

(43) 国際公開日
2006年6月22日 (22.06.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/064878 A1(51) 国際特許分類:
C03C 3/11 (2006.01) G02F 1/1333 (2006.01)
G09F 9/30 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/023052

(22) 国際出願日: 2005年12月15日 (15.12.2005)

(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 2004-364025
2004年12月16日 (16.12.2004) JP
特願 2005-235567 2005年8月15日 (15.08.2005) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本板硝子株式会社 (NIPPON SHEET GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1058552 東京都港区海岸二丁目1番7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): 長嶋廉仁 (NAGASHIMA, Yukihito) [JP/JP]; 〒1058552 東京都港区海岸二丁目1番7号日本板硝子株式会社内 Tokyo (JP). 新居田治樹 (NIIDA, Haruki) [JP/JP]; 〒1058552 東京都港区海岸二丁目1番7号日本板硝子株式会社内 Tokyo (JP). 倉知淳史 (KURACHI, Junji) [JP/JP]; 〒1058552 東京都港区海岸二丁目1番7号日本板硝子株式会社内 Tokyo (JP).

株式会社内 Tokyo (JP). 小山昭浩 (KOYAMA, Akihiro) [JP/JP]; 〒1058552 東京都港区海岸二丁目1番7号日本板硝子株式会社内 Tokyo (JP). 瀬戸啓充 (SETO, Hiromitsu) [JP/JP]; 〒1058552 東京都港区海岸二丁目1番7号日本板硝子株式会社内 Tokyo (JP). 山本一洋 (YAMAMOTO, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒1058552 東京都港区海岸二丁目1番7号日本板硝子株式会社内 Tokyo (JP). 宮部大亮 (MIYABE, Daisuke) [JP/JP]; 〒1058552 東京都港区海岸二丁目1番7号日本板硝子株式会社内 Tokyo (JP). 千秋裕 (SENSHU, Yutaka) [JP/JP]; 〒1058552 東京都港区海岸二丁目1番7号日本板硝子株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 鎌田耕一, 外 (KAMADA, Koichi et al.); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満4丁目3番1号トモエマリオンビル7階 Osaka (JP).

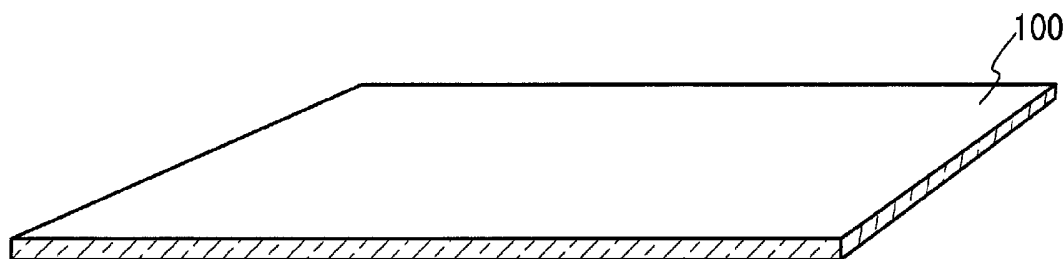
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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,

/ 続葉有 /

(54) Title: GLASS COMPOSITION AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: ガラス組成物およびその製造方法

(57) Abstract: A glass composition wherein the usage of arsenic oxide and antimony oxide causing heavy environmental load is minute and the proportion of remaining bubbles is low. There is provided a glass composition comprising, in terms of mass%, 40 to 70% SiO₂, 5 to 20% B₂O₃, 10 to 25% Al₂O₃, 0 to 5% MgO (not including 5%), 0 to 20% CaO, 0 to 20% SrO, 0 to 10% BaO, 0 to 1.5% Li₂O, 0 to 1.5% Na₂O, 0 to 1.5% K₂O and 0 to 1.5% Cl, wherein the total content of Li₂O, Na₂O and K₂O is in the range of 0.05 to 1.5 mass% and the content of K₂O is not less than the content of Na₂O.(57) 要約: 本発明は、環境負荷の大きい酸化ヒ素や酸化アンチモンの使用量が少なく、しかも残泡の少ないガラス組成物を提供する。このガラス組成物は、質量%で表示して、SiO₂: 40~70%, B₂O₃: 5~20%, Al₂O₃: 10~25%, MgO: 0~5% (ただし5%を含まず), CaO: 0~20%, SrO: 0~20%, BaO: 0~10%, Li₂O: 0~1.5%, Na₂O: 0~1.5%, K₂O: 0~1.5%, Cl: 0~1.5%, を含み、Li₂O、Na₂OおよびK₂Oの含有率の合計が0.05~1.5質量%であり、K₂Oの含有率がNa₂Oの含有率以上である。

WO 2006/064878 A1



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, 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

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

ガラス組成物およびその製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、ガラス組成物およびその製造方法に関し、特に、アルミノボロシリケート系のガラス組成物とその製造方法に関する。

