

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5157904号
(P5157904)

(45) 発行日 平成25年3月6日(2013.3.6)

(24) 登録日 平成24年12月21日(2012.12.21)

(51) Int.Cl.

F I

C O 3 C 17/22 (2006.01)

C O 3 C 17/22 Z

C O 3 B 18/14 (2006.01)

C O 3 B 18/14

C O 3 C 3/078 (2006.01)

C O 3 C 3/078

C O 3 C 3/083 (2006.01)

C O 3 C 3/083

C O 3 C 3/085 (2006.01)

C O 3 C 3/085

請求項の数 17 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-523659 (P2008-523659)
 (86) (22) 出願日 平成19年6月27日(2007.6.27)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2007/062914
 (87) 国際公開番号 W02008/004481
 (87) 国際公開日 平成20年1月10日(2008.1.10)
 審査請求日 平成22年2月12日(2010.2.12)
 (31) 優先権主張番号 特願2006-188036 (P2006-188036)
 (32) 優先日 平成18年7月7日(2006.7.7)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000000044
 旭硝子株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
 (74) 代理人 100080159
 弁理士 渡辺 望穂
 (74) 代理人 100090217
 弁理士 三和 晴子
 (72) 発明者 竹田 諭司
 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
 旭硝子株式会社内
 (72) 発明者 谷井 史朗
 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
 旭硝子株式会社内

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ガラス基板の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

フロート法によりフラットパネルディスプレイ用ガラス基板を製造するフラットパネルディスプレイ用ガラス基板の製造方法であって、

溶融ガラスを溶融スズ上でガラス基板に成形する成形工程と、前記成形工程により成形された前記ガラス基板を徐冷する徐冷工程とを具備し、

前記ガラス基板の前記溶融スズに接触する側の表面にアルカリ金属を含有する無機物質を吹き付ける第1供給工程と、前記第1供給工程の後に、前記ガラス基板の前記溶融スズに接触する側の表面にSO₂ガスを吹き付ける第2供給工程とを具備する、フラットパネルディスプレイ用ガラス基板の製造方法。

【請求項2】

フロート法によりフラットパネルディスプレイ用ガラス基板を製造するフラットパネルディスプレイ用ガラス基板の製造方法であって、

溶融ガラスを溶融スズ上でガラス基板に成形する成形工程と、前記成形工程により成形された前記ガラス基板を徐冷する徐冷工程とを具備し、

前記ガラス基板の前記溶融スズに接触しない側の表面にアルカリ金属を含有する無機物質を吹き付ける第1供給工程と、前記第1供給工程の後に、前記ガラス基板の前記溶融スズに接触する側の表面にSO₂ガスを吹き付ける第2供給工程とを具備する、フラットパネルディスプレイ用ガラス基板の製造方法。

【請求項3】

10

20

前記第 1 供給工程が、前記成形工程と前記徐冷工程との間に施される請求項 1 または 2 に記載のフラットパネルディスプレイ用ガラス基板の製造方法。

【請求項 4】

前記第 1 供給工程が、前記ガラス基板のガラス転移点 ± 100 の範囲の温度で施される請求項 1 または 2 に記載のフラットパネルディスプレイ用ガラス基板の製造方法。

【請求項 5】

前記第 1 供給工程が、 $550 \sim 750$ で施される請求項 1 または 2 に記載のフラットパネルディスプレイ用ガラス基板の製造方法。

【請求項 6】

前記第 2 供給工程が、前記成形工程と前記徐冷工程との間に施される請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のフラットパネルディスプレイ用ガラス基板の製造方法。 10

【請求項 7】

前記第 2 供給工程が、前記ガラス基板のガラス転移点 ± 100 の範囲の温度で施される請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のフラットパネルディスプレイ用ガラス基板の製造方法。

【請求項 8】

前記第 2 供給工程が、 $550 \sim 750$ で施される請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のフラットパネルディスプレイ用ガラス基板の製造方法。

【請求項 9】

フロート法によりフラットパネルディスプレイ用ガラス基板を製造するフラットパネルディスプレイ用ガラス基板の製造方法であって、 20

溶融ガラスを溶融スズ上でガラス基板に成形する成形工程を具備し、

$550 \sim 750$ で前記ガラス基板の前記溶融スズに接触する側の表面にアルカリ金属を含有する無機物質を吹き付ける第 1 供給工程と、前記第 1 供給工程の後に、 $550 \sim 750$ で前記ガラス基板の前記溶融スズに接触する側の表面に SO_2 ガスを吹き付ける第 2 供給工程とを具備する、フラットパネルディスプレイ用ガラス基板の製造方法。

【請求項 10】

フロート法によりフラットパネルディスプレイ用ガラス基板を製造するフラットパネルディスプレイ用ガラス基板の製造方法であって、

溶融ガラスを溶融スズ上でガラス基板に成形する成形工程を具備し、 30

$550 \sim 750$ で前記ガラス基板の前記溶融スズに接触しない側の表面にアルカリ金属を含有する無機物質を吹き付ける第 1 供給工程と、前記第 1 供給工程の後に、 $550 \sim 750$ で前記ガラス基板の前記溶融スズに接触する側の表面に SO_2 ガスを吹き付ける第 2 供給工程とを具備する、フラットパネルディスプレイ用ガラス基板の製造方法。

【請求項 11】

前記アルカリ金属を含有する無機物質が、ナトリウムおよびホウ素を含有する請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載のフラットパネルディスプレイ用ガラス基板の製造方法。

【請求項 12】

前記アルカリ金属を含有する無機物質が、四ホウ酸ナトリウムである請求項 11 に記載のフラットパネルディスプレイ用ガラス基板の製造方法。 40

【請求項 13】

請求項 11 または 12 に記載の製造方法により製造されるフラットパネルディスプレイ用ガラス基板。

【請求項 14】

請求項 11 または 12 に記載の製造方法により製造されるフラットパネルディスプレイ用ガラス基板であって、

前記ガラス基板が、酸化物基準の質量百分率表示で、

SiO_2 : $45 \sim 70\%$ 、

Al_2O_3 : $0 \sim 20\%$ 、

CaO : $0 \sim 20\%$ 、

ZrO_2 : 0 ~ 13 %

アルカリ土類金属酸化物成分の合計量 : 5 ~ 40 %、

アルカリ金属酸化物成分の合計量 : 5 ~ 30 %、

を含有し、

X線光電子分光法により測定される、前記ガラス基板の前記溶融スズに接触する側の表面および/または前記ガラス基板の前記溶融スズに接触しない側の表面の平均ホウ素濃度が2 ~ 6原子%であり、2次イオン質量分析法により測定される、前記ガラス基板の内部へのホウ素の拡散深さが20 ~ 80 nmであるフラットパネルディスプレイ用ガラス基板。

【請求項15】

10

前記ガラス基板の前記溶融スズに接触しない側の表面から0.1 μmの深さまでの平均H原子濃度が2.5モル%以下である請求項14に記載のフラットパネルディスプレイ用ガラス基板。

【請求項16】

請求項11または12に記載の製造方法により製造されるフラットパネルディスプレイ用ガラス基板であって、

前記ガラス基板が、酸化物基準の質量百分率表示で、

SiO_2 : 45 ~ 70 %、

Al_2O_3 : 0 ~ 20 %、

CaO : 0 ~ 20 %、

ZrO_2 : 0 ~ 13 %

アルカリ土類金属酸化物成分の合計量 : 5 ~ 40 %、

アルカリ金属酸化物成分の合計量 : 5 ~ 30 %、

を含有し、

前記ガラス基板の前記溶融スズに接触しない側の表面から0.1 μmの深さまでの平均H原子濃度が2.5モル%以下であるフラットパネルディスプレイ用ガラス基板。

【請求項17】

酸化物基準の質量百分率表示で、

SiO_2 : 45 ~ 70 %、

Al_2O_3 : 0 ~ 20 %、

CaO : 0 ~ 20 %、

ZrO_2 : 0 ~ 13 %

アルカリ土類金属酸化物成分の合計量 : 5 ~ 40 %、

アルカリ金属酸化物成分の合計量 : 5 ~ 30 %、

を含有し、

X線光電子分光法により測定される、少なくともいずれか一方の表面の平均ホウ素濃度が2 ~ 6原子%であり、2次イオン質量分析法により測定される、該表面から内部へのホウ素の拡散深さが20 ~ 80 nmであるフラットパネルディスプレイ用ガラス基板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、フラットパネルディスプレイ用ガラス基板の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、フラットパネルディスプレイ、特に、薄型平板型ガス放電表示パネルの1種であるプラズマディスプレイパネル(以下、「PDP」という。)が薄型かつ大型の平板型カラー表示装置として注目を集めている。

