

ALKALI-FREE GLASS SUBSTRATE

Publication number: JP2004189535
Publication date: 2004-07-08
Inventor: MIWA SHINKICHI
Applicant: NIPPON ELECTRIC GLASS CO
Classification:
- international: G02F1/1333; C03C3/091; C03C3/093; C03C3/11; C03C4/00; H01L51/50; H05B33/02; H05B33/14; G02F1/13; C03C3/076; C03C4/00; H01L51/50; H05B33/02; H05B33/14; (IPC1-7): C03C3/091; C03C3/093; C03C3/11; G02F1/1333; H05B33/02; H05B33/14
- European: C03C4/00U; C03C3/091; C03C3/093; C03C3/11
Application number: JP20020359046 20021211
Priority number(s): JP20020359046 20021211

Report a data error here

Abstract of JP2004189535

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an alkali-free glass substrate which has a high transmittance without increasing its cost while satisfactorily acquiring all the characteristics required by a liquid crystal display.

SOLUTION: The alkali-free glass substrate does not substantially contain an alkali metal oxide, contains, by mass, 0.01-0.3% $\text{SnO} < \text{SB} > 2 < / \text{SB} >$, 0-0.1% $\text{As} < \text{SB} > 2 < / \text{SB} > \text{O} < \text{SB} > 3 < / \text{SB} >$, and 0-1.0% $\text{Sb} < \text{SB} > 2 < / \text{SB} > \text{O} < \text{SB} > 3 < / \text{SB} >$, and has a Fe content in glass of 0.005-0.03 mass% in terms of $\text{Fe} < \text{SB} > 2 < / \text{SB} > \text{O} < \text{SB} > 3 < / \text{SB} >$.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO&NCIPI

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

[Title of the Invention]

ALKALI-FREE GLASS SUBSTRATE

[Abstract]

[Object]

An object of the present invention is to provide a high-transmittance alkali-free glass substrate that fulfills all the requirements made of a liquid crystal display (LCD) without increasing costs.

[Constitution]

The alkali-free glass substrate according to the present invention contains substantially no alkali metal oxide, and comprises, by weight, 0.01-0.3% SnO_2 , 0-0.1% As_2O_3 , and 0-1.0% Sb_2O_3 , and the Fe content of the glass, converted to Fe_2O_3 , is 0.005-0.03% by weight.

[Selected Figures]

None

[Claims]

1. An alkali-free glass substrate containing substantially no alkali metal oxide and comprising, by weight, 0.01-0.3% SnO_2 , 0-0.1% As_2O_3 , and 0-1.0% Sb_2O_3 , wherein the Fe content of the glass, converted into Fe_2O_3 , is 0.005-0.03% by weight.

2. The alkali-free glass substrate according to Claim 1, wherein the transmittance of said glass substrate is 50% or more for a wavelength of 300nm, and 89% or more for wavelengths of 400-800nm.

3. The alkali-free glass substrate according to Claim 1 or Claim 2, comprising, by weight, 55-70% SiO₂, 12-20% Al₂O₃, 5-15% B₂O₃, 0-5% MgO, 0-12% CaO, 0-10% SrO, 0-10% BaO, 0-5% ZnO, 0-5% ZrO₂, and 0-0.5% Cl.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Field of Application]

The present invention relates to an alkali-free glass substrate for use as a substrate in flat-panel displays such as liquid crystal displays, electroluminescent displays, field emission displays, and sensors, or as cover glass for a solid-state image sensor.

[0002]

[Prior Art]

Alkali-free glass substrates have been widely used in the past as substrates for flat-panel displays and sensors, and as cover glass for solid-state image sensors.

[0003]

A transparent conductive film, an insulating film, a semi-conductor film, and a metal film are deposited on the surface of a glass substrate of this type, and various types of circuits and patterns are formed thereon by photolithographic etching (photo etching). During these processes, the glass substrate is subjected to heat treatment at temperatures of several hundred degrees, as well as to treatment by various chemicals, including sulfuric acid,

hydrochloric acid, alkali solutions, hydrofluoric acid, and buffered hydrofluoric acid.

[0004]

The following characteristics are required of a glass substrate of this kind.

(1) It should contain essentially no alkali metal oxide, since alkali metal oxides contained in the glass can cause alkali ions in the semi-conductor materials that are deposited on the substrate as a film during heat treatment to diffuse, leading to deterioration in film characteristics.

(2) It should have sufficient chemical resistance to withstand the various acids and alkalis used during the photo-etching process without deteriorating.

(3) It should have a high strain point, so that the glass substrate does not exhibit heat contraction during film deposition and other stages of the TFT (thin film transistor) formation process. In concrete terms, it should have a strain point of 640° C or more. A glass substrate for use with a polycrystalline silicon TFT-type LCD requiring a working temperature of 600° C or more, for example, requires a strain point of 640 ° C or more.

[0005]

In addition, the following characteristics are also required.

(4) It should have excellent meltability, to prevent

defects occurring during the melting process that would make the glass unsuitable for use as a substrate.

(5) It should have a low heat expansion coefficient, to improve heat shock resistance and to reduce damage sustained during the heat treatment process.

[0006]

Furthermore, because transmittance is an extremely important consideration for glass substrates used in devices of this kind, the glass substrate should preferably have high transmittance from the ultraviolet range through to the visible range.

[0007]

In the case of an LCD, for example, which is a non-light emitting display with poor light utilization efficiency, the transmittance of the glass substrate should be as high as possible within the visible range. Further, the TFT (thin film resistor) elements are formed on the substrate after the deposition of the transparent conductive film, insulating film, semiconductor film, and metal film by the back-exposure method of photo etching, which involves irradiating ultraviolet rays with a wavelength of approximately 300nm from the back face of the glass substrate. For this reason, transmittance within the ultraviolet range also needs to be as high as possible.

[0008]

Organic electroluminescent displays, which display by illuminating red, green, and blue organic phosphors, have been

attracting considerable notice in recent years. In these displays, the luminous efficiency of the phosphors that emit green light is lower than that of the other phosphors. For this reason, glass used as a substrate in this kind of display needs to have high transmittance within the wavelength range corresponding to green light.

