

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2006年8月3日 (03.08.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/080444 A1

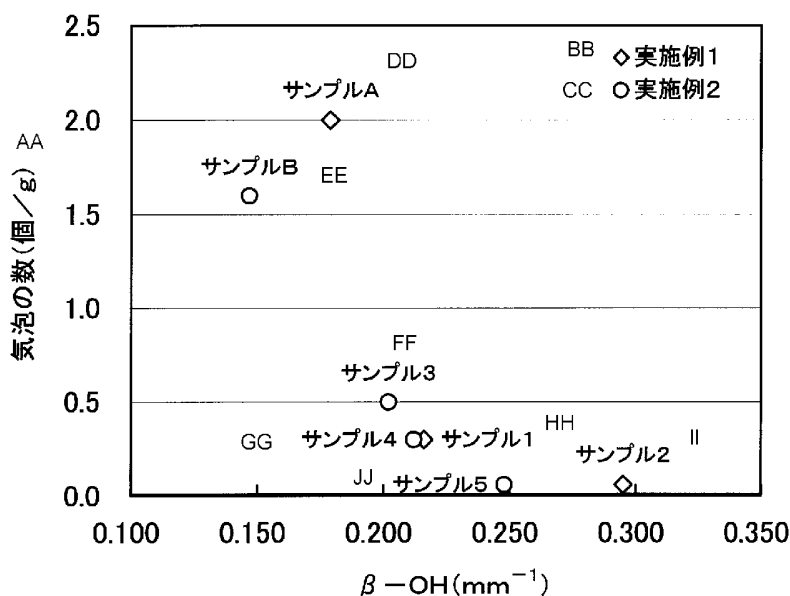
- (51) 国際特許分類:
C03B 5/225 (2006.01) C03C 3/118 (2006.01)
C03C 3/11 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/301331
- (22) 国際出願日: 2006年1月27日 (27.01.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2005-024486 2005年1月31日 (31.01.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本板硝子株式会社 (NIPPON SHEET GLASS 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): 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). 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). 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).

/ 続葉有 /

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING GLASS

(54) 発明の名称: ガラスの製造方法



AA NUMBER OF BUBBLES (PER g)
 BB EXAMPLE 1
 CC EXAMPLE 2
 DD SAMPLE A
 EE SAMPLE B
 FF SAMPLE 3
 GG SAMPLE 4
 HH SAMPLE 1
 II SAMPLE 2
 JJ SAMPLE 5

(57) Abstract: A process for producing a glass containing substantially no alkali metal oxide and substantially no clarifier which is As₂O₃ or Sb₂O₃. It has a high clarifying effect. A molten glass containing water is formed by at least one means selected among selecting ingredients for a raw glass material batch, adding water to a raw glass material batch, introducing water into a melting atmosphere for molten-glass formation, and introducing water into a molten glass so as to yield a glass having a β-OH in the range of 0.2-0.35 mm⁻¹. The molten glass formed is clarified in a reduced-pressure atmosphere which has a lower partial water vapor pressure than the melting atmosphere.

(57) 要約: アルカリ金属酸化物と、清澄剤としてのAs₂O₃およびSb₂O₃とを実質的に含まないガラスの製造方法であって、高い清澄効果が得られるガラスの製造方法を提供する。得られたガラスにおけるβ-OHが0.2~0.35 mm⁻¹の範囲となるように、ガラス原料バッチにおける成分の選択、ガラス原料バッチへの水の添加、熔融ガラスを形成する熔融雰囲気への水の導入、および、熔融ガラス中への水の導入、から選ば

れる少なくとも1つにより、水を含有する熔融ガラスを形成し、形成した熔融ガラスを、上記熔融雰囲気よりも水蒸気分圧が低く、かつ、減圧された雰囲気にて清澄する。



(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, 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

ガラスの製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、ガラスの製造方法、より具体的には、ディスプレイ基板などに用いられる無アルカリガラスの製造に適したガラスの製造方法に関する。

背景技術

- [0002] 液晶ディスプレイなど、各種ディスプレイの基板に用いられるガラスには、アルカリ成分、特にナトリウムを実質的に含まないガラス組成物が適している。アルカリ成分を実質的に含まないガラス組成物(無アルカリガラス)の熔融温度は、ソーダライムガラスなどの一般的なガラス組成物に比べて高い。このため、無アルカリガラスの製造に用いる清澄剤としては、従来、高い温度領域においても良好な清澄作用を有する As_2O_3 などの砒素化合物が代表的である。しかし、環境に対する負荷を軽減する観点から、砒素を含まない清澄剤の使用が望まれる。
- [0003] 例えば、国際公開WO98/03442パンフレット(特表2001-500098号公報:文献1)には、得られたガラスにおける β -OHが約0.5未満となるように、ガラス製造工程における熔融ガラス中の水分量を低く維持することにより、通常、高い熔融温度ではそれほど効率的ではない Sb_2O_3 などのアンチモン化合物を As_2O_3 に代わって清澄剤として使用し、良好な清澄を実施できることが示されている。文献1の製造方法では、砒素を実質的に含まない(含有率にして0.02モル%未満)無アルカリガラスが製造できるが、その実施例にも示されているように、清澄剤として Sb_2O_3 の使用が好ましいとされ、得られたガラスにおけるその好ましい含有率は0.2~0.5モル%の範囲である。環境に対する負荷をより軽減するためには、砒素のみならず、アンチモンを含まない清澄剤の使用が望まれるが、文献1の方法では困難である。なお、文献1では、ガラス中の水分量を低減させる乾燥剤として、ハロゲン化物をガラス原料バッチに加えてもよいことが示されている。
- [0004] 文献1とは別に、熔融ガラス中の水分を利用したガラスの製造方法が、例えば、特開2000-128549号公報(文献2)、特開平10-114529号公報(文献3)、特開平11-797

