

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4445013号
(P4445013)

(45) 発行日 平成22年4月7日 (2010.4.7)

(24) 登録日 平成22年1月22日 (2010.1.22)

(51) Int. Cl.	F I
C O 3 C 4/08 (2006.01)	C O 3 C 4/08
C O 3 C 3/095 (2006.01)	C O 3 C 3/095
C O 3 C 3/097 (2006.01)	C O 3 C 3/097
H O 1 J 61/30 (2006.01)	H O 1 J 61/30 L

請求項の数 4 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2007-510381 (P2007-510381)	(73) 特許権者	000158208
(86) (22) 出願日	平成18年3月16日 (2006.3.16)		A G Cテクノグラス株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2006/305219		千葉県船橋市行田一丁目50番1号
(87) 国際公開番号	W02006/103942	(74) 代理人	100077849
(87) 国際公開日	平成18年10月5日 (2006.10.5)		弁理士 須山 佐一
審査請求日	平成19年9月12日 (2007.9.12)	(72) 発明者	白鳥 誠
(31) 優先権主張番号	特願2005-88476 (P2005-88476)		日本国静岡県榛原郡吉田町川尻3583番
(32) 優先日	平成17年3月25日 (2005.3.25)		地の5 旭テクノグラス株式会社静岡工場
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		内
(31) 優先権主張番号	特願2006-9628 (P2006-9628)	(72) 発明者	中野 和史
(32) 優先日	平成18年1月18日 (2006.1.18)		日本国静岡県榛原郡吉田町川尻3583番
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		地の5 旭テクノグラス株式会社静岡工場
早期審査対象出願			内
		審査官	大工原 大二
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 紫外線吸収ガラス及びそれを用いた蛍光ランプ用ガラス管及び蛍光ランプ用紫外線吸収ガラスの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

TiO_2 を実質的に含有せず、質量%で、 Fe_2O_3 0.001~0.05%、 CeO_2 0.1~5%、 $SnO+SnO_2$ 0.01~5%、 $ZrO_2+ZnO+Nb_2O_5$ 0.01~5%、 SiO_2 60~80%、 Al_2O_3 1~7%、 B_2O_3 10~25%、 $Li_2O+Na_2O+K_2O$ 3~15%、 $CaO+MgO+BaO+SrO$ 0~5%を含有し、JIS R3102に定める0~300 の範囲の平均線膨張係数が $36 \sim 57 \times 10^{-7} /$ である硼珪酸系ガラスからなり、波長315nmにおける肉厚0.3mmでの透過率が10%以下であり、以下の紫外線照射試験における劣化度が5%以下であることを特徴とする表示デバイスのバックライト光源に用いられる蛍光ランプ用紫外線吸収ガラス、

ここで、前記紫外線照射試験における劣化度は、両面を鏡面光学研磨した肉厚1mmのガラスの研磨面を波長253.7nmを有する400W高压水銀ランプから20cmの位置に対向させて配置し、300時間紫外線を照射した後、波長400nmにおける透過率(T_1)を測定し、紫外線照射前の波長400nmにおける初期透過率(T_0)からの劣化度を次式、

$$\text{劣化度}(\%) = [(T_0 - T_1) / T_0] \times 100$$

により求める。

【請求項 2】

請求項1記載の蛍光ランプ用紫外線吸収ガラスにおいて、

10

20

前記 $\text{SnO} + \text{SnO}_2$ は、2 価の Sn 化合物として導入され、 SnO と SnO_2 との含量でガラス中に 0.01 ~ 5 % 含有されることを特徴とする蛍光ランプ用紫外線吸収ガラス。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の蛍光ランプ用紫外線吸収ガラスを管状に成形してなる蛍光ランプ用ガラス管であって、

前記ガラス管の外径が 0.7 ~ 6 mm、肉厚が 0.07 ~ 0.7 mm であり、液晶表示デバイスのバックライト光源に用いられることを特徴とする蛍光ランプ用ガラス管。

【請求項 4】

質量 % で、 Fe_2O_3 0.001 ~ 0.05 %、 CeO_2 0.1 ~ 5 %、 $\text{SnO} + \text{SnO}_2$ 0.01 ~ 5 %、 $\text{ZrO}_2 + \text{ZnO} + \text{Nb}_2\text{O}_5$ 0.01 ~ 5 %、 SiO_2 60 ~ 80 %、 Al_2O_3 1 ~ 7 %、 B_2O_3 10 ~ 25 %、 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 3 ~ 15 %、 $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{BaO} + \text{SrO}$ 0 ~ 5 % を含有し、 Sn 源として 2 価の化合物をガラス成分として使用する、 TiO_2 を実質的に含有しない硼珪酸系ガラス成分を混合し、還元性で熔融して熔融物を得る工程と、

