim 4\%$ の RO ; $0 \sim 0.2\%$ の SnO ; $0 \sim 1\%$ の XO の組成であって、 RO は MgO 、 SrO および ZnO を表し、 XO は TiO_2 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 および La_2O_3 を表すものである組成から実質的になり、かつ、 600 を超える歪み点、 $23 \sim 35 \times 10^{-7} /$ の範囲の熱膨張係数、 $2.35 \text{ g} / \text{cm}^3$ 未満の密度、 1200 以下の液相線温度および $0.5 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 以下の損失重量の BHF 中の耐久性を有する、フュージョン・ドロー・プロセス用のガラス材料から作られたフラットガラスシート。

【請求項 10】

30

前記ガラス材料が、酸化物基準のモルパーセントで表して、 $72 \sim 77\%$ の SiO_2 ; $4 \sim 7\%$ の Al_2O_3 ; $10 \sim 16\%$ の B_2O_3 ; $3 \sim 8\%$ の CaO ; $0 \sim 3\%$ の RO ; $0 \sim 0.1\%$ の SnO ; $0 \sim 0.5\%$ の XO の組成であって、 RO が MgO 、 SrO および ZnO を表すものである組成から実質的になることを特徴とする請求項 9 記載のフラットガラスシート。

【請求項 11】

前記ガラス材料が、 $600 \sim 700$ の範囲の歪み点、 $25 \sim 30 \times 10^{-7} /$ の範囲の熱膨張係数、 $2.19 \sim 2.30 \text{ g} / \text{cm}^3$ の範囲の密度、および損失重量で表して、 $0.3 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 未満の BHF 中の耐久性を有することを特徴とする請求項 9 または 10 記載のフラットガラスシート。

40

【請求項 12】

表面粗さが 0.5 nm 未満であることを特徴とする請求項 9 から 11 いずれか 1 項記載のフラットガラスシート。

【請求項 13】

平均内部応力が 150 psi (1.05 MPa) 未満であることを特徴とする請求項 9 から 12 いずれか 1 項記載のフラットガラスシート。

【請求項 14】

前記ガラス材料が $200,000$ ポアズより大きい液相線粘度を有することを特徴とする請求項 9 から 13 いずれか 1 項記載のフラットガラスシート。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 系のガラス材料、そのようなガラス材料からなるガラス製品、およびそのようなガラス材料とそのようなガラス製品を製造する方法に関する。本発明は、特に、フラットパネルディスプレイの基板に望ましい物理的および化学的性質を示す $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 系ガラス材料、そのようなガラス材料からなるフラットガラスシート、並びに本発明のガラス材料およびガラスシートを製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ディスプレイ装置は、陰極線管（CRT）やプラズマ・ディスプレイ・パネル（PDP）などの発光型ディスプレイ、および非発光型ディスプレイの二つの部類に広く分類されるであろう。液晶ディスプレイ（LCD）が属する後者の部類は、外部光源に依存し、そのディスプレイは光変調器としてのみ働く。LCDの場合、この外部光源は、周囲光（反射型ディスプレイに用いられる）または専用光源（直視型ディスプレイのバックライト・ユニットなど）であろう。

【0003】

ALCDは、光を変調するための液晶（LC）材料の三つの固有の特徴に依存する。第一の特徴は、偏光光の旋光を生じる液晶の能力である。第二の特徴は、液晶の機械的配向性によりこの旋光を生じる液晶の能力である。第三の特徴は、外部の電場の印加によりこの配向性を生じる液晶の能力である。

【0004】

単純なツイスト・ネマティック（TN）液晶ディスプレイの生産において、二枚の基板が液晶材料層を取り囲んでいる。ノーマリホワイトとして知られているディスプレイ方式において、基板の内面にアライメント層を施すことにより、液晶ディレクタを 90° 螺旋状に旋回させる。これは、液晶の一方の面に進入する直線偏光光の偏光が、液晶材料により 90° だけ回転せしめられることを意味する。互いに 90° に方向付けられた偏光フィルムが基板の外面に配されている。

【0005】

光は、第一の偏光フィルムに進入する際に、直線偏光される。液晶セルを横断する際に、この光の偏光は 90° 回転しており、第二の偏光フィルムを出ることができる。液晶層を横切る電場を印加することにより、液晶ディレクタをその電場のアライメントし、光を回転させるその能力を妨害する。このセルを通過する直線偏光光は、偏光が回転しておらず、それゆえ、第二の偏光フィルムにより遮断される。したがって、簡単に言うと、液晶材料は光弁となり、その光の透過を許可または遮断する能力は、電場の印加により制御される。