55号公報(文献4)、および、特開2002-293547号公報(文献5)に開示されている。

[0005] 文献2には、燃料と酸素ガスとの燃焼により得られた熱によりガラス原料を熔融して、従来より水および二酸化炭素の含有率が大きい熔融ガラスとすることによって、従来よりも減圧の程度を低減させながら良好に減圧清澄できることが示されている。しかし、文献2の方法は酸素ガスの使用が前提とされ、必要なコストが高い。

[0006] 文献3、4には、ガラス製造プロセスにおいて、 Na_2SO_4 、 As_2O_3 および Sb_2O_3 のような慣用の清澄剤と溶解水とを併用することにより、清澄剤の量を低減できることが示されている。文献5には、熔融ガラスにおける水の含有率と、減圧清澄時の圧力との関係を規定することにより、得られたガラスにおける泡およびアッシュ欠点を低減できることが示されている。文献3～5の方法は、アルカリ成分を多く含むガラスの製造方法である。このようなアルカリ含有ガラスの製造時には、清澄剤として硫酸塩原料の使用が一般的であり、例えば、文献3～5の実施例では、全て清澄剤として硫酸塩原料が用いられている。しかし、無アルカリガラスのような塩基性の低いガラス組成物では、当該ガラス組成物への SO_3 の溶解度が低く、 SO_2 が気泡として残留しやすいために、清澄剤として硫酸塩原料を用いることは好ましくない。このため、文献3～5の方法を、そのまま無アルカリガラスの製造に適用することは困難である。

[0007] また、文献2～4では、アンチモン化合物を用いることなく清澄を良好に行う方法、および、得られたガラスにおける $\beta - \text{OH}$ について、開示も示唆もなされていない。

発明の開示

[0008] 本発明は、清澄剤として、 As_2O_3 などの砒素化合物、および、 Sb_2O_3 などのアンチモン化合物を用いることなく、高い清澄効果が得られるガラスの製造方法の提供を目的とする。

[0009] 本発明のガラスの製造方法は、アルカリ金属酸化物と、清澄剤としての As_2O_3 および Sb_2O_3 とを実質的に含まないガラス、すなわち、清澄剤としての As_2O_3 および Sb_2O_3 を実質的に含まない無アルカリガラス、の製造方法である。本発明の製造方法では、得られたガラスにおける $\beta - \text{OH}$ が $0.2 \sim 0.35 \text{ mm}^{-1}$ の範囲となるように、ガラス原料バッチにおける成分の選択、ガラス原料バッチへの水の添加、熔融ガラスを形成する熔融雰囲気への水の導入、および、熔融ガラス中への水の導入から選ばれる少

なくとも1つにより、水を含有する熔融ガラスを形成し、当該形成した熔融ガラスを、上記熔融雰囲気よりも水蒸気分圧が低く、かつ、減圧された雰囲気にて清澄する。

[0010] ここで、 β -OHとは、ガラスにおけるヒドロキシル基(水酸基)の含有率を反映し、赤外分光分析法(IR分光分析)により測定される値である。 β -OHの値により、ガラス中の水分量を推定でき、その値が大きいほど、当該水分量が多いと考えられる。

[0011] β -OHは、以下のようにして求めればよい。

(1) 得られたガラスにおける、波長2700~2900nmの範囲の赤外吸収スペクトルを測定し、当該スペクトルにおける透過率の最小値を T_1 とする。

(2) 上記(1)とは別に、得られたガラスにおける波長2500nmの赤外透過率を測定し、当該透過率を T_0 とする。波長2500nmは、ガラス中のヒドロキシル基に由来する吸収がない波長領域に位置し、 β -OHを求める際の参照波長となる。

(3) 上記(1)、(2)の測定に用いたガラスサンプルの厚さを d (mm)とし、式： β -OH $= (1/d) \cdot (\log_{10} (T_0/T_1))$ により β -OHを求めればよい。

[0012] 本発明の製造方法によれば、清澄剤として砒素化合物およびアンチモン化合物を用いることなく、高い清澄効果により、気泡の数が低減されたガラスを得ることができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]図1は、実施例において作製したガラスサンプルにおける β -OHと気泡の数との関係を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

[0014] 以下、本発明を詳細に説明する。

[0015] 本発明の製造方法における熔融工程では、含まれる水分量を従来より増加させた熔融ガラスを形成している。すなわち、当該熔融ガラスに溶存するガス成分に占める水(H_2O)の割合は、従来の熔融工程で形成される、アルカリ金属酸化物を実質的に含まない組成(無アルカリの組成)を有する熔融ガラスよりも大きい。

[0016] ここで、得られたガラスにおける β -OHが $0.2 \sim 0.35 \text{ mm}^{-1}$ の範囲である限り、熔融工程において形成される熔融ガラスに含まれる水分量が多い方が、より高い清澄効果を得ることができる。その理由は明確ではないが、例えば、以下に示す理由が考

