

(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2012-180279

(P2012-180279A)

(43) 公開日 平成24年9月20日(2012.9.20)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
<b>CO3C</b> 3/091 (2006.01)		CO3C 3/091	4G062
<b>CO3B</b> 5/225 (2006.01)		CO3B 5/225	

審査請求 有 請求項の数 18 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2012-141682 (P2012-141682)	(71) 出願人	598055910 Avanstrate株式会社 三重県四日市市千歳町2番地
(22) 出願日	平成24年6月25日(2012.6.25)	(74) 代理人	100107641 弁理士 鎌田 耕一
(62) 分割の表示	特願2007-530952 (P2007-530952) の分割	(72) 発明者	岸本 正一 東京都港区三田三丁目5番27号 日本板硝子株式会社内
原出願日	平成18年8月4日(2006.8.4)	(72) 発明者	新居田 治樹 東京都港区三田三丁目5番27号 日本板硝子株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2005-235568 (P2005-235568)	(72) 発明者	小山 昭浩 東京都港区三田三丁目5番27号 日本板硝子株式会社内
(32) 優先日	平成17年8月15日(2005.8.15)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2005-235569 (P2005-235569)		
(32) 優先日	平成17年8月15日(2005.8.15)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガラス組成物

(57) 【要約】

【課題】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。

【解決手段】このガラス組成物は、質量%で表示して、SiO<sub>2</sub>: 40~70%, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 5~20%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 10~25%, MgO: 0~10%, CaO: 0~20%, SrO: 0~20%, BaO: 0~10%, Li<sub>2</sub>O: 0~0.5%, Na<sub>2</sub>O: 0~0.5%, K<sub>2</sub>O: 0~0.5%, Cl: 0%を超え1.5%以下、を含み、Li<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>Oが0.06%を超える範囲にある。このガラス組成物は、例えば、ガラス原料の一部として塩化物を用いることにより好適に製造できる。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

質量%で示して、

$\text{SiO}_2$	40 ~ 70 % ,
$\text{B}_2\text{O}_3$	5 ~ 20 % ,
$\text{Al}_2\text{O}_3$	10 ~ 25 % ,
$\text{MgO}$	0 ~ 10 % ,
$\text{CaO}$	0 ~ 20 % ,
$\text{SrO}$	0 ~ 20 % ,
$\text{BaO}$	0 ~ 10 % ,

を含み、

0.06%よりも多い $\text{R}_2\text{O}$ と、0%よりも多く1.5%以下の $\text{Cl}$ と、をさらに含むガラス組成物。

ただし、前記 $\text{R}$ は、 $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ および $\text{K}$ から選ばれる少なくとも1種であり、質量%で示して、 $\text{Li}_2\text{O}$ が0~0.5%の範囲にあり、 $\text{Na}_2\text{O}$ が0~1.0%の範囲にあり、 $\text{K}_2\text{O}$ が0~1.5%の範囲にある。

## 【請求項 2】

質量%で示して、 $\text{Cl}$ の含有率が0.09%を超え1.5%以下の範囲にある、請求項1に記載のガラス組成物。

## 【請求項 3】

質量%で示して、 $\text{R}_2\text{O}$ の含有率が0.07%を超える範囲にある、請求項1に記載のガラス組成物。

## 【請求項 4】

質量%で示して、 $\text{R}_2\text{O}$ の含有率が0.06%を超え1.5%以下の範囲にある、請求項1に記載のガラス組成物。

## 【請求項 5】

質量%で示して、 $\text{Na}_2\text{O}$ の含有率が0~0.5%の範囲にある、請求項1に記載のガラス組成物。

## 【請求項 6】

質量%で示して、 $\text{K}_2\text{O}$ の含有率が0.05~1.5%の範囲にある、請求項1に記載のガラス組成物。

## 【請求項 7】

質量%で示して、 $\text{Li}_2\text{O}$ の含有率が0.015~0.5%の範囲にある、請求項1に記載のガラス組成物。

## 【請求項 8】

質量%で示して、 $\text{SiO}_2$ が58~70%の範囲にあり、 $\text{B}_2\text{O}_3$ が8~13%の範囲にあり、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が13~20%の範囲にあり、 $\text{MgO}$ が1~5%の範囲にあり、 $\text{CaO}$ が1~10%の範囲にあり、 $\text{SrO}$ が0~4%の範囲にあり、 $\text{BaO}$ が0~1%の範囲にある、請求項1に記載のガラス組成物。

## 【請求項 9】

質量%で示して、 $\text{SiO}_2$ が57~65%の範囲にあり、 $\text{B}_2\text{O}_3$ が5~12%の範囲にあり、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が10~20%の範囲にあり、 $\text{MgO}$ が5~10%の範囲にあり、 $\text{CaO}$ が0~10%の範囲にあり、 $\text{SrO}$ が0~10%の範囲にある、請求項1に記載のガラス組成物。

## 【請求項 10】

質量%で示して、 $\text{SiO}_2$ が60~65%の範囲にあり、 $\text{B}_2\text{O}_3$ が5~12%の範囲にあり、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が10~20%の範囲にあり、 $\text{MgO}$ が0~5%の範囲にあり、 $\text{CaO}$ が1~6%の範囲にあり、 $\text{SrO}$ が0~10%の範囲にあり、 $\text{BaO}$ が0~1%の範囲にある、請求項1に記載のガラス組成物。

## 【請求項 11】

10

20

30

40

50

質量%で示して、 $B_2O_3$ が9～12%の範囲にあり、 $Al_2O_3$ が10～15%の範囲にあり、 $MgO$ が1～5%の範囲にある、請求項10に記載のガラス組成物。

【請求項12】

質量%で示して、 $SiO_2$ が56～65%の範囲にあり、 $B_2O_3$ が5～12%の範囲にあり、 $Al_2O_3$ が10～18%の範囲にあり、 $MgO$ が0～5%の範囲にあり、 $CaO$ が1～10%の範囲にあり、 $SrO$ が1～10%の範囲にあり、 $BaO$ が0～1%の範囲にある、請求項1に記載のガラス組成物。

【請求項13】

質量%で示して、 $MgO$ が2～5%の範囲にあり、 $SrO$ が3～10%の範囲にある、請求項12に記載のガラス組成物。

10

【請求項14】

質量%で示して、 $SiO_2$ が56～60%の範囲にあり、 $B_2O_3$ が5～12%の範囲にあり、 $Al_2O_3$ が10～18%の範囲にあり、 $MgO$ が0～5%の範囲にあり、 $CaO$ が1～6%の範囲にあり、 $SrO$ が1～6%の範囲にあり、 $BaO$ が3～10%の範囲にある、請求項1に記載のガラス組成物。

