

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008年5月15日 (15.05.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/056527 A1

- (51) 国際特許分類:
C03C 3/087 (2006.01) C03C 3/085 (2006.01)
C03B 18/20 (2006.01) H01J 11/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/070475
- (22) 国際出願日: 2007年10月19日 (19.10.2007)
- (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 2006-305637
2006年11月10日 (10.11.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 永井 研輔 (NAGAI, Kensuke) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 中島 哲也 (NAKASHIMA, Tetsuya) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 前田 敬 (MAEDA, Kei) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 秋山 良司 (AKIYAMA, Ryoji) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 近藤 晃
- (54) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町17番地 S I A 神田スクエア4階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: GLASS SUBSTRATE FOR FLAT PANEL DISPLAY, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND DISPLAY PANEL EMPLOYING THE SAME

(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およびその製造方法、ならびにそれを用いたディスプレイパネル

(57) Abstract: A glass substrate for flat panel displays which is inhibited from yellowing when a silver electrode is formed on a surface of the glass substrate. The glass substrate for flat panel displays is one formed by the float process, and is characterized by having a composition comprising the following, in terms of oxide amount in mass%. SiO₂ 50-72% Al₂O₃ 0.5-15% MgO+CaO+SrO+BaO 4-30% Na₂O 0-10%, excluding 0% K₂O 1-21% Li₂O 0-1% Na₂O+K₂O+Li₂O 6-25% ZrO₂ 0-10% Fe₂O₃ 0.0725-0.15% The glass substrate is further characterized in that the average Fe²⁺ content in that surface layer of the glass substrate which extends from the top to a depth of 10 μm is 0.0725% or lower in terms of Fe₂O₃ amount.

(57) 要約: ガラス基板表面に銀電極を形成した場合に生じる黄変が抑制されたフラットパネルディスプレイ用ガラス基板を提供する。フロート法により成形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、前記ガラス基板の組成が、酸化物基準の質量百分率表示で、SiO₂ 50~72% Al₂O₃ 0.5~15% MgO+CaO+SrO+BaO 4~30% Na₂O 0%超10%以下 K₂O 1~21% Li₂O 0~1% Na₂O+K₂O+Li₂O 6~25% ZrO₂ 0~10% Fe₂O₃ 0.0725~0.15% であり、前記ガラス基板のトップ面から深さ10μmまでの表層における平均Fe²⁺含有量がFe₂O₃換算で0.0725%以下であることを特徴とするフラットパネルディスプレイ用ガラス基板。

WO 2008/056527 A1

明 細 書

フラットパネルディスプレイ用ガラス基板およびその製造方法、ならびにそれを用いたディスプレイパネル

技術分野

[0001] 本発明は、フラットパネルディスプレイ用ガラス基板、より具体的には、プラズマディスプレイパネル(以下、PDPと略す)のように、ディスプレイ用ガラス基板表面に銀電極が形成されるフラットパネルディスプレイ用ガラス基板およびその製造方法、ならびにそれを用いたディスプレイパネルに関する。

背景技術

[0002] 近年の電子部品の発達に伴い、PDP、液晶表示パネル、エレクトロルミネッセンスパネル、蛍光表示パネル、エレクトロクロミック表示パネル、発光ダイオード表示パネル、ガス放電式表示パネル等、多くの種類のフラットパネルディスプレイが開発されている。その中でも、PDPは薄型かつ大型の平板型カラーディスプレイとして注目を集めている。PDPにおいては、表示面として使用される前面基板と背面基板の間に多くのセルを有し、そのセル中でプラズマ放電させることにより画像が形成される。このセルは、隔壁で区画形成されており、画像を形成する各画素での表示状態を制御するため、各画素単位に電極が形成されている。

PDPは前面ガラス板と背面ガラス板とで構成され、前面ガラス板と背面ガラス板は封止材でシールされている。パネルの前部には前面ガラス板、透明電極、バス電極、透明誘電体及び保護膜があり、背面部には背面ガラス板、アドレス電極、白色誘電体、蛍光体、隔壁がある。紫外線は蛍光体の作用により可視光となるのが一般的である。

[0003] このPDPの前面ガラス板には、プラズマを放電させるための電極が形成され、電極として細い線状の銀電極が多くの場合使われている。このように銀電極が使われている結果、電極を焼成形成するときに前面ガラス板が黄色に変色するという、いわゆる黄変の問題がある。すなわち、PDPの前面ガラス板が黄色に変色するため、光の3原色のバランスが損なわれるという問題が発生している。また、その可視光透過率も

下がるという問題も併せ持っている。この黄変は、銀イオン(Ag^+)がガラス中に存在する Fe^{2+} や Sn^{2+} 等による還元作用で Ag^0 となるコロイド凝縮反応によって生じると考えられている。

[0004] 上記した前面ガラス板の黄変の解決策として、例えば金属電極が形成される面が研磨されることによって表面に形成された還元性の異質層が除去されてなることを特徴とするフラットパネルディスプレイ基板(例えば、特許文献1参照)、 Fe_2O_3 の量が2000ppm(0.2%)未満であり、金属電極が銀からなることを特徴とするプラズマディスプレイ装置(例えば、特許文献2参照)、ガラス基板の Sn^{2+} の量が許容値を超える場合、フロート窯内の還元力を弱めるように制御する画像表示装置用のガラス基板の製造方法(例えば、特許文献3参照)が知られている。

しかしながら、特許文献1に記載の方法ではその効果は認められるが、生産したガラス板を研磨しなければならず、その研磨コストは膨大なものである。また、特許文献2および特許文献3に記載の方法は、必ずしも黄変に対して効果があるわけではない。

[0005] 特許文献1:特開平10-255669号公報
特許文献2:特開平10-334813号公報
特許文献3:特開2004-189591号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 上記したように、PDPを始めとするフラットパネルディスプレイ基板において、基板表面に銀電極を形成した場合、銀電極の周辺のガラスで黄変が発生する問題がある。この対策として、幾つかの技術が公知であるが、産業界の要望にはまだ十分には応えていないものである。

したがって、本発明は、たとえガラス基板表面の研磨などを行わなくとも、ガラス基板表面に銀電極を形成した場合に生じる黄変が抑制されたフラットパネルディスプレイ用ガラス基板およびその製造方法、ならびにそれを用いたディスプレイパネル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

