(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3897194号
(P3897194)
(45)発行日　平成19年3月22日(2007.3.22)　(24)登録日　平成19年1月5日(2007.1.5)

(51)Int.Cl.　F I
C03C 3/093 (2006.01)　C03C 3/093
C03C 3/091 (2006.01)　C03C 3/091

請求項の数 16　(全 10 頁)

(21)出願番号　特願平9-215793
(22)出願日　平成9年7月24日(1997.7.24)
(65)公開番号　特開平11-43350
(43)公開日　平成11年2月16日(1999.2.16)
審査請求日　平成15年6月4日(2003.6.4)

(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　成田　利治
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　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
(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　塩見　篤史

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　６～２５％、B_2O_3　５～２０％、ＭｇＯ　０～１０％、ＣａＯ　０～１５％、ＢａＯ　０～３０％、ＳｒＯ　０～１０％、ＺｎＯ　０～１０％、SnO_2　０．０５～２％、Sb_2O_3　０．０５～１．２％、Cl_2　０．００５～１％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８．５～２０％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】

ＣａＯが４．５～１５％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】

ＢａＯが０～６％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＋ＺｎＯ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６】

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

【請求項７】

請求項１～６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８】
重量百分率でSiO_2 ４０～７０％、Al_2O_3 ６～２５％、B_2O_3 ５～２０％、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、ガラス原料調合物に清澄剤としてSnO_2を０．０５～２重量％、Sb_2O_3を０．０５～１．２％及び塩化物をCl_2換算で０．０１～２％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９】
B_2O_3が８．５～２０％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８の無アルカリガラスの製造方法。
【請求項１０】
ＣａＯが４．５～１５％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８の無アルカリガラスの製造方法。
【請求項１１】
ＢａＯが０～６％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８の無アルカリガラスの製造方法。
【請求項１２】
ＭｇＯ＋ＣａＯ＋ＢａＯ＋ＳｒＯ＋ＺｎＯ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８の無アルカリガラスの製造方法。
【請求項１３】
ＭｇＯ＋ＣａＯ＋ＢａＯ＋ＳｒＯ＋ＺｎＯ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１２の無アルカリガラスの製造方法。
【請求項１４】
塩化物として$BaCl_2$及び／又は$CaCl_2$を使用することを特徴とする請求項８の無アルカリガラスの製造方法。
【請求項１５】
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８の無アルカリガラスの製造方法。
【請求項１６】
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８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、表示欠陥となる泡がないことが要求される。
【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】
泡のないガラスを得るためには、ガラス化反応が始まる比較的低い温度域と、ガラス融液の脱泡、均質化が起こる比較的高い温度域の両方で清澄ガスを発生する清澄剤を選択することが重要である。これは、原料がガラス化反応を起こすときに発生するガスを追い出すとともに、脱泡、均質化過程でガラス融液中に残った微小な泡を大きくすることにより浮上させて除去するためである。
【０００５】
ところで液晶ディスプレイ用ガラス基板に使用されるような無アルカリガラスは、ガラス融液の粘度が高く、アルカリ成分を含有するガラスに比べてより高温で溶融が行われる。この種の無アルカリガラスでは、通常１２００～１３００℃でガラス化反応が起こり、１４００℃以上の高温で脱泡、均質化が行われる。このため清澄剤には幅広い温度域（１２００～１６００℃程度）で清澄ガスを発生させることができるものが必要とされ、現在ではAs_2O_3が広く使用されている。
【０００６】
しかしながらAs_2O_3は毒性が非常に強く、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。
【０００７】
本発明の目的は、清澄剤としてAs_2O_3を使用せず、しかも表示欠陥となる泡が存在しない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。
【０００８】
【課題を解決するための手段】
本発明者等は、種々の実験を行った結果、清澄剤としてAs_2O_3の代わりにSnO_2とSb_2O_3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。
【０００９】
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 ６～２５%、B_2O_3 ５～２０%、ＭｇＯ ０～１０%、ＣａＯ ０～１５%、ＢａＯ ０～３０%、ＳｒＯ ０～１０%、ＺｎＯ ０～１０%、SnO_2 ０．０５～２%、Sb_2O_3 ０．０５～１．２%、Cl_2 ０．００５～１%の組成を有し、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。
【００１０】
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 ６～２５%、B_2O_3 ５～２０%、ＭｇＯ ０～１０%、ＣａＯ ０～１５%、ＢａＯ ０～３０%、ＳｒＯ ０～１０%、ＺｎＯ ０～１０%の組成を有し、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、ガラス原料調合物に清澄剤としてSnO_2を０．０５～２重量%、Sb_2O_3を０．０５～１．２重量%及び塩化物をCl_2換算で０．０１～２%添加することを特徴とする。
【００１１】
【作用】
本発明において使用するSnO_2とSb_2O_3は、Ｓｎイオンと Ｓｂイオンの価数変化による化学反応により多量の清澄ガス（酸素ガス）を発生する。即ち、Sb_2O_3（３価）は、数１００℃の低温域で一旦Sb_2O_5（５価）に変化した後、１２００～１３００℃付近で再びSb_2O_3（３価）に戻る際に多量の清澄ガスを放出し、SnO_2（４価）は１４００℃以上でＳｎＯに（２価）変化する際に多量の清澄ガスを放出する。また塩化物は、１２００℃以上の温度域で分解、揮発して清澄ガス（塩素ガス等）を発生するが、特に１４００℃以上の高温域で分解、揮発が激しくなり、多量の清澄ガスを発生する。
【００１２】
従って清澄剤としてSnO_2とSb_2O_3と塩化物を併用することにより、比較的低温で起こるガラス化反応時から高温の均質化溶融時にかけての広い温度域で高い清澄効果が得

