

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5583604号  
(P5583604)

(45) 発行日 平成26年9月3日(2014.9.3)

(24) 登録日 平成26年7月25日(2014.7.25)

(51) Int.Cl.	F 1
<b>C03B 5/225</b>	(2006.01)
<i>C03C 3/091</i>	(2006.01)
<i>C03C 3/083</i>	(2006.01)
<i>C03C 3/089</i>	(2006.01)
<i>C03C 3/093</i>	(2006.01)
	C03B 5/225
	C03C 3/091
	C03C 3/083
	C03C 3/089
	C03C 3/093

請求項の数 9 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2010-547625 (P2010-547625)
(86) (22) 出願日	平成21年2月17日 (2009.2.17)
(65) 公表番号	特表2011-513165 (P2011-513165A)
(43) 公表日	平成23年4月28日 (2011.4.28)
(86) 國際出願番号	PCT/US2009/000987
(87) 國際公開番号	W02009/105189
(87) 國際公開日	平成21年8月27日 (2009.8.27)
審査請求日	平成24年2月17日 (2012.2.17)
(31) 優先権主張番号	12/072,012
(32) 優先日	平成20年2月22日 (2008.2.22)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	397068274 コーニング インコーポレイテッド アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148 31 コーニング リヴァーフロント ブ ラザ 1
(74) 代理人	100073184 弁理士 柳田 征史
(74) 代理人	100090468 弁理士 佐久間 剛
(72) 発明者	コーニーリアス, ローレン ケイ アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148 70 ペインテッド ポスト デイヴィス ストリート 140

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】オキシハライドガラスの清澄

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ケイ酸塩ガラスの製造方法であつて、  
溶融した際に、酸化物の重量パーセントで表して、56～85%のSiO<sub>2</sub>；0～16%  
%のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>；8～25%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、0～25%のA<sub>2</sub>O、および0～25%のZOを含  
む組成を有するガラスを形成するケイ酸塩ガラスバッチを形成し、ここで、Aはアルカリ  
を表し、Zはアルカリ土類を表すものであり、

前記ケイ酸塩ガラスバッチを溶融および清澄し、

前記ケイ酸塩ガラスを形成する、

各工程を有してなり、

前記清澄が、1種類以上のオキシハライド化合物またはそれらの水和物を含む、十分な量の清澄剤を用いて行われる、方法。

## 【請求項 2】

実質的にアルカリを含まないケイ酸塩ガラスの製造方法であつて、

実質的にアルカリを含まないケイ酸塩ガラスバッチを形成し、

前記ケイ酸塩ガラスバッチを溶融および清澄し、

前記ケイ酸塩ガラスを形成する、

各工程を有してなり、

前記清澄が、1種類以上のオキシハライド化合物またはそれらの水和物を含む、十分な量の清澄剤を用いて行われる、方法。

10

20

## 【請求項 3】

ケイ酸塩ガラスの製造方法であって、  
ケイ酸塩ガラスバッチを形成し、  
前記ケイ酸塩ガラスバッチを溶融および清澄し、  
前記ケイ酸塩ガラスを形成する、  
各工程を有してなり、  
前記清澄が、(i) 次亜塩素酸塩またはその水和物と臭素酸塩またはその水和物の組合せ、あるいは(ii) 次亜塩素酸塩またはその水和物とヨード酸塩またはその水和物の組合せからなる清澄剤を用いて行われる、方法。

## 【請求項 4】

10  
 前記 1 種類以上のオキシハライド化合物またはそれらの水和物のそれぞれが、独立して式  $R_a (XO_p)_q \cdot r (H_2O)$  であり、  
 ここで、  
 $R_a$  はカチオンであり；  
 $X$  は、C 1、B r、または I のハロゲンであり；  
 $p$  は整数であり、かつ、オキシハライド化合物中の酸素原子の数であり；  
 $q$  は整数であり、かつ、 $R_a$  の原子価状態と等しく；  
 $r$  は 0 以上であり、かつ、オキシハライド化合物中の水和水の数であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の方法。

## 【請求項 5】

20  
 前記清澄剤が、1 種類以上のハロゲン化合物またはそれらの水和物をさらに含むことを特徴とする請求項 1、2 または 4 記載の方法。

## 【請求項 6】

前記 1 種類以上のオキシハライド化合物またはそれらの水和物のそれぞれが、独立して式  $R_a (XO_p)_q \cdot r (H_2O)$  であり、  
 ここで、  
 $R_a$  はカチオンであり；  
 $X$  は、C 1、B r、または I のハロゲンであり；  
 $p$  は整数であり、かつ、オキシハライド化合物中の酸素原子の数であり；  
 $q$  は整数であり、かつ、 $R_a$  の原子価状態と等しく；  
 $r$  は 0 以上であり、かつ、オキシハライド化合物中の水和水の数であり、  
 前記 1 種類以上のハロゲン化合物またはそれらの水和物は、独立して式  $R_b (Y)_t \cdot u (H_2O)$  であり、ここで  $R_b$  はカチオンであり；  
 $Y$  は F、C 1、B r、または I のハロゲンであり；  
 $t$  は整数であり、かつ、 $R_b$  の原子価状態と等しく；  
 $u$  は 0 以上であり、かつ、ハロゲン化合物中の水和水の数であり；  
 ここで、カチオン  $R_a$  および  $R_b$  は、同一であっても異なっていてもよく、ハロゲン X および Y は同一であっても異なっていてもよいことを特徴とする請求項 5 項記載の方法。

## 【請求項 7】

40  
 前記 1 種類以上のオキシハライド化合物またはそれらの水和物が、独立して、アルカリまたはアルカリ土類の次亜塩素酸塩、亜塩素酸塩、臭素酸塩、またはヨード酸塩、またはそれらの水和物を含むことを特徴とする請求項 1、2、4 ~ 6 いずれか 1 項記載の方法。

## 【請求項 8】

前記 1 種類以上のオキシハライド化合物またはそれらの水和物が、独立して、アルカリまたはアルカリ土類の次亜塩素酸塩、亜塩素酸塩、臭素酸塩、またはヨード酸塩、またはそれらの水和物を含み、

前記 1 種類以上のハロゲン化合物またはそれらの水和物が、独立して、アルカリ、アルカリ土類、またはアルミニウムのフッ化物、塩化物、臭化物またはヨウ化物、またはそれらの水和物を含むことを特徴とする請求項 5 記載の方法。

10

20

30

40

50

**【請求項 9】**

前記ケイ酸塩ガラスの欠陥レベルが、連続して形成されたケイ酸塩ガラス 453.6 g (1 ポンド)当たり、 $50 \mu\text{m}$ を超えるガス包有物が1つ以下であることを特徴とする請求項1～8いずれか1項記載の方法。

**【発明の詳細な説明】****【関連出願の相互参照】****【0001】**

本願は、2008年2月22日出願の米国特許出願第12/072,012号の優先権を主張する。

**【技術分野】**

10

**【0002】**

本発明は、ガラスの清澄剤および、そのような清澄剤から得られる改善されたガラスに関する。

**【背景技術】****【0003】**

LCD基板などのさまざまな最終使用用途に用いるためのガラス基板は、できる限り欠陥が存在しない状態でなくてはならない。最も致命的な欠陥の1つは、一般にシードまたはブリスターと称される、ガスが充満する泡である。ガラスの本体において、泡が光を屈折させると画像が歪む。LCD基板では、表面において、泡がトランジスタ自体を変形させると、装置全体の性能を危うくする。

