(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3800438号
(P3800438)
(45)発行日　平成18年7月26日(2006.7.26)　(24)登録日　平成18年5月12日(2006.5.12)

(51)Int.Cl.			F I		
C03C	3/091	(2006.01)	C03C	3/091	
C03C	4/20	(2006.01)	C03C	4/20	
G09F	9/30	(2006.01)	G09F	9/30	310

請求項の数 13　(全 9 頁)

(21)出願番号　特願平8-199636
(22)出願日　平成8年7月9日(1996.7.9)
(65)公開番号　特開平10-25132
(43)公開日　平成10年1月27日(1998.1.27)
審査請求日　平成14年7月11日(2002.7.11)

(73)特許権者　000232243
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　中　淳
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
(72)発明者　山本　茂
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

審査官　浅見　節子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】無アルカリガラス及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

重量百分率でSiO_2　４０～７０％、Al_2O_3　５～２５％、B_2O_3　３～２０％、ＭｇＯ　０～１０％、ＣａＯ　０～１５％、ＢａＯ　０～３０％、ＳｒＯ　０～１０％、ＺｎＯ　０～１０％、SO_3　０．００１～０．０３％、Cl_2　０．００５～１．０％含有し、本質的にアルカリ金属酸化物を含有しないことを特徴とする無アルカリガラス。

【請求項２】

B_2O_3が６．５～２０％であることを特徴とする請求項１の無アルカリガラス。

【請求項３】

ＺｎＯが０～３％であることを特徴とする請求項１の無アルカリガラス。

【請求項４】

ＭｇＯ＋ＣａＯ＋ＢａＯ＋ＳｒＯが５～３０％であることを特徴とする請求項１の無アルカリガラス。

【請求項５】

ＭｇＯ＋ＣａＯ＋ＢａＯ＋ＳｒＯが５～１４．５％であることを特徴とする請求項４の無アルカリガラス。

【請求項６】

請求項１～５の何れかの無アルカリガラスからなることを特徴とするディスプレイ用透明ガラス基板。

【請求項７】

重量百分率でSiO_2 ４０～７０％、Al_2O_3 ５～２５％、B_2O_3 ３～２０％、ＭｇＯ ０～１０％、ＣａＯ ０～１５％、ＢａＯ ０～３０％、ＳｒＯ ０～１０％、ＺｎＯ ０～１０％含有し、本質的にアルカリ金属酸化物を含有しないガラスとなるように調合したガラス原料調合物を、溶融した後、成形する無アルカリガラスの製造方法において、清澄剤として、硫酸塩をSO_3換算で０．００５～１．０重量％、及び塩化物をCl_2換算で０．０１～２．０重量％添加することを特徴とする無アルカリガラスの製造方法。

【請求項８】

B_2O_3が６．５～２０％のガラスとなるように調合したガラス原料調合物を用いることを特徴とする請求項７の無アルカリガラスの製造方法。

【請求項９】

ＺｎＯが０～３％のガラスとなるように調合したガラス原料調合物を用いることを特徴とする請求項７の無アルカリガラスの製造方法。

【請求項１０】

ＭｇＯ＋ＣａＯ＋ＢａＯ＋ＳｒＯが５～３０％のガラスとなるように調合したガラス原料調合物を用いることを特徴とする請求項７の無アルカリガラスの製造方法。

【請求項１１】

ＭｇＯ＋ＣａＯ＋ＢａＯ＋ＳｒＯが５～１４．５％のガラスとなるように調合したガラス原料調合物を用いることを特徴とする請求項１０の無アルカリガラスの製造方法。

【請求項１２】

フュージョン法を用いて成形することを特徴とする請求項７の無アルカリガラスの製造方法。

【請求項１３】

ダウンドロー法を用いて成形することを特徴とする請求項７の無アルカリガラスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】

本発明は、無アルカリガラス、特にディスプレイ等の透明ガラス基板として使用される無アルカリガラスとその製造方法に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】

