(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2014-105144
(P2014-105144A)
(43)公開日　平成26年6月9日(2014.6.9)

(51)Int.Cl.			F I		テーマコード（参考）
C03C	3/087	(2006.01)	C03C	3/087	4G062
C03C	3/091	(2006.01)	C03C	3/091	

審査請求 未請求　請求項の数 6　OL　（全 8 頁）

(21)出願番号　特願2012-260692 (P2012-260692)
(22)出願日　平成24年11月29日 (2012.11.29)

(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
(72)発明者　川口　正隆
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　木村　美樹
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

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ガラス板およびその製造方法

(57)【要約】
【課題】環境負荷が低く、欠陥が少ないガラス板およびその製造方法を提供する。
【解決手段】
ガラス組成として下記酸化物換算の質量％で、MnO_2　０．３～５％を含有することを特徴とする。好ましくは、ガラス組成として下記酸化物換算の質量％で、SiO_2　４５～６８％、Al_2O_3　１１～１８％、B_2O_3　０～１５％、MgO　０～１０％、CaO　１～２０％、SrO　０～２０％、BaO　０～１０％、MnO_2　１～２％を含有し、実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。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
ガラス組成として下記酸化物換算の質量％で、MnO_2　０．３～５％を含有することを特徴とするガラス板。
【請求項２】
ガラス組成として下記酸化物換算の質量％で、SiO_2　４５～６８％、Al_2O_3　１１～１８％、B_2O_3　０～１５％、ＭｇＯ　０～１０％、ＣａＯ　１～２０％、ＳｒＯ　０～２０％、ＢａＯ　０～１０％、MnO_2　１～２％を含有し、実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、請求項１に記載のガラス板。
【請求項３】
厚さが０．５ｍｍ以下であることを特徴とする、請求項１または２に記載のガラス板。
【請求項４】
波長４００～８００ｎｍにおける最小透過率が８２％以上であることを特徴とする請求項１～３の何れかに記載のガラス板。
【請求項５】
ガラス板を０．０５ｍｍ厚の白金上に載置し１０００℃で１０分間加熱した後に１５００℃で３０分間熱処理した場合に、前記ガラス板と接触する白金界面の面積をＳｐ、白金界面における泡の総面積をＳｂとして式（Ａ）で表される発泡率Ｒの値が０．４以下であることを特徴とする、請求項１～４の何れかに記載のガラス板。　Ｒ＝Ｓｂ／Ｓｐ×１００　　…（Ａ）
【請求項６】
ガラス原料を調合した後に溶融し、得られた溶融ガラスを板状に成形するガラス板の製造方法であって、　ガラス組成として下記酸化物換算の質量％で、MnO_2　０．３～５％を含有するガラスとなるようガラス原料を調合し、
溶融ガラスの流路表面の少なくとも一部が白金または白金合金により形成されていることを特徴とする、ガラス板の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、ガラス板およびその製造方法に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
フラットパネルディスプレイの基板やイメージセンサーのカバーガラスには実質的にアルカリ金属酸化物を含まない無アルカリガラスが使用されている。これらの用途では、ガラス中の泡欠陥が重大な問題となる。
【０００３】
このような泡欠陥が発生する原因の一つとして、溶融ガラスが、溶融設備や成形設備に用いられる白金あるいは白金合金と接触した際に生じるリボイルガス（酸素ガス）が挙げられる。
【０００４】
多価酸化物であるAs_2O_3やSb_2O_3を清澄剤として使用した場合、降温時にこれらの清澄剤がリボイルガスを吸収するため、泡欠陥の発生が抑制されると考えられている。しかしながら、As_2O_3やSb_2O_3の使用は環境負荷が高いという問題がある。このような問題を鑑み、近年、As_2O_3やSb_2O_3の代わりにSnO_2が清澄剤として使用されている（例えば、特許文献１）。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００５】
【特許文献１】特開２０１０－５０９１８０号公報
【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
ＳｎＯ$_2$は、Ａｓ$_2$Ｏ$_3$やＳｂ$_2$Ｏ$_3$に比べ清澄性に劣るため、その含有量を増加させる必要がある。しかしながら、ＳｎＯ$_2$の含有量を増加させると、ＳｎＯ$_2$が析出したり、ガラスが分相したりして、欠陥が増加しやすくなるという問題があった。
【０００７】
このような課題に鑑み、本発明は、従来品に比べて環境負荷が低く、欠陥が少ないガラス板およびその製造方法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】
【０００８】
本発明のガラス板は、ガラス組成として下記酸化物換算の質量％で、ＭｎＯ$_2$　０．３～５％を含有することを特徴とする。
【０００９】
本発明のガラス板は、ガラス組成として下記酸化物換算の質量％で、ＳｉＯ$_2$　４５～６８％、Ａｌ$_2$Ｏ$_3$　１１～１８％、Ｂ$_2$Ｏ$_3$　０～１５％、ＭｇＯ　０～１０％、ＣａＯ　１～２０％、ＳｒＯ　０～２０％、ＢａＯ　０～１０％、ＭｎＯ$_2$　１～２％を含有し、実質的にアルカリ金属酸化物を含有しないことが好ましい。
【００１０】
本発明のガラス板は、厚さが０．５ｍｍ以下であることが好ましい。
【００１１】
本発明のガラス板は、波長４００～８００ｎｍにおける最小透過率が８２％以上であることが好ましい。
【００１２】
本発明のガラス板は、白金上に載置し１０００℃で１０分間加熱した後に１５００℃で３０分間熱処理した場合に、ガラス板と接触する白金界面の面積をＳｐ、白金界面における泡の総面積をＳｂとして式（Ａ）で表される発泡率Ｒの値が０．４以下であることが好ましい　Ｒ＝Ｓｂ／Ｓｐ×１００　　…（Ａ）
【００１３】
本発明のガラス板の製造方法は、ガラス原料を調合した後に溶融し、得られた溶融ガラスを板状に成形するガラス板の製造方法であって、ガラス組成として下記酸化物換算の質量％で、ＭｎＯ$_2$　０．３～５％を含有するガラスとなるようガラス原料を調合し、溶融ガラスの流路表面の少なくとも一部が白金または白金合金により形成されていることを特徴とする。
【発明の効果】
【００１４】
本発明のガラス板およびその製造方法によれば、ＭｎＯ$_2$を清澄剤として０．３～５％含有することによって従来品に比べて環境負荷が低く、欠陥が少ないガラス板を得ることができる。特に、ガラスと接触する白金界面において発生するリボイルガスに起因する泡欠陥を抑制することができる。
【発明を実施するための形態】
【００１５】
以下、本発明の実施形態のガラス板について説明する。先ず、本発明のガラスを構成する成分の作用と、その含有量を上記のように規定した理由を説明する。なお、以下の説明において各成分の含有量を示す％表示は質量％を指す。
【００１６】
ＭｎＯ$_2$は、酸素リボイルにより発生するリボイルガス（酸素）を吸収して泡欠陥の発生を抑制する成分である。ＭｎＯ$_2$の含有量は、０．３～５％、好ましくは０．３～３％、より好ましくは１～２％である。ＭｎＯ$_2$の含有量が０．３％未満であると、リボイルガスを吸収しきれず、泡欠陥を抑制する効果を得にくくなる。ＭｎＯ$_2$の含有量が５％より多いと、ガラスの着色が濃くなりすぎて、透明度が低下しやすくなる。

