



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104364215 A

(43) 申请公布日 2015.02.18

(21) 申请号 201380029562.2

(22) 申请日 2013.06.04

(30) 优先权数据

2012-128204 2012.06.05 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014.12.04

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/065449 2013.06.04

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/183625 JA 2013.12.12

(71) 申请人 旭硝子株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 德永博文 小池章夫 西泽学

辻村知之

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限  
责任公司 11219

代理人 于洁 王海川

(51) Int. Cl.

C03C 3/112(2006.01)

C03C 3/118(2006.01)

权利要求书2页 说明书12页

(54) 发明名称

无碱玻璃及其制造方法

(57) 摘要

本发明涉及一种无碱玻璃,其应变点为710℃以上,50~350℃下的平均热膨胀系数为 $30 \times 10^{-7} \sim 43 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ ,玻璃粘度达到 $10^2 \text{dPa} \cdot \text{s}$ 时的温度 $T_2$ 为1710℃以下,玻璃粘度达到 $10^4 \text{dPa} \cdot \text{s}$ 时的温度 $T_4$ 为1320℃以下,以基于氧化物的质量%计,含有 $\text{SiO}_2$  58.5~67.5、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  18~24、 $\text{B}_2\text{O}_3$  0~1.7、 $\text{MgO}$  6.0~8.5、 $\text{CaO}$  3.0~8.5、 $\text{SrO}$  0.5~7.5、 $\text{BaO}$  0~2.5、 $\text{ZrO}_2$  0~4.0,并且,含有0~0.35质量%的Cl、0.01~0.15质量%的F、0.01~0.3质量%的 $\text{SnO}_2$ ,玻璃的 $\beta\text{-OH}$ 值为 $0.15 \sim 0.60 \text{mm}^{-1}$ , $(\text{MgO}/4.0.3) + (\text{CaO}/56.1) + (\text{SrO}/103.6) + (\text{BaO}/153.3)$ 为 $0.27 \sim 0.35$ , $(\text{MgO}/40.3) / ((\text{MgO}/40.3) + (\text{CaO}/56.1) + (\text{SrO}/103.6) + (\text{BaO}/153.3))$ 为0.40以上, $(\text{MgO}/40.3) / ((\text{MgO}/40.3) + (\text{CaO}/56.1))$ 为0.40以上, $(\text{MgO}/40.3) / ((\text{MgO}/40.3) + (\text{SrO}/103.6))$ 为0.60以上。

1. 一种无碱玻璃,其应变点为 710℃ 以上,50 ~ 350℃ 下的平均热膨胀系数为  $30 \times 10^{-7} \sim 43 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ,玻璃粘度达到  $10^2 \text{dPa} \cdot \text{s}$  时的温度  $T_2$  为 1710℃ 以下,玻璃粘度达到  $10^4 \text{dPa} \cdot \text{s}$  时的温度  $T_4$  为 1320℃ 以下,

以基于氧化物的质量%计,含有:

$\text{SiO}_2$	58.5~67.5、
$\text{Al}_2\text{O}_3$	18~24、
$\text{B}_2\text{O}_3$	0~1.7、
$\text{MgO}$	6.0~8.5、
$\text{CaO}$	3.0~8.5、
$\text{SrO}$	0.5~7.5、
$\text{BaO}$	0~2.5、
$\text{ZrO}_2$	0~4.0, 并且,

含有 0 ~ 0.35 质量%的 Cl、0.01 ~ 0.15 质量%的 F、0.01 ~ 0.3 质量%的  $\text{SnO}_2$ ,  
玻璃的  $\beta\text{-OH}$  值为  $0.15 \sim 0.60 \text{mm}^{-1}$ ,

$(\text{MgO}/40.3) + (\text{CaO}/56.1) + (\text{SrO}/103.6) + (\text{BaO}/153.3)$  为 0.27 ~ 0.35,

$(\text{MgO}/40.3) / ((\text{MgO}/40.3) + (\text{CaO}/56.1) + (\text{SrO}/103.6) + (\text{BaO}/153.3))$  为 0.40 以上,

$(\text{MgO}/40.3) / ((\text{MgO}/40.3) + (\text{CaO}/56.1))$  为 0.40 以上,

$(\text{MgO}/40.3) / ((\text{MgO}/40.3) + (\text{SrO}/103.6))$  为 0.60 以上。

2. 一种无碱玻璃,其应变点为 710℃ 以上,50 ~ 350℃ 下的平均热膨胀系数为  $30 \times 10^{-7} \sim 43 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ,玻璃粘度达到  $10^2 \text{dPa} \cdot \text{s}$  时的温度  $T_2$  为 1710℃ 以下,玻璃粘度达到  $10^4 \text{dPa} \cdot \text{s}$  时的温度  $T_4$  为 1320℃ 以下,

以基于氧化物的质量%计,含有:

$\text{SiO}_2$	58~66.5、
$\text{Al}_2\text{O}_3$	18~24、
$\text{B}_2\text{O}_3$	0~1.7、
$\text{MgO}$	3.0 以上且低于 6.0、
$\text{CaO}$	3.0~10、
$\text{SrO}$	0.5~7.5、
$\text{BaO}$	0~2.5、
$\text{ZrO}_2$	0~4.0, 并且,

含有 0 ~ 0.35 质量%的 Cl、0.01 ~ 0.15 质量%的 F、0.01 ~ 0.3 质量%的  $\text{SnO}_2$ ,  
玻璃的  $\beta\text{-OH}$  值为  $0.15 \sim 0.60 \text{mm}^{-1}$ ,

$(\text{MgO}/40.3) + (\text{CaO}/56.1) + (\text{SrO}/103.6) + (\text{BaO}/153.3)$  为 0.27 ~ 0.35,

$(\text{MgO}/40.3) / ((\text{MgO}/40.3) + (\text{CaO}/56.1) + (\text{SrO}/103.6) + (\text{BaO}/153.3))$  为 0.40 以上,

$(\text{MgO}/40.3)/((\text{MgO}/40.3)+(\text{CaO}/56.1))$  为 0.40 以上,  
 $(\text{MgO}/40.3)/((\text{MgO}/40.3)+(\text{SrO}/103.6))$  为 0.60 以上,  
 $(\text{Al}_2\text{O}_3 \times 100/102) \times (\text{MgO}/40.3)/((\text{MgO}/40.3)+(\text{CaO}/56.1)+(\text{SrO}/103.6)+(\text{BaO}/153.3))$  为 8.2 以上。

3. 制造权利要求 1 或 2 所述的无碱玻璃的方法,其中,作为  $\text{SiO}_2$  原料的硅源,使用中值粒径  $D_{50}$  为  $20 \mu\text{m} \sim 27 \mu\text{m}$ 、粒径  $2 \mu\text{m}$  以下的粒子的比例为 0.3 体积%以下且粒径  $100 \mu\text{m}$  以上的粒子的比例为 2.5 体积%以下的硅砂。