PDPは、前面ガラス基板、背面ガラス基板および隔壁によりセルが区画形成されており、このセル中でプラズマ放電を発生させることによりセル内壁の蛍光体層が発光し、画像を形成するものである。

50

【0003】

一般的に、PDPの前面ガラス基板および背面ガラス基板には、ガラス基板の大型化が容易であり、かつ、平坦性および均質性に優れるフロートガラス、即ち、フロート法により熔融スズ上で形成したガラス基板が使用されている。

【0004】

また、PDPで使用されるガラス基板の熔融スズに接触しない側の表面（以下、「トップ面」ともいう。）には、ITO（インジウムがドーブされたスズ酸化物）からなる透明電極が形成され、その上にスクリーン印刷法により銀ペーストを塗布後520～600で焼成して銀電極が形成されている。

しかし、銀ペーストを焼成して銀電極を形成した際に、ガラス基板が黄色発色し、PDPカラー表示の品位が低下する問題、具体的には、白色を表示させた画面が銀電極周辺に黄色味を帯びたり、青色を表示させた画面の輝度が低下したりする問題があった。

この黄色発色は、銀電極形成時に前面ガラス基板のトップ面から内部（表面層）に拡散した銀イオン（ Ag^+ ）が、表面層に存在する Fe^{2+} 、 Sn^{2+} 、等によって還元されてゼロ価の Ag^0 となり、これが凝集して生成したコロイドの発色によるものと考えられている（例えば、特許文献1および2参照。）。

【0005】

一方、PDPをはじめとするフロート法により製造されるガラス基板の熔融スズ浴中の熔融スズに接触する側の表面（以下、「ボトム面」ともいう。）に対しては、熔融スズ浴を出た後にローラーにより搬送される際に生じる傷を防ぐ必要がある。その目的を達成するため、亜硫酸ガス（ SO_2 ガス）を吹き付け、ガラス中に存在するアルカリ金属（例えば、ナトリウム等）やアルカリ土類金属（例えば、カルシウム等）と反応させ、ガラス基板の表面に硫酸塩を形成し、それを保護膜として働かせることにより傷防止がなされる方法が知られている（例えば、特許文献3および非特許文献1等参照。）。

【0006】

【特許文献1】特開平10-255669号公報

【特許文献2】特開2005-55669号公報

【特許文献3】国際公開第2002/051767号パンフレット

【非特許文献1】U. Senturk et c, J. Non-Cryst. Solids, 第222巻, p. 160 (1997)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明者は、上述した Ag コロイド発色の原因について更に鋭意検討を重ねた結果、保護被膜を形成するためにガラス基板のボトム面へ吹き付けた SO_2 ガスが、ガラス基板のトップ面にも回り込むことが大きな原因の1つであることが明らかとなった。

即ち、トップ面に SO_2 ガスが回り込むことにより、トップ面にも保護被膜が形成されることになり、それと同時に、トップ面からガラス基板の内部（表面層）に H^+ が侵入し、その結果、銀電極形成時に Ag^+ が表面層に取り込まれやすくなることが明らかとなった。具体的には、 SO_2 ガスと雰囲気中の水蒸気とが反応して H_2SO_3 となり（ $H_2O + SO_2 \rightarrow H_2SO_3$ ）、表面層に存在する Na^+ と H^+ との置換反応により（ $2Na^+ + H_2SO_3 \rightarrow 2H^+ + Na_2SO_3$ ）、ガラス基板の表面層に H^+ が侵入し、この H^+ と Ag^+ との交換反応により、銀電極形成時に Ag^+ が表面層に取り込まれやすくなることが明らかとなった。

一方、ガラス基板のボトム面に SO_2 ガスを吹き付けること自体は、上述したように、ガラス保護被膜を形成してガラス基板の傷付きを防止する観点から、ある程度必要な処理となる。

【0008】

そこで、本発明は、良好な耐傷付き性を維持しつつ、 Ag コロイド発色を防止することができるフラットパネルディスプレイ用ガラス基板の製造方法および該製造方法により得

10

20

30

40

50

られるフラットパネルディスプレイ用ガラス基板を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、フロート法による製造工程において、アルカリ金属を含有する無機物質をガラス基板のボトム面および／またはトップ面に吹きつけてアルカリ金属を供給し、次いでボトム面に SO_2 ガスを吹き付けることにより、良好な耐傷付き性を維持しつつ、Agコロイド発色を防止することができることを見出し、本発明を完成させた。

【0010】

即ち、本発明は、以下の(1)～(17)を提供する。

10

(1)フロート法によりフラットパネルディスプレイ用ガラス基板を製造するフラットパネルディスプレイ用ガラス基板の製造方法であって、

熔融ガラスを熔融スズ上でガラス基板に成形する成形工程と、上記成形工程により成形された上記ガラス基板を徐冷する徐冷工程とを具備し、

上記ガラス基板の上記熔融スズに接触する側の表面にアルカリ金属を含有する無機物質を吹き付ける第1供給工程と、上記第1供給工程の後に、上記ガラス基板の上記熔融スズに接触する側の表面に SO_2 ガスを吹き付ける第2供給工程とを具備する、フラットパネルディスプレイ用ガラス基板の製造方法。

【0011】

(2)フロート法によりフラットパネルディスプレイ用ガラス基板を製造するフラットパネルディスプレイ用ガラス基板の製造方法であって、

20

熔融ガラスを熔融スズ上でガラス基板に成形する成形工程と、上記成形工程により成形された上記ガラス基板を徐冷する徐冷工程とを具備し、

上記ガラス基板の上記熔融スズに接触しない側の表面にアルカリ金属を含有する無機物質を吹き付ける第1供給工程と、上記第1供給工程の後に、上記ガラス基板の上記熔融スズに接触する側の表面に SO_2 ガスを吹き付ける第2供給工程とを具備する、フラットパネルディスプレイ用ガラス基板の製造方法。

【0012】

(3)上記第1供給工程が、上記成形工程と上記徐冷工程との間に施される上記(1)または(2)に記載のフラットパネルディスプレイ用ガラス基板の製造方法。

30

(4)上記第1供給工程が、上記ガラス基板のガラス転移点 ± 100 の範囲の温度で施される上記(1)または(2)に記載のフラットパネルディスプレイ用ガラス基板の製造方法。

(5)上記第1供給工程が、 $550 \sim 750$ で施される上記(1)または(2)に記載のフラットパネルディスプレイ用ガラス基板の製造方法。

(6)上記第2供給工程が、上記成形工程と上記徐冷工程との間に施される上記(1)～(5)のいずれかに記載のフラットパネルディスプレイ用ガラス基板の製造方法。

(7)上記第2供給工程が、上記ガラス基板のガラス転移点 ± 100 の範囲の温度で施される上記(1)～(5)のいずれかに記載のフラットパネルディスプレイ用ガラス基板の製造方法。

40

(8)上記第2供給工程が、 $550 \sim 750$ で施される上記(1)～(5)のいずれかに記載のフラットパネルディスプレイ用ガラス基板の製造方法。

【0013】

(9)フロート法によりフラットパネルディスプレイ用ガラス基板を製造するフラットパネルディスプレイ用ガラス基板の製造方法であって、

熔融ガラスを熔融スズ上でガラス基板に成形する成形工程を具備し、

$550 \sim 750$ で上記ガラス基板の上記熔融スズに接触する側の表面にアルカリ金属を含有する無機物質を吹き付ける第1供給工程と、上記第1供給工程の後に、 $550 \sim 750$ で上記ガラス基板の上記熔融スズに接触する側の表面に SO_2 ガスを吹き付ける第2供給工程とを具備する、フラットパネルディスプレイ用ガラス基板の製造方法。

50

【 0 0 1 4 】

(1 0) フロート法によりフラットパネルディスプレイ用ガラス基板を製造するフラットパネルディスプレイ用ガラス基板の製造方法であって、

溶融ガラスを溶融スズ上でガラス基板に成形する成形工程を具備し、

5 5 0 ~ 7 5 0 で上記ガラス基板の上記溶融スズに接触しない側の表面にアルカリ金属を含有する無機物質を吹き付ける第 1 供給工程と、上記第 1 供給工程の後に、5 5 0 ~ 7 5 0 で上記ガラス基板の上記溶融スズに接触する側の表面に SO_2 ガスを吹き付ける第 2 供給工程とを具備する、フラットパネルディスプレイ用ガラス基板の製造方法。

