

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97139757		C03B	5/6	(2006.01)
※申請日期：97年10月16日	※IPC分類：	C03B	5/225	(2006.01)
一、發明名稱：		C03C	3/091	(2006.01)
(中) 無鹼玻璃之製造方法		C03C	3/118	(2006.01)
(英)		C03C	4/00	(2006.01)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 旭硝子股份有限公司
 (英) ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED
 代表人：(中) 1. 石村 和彥
 (英) 1. ISHIMURA, KAZUHIKO
 地址：(中) 日本國東京都千代田區有樂町一丁目一二番一號
 (英) 12-1, Yurakucho 1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8405 Japan
 國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 7 人)

1. 姓名：(中) 黑木 有一
 (英) KUROKI, YUICHI
 國籍：(中) 日本
 (英) JAPAN

2. 姓名：(中) 山本 峰子
 (英) YAMAMOTO, MINEKO
 國籍：(中) 日本
 (英) JAPAN

3. 姓名：(中) 林 泰夫
 (英) HAYASHI, YASUO
 國籍：(中) 日本
 (英) JAPAN

4. 姓名：(中) 櫛谷 英樹
 (英) KUSHITANI, HIDEKI
 國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

5. 姓名：(中) 松本 修治
(英) MATSUMOTO, SYUJI
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

6. 姓名：(中) 前原 輝敬
(英) MAEHARA, TERUTAKA
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

7. 姓名：(中) 加瀬 準一郎
(英) KASE, JUNICHIRO
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2007/10/25 ; 2007-277802 有主張優先權

(英) JAPAN

5. 姓名：(中) 松本 修治
(英) MATSUMOTO, SYUJI
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

6. 姓名：(中) 前原 輝敬
(英) MAEHARA, TERUTAKA
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

7. 姓名：(中) 加瀬 準一郎
(英) KASE, JUNICHIRO
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2007/10/25 ; 2007-277802 有主張優先權

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於無鹼玻璃之製造方法。

【先前技術】

於液晶顯示基板用玻璃中，由於被要求實質上不含鹼金屬，則作為該玻璃，無鹼玻璃被使用著。又，對於液晶顯示基板用之無鹼玻璃，也被要求著高耐藥性、高耐久性、玻璃中之泡為少、高均質性、高平坦度。因此，為賦予無鹼玻璃耐藥品性、耐久性，使玻璃原料包含硼源，及為了減少無鹼玻璃中之泡，於製造無鹼玻璃時將包含於熔融玻璃中之泡進行脫泡（以下，記為澄清）。尚，作為硼源，使用便宜且容易取得之正硼酸。

作為澄清方法，周知有使用作為澄清劑之 SnO_2 ，藉由熔融玻璃之昇溫造成之 Sn 的價數變化，使其產生澄清氣體之方法（專利文獻 1）。

但，液晶顯示基板用之無鹼玻璃，與電漿顯示基板用玻璃、建築用玻璃、汽車用玻璃等之含有鹼玻璃相比，其熔融溫度高於 100°C 以上，為不易熔融之玻璃。因此，將玻璃原料在高溫下使其熔融時， SnO_2 將會被消耗，有由於熔融玻璃之昇溫而發生澄清氣體時，並無殘留足夠量之 SnO_2 之問題。

作為使用 SnO_2 的有效澄清方法，公知有將玻璃原料在高溫下熔融後，在低溫下保持將 SnO_2 重製，其後，使

其昇溫至比前述熔融溫度還高，而使澄清氣體產生之方法（專利文獻 2）。

該方法之場合，雖可期待有效的澄清，但步驟複雜，又因其能量損耗大，在低成本下難以安定製造少泡之無鹼玻璃。另一方面，若打算在低溫下將玻璃原料熔融，因作為玻璃原料主成分之矽砂不易熔融，有在熔融玻璃內發生未融二氧化矽之缺點，有時會無法取得均質之玻璃。