4. 制造权利要求 1 或 2 所述的无碱玻璃的方法,其中,作为  $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$  和  $\text{BaO}$  的碱土金属源,使用在 100 质量% (换算成  $\text{MO}$ ,其中  $\text{M}$  为碱土金属元素) 碱土金属源中含有 5 ~ 100 质量% (换算成  $\text{MO}$ ) 碱土金属的氢氧化物的碱土金属源。

5. 制造权利要求 1 或 2 所述的无碱玻璃的方法,其中,作为  $\text{SiO}_2$  原料的硅源,使用中值粒径  $D_{50}$  为  $20 \mu\text{m} \sim 27 \mu\text{m}$ 、粒径  $2 \mu\text{m}$  以下的粒子的比例为 0.3 体积%以下且粒径  $100 \mu\text{m}$  以上的粒子的比例为 2.5 体积%以下的硅砂,作为  $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$  和  $\text{BaO}$  的碱土金属源,使用在 100 质量% (换算成  $\text{MO}$ ,其中  $\text{M}$  为碱土金属元素) 碱土金属源中含有 5 ~ 100 质量% (换算成  $\text{MO}$ ) 碱土金属的氢氧化物的碱土金属源。

## 无碱玻璃及其制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及适合作为各种显示器用基板玻璃、光掩模用基板玻璃、实质上不含有碱金属氧化物且能够浮法成形的无碱玻璃及其制造方法。

### 背景技术

[0002] 以往,对于各种显示器用基板玻璃、特别是在表面上形成金属或氧化物薄膜等的显示器用基板玻璃,要求以下所示的特性。

[0003] (1) 含有碱金属氧化物时,碱金属离子会向薄膜中扩散而使膜特性劣化,因此,要实质上不含有碱金属离子。

[0004] (2) 在薄膜形成工序中暴露于高温时,为了将玻璃的变形和伴随玻璃的结构稳定化产生的收缩(热收缩)抑制在最低限度,应变点要高。

[0005] (3) 对半导体形成中使用的各种化学品要具有充分的化学耐久性。特别是对用于 $\text{SiO}_x$ 、 $\text{SiN}_x$ 的蚀刻的缓冲氢氟酸(BHF,氢氟酸与氟化铵的混合液)以及ITO的蚀刻中使用的含有盐酸的药液、金属电极的蚀刻中使用的各种酸(硝酸、硫酸等)、抗蚀剂剥离液的碱要具有耐久性。

[0006] (4) 内部和表面要没有缺陷(气泡、波筋、夹杂物、麻坑、伤痕等)。

[0007] 在上述要求的基础上,近年来还出现了如下所述的状况。

[0008] (5) 要求显示器的轻量化,期望玻璃本身也是密度小的玻璃。

[0009] (6) 要求显示器的轻量化,期望基板玻璃的减薄。

[0010] (7) 除了迄今为止的非晶硅(a-Si)型液晶显示器以外,还制作了热处理温度稍高的多晶硅(p-Si)型液晶显示器(a-Si:约 $350^\circ\text{C}$ →p-Si: $350\sim 550^\circ\text{C}$ )。

[0011] (8) 为了加快制作液晶显示器的热处理升温 and 降温速度而提高生产率或者提高耐热冲击性,要求玻璃的平均热膨胀系数小的玻璃。

[0012] 另一方面,干法蚀刻得到发展,对耐BHF性的要求减弱。为了使耐BHF性良好,迄今为止的玻璃多使用含有6~10摩尔%的 $\text{B}_2\text{O}_3$ 的玻璃。但是, $\text{B}_2\text{O}_3$ 存在使应变点降低的倾向。作为不含 $\text{B}_2\text{O}_3$ 或 $\text{B}_2\text{O}_3$ 含量少的无碱玻璃的例子,有如下所述的玻璃。

[0013] 专利文献1中公开了不含有 $\text{B}_2\text{O}_3$ 的 $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SrO玻璃,但熔化所需的温度高,在制造中产生困难。

[0014] 专利文献2中公开了不含有 $\text{B}_2\text{O}_3$ 的 $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SrO结晶玻璃,但熔化所需的温度高,在制造中产生困难。

[0015] 专利文献3中公开了含有0~3重量%的 $\text{B}_2\text{O}_3$ 的玻璃,但实施例的应变点为 $690^\circ\text{C}$ 以下。

[0016] 专利文献4中公开了含有0~5摩尔%的 $\text{B}_2\text{O}_3$ 的玻璃,但 $50\sim 300^\circ\text{C}$ 下的平均热膨胀系数超过 $50\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 。

[0017] 专利文献5中公开了含有0~5摩尔%的 $\text{B}_2\text{O}_3$ 的玻璃,但热膨胀大,密度也大。

[0018] 为了解决专利文献1~5中记载的玻璃的问题,提出了专利文献6中记载的无碱

玻璃。专利文献 6 中记载的无碱玻璃的应变点高,能够通过浮法进行成形,适合于显示器用基板、光掩模用基板等用途。

[0019] 现有技术文献

[0020] 专利文献

[0021] 专利文献 1 :日本特开昭 62-113735 号公报

[0022] 专利文献 2 :日本特开昭 62-100450 号公报

[0023] 专利文献 3 :日本特开平 4-325435 号公报

[0024] 专利文献 4 :日本特开平 5-232458 号公报

[0025] 专利文献 5 :美国专利第 5326730 号说明书

[0026] 专利文献 6 :日本特开平 10-45422 号公报

[0027] 专利文献 7 :日本特开平 10-324526 号公报

## 发明内容

[0028] 发明所要解决的问题

[0029] 对于各种显示器用基板玻璃、光掩模用基板玻璃而言,上述(4)的对品质的要求严格。专利文献 7 中,作为澄清剂,添加有效量的  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SO}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{SnO}_2$  中的任意一种以上以及 F 和 Cl 中的任意一种以上。但是,澄清效果均不完全,另外,还残留有未熔化物残留在玻璃内的问题。

[0030] 但是,虽然有固相结晶法作为高品质的 p-Si TFT 的制造方法,但为了实施该方法,要求进一步提高应变点。

[0031] 另一方面,基于玻璃制造工艺、特别是熔化、成形中的要求,需要降低玻璃的粘性、特别是玻璃粘度达到  $10^4 \text{dPa} \cdot \text{s}$  时的温度  $T_4$ 。

[0032] 添加澄清剂的目的主要在于玻璃原料熔化时的澄清效果,但为了满足上述(4)的对品质的要求,还需要抑制澄清反应后新产生的气泡。

[0033] 作为澄清反应后的新气泡的产生源的另一例,有在玻璃熔液的流路中使用的铂材料与玻璃熔液的界面处产生的界面气泡(以下,在本说明书中称为“铂界面气泡”)。

[0034] 本发明的目的在于解决上述缺点,提供应变点高且粘性低、特别是玻璃粘度达到  $10^4 \text{dPa} \cdot \text{s}$  时的温度  $T_4$  低、容易浮法成形、而且玻璃制造时的澄清作用优良的无碱玻璃。

