



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년08월14일
(11) 등록번호 10-1297031
(24) 등록일자 2013년08월08일

- (51) 국제특허분류(Int. C1.)
G03C 3/11 (2006.01) *G09F 9/30* (2006.01)
G02F 1/1333 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2012-7024823(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2006년08월04일
심사청구일자 2012년10월10일
- (85) 번역문제출일자 2012년09월21일
- (65) 공개번호 10-2012-0125648
- (43) 공개일자 2012년11월16일
- (62) 원출원 특허 10-2008-7005556
원출원일자(국제) 2006년08월04일
심사청구일자 2010년07월16일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2006/315535
- (87) 국제공개번호 WO 2007/020824
국제공개일자 2007년02월22일
- (30) 우선권주장
JP-P-2005-235568 2005년08월15일 일본(JP)
JP-P-2005-235569 2005년08월15일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2005089259 A*
JP2002201040 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 21 항

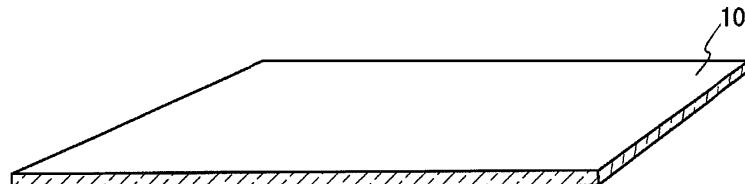
심사관 : 정현진

(54) 발명의 명칭 유리 조성물 및 유리 조성물의 제조 방법

(57) 요 약

본 발명은, 환경 부하가 큰 산화비소나 산화안티몬의 사용량이 적고, 또한 남은 거품이 적은 유리 조성물을 제공한다. 이 유리 조성물은, 질량%로 표시하여, 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%, Li_2O :0~0.5%, Na_2O :0~1.0%, K_2O :0~1.5%, Cl :0%를 초과하고 1.5% 이하,를 함유하고, $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 가 0.06%를 초과하는 범위에 있다. 이 유리 조성물은, 예를 들면, 유리 원료의 일부로서 염화물을 이용함으로써 적합하게 제조할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

고야마 아키히로

일본국 도쿄도 미나토구 미타 3쵸메 5반 27고 니혼
이타가라스 가부시키가이샤 내

나가시마 유키히토

일본국 도쿄도 미나토구 미타 3쵸메 5반 27고 니혼
이타가라스 가부시키가이샤 내

특허청구의 범위

청구항 1

질량%로 나타내어,

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%,

를 함유하고,

0.06%보다 많은 R_2O 를 더 함유하는 유리 조성물.

단, 상기 R 은, Li , Na 및 K 로부터 선택되는 적어도 1종이며, 질량%로 나타내어, Li_2O 가 0~0.5%의 범위에 있고, Na_2O 가 0~1.0%의 범위에 있으며, K_2O 가 0.05~1.5%의 범위에 있다.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

질량%로 나타내어, Cl 의 함유율이 0%를 초과하고 1.5% 이하인 범위에 있는, 유리 조성물.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

질량%로 나타내어, R_2O 의 함유율이 0.07%를 초과하는 범위에 있는, 유리 조성물.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

질량%로 나타내어, R_2O 의 함유율이 0.06%를 초과하고 1.5% 이하인 범위에 있는, 유리 조성물.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

질량%로 나타내어, Na_2O 의 함유율이 0~0.5%의 범위에 있는, 유리 조성물.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

질량%로 나타내어, Na_2O 의 함유율이 0~0.1%의 범위에 있는, 유리 조성물.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

질량%로 나타내어, Li₂O의 함유율이 0.015~0.5%의 범위에 있는, 유리 조성물.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

질량%로 나타내어, Li₂O의 함유율이 0~0.7%의 범위에 있는, 유리 조성물.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

K₂O의 함유율이 Na₂O의 함유율 이상인, 유리 조성물.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

질량%로 나타내어, SiO₂가 58~70%의 범위에 있고, B₂O₃가 8~13%의 범위에 있으며, Al₂O₃가 13~20%의 범위에 있고, MgO가 1~5%의 범위에 있으며, CaO가 1~10%의 범위에 있고, SrO가 0~4%의 범위에 있으며, BaO가 0~1%의 범위에 있는, 유리 조성물.

청구항 11

청구항 1에 있어서,

질량%로 나타내어, SiO₂가 57~65%의 범위에 있고, B₂O₃가 5~12%의 범위에 있으며, Al₂O₃가 10~20%의 범위에 있고, MgO가 5~10%의 범위에 있으며, CaO가 0~10%의 범위에 있고, SrO가 0~10%의 범위에 있는, 유리 조성물.

청구항 12

청구항 1에 있어서,

질량%로 나타내어, SiO₂가 60~65%의 범위에 있고, B₂O₃가 5~12%의 범위에 있으며, Al₂O₃가 10~20%의 범위에 있고, MgO가 0~5%의 범위에 있으며, CaO가 1~6%의 범위에 있고, SrO가 0~10%의 범위에 있으며, BaO가 0~1%의 범위에 있는, 유리 조성물.

청구항 13

청구항 12에 있어서,

질량%로 나타내어, B₂O₃가 9~12%의 범위에 있으며, Al₂O₃가 10~15%의 범위에 있고, MgO가 1~5%의 범위에 있는, 유리 조성물.

청구항 14

청구항 1에 있어서,

질량%로 나타내어, SiO₂가 56~65%의 범위에 있고, B₂O₃가 5~12%의 범위에 있으며, Al₂O₃가 10~18%의 범위에 있고, MgO가 0~5%의 범위에 있으며, CaO가 1~10%의 범위에 있고, SrO가 1~10%의 범위에 있으며, BaO가 0~1%의 범위에 있는, 유리 조성물.

청구항 15

청구항 14에 있어서,

질량%로 나타내어, MgO가 2~5%의 범위에 있으며, SrO가 3~10%의 범위에 있는, 유리 조성물.

청구항 16

청구항 1에 있어서,

질량%로 나타내어, SiO_2 가 56~60%의 범위에 있고, B_2O_3 가 5~12%의 범위에 있으며, Al_2O_3 가 10~18%의 범위에 있고, MgO 가 0~5%의 범위에 있으며, CaO 가 1~6%의 범위에 있고, SrO 가 1~6%의 범위에 있으며, BaO 가 3~10%의 범위에 있는, 유리 조성물.

청구항 17

청구항 1에 있어서,

질량%로 나타내어, SiO_2 가 58~64%의 범위에 있고, B_2O_3 가 8~12%의 범위에 있으며, Al_2O_3 가 10~18%의 범위에 있고, MgO 가 1~10%의 범위에 있으며, CaO 가 2~10%의 범위에 있고, SrO 가 1.5~4.5%의 범위에 있으며, BaO 가 1~5%의 범위에 있는, 유리 조성물.

청구항 18

청구항 17에 있어서,

질량%로 나타내어, Al_2O_3 가 15~18%의 범위에 있고, MgO 가 1~5%의 범위에 있으며, CaO 가 3~8%의 범위에 있고, SrO 가 2~4%의 범위에 있으며, BaO 가 1~4%의 범위에 있는, 유리 조성물.