【請求項15】

質量%で示して、 $SiO_2$ が58～64%の範囲にあり、 $B_2O_3$ が8～12%の範囲にあり、 $Al_2O_3$ が5～18%の範囲にあり、 $MgO$ が1～10%の範囲にあり、 $CaO$ が2～10%の範囲にあり、 $SrO$ が1.5～4.5%の範囲にあり、 $BaO$ が1～5%の範囲にある、請求項1に記載のガラス組成物。

20

【請求項16】

質量%で示して、 $Al_2O_3$ が15～18%の範囲にあり、 $MgO$ が1～5%の範囲にあり、 $CaO$ が3～8%の範囲にあり、 $SrO$ が2～4%の範囲にあり、 $BaO$ が1～4%の範囲にある、請求項15に記載のガラス組成物。

【請求項17】

質量%で示して、 $MgO$ が1～2%の範囲にある、請求項16に記載のガラス組成物。

【請求項18】

ガラス原料を熔融してガラス組成物を得るガラス組成物の製造方法であって、前記ガラス組成物が、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%

30

を含み、0.06%よりも多い $R_2O$ をさらに含むように、前記ガラス原料を調合し、前記ガラス原料の一部として塩化物を用いる、ガラス組成物の製造方法。

ただし、前記Rは、Li、NaおよびKから選ばれる少なくとも1種であり、質量%で示して、 $Li_2O$ が0～0.5%の範囲にあり、 $Na_2O$ が0～1.0%の範囲にあり、 $K_2O$ が0～1.5%の範囲にある。

40

【請求項19】

質量%で示して、前記ガラス原料中の前記塩化物の含有率が、0%より多く1.5%以下の範囲にある、請求項18に記載のガラス組成物の製造方法。

【請求項20】

質量%で示して、前記ガラス原料中の前記塩化物の含有率が、0.05～1.5%の範囲にある、請求項19に記載のガラス組成物の製造方法。

【請求項21】

質量%で示して、前記ガラス原料中の前記塩化物の含有率が、0.09%を超え1.5%以下の範囲にある、請求項20に記載のガラス組成物の製造方法。

50

## 【請求項 2 2】

前記ガラス原料中の前記塩化物が、アルカリ金属塩化物および/またはアルカリ土類金属塩化物である、請求項 1 8 に記載のガラス組成物の製造方法。

## 【請求項 2 3】

前記ガラス原料中の前記塩化物が、塩化カリウムである、請求項 2 2 に記載のガラス組成物の製造方法。

## 【請求項 2 4】

前記ガラス原料中の前記塩化物が、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化ストロンチウムおよび塩化バリウムから選ばれる少なくとも 1 種の化合物である、請求項 1 8 に記載のガラス組成物の製造方法。

10

## 【請求項 2 5】

請求項 1 に記載のガラス組成物からなる情報表示装置用ガラス基板。

## 【請求項 2 6】

請求項 2 5 に記載の情報表示装置用ガラス基板を含む情報表示装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0 0 0 1】

本発明は、ガラス組成物およびガラス組成物の製造方法に関し、特に、アルミノボロシリケート系のガラス組成物に関する。

## 【背景技術】

20

## 【0 0 0 2】

情報表示装置、特にアクティブマトリクス型液晶表示装置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のホウケイ酸ガラス組成物が用いられてきた。この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 7 0 5 9 などが挙げられる。

## 【0 0 0 3】

一般に、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。また、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。この清澄剤としては、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、これらの環境負荷の高い成分の使用量削減が、社会的な要請となっており、例えば、硫酸塩と塩化物をガラス原料に同時に添加して熔融、清澄する方法が、特開平 1 0 - 2 5 1 3 2 号公報に開示されている。

30

## 【0 0 0 4】

具体的には、「清澄剤として、硫酸塩を  $SO_3$  換算で 0 . 0 0 5 ~ 1 . 0 重量%、及び塩化物を  $Cl_2$  換算で 0 . 0 1 ~ 2 . 0 重量% 添加することを特徴とする。清澄剤として、硫酸塩及び塩化物を用意する。硫酸塩としては  $BaSO_4$ 、 $CaSO_4$  等が、塩化物としては  $BaCl_2$ 、 $CaCl_2$  等が使用できる」としている。

## 【0 0 0 5】

また、脱泡剤として、 $As_2O_3$ 、 $Sb_2O_3$ 、 $(NH_4)_2SO_4$ 、 $NaCl$  およびフッ化物の中から選ばれた少なくとも 1 種以上の成分を含有するガラス組成物が、特開昭 6 0 - 1 4 1 6 4 2 号公報に開示されている。

40

## 【0 0 0 6】

上述の特開平 1 0 - 2 5 1 3 2 号公報に開示されたガラスの清澄技術は、硫酸塩と塩化物をガラス原料に同時に添加している。また、加えられる塩化物は、 $BaCl_2$ 、 $CaCl_2$  等のアルカリ土類金属塩化物である。

## 【0 0 0 7】

しかし、一般にアクティブマトリクス型液晶表示装置に用いられる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なかった。

## 【0 0 0 8】

さらに、アルミニウムやホウ素、ケイ素などの成分は、その電荷が大きいために、静電

50

的な束縛が強く、ガラス中で十分に移動しにくい、という性質がある。このため、ホウケイ酸ガラス組成物において、高いガラスの清澄性を得ることは困難であった。

【0009】

これらの問題を解決するために、上述した特開昭60-141642号公報では、NaClを用いることが示されている。ところが、NaClを用いた場合には、液晶表示装置を組み立てた後で、ガラスからNaイオンが溶出し、その溶出量によっては液晶素子の性能を損なう場合がある、という問題がある。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、上述した問題を解決するためになされたものである。すなわち、液晶表示装置等の情報表示装置に用いるガラス組成物において、環境負荷の大きい酸化ヒ素や酸化アンチモンの使用量を削減することもでき、しかも泡の少ないガラス組成物の提供を目的とする。さらに、本発明は、このようなガラス組成物の製造に適した方法の提供を目的とする。また、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および当該ガラス基板を用いた情報表示装置の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明によるガラス組成物は、アルミノボロシリケート系のガラス組成物において、少量のアルカリ金属酸化物とClを含む。

【0012】

すなわち、本発明によるガラス組成物は、質量%で示して、

SiO <sub>2</sub>	40～70%
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5～20%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10～25%
MgO	0～10%
CaO	0～20%
SrO	0～20%
BaO	0～10%

を含み、

0.06%よりも多いR<sub>2</sub>Oと、0%よりも多く1.5%以下のClと、をさらに含む。ただし、前記RはLi、NaおよびKから選ばれる少なくとも1種であり、質量%で示して、Li<sub>2</sub>Oが0～0.5%の範囲にあり、Na<sub>2</sub>Oが0～1.0%の範囲にあり、K<sub>2</sub>Oが0～1.5%の範囲にある。

