

(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2012-184147

(P2012-184147A)

(43) 公開日 平成24年9月27日(2012.9.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 3 B 5/43 (2006.01)	C O 3 B 5/43	4 K O 4 6
F 2 7 B 14/10 (2006.01)	F 2 7 B 14/10	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2011-49829 (P2011-49829)	(71) 出願人	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
(22) 出願日	平成23年3月8日(2011.3.8)	(72) 発明者	中根 慎護 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	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
		Fターム(参考)	4K046 BA08 CA01

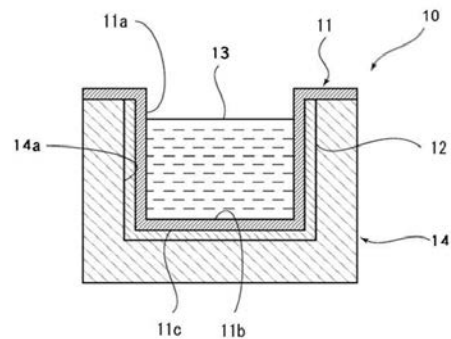
(54) 【発明の名称】 ガラス製造用容器

(57) 【要約】

【課題】例えば1000以上の高温でガラス熔融を行った場合でも、イリジウムの揮発によるクラックを容易かつ十分に抑制することが可能なガラス製造用容器を提供する。

【解決手段】IrまたはIrを含む合金からなり、ガラス融液と接触する内表面と、ガラス融液と接触しない外表面とを有する容器本体と、前記容器本体の外表面に電氣的に接続されており、かつ、前記容器本体に電子を供与する電子供与性物質からなる電子供与体を備えるガラス製造用容器であって、酸化性雰囲気下で使用されることを特徴とするガラス製造用容器。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

I r または I r を含む合金からなり、ガラス融液と接触する内表面と、ガラス融液と接触しない外表面とを有する容器本体と、

前記容器本体の外表面に電氣的に接続されており、かつ、前記容器本体に電子を供与する電子供与性物質からなる電子供与体を備えるガラス製造用容器であって、

酸化性雰囲気下で使用されることを特徴とするガラス製造用容器。

【請求項 2】

前記電子供与性物質が、1000～1800 の温度範囲のうちの少なくとも一部の温度範囲において、前記容器本体に電子を供与することを特徴とする請求項 1 に記載のガラス製造用容器。

10

【請求項 3】

前記電子供与性物質のフェルミ準位が、前記容器本体のフェルミ準位よりも高いエネルギー準位に位置していることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のガラス製造用容器。

【請求項 4】

前記電子供与性物質が、25 において n 型セラミックであることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のガラス製造用容器。

【請求項 5】

前記電子供与性物質が、Z n、M g、T i、S n 及び A l からなる群から選ばれた 1 種以上の金属を含む酸化物からなることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載のガラス製造用容器。

20

【請求項 6】

前記電子供与性物質が、Z n O であることを特徴とする請求項 5 に記載のガラス製造用容器。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ガラス製造用容器に関し、詳細には、I r または I r を含む合金からなる容器本体を有するガラス製造用容器に関する。

【背景技術】

30

【0002】

従来、ガラスの工業的な製造方法として、ガラス原料を溶融する工程と、溶融ガラスを清澄する工程と、清澄後のガラスを成形する工程とを備える方法が一般的に用いられている。ガラスの製造を行うための容器としては、耐火物により形成された容器や、P t または P t を含む合金により形成された容器（以下、「P t 容器」ともいう）などが挙げられる。

【0003】

例えば、窓ガラスなどのように、異物や泡に関してそれほど高い品位が求められないガラスを製造する場合には、ガラス製造用の容器として耐火物製の容器が用いられることもあるが、例えば、液晶ディスプレイなどのディスプレイ用の基板ガラスなどのように、異物や泡に関して高い品位が求められるガラスを製造する際には、P t 容器が一般的に用いられる。この理由は、P t 容器をガラスの製造に用いた場合、溶融ガラス中に容器から異物などが混入しにくいからである。

40

【0004】

しかしながら、P t 容器をガラスの製造に用いた場合、ガラス中の水分に起因する泡が P t 容器の溶融ガラス側の表面に発生する場合がある。特許文献 1 によると、この泡が発生する原因は、ガラス中に含まれる水が分解することで生じた水素が P t 容器を透過して外部に放出されることによって、P t 容器の表面付近に位置する溶融ガラスの酸素濃度が増大するためであると考えられている。すなわち、下記の式（1）に示す反応により生じた水素ガスが P t 容器を透過して外部に放出される一方、P t 容器を透過しない酸素が P