られるため、表示欠陥となる泡が存在しない無アルカリガラスを得ることができる。

【００１３】

次に、本発明の無アルカリガラスの製造方法を述べる。

【００１４】

まず、所望の組成を有するガラスとなるようにガラス原料調合物を用意する。ガラスの組成範囲及びその限定理由を以下に述べる。

【００１５】

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％、好ましくは４５～６５％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易くなる。

【００１６】

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６～２５％、好ましくは１０～２０％である。Al_2O_3 が６％より少ないと失透温度が著しく上昇してガラス中に失透が生じ易くなり、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てガラス基板表面に白濁が生じ易くなる。

【００１７】

B_2O_3 は融剤として働き、粘性を下げて溶融を容易にする成分であり、その含有量は５～２０％、好ましくは６～１５％である。B_2O_3 が５％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悪化する。

【００１８】

ＭｇＯは歪点を下げずに高温粘度を下げて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％、好ましくは０～７％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。ＣａＯもＭｇＯと同様の働きをし、その含有量は０～１５％、好ましくは０～１０％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％、好ましくは０～２０％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と同様の効果があり、その含有量は０～１０％、好ましくは０～７％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％、好ましくは０～７％である。ＺｎＯが１０％より多いと逆にガラスが失透し易くなり、また歪点が低下して耐熱性が得られなくなる。なおＭｇＯ、ＣａＯ、ＢａＯ、ＳｒＯ及びＺｎＯの合量が５％より少ないと高温粘性が高くなって溶融性が悪化するとともに、ガラスが失透し易くなり、３０％より多いと耐熱性及び耐酸性が悪くなり好ましくない。

【００１９】

また上記成分の他に、ZrO_2、TiO_2等を合量で５％まで添加することができる。

【００２０】

次にガラス原料調合物にSnO_2とSb_2O_3と塩化物を添加する。塩化物としては、$BaCl_2$、$CaCl_2$等が使用できる。なおSnO_2及びSb_2O_3の添加量は、ガラス原料調合物１００重量％に対して０．０５～２重量％及び０．０５～１．２重量％であり、塩化物はCl_2換算で０．０１～２重量％である。Sb_2O_3が０．０５％より少ないとガラス化反応時に発生したガスを追い出し難くなり、SnO_2が０．０５％より少ない場合、及び塩化物が０．０１％より少ない場合は均質化溶融時にガラス融液中に残った泡を除去し難くなる。一方、SnO_2が２％、Sb_2O_3が１．２％より多いとガラスが失透し易くなり、また塩化物が２％より多いと揮発量が多くなりすぎてガラスが変質し易くなる。