【0013】

本発明は、上記のガラス組成物の製造に適した方法として、ガラス原料を熔融してガラス組成物を得るガラス組成物の製造方法であって、前記ガラス組成物が、質量%で示して、

SiO <sub>2</sub>	40～70%
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5～20%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10～25%
MgO	0～10%
CaO	0～20%
SrO	0～20%
BaO	0～10%

を含み、0.06%よりも多いR<sub>2</sub>Oをさらに含むように、前記ガラス原料を調合し、前記ガラス原料の一部として塩化物を用いる、ガラス組成物の製造方法を提供する。ただし、前記Rは、Li、NaおよびKから選ばれる少なくとも1種であり、質量%で示して、Li<sub>2</sub>Oが0～0.5%の範囲にあり、Na<sub>2</sub>Oが0～1.0%の範囲にあり、K<sub>2</sub>Oが0

10

20

30

40

50

～ 1.5%の範囲にある。

【0014】

本発明は、さらに別の側面から、上記のガラス組成物からなる情報表示装置用ガラス基板を提供する。また、本発明は、さらにまた別の側面から、上記の情報表示装置用ガラス基板を含む情報表示装置を提供する。

【0015】

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。

10

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】図1は、本発明のガラス組成物からなる情報表示装置用ガラス基板の一例を示す斜視図である。

【図2】図2は、情報表示装置の断面図であり、図1の情報表示装置用ガラス基板の使用状態の一例を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、ガラス組成物およびガラス原料の成分の含有率を示す%表示は、すべて質量%である。

20

【0018】

本発明のガラス組成物は、ガラス原料の一部として塩化物を用いることにより製造できる。塩素は、塩化物、特にアルカリ金属塩化物および/またはアルカリ土類金属塩化物を添加したガラス原料バッチを熔融することで、ガラス組成物に含有させることが好ましい。このようにすることで、ガラス融液に対する、塩素の効果的な清澄効果を実現することができる。

【0019】

塩化物としては、例えば、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化ストロンチウム、塩化バリウム、塩化リチウム、塩化ナトリウムおよび塩化カリウムから選ばれる少なくとも1種の化合物、特に塩化リチウム、塩化ナトリウムおよび塩化カリウムから選ばれる少なくとも1種の化合物、とりわけ塩化カリウム、を用いることが好ましい。ただし、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化ストロンチウムおよび塩化バリウムから選ばれる少なくとも1種の化合物を用いてもよい。また、ガラス原料中の塩化物の含有率は、0%より多く1.5%以下の範囲とすることが望ましく、0.05～1.5%の範囲とすることが好ましく、0.09%を超え1.5%以下の範囲とすることがより好ましい。このようにすることで、ガラス融液に対する、塩素の効果的な清澄効果を実現することができる。

30

【0020】

塩化物による清澄のメカニズムは、完全には解明されていないが、本発明者らは以下のように考えている。

40

【0021】

塩化物、特にアルカリ金属塩化物の沸点は、本発明のガラス組成物の熔融に適した温度範囲、例えば1400～1650に近似している。LiClの沸点は1325～1360、NaClの沸点は1413であり、また、KClは1500で昇華する。つまり、本発明のガラス組成物の熔融に適した温度範囲において、それらアルカリ金属塩化物の蒸気圧が、大気圧に匹敵するほど高くなるものと考えられる。

【0022】

したがって、本発明のガラス組成物を熔融しているとき、塩素はガラス融液中でアルカリと結合し、アルカリ金属塩化物の気体となり得る。このアルカリ金属塩化物の気体は、ガラス融液中で気泡を形成し、あるいはガラス融液中の気泡を拡大させることで、それら

50

の気泡を浮上させ、ガラス融液表面で気泡が破れ、ガラス融液から除去される効果を持つ。このようなメカニズムにより、ガラス組成物が清澄される、と考えている。

【0023】

なお、 $Ca$ 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り、原料に含まれる $Ca$ が微量であれば、ガラスにほとんど残らない場合もある。

【0024】

$KCl$ は、他のアルカリ成分と同じく、一価の塩であるために熔融ガラス中での電気的な束縛が弱いという特徴を持つ。しかし、カリウムはナトリウムよりもイオン半径が大きい。このため、熔融状態から冷却され、体積収縮し緻密な構造を持つガラス組成物中では、立体障害によりその移動が困難になる。

10

【0025】

それゆえ、 $KCl$ 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、ガラス組成物中では移動しにくい、溶出を起こしにくい、という優れた特性を持つ。

【0026】

さらに、 $KCl$ は $NaCl$ よりも高温で揮発する。つまり、ガラスの粘度が低い温度域で揮発するために、一般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。

【0027】

また、減圧雰囲気下でガラス融液の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(1450~1500)で清澄することが好ましい。このため、アルカリ土類金属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。

20

【0028】

$Li_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$ 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、微量であればアルカリ金属酸化物は、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ことができる。これらの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。ガラス組成物中の $K_2O$ の含有率は $Na_2O$ の含有率以上、さらには $Na_2O$ の含有率よりも十分に多く、特に $Na_2O$ の含有率の2倍以上、とりわけ3倍以上、さらには4倍以上となるように調整しておくことが好ましい。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いっそう抑制することができるためである。同様の観点から、 $Li_2O$ の含有率は、 $Na_2O$ の含有率未満となるように調整することが好ましく、さらに $Na_2O$ の含有率の半分未満となるように調整することがより好ましい。

30

【0029】

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ことが好ましい。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。

40

【0030】

以下、ガラス組成物の各成分について説明する。

【0031】

( $SiO_2$ )

$SiO_2$ 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持つ。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

50

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、 $\text{SiO}_2$ の含有率は、40～70%であり、好ましくは、58～70%、57～65%、60～65%、56～65%、56～60%である。

## 【0032】

(  $\text{B}_2\text{O}_3$  )

$\text{B}_2\text{O}_3$ はガラスの粘性を引き下げて、ガラスの溶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、 $\text{B}_2\text{O}_3$ の含有率は5～20%であり、好ましくは、8～13%、5～12%である。

10

## 【0033】

(  $\text{Al}_2\text{O}_3$  )

$\text{Al}_2\text{O}_3$ 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持つ。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、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の含有率は10～25%であり、好ましくは、13～20%、10～20%、10～18%である。

## 【0034】

(  $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$  )

$\text{MgO}$ と $\text{CaO}$ は、ガラスの粘性を引き下げて、ガラスの溶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、 $\text{MgO}$ の含有率は0～10%とし、 $\text{CaO}$ の含有率は0～20%とする。

20

## 【0035】

なお、塩化物による清澄作用を高めるためには、 $\text{MgO}$ と $\text{CaO}$ は、それぞれ1%以上含むことが好ましい。場合によっては、 $\text{MgO}$ を5～10%としてもよい。他方、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。例えば、 $\text{MgO}$ を1～5%、 $\text{CaO}$ を1～10%とすることがより好ましい。 $\text{CaO}$ は1～6%とすることがさらに好ましい。また、 $\text{MgO}$ は5%未満であることがさらに好ましい。