又，為了使矽砂容易熔融，使用粒徑為小之矽砂的場合時，則矽砂容易聚集。若矽砂聚集產生，無鹼玻璃之均質性、平坦度將會降低。

〔專利文獻 1〕特開 2004-075498 號公報

〔專利文獻 2〕國際公開第 2007/018910 號手冊

【發明內容】

〔發明所欲解決之課題〕

本發明提供一種可取得玻璃中之泡為少，且均質性、平坦度為高之無鹼玻璃之製造方法。

〔用以解決課題之手段〕

本發明之無鹼玻璃之製造方法，其係對含有矽砂及硼源之玻璃母材組成原料中添加了澄清劑之玻璃原料進行熔融而成型之無鹼玻璃之製造方法，其特徵為，作為上述矽砂，使用中徑為 $15\sim 60\mu\text{m}$ 且粒徑 $100\mu\text{m}$ 以上之粒子之比例為 2.5 體積%以下者，作為上述硼源，相對於 100 質量%

(以 B_2O_3 換算) 之硼源，使用含有 10~100 質量%之硼酸酐(以 B_2O_3 換算)者，作為上述澄清劑，至少使用 SnO_2 ，至少以下述之 2 步驟進行上述玻璃原料之熔融：

(a) 將上述玻璃原料以使熔融玻璃之黏度超過 $10^{2.4} \text{dPa} \cdot \text{s}$ 之溫度加熱，製成熔融玻璃之步驟；

(b) 上述步驟(a)後，將上述熔融玻璃以使熔融玻璃之黏度為 $10^{2.4} \text{dPa} \cdot \text{s}$ 以下且比上述步驟(a)中之溫度高 30°C 以上之溫度加熱，使熔融玻璃中之泡脫泡之步驟。

本發明之無鹼玻璃之製造方法中，在前述玻璃母材組成原料中，以含有鋁或鹼土類金屬之氫氧化物為佳。

本發明之無鹼玻璃之製造方法中，以氧化物為基準之質量百分比之表示下，將玻璃母材組成原料調製成如下述玻璃母材組成(1)之無鹼玻璃，相對於該玻璃母材組成材料添加錫以 SnO_2 換算之 0.01~2 質量%使成玻璃原料為佳。

SiO_2 : 50~66 質量%、 Al_2O_3 : 10.5~22 質量%、 B_2O_3 : 5~12 質量%、 MgO : 0~8 質量%、 CaO : 0~14.5 質量%、 SrO : 0~24 質量%、 BaO : 0~13.5 質量%、 $MgO+CaO+SrO+BaO$: 9~29.5 質量% . . . (1)。

本發明之無鹼玻璃之製造方法中，以相對於上述玻璃母材組成原料，更進一步，添加從以 Cl 換算之 3 質量%以下之氟化物，以 SO_3 換算之 3 質量%以下之硫酸鹽及以 F 換算之 3 質量%以下之氟化物所構成之群中選出一種以上之合計量為 0.01~5 質量%而作為玻璃原料為佳。

本發明之無鹼玻璃之製造方法中，以相對於上述玻璃母材組成原料，更進一步，添加以 NO_3 換算之 0.01~10 質量%之硝酸鹽及無鹼玻璃所構成之玻璃屑 15~300 質量%而作為玻璃原料為佳。

〔發明之效果〕

依據本發明之無鹼玻璃之製造方法，可取得玻璃中之泡為少，均質性、平坦度為高之無鹼玻璃。

【實施方式】

〔實施發明之最佳形態〕

<無鹼玻璃之製造方法>

無鹼玻璃的製造係藉由對含有矽砂及硼源之玻璃母材組成原料中添加了澄清劑之玻璃原料進行熔融而成型。無鹼玻璃係例如經由下述順序之步驟而製造。

(i) 將矽砂及硼源，或依據需要 Al_2O_3 、鹼土類金屬氧化物 (MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO) 及 / 或鋁或鹼土類金屬之氫氧化物以使成為目標之無鹼玻璃之玻璃母材組成之比例混合調製成玻璃母材組成原料，於該玻璃母材組成原料中添加澄清劑等使成為玻璃原料之步驟。