【００１７】
SiO_2は、ガラス骨格構造を形成する主要成分である。SiO_2の含有量は、好ましくは４５～６８％、より好ましくは５０～６５％、さらに好ましくは５５～６２％である。SiO_2の含有量が４５％より少ないと、耐薬品性が悪化するとともに、歪点が低下し、耐熱性が悪化する。SiO_2の含有量が６８％より多いと、高温粘度が上昇しガラスの溶融性が悪化するとともに失透物が析出しやすくなる。
【００１８】
Al_2O_3は、ガラスの耐熱性、耐失透性を高める成分である。Al_2O_3の含有量は、好ましくは１１～１８％、より好ましくは１３～１７．５％、さらに好ましくは１４～１７％である。Al_2O_3の含有量が１２％より少ないと、失透温度が著しく上昇し、ガラスが失透しやすくなる。Al_2O_3の含有量が１８％より多いと、ガラスの耐酸性が低下しやすくなる。
【００１９】
B_2O_3は、融剤として働き、高温粘度を低下させ溶融を容易にする成分である。B_2O_3の含有量は、好ましくは０～１５％、より好ましくは５～１５％、さらに好ましくは８～１３％である。B_2O_3の含有量が１５％より多いと、ガラスの歪点が低下して耐熱衝撃性が悪化しやすくなる。
【００２０】
ＭｇＯは、歪点の低下を抑制しつつ高温粘度を低下させて、ガラスの溶融を容易にする成分である。ＭｇＯの含有量は、好ましくは０～１０％、より好ましくは０～５％、さらに好ましくは０．１～３％である。ＭｇＯの含有量が１０％より多いと、ガラスの耐酸性が低下しやすくなる。
【００２１】
ＣａＯは、ＭｇＯと同様の働きをする成分であり、その含有量は好ましくは１～２０％、より好ましくは６～１５％、さらに好ましくは７～１２％である。ＣａＯの含有量が２０％より多いと、ガラスの耐酸性が低下しやすくなる。ＣａＯが１％未満であると高温粘度が上昇し、ガラスの成形性や生産性が悪化しやすくなる。
【００２２】
ＳｒＯは、ガラスの歪点を低下させずに、高温粘度のみを低下させて、ガラスの溶融性を改善する成分である。ＳｒＯの含有量は、好ましくは０～２０％、より好ましくは１～１５％、さらに好ましくは３～１０％である。ＳｒＯの含有量が２０％より多いと、歪点が低下して耐熱衝撃性が悪化しやすくなる。
【００２３】
ＢａＯは、ＳｒＯと同様の働きをする成分であり、その含有量は０～１０％、より好ましくは０～５％、さらに好ましくは０．１～３％である。ＢａＯの含有量が１０％より多いと、歪点が低下して耐熱衝撃性が悪化しやすくなる。
【００２４】
また、本発明のガラス板は、上記成分の他に、ＺｎＯ、ZrO_2、TiO_2、SnO_2、Fe_2O_3を合量で５％まで添加して良い。
【００２５】
また、本発明のガラス板は、アルカリ金属酸化物を実質的に含有しないことが好ましい。アルカリ金属酸化物を実質的に含有しないとは、アルカリ金属酸化物の含有量が０．１％未満であることを指す。アルカリ金属酸化物を実質的に含有しないことによって、液晶ディスプレイパネルの製造に適したガラス板を得ることができる。
【００２６】
また、本発明のガラス板は、As_2O_3、およびSb_2O_3の含有量が各々０．１％未満であることが好ましい。As_2O_3、およびSb_2O_3の含有量を各々０．１％未満とすることで環境負荷を低減することができる。
【００２７】
本発明のガラス板は、厚さが０．５ｍｍ以下であることが好ましい。ガラス板の厚さを