【 0 0 1 5 】

(1 1) 上記アルカリ金属を含有する無機物質が、ナトリウムおよびホウ素を含有する上記 (1) ~ (1 0) のいずれかに記載のフラットパネルディスプレイ用ガラス基板の製造方法。 10

(1 2) 上記アルカリ金属を含有する無機物質が、四ホウ酸ナトリウムである上記 (1 1) に記載のフラットパネルディスプレイ用ガラス基板の製造方法。

【 0 0 1 6 】

(1 3) 上記 (1 1) または (1 2) に記載の製造方法により製造されるフラットパネルディスプレイ用ガラス基板。

【 0 0 1 7 】

(1 4) 上記 (1 1) または (1 2) に記載の製造方法により製造されるフラットパネルディスプレイ用ガラス基板であって、 20

上記ガラス基板が、酸化物基準の質量百分率表示で、

SiO_2 : 4 5 ~ 7 0 %、

Al_2O_3 : 0 ~ 2 0 %、

CaO : 0 ~ 2 0 %、

ZrO_2 : 0 ~ 1 3 %

アルカリ土類金属酸化物成分の合計量 : 5 ~ 4 0 %、

アルカリ金属酸化物成分の合計量 : 5 ~ 3 0 %、

を含有し、

X線光電子分光法により測定される、上記ガラス基板の上記溶融スズに接触する側の表面および / または上記ガラス基板の上記溶融スズに接触しない側の表面の平均ホウ素濃度が 2 ~ 6 原子%であり、2 次イオン質量分析法により測定される、上記ガラス基板の内部へのホウ素の拡散深さが 2 0 ~ 8 0 nm であるフラットパネルディスプレイ用ガラス基板 30

【 0 0 1 8 】

(1 5) 上記ガラス基板の上記溶融スズに接触しない側の表面から 0 . 1 μm の深さまでの平均 H 原子濃度が 2 . 5 モル% 以下である上記 (1 4) に記載のフラットパネルディスプレイ用ガラス基板。

【 0 0 1 9 】

(1 6) 上記 (1 1) または (1 2) に記載の製造方法により製造されるフラットパネルディスプレイ用ガラス基板であって、 40

上記ガラス基板が、酸化物基準の質量百分率表示で、

SiO_2 : 4 5 ~ 7 0 %、

Al_2O_3 : 0 ~ 2 0 %、

CaO : 0 ~ 2 0 %、

ZrO_2 : 0 ~ 1 3 %

アルカリ土類金属酸化物成分の合計量 : 5 ~ 4 0 %、

アルカリ金属酸化物成分の合計量 : 5 ~ 3 0 %、

を含有し、

上記ガラス基板の上記溶融スズに接触しない側の表面から 0 . 1 μm の深さまでの平均 H 原子濃度が 2 . 5 モル% 以下であるフラットパネルディスプレイ用ガラス基板。 50

【 0 0 2 0 】

(1 7) 酸化物基準の質量百分率表示で、

SiO_2 : 4 5 ~ 7 0 %、

Al_2O_3 : 0 ~ 2 0 %、

CaO : 0 ~ 2 0 %、

ZrO_2 : 0 ~ 1 3 %

アルカリ土類金属酸化物成分の合計量 : 5 ~ 4 0 %、

アルカリ金属酸化物成分の合計量 : 5 ~ 3 0 %、

を含有し、

X線光電子分光法により測定される、少なくともいずれか一方の表面の平均ホウ素濃度が2 ~ 6 原子%であり、2 次イオン質量分析法により測定される、該表面から内部へのホウ素の拡散深さが2 0 ~ 8 0 nmであるフラットパネルディスプレイ用ガラス基板。

10

【 発 明 の 効 果 】

【 0 0 2 1 】

以下に示すように、本発明によれば、良好な耐傷付き性を維持しつつ、A g コロイド発色を防止することができるフラットパネルディスプレイ用ガラス基板の製造方法および該製造方法により得られるフラットパネルディスプレイ用ガラス基板を提供することができる。

また、本発明によれば、P D P のみならず、表面電界ディスプレイ [F E D (Field Emission Display)]、表面伝導型電子放出素子ディスプレイ [S E D (Surface-conducti

20

【 図 面 の 簡 単 な 説 明 】

【 0 0 2 2 】

【 図 1 】 図 1 は、フロート法によるガラス製造ラインの1例を示す概念図である。

【 図 2 】 図 2 は、実施例で用いた大型管状炉の断面図である。

【 図 3 】 図 3 は、耐傷付き性の評価に用いたテーバー実験機の摩耗輪があたった部分 (摩耗部) と、キズの数測定部位 (測定部) を示す説明図である。

【 符 号 の 説 明 】

【 0 0 2 3 】

30

1 溶融スズ

2 溶融スズ浴

3 溶融窯

4 溶融ガラス

5 引出しロール

6 徐冷炉

1 1 大型管状炉

1 2 石英チューブ

1 3 フラットパネルディスプレイ用ガラス基板

1 4 アルミナポート

40

1 5 試薬

1 6、1 7 矢印

1 8 試験体

1 9 摩耗部

2 0 測定部

【 発 明 を 実 施 す る た め の 最 良 の 形 態 】

【 0 0 2 4 】

以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明の第1の態様に係るフラットパネルディスプレイ用ガラス基板の製造方法 (以下、「本発明の第1製造方法」ともいう。) は、フロート法によりフラットパネルディスプレイ

50

レイ用ガラス基板を製造するフラットパネルディスプレイ用ガラス基板の製造方法であって、

溶融ガラスを溶融スズ上でガラス基板に成形する成形工程と、上記成形工程により成形された上記ガラス基板を徐冷する徐冷工程とを具備し、

上記ガラス基板の上記溶融スズに接触する側の表面にアルカリ金属を含有する無機物質（以下、「アルカリ金属含有無機物質」ともいう。）を吹き付ける第１供給工程と、上記第１供給工程の後に、上記ガラス基板の上記溶融スズに接触する側の表面、即ち、上記無機物質が吹き付けられた表面に SO_2 ガスを吹き付ける第２供給工程とを具備する、フラットパネルディスプレイ用ガラス基板の製造方法である。

【００２５】

10

また、本発明の第２の態様に係るフラットパネルディスプレイ用ガラス基板の製造方法（以下、「本発明の第２製造方法」ともいう。）は、フロート法によりフラットパネルディスプレイ用ガラス基板を製造するフラットパネルディスプレイ用ガラス基板の製造方法であって、

溶融ガラスを溶融スズ上でガラス基板に成形する成形工程と、上記成形工程により成形された上記ガラス基板を徐冷する徐冷工程とを具備し、

上記ガラス基板の上記溶融スズに接触しない側の表面にアルカリ金属を含有する無機物質を吹き付ける第１供給工程と、上記第１供給工程の後に、上記ガラス基板の上記溶融スズに接触する側の表面に SO_2 ガスを吹き付ける第２供給工程とを具備する、フラットパネルディスプレイ用ガラス基板の製造方法である。

20

【００２６】

次に、本発明の第１製造方法および第２製造方法（以下、特に明記しない限り、これらをまとめて「本発明の製造方法」という。）における成形工程、徐冷工程、第１供給工程および第２供給工程について詳述する。

【００２７】

〔成形工程〕

上記成形工程は、溶融ガラスを溶融スズ浴中の溶融スズ上でガラス基板に成形する工程であり、一般的なフロート法における従来公知の工程である。

【００２８】

図１は、フロート法によるガラス製造ラインの１例を示す概念図である。

30

図１に示すように、フロート法においては、まず、溶融スズ１を満たした溶融スズ浴２の浴面上に、溶融窯３から溶融ガラス４が連続的に流入され、ガラスリボンが形成される。次に、このガラスリボンを溶融スズ浴２の浴面に沿って浮かしながら前進させることで、温度低下とともにガラスリボンが板状に成形される。その後、製板されたガラス基板が引出しロール５によって引き出され、長手方向に連続した状態で徐冷炉６に運ばれる。

【００２９】

ここで、図１において、上記成形工程は、溶融ガラス４をガラスリボンを経て板状に成形するまでの工程である。

本発明においては、一般的なフロート法と同様、溶融スズ浴２としては、金属のケースの内側を特殊耐火物で内張りしたスズ浴炉および天井から構成され、スズの酸化を防止するため密閉構造のものを用いる。溶融スズ浴内の雰囲気ガスとしては、水素と窒素とからなる混合ガス（水素の含有量が２～１０体積％）を用いることができる。