(ii) 將該玻璃原料及依據需要之玻璃屑從熔融窯之玻璃原料投入口連續投入熔融窯內，使其熔融而成為熔融玻璃之步驟。

(iii) 將該熔融玻璃藉由浮式法等之公知的成型法使

其成爲指定厚度的玻璃帶之成型步驟。

(iv) 使成型後之玻璃帶緩冷卻後、將其切斷爲指定之尺寸，而得到板狀之無鹼玻璃的步驟。

本發明其特徵爲，作爲前述矽砂，使用中徑爲 15~60 μm ，且粒徑 100 μm 以上之粒子的比例爲 2.5 體積%以下者，作爲前述硼源，使用硼源 100 質量% (以 B_2O_3 換算) 之中，含有 10~100 質量% (以 B_2O_3 換算) 之硼酸酐者，作爲前述澄清劑，至少使用 SnO_2 ，將前述步驟 (ii) 分爲至少下述 2 步驟進行。

(a) 將前述玻璃原料在熔融玻璃之黏度成爲超過 $10^{2.4}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 之溫度下加熱，使成爲熔融玻璃之步驟。

(b) 前述步驟 (a) 之後，將前述熔融玻璃，在熔融玻璃之黏度成爲 $10^{2.4}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 以下之溫度下且比前述步驟 (a) 中之溫度高 30 $^\circ\text{C}$ 以上之溫度下加熱，使熔融玻璃中之泡進行脫泡之步驟。

步驟 (i)：

(矽砂)

矽砂之中徑，即粉體之粒度分佈，比某粒徑大之粒子的體積頻度爲佔有全粉體之體積頻度的 50% 之粒子徑 (以下，記爲 D_{50})，爲 15~60 μm ，以 20~50 μm 爲佳，20~40 μm 爲較佳、20~30 μm 爲更佳。矽砂之 D_{50} 特別係以未滿 30 μm 爲佳，更進一步以 27 μm 以下爲佳。藉由使矽砂之 D_{50} 爲 15 μm 以上，因矽砂之聚集可被抑制，可得到泡

為更少，且均質性、平坦度為高之無鹼玻璃。

藉由使矽砂之 D_{50} 為 $60\mu\text{m}$ 以下，因矽砂可容易均勻地熔融，可得到泡為少，且均質性、平坦度為高之無鹼玻璃。

矽砂之粒度分佈中粒徑 $100\mu\text{m}$ 以上之粒子之比例為 2.5 體積%以下，以 0 體積%為更佳。藉由使粒徑 $100\mu\text{m}$ 以上之粒子的比例在 2.5 體積%以下，因矽砂可容易均勻地熔融，可得到泡為少，且均質性、平坦度為高之無鹼玻璃。

矽砂之粒度分佈可藉由雷射衍射·散射法測定。

(硼 源)

作為硼源之硼化合物，可舉出正硼酸 (H_3BO_3)、偏硼酸 (HBO_2)、四硼酸 ($\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$)、硼酸酐 (B_2O_3) 等。在通常之無鹼玻璃之製造中，以便宜且容易取得之觀點，使用著正硼酸。

但，使用含有正硼酸之玻璃原料之場合時，會有發生以下等問題的情況。

(1) 於正硼酸的存在下中，粒徑為小之矽砂容易聚集，對投入熔融窯之玻璃原料的投入量則容易變為不安定。因此，熔融窯內之熔融玻璃的溫度會變為不安定，又，熔融玻璃的循環·滯留時間變為不安定。其結果，玻璃原料的熔融變的不均勻，又，熔融玻璃的組成變的不均勻。

(2) 玻璃原料為含有鹼土類金屬化合物之場合時，

在溶解窯的玻璃原料投入口所熔融之正硼酸，與鹼土類金屬化合物聚集，而容易產生聚集物。因正硼酸及鹼土類金屬化合物因也係為促進矽砂之熔融之成分，若聚集物產生時，熔融窯內中玻璃原料的熔融會變的不均勻，又，熔融玻璃的組成也會變的不均勻。