## 【0036】

(  $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$  )

$\text{SrO}$ と $\text{BaO}$ とは、ガラスの粘性を引き下げて、ガラスの溶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、 $\text{SrO}$ の含有率は、0～20%であり、好ましくは0～4%であり、より好ましくは1～10%、さらに好ましくは1～6%である。また、 $\text{BaO}$ の含有率は、0～10%であり、好ましくは0～1%である。場合によっては3～10%としてもよい。

30

## 【0037】

(  $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  )

$\text{K}_2\text{O}$ 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。 $\text{K}_2\text{O}$ 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。 $\text{K}_2\text{O}$ の含有率は、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。一方、 $\text{K}_2\text{O}$ 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、 $\text{K}_2\text{O}$ の含有率は1.5%以下にすることが望ましい。このように、 $\text{K}_2\text{O}$ の含有率は0.05～1.5%であってよい。

40

## 【0038】

なお、 $\text{K}_2\text{O}$ は、同じアルカリ金属酸化物である $\text{Na}_2\text{O}$ や $\text{Li}_2\text{O}$ と異なり、ガラス中

50

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、液晶表示装置などの情報表示装置用ガラス基板に含ませることができる。このような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、上記のとおり、 $Na_2O$  の含有率は  $K_2O$  の含有率以下にすることが望ましい。 $Na_2O$  の含有率は、0 ~ 1.0 % であり、好ましくは 0 ~ 0.5 %、さらに好ましくは 0 ~ 0.1 % とする。

**【0039】**(  $Li_2O$  )

$Li_2O$  は、ガラスの粘性を下げるるとともに、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（例えば 0.015 %）添加することにより、ガラス組成物の体積抵抗率を引き下げることにもできる。 $Li_2O$  の含有率は、0 ~ 0.5 % であり、好ましくは 0.07 % 以下とする。このように、 $Li_2O$  の含有率は、0.015 ~ 0.5 % であってよい。

10

**【0040】**(  $Cl$  )

$Cl$  の含有率は 0 % を超えた範囲とすることができるが、 $Cl$  はガラスの清澄を促進できる成分であるため、その含有率が 0.04 % 以上であることが好ましく、0.09 % よりも多いことがより好ましい。 $Cl$  によるガラスの清澄のメカニズムは、上述したとおりである。

**【0041】**

$Cl$  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。このため、ガラス原料パッチには、0.05 % 以上の  $Cl$  を含有させるとよい。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したりする場合がある。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。

20

**【0042】**

$K_2O$  を構成するカリウムと  $Cl$  とは、別々の原料を經由し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。

30

**【0043】**

一方、 $K$  と  $Cl$  の原料として、塩化カリウム ( $KCl$ ) をガラス原料に添加した場合は、熔融の初期の段階から  $KCl$  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、 $K$  と  $Cl$  の原料としては、 $KCl$  を用いることが好ましい。

**【0044】**

( 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 0.06 % を超え 1.5 % 以下の範囲とすることが望ましく、0.07 % を超え 1.5 % 以下の範囲とすることが好ましい。 $R_2O$  の含有率は 0.2 % を超える範囲にあってもよい。

40

**【0045】**

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。

**【0046】**

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。ガラス組成物中に  $K_2O$  と  $Li_2O$  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。

**【0047】**

さらに、このように複数のアルカリ金属酸化物が共存することによって、1種類のアル

50

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。

【0048】

(その他の成分)

本発明のガラス組成物は、上述した範囲のガラス成分を含んでいればよく、実質的に上述した範囲のガラス成分のみからなることが好ましいが、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、その他の成分として、上述の成分以外の成分を含有することができる。その他の成分として、 $ZnO$ 、 $SnO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $Y_2O_3$ 、 $La_2O_3$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $GeO_2$ または $Ga_2O_3$ などの成分が、合計で3%を上限として含有されていてもよい。なお、 $ZnO$ は含まないことが好ましい場合もある。また、後述するように、 $As$ や $Sb$ の酸化物を含んでもよい。また、 $Fe_2O_3$ を0.5%未満の範囲でさらに含んでもよく、加えて、 $NiO$ を0.05%未満、 $CoO$ を0.01%未満の範囲で含んでもよく、 $Mo$ を0.02%未満の範囲で含むこともある。

10

【0049】

ガラス組成物は、実質的に上記の成分群( $SiO_2$ から $Cl$ まで個別に説明した成分群と、上記段落に列記した $ZnO$ から $Mo$ までの成分群)からなる組成物であってもよい。この場合、ガラス組成物は、上記の成分群以外の成分を実質的に含まない。

【0050】

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不純物を許容する趣旨であり、具体的には、微量不純物の含有率が0.05%未満、好ましくは0.03%未満、より好ましくは0.01%未満、であることをいう。

20

【0051】

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。本発明によるガラス組成物は、 $As$ の酸化物および $Sb$ 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い。後述する実施例に示すように、本発明のガラス組成物は、 $As$ の酸化物および/または $Sb$ の酸化物を含んでいてもよい。例えば、 $As$ の酸化物を、 $As_2O_3$ に換算した含有率が0%を超え0.1%以下の範囲で含ませることも可能である。また、 $As$ に比べれば環境負荷が小さい $Sb$ の酸化物は、後述する実施例に示すように、 $Sb_2O_3$ に換算した含有率が0%を超え0.4%未満の範囲で含ませることも可能である。

30

【0052】

上記の $SiO_2$ から $BaO$ までの成分群は、例えば、 $SiO_2$ が58~70%の範囲にあり、 $B_2O_3$ が8~13%の範囲にあり、 $Al_2O_3$ が13~20%の範囲にあり、 $MgO$ が1~5%の範囲にあり、 $CaO$ が1~10%の範囲にあり、 $SrO$ が0~4%の範囲にあり、 $BaO$ が0~1%の範囲にあってもよい。

【0053】

また例えば、これらの成分群は、 $SiO_2$ が57~65%の範囲にあり、 $B_2O_3$ が5~12%の範囲にあり、 $Al_2O_3$ が10~20%の範囲にあり、 $MgO$ が5~10%の範囲にあり、 $CaO$ が0~10%の範囲にあり、 $SrO$ が0~10%の範囲にあってもよい。

40

【0054】

また例えば、これらの成分群は、 $SiO_2$ が60~65%の範囲にあり、 $B_2O_3$ が5~12%(好ましくは9~12%)の範囲にあり、 $Al_2O_3$ が10~20%(好ましくは10~15%)の範囲にあり、 $MgO$ が0~5%(好ましくは1~5%、より好ましくは2~4.5%)の範囲にあり、 $CaO$ が1~6%の範囲にあり、 $SrO$ が0~10%の範囲にあり、 $BaO$ が0~1%の範囲にあってもよい。