前記熔融された熔融物を管状に成形する工程とを有することを特徴とする硼珪酸系ガラスからなる蛍光ランプ用紫外線吸収ガラスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、紫外線吸収ガラスに関し、紫外線放射を伴う光源の外囲器、特に液晶ディスプレイ（以下 LCD と称することがある）等の表示デバイスのバックライトに用いられる蛍光ランプに適したガラス及びこのガラスを用いた蛍光ランプ用ガラス管及び蛍光ランプ用紫外線吸収ガラスの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年マルチメディア関連機器のキーデバイスとして液晶ディスプレイ（以下 LCD と称することがある）は広く用いられているが、その用途の拡大とともに軽量化、薄型化、低消費電力化、高輝度化、低コスト化などが求められるようになってきている。特に LCD の中でもパソコン用ディスプレイ、車載用表示装置、 TV モニター等では高品位な表示装置が要求されている。一方、液晶表示素子自体は非発光であるため、上記のような用途では、蛍光ランプを光源とするバックライトを用いた透過型液晶表示素子が使用されている。また、反射型液晶表示素子が用いられる機器においては、前面からの照射光源としてフロントライトが使用されるものもある。

【0003】

LCD の軽量化、薄型化、高輝度化、低消費電力化の動きに伴い、バックライト用蛍光ランプについても細管化・薄肉化が進展している。蛍光ランプの細管化・薄肉化は機械的強度の低下を招き、また、発光効率の向上によりランプの発熱量は増加傾向にあるため、より高い機械的強度・耐熱性を持つガラスが必要とされてきている。

【0004】

このような背景から、従来用いられていた鉛ソーダ系の軟質ガラスからより高い強度と耐熱性を確保するために、硼珪酸系硬質ガラスを用いた蛍光ランプが開発され、商品化されている。電極の封入線としてはコパール合金やタングステンが使用されており、これらの金属と気密封止可能な低膨張の硼珪酸ガラスが開発されてきた。ここで「コパール」とは、 $\text{Fe} - \text{Ni} - \text{Co}$ 系合金を指す Westinghouse Ele. Corp. 社の商標名であり、東芝社製 KOV （商品名）など同等の他社製品を包含する意味で用いる。

【0005】

この低膨張の硼珪酸ガラスは、従来からあるキセノンフラッシュランプ用として一般に使われているガラスを転用したものである。用途がキセノンフラッシュランプの場合、ガ

10

20

30

40

50

ラスはランプの閃光に耐えるように、ある程度の紫外線が透過するような設計になっている。しかし、用途が蛍光ランプの場合には、紫外線の漏洩防止対策やランプ内で発生する紫外線の照射によるガラスの変色、いわゆる紫外線ソラリゼーションの対策を考慮する必要がある、これらの特性を改善する成分を少量添加したガラスが使用されている。

【 0 0 0 6 】

特許文献 1 または特許文献 2 に開示のガラスは、この用途におけるガラスの代表的な例であり、硼珪酸ガラスをベースとして TiO_2 、 PbO 、 Sb_2O_3 のいずれかを含有させることでガラスの耐紫外線ソラリゼーション性を高めた組成とされている。また、特許文献 3 または特許文献 4 に開示のガラスは、さらに Fe_2O_3 、 CeO_2 を添加することで、水銀の共鳴線である 253.7 nm の紫外線透過率を低く抑えた組成としたものである。

10

【 0 0 0 7 】

量産時におけるガラス管の成形方法としては、アップドロー法、ペロー法、ダンナー法等があるが、バックライトに用いられるガラス管は細管であり、高い寸法精度が要求されることから、ダンナー法が最も適している。

【特許文献 1】特開平 9 - 1 1 0 4 6 7 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 2 - 1 8 7 7 3 4 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 2 - 2 9 3 5 7 1 号公報

【特許文献 4】特開 2 0 0 4 - 9 1 3 0 8 号公報

【発明の開示】

20

【 0 0 0 8 】

液晶表示用素子等の照明用として用いられる蛍光ランプ、特に近年、大型液晶 TV 用や TV 付きモニター等に用いられるバックライトの特性としては、1 ユニット当たりのランプ使用量の増加、ランプの長尺化に伴い、以下の項目に対する今まで以上に一段高い特性が要求されている。

【 0 0 0 9 】

バックライト用蛍光ランプの発光原理は一般照明用と同様であり、電極間の放電により励起した水銀蒸気が紫外線を放出し、管内壁面に塗られた蛍光物質が紫外線を受けて可視光線を発生するというものである。ランプ内では主として 253.7 nm の紫外線が発生し、ほとんどは可視光線に変換されるが、一部は蛍光体で可視光変換せずガラスに到達する場合がある。