若（1）或（2）之問題發生時，因熔融玻璃的均質性變差，則所成型之無鹼玻璃的均質性、平坦度降低。又，因循環・滯留時間變的不安定，泡藉由澄清劑從熔融窯內的熔融玻璃脫出前，熔融玻璃的一部份會從熔融窯流出。又，因玻璃原料的熔融為不均勻，相對於較慢熔融的矽砂，澄清劑的效果變的不足，泡無法充份地從熔融玻璃中脫出。

有關於（1）的問題，本發明者們發現，矽砂的聚集係因為玻璃原料中含有水分所引起，然後，為抑制矽砂的聚集，只要將玻璃原料所含的水分減少即可，亦即減少分子中含有多量水分子之正硼酸的量，增加硼酸酐之量即可。

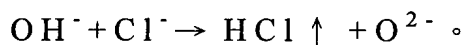
又，關於（2）的問題，本發明者們發現，在玻璃原料投入口被加熱後之正硼酸中失去一個水分子而成為偏硼酸，在 150℃ 以上被液化之偏硼酸則會與鹼土類金屬化合物聚集，接著，為抑制偏硼酸與鹼土類金屬化合物之聚集，使用含有身為從偏硼酸中更失去水分子之狀態之硼酸酐的硼源即可。

更進一步，藉由使用含有硼酸酐之硼源，也可期待有

以下之效果。

(i) 由於玻璃原料中之水分量被抑制，將玻璃原料熔融時之水的汽化熱則會減少。因此，在熔融窯中被消耗之能量因汽化熱減少而減少了汽化熱的部份，而可謀求省能源化，且提高生產性。

(ii) 因熔融玻璃中之水分 (β -OH) 減少，澄清劑中含有 Cl 之場合時，藉由下述反應成爲 HCl，而可抑制揮發。因此，可減低澄清劑之量，更減少含有 HCl 之排氣處理的負擔。



(iii) 從正硼酸中失去一個水分子而生成之偏硼酸，雖然容易揮發，因硼酸酐不容易揮發，可降低硼源之量，更減少含有偏硼酸之排氣處理的負擔。

因此，於本發明中，作為硼源，使用硼源 100 質量% (以 B_2O_3 換算) 之中，含有 10~100 質量% (以 B_2O_3 換算) 之硼酸酐者。藉由控制硼酸酐在 10 質量%以上，可得到抑制玻璃原料之聚集，減少泡的效果，均質性、平坦度提高之效果。硼酸酐以 20~100 質量%為較佳，50~100 質量%為更佳，100 質量%為特佳。

作為硼酸酐以外之硼化合物，從便宜及容易取得之觀點看來，以正硼酸為理想。

(其他原料)

作為其他原料，可舉出 Al_2O_3 、鹼土類金屬氧化物 (

MgO、CaO、SrO、BaO)、Al(OH)₃、鹼土類金屬氫氧化物(Mg(OH)₂、Ca(OH)₂、Ba(OH)₂、Sr(OH)₂)。

本發明中，使玻璃母材組成原料中含有鋁或鹼土類金屬的氫氧化物一事，在將玻璃原料熔融之步驟(步驟(a))中促進初期熔融，可在更低溫下得到熔融玻璃之面為理想。又，於本發明中，亦可使玻璃母材組成原料中含有鋁及鹼土類金屬所構成之氫氧化物。

又，如上述，為了減少熔融玻璃中之水分量，若將玻璃原料中之硼源的一部份或全部使用硼酸酐，熔融玻璃中之水分量會過份降低，於減壓脫泡步驟中泡則會變小，泡的浮出速度降低，無鹼玻璃的均質性及平坦度有惡化之可能性。此種場合，為補給熔融玻璃中之水分量，以添加鋁或鹼土類金屬之氫氧化物為佳。

作為氫氧化物，以使用Al(OH)₃一事，在初期熔融被促進之面為理想。又，作為鹼土類金屬之氫氧化物，以使用Mg(OH)₂或Ca(OH)₂之至少一方為佳、特別係使用Mg(OH)₂為佳。