えられる。

- [0017] 熔融工程では、熔融ガラスに溶存するガス成分と、熔融雰囲気における当該ガス成分に対応するガス、例えば、ガス成分が水である場合には水蒸気、との間に、平衡が成立している。このため、熔融ガラスに含まれる水分量を増加させることで、熔融雰囲気における水蒸気分圧を高くできる。当該分圧が高くなると、逆に、熔融雰囲気における窒素や二酸化炭素の分圧が低くなり、したがって、熔融ガラスに含まれる気泡中におけるこれらのガス分圧も低下する。窒素や二酸化炭素は、熔融ガラス中での拡散速度や、熔融ガラスへの溶解度が小さいため、窒素や二酸化炭素のガス分圧が低下した気泡は、熔融ガラスが固化する過程でガラス中に吸収されやすい。このため、熔融雰囲気における窒素および二酸化炭素の分圧を低減するほど、清澄効果を高くできると考えられる。
- [0018] 本発明の製造方法における清澄工程では、得られたガラスにおける $\beta - \text{OH}$ が $0.2 \sim 0.35 \text{ mm}^{-1}$ の範囲となるように、上記熔融工程において形成した熔融ガラスを、熔融雰囲気よりも水蒸気分圧が低く、かつ、減圧された雰囲気（清澄雰囲気）にて清澄する。
- [0019] 清澄工程では、上記清澄雰囲気とすることにより、熔融ガラスに含まれる水分量を減少させるとともに清澄を促進させることができ、清澄剤として砒素化合物およびアンチモン化合物を用いることなく、高い清澄効果を得ることができる。
- [0020] すなわち、熔融ガラスに含まれる水分量の観点から見ると、本発明の製造方法では、当該水分量が多い熔融ガラスを熔融工程において形成し、清澄工程において当該水分量を低減させているともいえる。換言すれば、本発明の製造方法は、得られたガラスにおける $\beta - \text{OH}$ が $0.2 \sim 0.35 \text{ mm}^{-1}$ の範囲となるように、熔融工程を相対的に水蒸気分圧が高い熔融雰囲気にて行い、清澄工程を相対的に水蒸気分圧が低い清澄雰囲気にて行う製造方法である、ともいえる。このように本発明の製造方法は、文献1に開示されているような、ガラス製造工程における熔融ガラス中の水分量を低く維持する製造方法とは異なっている。
- [0021] また、上記清澄雰囲気とすることにより熔融ガラス中の水分量を効果的に減少でき、例えば、清澄工程の後に、脈理の低減などを目的として攪拌によりガラスを均質化

する場合にも、キャビテーションによる気泡の発生を抑制できるなど、清澄工程以後の工程における気泡の発生を抑制できる。

[0022] 本発明の製造方法では、得られたガラスにおける $\beta - \text{OH}$ が 0.3 mm^{-1} 以下となるように、上記熔融工程により熔融ガラスを形成し、形成した熔融ガラスを上記清澄工程により清澄することが好ましい。本発明の製造方法では、また、得られたガラスにおける $\beta - \text{OH}$ が 0.24 mm^{-1} 以上となるように、上記熔融工程により熔融ガラスを形成し、形成した熔融ガラスを上記清澄工程により清澄することが好ましい。これらの場合、より高い清澄効果を実現でき、気泡の数がより低減されたガラスを得ることができる。得られたガラスにおける $\beta - \text{OH}$ が $0.24 \sim 0.3 \text{ mm}^{-1}$ の範囲となるように、上記熔融工程および清澄工程を行ってもよい。

[0023] 熔融工程において水を含有する熔融ガラスを形成する方法は、
(A) ガラス原料バッチにおける成分の選択、
(B) ガラス原料バッチへの水の添加、
(C) 熔融雰囲気への水の導入、および、
(D) 熔融ガラス中への水の導入、
から選ばれる少なくとも1つであればよい。例えば(C)の方法においても、熔融雰囲気中の水蒸気と熔融ガラス中の水との間に平衡が成立するため、水を含有する熔融ガラスを形成できる。なお、本発明の製造方法における熔融工程は、得られたガラスの $\beta - \text{OH}$ が所定の範囲となるように、上記少なくとも1つの方法により水を含有する熔融ガラスを形成する以外は、一般的な無アルカリガラスの製造方法における熔融工程を応用して実施すればよい。

[0024] (A)の選択方法は特に限定されず、例えば、上記成分として、水を含有するガラス原料、および、熔融時に水を生成するガラス原料から選ばれる少なくとも1つのガラス原料を選択すればよい。

[0025] 熔融時に水を生成するガラス原料としては、例えば、水和水(結晶水)を有する水和物や、水酸化物などを用いてもよい。

[0026] (B)の添加方法は特に限定されない。例えば、ガラス原料バッチへ水を噴霧した後に、当該バッチを熔融すればよい。

- [0027] (C)の導入方法は特に限定されず、例えば、(C-1)熔融雰囲気への水の供給、および、(C-2)熔融雰囲気における水の生成、から選ばれる少なくとも1つにより行えばよい。
- [0028] (C-1)の方法は特に限定されず、例えば、水または別途形成した水蒸気を、配管などを介して熔融雰囲気へ、より具体的には、ガラス原料バッチを熔融させる熔融槽へ、供給すればよい。水を供給する場合、例えば、熔融雰囲気へ(熔融槽の内部へ)水を噴霧してもよい。なお、供給する水蒸気の形成には、熔融槽や、熔融ガラスの清澄を行う清澄槽の廃熱を利用してもよい。
- [0029] (C-2)の方法は特に限定されず、例えば、熔融雰囲気内で、水素ガスを含むガスを燃焼させればよい。当該ガスの燃焼により発生する熱は、ガラス原料バッチを熔融するための熱源として利用可能であるが、製造コストの観点からは、当該燃焼をガラス原料バッチを熔融する主たる熱源としないことが好ましい。
- [0030] (D)の導入方法は特に限定されず、例えば、熔融ガラス中へ水蒸気をバブリングすればよい。
- [0031] 上記(A)、(B)、(C)および(D)の方法のなかでは、熔融ガラス中の水分量の制御が比較的容易であることから、(C)の方法により、水を含有する熔融ガラスを形成することが好ましい。なかでも、低コストであり、熔融雰囲気への水の導入量の制御が容易であることから、(C-1)の方法により、熔融雰囲気へ水を導入することが好ましい。
- [0032] 清澄工程において、熔融雰囲気よりも水蒸気分圧が低く、かつ、減圧された清澄雰囲気とする方法は特に限定されない。
- [0033] より高い清澄効果を得るためには、減圧の程度を大きくすることが好ましいが、過度の減圧は製造コストを増大させる要因となり、また、製造設備の構成が困難となる。具体的には、例えば、清澄雰囲気を約51kPa(0.5気圧)以下とすればよく、約10kPa(0.1気圧)未満とすることが好ましい。
- [0034] 清澄時における熔融ガラスの温度は、通常、1400～1600℃程度の範囲であり、より好ましくは、1450～1550℃程度の範囲とすればよい。
- [0035] 清澄工程において熔融ガラスの加熱が必要である場合、当該加熱を、水蒸気を発生しない方法により行うことが好ましく、この場合、熔融雰囲気の水蒸気分圧に比べ