[0035] 用于解决问题的手段

[0036] 本发明提供一种无碱玻璃(1),其应变点为  $710^\circ\text{C}$  以上, $50 \sim 350^\circ\text{C}$  下的平均热膨胀系数为  $30 \times 10^{-7} \sim 43 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ,玻璃粘度达到  $10^2 \text{dPa} \cdot \text{s}$  时的温度  $T_2$  为  $1710^\circ\text{C}$  以下,玻璃粘度达到  $10^4 \text{dPa} \cdot \text{s}$  时的温度  $T_4$  为  $1320^\circ\text{C}$  以下,

[0037] 以基于氧化物的质量%计,含有:

[0038]

SiO <sub>2</sub>	58.5~67.5、
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18~24、
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0~1.7、
MgO	6.0~8.5、
CaO	3.0~8.5、
SrO	0.5~7.5、
BaO	0~2.5、
ZrO <sub>2</sub>	0~4.0, 并且,

[0039] 含有 0 ~ 0.35 质量%的 Cl、0.01 ~ 0.15 质量%的 F、0.01 ~ 0.3 质量%的 SnO<sub>2</sub>,

[0040] 玻璃的  $\beta$ -OH 值为 0.15 ~ 0.60mm<sup>-1</sup>,

[0041] (MgO/40.3)+(CaO/56.1)+(SrO/103.6)+(BaO/153.3) 为 0.27 ~ 0.35,

[0042] (MgO/40.3)/((MgO/40.3)+(CaO/56.1)+(SrO/103.6)+(BaO/153.3)) 为 0.40 以上,

[0043] (MgO/40.3)/((MgO/40.3)+(CaO/56.1)) 为 0.40 以上,

[0044] (MgO/40.3)/((MgO/40.3)+(SrO/103.6)) 为 0.60 以上。

[0045] 另外,本发明提供一种无碱玻璃(2),其应变点为 710℃以上,50 ~ 350℃下的平均热膨胀系数为  $30 \times 10^{-7} \sim 43 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ,玻璃粘度达到 10<sup>2</sup>dPa·s 时的温度 T<sub>2</sub> 为 1710℃以下,玻璃粘度达到 10<sup>4</sup>dPa·s 时的温度 T<sub>4</sub> 为 1320℃以下,

[0046] 以基于氧化物的质量%计,含有:

[0047]

SiO <sub>2</sub>	58~66.5、
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18~24、
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0~1.7、
MgO	3.0 以上且低于 6.0、
CaO	3.0~10、
SrO	0.5~7.5、
BaO	0~2.5、
ZrO <sub>2</sub>	0~4.0, 并且,

[0048] 含有 0 ~ 0.35 质量%的 Cl、0.01 ~ 0.15 质量%的 F、0.01 ~ 0.3 质量%的 SnO<sub>2</sub>,

[0049] 玻璃的  $\beta$ -OH 值为 0.15 ~ 0.60mm<sup>-1</sup>,

[0050] (MgO/40.3)+(CaO/56.1)+(SrO/103.6)+(BaO/153.3) 为 0.27 ~ 0.35,

[0051] (MgO/40.3)/((MgO/40.3)+(CaO/56.1)+(SrO/103.6)+(BaO/153.3)) 为 0.40 以上,

[0052] (MgO/40.3)/((MgO/40.3)+(CaO/56.1)) 为 0.40 以上,

[0053] (MgO/40.3)/((MgO/40.3)+(SrO/103.6)) 为 0.60 以上,

[0054]  $(Al_2O_3 \times 100/102) \times (MgO/40.3) / ((MgO/40.3) + (CaO/56.1) + (SrO/103.6) + (BaO/153.3))$  为 8.2 以上。

[0055] 发明效果

[0056] 本发明的无碱玻璃是特别适合于高应变点用途的显示器用基板、光掩模用基板以及磁盘用玻璃基板等并且容易浮法成形的玻璃。

### 具体实施方式

[0057] 接着,对各成分的组成范围进行说明。

[0058]  $SiO_2$  提高玻璃的熔化性、降低热膨胀系数并提高应变点。在此,在本发明的无碱玻璃的第一方式中, $SiO_2$  含量为 58.5% (质量%,以下只要没有特别说明则相同) 以上且 67.5% 以下。低于 58.5% 时,应变点不会充分提高,并且热膨胀系数增大,密度升高。优选为 59% 以上,更优选为 60% 以上。超过 67.5% 时,熔化性降低,失透温度升高。优选为 67% 以下,更优选为 66% 以下,特别优选为 65% 以下。

[0059] 另一方面,在本发明的无碱玻璃的第二方式中, $SiO_2$  含量为 58% 以上且 66.5% 以下。低于 58% 时,上述的由  $SiO_2$  带来的效果不能充分表现。优选为 59% 以上,更优选为 60% 以上。另外,超过 66.5% 时,熔化性降低,失透温度升高。优选为 66% 以下,更优选为 65.5% 以下,特别优选为 65% 以下。

[0060]  $Al_2O_3$  抑制玻璃的分相性,降低热膨胀系数,提高应变点,但低于 18% 时,不表现该效果,另外,会使其他增大膨胀的成分增加,结果热膨胀增大。优选为 19.5% 以上,进一步优选为 20% 以上。超过 24% 时,可能会使玻璃的熔化性变差或者使失透温度升高,优选为 23% 以下,更优选为 22.5% 以下。进一步优选为 22% 以下。

[0061]  $B_2O_3$  改善玻璃的熔化反应性,并且降低失透温度,因此可以添加至 1.7%。但是, $B_2O_3$  过多时,应变点降低。因此,优选为 1.5% 以下,进一步优选为 1.3% 以下,特别优选为 0.9% 以下。另外,考虑到环境负荷,优选实质上不含有。实质上不含有是指除了不可避免的杂质以外不含有。

[0062] 碱土金属中, $MgO$  具有不增大膨胀且不使应变点过度降低的特征,还提高熔化性。

[0063] 在此,在本发明的无碱玻璃的第一方式中, $MgO$  含量为 6.0% 以上且 8.5% 以下。低于 6.0% 时,上述的由  $MgO$  添加带来的效果不能充分表现。但是,超过 8.5% 时,失透温度可能会升高。更优选为 8.0% 以下、7.5% 以下、7.0% 以下。

[0064] 另一方面,在本发明的无碱玻璃的第二方式中, $MgO$  含量为 3.0% 以上且低于 6.0%。低于 3.0% 时,上述的由  $MgO$  添加带来的效果不能充分表现。更优选为 3.8% 以上,进一步优选为 4.2% 以上。但是,在 6.0% 以上时,失透温度可能会升高。更优选为 5.8% 以下。