【0006】

上述した説明は、液晶ディスプレイにおける一つのピクセルの動作に関する。高情報密度タイプのディスプレイでは、サブピクセルと称される数百万のこれらのピクセルをマトリクス方式にアセンブリする必要がある。アドレス速度を維持し、クロストークを最小にしながら、これらのサブピクセル全てにアドレスする、すなわち電場を印加するには、いくつかの課題がある。サブピクセルにアドレスするための好ましい様式の一つは、電場を、各サブピクセルに配置された薄膜トランジスタで制御することによるものであり、その薄膜がアクティブマトリクス液晶ディスプレイ（AMLCD）装置の基礎を形成する。

【0007】

これらのディスプレイの製造は非常に複雑であり、基板ガラスの性質が極めて重要である。最優先課題として、AMLCD装置の生産に使用されるガラス基板は、厳密に制御される物理的寸法を有する必要がある。特許文献1（ドカーティー(Dockerty)）および特許文献2（ドカーティー）に記載されているダウンドロー・シートまたはフュージョン・プロセスは、ラップ仕上げや研磨などの、費用のかかる成形後の仕上げ操作を必要とせずに

10

20

30

40

50

そのような製品を提供できる数少ないプロセスの一つである。残念ながら、フュージョン・プロセスは、ガラスの性質にむしる厳しい制限を加え、好ましくは200,000ポアズより大きい、比較的高い液相線粘度を必要とする。

【0008】

一般に、ディスプレイを構成する二枚の基板は別々に製造される。カラーフィルタ・プレートには、その上に一連の赤、青、緑、および黒の有機染料が付着されている。これらの原色の各々は、相方のアクティブ・プレートのピクセル電極区域と精密に対応しなければならない。これら二枚のプレートの製造中に遭遇する周囲の熱条件間の差の影響を取り除くために、寸法が熱条件に依存しないガラス基板（すなわち、熱膨張係数がより低いガラス）を使用することが望ましい。しかしながら、この性質は、膨張の不一致のために生じる、付着したフィルムと基板との間の応力の発生により釣り合わされる必要がある。

10

【0009】

アクティブ型薄膜トランジスタを含むのでそう呼ばれるアクティブ・プレートは、典型的な半導体タイプのプロセスを用いて製造される。これらのプロセスには、スパッタリング、CVD、フォトリソグラフィ、およびエッチングが含まれる。これらのプロセス中にガラスは不変であることが非常に望ましい。それゆえ、ガラスは、熱安定性と化学安定性の両方を示す必要がある。

【0010】

熱安定性（熱圧縮または収縮としても知られている）は、特定のガラス組成の固有の粘性（歪み点により示される）および製造プロセスにより決まるガラスシートの熱履歴の両方に依存する。600を超える歪み点およびフュージョン・プロセスの熱履歴を有するガラスは、アモルファスシリコン（a-Si）薄膜トランジスタ（TFT）および超低温ポリシリコン（p-Si）TFTの両方に基づくアクティブ・プレートについて許容される熱安定性を有する。高温加工（低温p-Si TFTにより必要とされるような）には、熱安定性を確保するために、ガラス基板の製造に徐冷工程を加える必要があるであろう。

20

【0011】

化学安定性は、製造プロセスに用いられる様々なエッチング液の攻撃に対する耐性を意味する。特に関心があるのは、シリコン層をエッチングするのに用いられるドライエッチング条件からの攻撃に対する耐性である。ドライエッチング条件をベンチマーク試験するために、基板試料を、110BHFとして知られているエッチング液に曝露する。この試験は、ガラス試料を、1容積の50重量%のHFおよび10容積の40重量%NH₄Fの溶液に30分で5分間に亘り浸漬することからなる。この試料を、損失重量および外観について等級付けする。

30

【0012】

これらの要件に加え、AMLCDの製造業者は、より大きなディスプレイサイズの要望と規模の経済性の両方のために、より大きなサイズのガラス片を加工していることに着目している。現行の業界基準はGenIII（550mm×650mm）およびGenIII.5（600mm×720mm）であるが、将来への努力は、GenIV（1m×1m）サイズ、および潜在的にそれより大きなサイズに注がれている。このことによりいくつかの懸念が生じる。最優先課題は、ガラスの重量である。GenIII.5からGenIVに移行する上でガラスの重量が50%以上増加することは、ガラスをプロセス・ステーション中に輸送しその中を通すために用いられるロボット式取扱装置にとって重大な影響がある。より低い密度のガラス基板もLCDの移動性に寄与する。さらに、ガラスの密度とヤング率に依存する弾性サグがより重大な課題となる。より大きなシートサイズは、プロセス・ステーション間でガラスを輸送するのに用いられるカセット内にガラスを装填し、取り出し、間隔を空ける能力に影響を与える。