【0055】

また例えば、これらの成分群は、 $SiO_2$ が56~65%の範囲にあり、 $B_2O_3$ が5~12%の範囲にあり、 $Al_2O_3$ が10~18%の範囲にあり、 $MgO$ が0~5%(好ましくは2~5%)の範囲にあり、 $CaO$ が1~10%の範囲にあり、 $SrO$ が1~10%(

50

好ましくは3～10%)の範囲にあり、BaOが0～1%の範囲にあってもよい。

【0056】

また例えば、これらの成分群は、SiO<sub>2</sub>が56～60%の範囲にあり、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が5～12%の範囲にあり、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が10～18%の範囲にあり、MgOが0～5%の範囲にあり、CaOが1～6%の範囲にあり、SrOが1～6%の範囲にあり、BaOが3～10%の範囲にあってもよい。

【0057】

また例えば、これらの成分群は、SiO<sub>2</sub>が58～64%の範囲にあり、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が8～12%の範囲にあり、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が5～18% (好ましくは15～18%)の範囲にあり、MgOが1～10% (好ましくは1～5%、より好ましくは1～2%)の範囲にあり、CaOが1～6% (好ましくは3～8%)の範囲にあり、SrOが1.5～4.5% (好ましくは2～4%)の範囲にあり、BaOが1～5% (好ましくは1～4%)の範囲にあってもよい。

10

【0058】

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。

【0059】

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大型、薄肉の情報表示装置用ガラス基板10としての使用に適している。このガラス基板10は、例えば、図2に示すような、情報表示装置の一例である液晶表示装置100の前面パネル11および背面パネル12として使用するとよい。前面パネル11および背面パネル12は、図2に示すように、液晶表示装置100において、透明電極40および配向膜50等が形成された状態で、シール材30を介して液晶層20を挟むように配置される。

20

【0060】

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。

【0061】

(実施例1～12と比較例1～3)

実施例1～12と比較例1～3では、少量のアルカリ金属酸化物とClを含ませたことによる清澄効果を確認した。

30

【0062】

表1Aおよび1Bに示すガラス原料バッチ(以下、バッチと呼ぶ場合がある)をそれぞれ調合した。通常ガラス原料として、シリカ、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、塩化リチウムなどを用いた。

【0063】

【表 1 A】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2
調合比率 [g/バッチ]	酸化ケイ素	59.0	59.0	59.0	59.6	59.4	58.9	59.0	59.9
	無水ホウ酸	8.8	8.8	8.8	9.5	9.4	9.4	8.9	9.5
	酸化アルミニウム	17.0	17.0	17.0	15.2	15.1	15.0	17.0	15.2
	炭酸マグネシウム	6.0	5.9	5.9	3.8	3.8	3.8	6.0	3.8
	炭酸カルシウム	6.5	5.9	5.9	9.1	9.0	8.9	6.5	9.1
	炭酸ストロンチウム	2.1	2.1	2.1	2.4	2.4	2.4	2.1	2.4
	炭酸バリウム	-	-	-	-	-	-	-	-
	塩化リチウム	-	-	-	-	-	-	-	-
	塩化ナトリウム	-	-	-	-	-	-	-	-
	塩化カルシウム	-	0.6	-	-	-	-	0.6	-
	塩化カリウム	0.8	0.8	1.7	0.4	0.9	1.7	-	-

10

20

【 0 0 6 4 】

【表 1 B】

		実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較例3
調合比率 [g/バッチ]	酸化ケイ素	54.7	54.5	54.0	54.5	54.6	54.4	54.9
	無水ホウ酸	11.0	10.9	10.8	10.9	10.9	10.9	11.0
	酸化アルミニウム	13.8	13.8	13.6	13.8	13.8	13.7	13.9
	炭酸マグネシウム	1.2	1.2	1.1	1.2	1.2	1.2	1.2
	炭酸カルシウム	7.7	7.6	7.6	7.6	7.7	7.6	7.7
	炭酸ストロンチウム	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.1
	炭酸バリウム	7.3	7.3	7.2	7.3	7.3	7.3	7.3
	塩化リチウム	-	-	-	-	0.2	0.2	-
	塩化ナトリウム	-	-	-	0.3	-	0.3	-
	塩化カルシウム	-	-	-	-	-	-	-
	塩化カリウム	0.4	0.8	1.6	0.4	0.4	0.4	-

30

40

【 0 0 6 5 】

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

50

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。

【0066】

(ガラス組成の定量)

試料ガラスを粉碎し、リガク製RIX3001を用いた蛍光X線分析により、ガラス組成を定量した。なお、ホウ素(B)の定量は、島津製作所製ICPS-1000IVを用いた発光分光分析により行った。

【0067】

(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1cm<sup>3</sup>当りの泡数を算出して評価した。清澄効果は、母組成ガラスの違いによって異なるので、絶対的な評価は困難である。そこで、それぞれの実施例に近似した組成の比較例と比べて、実施例で観察された泡数の相対比が0.5未満の範囲にある場合は清澄性(泡の状態)を、この相対比が0.5以上1.0未満の範囲にある場合には泡の状態を、この相対比が1.0以上の範囲にある場合には泡の状態をXと評価した。

10

【0068】

具体的には、実施例1~6の試料ガラスでは、比較例1および2の泡の状態と比較した。実施例7~12の試料ガラスでは、比較例3の泡の状態と比較した。

【0069】

この方法はルツボを用いた簡易な熔解によって実施するため、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、この方法に基づいて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知られている。したがって、この方法は、清澄性を評価するための指標として利用できる。

20

【0070】

(熱膨張係数およびガラス転移点の測定)

試料ガラスに通常のガラス加工技術を用い、5mm、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(リガク製サーモフレックス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。

30

【0071】

実施例1~12の試料ガラスは、表2AおよびBに示したような組成を有していた。また、実施例1~12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かった。しかも、実施例1~12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。このように、本発明によると、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。

【0072】

【表 2 A】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	
組成[質量%]	SiO <sub>2</sub>	63.3	63.2	63.2	64.9	64.8	64.2	63.4	65.2
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.6	8.6	8.6	9.1	9.1	9.0	8.6	9.1
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.7	18.7	18.7	16.6	16.5	16.3	18.7	16.6
	MgO	3.1	3.1	3.1	1.7	1.6	1.6	3.1	1.7
	CaO	3.9	3.8	3.5	5.5	5.5	5.5	4.3	5.6
	SrO	1.6	1.6	1.6	1.8	1.8	1.8	1.6	1.8
	BaO	-	-	-	-	-	-	-	-
	Li <sub>2</sub> O	-	-	-	-	-	-	-	-
	Na <sub>2</sub> O	-	-	-	-	-	-	-	-
	K <sub>2</sub> O	0.50	0.48	0.87	0.29	0.59	1.17	-	-
Cl	0.27	0.52	0.49	0.09	0.18	0.35	0.30	-	
ガラス転移温度 [°C]	747	747	742	745	742	738	755	748	
熱膨張係数 [X10 <sup>-7</sup> /°C]	33	33	33	34	35	37	34	33	
泡の状態	○	○	◎	○	◎	◎	X	x	