背景技術

- [0002] ガラス組成物の製造過程において、ガラス組成物に泡などが残留しないようにすることを、清澄するという。ガラス融液を清澄するために、清澄剤を添加する方法がごく一般に知られている。清澄剤としては、酸化ヒ素、酸化アンチモン、フッ化物などが周知である。しかし、これらの成分は環境負荷が高いため、その使用量の削減が社会的な要請となっている。
- [0003] 情報表示装置、特にアクティブマトリクス型の液晶表示装置(LCD)の基板に用いられるガラス組成物には、これまで無アルカリホウケイ酸ガラス組成物が用いられてきた。無アルカリホウケイ酸ガラスの代表例としては、米国コーニング社のコード7059が挙げられる。アルミニウム、ホウ素、ケイ素などの成分は、その電荷が大きいため、静電的な束縛が強く、ガラス中で十分に移動しにくい。このため、一般に、無アルカリホウケイ酸ガラス組成物は粘性が高く、ガラスの清澄が容易ではない。
- [0004] これまで、酸化ヒ素に代表される、望ましくない清澄剤の使用を避けながら、液晶表示装置の基板に用いるためのガラス組成物を製造する方法が種々検討されてきた。
- [0005] 特開平10-25132号公報には、無アルカリホウケイ酸ガラス組成物を得るためのガラス原料に、「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」ことが開示されている。この公報には、硫酸塩としては BaSO_4 、 CaSO_4 が、塩化物としては BaCl_2 、 CaCl_2 がそれぞれ開示されている。
- [0006] 特開昭60-141642号公報には、フォトマスクや液晶表示装置に用いるための低熱膨張ガラスが開示されている。このガラスは、5.0質量%以上の MgO を含み、5.0質量%以下のアルカリ金属酸化物を許容するアルミノボロシリケート系のガラスである

。特開昭60-141642号公報には、低熱膨張ガラスの脱泡剤(清澄剤)として、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NaCl およびフッ化物から選ばれる少なくとも1種を使用することが開示されている。

発明の開示

- [0007] 環境負荷が高くない清澄剤として、特開平10-25132号公報は BaCl_2 および CaCl_2 を開示し、特開昭60-141642号公報は NaCl を開示している。
- [0008] しかし、発明者が検討したところによると、 BaCl_2 、 CaCl_2 のようなアルカリ土類金属の塩化物からは大きな清澄作用が得られない。また、 NaCl を清澄剤として用いて得られた Na を多く含むガラス組成物を液晶表示装置のガラス基板として使用すると、ガラス基板から溶出する Na イオンが液晶素子の性能を損なう場合がある。
- [0009] 本発明は、液晶表示装置などの情報表示装置に適した組成を有し、泡の少ないガラス組成物およびその製造方法の提供を目的とする。さらに、本発明は、このガラス組成物を用いた情報表示装置用ガラス基板の提供を目的とする。
- [0010] 本発明の第1のガラス組成物は、限定された量のアルカリ金属酸化物を含み、 K_2O の含有率を Na_2O の含有率以上としたアルミノボロシリケート系のガラス組成物である。
- [0011] このガラス組成物は、質量%で示して、
- | | |
|-------------------------|-------------------|
| SiO_2 | 40～70%， |
| B_2O_3 | 5～20%， |
| Al_2O_3 | 10～25%， |
| MgO | 0～5% (ただし5%を含まず)， |
| CaO | 0～20%， |
| SrO | 0～20%， |
| BaO | 0～10%， |
| Li_2O | 0～1.5%， |
| Na_2O | 0～1.5%， |
| K_2O | 0～1.5%， |
| Cl | 0～1.5%， |

を含み、 Li_2O 、 Na_2O および K_2O の含有率の合計が0.05～1.5質量%であり、 K_2O の含有率が Na_2O の含有率以上である。

[0012] 本発明の第2のガラス組成物は、少量の K_2O とClとを必須成分として含む、アルミノボロシリケート系のガラス組成物である。

[0013] このガラス組成物は、質量%で示して、

SiO_2	40～70%,
B_2O_3	5～20%,
Al_2O_3	10～25%,
MgO	0～10%,
CaO	0～20%,
SrO	0～20%,
BaO	0～10%,
K_2O	0.05～1.5%,
Cl	0.04～1.5%,

を含む。

[0014] 本発明は、その別の側面から、ガラス組成物からなるガラス板を含む情報表示装置用ガラス基板であって、前記ガラス組成物が、本発明の第1または第2のガラス組成物である、情報表示装置用ガラス基板を提供する。

[0015] 本発明は、さらに別の側面から、上記ガラス組成物の製造方法を提供する。

[0016] この製造方法は、質量%で示して、

SiO_2	40～70%,
B_2O_3	5～20%,
Al_2O_3	10～25%,
MgO	0～10%,
CaO	0～20%,
SrO	0～20%,
BaO	0～10%,
K_2O	0.05～1.5%,

Cl 0.04～1.5%,

を含む、ガラス組成物を製造する方法であって、前記ガラス組成物が得られるように調合したガラス原料を熔融する工程を含み、前記ガラス原料がKClを含む。

[0017] 微量のアルカリ金属酸化物の存在は、ガラスの清澄作用を大きく向上させる。また、Kは、Naよりもガラス組成物における移動速度が大きくない。これを考慮して、本発明によるガラス組成物では、微量のアルカリ金属酸化物を許容し、かつ K_2O の含有率を Na_2O の含有率以上とし(第1のガラス組成物)、あるいは微量の K_2O を微量のClとともに添加することとした(第2のガラス組成物)。さらに、本発明の製造方法では、清澄効果に優れたKClをガラス原料に添加することとした。