20

**【0004】**

溶融物からガス包有物を除去する工程は、清澄または精製と称され、清澄効果を生じさせるために加えられる化学的成分を清澄剤と呼ぶ。清澄剤としてヒ素の酸化物または酸を使用するLCD基板が当技術分野で製造されている。これは、 $\text{As}_2\text{O}_5$ と表され、一般にガラスの0.9～1.1重量%を構成する。それは、溶融がほとんど完了した後に、高温において+5から+3に還元することによって、泡のないガラスを達成すると考えられている。この還元は酸素を放出し、これが残る泡に充満し、泡がガラスから抜け出るようにする。ヒ素は非常に優れた清澄剤であり、ほとんどプロセス介入をせずに、実質的に泡のないガラスを生成する。残念なことに、ヒ素は毒性の元素でもあり、資源保全回収法(RCRA)において、8種類のリストアップされた重金属のうちの1つである。ガラス表面の処理は、処理コストが高いヒ素含有廃棄物を生じさせる。さらに、ヒ素含有ガラスの生成に関する「ゆりかごから墓場まで」の責任が負担となる可能性がある。

30

**【0005】**

酸化アンチモン( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ )もまた清澄剤として用いられる。しかしながら、酸化アンチモンは、溶融が完了する前に低温において酸素を失うことから、酸化ヒ素よりもはるかに効果が低い。さらに、アンチモンは、その化学的挙動に関してヒ素と密接に関係し、したがって、廃棄物流れについての同一の課題の多くを有する。

**【0006】**

酸化スズ( $\text{SnO}_2$ )は毒性ではなく、清澄剤として使用されている。しかしながら、酸化スズはLCDガラスの形成温度における溶解性が非常に低く(~0.15重量%)、これが添加可能な量を制限し、したがって、その効率を危うくする。

40

**【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0007】**

ガラスを清澄するための伝統的な清澄剤および伝統的な手法に関する前述の問題および他の欠点に対処する必要がある。本発明の清澄剤の技術は、これらの必要性および他の必要性を満たすものである。

**【課題を解決するための手段】****【0008】**

本発明は、清澄剤、ガラスの生産工程における清澄剤の使用方法、およびそれによって

50

得られるガラスに関する。本発明は、新規の清澄剤の使用を通じた上述の問題に、少なくともある程度対処するものである。特に、本発明は、ガラス製造工程における清澄剤としてのオキシハライド化合物またはそれらの水和物の使用に関する。オキシハライド化合物またはそれらの水和物は、単独で、またはハロゲン化合物またはそれらの水和物と組み合わせて使用することができる。例えば酸化スズなどの他の清澄剤を、オキシハライド化合物と併せて使用することもできる。

#### 【0009】

第1の詳細な態様では、本発明はケイ酸塩ガラスの製造方法であって、

ケイ酸塩ガラスバッチを形成し、

前記ケイ酸塩ガラスバッチを溶融および清澄し、

前記ケイ酸塩ガラスを形成する、

各工程を有してなり、

前記清澄が、1種類以上のオキシハライド化合物またはそれらの水和物を含む十分な量の清澄剤を用いて行われることを特徴とする、  
方法を提供する。

#### 【0010】

第2の詳細な態様では、本発明はさらに、

(i) ケイ酸塩成分と、

(ii) 1種類以上のオキシハライド化合物またはそれらの水和物を含有する、十分な量の清澄剤と、

を有してなるケイ酸塩ガラスバッチを提供する。

#### 【0011】

第3の詳細な態様では、本発明は、ガラス453.6g(1ポンド)当たり、50μmを超えるガス包有物が1つ以下の欠陥レベルを含むケイ酸塩ガラスを提供する。

#### 【0012】

本発明の追加の態様、実施の形態、および利点は、一部には詳細な説明および添付の特許請求の範囲に記載され、一部には詳細な説明から導かれるか、あるいは本発明の実施によって習得することができよう。以下に説明する利点は、元素および添付の特許請求の範囲に詳細に指摘される組合せによって理解され、達成されるであろう。前述の概要および後述する詳細な説明は典型例であり、説明のためであって、本発明を開示されているように制限するものではない。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0013】

本発明は、以下の詳細な説明、実施例、および特許請求の範囲、ならびに、それらの前述および後述する説明を参照することにより、さらに容易に理解することができよう。しかしながら、本発明にかかる組成物、物品、装置、および/または方法を開示および説明する前に、本発明はが、別に特記されない限り、開示される特定の組成物、物品、装置、および/または方法に限定されず、当然ながら変化しうることを理解されるべきである。本明細書で用いられる専門用語は、特定の態様または実施の形態を説明する目的のみであって、限定することは意図されていないことも理解されるべきである。

#### 【0014】

本発明の以下の説明は、現在知られている実施の形態における、本発明の可能な教示として提供される。この目的を達成するために、関連分野における熟練者は、本発明の有益な結果を得つつも、本明細書に記載する本発明のさまざまな態様および実施の形態に多くの変更がなされうることを認識および理解するであろう。本発明の所望の利益の一部は、他の特徴を利用することなく、本発明の特徴の一部を選択することによって得ることができることもまた明らかであろう。したがって、当業者は、本発明への多くの変更および適合が可能であり、特定の環境においてはそれが望ましくさえあり、本発明の一部であることを認識するであろう。よって、以下の説明は、本発明の原理の実例として提供されるのであって、それらに限定されない。

10

20

30

40

50

**【0015】**

開示される方法及び組成物に使用可能な、開示される方法及び組成物と共に使用可能な、開示される方法及び組成物の調製に使用可能な、または、開示される方法及び組成物の製品でありうる、材料、化合物、組成物、および／または成分について開示する。これら及び他の材料も本明細書に開示され、これらの材料の組合せ、部分集合、相互作用、群などが開示される場合、各々の、さまざまな個別的または集団的な組合せ、及びこれらの化合物の順列についての具体的な言及が明白には開示されていなくても、各々は本明細書で特に意図され、記載されているということが理解されよう。したがって、置換基の種類A、B、Cが開示されると同時に、置換基の種類D、E、Fが開示され、また、置換基の組合せ例A-Dが開示されている場合には、各々が個別に、及び集合的に意図されている。  
したがって、この例では、A-E、A-F、B-D、B-E、B-F、C-D、C-E、およびC-Fの各組合せが明確に意図され、A、B、C；D、E、F；および組合せ例A-Dの開示に基づいて、開示されているとみなされるべきである。同様に、これらの任意の部分集合または組合せについても、明確に意図され、開示されている。したがって、例えば、A-E、B-F、およびC-Eの下位群は明確に意図されており、A、B、C；D、E、F；および組合せ例A-Dの開示に基づいて、開示されているとみなされるべきである。この概念は、限定はしないが、組成物の任意の成分および、開示される組成物の製造及び使用方法における工程を含む、この開示のすべての態様に適用される。したがって、行われるさまざまな付加的工程が存在する場合、これらの付加的工程の各々が、開示される方法についての任意の特定の実施の形態で、または、実施の形態を組み合わせて行うことができ、これらの組合せの各々が明確に意図されており、開示されているとみなされるべきであるものと理解されたい。  
10  
20

**【0016】**

本明細書及び添付の請求の範囲では、以下の意味を有するものと定義されるべき多くの用語について言及されるであろう：

「随意的な」または「随意的に」は、その後に記載される事象または環境が生じても生じなくてもよく、また、その記載が、その事象または環境が生じる場合及び生じない場合の両方を含むことを意味する。例えば、「随意的に置換された成分」という表現は、その成分が置換されてもされていなくてもよく、その記載が本発明の非置換および置換の両方の態様および実施の形態を含むことを意味する。