[0007] 上記の目的を達成するため、本発明者らは、ガラス基板に含まれる Fe^{2+} イオンの量と、ガラス基板の黄変と、の関係について鋭意検討した結果、ガラス基板における Fe^{2+} イオン含有量は必ずしも一様ではなくガラス基板の部位によって異なること(ガラス基板のトップ面からの深さによって異なること)、およびガラス基板の特定の部位における Fe^{2+} イオン含有量が銀電極を形成した際に生じる黄変に影響することを見出した。

本発明は、上記した本発明者らによる新たな知見に基づいてなされたものである。すなわち、本発明は、フロート法により成形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、

前記ガラス基板の組成が、酸化物基準の質量百分率表示で実質的に、

SiO_2	50～72%
Al_2O_3	0.5～15%
$\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$	4～30%
Na_2O	0%超10%以下
K_2O	1～21%
Li_2O	0～1%
$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$	6～25%
ZrO_2	0～10%
Fe_2O_3	0.0725～0.15%であり、

前記ガラス基板のトップ面から深さ10 μm までの表層における平均 Fe^{2+} 含有量が Fe_2O_3 換算で0.0725%以下であることを特徴とす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。

[0008] また、本発明は、上記した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って、フロートバス雰囲気の水素濃度を3体積%以下とすることを特徴と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を提供する。

[0009] また、本発明は、上記したフラットパネルディスプレイ用ガラス基板をフロート法により製造する方法であって、フロートバス内のガラス滞在時間を15分以下とすることを特徴と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を提供する。

[0010] また、本発明は、上記した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って、フロートバス雰囲気の水素濃度を3体積%以下とし、フロートバス内のガラス滞在時間を15分以下とすることを特徴と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を提供する。

[0011] また、本発明は、上記したフラットパネルディスプレイ用ガラス基板を用いたディスプレイパネルを提供する。

発明の効果

[0012] 本発明のフラットパネルディスプレイ用ガラス基板では、ガラス基板表面に銀電極を形成した場合に生じる黄変がディスプレイ基板としての使用上問題がないレベルまで抑制され、黄変によって生じる光の3原色のバランスが損なわれる問題や、可視光透過率が低下する問題が解消されている。

本発明のフラットパネルディスプレイ用ガラス基板は、フラットパネルディスプレイ用ガラス基板としての性能、特に熱膨張係数 $75 \times 10^{-7} \sim 90 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 、及び歪点 560°C 以上を確保し、板ガラスとしての成形性を確保するために好ましい。

本発明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は、新たな手順を追加することなく、フロートバス雰囲気の水素濃度を3体積%以下とすること、および／またはフロートバス内のガラス滞在時間を15分以下とすることにより、製造されるガラス基板のトップ面から深さ $10 \mu\text{m}$ の表層、より具体的には、銀電極が形成される側のガラス基板表面から深さ $10 \mu\text{m}$ の表層における平均 Fe^{2+} 含有量を Fe_2O_3 換算で0.0725%以下とすることができる。そのため、通常のフラットパネルディスプレイ用ガラス基板の製造工程に、研磨等の新たな手順を追加する必要がなく、ガラス生産性、エネルギー効率および歩留まりに優れている。

発明を実施するための最良の形態

[0013] 以下、本発明についてさらに説明する。

本発明のフラットパネルディスプレイ用ガラス基板をフラットパネルディスプレイ基板として使用する場合、通常、ガラス基板のトップ面に銀電極が形成される。トップ面とは、フロート法によりガラス基板を成形する際に、ガラス基板(実際には、熔融ガラスリボン)の熔融スズと接する面(ボトム面)に対して反対側の面を指す。フロート成形の

際に熔融スズと接するボトム面に銀電極を形成した場合、黄変が強く発生するため、好ましくない。

このようなフラットパネルディスプレイの具体例としては、PDP等が挙げられる。

[0014] 本発明のフラットパネルディスプレイ用ガラス基板は、その組成が酸化物基準の質量百分率表示で実質的に、

SiO_2	50~72%
Al_2O_3	0.5~15%
$\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$	4~30%
Na_2O	0%超10%以下
K_2O	1~21%
Li_2O	0~1%
$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$	6~25%
ZrO_2	0~10%
Fe_2O_3	0.0725~0.15%

である。

フラットパネルディスプレイ用ガラス基板の組成が上記であることにより、フラットパネルディスプレイ用ガラス基板としての性能、特に熱膨張係数 $75 \times 10^{-7} \sim 90 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 、及び歪点 560°C 以上を確保し、板ガラスとしての成形性を確保することができる。

[0015] 上記した組成において、限定の理由は以下の通りである。なお、以下において、「%」は特に断りのない限り、質量百分率(質量%)を意味する。

[0016] SiO_2 はガラス骨格を形成する成分であり、その含有量が50%未満だとガラス基板の耐熱性が悪化する。他方、72%超だとガラスの高温粘度が増加して、ガラス基板製造時の各工程の温度を下げるできない。また、ガラス基板の熱膨張係数が低下する。

SiO_2 の含有量は、52~65%であることがより好ましく、さらに好ましくは52~62%、最も好ましくは55~62%である。

[0017] Al_2O_3 はガラス転移点を上げ、ガラス基板の耐熱性を向上させる効果があるが、その含有量が0.5%未満だとこの効果が少ない。他方、15%超だと、ガラス基板の高

温粘度が増加し、ガラス基板製造時の各工程の温度を下げるできない。

Al_2O_3 の含有量は、1～15%であることがより好ましく、さらに好ましくは5～15%、最も好ましくは5～12%である。

[0018] MgO は、ガラス溶解時の粘性を下げ、溶解を促進する作用があるので、含有させうる。しかし、その含有量が15%超だと熱膨張係数が大きくなりすぎる傾向があり、またガラスが失透しやすくなる。

[0019] CaO は、ガラスの転移点の向上と、熱膨張係数の増大、およびガラスの高温粘度を下げる効果があるため、含有させうる。しかし、その含有量が12%超では熱膨張係数が大きくなりすぎる傾向があり、またガラスが失透しやすくなる。

[0020] SrO は、 CaO と同様にガラスの転移点の向上と、熱膨張係数の増大、およびガラスの高温粘度を下げる効果があるので、含有させうる。しかし、その含有量が18%超では熱膨張係数が大きくなりすぎる傾向があり、またガラスが失透しやすくなる。

[0021] BaO は、ガラスの転移点の向上と、熱膨張係数の増大する効果があるので、含有させうる。しかし、その含有量が18%超では熱膨張係数が大きくなりすぎる傾向があり、またガラスが失透しやすくなる。