50

t 容器の表面近傍に位置する溶融ガラス中に残存することにより、Pt 容器の表面付近に位置する溶融ガラスの酸素濃度が増大し、泡が発生するものと考えられている。

【0005】



【0006】

このような問題に鑑み、特許文献2では、Pt 容器の代わりに、水素遮蔽性に優れたIr またはIr を含む合金からなる容器（以下、「Ir 容器」ともいう）を用いることで、容器表面における泡の生成を抑制する方法が提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0007】

【特許文献1】特表2001-503008号公報

【特許文献2】特表2009-523696号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

イリジウム金属自体の融点は2410、沸点は4100と非常に高いが、空気等の酸化性雰囲気下、800以上で容易に酸化され、酸化イリジウムとなる。酸化イリジウムは約1000で揮発するため、1000以上のガラス溶融温度では、イリジウムが揮発して容器の厚みが徐々に薄くなり、最終的にはクラックが生じ、ガラス融液の漏れが発生するおそれがある。

20

【0009】

Ir の酸化を抑制するために、ガラス製造用容器の周りの酸化性ガスを除去することが考えられるが、ガラス製造用容器を、密閉空間に設置する必要がある。この場合、コストが高くなると同時に、酸化性ガスを含まない雰囲気での作業には、酸素マスク等が必要となり作業性に劣る。

【0010】

また、ガラス製造容器の外表面に酸化防止膜を施す方法も考えられるが、昇降温時にIr と酸化防止膜の間に熱膨張差が生じたり、高温下に長時間晒されることにより酸化防止膜が収縮するため、緻密な膜を形成しにくいという問題がある。結果として、イリジウムの酸化を十分に抑制することは困難である。

30

【0011】

そこで、本発明は、例えば1000以上の高温でガラス溶融を行った場合でも、イリジウムの揮発によるクラックを容易かつ十分に抑制することが可能なガラス製造用容器を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は、Ir またはIr を含む合金からなり、ガラス融液と接触する内表面と、ガラス融液と接触しない外表面とを有する容器本体と、前記容器本体の外表面に電氣的に接続されており、かつ、前記容器本体に電子を供与する電子供与性物質からなる電子供与体を備えるガラス製造用容器であって、酸化性雰囲気下で使用されることを特徴とするガラス製造用容器に関する。

40

【0013】

本発明によれば、電子供与物質からなる電子供与体をガラス製造用容器の外表面に接触させることにより、Ir に対し電子を供給し続けることができ、Ir の酸化を抑制することができる。結果として、例えば1000以上の高温でガラス溶融を行った場合でも、イリジウムの揮発によるクラックを容易かつ十分に抑制することができる。

【0014】

ところで、例えば、容器本体の外表面に酸化防止膜を形成する場合は、酸化防止膜に亀裂が入ったり、酸化防止膜が容器本体から剥離したりすると、Ir の酸化を十分に抑制で

50

きなくなる。一方、本発明では、容器本体の外表面の一部に電子供与体に接触していない部分が生じた場合でも、I rの酸化を効果的に抑制することができる。

【0015】

なお、本発明において、「ガラス製造用容器」とは、ガラス融液と接触する内表面と、ガラス融液と接触しない外表面とを有する部材のことを意味する。このため、「ガラス製造用容器」には、ガラス融液を溜めておくことができる部材、ガラス融液を輸送するためのパイプ、成形用部材等が含まれる。ここで、「成形用部材」とは、ガラス融液を所定の形状に成形するために用いられる部材をいう。従って、「成形用部材」には、成型用スリーブ、ダウンドロー法に用いられる樋状の成形体、ノズル等が含まれる。

【0016】

第二に、本発明のガラス製造用容器は、前記電子供与性物質が、1000～1800の温度範囲のうち少なくとも一部の温度範囲において、前記容器本体に電子を供与することが好ましい。