30

**【0017】**

範囲は、本明細書では、「約」1つの特定の値から、および／または「約」別の特定の値までとして表される。このように範囲が表される場合、別の態様には、1つの特定の値から、及び／または、別の特定の値までが含まれる。同様に、前述の「約」を用いて、値が近似値のように表現される場合、その特定の値が別の態様を形成するものと理解されよう。さらには、各範囲の終点は、もう1つの終点と関係する場合、および、もう一方の終点とは独立している場合の両方において、重要であるということも理解されよう。

**【0018】**

本明細書では、成分の「重量%」または「重量パーセント」または「重量によるパーセント」とは、特に反対のことが記載されない限り、パーセンテージで表された、成分の重量の組成物の、成分を含む全重量に対する比のことを行う。

40

**【0019】**

本明細書では、成分の「モルパーセント」または「モル%」または「mol%」とは、特に反対のことが記載されない限り、パーセンテージで表された、成分のモル数の、成分を含む組成物の全モル数の比のことを行う。

**【0020】**

本明細書では、オキシハライド化合物という用語は、非水和物の形態と水和物の形態の両方を含む。本明細書では、ハロゲン化合物は、非水和物の形態と水和物の形態の両方を含む。カチオンを含むハロゲン化合物は、カチオンを意図しない「ハロゲン化物」という用語とは区別されるべきである。

50

## 【0021】

先に簡潔に説明したように、本発明は、ガラス製造工程における清澄剤としてのオキシハライド化合物の使用を提供する。オキシハライド化合物は、単独で、またはハロゲン化合物と組み合わせて使用することができる。

## 【0022】

清澄剤

本発明の清澄剤は、1種類以上のオキシハライド化合物またはそれらの水和物を含む。ケイ酸塩ガラス製造工程の清澄相において酸素およびハロゲン化物を放出し、かつ、ケイ酸塩ガラスに適合する、任意のオキシハライド化合物を使用することができる。特定の実施の形態では、1種類以上のオキシハライド化合物またはそれらの水和物は、独立して式  $R_a(XO_p)_q \cdot r(H_2O)$  であり、ここで、 $R_a$  はカチオンであり； $X$  は、Cl、Br、またはIのハロゲン化物であり； $p$  は整数であり、かつ、オキシハライド化合物中の酸素原子の数であり； $q$  は整数であり、かつ、 $R_a$  の原子価状態と等しく； $r$  は0以上であり、かつ、オキシハライド化合物中の水和水の数である。変数  $r$  は、整数であっても、整数でなくてもよい（分数）。

10

## 【0023】

オキシハライド化合物中のハロゲン「 $X$ 」は、塩素、臭素、またはヨウ素である。酸素原子の数  $p$  は、例えば、1、2、3、または4でありうる。特定の実施の形態では、 $p$  は1または3である。変数  $q$  は、例えば、1、2、3、または4でありうる。変数  $r$  は水和水の数に応じて変化する。特定の実施の形態では、 $r$  は0、1、2、4、6、または8である。さまざまな実施の形態では、オキシハライド化合物の  $XO_p$  は、例えば、限定はないが、 $ClO$ 、 $ClO_2$ 、 $ClO_3$ 、 $ClO_4$ 、 $BrO_3$ 、または  $IO_3$  である。

20

## 【0024】

カチオン  $R_a$  は、本発明のオキシハライド化合物とともに作用し、かつ、ケイ酸塩ガラスに適合する、任意のカチオンである。オキシハライドおよび/またはハロゲン化物のための「運搬剤」としての役割をすることができるカチオンのリストとしては、限定はないが、アルカリ(Li、Na、K、Rb、Cs)、アルカリ土類(Mg、Ca、Sr、Ba)、亜鉛、スズ、アルミニウム、ランタン、イットリウム、ジルコニウム、チタニウム、ビスマス、および遷移金属が挙げられる。アルカリ・カチオンが清澄剤に用いられる場合であっても、無アルカリガラスの最終的な性能特性に影響を及ぼさないように、最終的なガラス製品に存在するアルカリ・カチオンの量は、無アルカリガラスにおける許容量でありうる。目的が実質的に無色のガラスを得ることである場合には、遷移金属は避けるべきである。1つの実施の形態では、カチオンは、マグネシウム、カルシウム、またはストロンチウムである。

30

## 【0025】

さまざまな実施の形態では、オキシハライド化合物は、アルカリまたはアルカリ土類の次亜塩素酸塩、亜塩素酸塩、臭素酸塩、またはヨード酸塩、またはそれらの水和物でありうる。さまざまな特定の実施の形態では、オキシハライド化合物は、例えば、 $NaClO$ 、 $NaBrO_3$ 、 $NaIO_3$ 、 $KClO$ 、 $KBrO_3$ 、 $KIO_3$ 、 $RbClO$ 、 $RbBrO_3$ 、 $RbIO_3$ 、 $CsClO$ 、 $CsBrO_3$ 、 $CsIO_3$ 、 $Ca(ClO)_2$ 、 $Ca(ClO)_2 \cdot H_2O$ 、 $Ca(ClO_2)_2$ 、 $Ca(ClO_3)_2$ 、 $Ca(ClO_4)_2$ 、 $Ca(BrO_3)_2 \cdot H_2O$ 、 $Ca(IO_3)_2$ 、 $Ca(IO_3)_2 \cdot H_2O$ 、 $Ca(IO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $Mg(ClO)_2$ 、 $Mg(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $Mg(ClO_4)_2$ 、 $Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $Mg(BrO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $Mg(IO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 、 $Sr(ClO)_2$ 、 $Sr(BrO_3)_2$ 、 $Sr(IO_3)_2$ 、 $Sr(IO_3)_2 \cdot H_2O$ 、 $Ba(ClO)_2$ 、 $Ba(BrO_3)_2$ 、 $Ba(IO_3)_2$ 、 $Ba(IO_3)_2 \cdot H_2O$ 、またはそれらのさまざまな他の水和物である。

40

## 【0026】

ハロゲン化合物は、オキシハライド化合物と共に使用することができる随意的な化合物である。ケイ酸塩ガラスの製造工程の清澄相にハロゲン化物を放出し、ケイ酸塩ガラスに

50

適合する、任意のハロゲン化合物が使用されうる。特定の実施の形態では、1種類以上のハロゲン化合物またはそれらの水和物は、独立して式  $R_b(Y)_t \cdot u(H_2O)$  であり、ここで、 $R_b$  はカチオンであり； $Y$  は、F、Cl、Br、またはIのハロゲンであり； $t$  は整数であり、 $R_b$  の原子価状態に等しく； $u$  は0以上であり、ハロゲン化合物における水和水の数である。変数  $u$  は、整数であっても、整数でなくてもよい（分数）。

#### 【0027】

ハロゲン化合物中のハロゲン「 $Y$ 」は、F、Cl、Br、またはIのハロゲンである。変数  $t$  は、さまざまな実施の形態では、1、2、3、または4である。特定の実施の形態では、 $t$  は1または2である。変数  $u$  は水和水の数に応じて変化する。特定の実施の形態では、 $u$  は0、2、6、または8である。

10

#### 【0028】

カチオン  $R_b$  は、本発明のハロゲン化合物と共に作用し、かつ、ケイ酸塩ガラスに適合する、任意のカチオンである。特定の実施の形態では、カチオンは、オキシハライド化合物について先に掲げたものと同一のカチオンから独立して選択される。1つの実施の形態では、カチオンはマグネシウムまたはカルシウムである。