[0065] 碱土金属中, $CaO$  仅次于  $MgO$  而具有不增大膨胀且不使应变点过度降低的特征,还提高熔化性。

[0066] 在此,在本发明的无碱玻璃的第一方式中, $CaO$  含量为 3.0% 以上且 8.5% 以下。低于 3.0% 时,上述的由  $CaO$  添加带来的效果不能充分表现。优选为 3.5% 以上,进一步优选为 4.0% 以上。但是,超过 8.5% 时,可能会使失透温度升高或者使作为  $CaO$  原料的石灰石 ( $CaCO_3$ ) 中的杂质磷大量混入。更优选为 8.0% 以下、7.5% 以下、7.0% 以下。

[0067] 另一方面,在本发明的无碱玻璃的第二方式中, CaO 含量为 3.0% 以上且 10% 以下。低于 3.0% 时,上述的由 CaO 添加带来的效果不能充分表现。优选为 4.0% 以上,进一步优选为 4.5% 以上。但是,超过 10% 时,可能会使失透温度升高或者使作为 CaO 原料的石灰石 (CaCO<sub>3</sub>) 中的杂质磷大量混入。更优选为 9.0% 以下、8.0% 以下、7.5% 以下、7.0% 以下。

[0068] SrO 提高熔化性而不会使玻璃的失透温度升高,但低于 0.5% 时,该效果不能充分表现。优选为 1.0% 以上,进一步优选为 1.5% 以上、2.0% 以上。但是,超过 7.5% 时,膨胀系数可能会增大。优选为 7.3% 以下、7.0% 以下。

[0069] BaO 不是必需的,但可以为了提高熔化性而含有。但是,BaO 过多时,会使玻璃的膨胀和密度过度增加,因此设定为 2.5% 以下。更优选低于 1%、0.5% 以下,进一步优选实质上不含有。

[0070] 为了降低玻璃熔融温度或者为了促进煅烧时的结晶析出,可以含有 4.0% 以下的 ZrO<sub>2</sub>。超过 4.0% 时,玻璃变得不稳定或者玻璃的相对介电常数  $\epsilon$  增大。优选为 2.0% 以下。进一步优选为 1.5% 以下、1.0% 以下、0.5% 以下,优选实质上不含有。

[0071] 在本发明的无碱玻璃的第一方式中, MgO、CaO、SrO、BaO 各自的以质量% 计的值除以分子量而得到的值的合计、即  $(\text{MgO}/40.3) + (\text{CaO}/56.1) + (\text{SrO}/103.6) + (\text{BaO}/153.3)$  少于 0.27 时,熔化性不足,多于 0.35 时,可能会产生无法减小热膨胀系数的困难。优选为 0.28 以上、0.29 以上。

[0072] 另一方面,在本发明的无碱玻璃的第二方式中,  $(\text{MgO}/40.3) + (\text{CaO}/56.1) + (\text{SrO}/103.6) + (\text{BaO}/153.3)$  少于 0.27 时,熔化性不足,多于 0.35 时,可能会产生无法减小热膨胀系数的困难。优选为 0.28 以上、0.29 以上。

[0073] 由于熔化性、失透温度等物性会随碱土金属的原子比而发生变化,因此,使用 MgO、CaO、SrO、BaO 各自的以质量% 计的值除以分子量而得到的值进行规定是有效的。

[0074] 在本发明的无碱玻璃的第一方式中,通过使 MgO、CaO、SrO 和 BaO 各自的以质量% 计的值除以分子量而得到的值的合计、即  $(\text{MgO}/40.3) + (\text{CaO}/56.1) + (\text{SrO}/103.6) + (\text{BaO}/153.3)$  满足上述条件并且满足下述三个条件,能够在不使失透温度升高的情况下提高应变点,而且能够降低玻璃的粘性、特别是玻璃粘度达到  $10^4 \text{dPa} \cdot \text{s}$  时的温度  $T_4$ 。

[0075]  $(\text{MgO}/40.3) / ((\text{MgO}/40.3) + (\text{CaO}/56.1) + (\text{SrO}/103.6) + (\text{BaO}/153.3))$  为 0.40 以上,优选为 0.42 以上,进一步优选为 0.45 以上。

[0076]  $(\text{MgO}/40.3) / ((\text{MgO}/40.3) + (\text{CaO}/56.1))$  为 0.40 以上,优选为 0.42 以上,更优选为 0.45 以上,进一步优选为 0.50 以上。

[0077]  $(\text{MgO}/40.3) / ((\text{MgO}/40.3) + (\text{SrO}/103.6))$  为 0.60 以上,优选为 0.62 以上,进一步优选为 0.65 以上。

[0078] 在本发明的无碱玻璃的第二方式中,通过使 MgO、CaO、SrO 和 BaO 各自的以质量% 计的值除以分子量而得到的值的合计、即  $(\text{MgO}/40.3) + (\text{CaO}/56.1) + (\text{SrO}/103.6) + (\text{BaO}/153.3)$  满足上述条件并且满足下述三个条件,能够在不使失透温度升高的情况下提高应变点,而且能够降低玻璃的粘性、特别是玻璃粘度达到  $10^4 \text{dPa} \cdot \text{s}$  时的温度  $T_4$ 。

[0079]  $(\text{MgO}/40.3) / ((\text{MgO}/40.3) + (\text{CaO}/56.1) + (\text{SrO}/103.6) + (\text{BaO}/153.3))$  为 0.25 以上,优选为 0.40 以上,进一步优选为 0.42 以上,特别优选为 0.45 以上。

[0080]  $(\text{MgO}/40.3)/((\text{MgO}/40.3)+(\text{CaO}/56.1))$  为 0.30 以上,优选为 0.40 以上,更优选为 0.42 以上,进一步优选为 0.45 以上,特别优选为 0.50 以上。

[0081]  $(\text{MgO}/40.3)/((\text{MgO}/40.3)+(\text{SrO}/103.6))$  为 0.60 以上,优选为 0.62 以上,进一步优选为 0.65 以上。

[0082] 在本发明的无碱玻璃的第二方式中,  $(\text{Al}_2\text{O}_3 \times 100/102) \times (\text{MgO}/40.3)/((\text{MgO}/40.3)+(\text{CaO}/56.1)+(\text{SrO}/103.6)+(\text{BaO}/153.3))$  为 8.2 以上会提高杨氏模量,因此优选。优选为 8.5 以上,更优选为 9.0 以上。

[0083] 本发明的无碱玻璃通过使 Cl、F、 $\text{SnO}_2$  和 (玻璃的)  $\beta$ -OH 值达到如下所示的组成,在玻璃制造时的澄清作用优良,适合于制造表面和内部没有缺陷的显示器用基板玻璃、光掩模用基板玻璃。

[0084] 另外,在玻璃原料的熔化时,作为  $\text{SiO}_2$  原料的硅砂在更低的温度下熔化,在玻璃熔液中不会残留未熔硅砂。如果在玻璃熔液中残留有未熔硅砂,则成为未熔硅砂被摄入到产生在玻璃熔液中的气泡中的状态,因此,熔化时的澄清作用降低。