40

また、上記成形工程の溶融スズ浴における温度条件は、一般的なフロート法と同様、６００～１０５０、即ち、溶融スズ浴内に流入する溶融ガラスの温度が上流側で９００～１０５０であり、下流側で６００～８００とすることができる。なお、この温度は、通常は溶融ガラスの熱量によって維持されるが、温度調節のためにヒーターやクーラーを使用してもよい。

【００３０】

本発明の製造方法は、フラットパネルディスプレイ用ガラス基板を製造する方法であるため、溶融スズ上に成形されるガラス基板は、酸化物基準の質量百分率表示で、

50

SiO_2 : 45 ~ 70 %、
 Al_2O_3 : 0 ~ 20 %、
 CaO : 0 ~ 20 %、
 ZrO_2 : 0 ~ 13 %
アルカリ土類金属酸化物成分の合計量 : 5 ~ 40 %、
アルカリ金属酸化物成分の合計量 : 5 ~ 30 %、
を含有する組成であるのが好ましい。

【0031】

本発明においては、熔融スズ上に成形されるガラス基板は、酸化物基準の質量百分率表示で、酸化物基準の質量百分率表示で、

10

SiO_2 : 50 ~ 65 %、
 Al_2O_3 : 0 ~ 15 %、
 MgO : 0 ~ 15 %、
 CaO : 0 ~ 15 %、
 SrO : 0 ~ 20 %、
 BaO : 0 ~ 20 %、
 ZrO_2 : 0 ~ 13 %
アルカリ土類金属酸化物成分の合計量 : 5 ~ 40 %、
アルカリ金属酸化物成分の合計量 : 5 ~ 30 %、
を含有する組成であるのがより好ましい。

20

【0032】

また、本発明においては、熔融スズ上に成形されるガラス基板は、酸化物基準の質量百分率表示で、酸化物基準の質量百分率表示で、

SiO_2 : 50 ~ 65 %、
 Al_2O_3 : 2 ~ 15 %、
 MgO : 0 ~ 15 %、
 CaO : 0 ~ 15 %、
 SrO : 0 ~ 20 %、
 BaO : 0 ~ 20 %、
 ZrO_2 : 0 ~ 6 %
アルカリ土類金属酸化物成分の合計量 : 10 ~ 30 %、
アルカリ金属酸化物成分の合計量 : 6 ~ 15 %、
を含有する組成であるのが更に好ましい。

30

【0033】

更に、本発明においては、熔融スズ上に成形されるガラス基板は、酸化物基準の質量百分率表示で、酸化物基準の質量百分率表示で、

SiO_2 : 52 ~ 62 %、
 Al_2O_3 : 5 ~ 12 %、
 MgO : 0 ~ 5 %、
 CaO : 3 ~ 12 %、
 SrO : 4 ~ 18 %、
 BaO : 0 ~ 13 %、
 ZrO_2 : 0 ~ 6 %
アルカリ土類金属酸化物成分の合計量 : 15 ~ 30 %、
アルカリ金属酸化物成分の合計量 : 6 ~ 14 %、
を含有する組成であるのが特に好ましい。

40

【0034】

更にまた、本発明においては、熔融スズ上に成形されるガラス基板は、酸化物基準の質量百分率表示で、酸化物基準の質量百分率表示で、

SiO_2 : 52 ~ 62 %、

50

Al_2O_3 : 5 ~ 12 %、
 MgO : 0 ~ 4 %、
 CaO : 3 ~ 5 . 5 %、
 SrO : 6 ~ 9 %、
 BaO : 0 ~ 13 %、
 ZrO_2 : 0 . 2 ~ 6 %

アルカリ土類金属酸化物成分の合計量 : 17 ~ 27 %、

アルカリ金属酸化物成分の合計量 : 7 ~ 14 %、

を含有する組成であるのが最も好ましい。

【0035】

本発明においては、熔融スズ上に成形されるガラス基板の厚さは、1 ~ 3 mmであることが強度および透過率の観点から好ましい。

【0036】

[徐冷工程]

上記徐冷工程は、上記成形工程により成形された上記ガラス基板を徐冷する工程である。

【0037】

ここで、図1において、上記徐冷工程は、製板されたガラス基板を引出しロール5によって引き出してから、長手方向に連続した状態で徐冷炉6に運ばれて徐冷するまでの工程である。

本発明においては、徐冷炉としては、一般的なフロート法で用いられるものと同様のものを用いることができ、温度コントロールのためヒーター等を設けてもよい。

また、上記徐冷工程の徐冷炉における徐冷条件は、一般的なフロート法と同様、徐冷炉の入口で550 ~ 750、出口で200 ~ 300までの温度とすることが可能であり、温度の降下のスピードは90 ± 10 / mとすることができる。

【0038】

[第1供給工程]

本発明の第1製造方法においては、上記第1供給工程は、上記ガラス基板のボトム面にアルカリ金属含有無機物質を吹き付けて該ボトム面にアルカリ金属を供給する工程（以下、「第1供給工程（第1製造方法）」ともいう。）である。

【0039】

第1供給工程（第1製造方法）においてアルカリ金属含有無機物質を用いて上記ガラス基板のボトム面にアルカリ金属を供給することにより、良好な耐傷付き性を維持しつつ、Agコロイド発色を防止することができるフラットパネルディスプレイ用ガラス基板の製造方法を提供することができる。

これは、後述する第2供給工程により吹き付けられる SO_2 ガスが、ボトム面に供給されたアルカリ金属と優先的に反応することにより、ガラス基板のトップ面に回り込むのを防止できるためと考えられる。

また、アルカリ金属含有無機物質を用いて上記ガラス基板のボトム面にアルカリ金属を供給することにより、アルカリ土類金属由来の硫酸塩（例えば、硫酸カルシウム、硫酸ストロンチウム等）の生成も抑制しつつ、アルカリ金属由来の硫酸塩（例えば、硫酸ナトリウム等）の保護被膜を効率良く生成できるため、 SO_2 ガス使用量の低減も図ることができる。なお、硫酸カルシウム、硫酸ストロンチウム等のアルカリ土類金属の硫酸塩は水に溶けにくい難溶性の物質であり、反応性生物としては好ましくない。

【0040】

一方、本発明の第2製造方法においては、上記第1供給工程は、上記ガラス基板のトップ面にアルカリ金属を含有する無機物質を吹き付けて該トップ面にアルカリ金属を供給する工程（以下、「第1供給工程（第2製造方法）」ともいう。）である。

【0041】

第1供給工程（第2製造方法）においてアルカリ金属含有無機物質を用いて上記ガラス

10

20

30

40

50

基板のトップ面にアルカリ金属を供給することにより、A gコロイド発色を防止することができるフラットパネルディスプレイ用ガラス基板の製造方法を提供することができる。

【0042】

ここで、アルカリ金属含有無機物質とは、上述したように、アルカリ金属を含有する無機物質をいい、例えば、リチウム(Li)、ナトリウム(Na)、カリウム(K)、セシウム(Cs)等を含有する無機物質が該当する。

【0043】

Naを含有する無機物質としては、具体的には、例えば、NaOH、Na₂S、NaCl、NaF、NaBr、NaI、ソーダ灰、NaNH₂、ナトリウムベンジルオキシド、NaBH₄、NaCN、NaNO₃、Na₂B₄O₇・10H₂O(四ホウ酸ナトリウム10水和物)、Na₂B₄O₇、(C₂H₅)₄BNa等が挙げられ、これらを1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

10

【0044】

Kを含有する無機物質としては、具体的には、例えば、KOH、KCl、KF、KBr、KI、KCN、K₂CO₃、グルコン酸カリウム、KHF₂、KNO₃、K₂B₄O₇・4H₂O(四ホウ酸カリウム4水和物)、K₂B₄O₇、KBF₄等が挙げられ、これらを1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0045】

Csを含有する無機物質としては、具体的には、例えば、CsOH、CsCl、CsF、CsBr、CsI、セシウムアセチルアセトネート、HCO₂Cs、CsNO₃等が挙げられ、これらを1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

20

【0046】

アルカリ金属含有無機物質は、Naを含有する無機物質であるのが以下に示す理由から好ましい。

即ち、本発明の第1製造方法においては後述する第2供給工程で形成される保護被膜(硫酸ナトリウム)の生成効率がより向上し、その結果、A gコロイド発色をより防止することができるため好ましい。