[0009]

[Patent Document 1]

Japanese Unexamined Patent Publication No. H7-202208

[Patent Document 2]

Japanese Unexamined Patent Publication No. 2001-261366

[0010]

[Problem to be Solved by the Invention]

Fe_2O_3 exists within the glass as Fe^{3+} and Fe^{2+} . Fe^{3+} in particular has its absorption peak at approximately 380nm, and reduces transmittance for the ultraviolet range and the low-wavelength end of the visible range. Low-cost, mass-produced glass generally contains large amounts of Fe_2O_3 , which is mixed in with the raw materials and also enters the batch during the manufacturing process. Because of this, it is accepted that if this kind of glass is used as a substrate in a display or sensor, low transmittance for the ultraviolet range and the low-wavelength end of the visible range will result in reduced performance.

[0011]

In order to eradicate Fe_2O_3 entirely from the glass, it

would be necessary to select high-purity raw materials, and to use specially designed manufacturing equipment to prevent any Fe_2O_3 from the batch preparation equipment becoming mixed in with the raw materials. This would increase manufacturing costs dramatically, and is therefore unrealistic.

[0012]

An object of the present invention is to provide a high-transmittance alkali-free glass substrate that fulfils all of the requirements (1) to (5) outlined above, without increasing production costs.

[0013]

[Means for Solving the Problem]

After various experiments, the inventors of the present invention found that the desired transmittance could be obtained by adding SnO_2 to the glass, and these findings have led them to propose the present invention.

[0014]

The alkali-free glass substrate according to the present invention is characterized in that it contains essentially no alkali metal oxide and comprises, by weight, 0.01-0.3% SnO_2 , 0-0.1% As_2O_3 , 0-1.0% Sb_2O_3 , and has an Fe content of 0.005-0.03% by weight, converted to Fe_2O_3 .

[0015]

[Operation]

Generally speaking, the ultraviolet rays used when forming a TFT on a glass substrate chiefly have wavelengths of

approximately 300nm. Because of this, it is important that the transmittance of the glass substrate for a wavelength of 300nm should be as high as possible, and at least 50% or more (preferably 60% or more). A transmittance of less than 50% is likely to mean that more time is required for carrying out back-exposure and forming the TFT, hindering productivity.

[0016]

Also, because an LCD is a non-light emitting display, any loss of light utilization efficiency should be kept as low as possible. For this reason, a glass substrate for use in an LCD should have transmittance that is as high as possible for the visible range. It is important that the transmittance of a glass substrate of this type should be 89% or more (and preferably 90% or more) for wavelengths of 400-800nm. Transmittance of less than 89% can adversely affect display performance.

[0017]

The As_2O_3 content of the glass in the alkali-free glass substrate according to the present invention is therefore limited to no more than 0.1%, and 0.01-0.3% of SnO_2 is added. This causes the Fe valence to change from 3 (Fe^{3+}) to 2 (Fe^{2+}), giving the glass substrate transmittance of 50% or more for wavelengths of 300nm and transmittance of 89% or more for wavelengths of 400-800nm.

[0018]

Adding 0.01-0.3% of SnO_2 to the glass is believed to cause

the following reaction to take place: $\text{Sn}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 2\text{Fe}^{2+}$. The valence of the Fe changes, so that the amount of Fe^{2+} increases while the amount of Fe^{3+} decreases, and transmittance for the ultraviolet range and the low-wavelength end of the visible range improves. An amount of SnO_2 less than 0.01% is not desirable, as in this case only a small amount of Fe changes valence, and transmittance for the ultraviolet range and the low wavelength end of the visible range decreases. An amount greater than 0.3%, on the other hand, is also undesirable, since this is liable to cause SnO_2 crystals to be deposited in the glass. A preferable range of SnO_2 content is 0.05-0.3%. Although several other substances besides Sn, such as Ce and Ti, also cause Fe valence to change in a similar way, these should not be used, as they have their absorption peaks in the ultraviolet range.

[0019]

As_2O_3 , which is widely used as a fining agent, also has its absorption peak in the ultraviolet range. It also acts to inhibit the valence change to Fe^{2+} brought about by the SnO_2 . For this reason, the amount of As_2O_3 contained in the glass is limited to no more than 0.1%. An amount of As_2O_3 greater than 0.1% is not desirable, as this reduces transmittance for the ultraviolet range. The As_2O_3 content should preferably be no more than 0.5%. Reducing the amount of As_2O_3 used as a fining agent in an alkali-free glass makes it more difficult to obtain bubble-free glass. However, since the SnO_2 added to

improve transmittance also acts as a fining agent, it is possible to obtain bubble-free glass by combining this with suitable amounts of Sb_2O_3 and Cl . Like As_2O_3 , however, Sb_2O_3 has its absorption peak in the ultraviolet range, so that the Sb_2O_3 content should be limited to no more than 1.0%.

[0020]

If the amount of Fe^{2+} in the glass increases too much as the result of adding SnO_2 there is a risk that transmittance for the high-wavelength end of the visible range might be reduced, since Fe^{2+} has an absorption peak of approximately 1080nm. This would make it impossible to maintain transmittance at 89% or more for wavelengths of 400-800nm. To prevent this, it is necessary to adjust the total amount of Fe contained in the glass, which must be kept within a range of 0.005-0.03%, converted to Fe_2O_3 . It is not desirable that the amount of Fe_2O_3 is over 0.03%, as this lowers transmittance at the high-wavelength end of the visible range. Attempting to reduce the Fe_2O_3 content any lower than 0.005%, however, is not advisable, as this makes costs unacceptably high. A preferable range of Fe_2O_3 content is 0.007-0.03%.

[0021]

The glass used in the present invention is an alkali-free glass. The reason for this is that if the glass contains alkali metal oxides (Na_2O , K_2O , Li_2O), not only does the alkali content of the glass adversely affect the characteristics of the various films and TFT elements formed on the glass

substrate, but there is also a risk that clouding will be produced by reactions between the alkaline constituents of the glass and the various films, leading to a reduction in the transmittance of the substrate.