従来、液晶ディスプレイ等の透明ガラス基板として、無アルカリガラスが使用されている。ディスプレイ用途に用いられる無アルカリガラスには、耐熱性、耐薬品性等の特性の他に、高い泡品位が要求される。

【０００３】

このような無アルカリガラスとして、従来より種々のガラスが提案されており、本出願人も特開昭６３－７４９３５号においてSiO_2－Al_2O_3－B_2O_3－ＣａＯ－ＢａＯ系の無アルカリガラスを提案している。

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】

上記したような無アルカリガラスは、アルカリ金属成分を含有しないために溶融温度が高い。それゆえ清澄剤として高温で分解して多量に清澄ガスを発生するAs_2O_3やSb_2O_3を必須成分として添加しなければ、泡品位に優れたガラスを得ることは困難である。

【０００５】

しかしながらAs_2O_3やSb_2O_3は毒劇物物質であり、ガラスの製造工程や、廃ガラスの処理時等に環境を汚染する可能性があり、その使用が制限されつつある。

【０００６】

本発明の目的は、清澄剤としてAs_2O_3やSb_2O_3を使用せず、しかも泡品位が高く、ディスプレイ用透明ガラス基板として好適な無アルカリガラスとその製造方法を提供す

ることである。

【０００７】

【課題を解決するための手段】

本出願人は、種々の実験を行った結果、清澄剤として硫酸塩と塩化物を併用することによって上記目的が達成できることを見いだし、本発明として提案するものである。

【０００８】

即ち、本発明の無アルカリガラスは、重量百分率でSiO_2 ４０～７０％、Al_2O_3 ５～２５％、B_2O_3 ３～２０％、ＭｇＯ ０～１０％、ＣａＯ ０～１５％、ＢａＯ ０～３０％、ＳｒＯ ０～１０％、ＺｎＯ ０～１０％、SO_3 ０．００１～０．０３％、Cl_2 ０．００５～１．０％含有し、本質的にアルカリ金属酸化物を含有しないことを特徴とする。

【０００９】

また本発明の無アルカリガラスの製造方法は、重量百分率でSiO_2 ４０～７０％、Al_2O_3 ５～２５％、B_2O_3 ３～２０％、ＭｇＯ ０～１０％、ＣａＯ ０～１５％、ＢａＯ ０～３０％、ＳｒＯ ０～１０％、ＺｎＯ ０～１０％含有し、本質的にアルカリ金属酸化物を含有しないガラスとなるように調合したガラス原料調合物を、溶融した後、成形する無アルカリガラスの製造方法において、清澄剤として、硫酸塩をSO_3換算で０．００５～１．０重量％、及び塩化物をCl_2換算で０．０１～２．０重量％添加することを特徴とする。

【００１０】

【作用】

As_2O_3 やSb_2O_3 と同様に高温度（約１２００～１６００℃）で清澄ガスを発生するものとして、$BaSO_4$ 、$CaSO_4$ 等の硫酸塩が知られているがこれらはAs_2O_3 やSb_2O_3 に比べると発生ガス量が少なく、清澄力が劣る。十分な量の清澄ガスを発生させるためには硫酸塩を多量に添加しなければならないが、一般に無アルカリガラスはSO_3 の溶解度が低いため、清澄工程後の仕上攪拌工程や成型工程時にSO_2 ガスの再発泡が起こり泡品位が低下してしまう。

【００１１】

本発明においては、硫酸塩とともに塩化物を使用することにより、塩化物が高温で分解、揮発して清澄ガスを発生するとともに、硫酸塩の分解を促進してSO_2 ガスの発生量を増大させる結果、非常に高い清澄効果が得られると同時に、ガラス中に残存するSO_3 の量を減少させる結果、SO_2 ガスの再発泡が起こらなくなる。