[0022] MgO 、 CaO 、 SrO および BaO の含量が4%未満だとガラスの高温粘度が上昇しすぎる。他方30%超では熱膨張係数が大きくなりすぎる。

MgO 、 CaO 、 SrO および BaO の含量は10～27%であることがより好ましく、さらに好ましくは10～25%、最も好ましくは17～25%である。

[0023] Na_2O 、 K_2O および Li_2O はガラスの熱膨張係数を大きくするため、少なくとも一種は必須である。これらの含量が6%未満だとガラスの熱膨張率が小さくなりすぎる。他方25%超だとガラスの耐熱性が低下する。

Na_2O 、 K_2O および Li_2O の含量は6～22%であることがより好ましく、さらに好ましくは6～20%、最も好ましくは7～14%である。

この中で、 K_2O はガラスの熱膨張係数を大きくするため、1%以上含まれる。一方これらの成分を過度に添加するとガラスの耐熱性低下の傾向が大きい。かかる観点から、 Na_2O は0%超10%以下、 K_2O は1～21% Li_2O は0～1%とする。

[0024] ZrO_2 は、ガラスの耐熱性および化学耐久性向上のため、含有させうる。しかし、そ

の含有量が10%超だとガラスが失透しやすくなる。ZrO₂の含有量は、好ましくは、0～8%である。

[0025] 本発明のフラットパネルディスプレイ用ガラス基板は、組成が上記を満たすことに加えて、トップ面、すなわち、銀電極が形成される側(したがって、銀電極が形成される前の状態)のガラス基板表面(以下、「銀電極が形成される面」という。)から深さ10 μmまでの表層における平均Fe²⁺含有量がFe₂O₃換算で0.0725%以下であることを特徴とする。

なお、トップ面、すなわち、銀電極が形成される面から深さ10 μmまでの表層における平均Fe²⁺含有量は、吸光光度法を用いて後述する実施例に記載の手順にしたがって測定することができる。

[0026] ガラス基板の黄変は、銀電極の形成時(焼成時)にガラス中に混入した銀イオン(Ag⁺)が、ガラス中に存在するFe²⁺やSn²⁺等による還元作用でAg⁰となるコロイド凝縮反応によって生じると考えられている。Fe²⁺によるコロイド凝縮反応を式(1)に示す。



特許文献2には、プラズマディスプレイ装置の前面ガラス基板に含まれるFe₂O₃量を2000ppm未満とすることで、ガラス基板に含まれるFe²⁺の量を少なくし、上記(1)の反応に関与するFe²⁺の量を減らすことにより、銀電極形成時にガラス基板表面に生じる褐色の発色を抑制すると記載されている。したがって、特許文献2に記載の発明では、原料から混入する不可避不純物を除いて、ガラス基板にはFe²⁺が含有されないことが好ましいことになる。

[0027] しかしながら、原料中にFe₂O₃を含めなかった場合、または原料中のFe₂O₃量が少な過ぎた場合、溶解槽でのガラスの溶解性が低下するため、ガラスの溶解に要する時間が増加し、ガラス基板の生産性が低下する。また、溶解槽内の温度をより高くする必要があるので、エネルギー効率が低下する、溶解槽の寿命が短くなるといった問題が生じる。また、ガラスの溶解性の低下により、ガラス融液の均質性が低下し、さらに、原料の未溶解物や泡などの欠点が残りがすくなり、製造されるガラス基板の品質が低下する。

一方、Fe₂O₃は着色剤としても用いられるものであるため、その含有量が0.15%超

だと、ガラスが色みを帯びるようになるため、フラットパネルディスプレイ用ガラス基板として使用する際に、色調調整用のフィルタが必要となる、ガラス原料中に他の着色剤を含有させて色調調整する必要がある、可視光透過率が低下するため輝度が下がる等の不都合が生じる。このため、ガラス基板には、酸化物基準の質量百分率で0.0725~0.15%の Fe_2O_3 を含む必要がある。 Fe_2O_3 の含有量は、好ましくは0.075~0.13%であり、より好ましくは0.08~0.12%である。

[0028] また、特許文献2では、ガラス基板中に Fe^{2+} が均一に分散しているという前提に基づいて、ガラス基板に含まれる Fe_2O_3 量を2000ppm(0.2%)未満と規定しているが、ガラス基板に含まれる Fe^{2+} の量は、ガラス基板の部位によって異なる。

ガラス基板を製造する場合、フロート法などの成形方法は、還元雰囲気を実施されるため、ガラス基板表層に含まれる Fe^{3+} は還元されて Fe^{2+} となる。この結果、ガラス基板表層では、 Fe_2O_3 に対する通常の比率よりもより多くの Fe^{2+} が存在する。よって、ガラス基板に含まれる Fe_2O_3 量が2000ppm(0.2%)未満であっても、ガラス基板表層には、銀電極の形成時(焼成時)に黄変を生じさせるのに十分な量の Fe^{2+} イオンが存在している場合があり、必ずしも意図した黄変抑制効果が得られるとは限らなかった。しかも、単に Fe_2O_3 量が2000ppm(0.2%)未満とするだけでは上記した溶解槽におけるガラスの溶解性が低下する問題やガラスに色みを帯びる問題が生じる。

[0029] 一方、本発明では、トップ面、すなわち、銀電極が形成される面から深さ10 μm までの表層における平均 Fe^{2+} 含有量を Fe_2O_3 換算で0.0725%以下とすることで、銀電極の形成時(焼成時)に上記式(1)の反応に関与する Fe^{2+} の量が十分低く抑えられている。このため、銀電極の形成時(焼成時)における黄変の発生を効果的に抑制することができる。

本発明において、トップ面、すなわち、銀電極が形成される面から深さ10 μm までの表層における平均 Fe^{2+} 含有量は Fe_2O_3 換算で0.07%以下であることが好ましく、0.06%以下であることがより好ましく、0.055%以下であることがさらに好ましい。

[0030] 本発明において、トップ面、すなわち、銀電極が形成される面から深さ10 μm までの表層における平均 Fe^{2+} 含有量は Fe_2O_3 換算で0.0725%以下であればよく、ガラス基板の他の部位における Fe^{2+} 含有量は特に限定されない。したがって、フラットパ

ネルディスプレイ基板として使用する際に、銀電極を形成しないガラス基板のボトム面側では Fe^{2+} 含有量が Fe_2O_3 換算で0.0725%超であってもよい。

なお、フラットパネルディスプレイ用ガラス基板の板厚は、ディスプレイの種類によっても異なるが、例えば、PDP用のガラス基板の場合、通常板厚は0.3～3.0mmであり、好ましくは0.5～2.9mmであり、より好ましくは0.7～1.9mmである。