[0022]

The precise composition of the glass substrate according to the present invention may be determined as suitable according to use, taking into consideration factors such as chemical resistance, thermal contraction, meltability, moldability, and thermal expansion coefficient. One example of a suitable composition would be an alkali glass comprising, as a percentage of the total weight: 55-70% SiO_2 , 12-20% Al_2O_3 , 5-15% B_2O_3 , 0-5% MgO , 0-12% CaO , 0-10% SrO , 0-10% BaO , 0-5% ZnO , 0-5% ZrO_2 , and 0-0.5% Cl .

[0023]

An explanation follows of the reasons for the ranges given for the composition of the glass above.

[0024]

SiO_2 acts as the network former of the glass, and has the effect of improving the acid resistance of the glass, increasing the strain point of the glass, and reducing the thermal contraction of the glass substrate. A glass substrate with high acid resistance and low thermal contraction can be obtained with an SiO_2 content of 55-70%. A preferable range is 57-67%. A higher SiO_2 content causes the high-temperature viscosity of the glass to increase, so that meltability

deteriorates and devitrified cristobalite is more likely to be deposited in the glass. Reducing the content any lower than this range tends to reduce the acid resistance and strain point of the glass.

[0025]

Al_2O_3 increases the strain point of the glass and helps to prevent deposits of devitrified cristobalite in the glass. A glass substrate with low liquid phase temperature can be obtained with an Al_2O_3 content of 12-20%. A preferable range is 13-18%. A higher Al_2O_3 content tends to adversely affect the buffered hydrofluoric acid resistance of the glass, and is also liable to increase the liquid phase temperature, making the glass more difficult to mold. An Al_2O_3 content of less than the suggested range tends to reduce the strain point of the glass.

[0026]

B_2O_3 acts as a flux, lowering the viscosity of the glass and improving meltability. These effects can be obtained with a B_2O_3 content of 5-15%. A preferable range is 7-14%. Greater amounts of B_2O_3 tend to lower the strain point of the glass and adversely affect acid resistance. Lower amounts of B_2O_3 , on the other hand, are ineffective as a flux, and tend to reduce the meltability of the glass.

[0027]

MgO reduces only the high-temperature viscosity of the glass without reducing the strain point, and improves the

meltability of the glass. The meltability of the glass can be improved by a MgO content of 5% or less. A preferable range is 0-3%. Larger amounts of MgO are liable to cause devitrified enstatite to be deposited in the glass. Buffered hydrofluoric acid resistance is also reduced, leading to erosion of the surface of the glass substrate during the photo-etching process and causing reactive substances to adhere to the surface of the glass, making clouding of the glass substrate more likely.

[0028]

CaO reduces only the high-temperature viscosity of the glass without lowering the strain point, and greatly improves the meltability of the glass. Meltability can be improved by a CaO content of 12% or lower. A preferable range is 3-10%. Larger amounts of CaO tend to adversely affect buffered hydrofluoric acid resistance.

[0029]

SrO improves the chemical resistance and devitrification resistance of the glass. This effect can be obtained with a SrO content of 10% or less. A preferable range is 0-7%. Larger amounts of SrO may increase the density and thermal expansion coefficient of the glass, and tend adversely affect meltability.

[0030]

BaO improves the chemical resistance and devitrification resistance of the glass in a similar way to SrO. This effect

can be obtained with a BaO content of 10% or less. A preferable range is 0-5%. Larger amounts BaO may increase the density and thermal expansion coefficient of the glass, and tend to have seriously adverse effects on meltability.

[0031]

ZnO improves the buffered hydrofluoric acid resistance of the glass. This effect can be obtained with a ZnO content of 3% or less. A preferable range is 0-2.5%. Larger amounts of ZnO, however, tend to lower the devitrification resistance and strain point of the glass.

[0032]

It should be noted that although the alkaline earth metal oxides MgO, CaO, SrO, and BaO are mixed and added to the batch to help improve the meltability and devitrification resistance of the glass, a large amount of these constituents tends to increase the density of the glass, making it difficult to obtain a lightweight glass substrate. Consequently, the total amount of these substances contained in the glass should be less than 11%.

[0033]

ZrO₂ improves the acid resistance of the glass. This effect can be obtained with a ZrO₂ content of 1% or less. A preferable range is 0-0.7%. With larger amounts of ZrO₂, devitrified zircon is liable to be deposited in the glass.

[0034]

Cl acts as a fining agent. Large amounts of Cl may

increase volatility from the glass melt and make striation more likely. However, the desired effect can be readily obtained with a Cl content of 0.5% or less. A preferable range is 0-0.4%.

[0035]

Next, an explanation follows of a method for manufacturing an alkali-free glass according to the present invention.

[0036]

First, the raw materials of the alkali-free glass are selected, taking into consideration the amount of Fe contained as an impurity. The batch is then prepared from these materials in line with the recommended range for each constituent given above. The prepared batch is then melted in a continuous melt furnace at a temperature of 1520-1680° C. The molten glass is then molded into sheet form using the slot down draw, overflow down draw, float, or roll out method or similar and slow-cooled to produce an alkali-free glass substrate.

[0037]

A detailed explanation of the present invention follows based on several examples.

[0038]

Tables 1-4 show examples of the present invention (samples 1-20), and Table 5 shows comparison examples (samples 21 and 22).

[0039]

[Table 1]

Example

Composition (%)

Total Fe_2O_3

Transmittance (%)

Density (g/cm²)

Thermal Expansion Coefficient

Strain Point

Liquid Phase Temperature

Acid Resistance

Buffered Hydrofluoric Acid Resistance

[0040]

[Table 2]

[As for Table 1]

[0041]

{Table 3}

{As for Table 1}

[0042]

{Table 4}

[As for Table 1]

[0043]

[Table 5]

[As for Table 1]

[0044]

Each of the samples shown in the tables was made as

follows.

[0045]

First, the batch of raw materials was prepared in line with the composition given in the tables. After melting for 24 hours at 1600° C in a platinum pot, the molten glass was poured out onto a carbon plate and molded into sheet form. This sheet of glass was then optically polished on both sides to make a large, thin glass substrate having a width of 300mm, a height of 300mm, and a thickness of 0.7mm.

[0046]

The characteristics of each of these samples were then evaluated. The results are given in the tables.