【００１２】

次に、本発明の無アルカリガラスの製造方法を述べる。

【００１３】

まず、上記組成のガラスとなるように、ガラス原料調合物を用意する。ガラス組成をこのように限定する理由を以下に述べる。

【００１４】

SiO_2 はガラスのネットワークとなる成分であり、その含有量は４０～７０％である。SiO_2 が４０％より少ないと耐薬品性が悪化するとともに、歪点が低くなって耐熱性が悪くなり、７０％より多いと高温粘度が大きくなって溶融性が悪くなるとともに、クリストバライトの失透物が析出しやすくなる。Al_2O_3 はガラスの耐熱性、耐失透性を高める成分であり、その含有量は、５～２５％である。Al_2O_3 が５％より少ないと失透温度が著しく上昇し、ガラス中に失透が生じやすくなり、２５％より多いと耐酸性、特に耐バッファードフッ酸性が低下しガラス基板表面に白濁が生じやすくなる。B_2O_3 は融剤として働き、粘性を下げ溶融を容易にする成分であり、その含有量は３～２０％である。B_2O_3 が３％より少ないと融剤としての効果が不十分となり、２０％より多いと耐塩酸性が低下するとともに、歪点が低下して耐熱性が得られなくなる。ＭｇＯは歪点を下げずに高温粘度を下げ、ガラスの溶融を容易にする成分であり、その含有量は０～１０％である。ＭｇＯが１０％より多いとガラスの耐バッファードフッ酸性が著しく低下する。Ｃａ

ＯもＭｇＯと同様の働きをし、その含有量は０～１５％である。ＣａＯが１５％より多いとガラスの耐バッファードフッ酸性が著しく低下する。ＢａＯはガラスの耐薬品性を向上させるとともに、失透性を改善する成分であり、その含有量は０～３０％である。ＢａＯが３０％より多いと歪点が低下して耐熱性が悪くなる。ＳｒＯはＢａＯと同様の効果の成分であり、その含有量は０～１０％である。ＳｒＯが１０％より多いと失透性が増すため好ましくない。ＺｎＯは耐バッファードフッ酸性を改善するとともに、失透性を改善する成分であり、その含有量は０～１０％である。ＺｎＯが１０％より多い逆にガラスが失透しやすくなるとともに、歪点が低下し耐熱性が得られなくなる。なおアルカリ土類酸化物の合量が５％より少ないと、高温粘度が高くなり溶融性が悪化するとともに、ガラスが失透しやすくなり、３０％より多いと耐熱性および耐酸性が悪くなり好ましくない。また上記成分の他に、ZrO_2、TiO_2、Fe_2O_3等を合量で５％まで添加することができる。

【００１５】

また清澄剤として、硫酸塩及び塩化物を用意する。硫酸塩としては$BaSO_4$、$CaSO_4$等が、塩化物としては$BaCl_2$、$CaCl_2$等が使用できる。

【００１６】

次にガラス原料調合物に、清澄剤として硫酸塩と塩化物を添加する。硫酸塩及び塩化物の添加量は、SO_3換算で０．００５～１．０重量％、及びCl_2換算で０．０１～２．０重量％である。その理由は、硫酸塩がSO_3換算で０．００５％より少ないと清澄効果が小さく、１．０％より多いとガラス中の残存量が多くなり、再発泡してしまう。また塩化物がCl_2換算で０．０１％より少ないと硫酸塩の分解を促進する効果がなく、１．０％より多いと揮発量が増えてガラスが変質し易くなる。

【００１７】

続いて、調合したガラス原料を溶融する。このとき、硫酸塩と塩化物の働きによって多量の清澄ガスが発生し、ガラス中の泡が除去される。またこれによってガラス中のSO_3の溶存量が大幅に低下する.