【0017】

第三に、本発明のガラス製造用容器は、前記電子供与性物質のフェルミ準位が、前記容器本体のフェルミ準位よりも高いエネルギー準位に位置していることが好ましい。

【0018】

第四に、本発明のガラス製造用容器は、前記電子供与性物質が、25においてn型セラミックであることが好ましい。

【0019】

第五に、本発明のガラス製造用容器は、前記電子供与性物質が、Zn、Mg、Ti、Sn及びAlからなる群から選ばれた1種以上の金属を含む酸化物からなることが好ましい。

【0020】

第六に、本発明のガラス製造用容器は、前記電子供与性物質が、ZnOであることが好ましい。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】第1の実施形態のガラス製造用容器の略図的断面図である。

【図2】第2の実施形態のガラス融液搬送用パイプの略図的横断面図である。

【図3】第3の実施形態のガラス製造装置の模式的構成図である。

【図4】本発明の実験例および比較実験例の結果を示す写真である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下、本発明の好ましい実施形態の一例について説明するが、本発明は、下記の実施形態に何ら限定されるものではない。

【0023】

図1は、第1の実施形態のガラス製造用容器の略図的断面図である。本実施形態では、図1を参照して、ガラス製造用容器の一種であるガラス製造用容器10について説明する。

【0024】

図1に示すように、ガラス製造用容器10は、容器本体11と、電子供与体12とを備えている。ガラス製造用容器10は、耐火物14に形成された凹部14a内に配置されている。具体的には、凹部14a内に容器本体11が配置されている。容器本体11と、耐火物14との間には、電子供与体12が配置されている。

【0025】

なお、本実施形態のガラス製造用容器10には、交流電源もしくは別途の加熱体が配置されており、ガラス製造用容器10は、交流電源による直接加熱もしくは別途の加熱体によって加熱されるものである。

【0026】

10

20

30

40

50

本実施形態では、容器本体 11 は、碗状に形成されており、容器本体 11 には、ガラス融液 13 が溜められる凹部 11 a が形成されている。すなわち、容器本体 11 は、ガラス融液 13 と接触する内表面 11 b と、ガラス融液 13 とは接触しない外表面 11 c とを有している。

【0027】

容器本体 11 は、導電性を有するため、電子供与体 12 から容器本体に供給された電子は、容器本体 11 内を自由に移動できる。よって、本発明の場合、電子供与体 12 は、容器本体 11 の外表面の少なくとも一部に電氣的に接続されていればよく、容器本体 11 の外表面の全面に接続されている必要は必ずしもない。すなわち、電子供与体 12 は、容器本体 11 の外表面の一部分に接触しており、容器本体 11 の外表面には、電子供与体 12 に接触していない部分があってもよい。また、容器本体 11 と電子供与体 12 との間に外部から電圧を印加する必要もない。

10

【0028】

このように、本発明においては、容器本体 11 の外表面の全面が電子供与体 12 により被覆されている必要は必ずしもないため、電子供与体 12 を膜状に形成する必要は必ずしもない。例えば、電子供与体 12 は、粒子であってもよい。具体的には、例えば、凹部 14 a 内に粒子状の電子供与体 12 を敷き詰め、その上に、容器本体 11 を配置してもよい。また、例えば、凹部 14 a 内に、容器本体 11 を配置し、容器本体 11 と耐火物 14 の内表面との間に粒子状の電子供与体 12 を充填しても良い。これらの場合は、例えば、電子供与体 12 を膜状に形成し、容器本体 11 の外表面を電子供与体 12 により被覆する場合と比較して、より容易にガラス製造用容器 10 を作製することができる。さらに、電子供与体 12 は、導線を通じて容器本体 11 と電氣的に接続されていてもよい。

20

【0029】

但し、容器本体 11 に電子を効率的に供給し、I r の酸化をより効果的に抑制する観点からは、容器本体 11 の外表面のうち、電子供与体 12 に接触している部分の面積が大きい方が好ましく、容器本体 11 の外表面の全面に電子供与体 12 が接触していることがより好ましい。

【0030】

従って、例えば、容器本体 11 の外表面の全面と耐火物 14 の内表面との間に粒子状の電子供与体 12 を充填することが好ましい。また、電子供与性物質の焼結体からなる電子供与体 12 により容器本体 11 の外表面の全面を覆うことがより好ましい。