10

20

【 0 0 7 3 】

30

【表 2 B】

	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較例3	
組成[質量%]	SiO <sub>2</sub>	59.6	59.4	59.0	59.4	59.5	59.3	59.8
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.6	10.5	10.4	10.5	10.5	10.5	10.5
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.0	15.0	14.9	15.1	15.1	15.0	15.1
	MgO	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	CaO	4.7	4.7	4.6	4.7	4.7	4.7	4.7
	SrO	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1
	BaO	6.2	6.2	6.1	6.2	6.2	6.1	6.2
	Li <sub>2</sub> O	-	-	-	-	0.09	0.09	-
	Na <sub>2</sub> O	-	-	-	0.18	-	0.18	-
	K <sub>2</sub> O	0.28	0.56	1.11	0.28	0.28	0.28	-
Cl	0.09	0.17	0.33	0.17	0.17	0.25	-	
ガラス転移温度 [°C]	729	726	722	724	722	717	732	
熱膨張係数 [×10 <sup>-7</sup> /°C]	38	39	41	39	39	40	37	
泡の状態	○	○	◎	◎	◎	◎	×	

10

20

## 【0074】

比較例1の試料ガラスは、表2Aに示したような組成を有しており、Cl源としてCaCl<sub>2</sub>を用いて清澄した、R<sub>2</sub>Oを含まないガラス体である。比較例1は、残存する泡が多く、清澄性が劣っていた。

30

## 【0075】

比較例2および比較例3の試料ガラスは、それぞれ表2Aおよび表2Bに示したような組成を有しており、アルカリ金属の塩化物を用いずに成形された、ClおよびR<sub>2</sub>Oを含まないガラス体である。比較例2および3は、残存する泡が非常に多く、清澄性が特に劣っていた。

## 【0076】

(実施例13～21と比較例4～6)

実施例13～21と比較例4～6では、ガラス組成物として好適な組成範囲を確認し、さらに情報表示装置ガラス基板に適用することを考慮して、ガラス転移温度や熱膨張係数、泡の状態などを合わせてガラス組成物を総合的に評価した。

40

## 【0077】

実施例1～12および比較例1～3と同じ原料を用い、表3に示すバッチをそれぞれ調合した。

## 【0078】

【表 3】

	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	比較例4	比較例5	比較例6	
調合比率 [g/バッチ]	酸化ケイ素	54.91	59.22	54.33	55.27	52.75	52.90	56.76	54.18	50.05	42.73	42.29	64.18
	無水ホウ酸	11.25	9.68	11.18	10.77	11.11	9.80	12.73	8.44	6.81	9.09	23.76	4.21
	酸化アルミニウム	9.68	15.12	13.76	11.41	12.00	15.47	13.86	16.22	10.80	11.66	7.65	9.84
	炭酸マグネシウム	8.68	3.85	1.13	8.74	9.75	5.56	4.53	2.29	16.62	29.00	10.48	8.82
	炭酸カルシウム	6.25	9.12	7.66	6.30	8.55	11.82	4.82	12.84	4.46	6.91	6.09	4.77
	炭酸ストロンチウム	8.02	2.34	4.03	6.86	5.20	3.81	4.88	1.93	10.64	-	4.78	3.93
	炭酸バリウム	0.56	-	7.26	-	-	-	1.76	3.45	-	-	4.33	3.58
	塩化リチウム	0.081	0.084	0.080	0.082	0.081	0.081	0.082	0.081	0.078	0.078	0.077	0.084
	塩化ナトリウム	0.064	0.066	0.062	0.064	0.063	0.063	0.064	0.063	0.061	0.061	0.061	0.066
	塩化カリウム	0.505	0.522	0.496	0.508	0.504	0.504	0.511	0.502	0.487	0.484	0.481	0.521

10

20

## 【0079】

(試料ガラスの作製および分析)

試料ガラスの作製ならびに得られた試料ガラスの組成の定量分析、清澄性の評価、熱膨張係数およびガラス転移点の測定は、実施例1～12および比較例1～3と同様に行った。ただし、組成範囲を大きく変化させた実施例13～21の試料ガラスでは、それぞれの実施例に近似した組成の比較例がないため、比較例6と比較することにより泡の状態を評価した。

## 【0080】

(失透温度の測定)

失透温度は次のようにして測定した。まず、試料ガラスを乳鉢で粉碎した。その後、粉碎した試料ガラス(ガラス粒)のうち、網目のサイズが2380 $\mu$ mの篩を通過し、かつ網目のサイズが1000 $\mu$ mの篩に留まったガラス粒を回収した。続いて、回収したガラス粒をエタノール中で超音波洗浄し、乾燥させることにより測定用試料を準備した。次に、この測定用試料(25g)を、幅12mm、長さ200mmの白金ボードに載せた状態で、温度勾配炉内に投入し2時間保持した。その後、炉外にガラスを取り出し、光学顕微鏡を用いてガラス中に生成した結晶(失透)を観察した。結晶が観察された最高温度を失透温度とした。

30

## 【0081】

【表 4】

	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	比較例4	比較例5	比較例6	
組成[質量%]	SiO <sub>2</sub>	62.6	64.8	59.5	62.7	60.6	59.7	62.2	60.1	59.8	54.7	49.8	71.4
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.9	9.0	10.5	10.4	10.9	9.4	11.9	8.0	6.9	9.9	23.9	4.0
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.0	16.5	15.0	12.9	13.7	17.4	15.1	17.9	12.9	14.9	9.0	10.9
	MgO	4.0	1.7	0.5	4.0	4.5	2.5	2.0	1.0	8.0	14.9	5.0	3.9
	CaO	4.0	5.6	4.7	4.0	5.5	7.4	2.9	7.9	3.0	4.9	4.0	3.0
	SrO	6.4	1.8	3.1	5.4	4.2	3.0	3.7	1.5	8.9	-	3.9	3.1
	BaO	0.5	-	6.2	-	-	-	1.5	3.0	-	-	4.0	3.1
	Li <sub>2</sub> O	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.04	0.03	0.03	0.03
	Na <sub>2</sub> O	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.09	0.04	0.04	0.04
	K <sub>2</sub> O	0.36	0.36	0.34	0.36	0.36	0.36	0.35	0.35	0.37	0.39	0.36	0.37
Cl	0.16	0.16	0.15	0.16	0.16	0.16	0.15	0.15	0.16	0.17	0.15	0.16	
ガラス転移温度 [°C]	657	714	696	668	666	692	678	718	687	-	-	718	
熱膨張係数 [X10 <sup>-7</sup> /°C]	39	29	35	40	38	42	33	37	44	-	-	30	
失透温度 [°C]	1027	<947	<946	<895	<893	<898	<893	<895	-	-	-	-	
泡の状態	◎	○	◎	○	◎	◎	○	○	◎	-	-	×	
総合評価	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	×	×	×	