청구항 19

청구항 18에 있어서,

질량%로 나타내어, MgO 가 1~2%의 범위에 있는, 유리 조성물.

청구항 20

청구항 1에 기재된 유리 조성물로 이루어지는 정보 표시 장치용 유리 기판.

청구항 21

청구항 20에 기재된 정보 표시 장치용 유리 기판을 포함하는 정보 표시 장치.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 유리 조성물 및 유리 조성물의 제조 방법에 관한 것으로, 특히, 알루미노 보로실리케이트계의 유리 조성물에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 정보 표시 장치, 특히 액티브 매트릭스형 액정 표시 장치의 기판에 이용되는 유리 조성물에는, 지금까지 무알칼리의 봉규산 유리 조성물이 이용되어 왔다. 이 무알칼리 봉규산 유리의 대표예로서는, 미국 코닝사의 코드 7059 등을 들 수 있다.

[0003] 일반적으로, 유리 조성물의 제조 과정에 있어서, 유리 조성물에 거품 등이 잔류하지 않도록 하는 것을, 청정(淸澄)한다고 한다. 또, 유리 용액(融液)을 청정하기 위해서, 청정제를 첨가하는 방법이 매우 일반적으로 알려져 있다. 이 청정제로서는, 산화비소, 산화안티몬, 불화물(fluoride) 등이 주로 알려져 있다. 그러나, 이를 환경부하가 높은 성분의 사용량 삭감이, 사회적인 요청으로 되어 있고, 예를 들면, 황산염과 염화물을 유리 원료에 동시에 첨가하여 용융, 청정하는 방법이, 일본국 특허공개 평10-25132호 공보에 개시되어 있다.

[0004] 구체적으로는, 「청정제로서 황산염을 SO_3 환산으로 0.005~1.0중량%, 및 염화물을 Cl_2 환산으로 0.01~2.0중량% 첨가하는 것을 특징으로 한다. 청정제로서, 황산염 및 염화물을 준비한다. 황산염으로서는 BaSO_4 , CaSO_4 등이, 염화물로서는 BaCl_2 , CaCl_2 등을 사용할 수 있다」고 하고 있다.

[0005] 또, 탈포제(脫泡劑)로서 As_2O_3 , Sb_2O_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NaCl 및 불화물 중에서 선택된 적어도 1종 이상의 성분을 함유하는 유리 조성물이, 일본국 특허공개 소60-141642호 공보에 개시되어 있다.

- [0006] 상술의 일본국 특허공개 평10-25132호 공보에 개시된 유리의 청정 기술은, 황산염과 염화물을 유리 원료에 동시에 첨가하고 있다. 또, 더해지는 염화물은, BaCl_2 , CaCl_2 등의 알칼리 토류 금속 염화물이다.
- [0007] 그러나, 일반적으로 액티브 매트릭스형 액정 표시 장치에 이용되는 무알칼리 봉규산 유리 조성물은 점성이 높고, 유리의 청정이 용이하지 않았다.
- [0008] 또한, 알루미늄이나 봉소, 규소 등의 성분은, 그 전하가 크기 때문에, 정전적(靜電的)인 속박이 강하고, 유리 중에서 충분히 이동하기 어렵다는 성질이 있다. 이 때문에, 봉규산 유리 조성물에 있어서, 높은 유리의 청정성을 얻는 것은 곤란했다.
- [0009] 이들 문제를 해결하기 위해서, 상술한 일본국 특허공개 소60-141642호 공보에서는, NaCl 을 이용하는 것이 나타나 있다. 그러나, NaCl 을 이용한 경우에는, 액정 표시 장치를 조립한 후에, 유리로부터 Na 이온이 용출하고, 그 용출량에 따라서는 액정 소자의 성능을 해치는 경우가 있다는 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명은, 상술한 문제를 해결하기 위해서 이루어진 것이다. 즉, 액정 표시 장치 등의 정보 표시 장치에 이용할 수 있는 유리 조성물에 있어서, 환경 부하가 큰 산화비소나 산화안티몬의 사용량을 삭감할 수도 있고, 또한 거품이 적은 유리 조성물의 제공을 목적으로 한다. 또한, 본 발명은, 이러한 유리 조성물의 제조에 적절한 방법의 제공을 목적으로 한다. 또, 본 발명은, 이 유리 조성물을 이용한 정보 표시 장치용 유리 기판 및 당해 유리 기판을 이용한 정보 표시 장치의 제공을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명에 의한 유리 조성물은, 알루미노 보로실리케이트계의 유리 조성물에 있어서, 소량의 알칼리 금속 산화물과 Cl을 함유한다.
- [0012] 즉, 본 발명에 의한 유리 조성물은,
- [0013] 질량%로 나타내어,
- [0014] SiO_2 40~70%,
- [0015] B_2O_3 5~20%,
- [0016] Al_2O_3 10~25%,
- [0017] MgO 0~10%,
- [0018] CaO 0~20%,
- [0019] SrO 0~20%,
- [0020] BaO 0~10%,
- [0021] 를 함유하며, 0.06%보다 많은 R_2O 와, 0%보다 많고 1.5% 이하인 Cl를 더 함유한다.
- [0022] 단, 상기 R은 Li, Na 및 K로부터 선택되는 적어도 1종이며, 질량%로 나타내어, Li_2O 가 0~0.5%의 범위에 있으며, Na_2O 가 0~1.0%의 범위에 있고, K_2O 가 0~1.5%의 범위에 있다.
- [0023] 본 발명은, 상기의 유리 조성물의 제조에 적절한 방법으로서, 유리 원료를 용융하여 유리 조성물을 얻는 유리 조성물의 제조 방법으로서, 상기 유리 조성물이, 질량%로 나타내어,
- [0024] SiO_2 40~70%,
- [0025] B_2O_3 5~20%,
- [0026] Al_2O_3 10~25%,

[0027] MgO 0~10%,

[0028] CaO 0~20%,

[0029] SrO 0~20%,

[0030] BaO 0~10%,

[0031] 를 함유하며, 0.06%보다 많은 R₂O를 더 함유하도록, 상기 유리 원료를 조합(調合)하고, 상기 유리 원료의 일부로서 염화물을 이용하는 유리 조성물의 제조 방법을 제공한다. 단, 상기 R은, Li, Na 및 K로부터 선택되는 적어도 1종이며, 질량%로 나타내어, Li₂O가 0~0.5%의 범위에 있고, Na₂O가 0~1.0%의 범위에 있고, K₂O가 0~1.5%의 범위에 있다.

[0032] 본 발명은, 또한 다른 측면에서, 상기의 유리 조성물로 이루어지는 정보 표시 장치용 유리 기판을 제공한다. 또, 본 발명은, 또 다른 측면에서, 상기의 정보 표시 장치용 유리 기판을 포함하는 정보 표시 장치를 제공한다.

발명의 효과

[0033] 본 발명에 의하면, 산화비소로 대표되는 환경 부하가 높은 성분을, 매우 한정된 양만을 사용함으로써, 혹은 사용하는 일 없이, 알루미노 보로실리케이트계의 유리 조성물에 있어서, 충분한 청정 효과를 얻을 수 있다. 본 발명은, 환경 부하가 높은 성분의 사용을 피하면서, 높은 수율과 낮은 비용에 의해, 대형의 정보 표시 장치용 유리 기판을 제조하는 것을 용이하게 하는 것이다.