#### 【0029】

さまざまな実施の形態では、ハロゲン化合物は、アルカリ、アルカリ土類、またはアルミニウムのフッ化物、塩化物、臭化物、またはヨウ化物、またはそれらの水和物である。さまざまな特定の実施の形態では、ハロゲン化合物は、例えば、NaF、NaCl、NaBr、NaI、KF、KCl、KBr、KI、RbF、RbCl、RbI、CsF、CsCl、CsBr、CsI、CaF<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O、CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O、CaCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O、CaCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、CaBr<sub>2</sub>、CaBr<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、CaBr<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、CaI<sub>2</sub>、CaI<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、MgF<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、MgBr<sub>2</sub>、MgI<sub>2</sub>、MgI<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O、SrCl<sub>2</sub>、SrCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O、SrBr<sub>2</sub>、SrBr<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O、SrI<sub>2</sub>、SrI<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O、BaF<sub>2</sub>、BaCl<sub>2</sub>、BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O、BaBr<sub>2</sub>、BaBr<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O、BaI<sub>2</sub>、BaI<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O、AlF<sub>3</sub>、AlF<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、AlCl<sub>3</sub>、AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、AlBr<sub>3</sub>、AlBr<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、AlI<sub>3</sub>、AlI<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、ZnF<sub>2</sub>、ZnF<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O、ZnCl<sub>2</sub>、ZnCl<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O、ZnBr<sub>2</sub>、ZnBr<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O、ZnI<sub>2</sub>、またはZnI<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O、またはそれらのさまざまな他の水和物が挙げられる。1つの実施の形態では、ハロゲン化合物は、CaF<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O、NaF、NaCl、NaBr、NaI、KF、KCl、KBr、またはKIである。

20

#### 【0030】

別の実施の形態では、オキシハライドとハロゲン化合物の組合せが用いられ、ここで、1種類以上のオキシハライド化合物は、独立して、アルカリまたはアルカリ土類の次亜塩素酸塩、臭素酸塩、またはヨード酸塩、またはそれらの水和物を含み、1種類以上のハロゲン化合物は、独立して、アルカリ、アルカリ土類、またはアルミニウムのフッ化物、塩化物、臭化物またはヨウ化物、またはそれらの水和物を含む。

30

#### 【0031】

次亜塩素酸塩と臭素酸塩（またはそれらの任意の水和物）の組合せ、および次亜塩素酸塩とヨード酸塩（またはそれらの任意の水和物）の組合せは、特定の実施の形態において特に有利であることが判明した。他の特定の実施の形態では、清澄剤は、オキシハライドとフッ化物；オキシハライドと臭化物；またはオキシハライドと塩化物を含み、ここでオキシハライド、フッ化物、臭化物、または塩化物は、それらの水和物でありうる。これらの他の特定の実施の形態において、さらなる実施の形態では、オキシハライドは、次亜塩素酸塩、ヨード酸塩、またはそれらの組合せ、またはそれらの水和物を含む。特定の実施の形態では、清澄剤は、次亜塩素酸塩、ヨード酸塩、臭素酸塩、およびフッ化物、またはそれらの任意の水和物を含む。

40

#### 【0032】

1種類以上のオキシハライド化合物またはそれらの水和物を使用することができる。す

50

なわち、異なるカチオンを有し、同一のハロゲン化物を含むオキシハライドまたはそれらの水和物、または、同一のカチオンを有するが異なるハロゲン化物を含むオキシハライド化合物、または、異なるカチオンおよび異なるハロゲン化物を有するオキシハライドを、用いることができる。1、2、3、または4種類以上のオキシハライド化合物を本発明に使用することができる。

#### 【0033】

同様に、1種類以上のハロゲン化合物またはそれらの水和物は、ハロゲン化合物中に、同一または異なるカチオンおよび/または同一または異なるハロゲン化物アニオンを含む、1、2、3、または4種類以上のハロゲン化合物またはそれらの水和物でありうる。さらに、オキシハライドとハロゲン化合物の関係では、カチオンのそれぞれは同一であっても異なっていてもよく、ハロゲン化物は同一であっても異なっていてもよい。

10

#### 【0034】

特定の実施の形態では、清澄剤は1つのオキシハライド化合物を含む。特定の他の実施の形態では、清澄剤は、2、3、または4種類など、2種類以上のオキシハライド化合物を含む。別の実施の形態では、清澄剤は、3または4種類など、3種類以上のオキシハライド化合物を含む。別の実施の形態では、清澄剤は1種類のオキシハライド化合物と1種類のハロゲン化合物を含む。別の実施の形態では、清澄剤は、2、3、または4種類など、2種類以上のオキシハライド化合物と1種類のハロゲン化合物を含む。別の実施の形態では、清澄剤は、3種類のオキシハライド化合物と1種類のハロゲン化合物を含む。

20

#### 【0035】

オキシハライド化合物および随意的にハロゲン化合物である清澄剤に加えて、清澄剤はさらに、追加の種類の清澄剤を含みうる。特定の実施の形態では、任意の他の清澄剤を、本発明の清澄剤と組み合わせて使用することができる。これらの追加の種類の清澄剤は、例えば、 $SnO_2$ などのスズタイプの清澄剤でありうる。特定の実施の形態では、清澄は、少量の $SnO_2$ を、およそ、最終的なガラス組成物の約0.02重量%～約0.5重量%で加えることによって改善することができ、特定の実施の形態では0.02～0.4重量%、特定の他の実施の形態では0.02～0.3重量%である。他の清澄剤は、例えば、酸化アンチモン、酸化ヒ素、または硫酸塩の清澄剤を含みうる。使用する場合、 $As_2O_3$ および $SB_2O_3$ は、1つの実施の形態では約0.05～約2重量%の量で用いられ、硫酸塩は、1つの実施の形態では約1重量%までのバッチ重量で用いられる。1つの実施の形態では、ガラスを作製するためのバッチ組成物は、0.05重量%未満の酸化アンチモンまたは酸化ヒ素の清澄剤など、不可避的な不純物以外に酸化アンチモンまたは酸化ヒ素の清澄剤を実質的に含まない。

30

#### 【0036】

ハロゲン化物または硫酸塩化合物は、バッチ混合物内にきちんと供給することができ、または、ホウ酸塩ガラス溶融物などのガラス溶融物内に取り込むことができ、これを次に固体製品に形成し、すりつぶし、フリット組成物としてバッチ混合物に供給する。例えば、1つの実施の形態では、ハロゲン化物を、(i)  $B_2O_3$ 、(ii)  $ZO$ (ここでZはアルカリ土類を表す)、および(iii)  $SiO_2$ または $Al_2O_3$ 、または、塩基ガラスの任意の他の成分または塩基ガラスと適合する成分とを合わせ、溶融せしめて、最初にフリット材料を形成し、次に、溶融するためにフリットをバッチ混合物内に含める。この手法において、十分な量のハロゲン化物がフリット内に保持され、バッチ混合物内に取り込まれるように、フリットのための出発材料には、十分な量のハロゲン化物を使用すべきである。フリットのための材料の典型的な組合せとしては、限定はしないが、 $B_2O_3 + CaO + MgO + SiO_2 + CaBr_2 + CaF_2$ ;  $B_2O_3 + CaO + CaBr_2$ ;  $B_2O_3 + CaO + CaSO_4 + SiO_2$ ; または $B_2O_3 + CaO + CaSO_4 + SiO_2$ が挙げられる。

40

#### 【0037】

##### ガラス

本発明には、清澄剤を利用する任意のケイ酸塩ガラスが予定されている。「ケイ酸塩ガラス」とは、ガラスの網状組織に $SiO_2$ を含むガラスのことをいう。ガラスは、加えて