[0047]

As the tables make clear, samples 1 to 20 (which were examples of the present invention) had transmittance of 55% or more for a wavelength of 300nm, and transmittance of 90% or more for wavelengths of 400-800nm. The density was low (no more than 2.43g/cm²), allowing for a more lightweight substrate. The thermal expansion coefficient was $30-34 \times 10^{-7}/^{\circ} \text{C}$. The strain point was high (665° C or more), allowing a glass substrate exhibiting little thermal contraction to be obtained. Further, the temperature corresponding to 10^{2.5} poise was no greater than 1610° C, and the liquid phase temperature was no greater than 1120° C, so that these samples had excellent meltability and moldability. Acid resistance and BHF

resistance were also excellent.

[0048]

Transmittance for wavelengths of 300nm for samples 21 and 22 (which were the comparative examples), however, was low, at no more than 40%.

[0049]

Transmittance was measured by taking samples using a spectrophotometer for wavelengths of 300nm, 400nm, 600nm, and 800nm.

[0050]

Density was measured using the well-known Archimedes method.

[0051]

Thermal expansion coefficients were calculated by measuring the average thermal expansion coefficient between 30° C and 380° C using a dilatometer.

[0052]

The strain point was measured using the method outlined in ASTM C336-71. The lower this value, the smaller the thermal contraction of the glass. Log η at $10^{2.5}$ shows the temperature corresponding to the high-temperature viscosity of $10^{2.5}$ poise. The lower this temperature, the better the meltability of the glass.

[0053]

The liquid phase temperature was assessed as follows.

First, each sample was crushed into pieces of 300-500 μm in size and washed, then placed in a platinum pot and transferred to a temperature gradient furnace at 1000-1300° C. After 24 hours, the platinum pot was taken out from the temperature gradient furnace and the glass removed from the platinum pot. The samples obtained in this way were then examined through a polarizing microscope and the point of crystal deposition measured. This was taken to be the liquid phase temperature.

[0054]

HCl resistance was evaluated by immersing each sample for 3 hours in an aqueous solution kept at 80° C comprising 10% hydrochloric acid by weight and then examining the condition of the surface of the glass with the naked eye. Buffered hydrofluoric acid resistance was evaluated by immersing each sample for 30 minutes in a buffered hydrofluoric acid solution kept at 20° C comprising 30% ammonium fluoride and 6% hydrofluoric acid by weight and then examining the condition of the surface of the glass with the naked eye. Cases in which no alteration was discernable in the surface of the glass are shown with the symbol ○, and cases in which alteration was discernable are shown with the symbol X.

[0055]

[Effect of the Invention]

As described above, the alkali-free glass substrate according to the present invention has high transmittance

across the visible range, making it ideal for use as a substrate in a flat panel display or sensor, or as cover glass for a solid-state image sensor. Transmittance is also high in the ultraviolet range, making it particularly well suited for use as an alkali-free glass substrate in a TFT active matrix LCD display in which the TFT elements are formed using back-exposure.

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-189535

(P2004-189535A)

(43) 公開日 平成16年7月8日(2004.7.8)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C03C 3/091	C03C 3/091	2H090
C03C 3/093	C03C 3/093	3K007
C03C 3/11	C03C 3/11	4G062
G02F 1/1333	G02F 1/1333 500	
H05B 33/02	H05B 33/02	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 13 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2002-359046 (P2002-359046)	(71) 出願人	000232243
(22) 出願日	平成14年12月11日(2002.12.11)		日本電気硝子株式会社
			滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号
		(72) 発明者	三和 晋吉
			滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電気硝子株式会社内
		Fターム(参考)	2H090 JB02 JD01 JD09 JD18 LA04 3K007 AB03 AB17 AB18 CA01 DB03
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 無アルカリガラス基板

(57) 【要約】

【目的】液晶ディスプレイに求められる要求特性を全て満足し、しかも、コストを上げることなく、透過率の高い無アルカリガラス基板を提供することである。

【構成】本発明の無アルカリガラス基板は、実質的にアルカリ金属酸化物を含まず、質量%で、 SnO_2 0.01~0.3%、 As_2O_3 0~0.1%、 Sb_2O_3 0~1.0%であり、且つ、ガラス中のFeの含有量が、 Fe_2O_3 に換算して、質量%で0.005~0.03%であることを特徴とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

実質的にアルカリ金属酸化物を含まず、質量%で、 SnO_2 0.01~0.3%、 As_2O_3 0~0.1%、 Sb_2O_3 0~1.0%であり、且つ、ガラス中のFeの含有量が、 Fe_2O_3 に換算して、質量%で0.005~0.03%であることを特徴とする無アルカリガラス基板。

【請求項2】

ガラス基板の透過率が、波長300nmにおいて50%以上、波長400~800nmにおいて89%以上であることを特徴とする請求項1記載の無アルカリガラス基板。

【請求項3】

質量%で、 SiO_2 55~70%、 Al_2O_3 12~20%、 B_2O_3 5~15%、 MgO 0~5%、 CaO 0~12%、 SrO 0~10%、 BaO 0~10%、 ZnO 0~5%、 ZrO_2 0~5%、 Cl 0~0.5%からなることを特徴とする請求項1または2のいずれかに記載の無アルカリガラス基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、液晶ディスプレイ、エレクトロルミネッセンスディスプレイ、フィールドエミッションディスプレイ等のフラットパネルディスプレイやセンサー等の基板、固体撮像素子のカバーガラスに用いられる無アルカリガラス基板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来より、フラットパネルディスプレイやセンサー等の基板、固体撮像素子のカバーガラスとしては、矩形形状のガラス基板が広く使用されている。

【0003】

この種のガラス基板の表面には、透明導電膜、絶縁膜、半導体膜、金属膜等が成膜され、しかもフォトリソグラフィエッチング（フォトエッチング）によって種々の回路やパターンが形成される。これらの成膜、フォトエッチング工程において、ガラス基板は、数百度の熱処理を受けると共に、硫酸、塩酸、アルカリ溶液、フッ酸、パッファードフッ酸等の種々の薬品による処理を受ける。

【0004】

この種のガラス基板には、以下のような特性が要求される。

(1) ガラス中にアルカリ金属酸化物が含有されていると、熱処理時に成膜された半導体物質中にアルカリイオンが拡散し、膜特性の劣化を招くため、実質的にアルカリ金属酸化物を含有しないこと。