【0047】

中でも、アルカリ金属含有無機物質がNaおよびホウ素を含有する無機物質であるのが、本発明の製造方法により得られるフラットパネルディスプレイ用ガラス基板が、更に耐摩耗性を有することになるためより好ましい。具体的には、アルカリ金属含有無機物質がNa₂B₄O₇・10H₂O、Na₂B₄O₇であるのが好ましく、Na₂B₄O₇・10H₂Oであるのがより好ましい。

30

Naおよびホウ素を含有する無機物質の吹き付けにより、Naのみならずホウ素も供給された結果、ホウ素がボトム面から上記ガラス基板の内部に拡散し、上記ガラス基板自体の強度が向上する。

そのため、フラットパネルディスプレイ用ガラス基板以外にも、例えば、DNAチップ用ガラス基板、マイクロチップ・バイオチップ用ガラス基板等に対し、このホウ素の拡散を利用することにより、高いレベルの耐擦傷性を満足させることができる。

【0048】

40

上記第1供給工程は、このようなアルカリ金属含有無機物質を上記ガラス基板のボトム面またはトップ面に吹き付けることにより、これらの面にアルカリ金属を供給するものであるが、この吹き付けの時期(タイミング)および吹き付け方法については、以下に示す態様が好適に例示される。

【0049】

上記アルカリ金属含有無機物質を吹き付ける時期は、第1供給工程(第1製造方法)および第1供給工程(第2製造方法)のいずれも、後述する第2供給工程よりも前であれば特に限定されず、具体的には、上記成形工程と同時であっても、後述する徐冷工程と同時であってもよいが、上記成形工程と上記徐冷工程との間であるのがガラス基板のボトム面の傷の発生をより抑制することができ好ましい。

50

ここで、「成形工程と同時」とは、上記成形工程でガラス基板を形成した直後であって上記成形工程に含まれる段階、例えば、形成炉に、溶融スズ浴（フロートバス）と炉全体の出口部分（シールドレア）とが設けられているような場合においては、シールドレアにおいて吹き付けてもよいことを意味するものである。また、「徐冷工程と同時」とは、徐冷炉の入口付近または徐冷炉上流側において吹き付けてもよいことを意味するものである。更に、「上記成形工程と上記徐冷工程との間」とは、形成炉と徐冷炉との間をガラス基板が搬送される間に吹き付けてもよいことを意味するものである。

【 0 0 5 0 】

一方、上記アルカリ金属含有無機物質を吹き付ける方法は、第 1 供給工程（第 1 製造方法）および第 1 供給工程（第 2 製造方法）のいずれも、例えば、上記アルカリ金属含有無機物質を加熱して気化させ、その気化物質をノズルを用いて上記ガラス基板のボトム面またはトップ面に吹き付ける方法；ヒーター加熱、赤外線ランプ加熱、レーザー加熱などによりアルカリ金属含有無機物質を加熱気化させる方法；等が好適に挙げられる。

また、気化物質の吹き付けは、ガラス基板のガラス転移点 ± 100 の範囲の温度で施されるのが好ましい。特に、ガラス基板のガラス転移点 -30 ~ ガラス転移点 $+100$ の範囲であるのが好ましい。吹き付けがこの温度範囲で施されると、ガラス転移点でガラスが柔らかくなるため、その領域で膜を形成することで、傷付きがより効果的に防止できるからである。

具体的には、 $550 \sim 750$ で施されるのが、気化物質が効率良く気化し、かつガラス基板表面に吹き付けた際に基板温度が急激に低下することがない点で好ましい。

更に、気化物質の吹き付け量は、第 1 供給工程（第 1 製造方法）および第 1 供給工程（第 2 製造方法）のいずれであっても、 $0.2 \sim 10 \text{ L/m}^2$ であるのが好ましく、 $0.2 \sim 3 \text{ L/m}^2$ であるのがより好ましく、 $0.2 \sim 1 \text{ L/m}^2$ であるのが特に好ましい。本発明の第 1 製造方法において吹き付け量がこの範囲であると、上記ガラス基板のボトム面に供給されるアルカリ金属の供給量が十分となり、後述する第 2 供給工程において吹き付けられる SO_2 ガスと反応して形成される保護被膜の生成効率がより向上する。また、本発明の第 2 製造方法において吹き付け量がこの範囲であると、ガラス基板へのホウ酸の拡散が効率よく進行するため、耐摩耗性を効率よく向上させることができることが可能となる。

【 0 0 5 1 】

上記アルカリ金属含有無機物質として四ホウ酸ナトリウム 10 水和物を用いる場合は、ガラス基板の形成炉および徐冷炉以外の炉（例えば、実施例で用いた大型管上炉等）において 850 程度の温度で四ホウ酸ナトリウムを気化させた後に、その気化物質をノズルを用いて、 700 程度となっている形成炉もしくは徐冷炉またはこれらの炉間を搬送されるガラス基板のボトム面またはトップ面に吹き付ける方法等が好適な実施態様として挙げられる。

【 0 0 5 2 】

このような方法により上記アルカリ金属含有無機物質を吹き付けることにより、上記ガラス基板のボトム面またはトップ面にアルカリ金属が供給される。ガラス基板のボトム面またはトップ面におけるアルカリ金属の存在は、ガラス基板のボトム面を X 線光電子分光分析装置（XPS : X-ray photoelectron spectroscopy）または蛍光 X 線分析することにより確認できる。

【 0 0 5 3 】

[第 2 供給工程]

本発明の第 1 製造方法においては、上記第 2 供給工程は、上記第 1 供給工程の後に、上記アルカリ金属が供給された上記ガラス基板のボトム面に SO_2 ガスを吹き付けて該ボトム面に保護被膜を形成する工程（以下、「第 2 供給工程（第 1 製造方法）」ともいう。）である。

この第 2 供給工程（第 1 製造方法）は、上記アルカリ金属が供給された上記ガラス基板のボトム面に保護被膜を形成する点において、一般的なフロート法における従来公知の工

10

20

30

40

50

程と異なるものである。

即ち、上記第2供給工程（第1製造方法）は、上記第1供給工程によりアルカリ金属が供給された上記ガラス基板のボトム面に SO_2 ガスを吹き付けることにより、アルカリ金属と SO_2 ガスとを反応させ、上記ガラス基板のボトム面に硫酸アルカリ塩（例えば、硫酸ナトリウム等）からなる保護被膜を形成する工程である。

【0054】

一方、本発明の第2製造方法においては、上記第2供給工程は、上記第1供給工程の後に、上記ガラス基板のボトム面に SO_2 ガスを吹き付けて該ボトム面に保護被膜を形成する工程（以下、「第2供給工程（第2製造方法）」ともいう。）であり、一般的なフロート法における従来公知の工程と同様の工程である。

10

【0055】

上記第2供給工程における SO_2 ガスの吹き付けの時期（タイミング）および吹き付け方法については、第2供給工程（第1製造方法）および第2供給工程（第2製造方法）のいずれも、以下に示す態様が好適に例示される。

【0056】

SO_2 ガスを吹き付ける時期は、上記第1供給工程よりも後であれば特に限定されないが、搬送中のガラス基板の表面の傷を防ぐ観点から、上記第1供給工程の直後であるのが好ましく、上記成形工程と上記徐冷工程との間であるのがより好ましい。なお、各々のガスを同時に吹き付けることは、各々のガスが反応し、被膜の形成が困難となるため好ましくない。

20

【0057】

一方、 SO_2 ガスを吹き付ける方法は、一般的なフロート法における従来公知の方法と同様の方法で行うことができる。具体的には、例えば、ガラス基板の幅方向にガラス基板の下方に設置したノズルから吹付ける方法（例えば、特許文献3の請求項12に記載の方法等）で実施できる。

しかしながら、本発明の第1製造方法においては、フラットパネルディスプレイ用ガラス基板の保護被膜としてアルカリ土類金属由来の硫酸塩（例えば、硫酸カルシウム等）をも利用しうる従来例と比べ、同等の保護効果を確保しつつ、 SO_2 ガスの吹き付け量を減らすことができる。これは、上述したように、第2供給工程により吹き付けられる SO_2 ガスが、ボトム面に供給されたアルカリ金属と優先的に反応し、アルカリ土類金属（Ca、Sr等）との反応が抑制されるためと考えられる。具体的には、本発明の第1製造方法においては、 SO_2 ガスの吹き付け量は、 $0.05 \sim 2.5 \text{ L/m}^2$ 、特に $0.05 \sim 0.3 \text{ L/m}^2$ と少なくすることができる。