[0031] 本発明において、トップ面、すなわち、銀電極が形成される面から深さ10 μm までの表層における平均Redox値($\text{FeO}/\text{全鉄}(\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3)$)は、70%以下であることが好ましく、68%以下であることがより好ましく、66%以下であることがさらに好ましく、62%以下であることが特に好ましい。

ここで、トップ面、すなわち、銀電極が形成される面から深さ10 μm までの表層における平均全鉄含有量および平均 Fe^{2+} 含有量は、吸光光度法を用いて後述する実施例に記載の手順にしたがって測定することができる。

[0032] 本発明のフラットパネルディスプレイ用ガラス基板の好適組成の第1実施形態は、酸化物基準の質量百分率表示で実質的に

SiO_2	52～65%
Al_2O_3	5～15%
MgO	0～4%
CaO	3～12%
SrO	6～9%
BaO	0～13%
$\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$	17～27%
$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O}$	6～14%
ZrO_2	0.2～6%
SO_3	0～0.6%
Fe_2O_3	0.0725～0.15%

である。

フラットパネルディスプレイ用ガラス基板の組成が上記であることにより、ソーダライムガラスと同様の熱膨張係数を有し、大型PDPの製造に適するよう、高いガラス転移

点を有し、フロート法成形に適したガラス基板となる。

[0033] 上記した好適組成の第一実施形態において、限定の理由は以下の通りである。

[0034] SiO_2 は、ガラスの骨格を形成する成分で、その含有量が52%未満では、ガラスの耐熱性が悪くなる。他方、65%超では熱膨張係数が低下する。好ましくは62%以下である。 SiO_2 は54~60%の範囲がより好ましい。

[0035] Al_2O_3 はガラス転移点を上げ、耐熱性を向上させる効果があり、その含有量が5%未満ではこの効果があらわれず、他方、15%超ではガラスの熱膨張係数が低くなりすぎる。好ましくは12%以下である。 Al_2O_3 は6~11%の範囲がより好ましい。

[0036] MgO は含有することによりガラスの転移点の向上と熱膨張係数の増大がはかれる。しかし、その含有量が、4%超では失透が生成しやすくなる。

[0037] CaO はガラスの転移点の向上と熱膨張係数の増大の作用がある。その含有量が3%未満ではガラスの熱膨張係数が小さくなりすぎる。他方、12%超では失透温度が高くなり過ぎるためガラス板への成形が困難になる。好ましくは5.5%以下である。特に、失透温度がフロート法の成形温度より高くなるため、フロート法による成形が困難になる。

[0038] SrO は CaO と同様にガラスの転移点の向上と熱膨張係数の増大の作用がある。その含有量が6%未満ではガラスの熱膨張係数が小さくなりすぎる。他方、9%超では失透温度が高くなり過ぎるためガラス板への成形が困難になる。特に、失透温度がフロート法の成形温度より高くなるため、フロート法による成形が困難になる。

[0039] BaO は MgO と同様に、含有することによりガラスの転移点の向上と熱膨張係数の増大がはかれる。しかし、その含有量が、13%超では失透が生成しやすくなる。

[0040] MgO 、 CaO 、 SrO および BaO の含量が17%未満ではガラスの耐熱性が低下し、熱膨張係数が小さくなりすぎる。他方、27%超では失透温度が高くなりすぎる。これらの含量は18~25%の範囲がより好ましい。

[0041] Li_2O 、 Na_2O および K_2O は、ガラスの熱膨張係数を大きくするために少なくとも一種は必須である。これらの含量が6%未満ではガラスの熱膨張係数が小さすぎる。好ましくは7%以上である。他方、含量が14%超ではガラスの耐熱性が低下する。これらの含量は8~13%の範囲がより好ましい。

[0042] このなかで K_2O はガラスの熱膨張係数を大きくするため、4%以上含まれることが好ましい。一方、これらの成分は過度に添加するとガラスの耐熱性低下の傾向が大きい。かかる観点から、 Na_2O は0%超6%以下、 K_2O は4~12%、 Li_2O は0~1%の範囲とすることがより好ましい。 Na_2O は3~6%であることがより好ましい。

[0043] ZrO_2 はガラスの耐熱性及び化学的耐久性の向上のために使用する。0.2%未満では添加の効果がなく、好ましくは0.5%以上添加する。一方で、その含有量が6%超ではガラスの失透温度が高くなりすぎる。

[0044] SO_3 含有化合物は清澄剤として用いることができる。但し、製造後の基板用ガラスにおける残存量が SO_3 換算で0.6%超となるような量をガラス原料に投入した場合、製造時にガラスが再沸するなどしてガラス中に気泡が残存する。残存量は SO_3 換算で0.001~0.6%であることが好ましく、より好ましくは0.01~0.6%である。

なお、 SO_3 含有化合物を清澄剤として使用する場合、 SO_3 源のガラス原料への投入量は、原料100%に対して SO_3 換算で0.1~5%であることが好ましい。

[0045] Fe_2O_3 は溶解槽でのガラスの溶解性を高める成分であり、0.0725~0.15%含有させる。その含有量が0.0725%未満だと、溶解槽におけるガラスの溶解性が低下して、上記した問題が生じる。

一方、 Fe_2O_3 は着色剤としても用いられるものであるため、その含有量が0.15%超だと、ガラスが色みを帯びるようになり、フラットパネルディスプレイ用ガラス基板として使用する際に、色調調整用のフィルタが必要となる、ガラス原料中に他の着色剤を含有させて色調調整する必要がある、可視光透過率が低下するため輝度が下がる等の不都合が生じる。

Fe_2O_3 の含有量は0.075~0.13%であることがより好ましく、0.08~0.12%であることがさらに好ましい。

[0046] 本発明のフラットパネルディスプレイ用ガラス基板の好適組成の第一実施形態において、より望ましいガラス組成の一例は、酸化物基準の質量百分率表示で実質的に以下の通りである。

SiO_2	54~60%
Al_2O_3	6~11%

MgO	0~4%
CaO	3~5.5%
SrO	6~9%
BaO	0~13%
MgO+CaO+SrO+BaO	18~25%
Na ₂ O	0%超6%以下
Li ₂ O	0~1%
K ₂ O	4~12%
Na ₂ O+K ₂ O+Li ₂ O	8~13%
ZrO ₂	0.5~6%
SO ₃	0~0.6%
Fe ₂ O ₃	0.075~0.13%