50

、 $B_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ 、 $A_2O$ 、 $ZO$ 、および他の酸化物およびハロゲン化物を含んでもよく、ここでAはアルカリを表し、Zはアルカリ土類、 $Zn$ 、およびPbを表す。1つの実施の形態では、ガラスは、実質的にアルカリを含まず、一般に無アルカリガラスとも称される。別の実施の形態では、ガラスは、実質的に無アルカリである必要はなく、例えば1,000 ppmを超えるアルカリを含んでいてもよい。限定することは意図しないが、ガラスの他の特定の例としては、例えば、低ホウ素ガラス、アルカリアルミニノケイ酸塩、アルカリ亜鉛ケイ酸塩、アルカリホウケイ酸塩、アルカリホウ化アルミニノケイ酸塩、アルカリ土類アルミニノケイ酸塩、アルカリ土類ホウ化アルミニノケイ酸塩、およびアルカリ土類亜鉛アルミニノケイ酸塩（ベータクオーツガラスセラミックのための未焼成ガラス）が挙げられる。

10

### 【0038】

さまざまな実施の形態では、ケイ酸塩ガラスバッチとして、さらに、例えば、アルカリまたはアルカリ土類元素の酸化物、炭酸塩、水酸化物、硝酸塩、カルボン酸塩、ハロゲン化物、ホウ酸塩、アルミニ酸塩、ケイ酸塩、リン酸塩、および/または、ケイ素、ホウ素またはアルミニウム元素の酸化物、水酸化物、硝酸塩またはハロゲン化物またはそれらの組合せが挙げられる。ケイ酸塩ガラスは、酸化物の重量パーセントで表して、55~88%の $SiO_2$ ；0~28%の $B_2O_3$ ；0~30% $Al_2O_3$ 、0~30%の $A_2O$ 、および0~30%の $ZO$ を含む組成物を有していて差し支えなく、ここで、Aはアルカリを表し、Zはアルカリ土類、亜鉛および鉛を表す。特定の実施の形態では、ガラスは、組成物、酸化物の重量パーセントで表して、56~85%の $SiO_2$ ；0~16%の $B_2O_3$ ；8~25%の $Al_2O_3$ 、0~25%の $A_2O$ 、および0~25%の $ZO$ を含む組成物を有していて差し支えなく、ここで、Aはアルカリを表し、Zはアルカリ土類を表す。特定の組成物を有するガラスのこれらの実施の形態のある特定の実施の形態では、ガラスは、実質的にアルカリを含まないこと（約1000重量ppm未満のアルカリを含有するなど）が有利である。実質的にアルカリを含まることは、TFTLCDガラス基板にとって特に有利である。

20

### 【0039】

#### プロセス

本発明の清澄剤は、ケイ酸塩ガラスを生産するための典型的なプロセスに使用することができる。ケイ酸塩ガラスの生産において、プロセスは、一般に、必要なガラス原材料を含むケイ酸塩ガラスバッチを形成する工程を含む。これは、原材料を容器内で混合することによって行う。ガラスバッチ生産物の任意の段階におけるこのガラスバッチに、清澄剤を加える。その後、清澄剤を含むガラスバッチを溶融および清澄する。清澄は、溶融工程の間、または溶融工程に続いて行われる。清澄後、ガラス材料は、最終的なケイ酸塩ガラス製品へと成形される。典型的な成形工程としては、限定はしないが、フュージョンドロー、フロート法、鋳造、加圧成形などが挙げられる。

30

### 【0040】

清澄剤は、1つの実施の形態では、溶融段階の前のバッチ化段階の間に加える。清澄剤は、バッチ化段階の後、すなわち、溶融または清澄段階の間に加えてもよいが、これは、清澄剤をバッチ化段階の間に加えるよりは実用的かつ効率的ではない。

40

### 【0041】

本発明の1つの態様は、

(i) ケイ酸塩成分と、

(ii) 1種類以上のオキシハライド化合物またはそれらの水和物を含む十分な量の清澄剤と、

を含む、ケイ酸塩ガラスバッチを提供する。このガラスバッチの態様では、清澄剤は、さらに、1種類以上のハロゲン化合物またはそれらの水和物を含みうる。

### 【0042】

オキシハライド化合物およびハロゲン化合物の副生成物がハロゲン化物のガスであることから、ハロゲン化物のガスの集積を防ぐため、適切な廃液処理システムが用いられるべ

50

きである。溶融工程の際、溶融装置はガスヘッドスペースを有しうる。これは、システムから出るハロゲン化物および酸素ガスのための場所を提供する。

#### 【0043】

効果的な最終製品を生産するためにガラスバッチに加えるオキシハライド化合物およびハロゲン化合物の量は、使用する特定のガラスバッチ成分、処理温度、他の清澄剤の有無など、さまざまなバラメータに応じて変化する。しかしながら、1つの実施の形態では、形成されるケイ酸塩ガラスが残留ハロゲン化物を少なくとも50 ppmの量で有するよう、清澄剤の量が調節される場合、最終製品は優れた特性を有するであろう。別の実施の形態では、最終的なガラス製品における残留ハロゲン化物の量は、少なくとも75 ppmである。別の実施の形態では、残留ハロゲン化物は少なくとも100 ppmである。

10

#### 【0044】

1つの実施の形態では、本発明の清澄剤をプロセスに十分に加える場合、得られるケイ酸塩ガラスは、ガラス453.6 g (1ポンド)当たり、50 μmを超えるガス包有物が1つ以下の欠陥レベルを含む。別の実施の形態では、欠陥レベルは、形成されたガラス9.072 kg (20ポンド)当たり、50 μmを超えるガス包有物が1つ以下である。

#### 【0045】

別の実施の形態では、形成されたケイ酸塩ガラスの欠陥レベルは、形成されたガラスの連続的な453.6 g (1ポンド)当たり50 μmを超えるガス包有物が1つ以下である。形成されたガラスの連続的な453.6 g (1ポンド)とは、工程ラインから生産される連続的な1つポンドについて測定し、50 μmを超えるガス包有物が1つ以下の標準を満たすことを意味することが意図されている。別の実施の形態では、形成されたケイ酸塩ガラスの欠陥レベルは、連続して形成されたガラス9.072 kg (20ポンド)当たり、連続して形成されたガラス22.68 kg (50ポンド)当たり、連続して形成されたガラス45.36 kg (100ポンド)当たり、または連続して形成されたガラス226.8 kg (500ポンド)当たり、50 μmを超えるガス包有物が1つ以下である。

20

#### 【0046】

ガラスバッチ中のオキシハライド化合物の出発量は、さまざまな条件に応じて大きく変化しうる。1つの実施の形態では、ガラスバッチに使用するオキシハライド化合物の量は、仕上がりの残留ハロゲン化物が少なくとも50 ppmを達成するために、オキシハライドとしてバッチ化した、0.01重量%～3重量%のハロゲン化物でありうる。特定の実施の形態では、オキシハライド化合物とハロゲン化合物の合計でわずか0.2重量%がバッチに加えられる。0.2重量%よりも量が多いと、清澄剤が主要成分として作用する傾向があり、これが弊害となる。量が多いと、ガラスの特性に影響を与え、かつ、オフガス処理の問題を感知可能なほど増大させうる。