て、清澄雰囲気の水蒸気分圧をより低く保持できる。このような加熱方法として、例えば、ヒーター加熱、ガラスの直接通電による加熱、電磁波による誘導・誘電加熱などの電力を用いた方法や、一酸化炭素など、水素を含まない燃料の燃焼を用いた方法が挙げられる。

[0036] 本発明の製造方法における清澄工程は、得られたガラスの β -OHが所定の範囲となるように、上記清澄雰囲気において熔融ガラスを清澄する以外は、一般的な無アルカリガラスの製造方法における清澄工程を応用して実施すればよい。

[0037] 本発明の製造方法は、上記熔融工程および清澄工程以外に、均質化工程などの任意の工程を含んでいてもよい。

[0038] 本発明の製造方法では、砒素化合物およびアンチモン化合物を除き、無アルカリガラスの製造に通常用いられる清澄剤を用いてもよく、例えば、清澄剤として塩素を用いてもよい。塩素は、熔融ガラス中において、水との反応により塩化水素を形成し、形成された塩化水素は比較的容易に熔融ガラスから除去できる。また、塩素は、熔融ガラスの表面張力を低減させる作用を有する。これらの理由から、清澄剤として塩素を用いることにより、清澄工程における熔融ガラスの清澄を促進できる。

[0039] 清澄剤として塩素を用いるためには、例えば、ガラス原料バッチが塩化物を含めばよい。ガラス原料バッチが塩化物を含む場合、当該バッチにおける塩化物の含有率は、Cl換算、および、塩化物以外の成分の合計に対する外数で、通常、0.02～5重量%程度の範囲とすればよく、0.02～1重量%の範囲が好ましく、0.02重量%以上0.5重量%未満の範囲がより好ましい。

[0040] 塩化物としては、 MgCl_2 および／または CaCl_2 を用いることが好ましい。

[0041] ガラス原料バッチが塩化物を含む場合、得られたガラスにおけるClの含有率は、清澄工程におけるClの脱離により、ガラス原料バッチにおけるClの含有率よりも小さくなる。得られたガラスにおけるClの含有率は特に限定されないが、例えば、0.01～2.5重量%の範囲であり、0.01～2重量%の範囲が好ましく、0.01～0.5重量%の範囲がより好ましい。

[0042] 本発明の製造方法では、清澄剤として、塩素とともにフッ素を用いてもよい。フッ素は、塩素に比べて、熔融ガラスの表面張力を低減させる作用は劣るものの、熔融ガラ

スの粘性を低減させ、気泡の浮上速度を増大させる作用を有する。このため、清澄剤としてフッ素を塩素とともに用いることにより、清澄工程における熔融ガラスの清澄をさらに促進できる。

- [0043] 清澄剤としてフッ素を用いるためには、例えば、ガラス原料バッチがフッ化物をさらに含めばよい。ガラス原料バッチがフッ化物を含む場合、当該バッチにおけるフッ化物の含有率は、F換算、および、塩化物およびフッ化物以外の成分の合計に対する外数で、通常、当該バッチにおける塩化物の含有率未満であればよい。より具体的には、例えば、3重量%程度までの範囲とすればよく、1重量%程度までの範囲が好ましく、0.5重量%までの範囲がより好ましい。
- [0044] フッ素による清澄促進の効果は、塩素による熔融ガラスの表面張力低減作用を前提としているため、塩素の含有率以上にフッ素の含有率を過度に大きくしたとしても、清澄を促進する効果はほとんど向上しないと考えられる。
- [0045] フッ化物としては、 MgF_2 および／または CaF_2 を用いることが好ましい。
- [0046] ガラス原料バッチがフッ化物を含む場合、得られたガラスにおけるFの含有率は、C1の場合と同様に、ガラス原料バッチにおけるFの含有率よりも小さくなる。得られたガラスにおけるFの含有率は特に限定されないが、例えば、0～1.5重量%の範囲であり、0～0.5重量%の範囲が好ましく、0～0.3重量%の範囲がより好ましい。
- [0047] 本発明の製造方法は、無アルカリガラスである限り、そのガラス組成に依らず幅広く適用でき、なかでも、アルミノホウケイ酸塩ガラスの製造に好適に適用できる。ここで、無アルカリとは、アルカリ金属酸化物、具体的には、 Na_2O 、 K_2O および Li_2O を実質的に含まないことをいう。本発明の製造方法により得られたガラスが As_2O_3 および Sb_2O_3 を実質的に含まないことを含め、本明細書における「実質的に含まない」とは、特に記載がない限り、工業ガラス原料から不可避免的に混入する不純物などについては、含有率にして0.1重量%未満の微量成分を許容する趣旨である。
- [0048] 上記アルミノホウケイ酸塩ガラスの具体的な組成は特に限定されないが、本発明の製造方法を、以下の組成を有するガラス(ガラス組成物)の製造に用いてもよい。
- [0049] 重量%により表示して、

SiO_2 45～75%

Al_2O_3	5～25%
B_2O_3	2～20%
MgO	0～10%
CaO	0～15%
SrO	0～15%
BaO	0～25%
MgO+CaO+SrO+BaO	5～35%
ZnO	0～10%
Cl	0.01～2.5%
F	0～1.5%