30

【 0 0 1 0 】

蛍光ランプ内では、 253.7 nm に比べれば発光強度は低いものの、この波長以外に 297 、 313 、 334 、 366 nm の紫外線が存在する。このため、この波長の紫外線に対する遮蔽を考える必要がある。

【 0 0 1 1 】

液晶 TV 用バックライトは、蛍光ランプの本数も 1 ユニットあたり数本から 10 本以上使用するため、トータルの紫外線放出量も必然的に増加する。

【 0 0 1 2 】

液晶 TV 用を中心として、バックライトユニットに求められる輝度の向上のための改良として、ランプ自体の特性も当然であるが、導光板や反射鏡といった樹脂材料の改良もかなりの比重を占めている。このような導光板や反射鏡に用いられるポリエステル、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネイトフィルムやシクロオレフィンポリマーなどの樹脂は、耐紫外線特性を十分持ち得ず、特に $300 \sim 330\text{ nm}$ 付近に劣化波長があるため、この波長の紫外線に曝されるとバックライトユニットとしての表示品質の低下や、製品寿命、信頼性を低下させる原因となる。このため、前記波長域の紫外線についてもガラスで吸収しランプ外部への放出を防止する対策が必要とされてきている。

40

【 0 0 1 3 】

旧来の硼珪酸ガラスをバックライト用の蛍光ランプ外管に使用する場合、ガラス管内面に紫外線を反射又は吸収する成分である Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZnO などのコーティン

50

グを行い、その上に蛍光体を塗布して多層膜を形成し、ガラスに達する紫外線の強度を弱めるといった措置も取られている。しかし、このような方法は、ガラス管の細径化や長尺化にともなう塗布の困難化や塗布工程の増加によるコスト上昇が避けられない。

【0014】

その他に、紫外線に対する耐ソラリゼーション性に優れる特性が求められることや、ガラス管の熱膨張係数が導入金属と適合することは、バックライト用ガラス管の特性を維持する上では周知の通り必要な事項である。

【0015】

上記特許文献1開示のガラスは、耐紫外線ソラリゼーション性と253.7nmの紫外線に対する充分な遮蔽効果を持っているが、バックライトユニットに用いられる樹脂劣化に対応する315nmの紫外線カットに対する配慮が十分されておらず長期間にわたる使用期間中に内部樹脂を劣化させるおそれがある。

10

【0016】

上記特許文献2、3、4開示のガラスは、 WO_3 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 Fe_2O_3 、 CeO_2 を組み合わせることで紫外線カット特性を調整しているが、315nmの紫外線カット特性と2次加工での失透性の両方を必要十分な程度に満たす特性とはいえず、 Fe_2O_3 、 CeO_2 、 TiO_2 が相互に着色を強めあう傾向があり、315nmの吸収特性がガラスの熔融状態によって左右され紫外線の吸収端が安定しない問題がある。また、特に CeO_2 を含むガラスは、可視域に吸収を生じやすいため、十分な明るさと色再現性を求められる液晶TV用には適さない。

20

【0017】

本発明は以上のような諸事情を考慮してなされたものであり、特に波長315nm以下の樹脂劣化に影響を及ぼす有害紫外線の遮蔽性に優れており、蛍光ランプ用途として十分な耐紫外線ソラリゼーション性を持つ、バックライト用蛍光ランプに用いるガラス管として好適なガラスを提供することを目的とする。

【0018】

本発明の一態様は、上記課題を解決するために、質量%で、 Fe_2O_3 0.001~0.05%、 CeO_2 0.1~5%、 $SnO + SnO_2$ 0.01~5%、 $ZrO_2 + ZrO + Nb_2O_5$ 0.01~5%を含有し、JIS R3102に定める0~300の範囲の平均線膨張係数が $36 \sim 57 \times 10^{-7} /$ である硼珪酸系ガラスからなり、波長315nmにおける肉厚0.3mmでの透過率が10%以下であり、以下の紫外線照射試験における劣化度が5%以下であることを特徴とする蛍光ランプ用紫外線吸収ガラスであり、ここで前記紫外線照射試験における劣化度は、両面を鏡面光学研磨した肉厚1mmのガラスの研磨面を主波長253.7nmの400W高圧水銀ランプから20cmの位置に対向させて配置し、300時間紫外線を照射した後、波長400nmにおける透過率(T_1)を測定し、紫外線照射前の波長400nmにおける初期透過率(T_0)からの劣化度を次式、