30

【0031】

また、容器本体 11 には、容器本体 11 の剛性を向上するため、例えば、Z r や Z r 酸化物などの他の金属や金属酸化物がドーブされていても良い。

【0032】

電子供与体 12 は電子供与性物質からなる。電子供与性物質は、容器本体に電子を供与できるものである限りにおいて特に限定されない。

【0033】

電子供与性物質は、例えば、フェルミ準位が、容器本体 11 のフェルミ準位よりも高いエネルギー準位に位置している物質であってもよい。そのような物質の一例として、室温、すなわち 25 °C において n 型特性を示す n 型酸化物セラミックなどの n 型セラミック等が挙げられる。なお、本発明において、フェルミ準位が高いとは、真空準位に近いことを意味し、フェルミ準位が低いとは、真空準位から遠いことを意味する。

40

【0034】

電子供与性物質の好ましい具体例としては、例えば、Z n、M g、T i、S n 及び A l からなる群から選ばれた 1 種以上の金属を含む酸化物が挙げられる。より具体的には、電子供与性物質としては、例えば、Z n O、S n O₂、T i O₂、S r T i O₃ などが挙げられる。中でも、より好ましい電子供与性物質としては、熱励起する n 型内因性半導体セラミックの一種である Z n O セラミックや、A l などの金属をドーブした Z n O セラミックなどが挙げられる。

50

【0035】

電子供与体12を膜状に形成する場合、その厚みは特に限定されないが、小さすぎると形成が困難になることから、0.01mm以上、0.1mm以上、特に0.2mm以上であることが好ましい。一方、電子供与体12の厚みが大きすぎても、さらなる効果は得られず、コストが無駄になってしまうため、5mm以下、2mm以下、特に1mm以下であることが好ましい。

【0036】

本発明においては、電子供与体12の表面には、さらに電子受容体(図示せず)が電気的に接続されていることが好ましい。電子供与体12に電子受容体を電気的に接続することにより、Irの酸化をより効果的に防止することが可能となる。これは、電子供与体12と電子受容体との接触面でpn接合ができ、その接合面で熱エネルギーにより電子が励起されることで電子供与体12の電子供与能が高まるからであると考えられる。なお電子受容体は、例えば、電子供与体12の表面の少なくとも一部を被覆するように、膜状で形成される。

10

【0037】

電子受容体は、電子供与体12に接触している限りにおいて、容器本体11に接触していてもよいし、容器本体11に接触していなくてもよいが、電子供与体12と容器本体11とのうち、電子供与体12のみに接触しているほうが、Irの酸化をより効果的に抑制できるため好ましい。

【0038】

電子受容体は、フェルミ準位が電子供与性物質のフェルミ準位よりも低いエネルギー準位に位置しているものであることが好ましい。電子受容体は、例えば、室温、すなわち25においてp型特性を示すp型酸化物セラミックなどのp型セラミックであってもよい。具体的には、電子受容体は、例えば、Cu、Ni、Co、Mn及びLiからなる群から選ばれた1種以上の金属を含む酸化物からなるp型酸化物セラミックであってもよい。より具体的には、電子受容体の例としては、例えば、LiがドーピングされたNiO、LiがドーピングされたCoO、LiがドーピングされたFeO、LiがドーピングされたMnO、BaがドーピングされたBi₂O₃、MgがドーピングされたCr₂O₃、SrがドーピングされたLaCrO₃、SrがドーピングされたLaMnO₃Cu₂O、CuAlO₂、NaCo₂O₄、CaMnO₃、などが挙げられる。中でも、電子受容体は、LiがドーピングされたNiOであることが好ましい。その場合、例えば施工時に電子受容体がIr容器に接触しても、泡の発生を促進し難い。

20

30

【0039】

電子受容体のフェルミ準位は、容器に使用されるIrのフェルミ準位より高いことが好ましい。例えば、施工時に電子受容体がIr容器に接触するような箇所ができた場合に、電子受容体のフェルミ準位が容器に使用されるIrのフェルミ準位より低いと、Irの酸化を促進してしまうおそれがあるからである。

【0040】

電子受容体を膜状に形成する場合、その厚みは特に限定されないが、小さすぎると形成が困難になることから、0.01mm以上、0.1mm以上、特に0.2mm以上であることが好ましい。一方、電子受容体の厚みが大きすぎても、さらなる効果は得られず、コストが無駄になってしまうため、5mm以下、2mm以下、特に1mm以下であることが好ましい。

40

【0041】

本発明のガラス製造用容器は、酸化性雰囲気下で使用される。酸化性雰囲気としては、例えば、酸素を含む雰囲気が挙げられ、具体的には空気等が挙げられる。

【0042】

(第2の実施形態)