【００２１】

続いて調合したガラス原料を溶融する。ガラス原料を加熱していくとまずガラス化反応が起こるが、このときSb_2O_3の価数変化による化学反応によって酸素ガスが発生し、ガ

ラス化反応時に発生したガスが融液中から追い出される。さらにより高温の均質化溶融時には、SnO_2 の価数変化による化学反応で酸素ガスが発生するとともに、塩化物の分解、揮発によって塩素ガス等が発生してガラス融液中に残存する微小な泡が除去される。

【００２２】

その後、溶融ガラスを所望の形状に成形する。ディスプレイ用途に使用する場合、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方法を用いて薄板状に成形する。

【００２３】

このようにして、重量百分率でSiO_2 ４０～７０%、Al_2O_3 ６～２５%、B_2O_3 ５～２０%、ＭｇＯ ０～１０%、ＣａＯ ０～１５%、ＢａＯ ０～３０%、ＳｒＯ ０～１０%、ＺｎＯ ０～１０%、SnO_2 ０．０５～２%、Sb_2O_3 ０．０５～１．２%、Cl_2 ０．００５～１%の組成を有し、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。

【００２４】

【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明を説明する。

【００２５】

（実施例１）

表１は、SnO_2 、Sb_2O_3 及び塩化物の効果を示したものであり、試料ａはAs_2O_3 を清澄剤として添加した従来の無アルカリガラス、試料ｂは試料ａからAs_2O_3 を除いて作製した無アルカリガラス、試料ｃはSnO_2 のみを添加した無アルカリガラス、試料ｄはSb_2O_3 のみを添加した無アルカリガラス、試料ｅは塩化物（$BaCl_2$）のみを添加した無アルカリガラス、試料ｆはSnO_2 、Sb_2O_3 及び塩化物を併用した本発明の無アルカリガラスを示している。

【００２６】

【表１】

（重量%）

試料		a	b	c	d	e	f
ガラス原料調合組成	SiO_2	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0
	Al_2O_3	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0
	B_2O_3	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
	MgO	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	CaO	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	BaO	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
	SrO	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
	ZnO	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	SnO_2	-	-	0.3	-	-	0.3
	Sb_2O_3	-	-	-	0.3	-	0.3
	Cl_2	-	-	-	-	1.0	1.0
	As_2O_3	0.3	-	-	-	-	-
清澄性	1500℃・1hr	◎	×	△	△	△	◎
	1550℃・1hr	◎	×	○	△	△	◎

【００２７】

各試料は次のようにして調製した。

【００２８】

表の組成を有するガラス原料調合物となるようにガラス原料を調合し、電気炉にて溶融した。このとき、ガラス化反応時の清澄性を評価するために１５００℃で１時間溶融したものと、均質化溶融時の清澄性を評価するために１５５０℃で１時間溶融したものの２種類を用意した。次いで、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△、１１～１００個のものを○、１０個以下のものを◎で評価した。結果を表１に示す。なお表中のガラス原料調合物組成は、各成分を酸化物換算した値であり、また塩化物はCl_2換算した値で示す。

【００２９】

表１から明らかなように、清澄剤を全く添加しない試料ｂのガラスは清澄性が著しく悪かった。SnO_2のみを添加した試料ｃのガラスは、均質化溶融時に多量の清澄ガスを発生したものの、ガラス化反応時の清澄性が不十分であったために、結果としてAs_2O_3を添加した試料ａのガラスより清澄性が劣っていた。同様に塩化物のみを添加した試料ｅのガラスも、均質化溶融時に多量の清澄ガスを発生したものの、ガラス化反応時に十分なガスが発生しなかったため、結果として清澄性が悪かった。Sb_2O_3のみを添加した試料ｄのガラスは、ガラス化反応時に多量の清澄ガスが発生したものの、均質化溶融時に十分な清澄ガスが発生せず、結果として清澄性が悪かった。一方、SnO_2、Sb_2O_3及び塩化物を添加した試料ｆのガラスは、As_2O_3を添加した試料ａのガラスと同様、清澄性が良好であった。