[0085] 另外,被摄入到气泡中的未熔硅砂聚集在玻璃熔液的表层附近,由此,在玻璃熔液的表层与表层以外的部分之间产生  $\text{SiO}_2$  的组成比的差异,玻璃的均质性降低,并且平坦性也降低。

[0086] 本发明的无碱玻璃消除了上述问题。

[0087] 本发明的无碱玻璃含有 0.15 ~ 0.35 质量%的 Cl。

[0088] 另外,Cl 的含量不是在玻璃原料中的投入量,而是残留在玻璃熔液中的量。关于这一点,对于后述的 F 的含量和  $\text{SnO}_2$  的含量也是同样的。

[0089] Cl 含量优选为 0.001 质量%以上、0.005 质量%以上,进一步优选为 0.01 质量%以上。Cl 含量超过 0.35 质量%时,在共存有  $\text{SnO}_2$  的情况下,在玻璃制造时铂界面气泡增加。优选为 0.25 质量%以下,进一步优选为 0.20 质量%以下。

[0090] 本发明的无碱玻璃含有 0.01 ~ 0.15 质量%的 F。

[0091] F 含量低于 0.01 质量%时,玻璃原料的熔化时的澄清作用降低。另外,在玻璃原料的熔化时,作为  $\text{SiO}_2$  原料的硅砂熔化的温度增高,可能会在玻璃熔液中残留未熔硅砂。优选为 0.02 质量%以上,进一步优选为 0.03 质量%以上。

[0092] F 含量超过 0.15 质量%时,所制造的玻璃的应变点降低。优选为 0.12 质量%以下,进一步优选为 0.10 质量%以下。

[0093] 本发明的无碱玻璃含有换算成  $\text{SnO}_2$  为 0.01 ~ 0.3 质量%的锡化合物。本说明书中,在记载为  $\text{SnO}_2$  含量时,是指以换算成  $\text{SnO}_2$  的锡化合物的含量。

[0094] 以  $\text{SnO}_2$  为代表的锡化合物在玻璃熔液中产生  $\text{O}_2$  气体。

[0095] 在玻璃熔液中,在 1450℃ 以上的温度下从  $\text{SnO}_2$  还原为 SnO,并产生  $\text{O}_2$  气体,发挥使气泡大大增长的作用。在本发明的无碱玻璃的制造时,如后所述,将玻璃原料加热至 1500 ~ 1800℃ 而使其熔融,因此,玻璃熔液中的气泡更有效地增大。以使原料中的锡化合物相对于上述基本组成的总量 100% 换算成  $\text{SnO}_2$  含有 0.01 质量%以上的方式进行制备。 $\text{SnO}_2$  含量低于 0.01 质量%时,玻璃原料的熔化时的澄清作用降低。优选为 0.05 质量%以上,更优选为 0.10 质量%以上。 $\text{SnO}_2$  含量超过 0.3 质量%时,可能会产生玻璃的着色、失透。无碱玻璃中的锡化合物的含量相对于上述基本组成的总量 100% 换算成  $\text{SnO}_2$  优选为 0.25

质量%以下、0.2 质量%以下,进一步优选为 0.18 质量%以下。

[0096] 例如,在通过公知的氧化还原滴定利用湿式分析法来求出 Sn 的价数的比例 (Sn-氧化还原) 的情况下,在无碱玻璃中的  $\text{Sn}^{2+}/(\text{Sn}^{4+}+\text{Sn}^{2+})$  所示的比值为 0.1 以上时,  $\text{SnO}_2$  产生  $\text{O}_2$ , 因此, 优选以达到该值的方式进行调节。更优选该比值为 0.2 以上, 特别优选为 0.25 以上。该比值小于 0.1 时, 由锡化合物引起的气泡的产生变得不充分。为了使该比值为 0.1 以上, 优选采用 1500 ~ 1600°C 的熔融玻璃。

[0097] 玻璃的  $\beta$ -OH 值作为玻璃中的水分含量的指标使用。本发明的无碱玻璃中, 玻璃的  $\beta$ -OH 值为 0.15 ~ 0.60mm<sup>-1</sup>。

[0098] (玻璃的)  $\beta$ -OH 值小于 0.15mm<sup>-1</sup> 时, 玻璃原料的熔化时的澄清作用降低。另外, 在玻璃原料的熔化时, 作为  $\text{SiO}_2$  原料的硅砂熔化的温度增高, 可能会在玻璃熔液中残留未熔硅砂。优选为 0.20mm<sup>-1</sup> 以上。

[0099] (玻璃的)  $\beta$ -OH 值超过 0.60mm<sup>-1</sup> 时, 无法抑制铂界面气泡的产生。铂界面气泡通过从铂材料制的玻璃熔液的流路的壁面穿过的  $\text{H}_2$  与玻璃熔液中的水分反应生成  $\text{O}_2$  而产生。在玻璃熔液中存在锡氧化物的情况下, 能够通过 SnO 向  $\text{SnO}_2$  的氧化反应吸收铂界面气泡而使其脱泡, 但玻璃的  $\beta$ -OH 值超过 0.60mm<sup>-1</sup> 时, 玻璃中的水分含量高, 因此, 无法抑制通过从铂材料制的玻璃熔液的流路的壁面穿过的  $\text{H}_2$  与玻璃熔液中的水分的反应而产生  $\text{O}_2$ 。优选为 0.55mm<sup>-1</sup> 以下, 更优选为 0.50mm<sup>-1</sup> 以下。

[0100] 玻璃的  $\beta$ -OH 值可以根据玻璃原料熔化时的各种条件、例如玻璃原料中的水分量、熔化槽中的水蒸气浓度、玻璃熔液在熔化槽内的停留时间等进行调节。

[0101] 作为对玻璃原料中的水分量进行调节的方法, 有使用氢氧化物代替氧化物作为玻璃原料的方法 (例如, 使用氢氧化镁 ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) 代替氧化镁 ( $\text{MgO}$ ) 作为镁源)。

[0102] 另外, 作为对熔化槽中的水蒸气浓度进行调节的方法, 有: 在为了将熔化槽加热而进行的城市煤气、重油等燃料的燃烧中使用氧气来代替使用空气的方法、使用氧气与空气的混合气体的方法。

[0103] 另外, 为了不使制造面板时设置在玻璃表面上的金属或氧化物薄膜产生特性劣化, 本发明的玻璃不含有超过杂质水平的 (即, 实质上不含有) 碱金属氧化物。另外, 基于同样的理由, 优选实质上不含有  $\text{P}_2\text{O}_5$ 。此外, 为了使玻璃容易再利用, 优选实质上不含有  $\text{PbO}$ 、 $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 。