[0018] 本発明によれば、酸化ヒ素に代表される環境負荷の高い成分を、ごく限られた量のみを使用することにより、あるいは使用することなく、アルミノボロシリケート系のガラス組成物において、十分な清澄効果を得ることができる。本発明は、環境負荷の高い成分の使用を避けながら、高い歩留まりと低いコストにより、大型の情報表示装置用ガラス基板を製造することを容易とするものである。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]図1は、本発明の情報表示装置用ガラス基板の一例を示す斜視図である。

発明を実施するための最良の形態

[0020] 以下、ガラス組成物の成分の含有率を示す%表示は、すべて質量%である。また、以下における「本発明によるガラス組成物」との記載は、本発明の第1のガラス組成物および第2のガラス組成物の両方を対象とした記載である。

[0021] 本発明によるガラス組成物では、Clの含有率が0.04～1.5%の範囲にあることが好ましい。Clの含有率は0.1～1.5%(ただし、0.1%を含まず)の範囲にあってもよい。

[0022] 本発明によるガラス組成物では、 Li_2O 、 Na_2O および K_2O の含有率の合計が0.07～1.5%(ただし0.07%を含まず)の範囲にあることが好ましい。 Li_2O 、 Na_2O および K_2O の含有率の合計は、0.2～1.5%(ただし、0.2%を含まず)の範囲にあってもよい。

[0023] 本発明によるガラス組成物では、 Na_2O の含有率が0～1.0%(ただし1.0%を含ま

ず)の範囲にあることが好ましい。

[0024] 本発明によるガラス組成物では、 K_2O の含有率が0.05～1.5%、特に0.07～1.5%の範囲にあることが好ましい。

[0025] 本発明によるガラス組成物では、 K_2O の含有率が0.05～1.5%の範囲にあり、かつClの含有率が0.04～1.5%の範囲にあることが好ましい。

[0026] 本発明によるガラス組成物は、 As_2O_3 および Sb_2O_3 を実質的に含まないことが好ましい。これらの化合物は環境負荷が大きいためである。本発明によるガラス組成物は、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 およびフッ化物を実質的に含まなくてもよい。

[0027] 本明細書において、実質的に含まないとは、工業的製造に不可避免的に混入する微量成分を許容する趣旨であり、具体的には、含有率が0.3%未満、好ましくは0.1%未満、より好ましくは0.04%未満、であることをいう。

[0028] 本発明によるガラス組成物は、ガラス転移温度が690℃以上、さらには720℃以上の範囲にあることが好ましい。

[0029] 本発明の第2のガラス組成物、または本発明の製造方法により得られるガラス組成物は、好ましくは以下の成分を含む。

SiO_2	58～70%，
B_2O_3	8～13%，
Al_2O_3	13～20%，
MgO	1～ 5%，
CaO	1～10%，
SrO	0～ 4%，
BaO	0～ 1%，
K_2O	0.05～1.5%，
Cl	0.04～1.2%

[0030] 本発明の第2のガラス組成物、または本発明の製造方法により得られるガラス組成物は、 Li_2O と Na_2O との含有率の上限が1.5%に制限されていてもよい。この場合、ガラス組成物は、以下の成分を含む組成物として記載できる(カッコ内は好ましい範囲である)。

SiO_2	40～70% (58～70%),
B_2O_3	5～20% (8～13%),
Al_2O_3	10～25% (13～20%),
MgO	0～10% (1～ 5%),
CaO	0～20% (1～10%),
SrO	0～20% (0～ 4%),
BaO	0～10% (0～ 1%),
Li_2O	0～1. 5%,
Na_2O	0～1. 5%,
K_2O	0. 05～1. 5%,
Cl	0. 04～1. 5%

[0031] 本発明の第1のガラス組成物では、 K_2O の含有率が Na_2O の含有率以上、好ましくは K_2O の含有率が Na_2O の含有率を上回るが、本発明の第2のガラス組成物においても、 K_2O の含有率と Na_2O の含有率との関係は同様であってもよい。また、本発明によるガラス組成物では、 K_2O の含有率が Na_2O の含有率と Li_2O の含有率との合計を超えていてもよい。本発明によるガラス組成物は、 Na_2O および Li_2O を実質的に含まなくてもよい。

[0032] 本発明によるガラス組成物の製造方法では、ガラス原料の一部として、 KCl が添加される。上述した特開平10-25132号公報で用いられていたアルカリ土類金属の塩化物(BaCl_2 、 CaCl_2)は、その沸点が高く、さらにガラス中で自由に移動しにくいために沸点を超えても急激な沸騰を起こしにくい。このため、アルカリ土類金属の塩化物からは十分に高い清澄作用が得られない。これに対し、 KCl は、一価の塩であるため、熔融ガラス中での電氣的な束縛が弱い。また、カリウムはナトリウムよりもイオン半径が大きい、ため、熔融状態から冷却され、体積収縮して緻密な構造を有するに至ったガラス組成物中では、立体障害によってその移動の自由度は高くない。

[0033] 従って、 KCl は、高温で熔融状態にあるガラス中を自由に移動して、泡に入り込み脱泡効果を発揮する一方、形成したガラス組成物からのアルカリ成分の溶出による問題が生じにくい、という優れた特性を有する。また、 KCl の沸点は約1510℃であり

、1413℃の沸点を有するNaClよりも高温で揮発する。このため、アルミノボロシリケート系ガラスのように、粘度の高いガラスの清澄にとって、KClの使用は特に有利である。