在玻璃母材組成原料中使其含有鹼土類金屬之氫氧化物時之含有量，在鹼土類金屬源100莫耳%(以MO換算，唯M為鹼土類金屬元素)之中，以15~100莫耳%以(MO換算)之範圍為佳。藉由氫氧化物之添加量為15莫耳%以上，於步驟(a)中，可減低矽砂中所含之SiO₂成分的未溶解量。因此，於玻璃熔液中泡發生時，可防止未熔

解之 SiO_2 被此泡捲入而在玻璃熔液之表層附近聚集。然後其結果，玻璃熔液之表層與表層以外的部份之間， SiO_2 的組成比產生差異，可防止玻璃的均質性及平坦性降低。

又，因隨著鹼土類金屬源中之氫氧化物的莫耳比增加，則玻璃原料熔解時之 SiO_2 成分的未熔解量降低，所以氫氧化物的莫耳比越高越好。

又，與上述鹼土類金屬氫氧化物的場合時相同之理由，使玻璃母材組成原料中含有 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 時之含有量，鋁源 100 莫耳%（以 Al_2O_3 換算）之中，以 15~100 莫耳%（以 Al_2O_3 換算）之範圍為佳。

又，因隨著鋁源中之氫氧化物的莫耳比增加，則玻璃原料熔解時之 SiO_2 成分的未融解量降低，所以氫氧化物之莫耳比越高越好。

（玻璃母材組成原料）

玻璃母材組成原料係為將前述各原料予以混合之粉末狀的混合物。

玻璃母材組成原料為調製成爲具有作為目標之玻璃母材組成之無鹼玻璃。

玻璃母材組成原料之組成，以成爲後述之玻璃母材組成（1）之無鹼玻璃之組成爲佳，以成爲後述之玻璃母材組成（2）或玻璃母材組成（3）之無鹼玻璃之組成爲特佳。

(澄清劑)

澄清劑係為改善澄清性之成分，添加於玻璃母材組成原料中。

本發明中，作為澄清劑，至少使用 SnO_2 。

Sn 氧化物，在 1400°C 以上之高溫下價數從 SnO_2 (Sn^{4+}) 變化為 SnO (Sn^{2+})。伴隨著該價數的變化，釋放出澄清氣體 (氧氣)。接著一定比例以上之 SnO_2 價數變化為 SnO ，因充份的澄清氣體被放出，有效果的澄清則成為可能。

錫的添加量，相對於玻璃母材組成原料在 SnO_2 換算下以 $0.01 \sim 2$ 質量%為佳，以 $0.1 \sim 0.7$ 質量%為更佳。藉由使錫的添加量在 0.01 質量%以上，可充份地進行澄清。藉由使錫的添加量在 2 質量%以下，可抑制未熔錫等缺點產生。

作為其他澄清劑，相對於玻璃母材組成原料，更進一步，亦可添加選自由在 Cl 換算下 3 質量%以下之氯化物、以 SO_3 換算下 3 質量%以下之硫酸鹽及以 F 換算下 3 質量%以下之氟化物所成群之 1 種以上，合計量為 $0.01 \sim 5$ 質量%。尚，因玻璃屑之處理需要多數的人力，除了不可避免的混入物外以不含有 PbO 、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 等之雜質為佳。

(玻璃屑)

玻璃屑係為，於無鹼玻璃之製造過程中所排出之玻璃

碎屑。

作為玻璃屑，以含有與作為目標之無鹼玻璃的玻璃母材組成相同之組成者為佳。

玻璃屑之添加量，相對於玻璃母材組成原料，以 15～300 質量%為佳。藉由使玻璃屑之添加量為 15 質量%以上，可確保初期熔融性。藉由使玻璃屑之添加量為 300 質量%以下，可發揮 SnO_2 所產生之澄清效果。

（其他添加劑）

使用玻璃屑之場合時，以同時加入硝酸鹽為佳。

於玻璃屑中，作為澄清劑所用之 Sn 氧化物係以 SnO (Sn^{2+}) 之狀態下所存在之比例為多，產生澄清氣體之能力降低。因此，於玻璃屑的再熔融時藉由添加硝酸鹽，因藉由硝酸鹽使 SnO (Sn^{2+}) 氧化為 SnO_2 (Sn^{4+})，可不用再度添加 SnO_2 於玻璃屑中，而進行有效的澄清。