を含む。

[0050] また、本発明の製造方法を、重量%により表示して、実質的に、

SiO_2	45～75%
Al_2O_3	5～25%
B_2O_3	2～20%
MgO	0～10%
CaO	0～15%
SrO	0～15%
BaO	0～25%
MgO+CaO+SrO+BaO	5～35%
ZnO	0～10%
Cl	0.01～2.5%
F	0～1.5%

からなるガラスの製造に用いてもよい。

[0051] 本発明の製造方法によって得られたガラスにおける上記各成分の好ましい含有率の範囲は以下の通りである。なお、各成分の説明における「%」の表示は、全て「重量%」を意味する。

[0052] (SiO_2)

SiO_2 は、ガラスのネットワークを形成する必須成分であり、その含有率が45%未満になるとガラスの化学的耐久性が低下し、75%を超えるとガラスの溶解性が悪化する。

[0053] SiO_2 の含有率は、58～65%の範囲が好ましく、59～64.5%の範囲がより好ましい。

[0054] (Al_2O_3)

Al_2O_3 は、ガラスの失透を抑制するとともに、その耐熱性を向上させる必須成分である。 Al_2O_3 の含有率が5%未満になるとガラスの耐熱性が低下し、25%を超えるとガラスの耐酸性が低下するとともに溶解性が悪化する。

[0055] Al_2O_3 の含有率は、10～20%の範囲が好ましく、10%以上17%未満の範囲がより好ましい。

[0056] (B_2O_3)

B_2O_3 は、融剤として働くことにより、熔融ガラスの粘性を下げ、ガラスの熔融を容易にする必須成分である。 B_2O_3 の含有率が2%未満になるとガラスの熔融や清澄が困難となり、20%を超えると得られたガラスの歪点が低下する。

[0057] B_2O_3 の含有率は、5～17%の範囲が好ましく、8～16%の範囲がより好ましい。

[0058] また、 B_2O_3 の含有率の下限は、8重量%以上が好ましく、10重量%以上がより好ましい。

[0059] (MgO)

MgO は、得られたガラスの歪点を下げずに、ガラスの溶解性を向上させる任意成分である。 MgO の含有率が10%を超えるとガラスの失透温度が高くなる。

[0060] MgO の含有率は、0～5%の範囲が好ましく、1～2.5%の範囲がより好ましい。

[0061] (CaO)

CaO は、ガラスの高温粘性を低下させる任意成分である。 CaO の含有率が15%を超えるとガラスの失透温度が高くなる。

[0062] CaO の含有率は、3～10%の範囲が好ましく、5～9%の範囲がより好ましい。

[0063] (SrO)

SrO は、ガラスの耐失透性を低下させずに、その溶解性を向上させる任意成分で

ある。SrOの含有率が15%を超えるとガラスの熱膨張係数が大きくなりすぎる。

[0064] SrOの含有率は、0～3%の範囲が好ましく、0～2.5%の範囲がより好ましい。

[0065] (BaO)

BaOは、ガラスの失透を抑制する任意成分である。BaOの含有率が25%を超えるとガラスの熱膨張係数が大きくなりすぎる。

[0066] BaOの含有率は、0～2%の範囲が好ましく、0～0.5%の範囲がより好ましい。

[0067] (MgO+CaO+SrO+BaO)

MgO、CaO、SrOおよびBaOの含有率の合計が5%未満になるとガラスの熔解性が低下し、35%を超えると熱膨張係数が大きくなりすぎる。当該合計は、5～20%の範囲が好ましく、7～13%の範囲がより好ましい。

[0068] (Cl)

0.01～2%の範囲が好ましく、0.01～0.5%の範囲がより好ましい。

[0069] (F)

0～0.5%の範囲が好ましく、0～0.3%の範囲がより好ましい。

[0070] 本発明の製造方法によって得られたガラスは、必要に応じ、上記各成分以外の成分を含んでいてもよい。これらの成分としては、例えば、NiO、CoO、 Cr_2O_3 などの着色成分が挙げられ、その含有率は、通常1重量%未満であり、0.5重量%未満が好ましく、0.2重量%未満、0.1重量%未満の順にさらに好ましい。

[0071] 本発明の製造方法によって得られたガラスは、実質的に SO_3 を含んでいなくてもよい。

実施例

[0072] 以下、実施例により、本発明をより詳細に説明する。本発明は、以下に示す実施例に限定されない。

[0073] (実施例1)

(ガラス原料バッチの調製)

最初に、酸化物に換算して、 SiO_2 :60%、 Al_2O_3 :14%、 B_2O_3 :15%、MgO:2%、CaO:8%、SrO:1%の組成(全て重量%)となるように、ガラス原料を混合した。次に、得られた混合物100重量部に対して、清澄剤として CaCl_2 および CaF_2 を、それぞれ

、0.24重量部および0.1重量部さらに加えて、ガラス原料バッチとした。なお、ガラス原料として、AlおよびB(ホウ素)については、その水酸化物を、Mgについては、MgOの水和物を用い、ガラス原料バッチにおける水分の含有率が7.7重量%となるようにした。

[0074] (熔融工程)

このようにして調製したガラス原料バッチを、大気圧に保持した炉の内部に収容された白金坩堝に投入し、当該炉を用いて1600℃で2時間熔融した。このとき、熔融の開始から終了まで、一定量の水を炉の内部に供給し続けることにより、熔融雰囲気における水蒸気分圧を調節した。

[0075] 炉内への水の供給は、炉の底部中央に外部から白金製のパイプを貫通させ、当該パイプを介して行った。このとき、安定した水の供給を実現し、かつ、供給する水がガラス原料バッチを熔融する白金坩堝に直接接触しないように、耐火レンガを用いて炉内に坩堝用の台座を組み、白金坩堝を炉の底部から離れた状態で収容した。また、熔融の間、炉の開口部に蓋をして、水の供給により炉内において発生した水蒸気を閉じこめるようにした。水の供給量の制御には、チュービングポンプを用いた。