40

【特許文献1】米国特許第3338696号明細書

【特許文献2】米国特許第3682609号明細書

【発明の開示】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

したがって、好ましくは 2.35 g/cm^3 未満の、大きなシートサイズに関連する難点を緩和するための低密度および約 $200,000$ ポアズより大きい液相線粘度を有する、ディスプレイ装置のためのガラス材料を提供することが望ましいであろう。それに加え、そのガラスが、 $0 \sim 300$ の温度範囲に亘る、約 $23 \sim 35 \times 10^{-7}/$ 、好ましくは約 $25 \sim 30 \times 10^{-7}/$ の熱膨張を有することが望ましいであろう。さらに、そのガラスが、約 600 を超える、好ましくは約 600 から約 700 の範囲の、より好ましくは約 600 から約 660 の範囲の歪み点を有し、エッチング液からの攻撃に対して耐性であることが有益であろう。

10

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明は、 2.35 g/cm^3 未満の、好ましくは $2.18 \sim 2.30 \text{ g/cm}^3$ の範囲の、より好ましくは $2.19 \sim 2.30 \text{ g/cm}^3$ の範囲の密度、約 1200 以下の液相線温度および約 $200,000$ ポアズより大きい、好ましくは約 $400,000$ ポアズより大きい、より好ましくは約 $600,000$ ポアズより大きい、最も好ましくは約 $800,000$ ポアズより大きい液相線粘度（液相線温度でのガラスの粘度として定義される）を有するガラス材料の発見を基礎とするものである。さらに、本発明のガラスは、 $0 \sim 300$ の範囲に亘り約 $23 \sim 35 \times 10^{-7}/$ の、好ましくは約 $25 \sim 30 \times 10^{-7}/$ の線熱膨張係数、および約 600 を超える、好ましくは約 600 から約 700 の範囲の、より好ましくは約 600 から約 660 の範囲の歪み点を示す。本発明のガラスは、約 1750 未満の 500 ポアズ温度（ガラスの粘度が約 500 ポアズである温度として定義される）を有する。それに加え、本発明のガラスは、1容積の 50 重量%のHFおよび10容積の 40 重量% NH_4F の溶液中に 30 での5分間に亘る浸漬後の損失重量で表して、約 0.5 mg/cm^2 未満の、好ましくは約 0.3 mg/cm^2 未満の、より好ましくは約 0.2 mg/cm^2 未満の耐久性を示す。

20

【0015】

本発明のガラス材料は、酸化物基準のモルパーセントで表して、 $70 \sim 80\%$ の SiO_2 ； $3 \sim 9\%$ の Al_2O_3 ； $8 \sim 18\%$ の B_2O_3 ； $3 \sim 10\%$ の CaO ； $0 \sim 4\%$ の RO ； $0 \sim 0.2\%$ の SnO ； $0 \sim 1\%$ の XO から実質的になる組成であって、 RO は MgO 、 SrO および ZnO を集合的に表し、 XO は TiO_2 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 および La_2O_3 を集合的に表すものである組成を有する。

30

【0016】

BaO およびアルカリ酸化物を実質的に含まない本発明のガラス材料は、酸化物基準のモルパーセントで表して、 $72 \sim 77\%$ の SiO_2 ； $4 \sim 7\%$ の Al_2O_3 ； $10 \sim 16\%$ の B_2O_3 ； $3 \sim 8\%$ の CaO ； $0 \sim 3\%$ の RO ； $0 \sim 0.1\%$ の SnO ； $0 \sim 0.5\%$ の XO から実質的になる組成であって、 RO および XO が上述したのと同じ意味を持つ組成を有することが好ましい。

【0017】

上述した組成および物理的性質、特に、好ましい組成および好ましい性質を有するガラスについて、ガラスの液相線粘度は、アルカリ土類酸化物および ZnO である $\text{R}'\text{O}$ （ $\text{R}'\text{O}$ は MgO 、 CaO 、 SrO および ZnO を集合的に表す）のモル百分率の合計対 Al_2O_3 のモル百分率の比、すなわち、 $\text{R}'\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比により強烈に影響を受けることが分かった。この比を $0.8 \sim 1.5$ の範囲内に保持することが好ましい。この $\text{R}'\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の範囲は、最高の液相線粘度を得るために、 0.9 と 1.3 の間にあることがより好ましい。

40

【0018】

本発明の低密度ガラスは、ガラス組成中のそれぞれの酸化物のモル百分率が以下の条件を満たすときに得られることが分かった： $(i) -0.25 < (\text{R}'\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3) / \text{B}_2\text{O}_3 < 0.25$ 、好ましくは $0 < (\text{R}'\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3) / \text{B}_2\text{O}_3 < 0.15$ 、および $(i$

50

i) $(R' O + Al_2O_3) / B_2O_3 < 2$ 、ここで、 $R' O$ は MgO 、 CaO 、 SrO および ZnO を集合的に表す。