０．５ｍｍ以下とすることによって、高い透過率を得ることができる。

【００２８】

本発明のガラス板は　波長４００～８００ｎｍにおける最小透過率が８２％以上であることが好ましい。

【００２９】

次に、本発明のガラス板の製造方法について説明する。

【００３０】

まず、上記のガラス組成範囲となるようにガラス原料を調合する。続いて、調合したガラス原料を連続溶融炉に投入して加熱溶融し、脱泡した後、成形装置に供給して板状に成形し徐冷することでガラス板を得ることができる。

【００３１】

なお、上記ガラス板の製造工程において、溶融ガラスの流路表面の少なくとも一部は白金または白金合金により形成されることが好ましい。具体的には、連続溶融炉から成形装置へ溶融ガラスを流入させるための配管の内面や、成形装置などの溶融ガラスと接触する部位が白金または白金合金により形成されることが好ましい。

【００３２】

また、本発明のガラス板の成形方法としては、スロットダウンドロー法、オーバーフローダウンドロー法、フロート法、リドロー法等の様々な成形方法を用いることができるが、ダウンドロー法、特に、オーバーフローダウンドロー法で板状に成形することが好ましい。その理由は、オーバーフローダウンドロー法の場合、他の成形方法と異なり、ガラス板の表面は、成形体と接することがないため、汚染部のないガラス表面を有しており、未研磨であっても、表面品位の高いガラス板を得られ、しかも、比較的安価に大型のガラス板を得やすいためである。

【００３３】

上記のようにして得られた本発明のガラス板は、液晶ディスプレイの基板やイメージセンサーのカバーガラス、有機ＥＬ照明の照明装置等に用いることができる。

【実施例】

【００３４】

本発明のガラス板の実施例について表１～３に基づいて説明する。表１～３中の試料Ｎｏ．１～９は本発明の実施例を示し、試料Ｎｏ．１０～１５は比較例を示している。なお、試料Ｎｏ．１０～１２はMnO_2の含有量を本願発明よりも低減したものである。また、試料Ｎｏ．１３～１５はMnO_2の代わりにCo_3O_4、ＮｉＯ、ＣｕＯを各々添加したものである。

【００３５】

【表１】

No.	1	2	3	4	5	6
SiO_2	50.0	50.0	50.0	53.5	53.5	53.5
Al_2O_3	15.0	15.0	15.0	11.0	11.0	11.0
B_2O_3	9.0	9.0	9.0	12.0	12.0	12.0
MgO	2.0	2.0	2.0	1.0	1.0	1.0
CaO	14.0	14.0	14.0	12.0	12.0	12.0
SrO	6.0	6.0	6.0	7.0	7.0	7.0
BaO	3.0	3.0	3.0	2.0	2.0	2.0
MnO_2	1.0	1.0	1.0	1.5	1.5	1.5
Co_3O_4	-	-	-	-	-	-
NiO	-	-	-	-	-	-
CuO	-	-	-	-	-	-
厚み（mm）	0.1	0.3	0.5	0.1	0.3	0.5
発泡率（%）	0.2	0.2	0.2	未測定	未測定	未測定
透過率（%）	90	89	87	89	86	83