[0076] (清澄工程)

次に、水の供給を止めるとともに、炉内の温度を1500℃とし、炉内の圧力を20分かけて約10kPa(0.1気圧)未満になるまで減圧した。続いて、この圧力および温度を30分間保持した後、温度を保持したまま、炉内の圧力を20分かけて大気圧に戻すことにより、熔融ガラスを減圧清澄した。その後、炉から坩堝を取り出して室温まで急冷し、得られたガラス塊を徐冷処理し、評価用のガラスサンプルを得た。

[0077] (気泡の数の評価)

このようにして得たガラスサンプルにおける、表層部に泡層が見られない部分に、3cm×3cmの区画を設定し、当該区画における表層から深さ10mmまでに存在する気泡の数をカウントした。当該気泡の数は、各サンプルの下側から光を照射し、サンプルを透過した光をスクリーン上に投影(拡大率10倍)してカウントした。カウントの対象とする気泡は、その長径方向の長さにして、原寸で50μm以上とし、カウントした気泡の数を、ガラス1g当たりの数に換算した。

[0078] (β -OHの評価)

上記のようにして得たガラスサンプルにおける β -OHを、上述した方法により求めた。

[0079] (清澄剤の残存率の評価)

上記のようにして得たガラスサンプルにおける清澄剤(ClおよびF)の残存率を、各々、蛍光X線による半定量分析により求めた。なお、求めた残存率は、ガラス組成物における含有率としての値である。

[0080] 実施例1では、熔融工程において水の供給量を変化させた実施例サンプル1～2、および、水を供給しなかった比較例サンプルAについて、上記気泡の数、 β -OH、および、清澄剤残存率の評価を行った。

[0081] 各サンプルにおける水の供給量とともに、各評価結果を、以下の表1に示す。

[0082] [表1]

サンプル No.	熔融工程における 炉への水の供給量 (ml/min)	β -OH (mm ⁻¹)	気泡の数 (個/g)	Clの 残存率 (重量%)	Fの 残存率 (重量%)
1	0.03	0.216	0.3	0.06	0.02
2	0.3	0.295	0.06	0.05	0.02
A(比較例)	0	0.179	2.0	0.07	0.03

[0083] 表1に示すように、得られたガラスサンプルにおける β -OHの値が0.2mm⁻¹未満であった比較例サンプルAに比べて、上記 β -OHの値が0.2～0.35mm⁻¹の範囲であった実施例サンプル1～2では、気泡の数を低減できた。

[0084] (実施例2)

酸化物に換算して、SiO₂:63%、Al₂O₃:16%、B₂O₃:11%、MgO:2%、CaO:6%、SrO:2%の組成(全て重量%)となるようにガラス原料を混合した後に、得られた混合物100重量部に対して、清澄剤としてCaCl₂およびCaF₂を、それぞれ、0.24重量部および0.1重量部さらに加えて、ガラス原料バッチとした。なお、実施例1と同様にして、ガラス原料バッチにおける水分の含有率が11.5重量%となるようにした。

[0085] 次に、当該ガラス原料バッチを用いた以外は実施例1と同様にして、ガラスサンプ

ルを得た。

[0086] 次に、このようにして得たガラスサンプルにおける気泡の数、 β -OH、および、清澄剤残存率を、実施例1と同様にして求めた。

[0087] 実施例2では、熔融工程において水の供給量を変化させた実施例サンプル3～5、および、水を供給しなかった比較例サンプルBについて、上記気泡の数、 β -OH、および、清澄剤残存率の評価を行った。

[0088] 各サンプルにおける水の供給量とともに、各評価結果を、以下の表2に示す。

[0089] [表2]

サンプル No.	熔融工程における 炉への水の供給量 (ml/min)	β -OH (mm ⁻¹)	気泡の数 (個/g)	C I の 残存率 (重量%)	F の 残存率 (重量%)
3	0.05	0.202	0.5	0.11	0.04
4	0.09	0.212	0.3	0.09	0.04
5	0.34	0.248	0.06	0.08	0.03
B (比較例)	0	0.147	1.6	0.12	0.05

[0090] 表2に示すように、得られたガラスサンプルにおける β -OHの値が0.2mm⁻¹未満であった比較例サンプルBに比べて、上記 β -OHの値が0.2～0.35mm⁻¹の範囲であった実施例サンプル3～5では良好な清澄を実現でき、気泡の数を低減できた。

[0091] 実施例1および2の結果を、横軸を β -OHに、縦軸を気泡の数に設定したグラフにより、図1にまとめて示す。

[0092] 図1に示すように、得られたガラスサンプルにおける β -OHの値が0.2mm⁻¹以上である場合に高い清澄効果が得られ、かつ、 β -OHの値が大きくなるほど、より高い清澄効果が得られることがわかった。 β -OHの範囲としては、0.2～0.35mm⁻¹が好ましく、0.24～0.35mm⁻¹、0.2～0.3mm⁻¹がより好ましく、0.24～0.3mm⁻¹がさらに好ましい結果となった。

[0093] β -OHの下限値については、得られたガラスにおける、気泡の数に関して望む品質に応じて、決定すればよい。上記実施例の結果によれば、 β -OHの値が少なくとも0.24mm⁻¹程度である場合に、特に気泡の数が低減された、すなわち、気泡の数