【0019】

本発明のガラスは BaO を実質的に含まない。これは、このガラス組成が、約0.1モル%未満しか BaO を含まないことが好ましいことを意味する。本発明のガラスはアルカリ酸化物を実質的に含まない。これは、そのガラス組成が、合計で約0.1モル%未満しかアルカリ酸化物を含まないことが好ましいことを意味する。さらに、本発明のガラスは、ヒ素、アンチモン、セリウム、スズおよび/または塩素/フッ素の酸化物などの清澄剤を含有してもよい。しかしながら、本発明のガラスは、環境の懸念のために、酸化ヒ素および酸化アンチモンを実質的に含まないことが好ましい。

10

【0020】

本発明の別の態様において、LCD基板として使用するのに特に適した、本発明のガラスからなるフラットガラスシートが提供される。

【0021】

本発明のさらに別の態様において、本発明のガラス材料およびガラスシートを製造する方法が提供される。

【0022】

本発明の追加の特徴と利点は、以下の詳細な説明に述べられており、一部は、その説明から当業者には容易に明白となり、またはその説明および特許請求の範囲により示されたように本発明を実施することにより、認識されるであろう。

20

【0023】

前述の一般的な説明および以下の詳細な説明は、本発明の単なる例示であり、特許請求の範囲に記載された本発明の性質および特徴を理解する上での概要または構成を提供することを意図したものであることが理解されよう。

【0024】

本発明は、フラットパネルディスプレイ用基板として使用するための改良ガラスに関する。特に、本発明のガラスは、そのような基板の様々な要件を満たす。

【0025】

本発明によるガラスは、 $2.18 \sim 2.35 \text{ g/cm}^3$ の範囲の、好ましくは $2.19 \sim 2.30 \text{ g/cm}^3$ の範囲の密度、 $0 \sim 300$ の範囲に亘り $23 \sim 35 \times 10^{-7} /$ の、好ましくは $25 \sim 30 \times 10^{-7} /$ の熱膨張係数、および約600 を超える、好ましくは約600 ~ 700 の範囲の、より好ましくは約600 ~ 660 の範囲の歪み点を示す。高い歪み点および低い熱膨張係数は、後の熱加工中の圧縮/収縮によるパネルの歪みを防ぐのを助けるのに望ましい。

30

【0026】

特許文献1および2に記載されているフュージョン・プロセスなどのより厳しい製造条件について、高い液相線粘度を有するガラスが必要とされる。したがって、本発明の好ましい実施の形態において、ガラスは、 2.35 g/cm^3 未満の密度および約200, 000ポアズより大きい、好ましくは約400, 000ポアズより大きい、より好ましくは約600, 000ポアズより大きい、最も好ましくは約800, 000ポアズより大きい液相線粘度を示すべきである。本発明のガラスから製造された基板は、フロート・プロセスなどの他の製造プロセスを用いても製造できるが、いくつかの理由のためにフュージョン・プロセスが好ましい。第一に、フュージョン・プロセスから製造されたガラス基板には、研磨が必要ない。現行のガラス基板の研磨では、原子間力顕微鏡により測定して、約0.5 nmより大きい平均表面粗さ(Ra)を有するガラス基板を製造できる。フュージョン・プロセスを用いて本発明により製造されたガラス基板は、原子間力顕微鏡により測定して、約0.5 nm未満の平均表面粗さを有する。

40

【0027】

化学耐久性は、製造プロセスに用いられる様々なエッチング液の攻撃に対するガラスの耐性を含む。特に関心があるのは、LCDのシリコン層をエッチングするのに使用される

50

ドライエッチング条件からの攻撃に対する耐性である。ドライエッチング条件のベンチマークの一つは、 110 BHF として知られるエッチング液への曝露である。この試験は、ガラスの試料を、1容積の50重量%のHFおよび10容積の40重量% NH_4F の溶液に30分で5分間に亘り浸漬することからなる。耐薬品性は、このプロセス中の mg/cm^2 で表した損失重量を測定することにより決定される。

【0028】

本発明のガラスは、主要なガラス形成体として、70～80モル%、好ましくは72～77モル%の SiO_2 を含有する。 SiO_2 の含有量を増加させると、液相線粘度を改善し、ガラスの密度とCTEが減少するが、過剰な SiO_2 は、熔融温度にとって有害である。このガラスはまた、3～9モル%、好ましくは4～7モル%の Al_2O_3 も含む。 Al_2O_3 の百分率が高くなれば、ガラスの耐久性が増し、CTEが減少するが、これに対して、液相線温度が上昇してしまう。所望の歪み点を有するためには、ガラス組成中に少なくとも3モル%の Al_2O_3 が必要であるが、9モル%を超えると、液相線温度が望ましくなくなってしまう。