30

$$\text{劣化度}(\%) = [(T_0 - T_1) / T_0] \times 100$$

により求める。

【0019】

40

前記硼珪酸系ガラスは、質量%で、 SiO_2 60~80%、 Al_2O_3 1~7%、 B_2O_3 10~25%、 $Li_2O + Na_2O + K_2O$ 3~15%、 $CaO + MgO + BaO + SrO$ 0~5%を含有することを特徴とする。

【0020】

また、本発明の他の態様は、上記蛍光ランプ用紫外線吸収ガラスを管状に成形することができる。また、ガラス管の外径が0.7~6mm、肉厚が0.07~0.7mmであり、液晶表示デバイスのバックライト光源に用いられることが好ましい。

【0021】

さらに、本発明のさらに他の態様は、Sn源として2価の化合物原料を使用し、ガラス原料を還元性で溶融する、質量%で、 Fe_2O_3 0.001~0.05%、 CeO_2 0.

50

1 ~ 5 %、 $\text{SnO} + \text{SnO}_2$ 0.01 ~ 5 %、 $\text{ZrO}_2 + \text{ZnO} + \text{Nb}_2\text{O}_5$ 0.01 ~ 5 %を含有する硼珪酸系ガラスからなる蛍光ランプ用紫外線吸収ガラスの製造方法である。ここでの硼珪酸系ガラスとしては、上記した SiO_2 60 ~ 80 %、 Al_2O_3 1 ~ 7 %、 B_2O_3 10 ~ 25 %、 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 3 ~ 15 %、 $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{BaO} + \text{SrO}$ 0 ~ 5 %を含有するガラスであることが好ましい。

【0022】

さらに、本発明のさらに他の態様は、ガラス原料を還元性で溶融する、質量%で、 Fe_2O_3 0.001 ~ 0.05 %、 CeO_2 0.1 ~ 5 %、 $\text{ZrO}_2 + \text{ZnO} + \text{Nb}_2\text{O}_5$ 0.01 ~ 5 %を含有する硼珪酸系ガラスからなる蛍光ランプ用紫外線吸収ガラスの製造方法である。ここでの硼珪酸系ガラスとしては、上記した SiO_2 60 ~ 80 %、 Al_2O_3 1 ~ 7 %、 B_2O_3 10 ~ 25 %、 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 3 ~ 15 %、 $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{BaO} + \text{SrO}$ 0 ~ 5 %を含有するガラスであることが好ましい。

10

【0023】

本発明の一態様に係る蛍光ランプ用ガラスは、コパール及びタングステンとの封着に適した熱膨張係数を持ち、しかも優れた耐紫外線ソラリゼーション性を有するため、蛍光ランプ用ガラス管、特に液晶ディスプレイ等の表示デバイスのバックライト用蛍光ランプに使用されるガラス管として好適である。

【0024】

また、本発明の一態様に係るガラスは、315 nmにおける紫外線カット特性にも優れているため、液晶ディスプレイ等の表示デバイスのバックライト用蛍光ランプに用いた場合でも表示装置内部の樹脂部品等の材質を劣化させることがなく、表示装置の信頼性を向上させる。

20

【0025】

さらに、本発明の一態様に係るガラスを用いて作製した蛍光ランプ用ガラス管は、耐紫外線ソラリゼーション性が高いため、ガラスの変色に起因する液晶ディスプレイ等の表示品質の劣化を防止できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

本発明は、上記構成により上記目的を達成したものであり、本発明に係るガラスを構成する各成分の含有量等を上記のように限定した理由を以下に説明する。

30

【0027】

Fe_2O_3 は紫外線を強力に吸収する成分であり、少量の添加で紫外線カット効果が期待できる本発明の一実施形態に欠かせない成分であるが、質量%で、0.001 %未満ではその効果が期待できない。また、0.05 %を超えて添加すると、耐紫外線ソラリゼーション性にマイナスの影響が生じる。好ましくは、0.003 ~ 0.04 %、より好ましくは、0.005 ~ 0.03 %である。

【0028】

CeO_2 は紫外線を強力に吸収する成分であり、本発明の一実施形態の必須成分であるが、質量%で、0.1 %未満では紫外線を遮蔽する効果はなく、5 %を超えると失透性が高くなるため、好ましくない。 CeO_2 は酸化力が強いいため、それ自身は還元され、3価の状態となりやすいが、通常ガラス中では Ce^{3+} と Ce^{4+} の状態と共存し、 Ce^{3+} が316 nmに、 Ce^{4+} が243 nmに吸収帯を持つ。 Ce^{3+} はシャープな吸収を示すのに対し、 Ce^{4+} は可視域にかかるブロードな吸収を示すため、添加量が増加すると、ガラスが黄褐色に着色する。可視域の吸収がない無色のガラスで、315 nm以下の紫外線を効率よく吸収するためには、 Ce^{3+} の割合を高める必要があり、 CeO_2 を使用する場合には、ガラスの溶融を還元性に行うことが望ましい。