[0104] 另外, 本发明的无碱玻璃优选实质上不含有  $\text{SO}_3$ 。

[0105] 本发明的无碱玻璃中, 除了上述成分以外, 为了改善玻璃的熔化性、成形性 (浮法成形性), 可以添加以总量计为 5% 以下的  $\text{ZnO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。在本发明中的澄清中,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  具有如下作用: 利用由  $\text{Fe}^{2+}$  离子带来的红外线吸收效果, 在玻璃制造时在熔化槽内提高熔融玻璃的温度, 降低熔化槽的槽底温度 (敷温度)。因此, 玻璃中的 Fe 含量换算成  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  为 0.005% 以上, 优选为 0.007% 以上, 更优选为 0.008% 以上。超过 0.15% 时, 存在玻璃的着色、紫外线透射率降低的问题。优选为 0.1% 以下, 更优选为 0.08% 以下。

[0106] 本发明的无碱玻璃的应变点为 710°C 以上, 优选为 715°C 以上, 更优选为 720°C 以上, 能够抑制面板制造时的热收缩。另外, 能够应用固相结晶法作为 p-Si TFT 的制造方法。

[0107] 本发明的玻璃中, 进一步优选应变点为 730°C 以上。应变点为 730°C 以上时, 适合于高应变点用途 (例如, 板厚为 0.7mm 以下、优选为 0.5mm 以下、更优选为 0.3mm 以下的有

机 EL 用显示器用基板或照明用基板、或者板厚为 0.3mm 以下、优选为 0.1mm 以下的薄板显示器用基板或照明用基板)。

[0108] 在板厚为 0.7mm 以下、进一步为 0.5mm 以下、进一步为 0.3mm 以下、进一步为 0.1mm 以下的平板玻璃的成形中,存在成形时的拉出速度加快的倾向,因此,玻璃的假想温度升高,玻璃的热收缩率容易增大。这种情况下,如果是高应变点玻璃,则能够抑制热收缩率。

[0109] 另外,基于与应变点同样的理由,本发明的无碱玻璃的玻璃化转变温度优选为 760℃ 以上,更优选为 770℃ 以上,进一步优选为 780℃ 以上。

[0110] 另外,本发明的无碱玻璃在 50 ~ 350℃ 下的平均热膨胀系数为  $30 \times 10^{-7} \sim 43 \times 10^{-7}/\text{℃}$ ,耐热冲击性强,能够提高面板制造时的生产率。本发明的无碱玻璃中,50 ~ 350℃ 下的平均热膨胀系数优选为  $35 \times 10^{-7}$  以上。50 ~ 350℃ 下的平均热膨胀系数优选为  $42 \times 10^{-7}/\text{℃}$  以下,更优选为  $41 \times 10^{-7}/\text{℃}$  以下,进一步优选为  $40 \times 10^{-7}/\text{℃}$  以下。

[0111] 此外,本发明的无碱玻璃的比重优选为 2.65 以下,更优选为 2.64 以下,进一步优选为 2.62 以下。

[0112] 另外,本发明的无碱玻璃的粘度  $\eta$  达到  $10^2$  泊 (dPa · s) 时的温度  $T_2$  为 1710℃ 以下,优选低于 1710℃,更优选为 1700℃ 以下,进一步优选为 1690℃ 以下,因此,比较容易熔化。

[0113] 此外,本发明的无碱玻璃的粘度  $\eta$  达到  $10^4$  泊时的温度  $T_4$  为 1320℃ 以下,优选为 1315℃ 以下,更优选为 1310℃ 以下,进一步优选为 1305℃ 以下,适合于浮法成形。

[0114] 另外,从容易通过浮法进行成形的观点考虑,优选本发明的无碱玻璃的失透温度为 1350℃ 以下。优选为 1340℃ 以下,更优选为 1330℃ 以下。

[0115] 本说明书中的失透温度如下得到:将粉碎后的玻璃粒子放入铂制的皿中,在控制于一定温度的电炉中进行 17 小时的热处理,通过热处理后的光学显微镜观察得到在玻璃的表面和内部析出结晶的最高温度与不析出结晶的最低温度,将其平均值作为失透温度。

[0116] 另外,本发明的无碱玻璃的杨氏模量优选为 84GPa 以上,进一步优选为 86GPa 以上,进一步优选为 88GPa 以上,进一步优选为 90GPa 以上。

[0117] 另外,本发明的无碱玻璃的光弹性常数优选为 31nm/MPa/cm 以下。

[0118] 液晶显示面板制造工序中或液晶显示装置使用时产生的应力使玻璃基板具有双折射性,由此,有时会观察到黑色显示变灰、液晶显示器的对比度降低的现象。通过使光弹性常数为 31nm/MPa/cm 以下,能够将该现象抑制在较低限度。优选为 30nm/MPa/cm 以下,更优选为 29nm/MPa/cm 以下,进一步优选为 28.5nm/MPa/cm 以下,特别优选为 28nm/MPa/cm 以下。

[0119] 另外,如果考虑确保其他物性的容易度,则本发明的无碱玻璃的光弹性常数优选为 23nm/MPa/cm 以上,更优选为 25nm/MPa/cm 以上。另外,光弹性常数可以通过圆盘压缩法在测定波长 546nm 下进行测定。

[0120] 另外,本发明的无碱玻璃的相对介电常数优选为 5.6 以上。

[0121] 在日本特开 2011-70092 号公报所记载那样的内嵌式触控面板(在液晶显示面板内内置有触控传感器的触控面板)的情况下,从提高触控传感器的感应灵敏度、降低驱动电压、节省电力的观点出发,玻璃基板的相对介电常数越高越好。通过使相对介电常数为 5.6 以上,触控传感器的感应灵敏度提高。优选为 5.8 以上,更优选为 6.0 以上,进一步优选

为 6.2 以上,特别优选为 6.4 以上。

[0122] 另外,相对介电常数可以通过 JIS C-2141 中记载的方法测定。

[0123] 本发明的无碱玻璃例如可以通过如下方法制造。将通常使用的各成分的原料以达到目标成分的方式进行调配,将其连续投入到熔化炉中,加热至 1500 ~ 1800℃ 使其熔融。将该玻璃熔液通过浮法成形为预定的板厚,退火后进行切割,由此能够得到平板玻璃。

[0124] 在此,根据需要对通过浮法进行成形之前的玻璃熔液实施减压脱泡法。

[0125] 本发明的无碱玻璃的熔化性比较低,因此,优选使用下述原料作为各成分的原料。

[0126] (硅源 ( $\text{SiO}_2$  原料))

[0127] 作为  $\text{SiO}_2$  的原料,可以使用硅砂,使用中值粒径  $D_{50}$  为 20  $\mu\text{m}$  ~ 27  $\mu\text{m}$ 、粒径 2  $\mu\text{m}$  以下的粒子的比例为 0.3 体积%以下且粒径 100  $\mu\text{m}$  以上的粒子的比例为 2.5 体积%以下的硅砂时,能够抑制硅砂的凝聚而使其熔融,因此,从硅砂的熔融变得容易、能够得到气泡少、均质性、平坦度高的无碱玻璃的观点出发是优选的。