【００１８】

その後、溶融ガラスを所望の形状に成形する。ディスプレイ用途としては、フュージョン法、ダウンドロー法、フロート法、ロールアウト法等の公知の方法を用いることができる。

【００１９】

このようにして、重量百分率でSiO_2 ４０～７０％、Al_2O_3 ５～２５％、B_2O_3 ３～２０％、ＭｇＯ ０～１０％、ＣａＯ ０～１５％、ＢａＯ ０～３０％、ＳｒＯ ０～１０％、ＺｎＯ ０～１０％、SO_3 ０．００１～０．０３％、Cl_2 ０．００５～１．０％含有し、本質的にアルカリ金属酸化物を含有しない本発明の無アルカリガラスを得ることができる。

【００２０】

【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明を説明する。

【００２１】

（実施例１）

表１及び表２は、硫酸塩及び塩化物の効果を示したものであり、試料ａは従来法のAs_2O_3を用いた方法、試料ｂは試料ａからAs_2O_3を除いた方法、試料ｃ及びｄはAs_2O_3の代わりに$BaSO_4$を添加した方法、試料ｅはAs_2O_3の代わりに$BaCl_2$を添加した方法、試料ｆ～ｊはAs_2O_3の代わりに$BaSO_4$と$BaCl_2$を添加した本発明の製造方法を示している。

【００２２】

【表１】

試料		a	b	c	d	e
ガラス原料調合物組成（重量％）	SiO_2	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0
	Al_2O_3	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0
	B_2O_3	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
	MgO	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	CaO	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	BaO	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
	SrO	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
	ZnO	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	SO_3	−	−	0.3	1.2	−
	Cl_2	−	−	−	−	0.3
	As_2O_3	0.3	−	−	−	−
泡品位	清澄性	○	×	△	○	△
	再発泡性	○	−	○	×	○

【００２３】
【表２】

	試料	f	g	h	i	j
ガラス原料調合物組成（重量%）	SiO_2	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0
	Al_2O_3	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0
	B_2O_3	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
	MgO	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	CaO	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	BaO	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
	SrO	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
	ZnO	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	SO_3	0.01	0.1	0.3	0.5	0.8
	Cl_2	1.2	0.8	0.3	0.6	1.5
	As_2O_3	−	−	−	−	−
泡品位	清澄性	○	○	○	○	○
	再発泡性	○	○	○	○	○

【００２４】
各試料は次のようにして調製した。
【００２５】
表の組成を有するガラス原料調合物になるようにガラス原料を調合し、電気炉にて所定の溶融条件で溶融し清澄性及び再発泡性を評価した。結果を表１に示す。なお、表中のガラス原料調合物組成は、各成分の酸化物換算の値で示してある。
【００２６】
表１及び表２から明らかなように、従来法（試料ａ）からAs_2O_3を除いた試料ｂのガラスは清澄性が著しく悪化した。As_2O_3の代わりに$BaSO_4$を少量添加した試料ｃは再発泡がなかったものの清澄性が悪かった。また$BaSO_4$を多量添加した試料ｄは清澄性が良好であったものの、再発泡が著しかった。一方、As_2O_3の代わりに$BaCl_2$を用いた試料ｅは再発泡がなかったものの、清澄性が悪化した。一方、$BaSO_4$及び$BaCl_2$を併用した試料ｆ～ｊのガラスは、清澄性、再発泡性ともに良好であり、泡品位が試料ａと同等であった。
【００２７】
なお清澄性は、ガラス原料を１５５０℃で１時間溶融した溶融ガラスをカーボン台上に流しだし、徐冷した後、ガラス中に残存している泡の個数を計数し、ガラス１００ｇ中の泡が１０００個を越えるものを×、１０１～１０００個のものを△、１００個以下のものを○で評価した。
【００２８】
また再発泡性は、清澄剤を含む試料ａ、ｃ～ｊについて、次のようにして評価した。まずガラス原料を１５５０℃で１６時間溶融して完全に泡を消失させた。続いて坩堝上部より

ガラス融液中に白金製のスターラーを挿入し、２０ｒｐｍで１０分間攪拌した後、スターラーを引き抜いた。その後、溶融ガラスをカーボン台上に流しだし、徐冷した後、ガラス中に残存している泡を観察した。評価は、泡があるものを×、泡がないものを○とした。