に関して特に良好な品質を有する、ガラスが得られている。

[0094] 一方、 β -OHの上限値については、熔融ガラスに含まれる水分量と、清澄雰囲気の水蒸気分圧などによって決定されと考えられる。

[0095] ここで、熔融ガラスに含まれる水分量を大きくしようとしても、例えば、以下の点から、当該水分量の増加には限度がある。

(1) ガラス原料として用いることができる化合物の種類には限りがあり、例えば、水分の供給源となりうる水和物、水酸化物の選択肢がそれほど多くはない。

(2) 原料バッチに過剰の水を添加すると、バッチ投入時に不具合を生じたり、ガラスの均質性が損なわれる。またガラスを熔融するためのエネルギーが余分に必要となり、経済性が損なわれる。

(3) 多量の水蒸気を熔融雰囲気に供給すると、水の吸熱によるエネルギー損失が大きく、炉内の温度が低下して、エネルギーが余分に必要となり、経済性が損なわれる。

[0096] したがって、熔融ガラスに含ませ得る水分量には限度があり、その結果、得られたガラスの β -OHの値も制限される。 β -OHの上限値としては、気泡の数に関する品質の向上の度合いを考慮して、 0.35mm^{-1} 以下が好適であり、 0.3mm^{-1} 以下がより好適である。

[0097] 本発明は、その意図および本質的な特徴から逸脱しない限り、他の実施形態に適用しうる。この明細書に開示されている実施形態は、あらゆる点で説明的なものであってこれに限定されない。本発明の範囲は、上記説明ではなく添付したクレームによって示されており、クレームと均等な意味および範囲にあるすべての変更はそれに含まれる。

産業上の利用可能性

[0098] 以上説明したように、本発明によれば、清澄剤として砒素化合物およびアンチモン化合物を用いることなく、高い清澄効果を実現でき、気泡の数が低減されたガラスを得ることができる。本発明の製造方法により得られたガラスは、液晶ディスプレイ基板を始め、プラズマディスプレイ基板など、各種ディスプレイ用の基板に適している。

請求の範囲

- [1] アルカリ金属酸化物と、清澄剤としての As_2O_3 および Sb_2O_3 とを実質的に含まないガラスの製造方法であって、
得られたガラスにおける $\beta - \text{OH}$ が $0.2 \sim 0.35 \text{ mm}^{-1}$ の範囲となるように、
ガラス原料バッチにおける成分の選択、ガラス原料バッチへの水の添加、熔融ガラスを形成する熔融雰囲気への水の導入、および、熔融ガラス中への水の導入、から選ばれる少なくとも1つにより、水を含有する熔融ガラスを形成し、
前記形成した熔融ガラスを、前記熔融雰囲気よりも水蒸気分圧が低く、かつ、減圧された雰囲気にて清澄する、ガラスの製造方法。
- [2] 前記 $\beta - \text{OH}$ が 0.3 mm^{-1} 以下となるように、前記熔融ガラスを形成し、前記形成した熔融ガラスを清澄する、請求項1に記載のガラスの製造方法。
- [3] 前記 $\beta - \text{OH}$ が 0.24 mm^{-1} 以上となるように、前記熔融ガラスを形成し、前記形成した熔融ガラスを清澄する、請求項1に記載のガラスの製造方法。
- [4] 前記 $\beta - \text{OH}$ が $0.24 \sim 0.3 \text{ mm}^{-1}$ の範囲となるように、前記熔融ガラスを形成し、前記形成した熔融ガラスを清澄する、請求項1に記載のガラスの製造方法。
- [5] 前記熔融雰囲気への水の導入により、前記水を含有する熔融ガラスを形成する、請求項1に記載のガラスの製造方法。
- [6] 前記成分として、水を含有するガラス原料、および、熔融時に水を生成するガラス原料から選ばれる少なくとも1つのガラス原料を選択する、請求項1に記載のガラスの製造方法。
- [7] 前記熔融雰囲気への水の導入は、前記熔融雰囲気への水の供給、および、前記熔融雰囲気における水の生成、から選ばれる少なくとも1つにより行う、請求項1に記載のガラスの製造方法。
- [8] 前記熔融ガラス中への水の導入は、前記熔融ガラス中に水蒸気を供給することにより行う、請求項1に記載のガラスの製造方法。
- [9] 前記ガラス原料バッチが、塩化物を含む請求項1に記載のガラスの製造方法。
- [10] 前記ガラス原料バッチが、フッ化物をさらに含む請求項9に記載のガラスの製造方法。