40

【0029】

$\text{SnO} + \text{SnO}_2$ はCeイオンの価数をコントロールするために必要な成分である。Snイオンはガラス中では2価または4価の状態と存在する。 CeO_2 と共存させた場合、 CeO_2 の酸化力によってSnイオンは4価の状態となり、Ceイオン自身は還元されて

50

3 価の状態となりやすく、効率的に紫外線が吸収できるようになる。Sn は SnO のような 2 価の化合物で使用することが望ましいが、ガラス中では酸化されて SnO₂ の形となるため、SnO+SnO₂ で表記した。Sn は 2 価の化合物で使用することで有効な還元剤として働く。還元剤としては、カーボンのような有機系原料も使用できるが、有機系還元剤は還元剤として作用することにより気体状態となり、熔融過程においてガラス中から揮発するため、最終製品中には残存しない。熔融過程で有機系還元剤が分解・揮発した後は、ガラスの酸化還元状態は熔融雰囲気依存し、タンク炉内で長期に滞在するような場合には還元性を維持することは難しい。SnO はガラス成分として残り、ガラス中でイオンの価数を安定化させる効果もあり、本発明の一実施形態では SnO + SnO₂ を必須成分とした。SnO+SnO₂ は、両者の含量で 0.01% 未満では Ce⁴⁺ の割合が増加してガラスが黄褐色に着色し、可視域の透過率が低下する。また、5% を超えるとガラスの失透傾向が強くなるため好ましくない。また、SnO+SnO₂ は Ce イオンの価数をコントロールする効果に加え、紫外線を吸収する効果を有する。Ce イオンは還元により Ce³⁺ が増え、Ce⁴⁺ が減る。ここで、SnO+SnO₂ は Sn²⁺ と Sn⁴⁺ の状態でガラス中に共存し、Sn²⁺ は 240 nm 付近に吸収帯を持つ。そのため、Ce⁴⁺ が減ったことによる 253.7 nm の紫外線吸収特性の低下を Sn²⁺ により補うことができる。

【0030】

SnO+SnO₂ を添加することで熔融を還元性にする製造方法は本発明の一実施形態の大きな特徴であるが、SnO を含まない組成でも、他の手段を用いて還元性にすることが可能である。具体的には、原料にカーボンやショ糖などのアンモニウム塩などの有機系還元剤を加える、あるいは熔融雰囲気の制御などが考えられ、このような還元性での熔融を行なうことで Ce イオンの価数を Ce³⁺ の状態にすることができる。SnO + SnO₂ の一部を上記の還元剤で置換し、併用することも可能である。ただし、有機系還元剤を使用する場合は、上記の通り、イオンの価数安定化に対しては不利であり、添加量を増加する等、条件には注意が必要である。特に、Ce⁴⁺ イオンの割合が増加すると、ガラスが黄褐色に着色し、400 nm の透過率が低下するため、還元性を維持することが重要になる。ガラスの着色に対する評価は、肉厚 1 mm に研磨したサンプルの波長 400 nm における透過率を尺度とする。その値が 88% 以上、好ましくは 89% 以上、より好ましくは 90% 以上であれば、ガラスの着色は目視でほとんど確認できないレベルとなり、蛍光ランプの明るさに影響が出なくなる。

【0031】

SnO の添加や還元性熔融により Ce³⁺ の割合を高めることで、効率的な紫外線吸収特性が得られるが、Ce イオンを完全に 3 価の状態にすることは難しく、一部は Ce⁴⁺ の状態で残ると考えられる。Ce⁴⁺ は黄色の着色成分でもあるため、Ce イオンの状態によってはガラスが薄い黄色に着色することも起こり得る。過度の着色は好ましくないが、薄い着色であれば、色の補正で対応が可能である。色の補正には、CoO、NiO、Nd₂O₃、MnO₂ 等が使用できるが、これらの成分は、強力な着色剤であるため、過度の添加は好ましくなく、上限は 1% までとする。

【0032】

ZrO₂、ZnO、Nb₂O₅ は耐紫外線ソラリゼーション性を高めるために有効な成分であり、質量%で、含量で 0.01% 以上は必要であるが、5% を超えると失透性が高くなるため好ましくない。これらの成分は、単独でも、2 種類以上添加しても良いが、Nb₂O₅ を使用する場合にはガラスの着色防止のため、Nb₂O₅ の上限は 0.2% とする。