上記第1の実施形態では、本発明のガラス製造用容器の例として、ガラス製造用容器10を例に挙げて説明した。但し、本発明において、ガラス製造用容器は、ガラス製造用容

50

器 10 に限定されない。ガラス製造用容器は、例えば、ガラス融液搬送用のパイプであってもよい。本実施形態では、ガラス製造用容器の一種であるガラス融液搬送用パイプについて、図 2 を参照しながら説明する。

【0043】

なお、本実施形態の説明において、上記第 1 の実施形態と実質的に同様の機能を有する部材を同じ符号で参照し、説明を省略する。

【0044】

図 2 は、第 2 の実施形態のガラス融液搬送用パイプの略図的横断面図である。図 2 に示すように、本実施形態のガラス融液搬送用パイプ 20 では、容器本体 11 は、筒状に形成されている。そして、電子供与体 12 は、容器本体 11 を覆うように配置されている。

10

【0045】

本実施形態においても、上記第 1 の実施形態と同様に、容器本体 11 に電子供与体 12 が接触しているため、容器本体 11 に電子を供与することができる。従って、Ir の酸化を効果的に抑制することができる。

【0046】

(第 3 の実施形態)

本実施形態では、第 1 及び第 2 の実施形態で説明したガラス製造用容器 10 及びガラス融液搬送用パイプ 20 を用いたガラス製造装置について、図 3 を参照しつつ説明する。なお、本実施形態のガラス製造装置は、オーバーフローダウンドロー法によりディスプレイ用のガラス基板を成形するための装置である。

20

【0047】

図 3 に示すように、ガラス製造装置 1 は、溶融用容器 31 と、清澄用容器 32 と、攪拌用容器 33 と、ポット 34 と、成形用部材 35 (forming member) と、図示しない発熱体とを備えている。溶融用容器 31 は、投入されたガラス原料 (バッチ) の溶解を行うための容器である。溶融用容器 31 は、第 1 の接続部材 36 の内部に形成されている第 1 の接続通路 36a によって、清澄用容器 32 に接続されている。清澄用容器 32 は、溶融用容器 31 から共有されたガラス融液を清澄するための容器である。清澄用容器 32 は、第 2 の接続部材 37 の内部に形成されている第 2 の接続通路 37a によって、攪拌用容器 33 に接続されている。攪拌用容器 33 は、清澄されたガラス融液を攪拌し、均一化させるための容器である。攪拌用容器 33 は、第 3 の接続部材 38 の内部に形成されている第 3 の接続通路 38a と、ポット 34 と、パイプ 39 とによって成形用部材 35 に接続されている。

30

【0048】

本実施形態では、上記容器 31 ~ 33、ポット 34、接続部材 36 ~ 38、パイプ 39 及び成形用部材 35 のうちの少なくともひとつが上記ガラス製造用容器 10 またはガラス融液搬送用パイプ 20 により構成されている。具体的には、溶融用容器 31 及び成形用部材 35 が耐火物からなる耐火物炉により構成されており、清澄用容器 32、攪拌用容器 33、ポット 34、接続部材 36 ~ 38 及びパイプ 39 のそれぞれが上記ガラス製造用容器 10 またはガラス融液搬送用パイプ 20 により構成されている。

【0049】

以下、本発明を実験例に基づいて説明する。

40

【0050】

< 実験例および比較実験例 >

ガラス製造用容器に使用される、Ir を含む材料からなる部材に対し、電子供与体として Al を固溶した ZnO 粉末を接触させた状態で、1500 で 100 時間熱処理を行った。なお、比較実験例については、Ir を含む材料からなる部材に対し、電子供与体を接触させずに熱処理を行った。

【0051】

熱処理前および熱処理後の部材の写真を図 4 に示す。実験例では、熱処理後に部材表面が僅かに変色したものの、材料自体の変質は抑制できていた。一方、比較実験例では、熱