도면의 간단한 설명

[0034] 도 1은, 본 발명의 유리 조성물로 이루어지는 정보 표시 장치용 유리 기판의 일례를 나타내는 사시도.

도 2는, 정보 표시 장치의 단면도이며, 도 1의 정보 표시 장치용 유리 기판의 사용 상태의 일례를 나타내는 도면.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 이하, 유리 조성물 및 유리 원료 성분의 함유율을 나타내는 %표시는, 모두 질량%이다.

[0036] 본 발명의 유리 조성물은, 유리 원료의 일부로서 염화물을 이용함으로써 제조할 수 있다. 염소는, 염화물, 특히 알칼리 금속 염화물 및/또는 알칼리 토류 금속 염화물을 첨가한 유리 원료 배치(batch)를 용융함으로써, 유리 조성물에 함유시키는 것이 바람직하다. 이와 같이 함으로써, 유리 용액에 대한, 염소의 효과적인 청정 효과를 실현할 수 있다.

[0037] 염화물로서는, 예를 들면, 염화마그네슘, 염화칼슘, 염화스트론튬, 염화바륨, 염화리튬, 염화나트륨 및 염화칼륨으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물, 특히 염화리튬, 염화나트륨 및 염화칼륨으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물, 특히 염화칼륨을 이용하는 것이 바람직하다. 단, 염화마그네슘, 염화칼슘, 염화스트론튬 및 염화바륨으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물을 이용해도 된다. 또, 유리 원료 중의 염화물의 함유율은, 0%보다 많고 1.5% 이하인 범위로 하는 것이 바람직하고, 0.05~1.5%의 범위로 하는 것이 바람직하며, 0.09%를 초과하고 1.5% 이하인 범위로 하는 것이 보다 바람직하다. 이와 같이 함으로써, 유리 용액에 대한, 염소의 효과적인 청정 효과를 실현할 수 있다.

[0038] 염화물에 의한 청정의 메커니즘은, 완전하게는 해명되지 않았지만, 본 발명자들은 이하와 같이 생각하고 있다.

[0039] 염화물, 특히 알칼리 금속 염화물의 비점(沸點)은, 본 발명의 유리 조성물의 용융에 적절한 온도 범위, 예를 들면 1400℃~1650℃에 근사(近似)하고 있다. LiCl의 비점은 1325~1360℃, NaCl의 비점은 1413℃이며, 또, KCl은 1500℃에서 승화한다. 즉, 본 발명의 유리 조성물의 용융에 적절한 온도 범위에 있어서, 그들 알칼리 금속 염화물의 증기압이, 대기압에 필적할수록 높아지는 것이라고 생각된다.

[0040] 따라서, 본 발명의 유리 조성물을 용융하고 있을 때, 염소는 유리 용액 중에서 알칼리와 결합하여, 알칼리 금속 염화물의 기체가 될 수 있다. 이 알칼리 금속 염화물의 기체는, 유리 용액 중에서 기포를 형성하고, 혹은 유리 용액 중의 기포를 확대시킴으로써, 그들 기포를 부상(浮上)시키고, 유리 용액 표면에서 기포가 터져, 유리 용액으로부터 제거되는 효과를 갖는다. 이러한 메커니즘에 의해, 유리 조성물이 청정된다고 생각하고 있다.

- [0041] 또한, Cl은 그 휘발성 때문에, 원료보다도 유리에 있어서의 함유율이 낮아지는 경향이 있고, 원료에 함유되는 Cl이 미량이면, 유리에 거의 남지 않는 경우도 있다.
- [0042] KCl은, 다른 알칼리 성분과 마찬가지로, 1가의 염이기 때문에 용융 유리 중에서의 전기적인 속박이 약하다는 특징을 갖는다. 그러나, 칼륨은 나트륨보다 이온 반경이 크다. 이 때문에, 용융 상태로부터 냉각되어, 체적 수축해 치밀한 구조를 갖는 유리 조성물 중에서는, 입체 장해에 의해 그 이동이 곤란해진다.
- [0043] 그러므로, KCl은, 고온에서 용융 상태에 있는 유리 중을 자유롭게 이동하여, 거품에 들어가 탈포 효과를 발휘하는 한편, 유리 조성물 중에서는 이동하기 어렵기 때문에, 용출을 일으키기 어렵다는 뛰어난 특성을 갖는다.
- [0044] 또한, KCl은 NaCl보다 고온에서 휘발한다. 즉, 유리의 점도가 낮은 온도역(溫度域)에서 휘발하기 때문에, 일반적으로 점도가 높은 유리의 청정에 있어서, KCl의 사용은 특히 유리하다.
- [0045] 또, 감압 분위기하에서 유리 용액의 탈포를 행하는 감압 청정 기술에서는, 기밀(氣密) 등을 위해 복잡한 구조를 갖는 청정조(淸澄槽)를 사용하게 된다. 이 경우, 통상 청정이 행해지는 온도(1600°C 이상)보다 낮은 온도(1450~1500°C)로 청정하는 것이 바람직하다. 이 때문에, 알칼리 토류 금속 염화물보다 전하의 속박이 작고, 점도가 높은 용융 유리 중에서도 이동하기 쉬운 KCl은, 감압 청정에 특히 유리하다.
- [0046] Li₂O, Na₂O, K₂O 등의 알칼리 금속 산화물은, 유리로부터 용출하여 다른 부재에 영향을 끼치기 때문에, 액정 표시 장치용 유리 기판으로서의 용도에서는, 지금까지 유리 조성물로부터 배제되어 왔다. 그러나, 미량이면 알칼리 금속 산화물은, 유리로부터의 용출의 영향을 실제로는 문제가 되지 않을 정도로 억제하면서, 유리의 청정 작용을 높일 수 있다. 이들 알칼리 금속 산화물은, 유리 점성을 인하함과 더불어, 원료 중에서 용해(熔解)하기 어려운 실리카의 용해 촉진에 기여하기 때문이다. 유리 조성물 중의 K₂O의 함유율은 Na₂O의 함유율 이상, 또한 Na₂O의 함유율보다 충분히 많고, 특히 Na₂O의 함유율의 2배 이상, 특히 3배 이상, 또한 4배 이상이 되도록 조정해 두는 것이 바람직하다. 유리 중의 이동 속도가 비교적 큰 Na₂O의 함유율을 제한함으로써, 유리로부터의 알칼리 금속의 용출을 한층 더 억제할 수 있기 때문이다. 같은 관점에서, Li₂O의 함유율은, Na₂O의 함유율 미만이 되도록 조정하는 것이 바람직하고, 또한, Na₂O의 함유율의 절반 미만이 되도록 조정하는 것이 보다 바람직하다.
- [0047] 유리 조성물은, 2종류 이상의 알칼리 금속 산화물을 함유하는 것이 바람직하다. 2종류 이상의 알칼리 금속 산화물이 유리 조성물 중에서 공존하면, 혼합 알칼리 효과에 의해서, 그들 알칼리 금속 이온의 이동 속도를, 또한 저감할 수 있다. 그에 따라, 유리 조성물로부터의 알칼리 금속이나 알칼리 금속 이온의 용출을 또한 저감할 수 있고, 유리 조성물의 화학적 내구성을 높이는 효과를 얻을 수 있다.
- [0048] 이하, 유리 조성물의 각 성분에 대해 설명한다.
- [0049] (SiO₂)
- [0050] SiO₂는 유리의 골격을 이루는 필수 성분이며, 유리의 화학적 내구성과 내열성을 높이는 효과를 갖는다. 그 함유율이 40% 미만이면, 그 효과를 충분히 얻을 수 없다. 한편, 함유율이 70%를 초과하면, 유리가 실투(失透)를 일으키기 쉬워지고, 성형이 곤란해짐과 더불어, 점성이 상승해 유리의 균질화가 곤란해진다. 따라서, SiO₂의 함유율은, 40~70%이며, 바람직하게는, 58~70%, 57~65%, 60~65%, 56~65%, 56~60%이다.
- [0051] (B₂O₃)
- [0052] B₂O₃는 유리의 점성을 인하하여, 유리의 용해 및 청정을 촉진하는 필수 성분이다. 그 함유율이 5% 미만에서는, 그 효과를 충분히 얻을 수 없다. 한편, 함유율이 20%를 초과하면, 유리의 내산성이 저하함과 더불어, 휘발이 격렬해지기 때문에 유리의 균질화가 곤란해 진다. 따라서, B₂O₃의 함유율은 5~20%이며, 바람직하게는, 8~13%, 5~12%이다.
- [0053] (Al₂O₃)
- [0054] Al₂O₃는 유리의 골격을 이루는 필수 성분이며, 유리의 화학적 내구성과 내열성을 높이는 효과를 갖는다. 그 함유율이 5% 미만에서는, 그 효과를 충분히 얻을 수 없다. 한편, 함유율이 25%를 초과하면, 유리의 점성이 저하해, 내산성이 저하한다. 따라서, Al₂O₃의 함유율은 10~25%이며, 바람직하게는, 13~20%, 10~20%, 10~18%