(2) フォトエッチング工程において使用される種々の酸、アルカリ等の薬品によって劣化しないような耐薬品性を有すること。

(3) 成膜等のTFT（薄膜トランジスタ）素子製造工程でガラス基板が熱収縮してパターンずれを起こさないように、高い歪点、具体的には、640℃以上の歪点を有すること。例えば多結晶シリコンTFT-LCDの場合、その工程温度が600℃以上であるため、このような用途のガラス基板には、歪点が640℃以上であることが要求される。

【0005】

また、これ以外にも、次のような特性が要求される。

(4) ガラス中に基板として好ましくない溶融欠陥が発生しないよう溶融性に優れていること。

(5) 耐熱衝撃性を向上させて、熱処理工程中での破損を低減させるために、熱膨張係数が小さいこと。

【0006】

更に、これらのデバイスではガラス基板の透過率はきわめて重要であり、紫外域から可視域において、高い透過率を有するガラス基板が望まれている。

【0007】

例えば、液晶ディスプレイの場合、非発光型ディスプレイであり、光の利用効率が悪いため、可視域におけるガラス基板の透過率は高い方がよい。また、TFT（薄膜トランジスタ）素子は、ガラス基板上に透明導電膜、絶縁膜、半導体膜、金属膜等を成膜した後、ガラス基板の裏面より波長300nm付近の紫外線を照射する背面露光法によるフォトリソグラフィによって形成される。そのため、紫外域におけるガラス基板の透過率も高い方がよい。

【0008】

また、近年、注目されている有機エレクトロルミネッセンスディスプレイの場合、赤、緑、青の有機蛍光体を発光させて表示を行うが、青色の光を発する蛍光体の発光効率が他の蛍光体に比べて低い。そのため、青色の光に対応する波長域におけるガラスの透過率は高い方がよい。

10

【0009】

【特許文献1】

特開平7-202208号公報

【特許文献2】

特開2001-261366号公報

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

Fe_2O_3 は、ガラス中で Fe^{3+} 又は Fe^{2+} の状態で存在し、特に、 Fe^{3+} は、380nm付近に吸収ピークを持ち、紫外域、短波長側の可視域における透過率を低下させる。一般に、安価で大量生産されるガラスは、ガラス原料や製造工程中から多量の Fe_2O_3 がガラス中に混入している。そのため、このようなガラスをディスプレイやセンサーの基板として用いると、紫外域、短波長側の可視域における透過率が低いため、ディスプレイやセンサーとしての性能の低下が懸念されている。

20

【0011】

ガラス中への Fe_2O_3 の混入を完全に排除するには、高純度ガラス原料を用い、且つ、原料調合設備等から原料へ Fe_2O_3 が混入しないような特別に設計された製造設備を使用する必要があり、製造コストが非常に高くなるため、現実的ではない。

【0012】

本発明の目的は、上記した要求特性項目(1)～(5)の全てを満足し、しかも、コストを上げることなく、透過率の高い無アルカリガラス基板を提供することである。

30

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、種々の実験を繰り返した結果、ガラス中に SnO_2 を添加することによって所望の透過率が得られることを見いだし本発明として提案するものである。

【0014】

即ち、本発明の無アルカリガラス基板は、実質的にアルカリ金属酸化物を含まず、質量%で、 SnO_2 0.01～0.3%、 As_2O_3 0～0.1%、 Sb_2O_3 0～1.0%であり、且つ、ガラス中のFeの含有量が、 Fe_2O_3 に換算して、質量%で0.005～0.03%であることを特徴とする。

40

【0015】

【作用】

一般に、ガラス基板上のTFTを作製する際に用いられる紫外線は、主として300nmを中心とした波長の紫外線が使用される。このため、波長300nmにおけるガラス基板の透過率は、できるだけ高い方が良く、少なくとも50%以上（好ましくは60%以上）であることが重要である。この透過率が50%未満であると背面露光を行ってTFTを形成する際に時間がかかり、生産性に支障をきたす虞がある。

【0016】

また、液晶ディスプレイは非発光型ディスプレイであるため、光の利用効率の損失は少な

50

いほうが良い。このため、液晶ディスプレイ用ガラス基板の可視域における透過率はできるだけ高い方が良く、波長400～800nmにおける透過率は89%以上（好ましくは90%以上）であることが重要である。この透過率が89%未満であるとディスプレイの性能が低下する虞がある。

【0017】

そこで、本発明の無アルカリガラス基板においては、ガラス中の As_2O_3 を0.1%以下に制限し、 SnO_2 を0.01～0.3%添加する。これによりFeの価数を3価(Fe^{3+})から2価(Fe^{2+})へ変化させて波長800nmにおける透過率を50%以上に保ち、且つ、波長400～800nmにおける透過率を89%以上にしている。

【0018】

ガラス中に SnO_2 を0.01～0.3%含有させると、 $Sn^{2+} + 2Fe^{3+} \rightarrow Sn^{4+} + 2Fe^{2+}$ の反応が起こり、Feの価数が変化して、 Fe^{2+} が増加し、 Fe^{3+} が減少すると考えられ、紫外域や短波長側の可視域の透過率が上昇する。 SnO_2 の含有量が0.01%より少ないと、価数変化するFeの量が少なくなり、紫外域や短波長側の可視域の透過率が低くなるため好ましくない。一方、0.3%より多いと SnO_2 の結晶が析出しやすくなるため好ましくない。 SnO_2 の好ましい範囲は0.05～0.3%である。尚、Snと同様にFeの価数変化を起こすものとして、CeやTi等が存在するが、これらは、紫外域に吸収を持つため、好ましくない。

【0019】

また、清澄剤として広く使用されている As_2O_3 は紫外域に吸収ピークを持つ。更に、 SnO_2 による Fe^{2+} への価数変化を阻害する働きがある。このため、 As_2O_3 の含有量は0.1%以下に制限される。 As_2O_3 の含有量が0.1%より多いと、紫外域の透過率が低下するため好ましくない。好ましくは0.05%以下である。尚、無アルカリガラスにおいて、清澄剤として用いられている As_2O_3 の含有量を減らすと、泡のないガラスを得ることは難しくなるが、透過率を高めるために添加している SnO_2 が清澄剤としても働くため、 Sb_2O_3 やClを適宜組み合わせることによって泡のないガラスを得ることができる。但し、 Sb_2O_3 も As_2O_3 と同様に紫外域に吸収ピークを持つため、その含有量は1.0%以下に抑えるべきである。