硝酸鹽之添加量，相對於玻璃母材組成原料， NO_3 換算下以 0.01～10 質量%為佳。藉由使硝酸鹽之添加量為 0.01 質量%以上，可有效率地使玻璃屑中之 SnO 氧化成為 SnO_2 。就算使硝酸鹽之添加量為超過 10 質量%，對 SnO_2 之氧化已為飽和，效果為小。

步驟 (ii)：

（步驟 (a)）

步驟 (a) 係初期熔融步驟，係為將玻璃原料熔融使

其均勻地玻璃化之步驟。

步驟 (a) 中之溫度係為使熔融玻璃之黏度為超過 $10^{2.4}$ dPa · s 之溫度，以熔融玻璃之黏度成為 $10^{2.5}$ dPa · s 以上之溫度為佳，熔融玻璃之黏度為 $10^{2.6} \sim 10^{2.9}$ dPa · s 之溫度為更佳。若使熔融玻璃之黏度超過 $10^{2.9}$ dPa · s，初期熔融會變成難以均質。因此，以成為 $10^{2.9}$ dPa · s 以下之溫度為佳。又，步驟 (a) 中溫度係以 1400°C 以上為佳。

藉由使步驟 (a) 中溫度成為使熔融玻璃之黏度超過 $10^{2.4}$ dPa · s 之溫度，可一邊抑制 SnO_2 的消耗，一邊進行玻璃化。因此，後段之步驟 (b) 中可有效地進行澄清，可減少玻璃中之泡。

如此一般本發明中，因作為澄清劑至少使用 SnO_2 ，有將玻璃原料在比較的低溫下，即使熔融玻璃之黏度為超過 $10^{2.4}$ dPa · s 之溫度下加熱使成為熔融玻璃之必要。

但，作為硼源若僅使用正硼酸，該溫度下因矽砂容易聚集，則熔融玻璃內容易產生未熔之二氧化矽。

另一方面，於本發明中，玻璃母材組成原料因含有硼酸酐作為硼源，就算在該溫度下玻璃原料可均勻熔融，未融二氧化矽之產生也被抑制。

步驟 (a) 之時間以 $100 \sim 900$ 分為佳，以 $150 \sim 500$ 分為更佳。

(步驟 (b))

步驟 (b) 係澄清步驟，將熔融玻璃在比較高的溫度，即使熔融玻璃之黏度為 $10^{2.4} \text{dPa} \cdot \text{s}$ 以下之溫度下，且比前述步驟 (a) 中溫度高 30°C 以上之溫度下加熱，藉由 Sn 之價數變化使澄清氣體產生，將熔融玻璃中之泡進行脫泡之步驟。

步驟 (b) 中之溫度，係為使熔融玻璃之黏度為 $10^{2.4} \text{dPa} \cdot \text{s}$ 以下之溫度，以使熔融玻璃之黏度為 $10^{2.3} \text{dPa} \cdot \text{s}$ 以下之溫度為佳，以使熔融玻璃之黏度為 $10^{1.8} \sim 10^{2.2} \text{dPa} \cdot \text{s}$ 之溫度為更佳。若使熔融玻璃之黏度為未滿 $10^{1.8} \text{dPa} \cdot \text{s}$ ，則爐材變的容易受到侵蝕，變的容易產生缺陷。因此，以 $10^{1.8} \text{dPa} \cdot \text{s}$ 以上之溫度為佳。

又，步驟 (b) 中之溫度，係為比前述步驟 (a) 中溫度高 30°C 以上之溫度，以比前述步驟 (a) 中之溫度高 50°C 以上之溫度為佳，以比前述步驟 (a) 中溫度高 70°C 以上之溫度為更佳。又，步驟 (b) 中溫度以 1700°C 以下為佳。

藉由將步驟 (b) 中之溫度成為使熔融玻璃之黏度為 $10^{2.4} \text{dPa} \cdot \text{s}$ 以下之溫度，且比前述步驟 (a) 中之溫度高 30°C 以上之溫度，則澄清氣體可效率地產生，可有效率地進行澄清，可減少玻璃中之泡。