[0047] 本発明のフラットパネルディスプレイ用ガラス基板の好適組成の第二実施形態は、
酸化物基準の質量百分率表示で実質的に

SiO ₂	52~62%
Al ₂ O ₃	5~15%
MgO	0%超9%以下
CaO	3~12%
SrO	9~18%
BaO	0~13%
MgO+CaO+SrO+BaO	25~30%
Na ₂ O+K ₂ O+Li ₂ O	6~14%
ZrO ₂	0~6%
SO ₃	0~1%
Fe ₂ O ₃	0.0725~0.15%

である。

フラットパネルディスプレイ用ガラス基板の組成が上記であることにより、フラットパネルディスプレイ基板用ガラス、特にPDP基板用ガラスとしての特性及び品質を確保し

つつ、高温粘度を下げるができる。

[0048] 上記した好適組成の第二実施形態において、限定の理由は以下の通りである。

[0049] SiO_2 : ガラスの骨格を形成する成分であり、その含有量が52%未満だと基板用ガラスの耐熱性が悪化する、ガラスの高温粘度が増加して、基板用ガラス製造時の各工程の温度を下げるができない。他方、62%超だと基板用ガラスの熱膨張係数が低下する。 SiO_2 の含有量は、53~61%であることがより好ましく、さらに好ましくは54~60%であり、最も好ましくは55~59%である。

[0050] Al_2O_3 : ガラス転移点を上げ、基板用ガラスの耐熱性を向上させる効果があるが、その含有量が5%未満だとこの効果が少ない。他方、15%超だと、基板用ガラスの高温粘度が増加し、基板用ガラス製造時の各工程の温度を下げるができない。

Al_2O_3 の含有量は、6~13%であることがより好ましい。さらに好ましくは6~11%であり、最も好ましくは6~9%である。

[0051] MgO : ガラス溶解時の粘性を下げ、溶解を促進する作用があるので含有される。しかしその含有量が9%超だとガラスの熱膨張係数が大きくなりすぎる傾向があり、またガラスが失透しやすくなる。好ましくは5%以下である。

MgO の含有量は、1~5%であることがより好ましい。さらに好ましくは2~5%であり、最も好ましくは2~4%である。

[0052] CaO : ガラスの転移点の向上と熱膨張係数の増大、およびガラスの高温粘度を下げる効果がある。その含有量が3%未満だとガラスの熱膨張係数が小さくなりすぎる。他方、12%以上だと熱膨張係数が大きくなりすぎる。

CaO の含有量は、3~10%であることがより好ましい。さらに好ましくは3~8%であり、最も好ましくは3~6%である。

[0053] SrO : CaO と同様にガラスの転移点の向上と熱膨張係数の増大、およびガラスの高温粘度を下げる効果がある。その含有量が9%未満だとガラス転移点が低くなりすぎる。他方、18%超だとガラスの熱膨張係数が大きくなりすぎる。

SrO の含有量は、10~17%であることがより好ましい。さらに好ましくは10~16%であり、最も好ましくは10~15%である。

[0054] BaO : ガラスの転移点の向上と熱膨張係数の増大、およびガラスの高温粘度を下

げる効果があるので含有させうる。しかしその含有量が13%超だとガラスの熱膨張係数が大きくなりすぎる。

BaOの含有量は、1.5~6%であることがより好ましい。

[0055] MgO、CaO、SrOおよびBaOの含量が25%未満ではガラスの高温粘度が上昇しすぎる。他方30%超では熱膨張係数が大きくなりすぎる。

MgO、CaO、SrOおよびBaOの含量は25~29%であることが好ましい。より好ましくは25~28%、さらに好ましくは25~27%である。

[0056] Li_2O 、 Na_2O および K_2O : ガラスの熱膨張係数を大きくするためには少なくとも一種は必須である。これらの含量が6%未満ではガラスの熱膨張係数が小さくなりすぎる。他方含量が14%超ではガラスの耐熱性が低下する。

Li_2O 、 Na_2O 、および K_2O の含量は、6~12%であることがより好ましい。さらに好ましくは6~10%であり、最も好ましくは6~8%である。

[0057] これらの中で K_2O はガラスの熱膨張係数を大きくするため、1%以上含まれることが好ましい。一方、これらの成分を過度に添加するとガラスの耐熱性低下の傾向が大きい。かかる観点から、 Li_2O は0~1%、 Na_2O は0~7%、 K_2O は1~6%の範囲とすることが好ましく、 Li_2O は0~1%、 Na_2O は0~6%、 K_2O は1~5%の範囲とするのがより好ましい。

[0058] ZrO_2 : ガラスの耐熱性及び化学耐久性の向上のために使用する。その含有量が6%以上ではガラスが失透しやすくなる。好ましくは0~2%である。

[0059] SO_3 : 通常清澄剤として用いられるものであり、一部が製造後の基板用ガラス中に残存する。しかし、製造後の基板用ガラスにおける残存量が SO_3 換算で0.6%超となるような量をガラス原料に投入した場合、製造時にガラスが再沸するなどしてガラス中に気泡が残存する。残存量は SO_3 換算で0.001~0.6%であることが好ましく、より好ましくは0.01~0.6%である。

なお、 SO_3 を清澄剤として使用する場合、 SO_3 源のガラス原料への投入量は、原料100%に対して SO_3 換算で0.1~5%であることが好ましい。

[0060] Fe_2O_3 は溶解槽でのガラスの溶解性を高める成分であり、0.0725~0.15%含有させる。その含有量が0.0725%未満だと、溶解槽におけるガラスの溶解性が低下し

て、上記した問題が生じる。

一方、 Fe_2O_3 は着色剤としても用いられるものであるため、その含有量が0.15%超だと、ガラスが色みを帯びるようになり、フラットパネルディスプレイ用ガラス基板として使用する際に、色調調整用のフィルタが必要となる、ガラス原料中に他の着色剤を含有させて色調調整する必要がある、可視光透過率が低下するため輝度が下がる等の不都合が生じる。

Fe_2O_3 の含有量は0.075~0.13%であることがより好ましく、0.08~0.12%であることがさらに好ましい。

[0061] 本発明のフラットパネルディスプレイ用ガラス基板の好適組成の第二実施形態において、より望ましいガラス組成の一例は、酸化物基準の質量百分率表示で実質的に以下の通りである。

SiO_2	55~59%
Al_2O_3	6~9%
MgO	2~5%
CaO	3~6%
SrO	10~15%
BaO	1.5~6%
$\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$	25~27%
$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$	6~10%
ZrO_2	0~2%
SO_3	0.01~0.6%
Fe_2O_3	0.075~0.13%