30

また、 SO_2 ガスの吹き付けは、ガラス基板のガラス転移点 ± 100 の範囲の温度で施されるのが好ましく、 $550 \sim 750$ で施されるのがより好ましい。吹き付けがこの温度で施されると、保護被膜の生成効率がより向上し、その結果、Agコロイド発色をより防止することができる。

【0058】

本発明の製造方法は、上述した成形工程、徐冷工程、第1供給工程および第2供給工程を具備するフラットパネルディスプレイ用ガラス基板の製造方法であるが、以下に示す洗浄工程を更に具備してもよい。

40

【0059】

（洗浄工程）

本発明の製造方法においては、泡、異物、傷等の欠点検査を行い、高い透過性を得るために、必要に応じて上記第2供給工程により形成された保護被膜を洗浄し、除去する洗浄工程を具備していてもよい。

この洗浄工程は、一般的なフロート法における従来公知の工程であり、時期（タイミング）および洗浄方法については、以下に示す態様が好適に例示される。

【0060】

上記洗浄工程の時期は、上記第2供給工程よりも後であれば特に限定されないが、保護

50

被膜がローラー搬送中に発生するガラス基板の表面（ボトム面）への傷に対してなされたものであるから、上記徐冷工程の最終段階または上記徐冷工程の直後であるのが好ましい。

【0061】

一方、上記洗浄工程における洗浄の方法は、本発明においてはアルカリ金属由来の硫酸塩（例えば、硫酸ナトリウム等の水溶性塩）からなる保護被膜が形成されるため、容易な方法により除去することでき、例えば、水洗処理により除去することができる。なお、上記第1供給工程を施さず、 SO_2 ガスを吹き付けた場合は、ガラス基板のボトム面に形成される保護被膜がアルカリ土類金属由来の硫酸塩（例えば、硫酸カルシウム等の難水溶性塩）となり、容易に洗浄することが困難となる。

10

【0062】

本発明の第3の態様に係るフラットパネルディスプレイ用ガラス基板の製造方法（以下、「本発明の第3製造方法」ともいう。）は、フロート法によりフラットパネルディスプレイ用ガラス基板を製造するフラットパネルディスプレイ用ガラス基板の製造方法であって、

溶融ガラスを溶融スズ上でガラス基板に成形する成形工程を具備し、

550～750 で上記ガラス基板の上記溶融スズに接触する側の表面にアルカリ金属を含有する無機物質を吹き付ける第1供給工程と、上記第1供給工程の後に、550～750 で上記ガラス基板の上記溶融スズに接触する側の表面に SO_2 ガスを吹き付ける第2供給工程とを具備する、フラットパネルディスプレイ用ガラス基板の製造方法である。

20

【0063】

ここで、本発明の第3製造方法における成形工程は、本発明の製造方法において説明したものと同様であり、第1供給工程および第2供給工程についても、温度を550～750 に規定した以外は、本発明の第1製造方法において説明したものと同様である。また、本発明の第3製造方法においても上記洗浄工程を更に具備してもよい。

【0064】

また、本発明の第4の態様に係るフラットパネルディスプレイ用ガラス基板の製造方法（以下、「本発明の第4製造方法」ともいう。）は、フロート法によりフラットパネルディスプレイ用ガラス基板を製造するフラットパネルディスプレイ用ガラス基板の製造方法であって、

30

溶融ガラスを溶融スズ上でガラス基板に成形する成形工程を具備し、

550～750 で上記ガラス基板の上記溶融スズに接触しない側の表面にアルカリ金属を含有する無機物質を吹き付ける第1供給工程と、上記第1供給工程の後に、550～750 で上記ガラス基板の上記溶融スズに接触する側の表面に SO_2 ガスを吹き付ける第2供給工程とを具備する、フラットパネルディスプレイ用ガラス基板の製造方法である。

【0065】

ここで、本発明の第4製造方法における成形工程は、本発明の製造方法において説明したものと同様であり、第1供給工程および第2供給工程についても、温度を550～750 に規定した以外は、本発明の第2製造方法において説明したものと同様である。また、本発明の第4製造方法においても上記洗浄工程を更に具備してもよい。

40

【0066】

本発明は、本発明の第1製造方法から第4製造方法においてNaおよびホウ素を含有する無機物質を用いた場合においては、これらの方法により得られるフラットパネルディスプレイ用ガラス基板を提供するものでもある。

具体的には、Naおよびホウ素を含有する無機物質を上記第1供給工程においてガラス基板のボトム面および/またはトップ面に吹き付け、その後に必要に応じて上記洗浄工程を施すことで、フラットパネルディスプレイ用ガラス基板を提供することができる。

【0067】

本発明のフラットパネルディスプレイ用ガラス基板は以下の組成であるのが好ましい。

50

即ち、本発明のフラットパネルディスプレイ用ガラス基板は、上記ガラス基板が、酸化物基準の質量百分率表示で、

SiO_2 : 45 ~ 70 %、

Al_2O_3 : 0 ~ 20 %、

CaO : 0 ~ 20 %、

ZrO_2 : 0 ~ 13 %

アルカリ土類金属酸化物成分の合計量 : 5 ~ 40 %、

アルカリ金属酸化物成分の合計量 : 5 ~ 30 %、

を含有し、

上記ガラス基板のボトム面および/またはトップ面、好ましくはトップ面の平均ホウ素濃度が2 ~ 6原子%、好ましくは2 ~ 4原子%であり、上記ガラス基板の内部へのホウ素の拡散深さが20 ~ 80 nm、好ましくは30 ~ 50 nmとなるものである。

また、その他の具体的な組成として、熔融スズ上に成形されるガラス基板の組成として上述したものと同様の組成が挙げられる。

【0068】

本発明においては、上記ガラス基板の上記ボトム面またはトップ面の平均ホウ素濃度は、X線光電子分光法にて任意に5点測定した際の平均値として求めることが可能である。

なお、X線光電子分光法においては、XPS分光装置(5500型、PHI社製)を用い、モノクロメータで単色化したX線 $\text{Al K}\alpha$ 線をX線源とした。また、X線光電子の検出角は75°であり、帯電補正のため電子シャワーを照射して測定を実施した。

【0069】

また、本発明においては、ホウ素のガラス基板の内部への拡散深さは、2次イオン質量分析法(SIMS)にてバックグラウンドと同レベル2次イオン強度に達する深さより見積もることが可能である。

具体的には、2次イオン質量分析装置(ADEPT1010、アルバック・ファイ社製)によりガラス基板上の5点において拡散深さを各々5点測定し、その平均値を求めた。

ここで、スパッタ時間のスパッタ深さへの換算は、 SiO_2 換算(4 nm = 1 min)にて行った。なお、一次イオンは酸素イオンビーム、加速電圧は5 keV、ビーム電流は400 nA、一次イオンの入射角度は試料面の法線に対して45度、ビーム走査範囲400 × 400 μm^2 の条件下で測定した。

【0070】

本発明のフラットパネルディスプレイ用ガラス基板は、上記ガラス基板のボトム面またはトップ面の平均ホウ素濃度が2 ~ 6原子%、好ましくは2 ~ 4原子%であり、上記ガラス基板の内部へのホウ素の拡散深さが20 ~ 80 nm、好ましくは30 ~ 50 nmとなるため、ガラス基板自体の強度が向上し、耐摩耗性に優れ、保護被膜が除去された後の輸送や加工工程においても耐傷付き性に優れたものとなる。ホウ素がボトム面またはトップ面からガラス基板の内部に拡散してガラス基板の表層に残存することで、耐摩耗性や耐傷付き性が向上する理由は、ガラスのネットワーク構造が強固になるためであると考えられる。

【0071】

本発明のフラットパネルディスプレイ用ガラス基板は、上記洗浄工程を施す前はもとより、必要に応じて上記洗浄工程を施した後であっても、ガラス基板の表層にホウ素が残存するため、ガラス基板の裏面の傷の発生を抑制し続けることができるため好ましい。

なお、本発明のフラットパネルディスプレイ用ガラス基板においてホウ素がガラス基板の表層に残存するのは、上記第1供給工程によれば、ホウ素がガラス基板の内部に入り込みやすく、かつ、ガラス基板の表層に残存しやすいという理由からと推測している。

【0072】

また、本発明のフラットパネルディスプレイ用ガラス基板は、上記ガラス基板のトップ面から0.1 μm の深さまでの平均H原子濃度が2.5モル%以下であるのが好ましく、2.0モル%以下であるのがより好ましい。平均H原子濃度がこの範囲であると、上述し