【0020】

また、 SnO_2 の添加によって、 Fe^{2+} が増加しすぎると、 Fe^{2+} は1080nm付近に吸収ピークを持つため、長波長側の可視透過率が低下し、波長400～800nmにおける透過率を89%以上に保つことができなくなる虞がある。これを防止するには、全Fe量を調整する必要がある。Fe₂O₃に換算して0.005～0.03%の範囲内に入るようにすることが重要である。Fe₂O₃の含有量が0.03%より多くなると、長波長側の可視透過率が低下するため好ましくない。一方、0.005%より少なくしようとすると、コストが高くなりすぎるため好ましくない。Fe₂O₃の好ましい範囲は、0.007～0.03%である。

【0021】

本発明において使用するガラスは無アルカリガラスである。その理由は、ガラス中にアルカリ金属酸化物(Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O)を含有すると、ガラス中のアルカリ成分が、ガラス基板上に形成された各種の膜やTFT素子の特性を劣化させるばかりか、アルカリ成分と各種の膜が反応することによって白濁し、基板の透過率を低下させる虞があるからである。

【0022】

また、本発明のガラス基板の具体的な組成は、耐薬品性、熱収縮性、熔融性、成形性、熱膨張係数等を考慮して、用途に応じて適宜決定すればよい。好適な組成例として、質量百分率で、 SiO_2 55～70%、 Al_2O_3 12～20%、 B_2O_3 5～15%、 MgO 0～5%、 CaO 0～12%、 SnO 0～10%、 BaO 0～10%、 ZnO 0～5%、 ZrO_2 0～5%、Cl 0～0.5%の無アルカリガラスがあげられる。

【0023】

このようにガラス組成を限定した理由は、次のとおりである。

【0024】

SiO_2 は、ガラスのネットワークフォーマーとなる成分であり、ガラスの耐酸性を向上させたり、ガラスの歪点を上昇させてガラス基板の熱収縮を小さくする効果がある。含有量が55～70%であれば、耐酸性が高く、熱収縮の小さいガラス基板を得ることができる。好ましい範囲は、57～67%である。尚、 SiO_2 の含有量が多くなると、ガラスの高温粘度が高くなり、熔融性が悪化すると共にクリストパライトの失透ブツが析出しやすくなる傾向にある。また、含有量が少なくなると、ガラスの耐酸性や歪点が低下する傾向にある。

10

【0025】

Al_2O_3 は、ガラスの歪点を上昇させたり、クリストパライトの失透ブツの析出を抑える成分である。含有量が12～20%であれば、液相温度が低いガラス基板を得ることができる。好ましい範囲は、13～18%である。尚、 Al_2O_3 の含有量が多くなると、ガラスの耐パッフャードフュ酸性が悪化したり、液相温度が上昇して成形しにくくなる傾向にある。また、含有量が少なくなると、ガラスの歪点が低下する傾向にある。

【0026】

B_2O_3 は、融剤として作用し、ガラスの粘性を下げ、熔融性を改善する成分である。含有量が5～15%であれば、上記効果を得ることができる。好ましい範囲は、7～14%である。尚、 B_2O_3 の含有量が多くなると、ガラスの歪点が低下したり、耐酸性が悪化する傾向にある。また、含有量が少なくなると、融剤として十分に作用せず熔融性が低下する傾向にある。

20

【0027】

MgO は、ガラスの歪点を低下させずに高温粘性のみを低下させて、ガラスの熔融性を改善する成分である。含有量が5%以下であれば、ガラスの熔融性を改善することができる。好ましい範囲は、0～3%である。尚、 MgO の含有量が多くなると、エンステタイトの失透ブツが析出しやすくなる。また、耐パッフャードフュ酸性が低下し、フォトエッチング工程において、ガラス基板表面が侵食されて、反応性生物がガラス基板表面に付着し、ガラス基板が白濁し易くなる。

【0028】

CaO は、ガラスの歪点を低下させずに高温粘性のみを低下させて、ガラスの熔融性を著しく改善する成分である。含有量が12%以下であれば、ガラスの熔融性を改善することができる。好ましい範囲は、3～10%である。尚、 CaO の含有量が多くなると、耐パッフャードフュ酸性が悪化する傾向にある。

30

【0029】

SrO は、ガラスの耐薬品性と耐失透性を向上させる成分である。含有量が10%以下であれば、上記効果を得ることができる。好ましい範囲は0～7%である。尚、 SrO の含有量が多くなると、ガラスの密度や熱膨張係数が大きくなったり、熔融性が悪化する傾向にある。

【0030】

BaO は、 SrO と同様にガラスの耐薬品性と耐失透性を向上させる成分である。含有量が10%以下であれば、上記効果を得ることができる。好ましい範囲は0～5%である。尚、 BaO の含有量が多くなると、ガラスの密度や熱膨張係数が大きくなったり、熔融性が著しく悪化する傾向にある。

40

【0031】

ZnO は、ガラスの耐パッフャードフュ酸性や熔融性を改善する成分である。含有量が3%以下であれば、上記効果を得ることができる。好ましい範囲は、0～2.5%である。尚、 ZnO の含有量が多くなると、ガラスの耐失透性や歪点が低下する傾向にある。

【0032】

尚、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO のアルカリ土類金属酸化物は、混合して含有させる

50

ことで、ガラスの溶融性と耐失透性を向上させることができるが、これら成分の含量が多くなると、ガラスの密度が上昇する傾向にあり、ガラス基板の軽量化が困難となるため、含量で11%未満にすることが望ましい。

【0033】

$\Sigma \text{R}_2\text{O}$ は、ガラスの耐酸性を改善する成分である。含有量が1%以下であれば、ガラスの耐酸性を向上させることができる。好ましい範囲は、0～0.7%である。尚、 $\Sigma \text{R}_2\text{O}$ の含有量が多くなると、ジルコンの失透ブツが析出する傾向にある。

【0034】

Clは、ガラスの清澄剤として働く成分である。含有量が多くなると、ガラス融液からの揮発が多くなり、脈理が発生しやすくなるが、含有量が0.5%以下であれば、問題なく上記効果が得られる。好ましい範囲は、0～0.4%である。