이다.

[0055] (MgO , CaO)

[0056] MgO 와 CaO 는, 유리의 점성을 인하하여, 유리의 용해 및 청정을 촉진하는 임의 성분이다. 그 함유율이 각각 10%, 20%를 초과하면, 유리의 화학적 내구성이 저하한다. 따라서, MgO 의 함유율은 0~10%로 하고, CaO 의 함유율은 0~20%로 한다.

[0057] 또한, 염화물에 의한 청정 작용을 높이기 위해서는, MgO 와 CaO 는, 각각 1% 이상 함유하는 것이 바람직하다. 경우에 따라서는, MgO 를 5~10%로 해도 된다. 한편, 유리에 실투가 생기는 것을 막으려면, 각각 5%, 10% 이하로 하는 것이 바람직하다. 예를 들면, MgO 를 1~5%, CaO 를 1~10%로 하는 것이 보다 바람직하다. CaO 는 1~6%로 하는 것이 더 바람직하다. 또, MgO 는 5% 미만인 것이 더 바람직하다.

[0058] (SrO , BaO)

[0059] SrO 와 BaO 는, 유리의 점성을 인하하여, 유리의 용해 및 청정을 촉진하는 임의 성분이다. 그 함유율이 각각 20%, 10%를 초과하면, 유리의 화학적 내구성이 저하한다. 또한, 그들의 이온 반경이 크기 때문에, 유리 중의 칼륨 이온, 염화물 이온의 이동을 저해해, 유리의 청정을 곤란하게 하는 경우가 있다. 따라서, SrO 의 함유율은, 0~20%이며, 바람직하게는 0~4%이며, 보다 바람직하게는 1~10%, 더 바람직하게는 1~6%이다. 또, BaO 의 함유율은, 0~10%이며, 바람직하게는 0~1%이다. 경우에 따라서는 3~10%로 해도 된다.

[0060] (K_2O , Na_2O)

[0061] K_2O 는, 유리의 점성을 인하하여, 유리의 청정을 촉진하는 성분이다. K_2O 는, 유리 용액 중의 염소 이온과 결합하여, 1500°C 이상의 온도에서 염화칼륨으로서 기화해, 유리 중의 거품의 확대부상(擴大浮上)을 촉진시킨다. 그 와 함께, 그 유동에 의해서 유리 용액을 균질화시키는 효과를 갖는다. K_2O 의 함유율은, 0%로 해도 되지만, 0.05% 이상으로 하는 것이 바람직하고, 0.07% 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다. 한편, K_2O 는 유리의 열팽창 계수를 증가시키는 경우가 있기 때문에, 실리콘 재료와의 열팽창율의 차이를 발생시키지 않기 위해, K_2O 의 함유율은 1.5% 이하로 하는 것이 바람직하다. 이와 같이, K_2O 의 함유율은 0.05~1.5%이면 된다.

[0062] 또한, K_2O 는, 같은 알칼리 금속 산화물인 Na_2O 나 Li_2O 와 달리, 유리 중에서의 이동 속도가 작고, 유리로부터의 용출을 일으키기 어렵다. 이 때문에 K_2O 는, 액정 표시 장치 등의 정보 표시 장치용 유리 기판에 함유시킬 수 있다. 이러한 유리로부터의 알칼리 금속 산화물의 용출을 억제하기 위해, 상기와 같이, Na_2O 의 함유율은 K_2O 의 함유율을 이하로 하는 것이 바람직하다. Na_2O 의 함유율은, 0~1.0%이며, 바람직하게는 0~0.5%, 더 바람직하게는 0~0.1%로 한다.

[0063] (Li_2O)

[0064] Li_2O 는, 유리의 점성을 낮추고 더불어, 유리의 청정을 촉진하는 임의의 성분이다. Li_2O 도 또한, K_2O 와 마찬가지로, 염화리튬으로서 기화하고, 유리 중의 거품을 확대부상시키고, 동시에 유리 용액을 균질화시키는 효과를 갖는다. 또, Li_2O 를 미량(예를 들면 0.015%) 첨가함으로써, 유리 조성물의 체적 저항율을 인하할 수도 있다. Li_2O 의 함유율은, 0~0.5%이며, 바람직하게는 0.07% 이하로 한다. 이와 같이, Li_2O 의 함유율은, 0.015~0.5%이면 된다.

[0065] (Cl)

[0066] Cl의 함유율은 0%를 초과하는 범위로 할 수 있지만, Cl은 유리의 청정을 촉진할 수 있는 성분이기 때문에, 그 함유율이 0.04% 이상인 것이 바람직하고, 0.09% 보다 많은 것이 보다 바람직하다. Cl에 의한 유리의 청정 메커니즘은, 상술한 바와 같다.

[0067] Cl은, 그 휘발성 때문에, 원료보다 유리에 있어서의 함유율이 낮아지는 경향이 있다. 이 때문에, 유리 원료 배치(batch)에는, 0.05% 이상의 Cl을 함유시키면 된다. 그러나, Cl은 유리에의 용해도가 높지 않기 때문에, 함유율이 1.5%를 초과하면, 성형 중의 유리 내부에서 응축하고, 염화물의 결정을 함유한 거품을 형성하거나, 유리의 분상(分相)이나 실투를 일으키기 쉽게 하거나 하는 경우가 있다. 따라서, Cl의 함유율은 1.5% 이하로 하

는 것이 바람직하다.