[0062] 本発明のフラットパネルディスプレイ用ガラス基板は、製造時の溶解性、清澄性、成形性を改善するため、上記成分以外に、 Sb_2O_3 、 P_2O_5 、F、Cl、 NO_2 、 As_2O_3 を含量で2%以下含有してもよい。

また、ガラスの化学的耐久性の向上のため、 La_2O_3 、 TiO_2 、 SnO_2 、 ZnO 、 Y_2O_3 を含量で5%以下含有してもよい。

さらに、 CoO 、 NiO 、 Nd_2O_3 、 Cu_2O 、 CuO 、 MoO_3 、 V_2O_3 、 Cr_2O_3 等の着色剤を添

加してガラスの色調を調整できる。この着色剤の含有量は含量で1%以下が好ましい。

[0063] さらに、製造時の溶解性を向上するために B_2O_3 を含有してもよい。ただし、含有量が過剰だと熱膨張係数が低下するので1.5%未満とすることが好ましい。

[0064] 本発明のフラットパネルディスプレイ用ガラス基板は、後述する実施例に記載の方法で求めた色差 b^* 値(560°C×1時間焼成)が7以下であることが好ましく、6以下であることが好ましく、5以下であることがさらに好ましい。

[0065] 本発明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では、従来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と同様に、フロート法によるガラス製造時に実施される各工程、すなわち、溶解工程、清澄工程、フロート成形工程および徐冷工程を実施する。ここで、フロート成形工程以外は従来と同様である。すなわち、溶解工程では基板ガラスの各成分の原料を目標成分になるように調整し、これを溶解槽に連続的に投入した後、加熱してガラスを溶解する。上記したように、本発明のフラットパネルディスプレイ用ガラス基板は、溶解槽でのガラスの溶解性を向上させる成分(Fe_2O_3)を含んでいるため、溶解工程におけるガラスの溶解性に優れている。

次に、清澄工程では、清澄剤が添加されたガラス融液を所定の温度で所定時間保持することにより、ガラス融液中に存在している気泡を浮上させて除去する。清澄剤としては、 SO_3 が通常用いられるが、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 、F、Cl、 NO_2 等を用いてもよい。

次に、フロート成形工程では、フロート法により所定の厚さのガラスリボンに成形する。ここで、本発明では、フロート成形工程において、以下の手順のうち、少なくとも一方を実施する。

(手順1):フロートバス雰囲気の水素濃度を3体積%以下とする。

(手順2):フロートバス内のガラス滞在時間を15分以下とする。

[0066] 従来、熔融スズの酸化を防止するため、フロートバス内は水素(通常4~10体積%)と窒素(通常90~96体積%)の混合ガスで満たされて還元雰囲気となっている。

フロート法で成形されたガラス基板をフラットパネルディスプレイ基板として使用する場合、通常ガラスリボンのフロートバス内で熔融スズと接しなかった側の表面、すなわち上側表面、に銀電極が形成される。

フロートバス内を通過するガラスリボンの上側表面は、還元雰囲気には曝されるため、ガラスリボンの表層に含まれる Fe^{3+} が還元されて Fe^{2+} となる。この結果、該ガラスリボンから製造されるガラス基板の表層では、 Fe_2O_3 に対する通常の比率よりもより多くの Fe^{2+} が存在する。

[0067] 本発明では、上記手順1、すなわち、フロートバス雰囲気の水素濃度を3体積%以下とすることにより、フロートバス内をガラスリボンが通過する際にガラスリボン表層に含まれる Fe^{3+} が還元されて Fe^{2+} となるのを抑制する。これにより、該ガラスリボンから製造されるガラス基板のトップ面、すなわち、銀電極が形成される面から深さ $10\mu\text{m}$ までの表層における平均 Fe^{2+} 含有量を低減することができる。

上記したように、フロートバス雰囲気は、通常水素と窒素の混合ガスであるので、上記手順1を実施する場合、フロートバス雰囲気の窒素濃度を97体積%以上とすることが好ましい。但し、フロートバス雰囲気にHe、Ar等の不活性ガスを供給することにより、フロートバス雰囲気の水素濃度を3体積%以下としてもよい。

[0068] 特許文献3には、ガラス基板の Sn^{2+} の量が許容値を超える場合、フロート窯内の水素濃度を低下させることで、フロート窯内の還元力を弱めるように制御することで、ガラス基板での黄変の発生を抑制する画像表示装置用のガラス基板の製造方法が記載されている。しかし、この方法は、フロートバス内に存在する熔融スズ(Sn)由来のスズイオン(Sn^{2+})がフロートガラス表面に還元層を形成することが原因で、ガラス基板に黄変が発生するという前提に基づくものであり、ガラス基板の表層に存在する Fe^{2+} イオンによる影響については全く記載されていない。

本発明者らは、ガラス基板における黄変発生の原因である、 Ag^+ イオンのコロイド凝縮反応に関与することが従来知られるイオン(Fe^{2+} 、 Sn^{2+} 、 S^{4+} 等)と、ガラス基板の黄変との関係について鋭意検討した結果、フロートバス内に存在する熔融スズ(Sn)由来のスズイオン(Sn^{2+})よりも、ガラス基板の表層に存在する Fe^{2+} イオンのほうが、ガラス基板の黄変への影響が大きいことを見出した。

[0069] なお、特許文献3では、ガラス基板の黄変への影響が Fe^{2+} イオンよりも小さいスズイオン(Sn^{2+})の量に基づいて、フロート窯内の還元力を弱めるように制御するため、ガラス基板の黄変を抑制する作用が不十分となり、得られたガラス基板表面を除去する

手順が必要となる。このため、得られたガラス基板をフッ酸溶液や水酸化ナトリウム水溶液などのエッチング液に浸漬することでガラス基板表面をエッチングしたり、ガラス基板表面をバフ研磨法やサンドブラスト法により研磨することが必要となる。

一方、上記手順1では、フロートバス雰囲気の水素濃度を3体積%以下とすることにより、ガラス基板の黄変への影響がスズイオン(Sn^{2+})よりも大きい Fe^{2+} イオンの量を、トップ面、すなわち、銀電極が形成される面から深さ10 μm までの表層において、低減することができるため、ガラス基板の黄変を効果的に抑制することができ、得られたガラス基板表面を除去する手順が必要でない。

[0070] 上記手順1において、フロートバス内の水素濃度は2.5体積%以下であることがより好ましく、より好ましくは2体積%以下であり、1.5体積%以下がさらに好ましい。但し、熔融スズの酸化防止のため、フロートバス内を還元雰囲気に保つ必要があることから、フロートバス内の水素濃度は0.1体積%以上であることが好ましく、0.5体積%以上がより好ましく、特に好ましくは1体積%以上である。