10

【0029】

本発明のガラスはさらに、8～18モル%、好ましくは10～16モル%の B_2O_3 を含有する。 B_2O_3 の含有量を増加させると、液相線温度と密度が低くなり、それゆえ、少なくとも8モル%存在することが好ましい。18モル%よりも多く B_2O_3 が含まれると、ガラスの歪み点が望ましくなくなってしまう。

【0030】

20

CaO は、ガラスの熔融温度と液相線温度の両方を低下させる上で有用であるが、10モル%を超えると、CTEが望ましくなくなる。したがって、 CaO は、3～10モル%、好ましくは3～8モル%で本発明のガラス組成中に存在する。

【0031】

本発明において集合的にROと称される、 MgO および SrO 、並びに ZnO を含む他のアルカリ土類酸化物は、本発明のガラス組成中に、0～4モル%、好ましくは0～3モル%の量で含んで差し支えない。 MgO は、ガラスの密度を減少させる上で有益であるが、 MgO の含有量が多いと、液相線粘度が低下し、同様に液相線温度が上昇してしまう。

【0032】

本発明のガラスの重要な面は、その低い密度である。本発明の発明者は、 $2.18 \sim 2.35\text{ g}/\text{cm}^3$ の低密度範囲を達成するために、上述した組成範囲が必要であることを発見した。所望の液相線粘度を達成するために、前記ガラス組成中の前記酸化物それぞれのモル百分率は、以下の条件を満たすことが望ましい： $0.8 \leq \text{R}'\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 1.5$ 、好ましくは $0.9 \leq \text{R}'\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 1.3$ 、ここで、 $\text{R}'\text{O}$ は MgO 、 CaO 、 SrO および ZnO を集合的に表す。低密度を達成するために、前記酸化物のそれぞれのモル百分率は以下の条件を満たすことが望ましい： $(i) - 0.25 < (\text{R}'\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3) / \text{B}_2\text{O}_3 < 0.25$ 、好ましくは $0 < (\text{R}'\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3) / \text{B}_2\text{O}_3 < 0.15$ 、および $(ii) (\text{R}'\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3) / \text{B}_2\text{O}_3 < 2$ 、ここで、 $\text{R}'\text{O}$ は上述したものと同じ意味を有する。

30

【0033】

40

Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O などのアルカリ酸化物は、薄膜トランジスタ(TFT)の性能へのそれらのマイナスの影響のために、抑えられ、本発明のガラスの組成からは排除される。本発明のガラス組成の重要な特徴は、そのガラスがアルカリ酸化物を実質的に含まないことである。重酸化物としての BaO は、ガラスの密度を悪影響があるように増加させる傾向にあり、それゆえ、本発明のガラス組成中に実質的に含まれないように抑えられる。

【0034】

SnO_2 、 CeO_2 、硫酸塩、F、Cl、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 などの清澄剤も、ガラスの熔融および成長のプロセス中に最終的なガラス中に種結晶を除去するのに役立つように本発明のガラスの組成中に存在してもよい。もちろん、本発明のガラスは、工業的に調製さ

50

れているガラス中に一般に見つかるような汚染物を含有するであろう。さらに、以下の材料が、ガラスの性質を上述した制限から排除せずに、0～1モル%の量でガラス組成中に加えてもよい： TiO_2 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 および/または La_2O_3 。

【0035】

LCDガラス基板に適した、本発明のガラス組成およびガラスの性質を有するフラットガラスシートは、本発明の別の態様である。そのようなガラスシートは、原子間力顕微鏡（AFM）により測定して0.5nm未満の表面粗さ（Ra）、および約150psi（約1.05MPa）未満の内部応力を有することが有益であろう。そのような基板は、いくつか例を挙げると、フロート・プロセス、フュージョン・ドロー・プロセスおよびスロット・ドロー・プロセスなどの従来のガラス製造プロセスを用いて製造することができる。他のプロセスを同様に用いてもよい。当業者は、様々な出発材料を用いてガラスのバッチ組成を計算できる。LCD製造の要件を満たすために、これらのプロセスから製造されたガラスシートのいくつかは、使用前に研磨する必要があるかもしれない。特許文献1および2に開示されたようなフュージョン・ドロー・プロセスが、さらに研磨する必要なく、LCDガラス基板に直接使用できる高い寸法一貫性および表面平滑性を持つガラスシートを製造でき、したがって、好ましい。前述したように、高い液相線粘度がフュージョン・ドロー・プロセスに要求される。本発明のガラスは、その高い液相線粘度のために、フュージョン・ドロー・プロセスに適合している。