[0068] K_2O 를 구성하는 칼륨과 Cl^- 은, 다른 원료를 경유(經由)해 첨가할 수도 있다. 그러나, 그 절대적인 함유량이 적기 때문에, 양자(兩者)의 결합은 그 외의 이온과의 경쟁 반응이 된다. 그 결과, 양자(兩者)가 충분히 결합되지 않는 경우가 있다.

[0069] 한편, K 와 Cl^- 의 원료로서, 염화칼륨(KCl)을 유리 원료에 첨가한 경우는, 용융의 초기 단계로부터 KCl 로서 존재시킬 수 있다. 이 때문에, 유리의 온도가 KCl 의 비점을 초과했을 때에, 급격한 발포를 일으키기 쉽고, 청정에 유리해진다. 따라서, K 와 Cl^- 의 원료로서는, KCl 을 이용하는 것이 바람직하다.

[0070] (혼합 알칼리 효과)

[0071] 알칼리 금속 산화물의 함유율의 합계, 예를 들면 Li_2O , Na_2O 및 K_2O 의 함유율의 합계로서 표시되는 R_2O 의 함유율은 0.06%를 초과하고 1.5% 이하인 범위로 하는 것이 바람직하고, 0.07%를 초과하고 1.5% 이하인 범위로 하는 것이 바람직하다. R_2O 의 함유율은 0.2%를 초과하는 범위에 있어도 된다.

[0072] 그러나, Li_2O , Na_2O 및 K_2O 는, 알칼리 금속 산화물이므로, 그들의 양이온은, 다른 금속 양이온과 비교하여, 유리 중에서 이동하기 쉬운 경향이 있다.

[0073] 상술의 알칼리 금속 산화물 중, 유리 중에서의 이동 속도가 가장 느린 것은 K_2O 이다. 유리 조성물 중에 K_2O 와 Li_2O 또는 Na_2O 를 공존시킴으로써, 유리 조성물의 화학적 내구성을 높이는 효과를 얻을 수 있는 것은, 상술한 바와 같다.

[0074] 또한, 이와 같이 복수의 알칼리 금속 산화물이 공존함으로써, 1종류의 알칼리 금속 산화물을 함유하는 경우보다, 보다 뛰어난 청정 효과를 얻을 수 있다. 이 보다 뛰어난 청정 효과는, K_2O 와 Li_2O 가 공존하는 경우에, 특히 현저하게 나타난다.

[0075] (그 외의 성분)

[0076] 본 발명의 유리 조성물은, 상술한 범위의 유리 성분을 함유하고 있으면 되고, 실질적으로 상술한 범위의 유리 성분만으로 이루어지는 것이 바람직하지만, 굴절률의 제어, 온도 점성 특성의 제어, 실투성(失透性)의 향상 등을 목적으로 하여, 그 외의 성분으로서, 상술의 성분 이외의 성분을 함유할 수 있다. 그 외의 성분으로서 ZnO , SnO_2 , TiO_2 , Y_2O_3 , La_2O_3 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , GeO_2 또는 Ga_2O_5 등의 성분이, 합계로 3%를 상한으로 하여 함유되어 있어도 된다. 또한, ZnO 는 함유하지 않는 것이 바람직한 경우도 있다. 또, 후술함과 같이, As 나 Sb 의 산화물을 함유해도 된다. 또, Fe_2O_3 를 0.5% 미만의 범위로 더 함유해도 되고, 추가로, NiO 를 0.05% 미만, CoO 를 0.01% 미만의 범위로 함유해도 되고, Mo 를 0.02% 미만의 범위로 함유하기도 한다.

[0077] 유리 조성물은, 실질적으로 상기의 성분군(SiO_2 로부터 Cl^- 까지 개별적으로 설명한 성분군과, 상기 단락에 나열한 ZnO 로부터 Mo 까지의 성분군)으로 이루어지는 조성물이여도 된다. 이 경우, 유리 조성물은, 상기의 성분군 이외의 성분을 실질적으로 함유하지 않는다.

[0078] 본 명세서에 있어서, 실질적으로 함유하지 않는다면, 공업적 제조에 불가피 적으로 혼입하는 미량 불순물을 허용하는 취지이며, 구체적으로는, 미량 불순물의 함유율이 0.05% 미만, 바람직하게는 0.03% 미만, 보다 바람직하게는 0.01% 미만인 것을 말한다.

[0079] 본 발명에 의한 유리 조성물에서는, 산화비소나 산화안티몬의 사용량을 살감하면서도, 양호한 유리 청정성을 얻을 수 있지만, 본 발명은, As 나 Sb 등 환경 부하가 큰 성분을 완전하게 배제하는 취지는 아니다. 본 발명에 의한 유리 조성물은, As 의 산화물 및 Sb 의 산화물을 실질적으로 함유하지 않는 것이 바람직하지만, 이것에 한정하는 것은 아니다. 후술하는 실시예에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 유리 조성물은, As 의 산화물 및/또는 Sb 의 산화물을 함유하고 있어도 된다. 예를 들면, As 의 산화물을, As_2O_3 로 환산한 함유율이 0%를 초과하고 0.1% 이하인 범위로 함유시키는 것도 가능하다. 또, As 에 비하면 환경 부하가 작은 Sb 의 산화물은, 후술하는 실시예에 나타내는 바와 같이, Sb_2O_3 로 환산한 함유율이 0%를 초과하고 0.4% 미만인 범위로 함유시키는 것도 가능하다.

[0080] 상기의 SiO_2 로부터 BaO 까지의 성분군은, 예를 들면, SiO_2 가 58~70%의 범위에 있고, B_2O_3 가 8~13%의 범위에 있으며, Al_2O_3 가 13~20%의 범위에 있고, MgO 가 1~5%의 범위에 있으며, CaO 가 1~10%의 범위에 있고, SrO 가 0~4

%의 범위에 있으며, BaO가 0~1%의 범위에 있어도 된다.