[0071] また、本発明では、上記手順2、すなわち、フロートバス内のガラス(ガラスリボン)滞在時間を15分以下とすることにより、フロートバス内をガラスリボンが通過する際にガラスリボン表層に含まれる Fe^{3+} が還元されて Fe^{2+} となるのを抑制する。これにより、該ガラスリボンから製造されるガラス基板のトップ面、すなわち、銀電極が形成される面から深さ10 μm までの表層における平均 Fe^{2+} 含有量を低減することができる。

[0072] 上記手順2において、フロートバス内のガラス滞在時間は、13分以下とすることがより好ましく、11分以下とすることがさらに好ましく、9分以下とすることが特に好ましい。但し、フロートバス内のガラス滞在時間が不十分であると、所望の板厚や、特性(例えば、コンパクション、平坦度等)を有するガラスリボンに成形することが困難である。このため、フロートバス内のガラス滞在時間は5分以上とすることがより好ましい。

[0073] 上記手順1, 手順2のいずれを実施する場合においても、フロートバス内を通過するガラスリボンの温度は、フロートバス上流側の高温域において930~1300°Cであることが好ましく、該高温域に後続し、ガラスリボンを所定の板厚、板幅に成形する成形域においては、800~930°Cであることが好ましい。

[0074] フロートバス内をガラスリボンが通過する際に、ガラスリボン表層に含まれる Fe^{3+} が

還元されて Fe^{2+} となるのを抑制するという点では、上記の手順1, 手順2を両方実施することが好ましい。

[0075] フロートバスから引き出されたガラスリボン、徐冷工程において、所要時間20分以内で室温付近まで徐冷した後、所望の大きさに切断することにより本発明のフラットパネルディスプレイ用ガラス基板が得られる。

[0076] 本発明のフラットパネルディスプレイ用ガラス基板は、フラットパネルディスプレイの中でも、ガラス基板表面に銀電極が形成されるものとして好適であり、特にPDP用のガラス基板、特にPDPの前面ガラス板として好適である。

本発明は、上記したフラットパネルディスプレイ用ガラス基板を用いたPDPも提供する。

本発明のPDPにおいて、前面ガラス以外の構成は特に限定されず、PDPの構成として公知のものから適宜選択することができる。

実施例

[0077] 以下、実施例により本発明を詳述するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

表1に例1～4のガラス組成を示す。

各成分の原料を目標組成になるように調整したものを溶解槽に投入して、1400～1700°Cの温度で所定時間熔融し、次いでガラス融液をフロート法により所定の厚さのガラスリボンに成形した。ここで、フロートバス雰囲気の水素濃度およびフロートバス内のガラス滞在時間は表1に示した通りである。また、フロートバス内を通過するガラスリボンの温度は高温域で930～1300°C、成形域で800～930°Cであった。徐冷後、ガラスリボン両面を洗浄した。こうして得られたガラスについて、トップ面から深さ10 μm までの表層における平均全鉄含有量、平均 Fe^{2+} 含有量および平均Redox値を、吸光光度法を用いて以下の手順で測定した。結果を表1に示す。なお、表1中、例1, 2は実施例、例3, 4は比較例である。

<表層における平均 Fe^{2+} 含有量の測定法>

ガラス表面をフッ化水素酸と塩酸の混酸によりエッチングする。エッチング液のうち、一定量をプラスチック容器に分取し、速やかに2, 2'-ジピリジル溶液および酢酸

アンモニウム緩衝液を添加して Fe^{2+} のみを発色させる。発色液はイオン交換水で一定量とする。次に、エッチング液の一定量を別のプラスチック容器に分取し、ヒドロキシルアミン塩酸溶液、2, 2'-ジピリジル溶液および酢酸アンモニウム緩衝液を添加し全鉄を Fe^{2+} に還元して発色させる。発色液はイオン交換水で一定量とする。

Fe^{3+} の標準液をヒドロキシルアミン塩酸溶液、2, 2'-ジピリジル溶液および酢酸アンモニウム緩衝液を用いて同様に発色させる。この標準発色液の522nmでの吸光度を測定し検量線を作製する。試料発色液の吸光度を測定し検量線より濃度を計算する。この測定濃度とガラスのエッチング量よりガラス表面の Fe^{2+} 含有量、全Fe含有量を計算する。

<b*値の測定>

上記で得られたガラス表面に銀ペーストを塗布し、200°C/時間で昇温し、560°Cで、1時間又は10時間焼成した後、60°C/時間で室温まで降温した際の可視光透過率を測定した。銀電極下面及びその周辺の黄色着色は、この値からC光源のL*a*b*系色座標の色差b*値をJIS-Z8729の方法で求め、表1に示した。

[0078] [表1]

表 1

	例1	例2	例3	例4
SiO ₂ (wt%)	58.4	58.42	58.49	58.46
Al ₂ O ₃ (wt%)	6.75	6.75	6.91	6.70
MgO (wt%)	1.84	1.83	1.85	1.85
CaO (wt%)	4.85	4.82	4.83	4.83
SrO (wt%)	6.93	6.94	6.91	6.91
BaO (wt%)	8.01	8.03	8.01	8.03
Na ₂ O (wt%)	3.99	4.00	4.00	4.00
K ₂ O (wt%)	6.27	6.28	6.28	6.28
ZrO ₂ (wt%)	2.74	2.74	2.74	2.74
Fe ₂ O ₃ (wt%)	0.088	0.109	0.107	0.106
ガラスリボンの板厚 (mm)	1.8	2.8	1.8	2.8
フロートバス内のガラス滞在時間 (分)	8	12	8	12
水素濃度 (%)	1	1	10	10
ガラスリボン温度 (高温域、°C)	930~1300	930~1300	930~1300	930~1300
ガラスリボン温度 (成形域、°C)	800~930	800~930	800~930	800~930
b* (560°C × 1時間焼成)	3.6	6.5	8.3	9.2
b* (560°C × 10時間焼成)	10	17.6	24.9	35.6
平均全Fe量 (wt%)	0.0867	0.1063	0.0970	0.1006
平均Fe ²⁺ 量 (wt%)	0.053	0.0722	0.0874	0.0928
平均Redox値 (%)	61	68	90	92

産業上の利用可能性

[0079] 本発明のフラットパネルディスプレイ用ガラス基板は、フラットパネルディスプレイの中でも、ガラス基板表面に銀電極が形成されるものとして好適であり、PDP用のガラス基板、特にPDPの前面ガラス板として産業上有用である。