10

【0035】

次に、本発明の無アルカリガラス基板を製造する方法を説明する。

【0036】

まず、不純物として含まれるFeの量を考慮しながら、無アルカリガラスの原料を選択し、その原料を用いて上記のガラス組成範囲となるように調合する。続いて、調合した原料を連続溶融炉で1520～1680℃の温度で溶融する。その後、溶融ガラスをスロットダウンドロー法、オーバーフローダウンドロー法、フロート法、ロールアウト法等の方法で板状に成形し徐冷することで無アルカリガラス基板を得ることができる。

20

【0037】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明する。

【0038】

表1～4は、本発明の実施例（試料N○. 1～20）を、表5は、比較例（試料N○. 21、22）をそれぞれ示している。

【0039】

【表1】

		実 施 例				
		1	2	3	4	5
組成 (質量%)						
SiO ₂		63.0	63.0	63.0	63.0	63.0
Al ₂ O ₃		16.0	16.0	16.0	16.0	16.0
B ₂ O ₃		11.0	11.0	11.0	11.0	10.0
MgO		—	—	—	—	—
CaO		7.0	7.0	7.0	7.0	8.0
SrO		1.5	1.5	1.5	1.5	1.0
BaO		0.5	0.5	0.5	0.5	1.0
ZnO		—	—	—	—	—
ZrO ₂		—	—	—	—	—
SnO ₂		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
As ₂ O ₃		—	—	—	—	—
Sb ₂ O ₃		0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
Cl		—	—	—	—	—
全Fe ₂ O ₃		0.008	0.010	0.012	0.015	0.020
透過率 (%)	300nm	74	71	69	66	60
	400nm	92	91	91	91	90
	600nm	92	91	91	91	90
	800nm	92	92	92	92	91
密度 (g/cm ³)		2.38	2.38	2.38	2.38	2.40
熱膨張係数[30-380℃] (×10 ⁻⁷ /℃)		32	32	32	32	33
歪点 (℃)		675	675	675	675	676
log η at 10 ^{2.5} (℃)		1610	1610	1610	1610	1595
液相温度 (℃)		1095	1095	1095	1095	1105
耐酸性		○	○	○	○	○
耐バッファードフッ酸性		○	○	○	○	○

【0040】

【表2】

		実 施 例				
		6	7	8	9	10
組成 (質量%)						
SiO ₂		63.0	63.0	63.0	63.0	64.0
Al ₂ O ₃		16.0	16.0	16.0	16.0	16.0
B ₂ O ₃		10.0	12.0	12.0	12.0	11.0
MgO		—	—	—	—	—
CaO		8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
SrO		1.0	—	—	—	0.5
BaO		1.0	—	—	—	0.1
ZnO		—	—	—	—	—
ZrO ₂		—	—	—	—	—
SnO ₂		0.1	0.2	0.05	0.15	0.2
As ₂ O ₃		—	—	—	—	—
Sb ₂ O ₃		0.9	0.8	0.9	0.75	—
Cl		—	—	0.05	0.1	0.2
全Fe ₂ O ₃		0.025	0.015	0.015	0.020	0.020
透過率 (%)	300nm	55	72	61	63	67
	400nm	90	91	91	91	91
	600nm	91	92	91	91	92
	800nm	91	92	92	92	92
密度 (g/cm ³)		2.40	2.35	2.35	2.35	2.37
熱膨張係数 [30-380℃] (×10 ⁻⁷ /℃)		33	31	31	31	32
歪点 (℃)		676	670	668	671	670
log η at 10 ^{2.5} (℃)		1595	1590	1590	1595	1600
液相温度 (℃)		1105	1080	1080	1080	1110
耐酸性		○	○	○	○	○
耐バッファードフッ酸性		○	○	○	○	○

【0041】

【表3】

		実 施 例				
		1 1	1 2	1 3	1 4	1 5
組成 (質量%)						
SiO ₂		61.0	62.0	63.0	62.0	62.0
Al ₂ O ₃		16.0	15.0	16.0	16.0	16.0
B ₂ O ₃		12.0	9.4	12.0	11.0	11.0
MgO		—	0.5	—	—	1.3
CaO		7.0	7.0	7.0	8.0	8.0
SrO		1.9	4.0	1.0	0.5	1.0
BaO		1.0	0.05	0.3	1.5	0.5
ZnO		0.5	0.5	—	0.5	—
ZrO ₂		—	0.4	—	0.15	—
SnO ₂		0.1	0.25	0.15	0.15	0.1
As ₂ O ₃		—	0.1	—	—	—
Sb ₂ O ₃		0.5	0.7	0.5	—	0.1
Cl		—	0.1	0.05	0.2	—
全 Fe ₂ O ₃		0.015	0.015	0.015	0.010	0.010
透過率 (%)	300nm	65	72	70	74	70
	400nm	91	91	91	92	91
	600nm	92	92	92	92	92
	800nm	92	92	92	92	92
密度 (g/cm ³)		2.40	2.44	2.35	2.40	2.39
熱膨張係数[30-380℃] (×10 ⁻⁷ /℃)		34	33	31	33	34
歪点 (℃)		665	671	668	669	673
log η at 10 ^{2.5} (℃)		1555	1560	1605	1565	1560
液相温度 (℃)		1105	1055	1090	1085	1120
耐酸性		○	○	○	○	○
耐バッファードフッ酸性		○	○	○	○	○