10

【実施例】

【0036】

説明のみを意味し、特許請求の範囲に記載された本発明をいかようにも制限するように捉えるべきではない以下の実施例により、本発明をさらに説明する。

20

【0037】

表Iは、例示としてのガラス組成を示しており、ここでは、酸化物の量は、酸化物基準のモル部で表されている。表IIは、モル百分率から計算した、酸化物の重量百分率で表された表Iと同じガラス組成を示している。実施例の以下の議論は、表Iのデータに基づくものである。

【表 1】

表 I

実施例番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO ₂	76.1	74.1	74.0	74.0	76.1	72.0	74.0	76.1	72.0
B ₂ O ₃	10	10	10	10	12	11	13	14	14
Al ₂ O ₃	7.1	8.1	8.0	8.0	6.0	8.5	6.5	4.0	6.0
CaO	6.3	7.3	8.0	6.0	4.4	8.0	6.0	4.5	7.5
MgO				2.0	1.0				
SrO									
ZnO									
Al ₂ Cl ₆ としてのAl ₂ O ₃								1.0	
CaBr ₂ としてのCaO	0.5	0.5			0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
CaCl ₂ としてのCaO									
SnO	0.05	0.05			0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
As ₂ O ₃			0.2	0.2					
CTE _{室温-300} (x10 ⁻⁷ /°C)	27.2	28.2	29.1	27.3	24.4	29.6	27.6	28.2	29.9
密度 (g/cm ³)	2.288	2.311	2.310	2.296	2.254	2.318	2.265	2.227	2.282
軟化点(°C)	1045	1032	1018	1016	1037	1016	1017	1040	984
徐冷点(°C)	741	742	731	723	712	730	713	696	695
歪み点(°C)	681	681	672	665	650	672	654	636	641
1750°Cでの粘度 (ポアズ)	422	237	234	251	461	162	325	545	191
液相線温度(°C)	1110	1120	1150	1165	1035	1095	1005	1080	985
液相線粘度 (x10 ⁶ ポアズ)	5.3	2.2	0.83	0.60	29.0	2.1	40.0	8.9	19.8
ヤング率 (Mpsi)	--	--	9.9	9.8	--	9.9	10.2	--	9.3
BHF中の耐久性 (mg/cm ²)	--	--	0.18	0.22	--	--	--	--	--

10

20

30

【表 2】

表 I (続き)

実施例番号	10	11	12	13	14	15	16	17	18
SiO ₂	74.0	76.1	76.1	76.1	76.1	76.1	74.0	74.1	76.1
B ₂ O ₃	14	14	10	16	12	12	12	8	14
Al ₂ O ₃	5.0	5.0	6.0	4.6	6.61	5.67	7.37	8.6	5
CaO	6.5	4.4	7.5	2.3	4.79	5.73	6.13	7.3	3.9
MgO									
SrO									1
ZnO								2	
Al ₂ Cl ₆ としてのAl ₂ O ₃									
CaBr ₂ としてのCaO	0.5	0.5	0.5						
CaCl ₂ としてのCaO				1.0	0.5	0.5	0.5		
SnO	0.05	0.15	0.1				0.05		
As ₂ O ₃									0.3
CTE _{室温-300} (x10 ⁻⁷ /°C)	27.3	26.7	29.2	26.2	26.3	29.0	26.8	27.3	28.1
密度 (g/cm ³)	2.257	2.229	2.299	2.194	2.254	2.261	2.282	2.358	2.246
軟化点(°C)	1007	1030	1021	1031	1045	1040	1022	998	1029
徐冷点(°C)	693	691	722	673	722	712	725	739	690
歪み点(°C)	640	628	655	609	659	652	665	682	626
1750°Cでの粘度 (ポアズ)	321	650	380	805	399	507	285		
液相線温度(°C)	1095	1085	1160	1200	1180	1090	1150		
液相線粘度 (x10 ⁶ ポアズ)	1.9	7.9	1.0	0.67	1.0	7.0	1.1		
ヤング率 (Mpsi)	9.1	8.7	--	--	--	--	9.5		
BHF中の耐久性 (mg/cm ²)	--	--	0.16	0.19	0.15	0.15	0.27		

10

20

30

【表 3】

表 I (続き)

実施例番号	19	20	21	22	23	24	25	26	27
SiO ₂	76.1	76.1	76.1	76.1	76.1	76.1	76.1	76.1	78
B ₂ O ₃	14	14	12	12	12	10	10	10	14
Al ₂ O ₃	5	5	6	6	6	7	7	7	3.81
CaO	2.9	1.9	4.9	3.9	2.9	5.9	4.9	3.9	3.69
MgO									
SrO	2	3	1	2	3	1	2	3	
ZnO									
Al ₂ Cl ₆ としてのAl ₂ O ₃									
CaBr ₂ としてのCaO									0.5
CaCl ₂ としてのCaO									
SnO									0.05
As ₂ O ₃	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
CTE _{室温-300} (x10 ⁻⁷ /°C)	30.1	28.6	29.0	30.4	30.2	29.5	30.5	31.8	25.3
密度 (g/cm ³)	2.262	2.277	2.279	2.293	2.308	2.308	2.323	2.337	2.208
軟化点(°C)	1027	1027	1032	1038	1037	1042	1038	1038	1061
徐冷点(°C)	684	687	711	708	711	733	738	729	691
歪み点(°C)	621	623	649	645	648	673	675	665	625
1750°Cでの粘度 (ポアズ)									
液相線温度(°C)									
液相線粘度 (x10 ⁶ ポアズ)									
ヤング率 (Mpsi)									
BHF中の耐久性 (mg/cm ²)									