30

#### 【0047】

使用するカチオンおよびシステム条件に応じて、カチオンは蒸発させてもよく、あるいはガラス製品内に保持していてもよい。

#### 【0048】

オキシハライド化合物を、単独で、またはハロゲン化合物と組み合わせて使用する利点は次の通りである。オキシハライドに由来する酸素は、清澄工程の早期の段階で放出される。反対に、オキシハライド化合物および/または随意的なハロゲン化合物に由来するハロゲン化物は、例えば工程の温度を上昇させることによって、清澄工程の遅い段階で放出することができる。したがって、早期および晚期の両方の清澄を達成することができ、それによって、欠陥がより少ない、より高品質の最終ガラス製品を生産することができる。

40

#### 【0049】

本発明は、毒性の重金属である、ヒ素またはアンチモンの清澄剤の必要を排除する。さらに、本発明は、酸化スズ濃度の低い、劣っている清澄活性に比べて、優れた性能を提供し、少しの時間で低い欠陥レベルを生じさせる。使用するレベルでは、ハロゲン化物は、ガラスの材料の特性に影響を与えない。

#### 【0050】

50

本発明の幾つかの態様および実施の形態について詳細な説明において説明してきたが、本発明は、開示する態様および実施の形態に限定されず、添付の特許請求の範囲に記載および定義される本発明の精神から逸脱することなく、多くの再配置、変更および置換が可能であるものと理解されたい。

**【実施例】**

**【0051】**

本発明の原理をさらに例証するため、次の実施例は、添付の特許請求の範囲に組成物、物品、装置、および／または方法がいかにしてなされ、評価されるかについての完全な開示および説明を当業者に提供するために記載される。それらは、本発明の単な典型例であることが意図され、発明者らが彼らの発明とみなす範囲を制限することは意図されていない。数字（例えば、量、温度など）に関しては正確性が確保されるように努めているが、ある程度の誤差および偏差を考慮すべきである。他に示唆しない限り、温度は または周囲温度であり、圧力は大気圧かそれに近い。製品の品質および性能を最適化するのに使用できる工程条件のバリエーションおよび組み合わせは非常に多く存在する。このような工程条件を最適化するためには、適度な、日常の実験のみが必要とされるであろう。

10

**【0052】**

**実施例1．清澄パッケージとしての臭化物+ヨード酸塩**

次の成分を用いてバッチを調製した：

**【表1】**

20

表1

化合物	形態	質量(g)
SiO <sub>2</sub>	120メッシュ 砂	574
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	325メッシュ 粉末	151
B(OH) <sub>3</sub>	工業用グレード 粉末	168
MgO	粉末	0.8
CaCO <sub>3</sub>	破碎した石灰石	120.2
CaBr <sub>2</sub>	試薬粉末	11.5
Ca(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	試薬粉末	11.6
SrCO <sub>3</sub>	試薬粉末	10.2
SnO <sub>2</sub>	粉末	1.4

30

**【0053】**

このバッチでは、CaBr<sub>2</sub>は約0.4mol%であり、Ca(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>Oは約0.2mol%であり、SnO<sub>2</sub>は約0.07mol%である。バッチはTurbulatミキサーを使用してプラスチック・ジャー内で勢いよく混合した。次に、それを、およそ650cm<sup>3</sup>の内部体積を有する白金るつぼに移した。るつぼを1650のglovebox加熱炉内に直接設置し、6時間保持した。この時間の後、ガラスをパーティーに注ぎ、725でか焼した。

40

**【0054】**

**実施例2．清澄パッケージとしてのヨード酸塩+フッ化物**

次の成分を用いてバッチを調製した：

## 【表2】

表2

化合物	形態	質量(g)
SiO <sub>2</sub>	120メッシュ 砂	572
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	325メッシュ 粉末	150
B(OH) <sub>3</sub>	工業用グレード 粉末	168
MgO	粉末	0.26
CaCO <sub>3</sub>	破碎した石灰石	126
Ca(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	試薬粉末	11.1
CaF <sub>2</sub>	破碎したフルオロスパー	2.2
SrCO <sub>3</sub>	試薬粉末	10.2
SnO <sub>2</sub>	粉末	1.4

10

## 【0055】

このバッチでは、Ca(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>OおよびCaF<sub>2</sub>はそれぞれ約0.2mol%であり、SnO<sub>2</sub>は約0.07mol%である。実施例2のようにバッチを混合し、溶融させた。

20

## 【0056】

実施例3. 清澄パッケージとしての次亜塩素酸塩

次の成分を用いてバッチを調製した：

## 【表3】

表3

化合物	形態	質量(g)
SiO <sub>2</sub>	120メッシュ 砂	383
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	325メッシュ 粉末	100.6
B(OH) <sub>3</sub>	工業用グレード 粉末	112
MgO	粉末	0.69
CaCO <sub>3</sub>	破碎した石灰石	84.5
SrCO <sub>3</sub>	試薬粉末	6.84
SnO <sub>2</sub>	粉末	0.97
Ca(ClO) <sub>2</sub>	粉末	0.66

30

## 【0057】

このバッチでは、Ca(ClO)<sub>2</sub>は約0.05mol%であり、SnO<sub>2</sub>は約0.07mol%である。バッチを、Turbulaミキサーを使用してプラスチック・ジャー内で勢いよく混合した。次に、それを、およそ650cm<sup>3</sup>の内部体積を有する耐火性のシリカるつぼに移した。るつぼを、モリブジシリサイド元素を有する1600の加熱炉に直接配置し、2時間保持した。この時間の後、ガラスをパティーに注ぎ、725でか焼した。この時間の後、るつぼを加熱炉から取り出し、ガラスを放置し、るつぼ内で室温まで冷却した。

40

## 【0058】

実施例4. 清澄パッケージとしてのオキシハライドの組合せ

次の成分を用いてバッチを調製した：

50

【表4】

表4

化合物	形態	質量(g)
SiO <sub>2</sub>	120メッシュ 砂	366.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	325メッシュ 粉末	96.23
B(OH) <sub>3</sub>	工業用グレード 粉末	107.26
MgO	粉末	0.66
CaCO <sub>3</sub>	破碎した石灰石	80.29
SrCO <sub>3</sub>	試薬粉末	6.54
SnO <sub>2</sub>	粉末	0.93
Ca(ClO) <sub>2</sub>	粉末	0.31
Ca(BrO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	粉末	0.65
Ca(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	粉末	0.93

10

## 【0059】

このバッチでは、Ca(ClO)<sub>2</sub>は約0.025mol%であり、Ca(BrO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>は約0.025mol%であり、Ca(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>一水和物は約0.025mol%であり、SnO<sub>2</sub>は約0.07mol%である。実施例3のようにバッチを混合し、溶融させた。

20

## 【0060】

実施例5. 清澄パッケージとしての臭素酸塩とオキシハライドの組合せ

次の成分を用いてバッチを調製した：

【表5】

表5

化合物	形態	質量(g)
SiO <sub>2</sub>	120メッシュ 砂	366
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	325メッシュ 粉末	96.23
B(OH) <sub>3</sub>	工業用グレード 粉末	107
MgO	粉末	0.67
CaCO <sub>3</sub>	破碎した石灰石	80.6
SrCO <sub>3</sub>	試薬粉末	6.55
SnO <sub>2</sub>	粉末	0.93
Ca(ClO) <sub>2</sub>	粉末	0.31
Ca(BrO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	粉末	1.3

30

40

## 【0061】

このバッチでは、Ca(ClO)<sub>2</sub>は約0.025mol%であり、Ca(BrO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>は約0.050mol%は約、SnO<sub>2</sub>は約0.07mol%である。実施例3のようにバッチを混合し、溶融させた。