【0033】

ガラスの平均線膨張係数を $36 \sim 57 \times 10^{-7} /$ の範囲としたのは、電極材となるコパールまたはタングステンとの熱膨張の整合性を取り、封止性を高めるためである。それぞれの電極材における好ましい範囲は、タングステンの場合には $36 \sim 46 \times 10^{-7} /$ 、コパールの場合には $46 \sim 57 \times 10^{-7} /$ であり、この範囲を外れると封止性が悪化する。

10

20

30

40

50

【0034】

上述したように、紫外線がガラス管を透過して管外に放出されると、LCD表示装置内部の樹脂部品等の材質劣化を促進させ、製品寿命や信頼性を低下させる要因となる。そのため、本発明の一実施形態では上記成分により紫外線カット特性を持たせ、ガラスを肉厚0.3mmに光学研磨した状態で、波長315nmにおける紫外線透過率を10%以下としている。これにより、従来のガラスに比べて、管外に放出される313nmの紫外線を8割～9割程度低く抑えることが可能である。

【0035】

また、本発明の一実施形態において、紫外線照射試験における劣化度を上記のように定めた理由は次の通りである。普通、強紫外線源の近傍にガラスを曝す促進試験では1時間～数時間で着色傾向（着色しやすいガラスか否か）は確認できるが、100時間を超えるとその程度は次第に緩やかになり、300時間経過時点ではほぼソラリゼーションによる着色限界に近い状態を確認することができる。このため、実製品における長時間使用時の透過率低下の影響をより正確に把握できる。ソラリゼーション着色による透過率の低下は、紫外部が最も大きく、この変化が可視域にかかってくるとランプの明るさに悪影響が出る。特に400nm付近には蛍光ランプの青紫色の分光エネルギー分布が存在し、ソラリゼーションによる透過率劣化で最も明るさに影響を与えやすいと考えられるため、波長400nmでの透過率を評価の尺度とした。このような条件の試験における透過率の劣化度が5%以下であれば、蛍光ランプ用ガラス管に起因するLCD表示の暗化を使用者が認識しない程度に抑えることができ、実用的な表示品質を維持できる。

【0036】

また、本発明の一実施形態は、前記硼珪酸ガラスが、質量%で、 SiO_2 60～80%、 Al_2O_3 1～7%、 B_2O_3 10～25%、 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 3～15%、 $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{BaO} + \text{SrO}$ 0～5%を含有することを特徴とするが、ここで、各成分の含有量を上記のように限定した理由を以下に説明する。

【0037】

SiO_2 はガラスの網目形成成分であるが、80%を超えるとガラスの溶融性・成形性が悪化し、60%未満ではガラスの化学的耐久性が低下する。化学的耐久性の低下はウェザリング、ヤケ等の原因となり蛍光ランプの輝度低下、色むら発生の原因となる。好ましくは、62～78%である。

【0038】

Al_2O_3 はガラスの失透性および化学的耐久性を改善する作用があるが、7%を超えると脈理の発生など溶融性が悪化する。1%未満では分相や失透が発生しやすくなり、ガラスの化学的耐久性も低下する。好ましくは2～5%の範囲である。

【0039】

B_2O_3 は溶融性向上および粘度調整の目的で用いられる成分であるが、揮発性が非常に高く25%を超えると均質なガラスが得られにくくなる。また、含有量が10%未満では溶融性が悪化する。好ましくは、12～20%である。

【0040】

Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O は融剤として作用し、ガラスの溶融性を改善するとともに粘度、熱膨張係数の調整に用いられる成分であるが、それぞれ上記の含有量に満たない場合にはその効果がなく、上限値を超える場合には熱膨張係数が大きくなりすぎ、また、化学的耐久性が悪化する。各成分の含有量は、質量%で、 Li_2O を0～3%、 Na_2O を0～8%、 K_2O を2～12%とすることが好ましいが、単独よりも2種類または3種類を含有させることで混合アルカリによる絶縁性の向上等の効果が期待できる。それぞれの含有量が各上限値を超える場合には熱膨張係数が大きくなりすぎたり、化学的耐久性を悪化させたりする。また蛍光ランプの点灯中、 Na_2O は水銀と反応し、アマルガムを形成することが知られており、ガラス中の過剰な Na_2O は蛍光ランプ中で有効に作用する水銀量を結果として減らすことになるため、水銀使用量削減の環境的観点からも Na_2O の上記上限値を超える添加は好ましくなく、より好ましくは0～4%である。また、コバー