- [0081] 또 예를 들면, 이들 성분군은, SiO₂가 57~65%의 범위에 있고, B₂O₃가 5~12%의 범위에 있으며, Al₂O₃가 10~20%의 범위에 있고, MgO가 5~10%의 범위에 있으며, CaO가 0~10%의 범위에 있고, SrO가 0~10%의 범위에 있어도 된다.
- [0082] 또 예를 들면, 이들 성분군은, SiO₂가 60~65%의 범위에 있고, B₂O₃가 5~12%(바람직하게는 9~12%)의 범위에 있으며, Al₂O₃가 10~20%(바람직하게는 10~15%)의 범위에 있고, MgO가 0~5%(바람직하게는 1~5%, 보다 바람직하게는 2~4.5%)의 범위에 있으며, CaO가 1~6%의 범위에 있고, SrO가 0~10%의 범위에 있으며, BaO가 0~1%의 범위에 있어도 된다.
- [0083] 또 예를 들면, 이들 성분군은, SiO₂가 56~65%의 범위에 있고, B₂O₃가 5~12%의 범위에 있으며, Al₂O₃가 10~18%의 범위에 있고, MgO가 0~5%(바람직하게는 2~5%)의 범위에 있으며, CaO가 1~10%의 범위에 있고, SrO가 1~10%(바람직하게는 3~10%)의 범위에 있으며, BaO가 0~1%의 범위에 있어도 된다.
- [0084] 또 예를 들면, 이들 성분군은, SiO₂가 56~60%의 범위에 있고, B₂O₃가 5~12%의 범위에 있으며, Al₂O₃가 10~18%의 범위에 있고, MgO가 0~5%의 범위에 있으며, CaO가 1~6%의 범위에 있고, SrO가 1~6%의 범위에 있으며, BaO가 3~10%의 범위에 있어도 된다.
- [0085] 또 예를 들면, 이들 성분군은, SiO₂가 58~64%의 범위에 있고, B₂O₃가 8~12%의 범위에 있으며, Al₂O₃가 5~18%(바람직하게는 15~18%)의 범위에 있고, MgO가 1~10%(바람직하게는 1~5%, 보다 바람직하게는 1~2%)의 범위에 있으며, CaO가 1~6%(바람직하게는 3~8%)의 범위에 있고, SrO가 1.5~4.5%(바람직하게는 2~4%)의 범위에 있으며, BaO가 1~5%(바람직하게는 1~4%)의 범위에 있어도 된다.
- [0086] 본 발명에 의한 유리 조성물의 성형 방법은, 특별히 한정되지 않지만, 다운드로프(downdraw process) 또는 퓨전법(fusion process)에 따를 수 있다.
- [0087] 본 발명의 유리 조성물은, 도 1에서 나타내는 바와 같이, 액정 표시 장치나 플라즈마 디스플레이 패널 등의 대형, 얇은(薄肉) 정보 표시 장치용 유리 기판(10)으로서의 사용에 적절하다. 이 유리 기판(10)은, 예를 들면, 도 2에 나타내는 바와 같은, 정보 표시 장치의 일례인 액정 표시 장치(100)의 전면 패널(11) 및 배면 패널(12)로서 사용하면 된다. 전면 패널(11) 및 배면 패널(12)은, 도 2에 나타내는 바와 같이, 액정 표시 장치(100)에 있어서, 투명 전극(40) 및 배향막(50) 등이 형성된 상태로, 시일재(sealant)(30)를 통해 액정층(20)을 사이에 두도록 배치된다.
- [0088] 이하, 본 발명의 실시 형태에 대해서, 예를 들어 설명한다. 또한, 본 발명은 하기에 한정되는 것은 아니다.
- [0089] (실시예 1~12와 비교예 1~3)
- [0090] 실시예 1~12와 비교예 1~3에서는, 소량의 알칼리 금속 산화물과 Cl을 함유시킨 것에 의한 청정 효과를 확인했다.
- [0091] 표 1A 및 1B에 나타내는 유리 원료 배치(batch)(이하, 배치라고 하는 경우가 있다)를 각각 조합했다. 통상의 유리 원료로서 실리카, 무수 봉산, 알루미나, 염기성 탄산마그네슘, 탄산칼슘, 탄산스트론튬, 탄산바륨을 이용했다. Cl원(源)으로서는, 염화칼륨, 염화칼슘, 염화나트륨, 염화리튬 등을 이용했다.

[0092] [표 1A]

		실시 예1	실시 예2	실시 예3	실시 예4	실시 예5	실시 예6	비교 예1	비교 예2
조합 비율 [g/배치]	산화규소	59.0	59.0	59.0	59.6	59.4	58.9	59.0	59.9
	무수 봉산	8.8	8.8	8.8	9.5	9.4	9.4	8.9	9.5
	산화알루미늄	17.0	17.0	17.0	15.2	15.1	15.0	17.0	15.2
	탄산마그네슘	6.0	5.9	5.9	3.8	3.8	3.8	6.0	3.8
	탄산칼슘	6.5	5.9	5.9	9.1	9.0	8.9	6.5	9.1
	탄산스트론튬	2.1	2.1	2.1	2.4	2.4	2.4	2.1	2.4
	탄산바륨	-	-	-	-	-	-	-	-
	염화리튬	-	-	-	-	-	-	-	-
	염화나트륨	-	-	-	-	-	-	-	-
	염화칼슘	-	0.6	-	-	-	-	0.6	-
	염화칼륨	0.8	0.8	1.7	0.4	0.9	1.7	-	-

[0093]

[0094] [표 1B]

		실시 예7	실시 예8	실시 예9	실시 예10	실시 예11	실시 예12	비교 예3
조합 비율 [g/배치]	산화규소	54.7	54.5	54.0	54.5	54.6	54.4	54.9
	무수 봉산	11.0	10.9	10.8	10.9	10.9	10.9	11.0
	산화알루미늄	13.8	13.8	13.6	13.8	13.8	13.7	13.9
	탄산마그네슘	1.2	1.2	1.1	1.2	1.2	1.2	1.2
	탄산칼슘	7.7	7.6	7.6	7.6	7.7	7.6	7.7
	탄산스트론튬	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.1
	탄산바륨	7.3	7.3	7.2	7.3	7.3	7.3	7.3
	염화리튬	-	-	-	-	0.2	0.2	-
	염화나트륨	-	-	-	0.3	-	0.3	-
	염화칼슘	-	-	-	-	-	-	-
	염화칼륨	0.4	0.8	1.6	0.4	0.4	0.4	-

[0095]

[0096] 조합한 배치는, 백금 도가니 안에서 용융 및 청정했다. 우선, 이 도가니를 1600°C로 설정한 전기로에서, 16시간 유지하여 배치를 용융했다. 그 후, 유리 용액이 들어간 도가니를 노(爐) 밖으로 꺼내, 일단 실온에서 방냉 고화(放冷固化)하여 유리체(glass body)를 얻었다. 이 유리체를 도가니로부터 꺼내 서냉(徐冷) 조작을 실시했다. 서냉 조작은, 이 유리체를 700°C로 설정한 다른 전기로 안에서 30분 유지한 후, 그 전기로의 전원을 끊고, 실온까지 냉각함으로써 행했다. 이 서냉 조작을 거친 유리체를 시료 유리로 했다.

[0097] (유리 조성의 정량)

[0098] 시료 유리를 분쇄하고, 리가쿠제 RIX3001을 이용한 형광 X선 분석에 의해, 유리 조성을 정량했다. 또한, 붕소(B)의 정량은, 시마즈제작소제 ICPS-1000IV를 이용한 발광 분광 분석에 의해 행했다.

[0099] (청정성의 평가)

[0100] 유리체의 청정성은, 상술의 시료 유리를, 배율 40배의 광학 현미경으로 관찰하고, 두께 및 시야 면적과, 관찰된 거품의 수로부터, 유리 1cm³ 당의 거품수를 산출해 평가했다. 청정 효과는, 모조성(母組成) 유리의 차이에 따라 다르므로, 절대적인 평가는 곤란하다. 그래서, 각각의 실시예에 근사한 조성의 비교예와 비교해서, 실시예에서 관찰된 거품수의 상대비가 0.5 미만의 범위에 있는 경우는 청정성(거품의 상태)을 ○, 이 상대비가 0.5 이상 1.0 미만의 범위에 있는 경우에는 거품의 상태를 □, 이 상대비가 1.0 이상의 범위에 있는 경우에는 거품의 상태를 X로 평가했다.