## 【0082】

実施例13～21および比較例4～6の試料ガラスは、表4に示す組成を有していた。表4に示すとおり、実施例13～21の試料ガラスに残存する泡の数は、比較例6と比べて非常に少なかった。さらに、酸化ヒ素のような環境負荷が大きな清澄剤が添加されていない。また、例えば、実施例13～20の試料ガラスの失透温度は1027以下であり、特に実施例17～20の試料ガラスの失透温度は900未満であった。このように、実施例13～20は総合評価がと特に優れていた。

## 【0083】

比較例4および5は、試料ガラスの製造工程において、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する途中で失透が発生し、均質なガラス体を得ることができなかった。

## 【0084】

比較例6の試料ガラスは、上記のとおり、残存する泡が非常に多く、清澄性が特に劣っていた。

## 【0085】

(実施例22～24と比較例7)

実施例22～24と比較例7では、ガラス組成物が、少量のAs<sub>2</sub>O<sub>5</sub>やSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有してもよいことを確認した。

## 【0086】

10

20

30

40

50

実施例 1 ~ 12 および比較例 1 ~ 3 と同じ原料を用い、表 5 に示すバッチをそれぞれ調合した。なお、 $As_2O_5$ の原料としては五酸化ヒ素を、 $Sb_2O_3$ の原料としては三酸化アンチモンを用いた。

【0087】

【表 5】

		実施例 22	実施例 23	実施例 24	比較例 7
調合比率 [g/バッチ]	酸化ケイ素	54.42	54.42	54.39	54.53
	無水ホウ酸	8.48	8.48	8.48	8.49
	酸化アルミニウム	16.29	16.29	16.28	16.32
	炭酸マグネシウム	2.30	2.30	2.30	2.31
	炭酸カルシウム	12.90	12.90	12.90	12.92
	炭酸ストロンチウム	1.94	1.94	1.94	1.95
	炭酸バリウム	3.47	3.47	3.47	3.48
	塩化リチウム	0.081	0.081	0.081	-
	塩化ナトリウム	0.024	0.024	0.024	-
	塩化カリウム	0.050	0.050	0.050	-
	五酸化ヒ素	0.05	-	0.05	-
	三酸化アンチモン	-	0.05	0.05	-

10

20

30

【0088】

(試料ガラスの作製および分析)

試料ガラスの作製ならびに得られた試料ガラスの組成の定量分析、清澄性の評価、熱膨張係数、ガラス転移点および失透温度の測定は、実施例 13 ~ 21 および比較例 4 ~ 6 と同様に行った。実施例 22 ~ 24 の試料ガラスの泡の状態は、比較例 7 と比較することにより評価した。

【0089】

【表 6】

		実施例 22	実施例 23	実施例 24	比較例 7
組成[質量%]	SiO <sub>2</sub>	60.3	60.3	60.3	60.4
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.0	8.0	8.0	8.0
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.0	18.0	18.0	18.0
	MgO	1.0	1.0	1.0	1.0
	CaO	8.0	8.0	8.0	8.0
	SrO	1.5	1.5	1.5	1.5
	BaO	3.0	3.0	3.0	3.0
	Li <sub>2</sub> O	0.03	0.03	0.03	0.003
	Na <sub>2</sub> O	0.07	0.07	0.07	0.06
	K <sub>2</sub> O	0.04	0.04	0.04	0.001
	Cl	0.05	0.05	0.05	-
	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.05	-	0.05	-
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0.05	0.05	-	
ガラス転移温度 [°C]	718	718	718	718	
熱膨張係数 [X10 <sup>-7</sup> /°C]	37	37	37	37	
失透温度 [°C]	<895	<895	<895	<895	
泡の状態	◎	◎	◎	×	

10

20

30

## 【0090】

実施例22～24および比較例7の試料ガラスは、表6に示す組成を有していた。表6に示すとおり、実施例22～24の試料ガラスに残存する泡の数は、比較例7と比べて非常に少なかった。

## 【0091】

比較例7の試料ガラスは、上記のとおり、残存する泡が非常に多く、清澄性が特に劣っていた。

40

## 【0092】

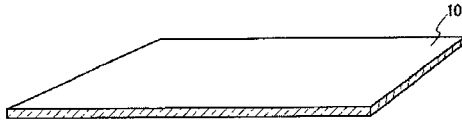
このように、本発明によると、酸化ヒ素などを用いることなく、または酸化ヒ素などの使用量を低減しつつ、泡などの欠点の極めて少ないガラス基板を、容易に製造することができる。

## 【産業上の利用可能性】

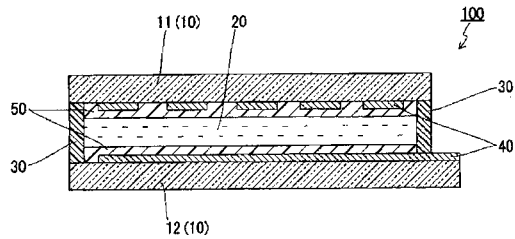
## 【0093】

本発明は、耐薬品性、耐熱性、小さな熱膨張係数を要求される用途に供することができるガラス組成物を提供する。

【 図 1 】



【 図 2 】



## 【 手続補正書 】

【 提出日 】 平成24年7月25日 (2012.7.25)

## 【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】 特許請求の範囲

【 補正対象項目名 】 全文

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 特許請求の範囲 】

【 請求項 1 】

ガラス原料（工業用ガラス原料として、質量%で示して、 $\text{SO}_3$ が0.3%以上1%未満の範囲で投入される場合を除く）を熔融して情報表示装置用ガラス基板を製造する方法であって、製造されたガラス基板が以下のガラス組成物からなる、情報表示装置用ガラス基板の製造方法。

質量%で示して、

$\text{SiO}_2$	40 ~ 70 % ,
$\text{B}_2\text{O}_3$	5 ~ 20 % ,
$\text{Al}_2\text{O}_3$	10 ~ 25 % ,
$\text{MgO}$	0 ~ 10 % ,
$\text{CaO}$	0 ~ 20 % ,
$\text{SrO}$	0 ~ 20 % ,
$\text{BaO}$	0 ~ 10 % ,

を含み、

0.06%よりも多い $\text{R}_2\text{O}$ と、0%よりも多く1.5%以下の $\text{Cl}$ と、をさらに含むガラス組成物。

ただし、前記Rは、Li、NaおよびKから選ばれる少なくとも1種であり、質量%で

示して、 $\text{Li}_2\text{O}$ が0～0.5%の範囲にあり、 $\text{Na}_2\text{O}$ が0～1.0%の範囲にあり、 $\text{K}_2\text{O}$ が0～1.5%の範囲にある。