50

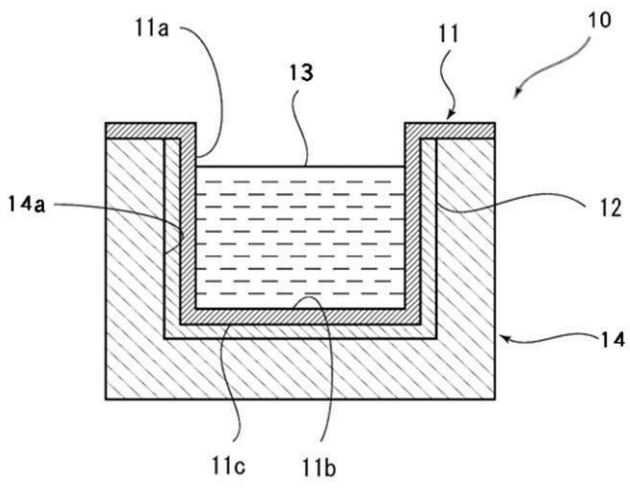
処理後に部材の酸化が進行して黒色に変化し、材料自体が大きく変質していた。

【符号の説明】

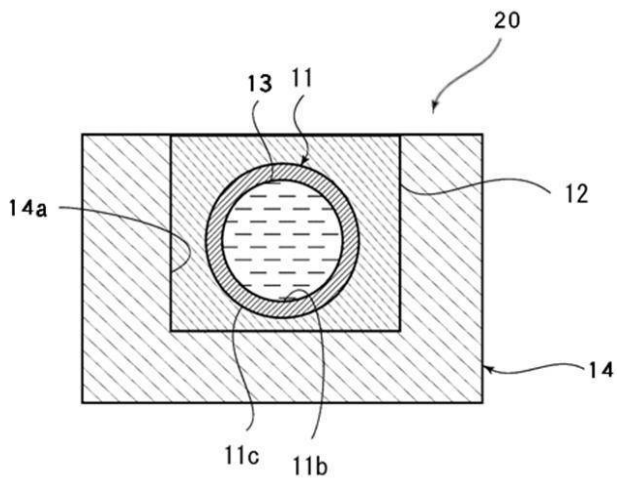
【0052】

- 1 ... ガラス製造装置
- 1 0 ... ガラス製造用容器
- 1 1 ... 容器本体
- 1 1 a ... 凹部
- 1 1 b ... 容器本体の内表面
- 1 1 c ... 容器本体の外表面
- 1 2 ... 電子供与体 10
- 1 3 ... ガラス融液
- 1 4 ... 耐火物
- 1 4 a ... 凹部
- 2 0 ... ガラス融液搬送用パイプ
- 3 1 ... 溶融用容器
- 3 2 ... 清澄用容器
- 3 3 ... 攪拌用容器
- 3 4 ... ポット
- 3 5 ... 成形用部材
- 3 6 ... 第1の接続部材 20
- 3 6 a ... 第1の接続通路
- 3 7 ... 第2の接続部材
- 3 7 a ... 第2の接続通路
- 3 8 ... 第3の接続部材
- 3 8 a ... 第3の接続通路
- 3 9 ... パイプ

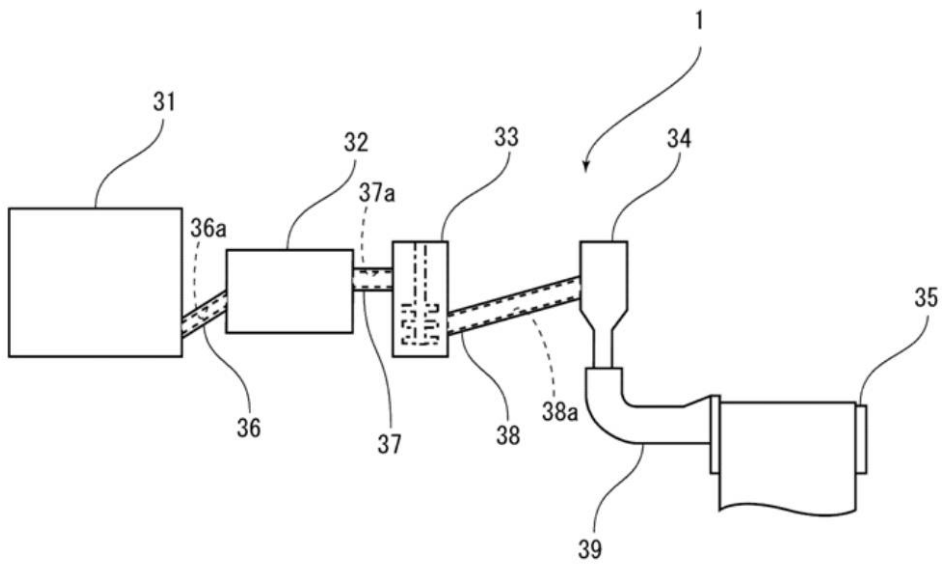
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



【圖 4】