10

20

30

40

50

た Ag^+ と H^+ との交換反応が起こる機会が減り、銀電極形成時に Ag^+ が表面層に取り込まれず、 Ag コロイド発色をより防止することができる。

ここで、上記ガラス基板のトップ面から $0.1\text{ }\mu\text{m}$ の深さまでの平均 H 原子濃度は、二次イオン質量分析装置 (ADEPT 1010、アルバック・ファイ社製) を用いて、トップ面から $0.1\text{ }\mu\text{m}$ の深さまでの間の 5 点について測定し、その平均値として求めることが可能である。なお、一次イオンは Cs^+ 、加速電圧は 5 keV 、ビーム電流は 400 nA 、一次イオンの入射角度は試料面の法線に対して 60 度、ビーム走査範囲 $200 \times 200\text{ }\mu\text{m}^2$ の条件下で測定できる。

【0073】

したがって、本発明は、酸化物基準の質量百分率表示で、

SiO_2 : $45 \sim 70\%$ 、

Al_2O_3 : $0 \sim 20\%$ 、

CaO : $0 \sim 20\%$ 、

ZrO_2 : $0 \sim 13\%$

アルカリ土類金属酸化物成分の合計量 : $5 \sim 40\%$ 、

アルカリ金属酸化物成分の合計量 : $5 \sim 30\%$ 、

を含有し、

少なくともいずれか一方の表面の平均ホウ素濃度が $2 \sim 6$ 原子%であり、該表面から内部へのホウ素の拡散深さが $20 \sim 80\text{ nm}$ であるフラットパネルディスプレイ用ガラス基板も提供することができる。

【実施例】

【0074】

以下に、実施例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0075】

(実施例 1)

図 2 に示す実験装置を用いた。図 2 は、実施例で用いた大型管状炉の断面図である。

具体的には、温度を調節できる大型管状炉 11 の中に石英チューブ 12 を設置し、石英チューブ 12 中に厚み 2.8 mm のフラットパネルディスプレイ用ガラス基板 13 (10 cm 角) を置き、大型管状炉 11 を 600 に加熱した。ここで、「フラットパネルディスプレイ用ガラス基板」には、酸化物基準の質量百分率表示で、 SiO_2 : 58.6 、 Al_2O_3 : 6.9 、 MgO : 1.9 、 CaO : 4.8 、 SrO : 6.9 、 BaO : 7.9 、 Na_2O : 4.0 、 K_2O : 6.1 、 ZrO_2 : 2.8 、 Fe_2O_3 : 0.09 となる組成のガラスを用いた。なお、上記ガラスのガラス転移点は 600 である。

次に、アルミナポート 14 に入れた四ホウ酸ナトリウム 10 水和物の試薬 15 を局所的に約 850 に加熱して気化させ、その気化物質を石英チューブの端から矢印 16 の示す方向に吹きつけることにより、四ホウ酸ナトリウムをフラットパネルディスプレイ用ガラス基板 13 の表面 (ボトム面) に供給した。このときの四ホウ酸ナトリウム 10 水和物の吹き付け量は 0.4 L/m^2 とであり、フラットパネルディスプレイ用ガラス基板 13 の温度は 600 であった。

次に、ナトリウムを供給したフラットパネルディスプレイ用ガラス基板 13 の表面 (ボトム面) に対する吹き付け量が、 0.1 L/m^2 となるように、矢印 17 の示す方向から SO_2 ガスを吹き付け、保護被膜を形成させ、保護被膜付フラットパネルディスプレイ用ガラス基板を製造した。このときのフラットパネルディスプレイ用ガラス基板 13 の温度は 600 であった。

なお、本実施例は、上記成形工程と上記徐冷工程との間にアルカリ金属含有無機物質を吹き付け、直後に SO_2 ガスを吹き付けたのと同様の条件となる。

【0076】

(実施例 2)

SO_2 ガスの吹き付け量を 0.4 L/m^2 とした以外は、実施例 1 と同様の方法で保護被

10

20

30

40

50

膜付フラットパネルディスプレイ用ガラス基板を製造した。

【0077】

(実施例3)

SO₂ガスの吹き付け量を1.0 L/m²とした以外は、実施例1と同様の方法で保護被膜付フラットパネルディスプレイ用ガラス基板を製造した。

【0078】

(比較例1)

四ホウ酸ナトリウムを用いず、SO₂ガスのみを吹き付けた以外は、実施例1と同様の方法で保護被膜付フラットパネルディスプレイ用ガラス基板を製造した。

【0079】

(比較例2)

四ホウ酸ナトリウムを用いず、SO₂ガスのみを吹き付けた以外は、実施例2と同様の方法で保護被膜付フラットパネルディスプレイ用ガラス基板を製造した。

【0080】

(比較例3)

四ホウ酸ナトリウムを用いず、SO₂ガスのみを吹き付けた以外は、実施例3と同様の方法で保護被膜付フラットパネルディスプレイ用ガラス基板を製造した。

【0081】

(比較例4)

四ホウ酸ナトリウムを用いず、SO₂ガスも吹き付けず、単に700℃で15分間加熱した以外は、実施例1と同様の方法でフラットパネルディスプレイ用ガラス基板を製造した。

【0082】

(比較例5)

四ホウ酸ナトリウムを用いず、SO₂ガスも吹き付けなかった以外は、実施例1と同様の方法でフラットパネルディスプレイ用ガラス基板を製造した。

【0083】

実施例1～3および比較例1～3で得られた各保護被膜付フラットパネルディスプレイ用ガラス基板について、保護被膜の付着量、耐傷付き性、平均ホウ素濃度・拡散深さ、トップ面の平均H原子濃度、トップ面の黄色度および耐摩耗性を以下に示す方法により測定し、評価した。その結果を下記表1に示す。

なお、比較例4および5で得られた各フラットパネルディスプレイ用ガラス基板については、SO₂ガスを吹き付けず、保護被膜を形成させていないため、耐摩耗性のみを以下に示す方法により測定した。その結果を下記表1に示す。

【0084】

< 保護被膜付着量 >

得られた各保護被膜付フラットパネルディスプレイ用ガラス基板の保護被膜を純水に溶かし、ICP発光分析法を用いて硫黄を定量し、原子吸光法を用いてナトリウム、カルシウムおよびストロンチウムを定量した。

これらの定量値から、ボトム面に付着していた硫酸塩量を保護被膜の付着量として算出した。なお、この付着量は、得られた保護被膜付フラットパネルディスプレイ用ガラス基板の10枚から算出した平均値として求めた。

【0085】

< 耐傷付き性 >

耐傷付き性の評価は、JIS R 3221 (1990年)に準じたテーバー試験により行った。なお、テーバー試験は、テーバー試験機 (T eddyne Taber Model 503) を用い、摩耗輪はCS-10Fに固定し、荷重は250g、摩耗回数は3回に固定して実施した。

その後、試験体として用いた各保護被膜付フラットパネルディスプレイ用ガラス基板の保護被膜を除去するため、20 L/minの純水の流水下 (3リットル/分) で30秒間シャワー

10

20

30

40

50

で基板を水洗した。

保護被膜を除去して得られたガラス基板の表面を顕微鏡で観察し、 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 角内に存在する長軸方向の長さが 0.2 mm 以上の傷の数（傷発生個数）を測定した。測定部は、テーパー試験に供した部位の中央部とした（図3参照）。図3において、試験体（フラットパネルディスプレイ用ガラス基板）18に摩耗輪による摩耗部19が形成されるが、測定部20は摩耗部19の中央部となる。

なお、傷発生個数の測定は、各ガラス基板1枚につき任意の10点について実施し、その平均値を求めた。更に、傷発生個数は、得られたガラス基板の10枚から算出した平均値として求めた。

【0086】

<平均ホウ素濃度・拡散深さ>

(1) 得られた各保護被膜付フラットパネルディスプレイ用ガラス基板を、20の純水（流速：3リットル/分）が流れ落ちる場所で水洗し、保護膜を除去した。その後、洗浄後のガラス基板のボトム面の平均ホウ素濃度をX線光電子分光法にて5点測定した際の平均値として求めた。なお、X線光電子分光法においては、XPS分光装置（5500型、PHI社製）を用い、モノクロメータで単色化したX線 $\text{Al K}\alpha$ 線をX線源とした。また、X線光電子の検出角は 75° であり、帯電補正のため電子シャワーを照射して測定を実施した。