[0034] また、減圧雰囲気下で脱泡を行う減圧清澄技術では、気密などのために複雑な構造を持つ清澄槽を用いることになる。この場合、通常清澄が行われる温度(1600℃以上)よりも低い温度(約1450～1500℃)で清澄することが好ましい。このため、アルカリ土類の塩化物よりも電荷の束縛が小さく、粘度の高い熔融ガラス中でも移動しやすいKClは、減圧清澄に特に有利である。

[0035] Clは、その揮発性のため、原料よりもガラスにおける含有率が低くなる傾向にある。このため、原料におけるClが微量であれば、原料にKClのようなCl源を用いたとしても、得られたガラス組成物からはClが検出されない場合がある。

[0036] Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O などのアルカリ金属酸化物は、ガラスから溶出して他の部材に影響を及ぼすため、液晶表示装置用ガラス基板としての用途では、これまでガラス組成物から排除されてきた。しかし、アルカリ金属酸化物、特に K_2O は、微量であれば、ガラスからの溶出の影響を実際には問題にならない程度に抑制しながら、ガラスの清澄作用を高める有用な成分である。アルカリ金属酸化物は、ガラス粘性を引き下げるとともに、原料の中で溶解しにくいシリカの溶解促進に寄与するためである。

[0037] ただし、原料にCl源を用いず、アルカリ金属酸化物の添加に頼って清澄を行う場合には、ガラス組成物中の K_2O の含有率が、 Na_2O の含有率以上、好ましくは Na_2O の含有率を上回るように、調整しておく必要がある。ガラス中の移動速度が比較的大きい Na_2O の含有率を制限することにより、ガラスからのアルカリ金属の溶出を抑制するためである。

[0038] 好ましくは、本発明のガラス組成物は、2種類以上のアルカリ金属酸化物を含有する。2種類以上のアルカリ金属酸化物が、ガラス組成物中で共存すると、混合アルカリ効果によって、それらアルカリ金属イオンの移動速度を、さらに低減することができる。それによって、ガラス組成物からのアルカリ金属やアルカリ金属イオンの溶出をさらに低減することができ、ガラス組成物の化学的耐久性を高める効果が得られる。本発明のガラス組成物は、 K_2O と、 Na_2O および／または Li_2O と、を含むことが好ましい。

。

[0039] 本発明によるガラス組成物の成形方法は、特に限定されないが、ダウンドロー法またはフュージョン法によることができる。

[0040] 以下、ガラス組成物の各成分について説明する。

[0041] (SiO_2)

SiO_2 はガラスの骨格をなす必須成分であり、ガラスの化学的耐久性と耐熱性を高める効果を有する。その含有率が40%未満であると、その効果が十分に得られない。一方、含有率が70%を超えると、ガラスが失透を起こしやすくなり、成形が困難になるとともに、粘性が上昇してガラスの均質化が困難になる。したがって、 SiO_2 の含有率は、40～70%であり、58～70%がより好ましい。

[0042] (B_2O_3)

B_2O_3 はガラスの粘性を引き下げて、ガラスの熔解および清澄を促進する必須成分である。その含有率が5%未満では、その効果が十分に得られない。一方、含有率が20%を超えると、ガラスの耐酸性が低下するとともに、揮発が激しくなるためガラスの均質化が困難になる。したがって、 B_2O_3 の含有率は5～20%であり、8～13%がより好ましい。

[0043] (Al_2O_3)

Al_2O_3 はガラスの骨格をなす必須成分であり、ガラスの化学的耐久性と耐熱性を高める効果を有する。その含有率が5%未満では、その効果が十分に得られない。一方、含有率が25%を超えると、ガラスの粘性が低下し、耐酸性が低下する。したがって、 Al_2O_3 の含有率は10～25%であり、13～20%がより好ましい。

[0044] (MgO 、 CaO)

MgO と CaO は、ガラスの粘性を引き下げて、ガラスの熔解および清澄を促進する任意成分である。その含有率がそれぞれ10%、20%を超えると、ガラスの化学的耐久性が低下する。したがって、 MgO の含有率は0～10%とし、 CaO の含有率は0～20%とする。

[0045] なお、Clによる清澄作用を高めるためには、 MgO と CaO は、それぞれ1%以上含むことが好ましい。さらに、ガラスに失透が生じるのを防ぐには、それぞれ5%、10%

以下とすることが好ましい。したがって、MgOとCaOは、それぞれ1～5%、1～10%であることがより好ましい。MgOは5%未満であることがさらに好ましい。

[0046] (SrO、BaO)

SrOとBaOとは、ガラスの粘性を引き下げて、ガラスの熔解および清澄を促進する任意成分である。その含有率がそれぞれ20%、10%を超えると、ガラスの化学的耐久性が低下する。さらに、それらのイオン半径が大きいために、ガラス中のカリウムイオン、塩化物イオンの移動を阻害し、ガラスの清澄を困難にする場合がある。したがって、SrOの含有率は、0～20%であり、好ましくは0～4%である。また、BaOの含有率は、0～10%であり、好ましくは0～1%である。

[0047] (K_2O 、 Na_2O 、 Li_2O)

K_2O は、ガラスの粘性を引き下げて、ガラスの清澄を促進する成分である。

[0048] K_2O は、ガラス融液中の塩素イオンと結合して、1500℃以上の温度で塩化カリウムとして気化し、ガラス中の泡の拡大浮上を促進させる。それとともに、その流動によってガラス融液を均質化させる効果を有する。 K_2O の含有率は、所定の条件を満たす場合には0%としてもよいが、0.05%以上とすることが好ましく、0.07%以上とすることがより好ましい。