10

20

30

【表 4】

表 II

実施例番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO ₂	71.16	68.87	68.92	69.26	71.61	66.68	69.15	69.42	67.45
B ₂ O ₃	10.83	10.77	10.79	10.84	13.08	11.81	14.07	14.8	15.2
Al ₂ O ₃	11.27	12.78	12.64	12.71	9.58	13.36	10.31	7.58	9.54
CaO	5.94	6.77	6.96	5.25	4.3	7.35	7.35	4.25	6.99
MgO				1.26	0.64				
SrO									
ZnO									
SnO	0.11	0.11			0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
As ₂ O ₃			0.62	0.62					
CTE _{室温-300} ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	27.2	28.2	29.1	27.3	24.4	29.6	27.6	28.2	29.9
密度 (g/cm ³)	2.288	2.311	2.31	2.296	2.254	2.318	2.265	2.227	2.282
軟化点(°C)	1045	1032	1018	1016	1037	1016	1017	1040	984
徐冷点(°C)	741	742	731	723	712	730	713	696	695
歪み点(°C)	681	681	672	665	650	672	654	636	641
1750°Cでの粘度 (ポアズ)	422	237	234	251	461	162	325	545	191
液相線温度(°C)	1110	1120	1150	1165	1035	1095	1005	1080	985
液相線粘度 ($\times 10^6$ ポアズ)	5.3	2.2	0.83	0.60	29.0	2.1	40.0	8.9	19.8
ヤング率 (Mpsi)	--	--	9.9	9.8	--	9.9	10.2	--	9.3
BHF中の耐久性 (mg/cm ²)	--	--	0.18	0.22	--	--	--	--	--

10

20

30

【表 5】

表 II (続き)

実施例番号	10	11	12	13	14	15	16	17	18
SiO ₂	69.75	71.49	71.57	71.29	71.23	71.86	68.86	68.88	70.95
B ₂ O ₃	15.29	15.24	10.9	17.37	13.02	13.13	12.94	8.61	15.13
Al ₂ O ₃	7.99	7.98	9.58	7.31	10.5	8.67	11.64	13.57	7.91
CaO	6.16	4.29	7.02	2.88	4.62	5.71	5.76	6.33	3.40
MgO									
SrO									1.61
ZnO								2.52	
SnO	0.11	0.32	0.22				0.11		
As ₂ O ₃									0.92
CTE _{室温-300} ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	27.3	26.7	29.2	26.2	26.3	29.0	26.8	27.3	28.1
密度 (g/cm ³)	2.257	2.229	2.299	2.194	2.254	2.261	2.282	2.358	2.246
軟化点(°C)	1007	1030	1021	1031	1045	1040	1022	998	1029
徐冷点(°C)	693	691	722	673	722	712	725	739	690
歪み点(°C)	640	628	655	609	659	652	665	682	626
1750°Cでの粘度 (ポアズ)	321	650	380	805	399	507	285		
液相線温度(°C)	1095	1085	1160	1200	1180	1090	1150		
液相線粘度 ($\times 10^6$ ポアズ)	1.9	7.9	1.0	0.67	1.0	7.0	1.1		
ヤング率 (Mpsi)	9.1	8.7	--	--	--	--	9.5		
BHF中の耐久性 (mg/cm ²)	--	--	0.16	0.19	0.15	0.15	0.27		

10

20

30

【表 6】

表 II (続き)