[11] 前記ガラスが、アルミノホウケイ酸塩ガラスである請求項1に記載のガラスの製造方法。

[12] 前記ガラスが、重量%により表示して、

SiO_2 45～75%

Al_2O_3 5～25%

B_2O_3 2～20%

MgO 0～10%

CaO 0～15%

SrO 0～15%

BaO 0～25%

MgO+CaO+SrO+BaO 5～35%

ZnO 0～10%

Cl 0.01～2.5%

F 0～1.5%

を含む請求項1に記載のガラスの製造方法。

[13] 前記ガラスが、重量%により表示して、実質的に、

SiO_2 45～75%

Al_2O_3 5～25%

B_2O_3 2～20%

MgO 0～10%

CaO 0～15%

SrO 0～15%

BaO 0～25%

MgO+CaO+SrO+BaO 5～35%

ZnO 0～10%

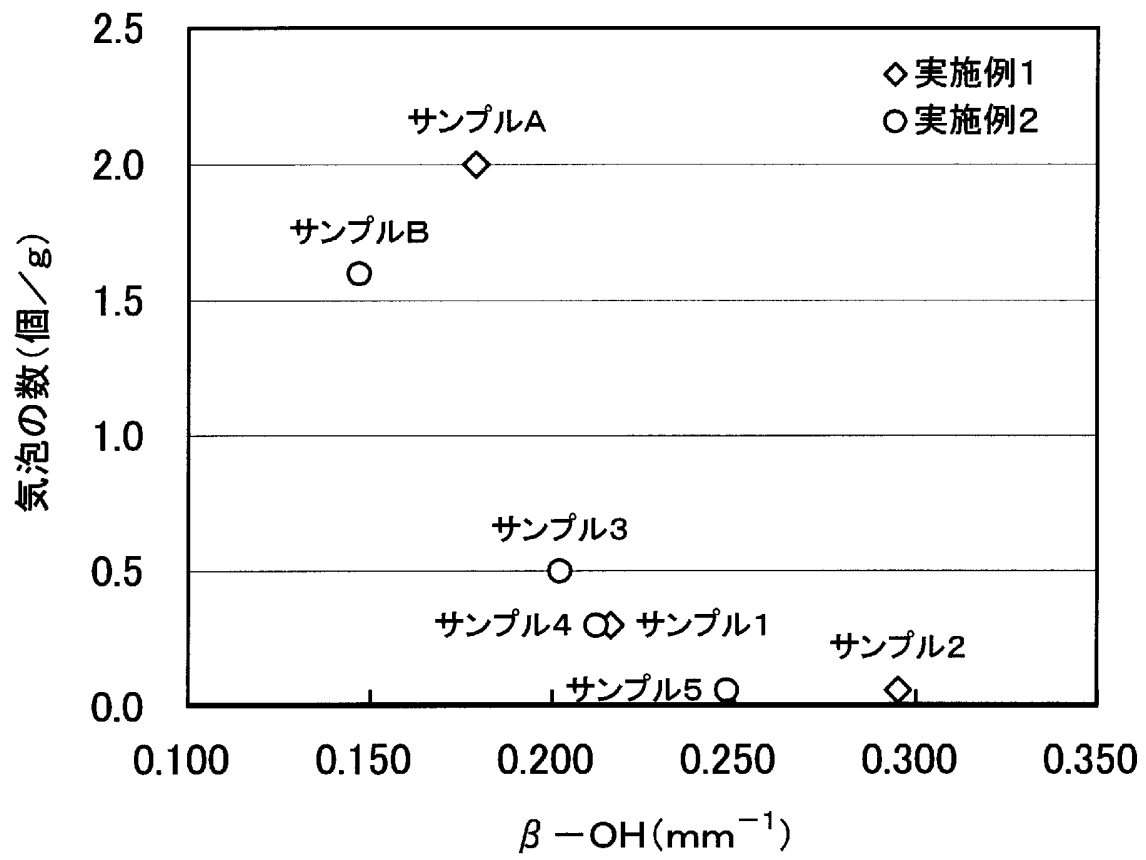
Cl 0.01～2.5%

F 0～1.5%

からなる請求項12に記載のガラスの製造方法。

- [14] 前記ガラスにおける B_2O_3 の含有率が、10重量%以上である請求項12に記載のガラスの製造方法。
- [15] 前記ガラスが、 SO_3 を実質的に含まない請求項1に記載のガラスの製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/301331

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C03B5/225 (2006.01) , C03C3/11 (2006.01) , C03C3/118 (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) C03B1/00-5/44 (2006.01) , C03C1/00-14/00 (2006.01)				
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)				
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 2000-128549 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 09 May, 2000 (09.05.00), Claims; Par. Nos. [0014] to [0032] (Family: none)	1-5, 7, 11-13 6, 8-10, 14, 15		
Y	JP 2002-293547 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 09 October, 2002 (09.10.02), Par. Nos. [0011], [0025] & EP 1245539 A1	6		
P, Y	JP 2005-041704 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 17 February, 2005 (17.02.05), Claim 4; Par. No. [0030]; examples (Family: none)	8, 14		
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.				
<table border="0"> <tr> <td> * 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 </td> <td> "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 </td> </tr> </table>			* 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
* 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 24 March, 2006 (24.03.06)		Date of mailing of the international search report 04 April, 2006 (04.04.06)		
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer		
Facsimile No.		Telephone No.		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/301331

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-089158 A (CARL-ZEISS-STIFTUNG), 03 April, 2001 (03.04.01), Claim 9; Par. Nos. [0029] to [0033] & US 6698244 B1 & EP 1078889 A1 & DE 19939771 A1	9, 10
Y	JP 2004-284949 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 14 October, 2004 (14.10.04), Claims 5, 6; examples (Family: none)	14, 15
Y	JP 2003-137591 A (Iris Ohyama Inc.), 14 May, 2003 (14.05.03), Claims 1, 2; example 2 (Family: none)	14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C03B5/225(2006.01), C03C3/11(2006.01), C03C3/118(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（I P C）） Int.Cl. C03B1/00-5/44(2006.01), C03C1/00-14/00(2006.01)			
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）			
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 2000-128549 A（旭硝子株式会社）2000.05.09, 特許請求の範囲, 【0014】 - 【0032】（ファミリーなし）	1-5, 7, 11-13 6, 8-10, 14, 15	
Y	JP 2002-293547 A（旭硝子株式会社）2002.10.09, 【0011】, 【0025】 & EP 1245539 A1	6	
P, Y	JP 2005-041704 A（日本電気硝子株式会社）2005.02.17, 請求項4, 【0030】, 実施例（ファミリーなし）	8, 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 24.03.2006		国際調査報告の発送日 04.04.2006	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / 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） 永田 史泰 電話番号 03-3581-1101 内線 3465	4 T 3342

C (続き) . 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
Y	JP 2001-089158 A (カールーツアイスースティフツング) 2001.04.03, 請求項 9, 【0029】 - 【0033】 & US 6698244 B1 & EP 1078889 A1 & DE 19939771 A1	9, 10
Y	JP 2004-284949 A (旭硝子株式会社) 2004.10.14, 請求項 5, 6, 実施例 (ファミリーなし)	14, 15
Y	JP 2003-137591 A (日本電気硝子株式会社) 2003.05.14, 請求項 1, 2, 実施例 2 (ファミリーなし)	14