[0049] 一方、 K_2O はガラスの熱膨張係数を増加させる場合があるため、シリコン材料との熱膨張率の差を生じさせないために、 K_2O の含有率は1.5%以下にすることが望ましい。

[0050] K_2O は、同じアルカリ金属酸化物である Na_2O や Li_2O と比べると、ガラス中での移動速度が小さく、ガラスからの溶出を起こしにくい。このため、 K_2O は、アルカリ金属酸化物の中では、液晶表示装置などの情報表示装置用ガラス基板に適した成分である。ガラスからのアルカリ金属酸化物の溶出を抑制するため、 Na_2O の含有率は K_2O の含有率以下にすることが望ましい。例えば、 Na_2O の含有率は、0～1.0%の範囲(ただし1.0%を含まず)とすることが望ましく、0～0.5%の範囲とすることが好ましく、0～0.1%の範囲とすることがさらに好ましい。

[0051] Li_2O は、ガラスの粘性を下げるとともに、ガラスの清澄を促進する任意の成分である。 Li_2O もまた、 K_2O と同様に、塩化リチウムとして気化し、ガラス中の泡を拡大浮上さ

せ、同時にガラス融液を均質化させる効果を有する。また、 Li_2O を微量添加することにより、ガラス組成物の表面抵抗および体積抵抗あるいは電気抵抗を引き下げ、帯電を防止することもできる。その添加量は0～0.5%の範囲とすることが望ましく、0.07%以下とすることが好ましい。

[0052] (Cl)

Clは、含有率を0%としてもよいが、ガラスの清澄を促進できる成分であるため、含有率が0.04%以上であることが好ましい。上述したように、Clは、その揮発性のために、原料よりもガラスにおける含有率が低くなる傾向にあるため、例えばガラス原料バッチには、ガラス組成物における含有率が0.05%以上となるようにClを添加することが好ましい。

[0053] しかし、Clはガラスへの溶解度が低いために、含有率が1.5%を超えると、成形中のガラス内部で凝縮し、塩化物の結晶を含んだ泡を形成したり、ガラスの分相や失透を起こしやすくなる場合がある。したがって、Clの含有率は1.5%以下にすることが望ましい。

[0054] K_2O とClは、別々の供給源を用いて添加することもできる。しかし、その絶対的な含有量が少ないために、両者の結合はその他のイオンとの競争反応になる。その結果、両者が十分に結合されない場合がある。

[0055] 一方、 K_2O 源およびCl源として、塩化カリウム(KCl)の形態で添加した場合は、初期の段階からKClとして存在させることができる。このため、ガラスの温度がKClの沸点を超えたときに、急激な発泡を起こしやすく、清澄に有利となる。したがって、 K_2O 源およびCl源としては、KClを用いることが好ましい。

[0056] (混合アルカリ効果)

アルカリ金属酸化物の含有率の総和、例えば Li_2O 、 Na_2O および K_2O の含有率の総和として表わされる R_2O の含有率は0.05～1.5%の範囲、好ましくは0.07～1.5%の範囲(ただし、0.07%を含まず)とする。

[0057] しかし、 Li_2O 、 Na_2O および K_2O は、アルカリ金属酸化物であるので、それらのカチオンは、他の金属カチオンと比較して、ガラス中で移動しやすい傾向がある。

[0058] 上述のアルカリ金属酸化物のうち、ガラス中での移動速度が最も遅いのは K_2O であ

るが、ガラス組成物中に K_2O と Li_2O および／または Na_2O とを共存させることによって、ガラス組成物の化学的耐久性を高める効果が得られることは、上述したとおりである。

[0059] さらに、複数のアルカリ金属酸化物を共存させることによって、1種類のアルカリ金属酸化物を含有する場合よりも、より優れた清澄効果を得ることができる。このより優れた清澄効果は、 K_2O と Li_2O とが共存する場合に、特に顕著に現れる。

[0060] (その他の成分)

本発明によるガラス組成物は、実質的に、上述した成分(SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 , MgO , CaO , SrO , BaO , Li_2O , Na_2O , K_2O , Cl)からなる組成物であつてもよい。この場合、本発明によるガラス組成物は、上述した成分以外の成分を実質的に含まない。

[0061] ただし、本発明によるガラス組成物は、屈折率の制御、温度粘性特性の制御、失透性の向上などを目的として、その他の成分をさらに含有していてもよい。その他の成分としては、具体的には、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 GeO_2 、 Ga_2O_3 を例示できる。これらの成分は、その含有率の合計が3%以下となるように含まれていることが好ましい。

[0062] なお、産業上利用し得るガラス原料に微量不純物として含まれ、上述されていない成分が混入する場合もある。この微量不純物としては、 Fe_2O_3 を例示できる。これら不純物の合計含有率が0.5%未満の場合は、ガラス組成物の物性に及ぶ影響は小さく、実質上問題とならない。

[0063] 本発明によるガラス組成物では、酸化ヒ素や酸化アンチモンの使用量を削減しながらも、良好なガラス清澄性を得ることができるが、本発明は、AsやSbなど環境負荷の大きな成分を完全に排除する趣旨ではない。上述のとおり、本発明によるガラス組成物は、AsやSbの酸化物を実質的に含まないことが好ましいが、これに限定するわけではなく、Asに比べれば環境負荷が小さいSbであれば、酸化物換算で4%未満の範囲で含ませることも可能である。