[0128] 另外,本说明书中的“粒径”为硅砂的等效球径(本发明中为一次粒径的含义),具体而言,是指通过激光衍射/散射法测量得到的粉体的粒度分布中的粒径。

[0129] 另外,本说明书中的“中值粒径  $D_{50}$ ”是指,通过激光衍射法测量得到的粉体的粒度分布中大于某一粒径的粒子的体积频率占全部粉体的粒度分布的 50% 的粒径。换言之,是指通过激光衍射法测量得到的粉体的粒度分布中累积频率为 50% 时的粒径。

[0130] 另外,本说明书中的“粒径 2  $\mu\text{m}$  以下的粒子的比例”和“粒径 100  $\mu\text{m}$  以上的粒子的比例”例如通过利用激光衍射/散射法测量粒度分布来测定。

[0131] 硅砂的中值粒径  $D_{50}$  为 25  $\mu\text{m}$  以下时,硅砂的熔融更容易,因此更优选。

[0132] 另外,硅砂中的粒径 100  $\mu\text{m}$  以上的粒子的比例为 0% 时,硅砂的熔融更容易,因此特别优选。

[0133] (碱土金属源)

[0134] 作为碱土金属源,可以使用碱土金属化合物。在此,作为碱土金属化合物的具体例,可以例示:  $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $(\text{Mg}, \text{Ca})\text{CO}_3$  (白云石) 等碳酸盐;  $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{SrO}$  等氧化物;  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$  等氢氧化物,但在碱土金属源的一部分或全部中含有碱土金属氢氧化物时,玻璃原料熔化时的未熔硅砂减少,因此优选。

[0135] 碱土金属氢氧化物的含量在 100 质量% (换算成 MO, 其中, M 为碱土金属元素) 碱土金属源中优选为 5 ~ 100 质量% (换算成 MO)、更优选为 30 ~ 100 质量% (换算成 MO)、进一步优选为 60 ~ 100 质量% (换算成 MO) 时,玻璃原料熔化时的未熔硅砂减少,因此更优选。

[0136] 随着碱土金属源中的氢氧化物的质量比的增加,熔化时的未熔硅砂减少,因此,上述氢氧化物的质量比越高越好。

[0137] 作为碱土金属源,具体而言,可以使用碱土金属氢氧化物与碳酸盐的混合物、单一的碱土金属氢氧化物等。作为碳酸盐,优选使用  $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$  和  $(\text{Mg}, \text{Ca})(\text{CO}_3)_2$  (白云石) 中的任意一种以上。另外,作为碱土金属氢氧化物,优选使用  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  或  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  中的至少一种,特别优选使用  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。

[0138] (硼源 ( $\text{B}_2\text{O}_3$  的原料))

[0139] 在无碱玻璃含有  $\text{B}_2\text{O}_3$  的情况下,作为  $\text{B}_2\text{O}_3$  的原料,可以使用硼化合物。在此,作为硼

化合物的具体例,可以列举:原硼酸( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )、偏硼酸( $\text{HBO}_2$ )、四硼酸( $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ )、硼酸酐( $\text{B}_2\text{O}_3$ )等。在通常的无碱玻璃的制造中,从廉价且容易获得的观点出发,使用原硼酸。

[0140] 在本发明中,作为 $\text{B}_2\text{O}_3$ 的原料,优选使用在100质量%(换算成 $\text{B}_2\text{O}_3$ )硼源中含有10~100质量%(换算成 $\text{B}_2\text{O}_3$ )硼酸酐的硼源。通过使硼酸酐为10质量%以上,玻璃原料的凝聚得到抑制,能够得到减少气泡的效果、提高均质性、平坦度的效果。硼酸酐更优选为20~100质量%,进一步优选为40~100质量%。

[0141] 作为硼酸酐以外的硼化合物,从廉价且容易获得的观点出发,优选原硼酸。

[0142] (氯源(Cl的原料))

[0143] 氯化物优选为作为本发明的玻璃原料成分的各种氧化物的阳离子中的至少一种阳离子的氯化物,即,优选为选自Al、Mg、Ca、Sr和Ba中的至少一种元素的氯化物,更优选为碱土金属的氯化物,其中, $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 增大气泡的作用显著,并且潮解性小,因此特别优选。

[0144] (氟源(F的原料))

[0145] 氟化物优选为作为本发明的玻璃原料成分的各种氧化物的阳离子中的至少一种阳离子的氟化物,即,优选为选自Al、Mg、Ca、Sr和Ba中的至少一种元素的氟化物,更优选为碱土金属的氟化物,其中, $\text{CaF}_2$ 增大玻璃原料的熔化的作用显著,从而更优选。

[0146] (锡源(Sn的原料))

[0147] 锡化合物为Sn的氧化物、硫酸盐、氯化物、氟化物等,但从使气泡显著增大的观点出发,特别优选 $\text{SnO}_2$ 。 $\text{SnO}_2$ 的粒径过大时, $\text{SnO}_2$ 的粒子可能不会完全熔化在玻璃原料中而残留,因此, $\text{SnO}_2$ 的平均粒径( $D_{50}$ )设定为200 $\mu\text{m}$ 以下,优选设定为150 $\mu\text{m}$ 以下,更优选设定为100 $\mu\text{m}$ 以下。另外, $\text{SnO}_2$ 的粒径过小时,反而有时会在玻璃熔液中凝聚以致不熔化而残留,因此,优选设定为5 $\mu\text{m}$ 以上,更优选设定为10 $\mu\text{m}$ 以上。

[0148] 实施例

[0149] (实施例1~6、比较例1~2)

[0150] 将各成分的原料以达到表1所示的目标组成的方式进行调配,使用铂坩埚在温度 $T_2$ (粘度达到 $\log \eta = 2.0[\text{dPa} \cdot \text{s}]$ 时的温度)的温度下熔化4小时。

[0151] 表1中示出了玻璃组成(单位:质量%)和玻璃的 $\beta\text{-OH}$ 值(作为玻璃中的水分含量的指标,按照下述步骤进行测定,单位: $\text{mm}^{-1}$ )。作为此时使用的原料中的硅砂的粒度,将中值粒径 $D_{50}$ 、粒径2 $\mu\text{m}$ 以下的粒子的比例和粒径100 $\mu\text{m}$ 以上的粒子的比例一并示于表1中。另外,将碱土金属中的氢氧化物原料的质量比率(换算成 $\text{MO}$ )也一并示于表1中。

[0152] [ $\beta\text{-OH}$ 值的测定方法]

[0153] 测定玻璃试样对波长2.75~2.95 $\mu\text{m}$ 的光的吸光度,用其最大值 $\beta_{\text{max}}$ 除以该试样的厚度(mm),由此求出玻璃中的 $\beta\text{-OH}$ 值。