ル金属と封着される用途に使用する場合には、8～15%、タングステンと封着される用途に使用する場合には、3～10%とすることが好ましい。各下限値未満では膨張係数が大幅に低下し、粘度の大幅な上昇によりコバール合金またはタングステンとの良好な封着ができなくなる。

【0041】

CaO、MgO、BaO、SrOはガラスの高温における粘度を下げ、熔融性を向上させる効果を持つ成分であり、必要に応じて含量で5%まで添加することができる。上限値を超えて添加すると、ガラス状態が不安定となり、失透が生じやすくなる。

【0042】

本発明の一実施形態においてガラス熔融の際に使用する清澄剤は還元性清澄剤であることが望ましい。本発明の一実施形態の特徴は、紫外線吸収剤として使用するCeO₂をCe³⁺イオンの状態にコントロールすることで良好な紫外線吸収特性が得られることであり、酸化性の清澄剤は好ましくない。同様の理由から、酸化剤として働く原料の使用も避けるべきである。具体的には、清澄剤としては、NaClやNa₂SO₄+Cが望ましく、Sb₂O₃、As₂O₃の使用は好ましくない。また、アルカリ成分の硝酸塩などは使用すべきではない。

【0043】

また、上述のように紫外線がガラス管を透過して管外に放出されると、LCD表示装置内部の樹脂部品等の材質劣化を促進させ、製品寿命や信頼性を低下させる原因になる。そのため、本発明の一実施形態では上記成分組成により紫外線カット特性を持たせ、ガラスを肉厚0.3mmに光学研磨した状態で、波長315nmにおける紫外線透過率を10%以下としている。可視光の透過に影響を及ぼさず、より好ましい品質レベルを求めるのであれば、微量成分等の調整により、肉厚0.3mmで1%以下にすることも可能である。

【0044】

本発明の一実施形態に係るガラスは次のようにして作製することができる。まず得られるガラスが上記組成範囲になるように原料を秤量、混合する。この原料混合物を石英るつぼまたは白金るつぼに収容し、電気炉内において加熱熔融する。十分に攪拌・清澄した後、所望の形態に成形する。本発明の他の実施形態に係る蛍光ランプ用の細管等を作製するために管状に量産成形をする場合には、タンク炉で熔融したガラスを、白金部材を使用したフォアハース及び、ガラス供給成形機構により、ダンナ法、リドロ等既知の管引き成形方法によって問題なく成形することができる。

【0045】

次に、本発明の一実施形態に係るガラスにつき実施例に基づいて詳細に説明する。表1に本発明の実施例および比較例を示す。試料No. 1～10は本発明の実施例、No. 11, 12は、従来のガラスを示す比較例である。なお、表中の組成は質量%で示してある。表中記載のガラスは、表に示す各酸化物組成となるよう珪砂、各金属の炭酸塩、硝酸塩、水酸化物等の原料粉末を秤量・混合し、NaClを用いた清澄方法により石英るつぼを用いて1450℃で5時間熔融した。この際、Snは酸化第一錫などの2価の化合物として導入するが、表中ではすべてSnO₂に換算して示してある。また、No. 5, 10のガラスは還元剤としてカーボンを全バッチ比で2%混合し、熔融を行なった。その後、十分に攪拌・清澄したガラスを矩形枠内に流出させ、徐冷後に以下に示す評価項目に合わせて所望の形状に加工したサンプルを作成した。

【0046】

10

20

30

40

【表 1】

	実施例											比較例	
	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10	No.11	No.12	No.12
SiO ₂	66.59	65.05	65.05	65.19	65.48	69.28	65.97	64.49	67.39	68.28	68.55	72.97	
B ₂ O ₃	17.3	17.5	19	16.2	18.5	15.5	17	16.8	15	17.2	17.5	17	
Al ₂ O ₃	3	3.5	3.5	2.5	2	3.5	4	3	2.8	3	3.5	3	
Li ₂ O	1	1	1.5	2	0.5	1		0.8	0.7	0.5	1	1	
Na ₂ O	0.5	0.4	1	0.5	1	0.4	0.7	2.8	0.4	3	0.5	2	
K ₂ O	7.5	7.7	7.7	7	7.2	5.5	6.5	3	7	1.5	7.9	3.5	
MgO					0.1						1		
CaO					0.2	0.1							
BaO								0.1		2.4			
SrO									0.1				
ZrO ₂		0.1	0.5	1	0.5	0.2		2	1	0.3			
ZnO	2	0.2	1		2.5	1	3		0.5	1.5			
Nb ₂ O ₅	0.1			0.1					0.1				
TiO ₂												0.5	
Fe ₂ O ₃	0.01	0.05	0.05	0.01	0.02	0.02	0.03	0.01	0.01	0.02	0.05	0.03	
CeO ₂	0.8	1.5	0.6	3.5	2	1	0.8	4.5	3	2.3	1		
SnO+SnO ₂ (SnO ₂ 換算)	1.2	3	0.1	2.0		2.5	2	2.5	2.0				
ガラスの色	無色	無色	無色	無色	無色	無色	無色	無色	無色	無色	無色	無色	無色
315nmの透過率(%)	3.5	0.2	8.5	<0.1	0.1	1.6	3.3	<0.1	<0.1	<0.1	2.2	75.0	
熱膨張係数($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	49.6	51.8	52.4	51.2	50.5	40.1	40.5	37	38.5	40.2	52	39	
透過率劣化度(%)	4.1	3.5	4.8	2.8	3.6	1.7	4.2	1.8	3.3	4.1	1.8	0.3	