下記表1中、比較例1～3の平均ホウ素濃度の欄が「-」となっているが、これは、ホウ素が検出できなかったことを示す。

【0087】

(2) ホウ素のガラス基板の内部への拡散深さは、2次イオン質量分析法（SIMS）にてバックグラウンドと同レベル2次イオン強度に達する深さより見積もった。

具体的には、2次イオン質量分析装置（ADEPT1010、アルバック・ファイ社製）により洗浄後のガラス基板上の5点において拡散深さを各々5点測定し、その平均値を求めた。ここで、スパッタ時間のスパッタ深さへの換算は、 SiO_2 換算（ $4\text{ nm} = 1\text{ min}$ ）にて行った。

なお、一次イオンは酸素イオンビーム、加速電圧は 5 keV 、ビーム電流は 400 nA 、一次イオンの入射角度は試料面の法線に対して 45° 、ビーム走査範囲 $400 \times 400\text{ }\mu\text{m}^2$ の条件下で測定した。

下記表1中、比較例1～3の拡散深さの欄が「-」となっているが、これは、拡散が確認できなかったことを示す。

【0088】

<トップ面の平均H原子濃度>

得られた各保護被膜付フラットパネルディスプレイ用ガラス基板のガラス基板のトップ面から $0.1\text{ }\mu\text{m}$ の深さまでの平均H原子濃度を、2次イオン質量分析装置（ADEPT1010、アルバック・ファイ社製）を用いて、トップ面から $0.1\text{ }\mu\text{m}$ の深さまでの間の5点について測定し、その平均値として求めた。なお、一次イオンは Cs^+ 、加速電圧は 5 keV 、ビーム電流は 400 nA 、一次イオンの入射角度は試料面の法線に対して 60° 、ビーム走査範囲 $200 \times 200\text{ }\mu\text{m}^2$ の条件下で測定した。

【0089】

<トップ面の黄色度（b*）>

得られた各保護被膜付フラットパネルディスプレイ用ガラス基板のガラス基板のトップ面の黄色度は、サンプル（トップ面にAgを厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ で塗布し、110で20分間乾燥後、560で60分間焼成し、冷却後Agを硝酸で除去したもの）を日立製作所製自記分光光度計（U-3500型）でJIS-Z8729に従い測定した。なお、 $50 \sim 350$ の熱膨張係数は、 $83 \times 10^{-7}/$ 、歪点は 570 の条件下で測定した。

【0090】

<耐摩耗性>

耐摩耗性は、テーパー試験前後のヘイズ率の変化率（ヘイズ変化率）を調べることによ

10

20

30

40

50

り行った。

まず、得られた各フラットパネルディスプレイ用ガラス基板のヘイズ率をヘイズメーターで測定した。

次いで、各フラットパネルディスプレイ用ガラス基板について、JIS R 3221 (1990年) に準じたテーバー試験を行った。なお、テーバー試験は、テーバー試験機 (Tedyne Taber Model 503) を用い、摩耗輪はCS-10Fに固定し、荷重は500gに固定して行った。

次いで、1000回テーバー摩耗後のヘイズ率をヘイズメーターにて測定し、テーバー試験前のヘイズ率からその変化率を求めた。

ここで、ヘイズ値は、散乱光 (Td) および透過光 (Tt) により下記式のように定義される。

$$\text{ヘイズ率} = (Td / Tt) \times 100\%$$

また、ヘイズ率 (H) の変化率 (ΔH) は、下記式で表される。

$$\Delta H = \text{摩耗回数 1000 回後のヘイズ率 } H - \text{テーバー試験前のヘイズ率 } H$$

【0091】

【表1】

表1

	四ホウ酸 Na吹付量 (L/m ²)	SO ₂ ガス 吹付量 (L/m ²)	保護被膜 付着量 (ng/10cm角)	耐傷付き性 傷発生個数 (個/10cm角)	平均ホウ 素濃度 (at%)	拡散 深さ (nm)	H原子 濃度 (mol%)	黄色度	耐摩耗性 ヘイズ変化率 (%)
実施例1	0.4	0.1	0.13	25	3.5	40	1.0	3.4	2.5
実施例2	0.4	0.4	0.51	3	3.5	40	1.2	3.5	2.5
実施例3	0.4	1.0	1.35	0	3.5	40	1.8	4.3	2.5
比較例1	—	0.1	0.1	48	—	—	1.6	4.1	4.5
比較例2	—	0.4	0.1	30	—	—	2.5	5.5	4.5
比較例3	—	1.0	0.5	6	—	—	4.3	7.6	4.5
比較例4	—	—	—	—	—	—	—	—	4.5
比較例5	—	—	—	—	—	—	—	—	4.5

【0092】

表1に示す結果から、四ホウ酸ナトリウムを用いて得られた実施例1～3のフラットパネルディスプレイ用ガラス基板の方が、比較例1～3に比べて同等以下のSO₂ガス吹き付け量であっても耐傷付き性を同等以上に良好に保持し、トップ面の黄色度、即ち、Agコロイドの発色を抑制できることが分かった。

また、同量の硫酸ナトリウムが付着していても、即ち、実施例1と比較例2とを比較しても、四ホウ酸ナトリウムを用いて得られた実施例1のフラットパネルディスプレイ用ガラス基板の方が、傷発生個数が減少していることが分かる。これは、ホウ素がガラス基板に拡散することにより、ガラス基板自体の耐摩耗性が向上したためである。

更に、実施例1～3のフラットパネルディスプレイ用ガラス基板は、通常の水洗の後、ガラス基板の表面に形成された保護被膜が除去され、清浄な表面が現れたことを確認した。これに対し、比較例1～3のフラットパネルディスプレイ用ガラス基板では、通常の水洗を行ってもガラス基板の表面に形成された保護被膜が除去できず、残存していた。また、残存していた膜の成分を測定すると、硫酸カルシウムや硫酸ストロンチウムであった。

更にまた、実施例1～3のフラットパネルディスプレイ用ガラス基板は、ホウ素が拡散することにより、比較例1～5のフラットパネルディスプレイ用ガラス基板に比べてヘイズ変化率が低減し、耐摩耗性も向上していることが分かった。

【0093】

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、2006年7月7日出願の日本特許出願（特願2006 - 188036）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。

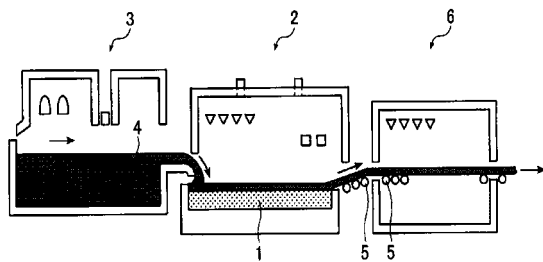
【産業上の利用可能性】

【0094】

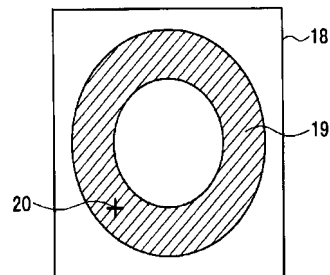
本発明によれば、良好な耐傷付き性を維持しつつ、A g コロイド発色を防止することができるフラットパネルディスプレイ用ガラス基板の製造方法および該製造方法により得られるフラットパネルディスプレイ用ガラス基板を提供することができる。

また、本発明によれば、PDPのみならず、FED、SEDなどにおいても、良好な耐傷付き性を維持しつつ、A g コロイド発色を防止することができるため有用である。

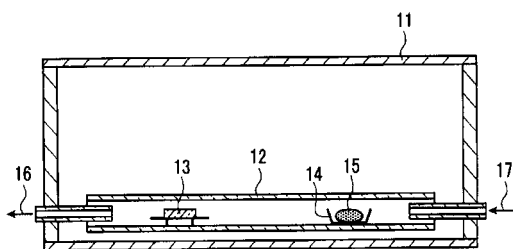
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 3 C 3/087 (2006.01) C 0 3 C 3/087
H 0 1 J 17/16 (2012.01) H 0 1 J 17/16

(72)発明者 東 誠二
東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内
(72)発明者 秋山 良司
東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内

審査官 吉田 直裕

(56)参考文献 特表平09-501647(JP,A)
特開平02-120256(JP,A)
特開昭59-152245(JP,A)
特開2005-055669(JP,A)
特開2001-348246(JP,A)
特開2001-294441(JP,A)
特公昭44-011795(JP,B1)
国際公開第2002/051767(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
C03C 17/22-17/27
C03B 18/14
C03C 3/078-3/097
H01J 9/24
H01J 17/16
JSTPlus(JDreamII)