【0042】

【表4】

		実 施 例				
		16	17	18	19	20
組成 (質量%)						
SiO ₂		63.0	59.5	62.0	61.1	64.0
Al ₂ O ₃		16.0	18.0	17.0	17.5	15.5
B ₂ O ₃		9.5	10.5	10.0	9.5	9.0
MgO		—	—	0.3	—	0.7
CaO		9.0	8.0	8.5	5.5	6.5
SrO		1.0	—	0.5	3.5	2.0
BaO		0.5	3.0	1.5	0.5	—
ZnO		0.5	0.5	—	1.0	1.0
ZrO ₂		—	0.2	—	0.3	0.5
SnO ₂		0.15	0.15	0.15	0.1	0.1
As ₂ O ₃		—	—	—	—	—
Sb ₂ O ₃		0.25	0.15	—	0.9	0.4
Cl		0.1	—	0.05	0.1	0.3
全Fe ₂ O ₃		0.010	0.010	0.01	0.015	0.015
透過率 (%)	300nm	72	71	71	66	65
	400nm	91	91	91	91	91
	600nm	92	92	92	91	91
	800nm	92	92	92	92	92
密度 (g/cm ³)		2.42	2.43	2.40	2.43	2.41
熱膨張係数[30-380℃] (×10 ⁻⁷ /℃)		34	34	33	31	30
歪点 (℃)		677	680	682	686	685
log η at 10 ^{2.5} (℃)		1585	1520	1585	1560	1605
液相温度 (℃)		1095	1115	1100	1115	1045
耐酸性		○	○	○	○	○
耐バッファードフッ酸性		○	○	○	○	○

【0043】

【表5】

		比較例	
		2 1	2 2
組成 (質量%)			
SiO ₂		62.0	58.5
Al ₂ O ₃		16.0	15.0
B ₂ O ₃		11.0	10.0
MgO		4.0	1.0
CaO		4.0	5.0
SrO		1.0	6.0
BaO		—	1.4
ZnO		—	—
ZrO ₂		—	1.5
SnO ₂		—	0.05
As ₂ O ₃		—	1.0
Sb ₂ O ₃		2.0	0.5
Cl		—	0.05
全Fe ₂ O ₃		0.020	0.030
透過率 (%)	300nm	40	39
	400nm	90	89
	600nm	90	89
	800nm	91	90
密度 (g/cm ³)		2.38	2.49
熱膨張係数[30-380℃] (×10 ⁻⁷ /℃)		30	37
歪点 (℃)		675	670
log η at 10 ^{2.5} (℃)		1570	1460
液相温度 (℃)		1090	1230
耐酸性		○	○
耐バッファードフッ酸性		×	○

【0044】

表中の各試料は、次のようにして作製した。

【0045】

まず表の組成となるようにガラス原料を調合し、白金ポットで1600℃で24時間溶融した後、カーボン板上に流し出し、板状に成形した。次いでこれらの板状ガラスの両面を光学研磨することによって、縦寸法が300mm、横寸法が300mm、厚みが0.7mmの大型で薄肉のガラス基板を作製した。

【0046】

このようにして作製した各試料について、各種の特性を評価した。結果を表に示す。

【0047】

表から明らかなように、実施例である試料No. 1~20はいずれも波長300nmにおける透過率が55%以上と高く、波長400~800nmにおける透過率も90%以上と

高かった。密度は $2.489/\text{cm}^3$ 以下と低く、基板の軽量化を図ることができた。熱膨張係数は $30 \sim 34 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ であった。歪点は 665°C 以上と高いため、熱収縮の小さいガラス基板が得られる。また、 $10^{2.5}$ ポイズに相当する温度は 1610°C 以下、液相温度は、 1120°C 以下であるため、溶融性、成形性にも優れていた。更に、耐酸性、耐 BHF にも優れていた。

【0048】

一方、比較例である試料 No. 21 及び 22 は、波長 300nm における透過率が 40% 以下と低かった。

【0049】

透過率については、分光光度計にて波長 300nm 、 400nm 、 600nm 、 800nm における試料の透過率を測定した。 10

【0050】

密度については、周知のアルキメデス法によって測定した。

【0051】

熱膨張係数は、ディラトメーターを用いて、 $30 \sim 380^\circ\text{C}$ における平均熱膨張係数を測定したものである。

【0052】

歪点は、ASTM C386-71 の方法に基づいて測定し、この値が高いほど、ガラスの熱収縮は小さくなる。 10^9dyn/cm^2 は、高温粘度である $10^{2.5}$ ポイズの粘度に相当する温度を示すものであり、この温度が低いほど、溶融性に優れていることになる。 20

【0053】

液相温度については、以下の要領で行った。まず、各試料をそれぞれ $300 \sim 500\mu\text{m}$ の大きさに粉砕、洗浄し、これを白金製のボートに入れて $1000 \sim 1300^\circ\text{C}$ の温度勾配炉に移して 24 時間保持し、温度勾配炉より白金製のボートを取り出した。その後、白金製のボートからガラスを取り出した。このようにして得られたサンプルを偏光顕微鏡で観察し、結晶の析出点を測定し、これを液相温度とした。

【0054】

耐 HCl 性は、各試料を 80°C に保持された 10% 質量%塩酸水溶液に 3 時間浸漬した後、それらの表面状態を目視で観察することによって評価した。また、耐パフワードフッ酸性は、各試料を 20°C に保持された 30% 質量%弗化アンモニウム、 6% 質量%フッ酸からなるパフワードフッ酸に 30 分間浸漬した後、それらの表面状態を目視で観察することによって評価した。ガラス基板の表面に全く変化のないものは○、変色したものは×で示した。 30

【0055】

【発明の効果】

以上のように、本発明の無アルカリガラス基板は、可視域全体に亘って透過率が高いため、フラットパネルディスプレイやセンサー等の基板、固体撮像素子のカバーガラスに用いられるガラス基板として好適である。また、紫外域における透過率も高いため、特に、背面露光によって TFT 素子を製作する TFT 型アクティブマトリックス液晶ディスプレイ 40 に使用される無アルカリガラス基板として好適である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

H 0 5 B 33/14

F I

H 0 5 B 33/14

A

テーマコード (参考)

Fターム(参考) 4G062 AA01 BB05 BB06 DA06 DA07 DB04 DC03 DC04 DD01 DE01
DE02 DE03 DF01 EA01 EB01 EC01 ED01 ED02 ED03 EE01
EE02 EE03 EF01 EF02 EF03 EG01 EG02 EG03 FA01 FB01
FC01 FC02 FC03 FD01 FE01 FF01 FG01 FH01 FJ01 FK01
FL01 GA01 GA10 GB01 GC01 GD01 GE01 HH01 HH03 HH05
HH07 HH09 HH11 HH13 HH15 HH17 HH20 JJ01 JJ03 JJ05
JJ06 JJ07 JJ10 KK01 KK03 KK05 KK07 KK10 MM05 MM23
MM27 NN32 NN34