## 【0062】

実施例6. 清澄パッケージとしてのオキシハライドとフッ素の組合せ

次の成分を用いてバッチを調製した：

【表6】

表6

実施例		6A:
化合物	形態	質量(g)
SiO <sub>2</sub>	120メッシュ 砂	382
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	325メッシュ 粉末	100.5
B(OH) <sub>3</sub>	工業用グレード 粉末	112
MgO	粉末	0.69
CaCO <sub>3</sub>	破碎した石灰石	84
SrCO <sub>3</sub>	試薬粉末	6.83
SnO <sub>2</sub>	粉末	0.97
Ca(ClO) <sub>2</sub>	粉末	0.25
Ca(BrO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	粉末	0.51
Ca(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	粉末	0.74
CaF <sub>2</sub>	粉末	0.13

10

20

## 【0063】

このバッチでは、Ca(ClO)<sub>2</sub>は約0.019mol%であり、Ca(BrO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>は約0.019mol%であり、Ca(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の水和物は約0.019mol%であり、CaF<sub>2</sub>は0.018mol%であり、SnO<sub>2</sub>は約0.07mol%である。実施例3のようにバッチを混合し、溶融させた。

## 【0064】

実施例7. 清澄パッケージとしてのオキシハライドとハロゲン化物の組合せ  
次の成分を用いてバッチを調製した：

30

【表7】

表7

実施例		7A:	7B:
化合物	形態	質量(g)	質量(g)
SiO <sub>2</sub>	粉末	806.71	804.33
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	325メッシュ 粉末	22.15	22.05
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	粉末、工業用グレード	230.22	229.51
NA <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	ソーダ灰、粉末	64.73	64.74
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	粉末	8.68	8.68
Ca(ClO) <sub>2</sub>	粉末	0	0.44
Ca(BrO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	粉末、水和物	0	0.90
Ca(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	粉末、水和物	0	1.30
CaF <sub>2</sub>	粉末	0	0.23
シード／立方インチ		70,636	36,450
スキャン体積、立方インチ		0.0454	0.2043

10

20

30

## 【0065】

これらのバッチでは、Ca(ClO)<sub>2</sub>、Ca(BrO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Ca(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、およびCaF<sub>2</sub>は約0.019mol%であった。バッチをTurbula混合し、その後、覆いのないPtるつぼ内で、1600で約2時間、溶融させた。ガラスをるつぼ内でか焼し、シード集計用のサンプルの中心に穴を開けた。次にこの片を、150グリットの精密研磨仕上げまたは艶出し仕上げした、約7.62cm(3インチ)長×3.81cm(1.5インチ)幅×1cmの厚さのサンプルに作製した。正確なサンプルの大きさは、るつぼ内のガラスの量に応じて決めた。包含写像のための自動焦点深度顕微鏡(Automated Depth-Focusing Microscope for Inclusion Mapping)というJacobian Technologies社製の特注機器をニコン社製SMZ800顕微鏡と共に使用してシード数を決定し、結果を上記表に記載した。コンピュータシステムが故障しないように、多くのシードが存在する場合には体積を減らす必要があったため、スキャンした体積は各サンプルで同一ではない。

## 【0066】

実施例8.清澄パッケージとしてのオキシハライドとハロゲン化物の組合せ  
次の成分を用いてバッチを調製した：

## 【表8】

表8

実施例		8A:	8B:	8C:	8D:
化合物	形態	質量(g)	質量(g)	質量(g)	質量(g)
SiO <sub>2</sub>	粉末	584.71	578.30	584.73	584.77
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	325メッシュ 粉末	166.70	164.91	166.71	166.72
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	工業用グレード 粉末	151.29	149.70	151.29	151.29
MgO	粉末	6.98	6.89	6.99	7.02
CaCO <sub>3</sub>	破碎した石灰石	78.01	77.27	76.90	73.56
SrCO <sub>3</sub>	粉末	25.85	25.58	25.85	25.85
BaCO <sub>3</sub>	粉末	124.14	122.71	124.14	124.14
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	粉末	0	12.81	0	0
Ca(ClO) <sub>2</sub>	粉末	0	0	0.51	0
Ca(BrO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	粉末、水和物	0	0	1.06	0
Ca(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	粉末、水和物	0	0	1.45	11.64
CaF <sub>2</sub>	粉末	0	0	0.14	1.14
シード／立方インチ		4,716	985	699	1,330
体積、立方インチ		0.1889	0.3149	0.3149	0.3112

## 【0067】

これらのバッチにおいて、8Cでは、Ca(ClO)<sub>2</sub>、Ca(BrO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Ca(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、およびCaF<sub>2</sub>は約0.019mol%であり、8Dでは、Ca(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>およびCaF<sub>2</sub>はそれぞれ、0.2mol%および0.1mol%であった。実施例7に記載のようにサンプルを溶融し、調製し、シード数を決定した。

## 【0068】

実施例9. 清澄パッケージとしてのオキシハライドとハロゲン化物の組合せ

次の成分を用いてバッチを調製した：

10

20

30

【表9】

表9

実施例		9A:	9B:	9C:	9D:
化合物	形態	質量(g)	質量(g)	質量(g)	質量(g)
SiO <sub>2</sub>	粉末	635.51	641.32	641.33	641.38
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	325メッシュ 粉末	163.49	164.99	164.99	165.01
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	工業用グレード 粉末	183.58	185.35	185.35	185.35
MgO	粉末	0	0	0	0.03
CaCO <sub>3</sub>	破碎した石灰石	144.39	145.69	144.39	140.87
SrCO <sub>3</sub>	試薬粉末	11.51	11.66	11.66	11.66
BaCO <sub>3</sub>	粉末	0.80	0.80	0.80	0.80
SnO <sub>2</sub>	粉末	0.50	0.50	0.50	0.50
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	粉末	10.48	0	0	0
Ca(ClO) <sub>2</sub>	粉末	0	0	0.51	0
Ca(BrO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	粉末、水和物	0	0	1.06	0
Ca(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	粉末、粉末	0	0	1.45	12.36
CaF <sub>2</sub>	粉末	0	0	0.28	1.28
シード／立方インチ		6,886	62,068	5,721	2,009
体積、立方インチ		0.1889	0.0454	0.1889	0.1889

## 【0069】

これらのバッチにおいて、9CではCa(ClO)<sub>2</sub>、Ca(BrO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Ca(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、およびCaF<sub>2</sub>は約0.019mol%であり、9Dでは、Ca(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>およびCaF<sub>2</sub>はそれぞれ0.2mol%および0.1mol%であった。SnO<sub>2</sub>は約0.02mol%であった。実施例7に記載のようにサンプルを溶融し、調製し、シード数を決定した。

## 【0070】

実施例10. 清澄パッケージとしてのオキシハライドとハロゲン化物の組合せ  
次の成分を用いてバッチを調製した：

10

20

30

## 【表10】

表10

実施例		10A:	10B:
化合物	形態	質量(g)	質量(g)
SiO <sub>2</sub>	粉末	585.84	641.37
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	325メッシュ 粉末	167.02	164.98
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	粉末	151.51	185.61
MgO	粉末	6.98	0
CaCO <sub>3</sub>	破碎した石灰石	78.14	145.69
SrCO <sub>3</sub>	粉末	19.50	4.75
BaCO <sub>3</sub>	粉末	124.40	0.92
SnO <sub>2</sub>	粉末	0	0.50
Sr(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	粉末、水和物	12.66	13.51
SrF <sub>2</sub>	粉末	1.82	1.94
シード／立方インチ		8,389	9,729
体積、立方インチ		0.1845	0.1889