実施例番号	19	20	21	22	23	24	25	26	27
SiO ₂	70.41	69.90	70.74	70.22	69.69	70.53	70.01	69.50	73.97
B ₂ O ₃	15.01	14.9	12.93	12.83	12.73	10.74	10.66	10.58	15.38
Al ₂ O ₃	7.85	7.79	9.46	9.39	9.33	11.01	10.93	10.85	6.13
CaO	2.51	1.63	4.26	3.36	2.48	5.10	4.21	3.33	3.71
MgO									
SrO	3.2	4.75	1.6	3.19	4.73	1.6	3.18	4.72	
ZnO									
SnO									
As ₂ O ₃	0.92	0.91	0.92	0.91	0.91	0.92	0.91	0.90	
CTE _{室温-300} (x10 ⁻⁷ /°C)	30.1	28.6	29.0	30.4	30.2	29.5	30.5	31.8	25.3
密度 (g/cm ³)	2.262	2.277	2.279	2.293	2.308	2.308	2.323	2.337	2.208
軟化点(°C)	1027	1027	1032	1038	1037	1042	1038	1038	1061
徐冷点(°C)	684	687	711	708	711	733	738	729	691
歪み点(°C)	621	623	649	645	648	673	675	665	625
1750°Cでの粘度 (ポアズ)									
液相線温度(°C)									
液相線粘度 (x10 ⁶ ポアズ)									
ヤング率 (Mpsi)									
BHF中の耐久性 (mg/cm ²)									

【0038】

実施例 8 において、Al₂O₃の供給源として、他の供給源材料と共に Al₂Cl₆を用いた。それゆえ、最終的なガラス中の Al₂O₃の実際のモル百分率は、Al₂O₃のモル百分率と、表 I に報告されている「Al₂Cl₆としての Al₂O₃」のモル百分率との合計とする。同様に、いくつかの実施例において、バッチ材料に CaCl₂および/または CaBr₂を用いた。それゆえ、最終的なガラス中の CaO の実際のモル百分率は、CaO のモル百分率と、表 I の「CaBr₂としての CaO」および/または「CaCl₂としての CaO」のモル百分率との合計とする。

【0039】

表 I において、個々の成分のモル部の合計が約 100 であるので、全ての実際的な目的について、報告された値は、モルパーセントを表すものと考えてよい。実際のバッチ成分は、酸化物、または他のバッチ成分と一緒に溶融されたときに、適切な比率で所望の酸化物に転化される他の化合物いずれかの任意の材料を有してなるであろう。例えば、SrCO₃および CaCO₃は、それぞれ、SrO および CaO の供給源を提供できる。

【0040】

これらの例示のガラスは、比較的均質なガラス組成物が得られる温度と時間で、例えば、白金坩堝内で約 4 ~ 16 時間の期間に亘り約 1650 の温度で、各ガラス組成の 1, 000 ~ 5, 000 g のバッチを溶融することにより調製した。ガラス業界で慣習的な技法にしたがってガラスについて測定した、各ガラス組成についての関連するガラスの性質も表 I に示されている。それゆえ、0 ~ 300 の温度範囲に亘る線熱膨張係数 (CTE

が、 $\times 10^{-7}$ / で表されており、軟化点、徐冷点および歪み点が、 で表されている。これらは、ファイバ・エロングーション法（それぞれ、ASTMのE 2 2 8 - 8 5、C 3 3 8およびC 3 3 6）により測定した。 g / cm^3 で表した密度は、アルキメデス法（ASTM C 6 9 3）により測定した。BHF中の耐久性は、ガラス試料を、1容積の50重量%のHFおよび10容積の40重量% NH_4F の溶液に30 で5分間に亘り浸漬することにより測定し、 mg / cm^2 の損失重量として報告されている。

【0041】

ガラスの液相線温度は、標準的な液相線法を用いて測定した。これは、粉碎したガラス粒子を白金ポート内に入れ、勾配温度領域を有する炉内にこのポートを配置し、24時間に亘りこのポートを適切な温度領域内で加熱し、ガラス内部に結晶が現れた最高温度を顕微鏡検査により決定する各工程を含む。液相線粘度は、ファルチャーの方程式(Fulcher equation)の係数およびこの温度から決定した。1750 での粘度は、高温粘度データ(回転シリンダ粘時計により測定した、ASTM C 9 6 5 - 8 1)に合わせたファルチャーの方程式を用いて計算した。

10

【0042】

例示のガラス組成のほとんどは、 $2.300 g / cm^3$ 未満の密度を有する。それらの全ては、600 を超えた高い歪み点、および1200 以下の液相線温度を有する。これらの性質の組合せは、それらの組成が、LCDガラス基板に使用するのに良好であり、フュージョン・ドロー・プロセスを用いて製造できることを示している。

【0043】

20

本発明の範囲および精神から逸脱せずに、本発明に様々な改変および変更を行えることが当業者には明らかである。それゆえ、本発明は、本発明の改変および変更を、それらが添付の特許請求の範囲およびそれらの同等物に含まれるという条件で包含することが意図されている。

フロントページの続き

合議体

審判長 木村 孔一

審判官 國方 恭子

審判官 中澤 登

- (56)参考文献 特開2001-151534(JP,A)
特開2002-029775(JP,A)
特開平09-169539(JP,A)
特開2001-348247(JP,A)
国際公開第00/32528(WO,A1)
特開2003-335548(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C03C1/00-14/00