【００３６】
【表２】

No.	7	8	9	10	11	12
SiO_2	58.0	58.0	58.0	50.8	50.8	50.8
Al_2O_3	17.0	17.0	17.0	15.0	15.0	15.0
B_2O_3	10.0	10.0	10.0	9.0	9.0	9.0
MgO	-	-	-	2.0	2.0	2.0
CaO	8.0	8.0	8.0	14.0	14.0	14.0
SrO	5.0	5.0	5.0	6.0	6.0	6.0
BaO	-	-	-	3.0	3.0	3.0
MnO_2	2.0	2.0	2.0	0.2	0.2	0.2
Co_3O_4	-	-	-	-	-	-
NiO	-	-	-	-	-	-
CuO	-	-	-	-	-	-
厚み（mm）	0.1	0.3	0.5	0.1	0.3	0.5
発泡率（%）	未測定	未測定	未測定	19.8	19.8	19.8
透過率（%）	89	86	82	91	90	89

【００３７】
【表３】

No.	13	14	15
SiO_2	50.0	50.0	50.0
Al_2O_3	15.0	15.0	15.0
B_2O_3	9.0	9.0	9.0
MgO	2.0	2.0	2.0
CaO	14.0	14.0	14.0
SrO	6.0	6.0	6.0
BaO	3.0	3.0	3.0
MnO_2	-	-	-
Co_3O_4	1.0	-	-
NiO	-	1.0	-
CuO	-	-	1.0
厚み（mm）	0.1	0.5	0.5
発泡率（%）	0.5	82.3	98.5
透過率（%）	54	18	57

【００３８】
先ず、表１～３に示すガラス組成になるように、天然原料、化成原料等の各種ガラス原料を秤量、混合して、ガラスバッチを作製した。次に、このガラスバッチを白金坩堝で１６００℃、１８時間溶融した後、カーボン板上に流し出し、板状のインゴットを成形した。さらに、インゴットを徐冷炉内で徐冷した後、室温まで降温した。このインゴットを切断および研磨加工し、厚み０．１ｍｍ、０．３ｍｍ、０．５ｍｍの板状試料を得た。なお、発泡率を測定するための板状試料は、一方主面が自由表面となるよう作成した。
【００３９】
上記のようにして得られた各試料につき、下記の通り発泡率および透過率を測定した。
【００４０】
発泡率は、リボイルガスに起因する泡欠陥の生じやすさを示す指標である。発泡率は、下記のようにして測定した。先ず、板状試料を白金箔上に、板状試料の自由表面と白金箔表面とが接触するように載置し、１０００℃に加熱した第１の電気炉で１０分間熱処理した。その後、板状試料および白金箔を第１の電気炉から取り出し、直ちに１５００℃に加

熱し乾燥空気を流している第２の電気炉に投入し、３０分間熱処理した。熱処理した板状試料を徐冷し、板状試料を上方より撮影した画像から画像解析ソフトを用いて、板状試料と接触している白金界面の面積Ｓｐ、および白金界面における泡の総面積Ｓｂを計測した。そして、測定した白金界面の面積Ｓｐ、泡の総面積Ｓｂ、および式（１）に基いて、発泡率Ｒ（％）を測定した。

Ｒ＝Ｓｂ／Ｓｐ×１００　　…（１）

【００４１】

発泡率が低いほど、リボイルガスが吸収されやすく、泡欠陥が発生しにくいガラスであると言える。本発明の板ガラスの発泡率は、０．４％以下であることが好ましい。

【００４２】

透過率は、分光光度計を用いて波長４００～８００ｎｍの範囲で測定した最小値である。

【００４３】

表１～３に示すように試料Ｎｏ．１～３は発泡率が０．２％であり、試料Ｎｏ．１～９は透過率が８２～９０％であった。これに対して比較例である試料Ｎｏ．１０～１５は発泡率が０．５～９８．５％であった。また、試料Ｎｏ．１３～１５は、透過率が１８～５７％であった。すなわち、比較例である試料Ｎｏ．１０～１５は、高透過率と低発泡率の両立が困難なガラスであった。

フロントページの続き

Ｆターム(参考) 4G062 AA01 BB01 BB05 DA05 DA06 DB04 DC01 DC02 DC03 DC04
DD01 DE01 DF01 EA01 EB01 EC01 ED01 ED02 ED03 EE03
EE04 EE05 EF01 EF02 EF03 EF04 EG01 EG02 EG03 FA01
FA10 FB01 FC01 FD01 FE01 FF01 FG01 FH01 FJ01 FK01
FL01 GA01 GA10 GB01 GC01 GD01 GE01 HH01 HH03 HH05
HH07 HH09 HH10 HH11 HH13 HH15 HH17 JJ01 JJ03 JJ05
JJ07 JJ10 KK01 KK03 KK05 KK07 KK10 MM12 NN40