[0101] 구체적으로는, 실시예 1~6의 시료 유리에서는, 비교예 1 및 2의 거품의 상태와 비교했다. 실시예 7~12의 시료 유리에서는, 비교예 3의 거품의 상태와 비교했다.

[0102] 이 방법은 도가니를 이용한 간이한 용해에 의해서 실시하기 때문에, 산출한 거품 수는, 실제로 상업 규모로 생산되는 유리체에 포함되는 거품 수와 비교해 매우 많아진다. 그러나, 이 방법에 기초하여 산출한 거품 수가 적을수록, 상업 규모로 생산한 유리체에 포함되는 거품 수도 적은 것이 알려져 있다. 따라서, 이 방법은, 청정성을 평가하기 위한 지표로서 이용할 수 있다.

[0103] (열팽창 계수 및 유리 전이점의 측정)

[0104] 시료 유리에 통상의 유리 가공 기술을 이용하여, $\phi 5\text{mm}$, 길이 15mm 의 원주 형상의 유리 시편을 제작했다. 이 유리 시편에 대해서 시차(示差)열팽창계(리가쿠제 서모플렉스 TMA8140형)를 이용하여, 승온 속도 $5^\circ\text{C}/\text{분}$ 으로 열팽창 계수 및 유리 전이점을 측정했다.

[0105] 실시예 1~12의 시료 유리는, 표 2A 및 B에 나타낸 바와 같은 조성을 갖고 있었다. 또, 실시예 1~12의 시료 유리에 잔존하는 거품의 수는, 비교예와 비교해 매우 적었다. 또한, 실시예 1~12의 시료 유리에는, 산화비소 등 환경 부하가 큰 청정제가 첨가되어 있지 않다. 이와 같이, 본 발명에 의하면, 산화비소 등을 이용하는 일 없이, 또는 산화비소 등의 사용량을 저감하면서, 거품 등의 결점이 매우 적은 유리 기판을 제조할 수 있다.

[0106] [표 2A]

		실시 예1	실시 예2	실시 예3	실시 예4	실시 예5	실시 예6	비교 예1	비교 예2
[%	SiO ₂	63.3	63.2	63.2	64.9	64.8	64.2	63.4	65.2
	B ₂ O ₃	8.6	8.6	8.6	9.1	9.1	9.0	8.6	9.1
	Al ₂ O ₃	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	5.8
	SrO	1.6	1.6	1.6	1.8	1.8	1.8	1.6	1.8
	BaO	-	-	-	-	-	-	-	-
	Li ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-
	Na ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-
	K ₂ 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	-
유리 전이 온도 [$^\circ\text{C}$]		747	747	742	745	742	738	755	748
열팽창 계수 [$\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$]		33	33	33	34	35	37	34	33
거품의 상태		○	○	◎	○	◎	◎	×	×

[0107]

[0108]

[표 2B]

		실시 예7	실시 예8	실시 예9	실시 예10	실시 예11	실시 예12	비교 예3
[성분/%	SiO ₂	59.6	59.4	59.0	59.4	59.5	59.3	59.8
	B ₂ O ₃	10.8	10.5	10.4	10.5	10.5	10.5	10.5
	Al ₂ O ₃	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 ₂ O	-	-	-	-	0.09	0.09	-
	Na ₂ O	-	-	-	0.18	-	0.18	-
	K ₂ 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	-
유리 전이 온도 [°C]	729	726	722	724	722	717	732	
열팽창 계수 [X10 ⁻⁷ /°C]	38	39	41	39	39	40	37	
거품의 상태	○	○	◎	◎	◎	◎	×	

[0109]

[0110] 비교예 1의 시료 유리는, 표 2A에 나타내는 바와 같은 조성을 갖고 있고, Cl원으로서 CaCl₂를 이용해 청정한, R₂O를 함유하지 않는 유리체이다. 비교예 1은, 잔존하는 거품이 많고, 청정성이 뒤떨어져 있었다.

[0111] 비교예 2 및 비교예 3의 시료 유리는, 각각 표 2A 및 표 2B에 나타낸 바와 같은 조성을 갖고 있고, 알칼리 금속의 염화물을 이용하지 않고 성형된, Cl 및 R₂O를 함유하지 않는 유리체이다. 비교예 2 및 3은, 잔존하는 거품이 매우 많고, 청정성이 특히 뒤떨어져 있었다.

[0112] (실시예 13~21과 비교예 4~6)

[0113] 실시예 13~21과 비교예 4~6에서는, 유리 조성물로서 적합한 조성 범위를 확인하고, 또한 정보 표시 장치 유리 기판에 적용하는 것을 고려하여, 유리 전이 온도나 열팽창 계수, 거품 상태 등을 포함해 유리 조성물을 종합적으로 평가했다.

[0114] 실시예 1~12 및 비교예 1~3과 같은 원료를 이용하여, 표 3에 나타내는 배치를 각각 조합했다.

[0115] [표 3]

		실시 예13	실시 예14	실시 예15	실시 예16	실시 예17	실시 예18	실시 예19	실시 예20	실시 예21	비교 예4	비교 예5	비교 예6
[성분/%	산화규소	54.91	59.22	54.33	55.27	52.75	52.90	58.76	54.18	50.05	42.73	42.29	64.18
	무수 봉산	11.25	9.68	11.18	10.77	11.11	9.80	12.73	8.44	6.81	9.09	23.76	4.21
	산화알루미늄	9.68	15.12	13.76	11.41	12.00	15.47	13.86	16.22	10.80	11.66	7.65	9.84
	탄산마그네슘	8.88	3.85	1.13	8.74	9.75	5.56	4.53	2.29	16.62	29.00	10.48	8.82
	탄산칼슘	6.25	9.12	7.86	6.30	8.55	11.82	4.82	12.84	4.46	6.91	6.09	4.77
	탄산스트론튬	8.02	2.34	4.03	6.86	5.20	3.81	4.88	1.93	10.64	-	4.78	3.93
	탄산바륨	0.56	-	7.26	-	-	-	1.76	3.45	-	-	4.33	3.58
	염화리튬	0.081	0.084	0.080	0.082	0.081	0.081	0.082	0.081	0.078	0.078	0.077	0.084
	염화나트륨	0.064	0.066	0.062	0.064	0.063	0.063	0.064	0.063	0.061	0.061	0.061	0.066
	염화칼륨	0.505	0.522	0.496	0.508	0.504	0.504	0.511	0.502	0.487	0.484	0.481	0.521

[0116]

[0117] (시료 유리의 제작 및 분석)

[0118] 시료 유리의 제작 및 얻어진 시료 유리의 조성의 정량 분석, 청정성의 평가, 열팽창 계수 및 유리 전이점의 측정은, 실시예 1~12 및 비교예 1~3과 마찬가지로 행했다. 단, 조성 범위를 크게 변화시킨 실시예 13~21의 시료 유리에서는, 각각의 실시예에 근사한 조성의 비교예가 없기 때문에, 비교예 6과 비교함으로써 거품 상태를 평가

했다.