【００２９】

（実施例２）

表３は、本発明の方法により得られる無アルカリガラスの実施例（試料Ｎｏ．１～５）を示している。

【００３０】

【表３】

試料No.		1	2	3	4	5
ガラス組成（重量%）	SiO_2	60.0	55.7	53.7	62.2	63.4
	Al_2O_3	16.0	11.0	20.0	19.0	21.0
	B_2O_3	8.5	9.0	11.0	8.5	6.5
	MgO	4.0	−	−	5.0	0.5
	CaO	1.0	5.0	3.0	−	7.0
	BaO	6.0	13.2	2.5	1.0	0.5
	SrO	3.5	5.0	9.5	1.0	0.5
	ZnO	1.0	1.0	−	3.0	−
	SO_3（硫酸塩添加量）	0.007 (0.5)	0.005 (0.3)	0.003 (0.01)	0.009 (0.1)	0.012 (0.8)
	Cl_2（塩化物添加量）	0.3 (0.6)	0.1 (0.2)	0.6 (1.2)	0.4 (0.8)	0.8 (1.5)
泡品位	清澄性	○	○	○	○	○
	再発泡性	○	○	○	○	○
歪点 （℃）		669	623	674	670	719
耐塩酸性		○	○	○	○	○
耐バッファードフッ酸性		○	○	○	○	○

【００３１】

各試料は次のようにして調製した。

【００３２】

表の組成を有するガラスとなるようにガラス原料を調合し、更に硫酸塩（$BaSO_4$）と塩化物（$BaCl_2$）を添加した後、実施例１と同様にして清澄性及び再発泡性を評価した。またこれらのガラス原料を電気炉にて１５５０～１６００℃で１６～２４時間溶融し

、成型して試料を得た。

【００３３】

このようにして得られた各試料について、耐熱性及び耐薬品性を評価した。結果を表３に示す。なお、表中には添加した硫酸塩と塩化物の量をSO_3およびCl_2換算で併記した。

【００３４】

表３から明らかなように、各試料とも清澄性に優れ、また再発泡は起こらなかった。しかも耐熱性、耐薬品性の特性についても良好であった。

【００３５】

なお耐熱性は、歪点をＡＳＴＭ　Ｃ３３６－７１の方法に基づいて測定した。耐薬品性は、耐塩酸性について各試料を８０℃に保持された１０重量％塩酸水溶液に２４時間浸漬した後、ガラス基板の表面状態を観察することによって評価し、ガラス基板表面の変色したものを×、全く変色のないものを○で示した。よって評価した。また耐バッファードフッ酸性は、各試料を２０℃に保持された３８．７重量％フッ化アンモニウムと１．６重量％フッ酸からなるバッファードフッ酸に３０分間浸漬した後、ガラス基板の表面状態を観察することによって評価した。ガラス基板表面が白濁したものを×、全く変化しなかったものを○で示した。

【００３６】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の方法によれば、清澄剤として硫酸塩及び塩化物を併用するために、清澄性及び再発泡性に優れ、泡品位に優れた無アルカリガラスを製造することが可能である。

【００３７】

また、本発明の無アルカリガラスは、As_2O_3やSb_2O_3を含有しないために環境上好ましいものである。しかも従来品と同等の泡品位と耐熱性、耐薬品性を有しており、特にディスプレイ用透明ガラス基板として好適である。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０４－３２５４３４（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－３２５４３５（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－３２５４３６（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－１０７４２８（ＪＰ，Ａ）
特開平０１－２０１０４１（ＪＰ，Ａ）
特開昭６０－０４２２４７（ＪＰ，Ａ）
特開昭６０－１４１６４２（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－２８１０４１（ＪＰ，Ａ）
特開昭５４－０４０８１５（ＪＰ，Ａ）
特開昭５５－１５４３４６（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－０７２２３７（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－２６３４２１（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－１６９５３９（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－１６９５３８（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－１００１３５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C03C 1/00-14/00
INTERGLAD