なお、2006年11月10日に出願された日本特許出願2006-305637号の明細書、特許請求の範囲、及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

- [1] フロート法により成形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、前記ガラス基板の組成が、酸化物基準の質量百分率表示で実質的に、

SiO_2	50～72%
Al_2O_3	0.5～15%
$\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$	4～30%
Na_2O	0%超10%以下
K_2O	1～21%
Li_2O	0～1%
$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$	6～25%
ZrO_2	0～10%
Fe_2O_3	0.0725～0.15%であり、

前記ガラス基板のトップ面から深さ10 μm までの表層における平均 Fe^{2+} 含有量が Fe_2O_3 換算で0.0725%以下であることを特徴とするフラットパネルディスプレイ用ガラス基板。

- [2] 請求項1に記載の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って、フロートバス雰囲気の水素濃度を3体積%以下とすることを特徴と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。
- [3] 請求項1に記載の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って、フロートバス内のガラス滞在時間を15分以下とすることを特徴と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。
- [4] 請求項1に記載の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って、フロートバス雰囲気の水素濃度を3体積%以下とし、フロートバス内のガラス滞在時間を15分以下とする、ことを特徴と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。
- [5] 請求項1に記載のフラットパネルディスプレイ用ガラス基板を用いたディスプレイパネル。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/070475

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C03C3/087(2006.01)i, C03B18/20(2006.01)i, C03C3/085(2006.01)i, H01J11/02(2006.01)i																				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																				
B. FIELDS SEARCHED																				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C03C3/087, C03B18/20, C03C3/085, H01J11/02																				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched																				
<table border="0"> <tr> <td>Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1922-1996</td> <td>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</td> <td>1996-2007</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1971-2007</td> <td>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1994-2007</td> </tr> </table>			Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007										
Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007																	
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007																	
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.																		
Y	JP 2006-252828 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 21 September, 2006 (21.09.06), Claim 4; table 1, examples 1 to 8 (Family: none)	1-5																		
Y	JP 10-152339 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 09 June, 1998 (09.06.98), Claim 1; Par. Nos. [0001], [0037]; table 1, Sample No.3; table 2, Sample Nos.11 to 16 & US 5925583 A Claim 1, column 1, lines 4 to 12; column 6, lines 55 to 59; table 1, Sample Nos.3, 11 to 16 & GB 2317611 A	1-5																		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.																				
<table border="0"> <tr> <td>* Special categories of cited documents:</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td></td> <td>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td></td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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)</td> <td></td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td></td> <td>"&" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> <td></td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents:			"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date		"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	"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)		"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	"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		"&" document member of the same patent family	"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
* Special categories of cited documents:																				
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention																		
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date		"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																		
"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)		"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																		
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		"&" document member of the same patent family																		
"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 11 December, 2007 (11.12.07)	Date of mailing of the international search report 18 December, 2007 (18.12.07)																			
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer																			
Facsimile No.	Telephone No.																			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/070475

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2005/080278 A2 (Saint-Gobain Glass France), 01 September, 2005 (01.09.05), Page 1, lines 5 to 32; page 2, lines 4 to 12; page 6, line 19 to page 7, line 8; page 8, table, Ex.2 & JP 2007-523038 A Par. Nos. [0001] to [0004], [0007], [0033], [0038], example 2 & EP 1718571 A & FR 2866644 A	1-5

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C03C3/087(2006.01)i, C03B18/20(2006.01)i, C03C3/085(2006.01)i, H01J11/02(2006.01)i</p>												
<p>B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C03C3/087, C03B18/20, C03C3/085, H01J11/02</p>												
<p>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</p> <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>1971-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2007年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2007年	日本国実用新案登録公報	1996-2007年	日本国登録実用新案公報	1994-2007年	
日本国実用新案公報	1922-1996年											
日本国公開実用新案公報	1971-2007年											
日本国実用新案登録公報	1996-2007年											
日本国登録実用新案公報	1994-2007年											
<p>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</p>												
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <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 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>J P 2 0 0 6 - 2 5 2 8 2 8 A（日本電気硝子株式会社）2006.09.21, 請求項4, 表1の実施例1-8（ファミリーなし）</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>J P 1 0 - 1 5 2 3 3 9 A（日本板硝子株式会社）1998.06.09, 請求項1, 段落【0001】、【0037】、表1のサンプルNo. 3, 表2のサンプルNo. 11-16 & US 5925583 A, Claim1, 第1欄第4-12行, 第6欄第55-59行, TABLE1のSample No. 3, 11-16 & GB 2317611 A</td> <td>1-5</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 請求の範囲の番号	Y	J P 2 0 0 6 - 2 5 2 8 2 8 A（日本電気硝子株式会社）2006.09.21, 請求項4, 表1の実施例1-8（ファミリーなし）	1-5	Y	J P 1 0 - 1 5 2 3 3 9 A（日本板硝子株式会社）1998.06.09, 請求項1, 段落【0001】、【0037】、表1のサンプルNo. 3, 表2のサンプルNo. 11-16 & US 5925583 A, Claim1, 第1欄第4-12行, 第6欄第55-59行, TABLE1のSample No. 3, 11-16 & GB 2317611 A	1-5
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 請求の範囲の番号										
Y	J P 2 0 0 6 - 2 5 2 8 2 8 A（日本電気硝子株式会社）2006.09.21, 請求項4, 表1の実施例1-8（ファミリーなし）	1-5										
Y	J P 1 0 - 1 5 2 3 3 9 A（日本板硝子株式会社）1998.06.09, 請求項1, 段落【0001】、【0037】、表1のサンプルNo. 3, 表2のサンプルNo. 11-16 & US 5925583 A, Claim1, 第1欄第4-12行, 第6欄第55-59行, TABLE1のSample No. 3, 11-16 & GB 2317611 A	1-5										
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列举されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。										
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「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</p> <p>「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）</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>		<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&」同一パテントファミリー文献</p>										
<p>国際調査を完了した日 11.12.2007</p>		<p>国際調査報告の発送日 18.12.2007</p>										
<p>国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<p>特許庁審査官（権限のある職員） 大橋 賢一 電話番号 03-3581-1101 内線 3465</p>										
		4T	3948									

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO 2005/080278 A2 (サンゴバン グラス フ ランス) 2005.09.01, 第1頁第5-32行, 第2頁第4- 12行, 第6頁第19行-第7頁第8行, 第8頁の表のEx. 2 & JP 2007-523038 A, 段落【0001】-【0004】, 【0007】、【0033】、【0038】の実施例2 & EP 1 718571 A & FR 2866644 A	1-5