【００３０】

（実施例２）

表２及び表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．１～7）を示している。

【００３１】

【表２】

（重量％）

試料No.		1	2	3	4	5
ガラス組成	SiO_2	48.0	56.0	59.0	58.0	63.0
	Al_2O_3	11.0	10.5	15.0	16.0	18.0
	B_2O_3	14.5	5.5	10.5	8.5	8.0
	MgO	−	2.0	0.5	1.0	5.0
	CaO	−	3.5	4.5	4.0	−
	BaO	25.0	15.0	6.0	9.5	1.0
	SrO	−	6.0	3.0	2.0	1.0
	ZnO	−	−	−	−	3.0
	SnO_2	0.5	0.9	0.3	0.5	0.3
	Sb_2O_3	0.5	0.3	0.9	0.3	0.6
	Cl_2	0.5	0.3	0.3	0.2	0.1
清澄性	1500℃・1hr	◎	◎	◎	◎	◎
	1550℃・1hr	◎	◎	◎	◎	◎
歪点（℃）		595	640	645	660	670
耐塩酸性		○	○	○	○	○
耐ﾊﾞｯﾌｧｰﾄﾞﾌｯ酸性		○	○	○	○	○

【００３２】
【表３】

（重量％）

試料No.		6	7	8
ガラス組成	SiO_2	66.0	54.0	64.5
	Al_2O_3	19.5	19.5	19.0
	B_2O_3	5.5	10.5	6.0
	MgO	−	−	0.5
	CaO	6.5	3.0	6.0
	BaO	0.5	2.0	0.5
	SrO	0.5	8.5	0.5
	ZnO	0.5	−	−
	SnO_2	0.6	1.2	0.5
	Sb_2O_3	0.3	1.2	2.3
	Cl_2	0.1	0.1	0.2
清澄性	1500℃・1hr	◎	◎	◎
	1550℃・1hr	◎	◎	◎
歪点 （℃）		710	675	700
耐塩酸性		○	○	○
耐バッファードフッ酸性		○	○	○

【００３３】
各試料は次のようにして調製した。
【００３４】
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、実施例１と同様にして清澄性を評価した。またこれらのガラス原料調合物を電気炉にて１５５０～～１６００℃で１６～２４時間溶融し、成型して試料を得た。塩化物としては$BaCl_2$を使用した。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。結果を各表に示す。なお表中のガラス組成は、各成分を酸化物換算した値であり、また塩化物はガラス中に残存する量をCl_2換算した値で示してある。
【００３５】
表から明らかなように、各試料とも清澄性に優れ、しかも耐熱性、耐薬品性の特性についても良好であった。
【００３６】
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、ガラス基板表面が変色したものを×、全く変色がないものを○で示した。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、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。
【００３７】
【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SnO_2とSb_2O_3と塩化物を併用するために清澄性に優れ、表示欠陥となる泡が存在しない無アルカリガラスを製造することが可能である。

【００３８】
また、本発明の無アルカリガラスは、表示欠陥となる泡がなく、かつ優れた耐熱性、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 国際公開第９７／０１１９２０（WO，Ａ１）
国際公開第９７／０１１９１９（WO，Ａ１）
特開平０８－２９０９３６（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－３２５４３６（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－３０６１４０（ＪＰ，Ａ）
特表２００１－５００９９８（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－３２４５２６（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－２６３４７３（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－１１４５３８（ＪＰ，Ａ）
特表２００１－５０３００８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C03C1/00-14/00
C03B5/00-5/44
INTERGLAD