## 【0071】

これらのバッチでは、Sr(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>およびSrF<sub>2</sub>はそれぞれ、約0.2mol%および0.1mol%であった。実施例7と同様にガラスを調製し、シード数を決定した。

## 【0072】

実施例11. 清澄パッケージとしてのオキシハライドとハロゲン化物の組合せ  
次の成分を用いてバッチを調製した：

10

20

30

## 【表 11】

表11

実施例		11A:	11B:	11C:
化合物	形態	質量(g)	質量(g)	質量(g)
SiO <sub>2</sub>	粉末	489.80	495.43	495.48
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	325メッシュ 粉末	109.47	110.67	110.67
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	粉末	253.81	256.83	257.19
SrCO <sub>3</sub>	粉末	1.41	1.36	0
BaCO <sub>3</sub>	粉末	319.02	322.55	322.56
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	粉末	13.16	0	0
Sr(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	粉末、水和物	0	0	11.82
SrF <sub>2</sub>	粉末	0	0	1.70
シード／立方インチ		1,003	5,580	1,132
体積、立方インチ		0.2124	0.2124	0.1025

10

20

## 【0073】

これらのバッチをTurbula混合し、覆いのないPtるつぼ内で、1450で2時間溶融し、その後、るつぼ内でか焼した。実施例7と同様にシード数のサンプルを調製し、シード数を決定した。

## 【0074】

実施例12.清澄パッケージとしてのオキシハライドとハロゲン化物の組合せ次の成分を用いてバッチを調製した：

## 【表12】

表12

実施例	形態	12A:	12B:	12C:
化合物		質量(g)	質量(g)	質量(g)
SiO <sub>2</sub>	粉末	495.79	495.80	495.84
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	粉末	130.48	130.49	130.50
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	粉末、技術グレード	9.65	9.65	9.65
MgO	粉末	30.02	30.02	30.05
CaCO <sub>3</sub>	破碎した石灰石	6.45	5.41	2.59
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	粉末	183.37	183.37	183.37
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	粉末	42.38	42.38	42.38
Ca(ClO) <sub>2</sub>	粉末	0	0.41	0
Ca(BrO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	粉末、水和物	0	0.84	0
Ca(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	粉末、水和物	0	1.16	10.47
CaF <sub>2</sub>	粉末	0	0.23	1.02
シード／立方インチ		20,393	4,526.5	1,772
体積、立方インチ		0.2746	0.2746	0.1501

## 【0075】

これらのバッチにおいて、12Bでは、Ca(ClO)<sub>2</sub>、Ca(BrO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Ca(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、およびCaF<sub>2</sub>は約0.019mol%であり、12Cでは、Ca(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>およびCaF<sub>2</sub>はそれぞれ0.2mol%および0.1mol%であった。実施例7のようにガラスを調製し、シード数を決定した。

## 【0076】

## 実施例13. フリットの供給

ハロゲン化物または硫酸塩清澄剤を加える場合、ハロゲン化物または硫酸塩清澄剤を個別のバッチ材料として加えるための別の手段は、ハロゲン化物または硫酸塩を1つ以上含有するフリットを作製し、フリット組成物をバッチに供給することである。フリットは、ハロゲン化物または硫黄が保持されている限り、ガラスまたは結晶性の材料であって差し支えない。

## 【0077】

次の成分および溶融条件を有するフリット13A～Jを調製した：

ハロゲン化物含有フリットを基礎とするガラスの実施例

10

20

30

40

## 【表13】

表13

実施例		13A:	13B:	13C:	13D:	13E:
化合物	形態	質量(g)	質量(g)	質量(g)	質量(g)	質量(g)
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	粉末	23.80	70.4	514.3	543.13	181.50
CaO	粉末	19.98	176.6	174.2	165.09	156.65
MgO	粉末	0	0	0	0	0
SiO <sub>2</sub>	粉末	0	0	0	61.92	67.14
CaBr <sub>2</sub>	粉末	46.33	614	263.4	0	558.36
CaF <sub>2</sub>	NA	0	0	0	229.86	36.35
保持Br、重量%	NA	27.0	51.9	12.0	0	40.8
保持F、重量%	NA	0	0	0	7.24	2.01
溶融条件	温度/ るつぼ/ 時間	1200°C/ 石英/ 1時間	1200°C/ 石英/ 1時間	1200°C/ 石英/ 1時間	1200°C/ Pt/ 1時間	1200°C/ Pt/ 1時間

10

## 【0078】

ハロゲン化物含有フリットを基礎とする結晶の実施例

20

## 【表14】

表14

実施例		13F:	13G:
化合物	形態	質量(g)	質量(g)
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	粉末	69.22	83.35
CaO	粉末	334.55	215.81
CaBr <sub>2</sub>	粉末	596.23	700.84
保持Br、重量%	NA	40.6	54.10
溶融条件	温度/ るつぼ/ 時間	1200°C/ 石英/ 1時間	1200°C/ Pt/ 1時間

30

## 【0079】

硫黄含有フリットを基礎とするガラスの実施例

## 【表15】

表15

実施例		13H:	13I:
化合物	形態	質量(g)	質量(g)
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	粉末	260.37	231.92
CaO	粉末	69.91	70.50
CaSO <sub>4</sub>	粉末	169.72	171.14
SiO <sub>2</sub>	粉末	0	26.44
保持S、重量%	NA	1.58	0.93
溶融条件	温度／ るつぼ／ 時間	1200°C／ Pt／ 1時間	1200°C／ Pt／ 1時間

10

## 【0080】

硫黄含有フリットを基礎とする結晶の実施例

## 【表16】

20

表16

実施例		13J:
化合物	形態	質量(g)
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	粉末	115.52
CaO	粉末	99.70
CaSO <sub>4</sub>	粉末	242.04
SiO <sub>2</sub>	粉末	42.73
保持S、重量%	NA	11.69
溶融条件	温度／ るつぼ／ 時間	1200°C／ Pt／ 1時間

30

## 【0081】

ガラスおよび結晶性の材料の両方が、るつぼ汚染またはバッチに由来するシリカを含む。ガラスの幾つかは、すべてではないが、ガラスを形成するために、あるレベルの SiO<sub>2</sub>(およそ 0.59 ~ 13.10 重量%) を必要とする。

40

## 【0082】

本明細書の組成物、物品、装置、および方法には、さまざまな変更およびバリエーションがなされうる。本明細書に記載の組成物、物品、装置、および方法の他の態様および実施の形態は、明細書の熟慮および本明細書に開示される組成物、物品、装置、および方法の実施から明白であろう。本明細書および実施例は典型例とみなされることが意図されている。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
C 03 C 3/078 (2006.01)	C 03 C 3/078
C 03 C 3/085 (2006.01)	C 03 C 3/085
C 03 C 3/087 (2006.01)	C 03 C 3/087
C 03 C 3/102 (2006.01)	C 03 C 3/102
C 03 C 3/105 (2006.01)	C 03 C 3/105
C 03 C 3/108 (2006.01)	C 03 C 3/108

(72)発明者 エリソン , アダム ジェイ  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14870 ペインテッド ポスト パール レイン 57

(72)発明者 コヴァル , シャリ イー  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14812 ピーヴァー ダムズ キャトリン ヒル ロード  
57

審査官 大工原 大二

(56)参考文献 英国特許出願公開第00396015(GB,A)  
特開平05-306140(JP,A)  
特開2003-300750(JP,A)  
特開2001-089158(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 03 B 1/00 - 5/44  
C 03 B 8/00 - 8/04  
C 03 B 19/12 - 20/00  
C 03 C 1/00 - 14/00  
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)