[0064] 本発明のガラス組成物は、図1で示すような、液晶表示装置やプラズマディスプレイパネルなどの用途に適した、大型、薄肉の情報表示装置用ガラス基板100としての

使用に適している。

[0065] 以下、本発明の実施形態について、例を挙げて説明する。なお、本発明は下記に限定されるわけではない。

[0066] (実施例1～15と比較例1～2)

表1および表2に示したガラス原料バッチ(以下、バッチと呼ぶ場合がある)をそれぞれ調合した。通常のガラス原料として、シリカ(酸化ケイ素)、無水ホウ酸、アルミナ、塩基性炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムを用いた。Cl源としては、塩化カリウム、塩化カルシウム、塩化ナトリウム、塩化リチウムを用いた。

[0067] [表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
酸化ケイ素	59.0	58.0	58.0	59.6	59.4	58.9	54.7	54.5	54.0
無水ホウ酸	8.8	8.8	8.8	9.5	9.4	9.4	11.0	10.9	10.8
酸化アルミニウム	17.0	17.0	17.0	15.2	15.1	15.0	13.8	13.8	13.6
炭酸マグネシウム	6.0	5.9	5.9	3.8	3.8	3.8	1.2	1.2	1.1
炭酸カルシウム	6.5	5.9	5.9	9.1	9.0	8.9	7.7	7.6	7.6
炭酸ストロンチウム	2.1	2.1	2.1	2.4	2.4	2.4	4.0	4.0	4.0
炭酸バリウム	-	-	-	-	-	-	7.3	7.3	7.2
炭酸リチウム	-	-	-	-	-	-	-	-	-
炭酸ナトリウム	-	-	-	-	-	-	-	-	-
炭酸カリウム	-	-	-	-	-	-	-	-	-
塩化リチウム	-	-	-	-	-	-	-	-	-
塩化ナトリウム	-	-	-	-	-	-	-	-	-
塩化カルシウム	-	0.6	-	-	-	-	-	-	-
塩化カリウム	0.8	0.8	1.7	0.4	0.9	1.7	0.4	0.8	1.6

調合比率
[g/バッチ]

	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	比較例1	比較例2
酸化ケイ素	59.4	54.5	54.1	54.5	54.6	54.4	59.0	59.0
無水ホウ酸	9.5	10.9	10.8	10.9	10.9	10.9	8.9	8.9
酸化アルミニウム	15.1	13.8	13.7	13.8	13.8	13.7	17.0	17.0
炭酸マグネシウム	3.8	1.2	1.1	1.2	1.2	1.2	6.0	6.0
炭酸カルシウム	9.0	7.6	7.6	7.6	7.7	7.6	6.5	6.5
炭酸ストロンチウム	2.4	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	2.1	2.1
炭酸バリウム	-	7.3	7.2	7.3	7.3	7.3	-	-
炭酸リチウム	-	-	-	-	-	-	-	-
炭酸ナトリウム	-	-	-	-	-	-	-	-
炭酸カリウム	0.8	0.8	1.5	-	-	-	-	-
塩化リチウム	-	-	-	-	0.2	0.2	-	-
塩化ナトリウム	-	-	-	0.3	-	0.3	-	0.7
塩化カルシウム	-	-	-	-	-	-	0.6	-
塩化カリウム	-	-	-	0.4	0.4	0.4	-	-

調合比率
[g/バッチ]

[0069] 調合したバッチは、白金ルツボの中で熔融および清澄した。まず、このルツボを1600℃に設定した電気炉で、16時間保持してバッチを熔融した。その後、ガラス融液の入ったルツボを炉外に取り出し、いったん室温で放冷固化してガラス体を得た。こ

のガラス体をルツボから取り出して徐冷操作を施した。徐冷操作は、このガラス体を700℃に設定した別の電気炉の中で30分保持した後、その電気炉の電源を切り、室温まで冷却することによって行なった。この徐冷操作を経たガラス体を試料ガラスとした。

[0070] (ガラス組成の定量)

試料ガラスを粉碎し、蛍光X線分析法(理学電機工業製 RIX3001)により、ガラス組成の定量を行った。なお、ホウ素(B)については、発光分光分析法(島津製作所製 ICPS-1000IV)により定量を行った。

[0071] (清澄性の評価)

ガラス体の清澄性は、上述の試料ガラスを、倍率40倍の光学顕微鏡で観察し、厚さおよび視野面積と、観察された泡の数とから、ガラス1cm³当りの泡数を算出して評価した。この方法はルツボを用いた簡易な熔解なので、算出した泡数は、実際に商業規模で生産されるガラス体に含まれる泡数と比較して、非常に多くなる。しかし、この方法で算出した泡数が少ない程、商業規模で生産したガラス体に含まれる泡数も少ないことが分かっている。したがって、この方法は、清澄性の指標として利用できる。

[0072] (熱膨張係数およびガラス転移点の測定)

さらに、この試料ガラスに通常のガラス加工技術を用い、φ5mm、長さ15mmの円柱形状のガラス試片を作製した。このガラス試片に対して示差熱膨張計(リガク製サーモフлекс TMA8140型)を用い、昇温速度5℃/分で熱膨張係数およびガラス転移点を測定した。