【0047】

表中に示した項目について説明すると、熱膨張係数はJIS法により0～300 における平均線膨張係数を測定した値を示した。

【0048】

ガラスと電極材であるコパールやタングステンとの封着性を評価するためには、ガラスの熱膨張係数が電極材の金属と同等又はやや低めであることが好ましい。ガラスと電極材との熱膨張係数差が大きくなると、封着部からのリークやクラックの発生原因となり、蛍

10

20

30

40

50

光ランプ用としては使用できない。

【0049】

耐紫外線ソラリゼーション性試験による透過率の劣化度は、各ガラスサンプルを一辺30mm角の板状にカットし、厚さが1mmとなるよう両面光学研磨加工した試料を、水銀ランプ(H-400P)から20cmの位置に配置して300時間紫外線照射した後、波長400nmにおける透過率を測定し、紫外線照射前の初期透過率からの劣化度で表示した。なお、劣化度(%) = [(初期透過率 - 紫外線照射後の透過率) / 初期透過率] × 100である。

【0050】

また、厚さが0.3mmとなるよう両面光学研磨加工した試料で、波長315nmの透過率を測定した値を合わせて示した。

10

【0051】

本発明の実施例であるNo. 1~10の各試料のうち、No. 1~5がコバールシール、No. 6~10がタングステンシールに適した平均線膨張係数に合わせたものである。いずれもその平均線膨張係数が、コバールの平均線膨張係数 55×10^{-7} / およびタングステンの平均線膨張係数 45×10^{-7} / と比較的近い値であり、良好かつ信頼性の高い封着が得られる。本発明の一実施形態においてガラスの平均線膨張係数を $36 \sim 57 \times 10^{-7}$ / としたのはこのためである。

【0052】

また、肉厚0.3mmにおける波長315nmの透過率は従来のガラスに較べて極めて低く、樹脂劣化に影響のある有害紫外線をほとんど透過しない。さらに、紫外線照射による透過率劣化も5%以下に抑えられており、非常に高い耐紫外線ソラリゼーション性を有していた。

20

【0053】

これに対し、比較例であるNo. 11の試料はSnOを含まない組成の例であるが、315nmにおける透過率は低く、紫外線照射による透過率劣化も少ないが、ガラスが黄褐色に着色していた。また、No. 12の試料は紫外線照射による透過率劣化は低いレベルにあるが、315nmにおける透過率は高く、313nmの紫外線をガラス管で遮蔽できないため、バックライトユニットの樹脂部品の劣化が促進される危険性が非常に高い。

【0054】

また、本発明の一実施形態に係るガラスは、環境有害物質であるPbOを含有しないことで、環境への影響が少ない利点がある。なお、本発明において、実質的に含有しないとは、意図して添加しないという意味であり、原料等から不可避免的に混入し、所期の特性に影響を与えない程度の含有を排除するものではない。

30

【産業上の利用可能性】

【0055】

本発明に係るガラスは、以上に詳述したように蛍光ランプ用ガラス管として好適するものであり、紫外線カット特性にも優れているため、液晶ディスプレイ等のバックライト用蛍光ランプに用いた場合でも表示装置内部の樹脂部品等の材質を劣化させることがなく、表示品質の劣化を防止できる。また、これに限定されることなく、優れた紫外線カット性及び可視光透過性から紫外線カットフィルタ、合わせて高い耐紫外線ソラリゼーション性を有することから水銀ランプなど紫外線放射を伴う光源の外囲器等に利用することができる。

40

フロントページの続き

(56)参考文献 特開 2 0 0 2 - 0 2 9 7 7 8 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 2 9 3 5 7 1 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 2 7 8 6 3 6 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 0 9 1 3 0 8 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 2 4 0 4 2 7 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 4 / 0 8 3 1 4 5 (W O , A 1)

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