[0119] (실투 온도의 측정)

[0120] 실투 온도는 다음과 같이 하여 측정했다. 우선, 시료 유리를 막자사발(乳鉢)로 분쇄했다. 그 후, 분쇄한 시료 유리(유리 분말) 중, 그물코의 사이즈가 $2380\mu\text{m}$ 인 체를 통과하고, 또한 그물코의 사이즈가 $1000\mu\text{m}$ 인 체에 남은 유리 분말을 회수했다. 이어서, 회수한 유리 분말을 에탄올 중에서 초음파 세정하고, 건조시킴으로써 측정용 시료를 준비했다. 다음에, 이 측정용 시료(25g)를, 폭 12mm , 길이 200mm 의 백금 보드에 얹은 상태로, 온도구배로(溫度勾配爐) 내에 투입해 2시간 유지했다. 그 후, 노(爐) 밖으로 유리를 꺼내고, 광학 현미경을 이용해 유리 중에 생성한 결정(실투)을 관찰했다. 결정이 관찰된 채로 온도를 실투 온도로 했다.

[0121] [표 4]

	실시 예 13	실시 예 14	실시 예 15	실시 예 16	실시 예 17	실시 예 18	실시 예 19	실시 예 20	실시 예 21	비교 예 4	비교 예 5	비교 예 6	
[%	SiO ₂	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 ₂ O ₃	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 ₂ O ₃	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 ₂ O	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03
	Na ₂ 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 ₂ O	0.36	0.36	0.34	0.36	0.36	0.36	0.35	0.35	0.37	0.39	0.38	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
유리 점이 온도 [°C]	657	714	696	668	666	692	678	718	687	-	-	718	
열팽창 계수 [$\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$]	39	29	35	40	38	42	33	37	44	-	-	30	
실투 온도 [°C]	1027	<947	<946	<895	<893	<898	<893	<895	-	-	-	-	
거품의 상태	◎	○	◎	○	◎	◎	○	○	◎	-	-	×	
종합 평가	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	×	×	×	

[0122]

[0123] 실시예 13~21 및 비교예 4~6의 시료 유리는, 표 4에 나타내는 조성을 갖고 있었다. 표 4에 나타내는 바와 같이, 실시예 13~21의 시료 유리에 잔존하는 거품의 수는, 비교예 6과 비교해서 매우 적었다. 또한, 산화비소와 같은 환경 부하가 큰 청정제가 첨가되어 있지 않다. 또, 예를 들면, 실시예 13~20의 시료 유리의 실투 온도는 1027°C 이하이며, 특히 실시예 17~20의 시료 유리의 실투 온도는 900°C 미만이었다. 이와 같이, 실시예 13~20은 종합 평가가 ◎로 특히 뛰어났다.

[0124] 비교예 4 및 5는, 시료 유리의 제조 공정에 있어서, 유리 용액이 들어간 도가니를 노 밖으로 꺼내고, 일단 실온에서 방냉하는 도중에 실투가 발생하고, 균질한 유리체를 얻을 수 없었다.

[0125] 비교예 6의 시료 유리는, 상기한 대로, 잔존하는 거품이 매우 많고, 청정성이 특히 뒤떨어져 있었다.

[0126] (실시예 22~24와 비교예 7)

[0127] 실시예 22~24와 비교예 7에서는, 유리 조성물이, 소량의 As₂O₅나 Sb₂O₃를 함유해도 되는 것을 확인했다.

[0128] 실시예 1~12 및 비교예 1~3과 같은 원료를 이용하여, 표 5에 나타내는 배치를 각각 조합했다. 또한, As₂O₅의 원료로서는 오산화비소를, Sb₂O₃의 원료로서는 삼산화안티몬을 이용했다.

[0129] [표 5]

		실시예 22	실시예 23	실시예 24	비교예 7
온도 조건 [g/㎤]	산화규소	54.42	54.42	54.39	54.53
	무수 봉산	8.48	8.48	8.48	8.49
	산화알루미늄	16.29	16.29	16.28	16.32
	탄산마그네슘	2.30	2.30	2.30	2.31
	탄산칼슘	12.90	12.90	12.90	12.92
	탄산스트론튬	1.94	1.94	1.94	1.95
	탄산바륨	3.47	3.47	3.47	3.48
	염화리튬	0.081	0.081	0.081	-
	염화나트륨	0.024	0.024	0.024	-
	염화칼륨	0.050	0.050	0.050	-
	오산화비소	0.05	-	0.05	-
	삼산화안티몬	-	0.05	0.05	-

[0130]

[0131] (시료 유리의 제작 및 분석)

[0132] 시료 유리의 제작 및 얻어진 시료 유리의 조성의 정량 분석, 청정성의 평가, 열팽창 계수, 유리 전이점 및 실투온도의 측정은, 실시예 13~21 및 비교예 4~6과 같게 하여 행했다. 실시예 22~24의 시료 유리의 거품 상태는, 비교예 7과 비교함으로써 평가했다.

[0133] [표 6]

	실시예 22	실시예 23	실시예 24	비교예 7
온도 조건 [%]	SiO ₂	60.3	60.3	60.3
	B ₂ O ₃	8.0	8.0	8.0
	Al ₂ O ₃	18.0	18.0	18.0
	MgO	1.0	1.0	1.0
	CaO	8.0	8.0	8.0
	SrO	1.5	1.5	1.5
	BaO	3.0	3.0	3.0
	Li ₂ O	0.03	0.03	0.03
	Na ₂ O	0.07	0.07	0.07
	K ₂ O	0.04	0.04	0.04
	Cl	0.05	0.05	0.05
	As ₂ O ₅	0.05	-	0.05
	Sb ₂ O ₃	-	0.05	0.05
유리 전이 온도 [°C]	718	718	718	718
열팽창 계수 [X10 ⁻⁷ /°C]	37	37	37	37
실투 온도 [°C]	<895	<895	<895	<895
거품의 상태	◎	◎	◎	×

[0134]

[0135] 실시예 22~24 및 비교예 7의 시료 유리는, 표 6에 나타내는 조성을 갖고 있었다. 표 6에 나타내는 바와 같이, 실시예 22~24의 시료 유리에 잔존하는 거품의 수는, 비교예 7과 비교해서 매우 적었다.

[0136] 비교예 7의 시료 유리는, 상기한 대로, 잔존하는 거품이 매우 많고, 청정성이 특히 뒤떨어져 있었다.

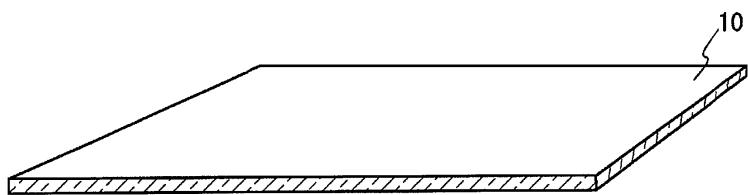
[0137] 이와 같이, 본 발명에 의하면, 산화비소 등을 이용하는 일 없이, 또는 산화비소 등의 사용량을 저감하면서, 거품 등의 결점이 매우 적은 유리 기판을, 용이하게 제조할 수 있다.

산업상 이용가능성

[0138] 본 발명은, 내약품성, 내열성, 작은 열팽창 계수가 요구되는 용도에 이용하도록 할 수 있는 유리 조성물을 제공한다.

도면

도면1



도면2