[0073] (実施例1～15の結果)

上述のようにして作製した試料ガラスは、それぞれ表3および表4に示したような組成を有していた。また、実施例1～15の試料ガラスに残存する泡の数は、比較例と比較して非常に少ない。しかも、実施例1～15の試料ガラスには、酸化ヒ素など環境負荷が大きな清澄剤が添加されていない。したがって、本発明のガラス組成物によると、酸化ヒ素などを用いることなく、または酸化ヒ素などの使用量を低減しつつ、泡などの欠点の極めて少ないガラス基板を製造することができる。

[0074] [表3]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	
組成[%]	SiO ₂	63.3	63.2	63.2	64.9	64.8	64.2	59.6	59.4	59.0
	B ₂ O ₃	8.6	8.6	8.6	9.1	9.1	9.0	10.6	10.5	10.4
	Al ₂ O ₃	18.7	18.7	18.7	16.6	16.5	16.3	15.0	15.0	14.9
	MgO	3.1	3.1	3.1	1.7	1.6	1.6	0.5	0.5	0.5
	CaO	3.9	3.8	3.5	5.5	5.5	5.5	4.7	4.7	4.6
	SrO	1.6	1.6	1.6	1.8	1.8	1.8	3.1	3.1	3.1
	BaO	-	-	-	-	-	-	6.2	6.2	6.1
	Li ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Na ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	K ₂ O	0.50	0.48	0.87	0.29	0.59	1.17	0.28	0.56	1.11
Cl	0.27	0.52	0.49	0.09	0.18	0.35	0.09	0.17	0.33	
ガラス転移温度[°C]										
ガラス転移温度[°C]		747	747	742	745	742	738	729	726	722
膨張係数[X10 ⁻⁷ /°C]		33	33	33	34	35	37	38	39	41
泡の状態		○	○	◎	○	◎	◎	○	○	◎

[0075] [表4]

	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	比較例1	比較例2
組成[%]	SiO ₂	59.5	59.2	59.4	59.5	59.3	63.4	63.5
	B ₂ O ₃	9.1	10.5	10.5	10.5	10.5	8.6	8.6
	Al ₂ O ₃	16.5	14.9	15.1	15.1	15.0	18.7	18.7
	MgO	1.6	0.5	0.5	0.5	0.5	3.1	3.1
	CaO	5.5	4.7	4.7	4.7	4.7	4.3	3.9
	SrO	1.8	3.0	3.1	3.1	3.1	1.6	1.6
	BaO	-	6.2	6.2	6.2	6.1	-	-
	Li ₂ O	-	-	-	0.09	0.09	-	-
	Na ₂ O	-	-	0.18	-	0.18	-	0.30
	K ₂ O	0.59	0.56	1.12	0.28	0.28	-	-
	Cl	-	-	0.17	0.17	0.25	0.30	0.26
ガラス転移温度[°C]		743	727	723	724	722	755	743
膨張係数[X10 ⁻⁷ /°C]		36	40	43	39	39	34	34
泡の状態		○	○	○	◎	◎	X	-

[0076] (比較例1)

比較例1の試料ガラスは、表4に示したような組成を有しており、Cl源としてCaCl₂を用いて清澄した、K₂Oを含まない、すなわちR₂Oを含まないガラス体である。比較例1

では、残存する泡が多く、清澄性が悪いことがわかった。

[0077] (比較例2)

比較例2の試料ガラスは、表4に示したような組成を有しており、Cl源としてNaClを用いて清澄した、 R_2O を、 K_2O の含有率が Na_2O の含有率以上である関係を満たさずに含むガラス体である。この比較例2では、残存泡を一定程度にまで減らすことができるものの、ガラス中で拡散しやすいNaイオンを一定量以上含むため、常温でも徐々にNaイオンが表面から溶出する。このガラス組成物を、情報表示装置用ガラス基板、例えば、液晶表示装置用ガラス基板として用いると、液晶素子を侵して性能を劣化させるおそれがある、などの問題がある。

産業上の利用可能性

[0078] 本発明のガラス組成物は、耐薬品性や耐熱性、小さな熱膨張係数を要求される用途や、酸化ヒ素などの環境負荷の高い成分が忌避される用途に用いることができる。

請求の範囲

[1] 質量%で示して、

SiO_2 40～70%,

B_2O_3 5～20%,

Al_2O_3 10～25%,

MgO 0～5% (ただし5%を含まず),

CaO 0～20%,

SrO 0～20%,

BaO 0～10%,

Li_2O 0～1.5%,

Na_2O 0～1.5%,

K_2O 0～1.5%,

Cl 0～1.5%,

を含み、

Li_2O 、 Na_2O および K_2O の含有率の合計が0.05～1.5質量%であり、

K_2O の含有率が Na_2O の含有率以上である、ガラス組成物。

[2] Cl の含有率が0.04～1.5質量%の範囲にある、請求項1に記載のガラス組成物

。

[3] Li_2O 、 Na_2O および K_2O の含有率の合計が0.07～1.5質量% (ただし0.07質量%を含まず)の範囲にある、請求項1に記載のガラス組成物。