[0154] 将实施例1~6、比较例1~2的玻璃切下20g,使用铂皿在温度 $T_{3.5}$ (粘度达到 $\log \eta = 3.5[\text{dPa} \cdot \text{s}]$ 时的温度)的温度下进行1分钟的热处理,得到在玻璃与铂皿的界面上没有气泡的状态。从电炉中取出铂皿并冷却后,在玻璃附着于铂皿上的状态下测定质量和比重,求出体积。

[0155] 接着,将铂坩埚再次放入电炉中,在温度 $T_{3.5}$ 下加热1小时,在产生了铂界面气泡的阶段从电炉中取出铂坩埚,冷却后,再次测定质量和比重,求出体积。将在温度 $T_{3.5}$ 下进

行 1 小时的加热处理前后的体积差作为铂界面气泡体积。

[0156] [表 1]

[0157]

质量 %	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
SiO <sub>2</sub>	61.4	64.0	62.2	61.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.9	20.5	21.7	20.5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	1.2	0	1.0
MgO	6.0	7.2	4.7	5.7
CaO	4.5	3.7	7.3	4.4
SrO	6.9	3.2	3.9	6.8
BaO	0	0	0	0
ZrO <sub>2</sub>	0	0	0	0
(MgO/40.3)+(CaO/56.1)+ (SrO/103.6)+(BaO/153.3)	0.30	0.28	0.28	0.29
(MgO/40.3)/((MgO/40.3)+(CaO/56.1)+ (SrO/103.6)+(BaO/153.3))	0.50	0.65	0.41	0.50
(MgO/40.3)/ ((MgO/40.3)+(CaO/56.1))	0.65	0.73	0.47	0.64
(MgO/40.3)/ ((MgO/40.3)+(SrO/103.6))	0.69	0.85	0.76	0.68
(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> × 100/102) × (MgO/40.3)/((MgO/40.3)+(CaO/56.1)+ (SrO/103.6)+(BaO/153.3))	10.3	13.0	8.7	10.0
F	0.07	0.07	0.07	0.07
Cl	0.01	0.01	0.01	0.01
SnO <sub>2</sub>	0.18	0.18	0.18	0.18
β-OH 值 [mm <sup>-1</sup> ]	0.26	0.27	0.26	0.23
平均热膨胀系数 [× 10 <sup>-7</sup> /°C]	39.2	(36.8)	(38.9)	(40.2)
应变点 [°C]	725	(731)	(742)	(735)
玻璃化转变温度 [°C]	780	(784)	(795)	(775)
比重	2.59	(2.52)	(2.57)	(2.58)
杨氏模量 [GPa]	88	(86)	(89)	(86)
T <sub>2</sub> [°C]	1645	(1660)	(1656)	(1645)
T <sub>4</sub> [°C]	1300	(1308)	(1310)	(1297)
失透温度 [°C]	1290	-	-	-
光弹性常数 [nm/MPa/cm]	27	(28)	(27)	(27)
D <sub>50</sub> [μm]	26	26	26	26
粒径 2 μm 以下的粒子的比例 [体积%]	小于 0.1%	小于 0.1%	小于 0.1%	小于 0.1%
粒径 100 μm 以下的粒子的比例 [体积%]	0.60%	0.60%	0.60%	0.60%
碱土金属源中的氢氧化物原料的 比率(换算成 MO) [质量%]	61	77	75	60
铂界面气泡体积 [mm <sup>3</sup> /g]	4.4	7.8	5.3	3.4

[0158] [表 2]

[0159]

质量 %	实施例5	实施例6	比较例1	比较例2
SiO <sub>2</sub>	61.1	61.4	61.5	61.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.7	19.4	21.0	20.5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0	1.0	0	1.0
MgO	4.8	6.1	6.0	5.7
CaO	6.7	4.3	4.5	4.5
SrO	4.2	6.8	6.8	6.8
BaO	0.5	0	0	0
ZrO <sub>2</sub>	0	1.0	0	0
(MgO/40.3)+(CaO/56.1)+ (SrO/103.6)+(BaO/153.3)	0.28	0.29	0.29	0.29
(MgO/40.3)/((MgO/40.3)+(CaO/56.1)+ (SrO/103.6)+(BaO/153.3))	0.42	0.52	0.51	0.49
(MgO/40.3)/ ((MgO/40.3)+(CaO/56.1))	0.50	0.66	0.65	0.64
(MgO/40.3)/ ((MgO/40.3)+(SrO/103.6))	0.75	0.70	0.69	0.68
(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> × 100/102) × (MgO/40.3)/((MgO/40.3)+(CaO/56.1)+ (SrO/103.6)+(BaO/153.3))	9.0	9.8	10.4	9.9
F	0.07	0.07	0	0
Cl	0.01	0.01	0.01	0.02
SnO <sub>2</sub>	0.18	0.18	0.18	0.18
β-OH值[mm <sup>-1</sup> ]	0.25	0.25	0.24	0.25
平均热膨胀系数[× 10 <sup>-7</sup> /°C]	(41.7)	(39.0)	39.2	(40.2)
应变点[°C]	(735)	(724)	730	(738)
玻璃化转变温度[°C]	(790)	(778)	785	(780)
比重	(2.58)	(2.59)	2.59	(2.58)
杨氏模量[GPa]	(86)	(87)	88	(86)
T <sub>2</sub> [°C]	(1636)	(1645)	1647	(1647)
T <sub>4</sub> [°C]	(1275)	(1298)	1303	(1298)
失透温度[°C]	-	-	1290	-
光弹性常数[nm/MPa/cm]	(26)	(27)	27	(27)
D <sub>50</sub> [μm]	26	26	26	26
粒径2 μm以下的粒子的比例[体积%]	小于0.1%	小于0.1%	小于0.1%	小于0.1%
粒径100 μm以下的粒子的比例[体积%]	0.60%	0.60%	0.60%	0.60%
碱土金属源中的氢氧化物原料的 比率(换算成MO)[质量%]	71	60	61	60
铂界面气泡体积[mm <sup>3</sup> /g]	(5.8)	(3.8)	29.8	(23.0)

[0160] 由表确认,含有0.01~0.15质量%的F的实施例1~6与玻璃的F含量不满足上述范围的比较例1~2相比,铂界面气泡的体积减小。

[0161] 参考特定的实施方式对本发明进行了详细说明,但在不脱离本发明的范围和精神的情况下可以进行各种修正和变更,这对于本领域技术人员而言是显而易见的。

[0162] 本申请以2012年6月5日提出的日本专利申请2012-128204为基础,将其内容以参考的形式并入本说明书中。

[0163] 产业实用性

[0164] 本发明的无碱玻璃的应变点高,能够通过浮法进行成形,适合于显示器用基板、光掩模用基板等用途。另外,也适合于太阳能电池用基板等用途。