【請求項2】

質量%で示して、前記ガラス組成物における $\text{Cl}$ の含有率が0.09%を超え1.5%以下の範囲にある、請求項1に記載の情報表示装置用ガラス基板の製造方法。

【請求項3】

質量%で示して、前記ガラス組成物における $\text{R}_2\text{O}$ の含有率が0.07%を超える範囲にある、請求項1に記載の情報表示装置用ガラス基板の製造方法。

【請求項4】

質量%で示して、前記ガラス組成物における $\text{R}_2\text{O}$ の含有率が0.06%を超え1.5%以下の範囲にある、請求項1に記載の情報表示装置用ガラス基板の製造方法。

【請求項5】

質量%で示して、前記ガラス組成物における $\text{Na}_2\text{O}$ の含有率が0～0.5%の範囲にある、請求項1に記載の情報表示装置用ガラス基板の製造方法。

【請求項6】

質量%で示して、前記ガラス組成物における $\text{K}_2\text{O}$ の含有率が0.05～1.5%の範囲にある、請求項1に記載の情報表示装置用ガラス基板の製造方法。

【請求項7】

質量%で示して、前記ガラス組成物における $\text{Li}_2\text{O}$ の含有率が0.015～0.5%の範囲にある、請求項1に記載の情報表示装置用ガラス基板の製造方法。

【請求項8】

質量%で示して、前記ガラス組成物において、 $\text{SiO}_2$ が58～70%の範囲にあり、 $\text{B}_2\text{O}_3$ が8～13%の範囲にあり、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が13～20%の範囲にあり、 $\text{MgO}$ が1～5%の範囲にあり、 $\text{CaO}$ が1～10%の範囲にあり、 $\text{SrO}$ が0～4%の範囲にあり、 $\text{BaO}$ が0～1%の範囲にある、請求項1に記載の情報表示装置用ガラス基板の製造方法。

【請求項9】

質量%で示して、前記ガラス組成物において、 $\text{SiO}_2$ が57～65%の範囲にあり、 $\text{B}_2\text{O}_3$ が5～12%の範囲にあり、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が10～20%の範囲にあり、 $\text{MgO}$ が5～10%の範囲にあり、 $\text{CaO}$ が0～10%の範囲にあり、 $\text{SrO}$ が0～10%の範囲にある、請求項1に記載の情報表示装置用ガラス基板の製造方法。

【請求項10】

質量%で示して、前記ガラス組成物において、 $\text{SiO}_2$ が60～65%の範囲にあり、 $\text{B}_2\text{O}_3$ が5～12%の範囲にあり、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が10～20%の範囲にあり、 $\text{MgO}$ が0～5%の範囲にあり、 $\text{CaO}$ が1～6%の範囲にあり、 $\text{SrO}$ が0～10%の範囲にあり、 $\text{BaO}$ が0～1%の範囲にある、請求項1に記載の情報表示装置用ガラス基板の製造方法。

【請求項11】

質量%で示して、前記ガラス組成物において、 $\text{B}_2\text{O}_3$ が9～12%の範囲にあり、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が10～15%の範囲にあり、 $\text{MgO}$ が1～5%の範囲にある、請求項10に記載の情報表示装置用ガラス基板の製造方法。

【請求項12】

質量%で示して、前記ガラス組成物において、 $\text{SiO}_2$ が56～65%の範囲にあり、 $\text{B}_2\text{O}_3$ が5～12%の範囲にあり、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が10～18%の範囲にあり、 $\text{MgO}$ が0～5%の範囲にあり、 $\text{CaO}$ が1～10%の範囲にあり、 $\text{SrO}$ が1～10%の範囲にあり、 $\text{BaO}$ が0～1%の範囲にある、請求項1に記載の情報表示装置用ガラス基板の製造方法。

【請求項13】

質量%で示して、前記ガラス組成物において、 $\text{MgO}$ が2～5%の範囲にあり、 $\text{SrO}$ が3～10%の範囲にある、請求項12に記載の情報表示装置用ガラス基板の製造方法。

## 【請求項 14】

質量%で示して、前記ガラス組成物において、 $\text{SiO}_2$ が56～60%の範囲にあり、 $\text{B}_2\text{O}_3$ が5～12%の範囲にあり、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が10～18%の範囲にあり、 $\text{MgO}$ が0～5%の範囲にあり、 $\text{CaO}$ が1～6%の範囲にあり、 $\text{SrO}$ が1～6%の範囲にあり、 $\text{BaO}$ が3～10%の範囲にある、請求項1に記載の情報表示装置用ガラス基板の製造方法。

## 【請求項 15】

質量%で示して、前記ガラス組成物において、 $\text{SiO}_2$ が58～64%の範囲にあり、 $\text{B}_2\text{O}_3$ が8～12%の範囲にあり、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が5～18%の範囲にあり、 $\text{MgO}$ が1～10%の範囲にあり、 $\text{CaO}$ が2～10%の範囲にあり、 $\text{SrO}$ が1.5～4.5%の範囲にあり、 $\text{BaO}$ が1～5%の範囲にある、請求項1に記載の情報表示装置用ガラス基板の製造方法。

## 【請求項 16】

質量%で示して、前記ガラス組成物において、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が15～18%の範囲にあり、 $\text{MgO}$ が1～5%の範囲にあり、 $\text{CaO}$ が3～8%の範囲にあり、 $\text{SrO}$ が2～4%の範囲にあり、 $\text{BaO}$ が1～4%の範囲にある、請求項15に記載の情報表示装置用ガラス基板の製造方法。

## 【請求項 17】

質量%で示して、前記ガラス組成物において、 $\text{MgO}$ が1～2%の範囲にある、請求項16に記載の情報表示装置用ガラス基板の製造方法。

## 【請求項 18】

ガラス原料（工業用ガラス原料として、質量%で示して、 $\text{SO}_3$ が0.05%以上1%未満の範囲で投入される場合を除く）を熔融して情報表示装置用ガラス基板を製造する、請求項1に記載の情報表示装置用ガラス基板の製造方法。

---

フロントページの続き

(72)発明者 長嶋 廉仁

東京都港区三田三丁目 5 番 2 7 号 日本板硝子株式会社内

Fターム(参考) 4G062 AA01 BB01 DA05 DA06 DB04 DC03 DC04 DD01 DE01 DF01  
EA01 EA02 EA10 EB01 EB02 EC01 EC02 EC03 ED01 ED02  
ED03 EE01 EE02 EE03 EE04 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 HH11 HH13 HH15 HH17 HH20  
JJ01 JJ03 JJ06 JJ07 KK01 KK03 KK05 KK07 KK10 MM12  
NN29 NN34