[4] Na_2O の含有率が0～1.0質量% (ただし1.0質量%を含まず)の範囲にある、請求項1に記載のガラス組成物。

[5] K_2O の含有率が0.05～1.5質量%の範囲にある、請求項1に記載のガラス組成物。

[6] K_2O の含有率が0.07～1.5質量%の範囲にある、請求項1に記載のガラス組成物。

[7] K_2O の含有率が0.05～1.5質量%の範囲にあり、かつ Cl の含有率が0.04～1.5質量%の範囲にある、請求項1に記載のガラス組成物。

- [8] As_2O_3 および Sb_2O_3 を実質的に含まない、請求項1に記載のガラス組成物。
- [9] ガラス転移温度が690℃以上の範囲にある、請求項1に記載のガラス組成物。
- [10] 質量%で示して、
 SiO_2 40～70%,
 B_2O_3 5～20%,
 Al_2O_3 10～25%,
 MgO 0～10%,
 CaO 0～20%,
 SrO 0～20%,
 BaO 0～10%,
 K_2O 0.05～1.5%,
 Cl 0.04～1.5%,
を含む、ガラス組成物。
- [11] 質量%で示して、
 SiO_2 58～70%,
 B_2O_3 8～13%,
 Al_2O_3 13～20%,
 MgO 1～5%,
 CaO 1～10%,
 SrO 0～4%,
 BaO 0～1%,
 K_2O 0.05～1.5%,
 Cl 0.04～1.2%,
を含む請求項10に記載のガラス組成物。
- [12] ガラス組成物からなるガラス板を含む情報表示装置用ガラス基板であって、
前記ガラス組成物が、請求項1に記載のガラス組成物である、情報表示装置用ガラス基板。
- [13] ガラス組成物からなるガラス板を含む情報表示装置用ガラス基板であって、

前記ガラス組成物が、請求項10に記載のガラス組成物である、情報表示装置用ガラス基板。

[14] 質量%で示して、

SiO_2 40～70%,

B_2O_3 5～20%,

Al_2O_3 10～25%,

MgO 0～10%,

CaO 0～20%,

SrO 0～20%,

BaO 0～10%,

K_2O 0.05～1.5%,

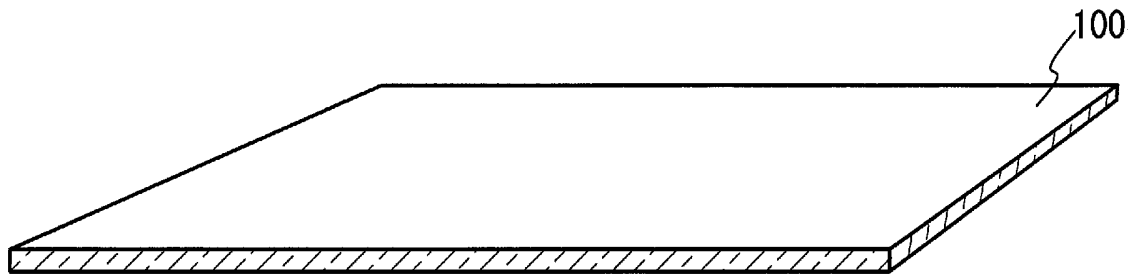
Cl 0.04～1.5%,

を含む、ガラス組成物を製造する方法であって、

前記ガラス組成物が得られるように調合したガラス原料を熔融する工程を含み、

前記ガラス原料がKClを含む、ガラス組成物の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/023052

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C3/11 (2006.01), **G09F9/30** (2006.01), **G02F1/1333** (2006.01)

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)

C03C3/11, G02F1/1333, G09F9/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

INTERGLAD Ver.6

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y —	JP 10-120437 A (Nitto Boseki Co., Ltd.), 12 May, 1998 (12.05.98), Claim 1; Par. Nos. [0020], [0022], [0031]; table 1 (Family: none)	1-10 <u>14</u>
Y	Akira NARUSE, Glass Kogaku, 1st edition, 15 October, 1981 (15.10.81), pages 21 to 22	14
X Y —	JP 2003-238174 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 27 August, 2003 (27.08.03), Claims 6, 7; Par. Nos. [0001], [0020], [0021], [0023]; table 1 & WO 03/068697 A1 & EP 1475355 A1	1-13 <u>14</u>

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “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)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“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
 “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
 “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
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 January, 2006 (11.01.06)

Date of mailing of the international search report
24 January, 2006 (24.01.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C03C3/11 (2006.01), G09F9/30 (2006.01), G02F1/1333 (2006.01)			
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. C03C 3/11, G02F 1/1333, G09F 9/30			
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 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2006年 日本国実用新案登録公報 1996-2006年 日本国登録実用新案公報 1994-2006年			
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 Ver. 6			
C. 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	
X Y	JP 10-120437 A (日東紡績株式会社) 1998.05.12, 請求項 1, 段落【0020】 , 【0022】 , 【0031】 , 表 1 (ファミリーなし)	1-10 14	
Y	成瀬省, ガラス工学, 初版, 1981.10.15, 第 21-22 頁	14	
X Y	JP 2003-238174 A (旭硝子株式会社) 2003.08.27, 請求項 6, 7, 段落【0001】 , 【0020】 , 【0021】 , 【0023】 , 表 1 & WO 03/068697 A1 & EP 1475355 A1	1-13 14	
☐ C 欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「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 「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 「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) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「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 「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 「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 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 11.01.2006		国際調査報告の発送日 24.01.2006	
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		特許庁審査官 (権限のある職員) 時田 稔 電話番号 03-3581-1101 内線 3465	4 T 3386