步驟 (b) 之時間，以 $60 \sim 800$ 分為佳， $120 \sim 300$ 分為更佳。

熔融玻璃之黏度係使用高溫回轉黏度計進行測定。

步驟 (iii) 、 步驟 (iv) :

步驟 (iii) 及 步驟 (iv) 中、與公知之無鹼玻璃之製造方法同樣地進行成形、緩冷卻及切斷。

< 無鹼玻璃 >

使用本發明之製造方法所得之無鹼玻璃，其玻璃母材組成中含有源自矽砂之 SiO_2 、及源自硼源之 B_2O_3 。無鹼玻璃係為，實質上不含有 Na_2O 、 K_2O 等之鹼金屬氧化物者。在此，實質上不含有鹼金屬氧化物係指、除了從原料等混入不可避免之雜質外，不含有鹼金屬氧化物。即，意指不蓄意使其含有鹼金屬氧化物者。

以下，進行說明關於無鹼玻璃之理想的玻璃母材組成。

玻璃母材組成 (1) :

無鹼玻璃，具有作為液晶顯示基板用玻璃之特性（熱膨脹係數 $25 \times 10^{-7} \sim 60 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ ）、耐藥品性、耐久性等）、從適合成型為板玻璃之觀點來看，以氧化物為基準之質量百分比表示下，以下述玻璃母材組成 (1) 之無鹼玻璃為佳。

SiO_2 : 50 ~ 66 質量 %、 Al_2O_3 : 10.5 ~ 22 質量 %、 B_2O_3 : 5 ~ 12 質量 %、 MgO : 0 ~ 8 質量 %、 CaO : 0 ~ 14.5 質量 %、 SrO : 0 ~ 24 質量 %、 BaO : 0 ~ 13.5 質量 %、 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$: 9 ~ 29.5 質量 % . . . (1) 。

玻璃母材組成（2）：

無鹼玻璃，其應變點為 640°C 以上，熱膨脹係數、密度為小，可抑制蝕刻所使用之緩衝級氫氟酸（BHF）所造成之白濁，對鹽酸等之藥品之耐久性也為優良，熔融・成型為容易，從適合浮式法成型之觀點來看，以氧化物為基準之質量百分比表示下、以下述玻璃母材組成（2）之無鹼玻璃為更佳。

SiO_2 ：58～66 質量%、 Al_2O_3 ：15～22 質量%、 B_2O_3 ：5～12 質量%、 MgO ：0～8 質量%、 CaO ：0～9 質量%、 SrO ：3～12.5 質量%、 BaO ：0～2 質量%、 $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$ ：9～18 質量% . . . （2）。

說明關於本組成系之各組成。

藉由使 SiO_2 為 58 質量%以上，無鹼玻璃的應變點上升，耐藥品性變的良好，熱膨脹係數降低。藉由使 SiO_2 為 66 質量%以下，玻璃之熔融性變的良好，失透特性變的良好。

Al_2O_3 為抑制無鹼玻璃之分相，降地熱膨脹係數，提高應變點。

藉由使 Al_2O_3 為 15 質量%以上，可以發現上述效果。藉由使 Al_2O_3 為 22 質量%以下，玻璃之熔融性則變的良好。

B_2O_3 為抑制由 BHF 造成之無鹼玻璃之白濁，並不提高高溫下之黏性，降低無鹼玻璃之熱膨脹係數及密度。

藉由使 B_2O_3 為 5 質量%以上，無鹼玻璃之耐 BHF 性變的良好。藉由使 B_2O_3 為 12 質量%以下，無鹼玻璃之耐酸性變的良好，應變點也同時上升。

MgO 為抑制無鹼玻璃之熱膨脹係數、密度之上昇，使玻璃原料之熔融性提升。

藉由使 MgO 為 8 質量%以下，可抑制由 BHF 造成為之白濁，抑制無鹼玻璃之分相。

CaO 為提升玻璃原料之熔融性。

藉由使 CaO 為 9 質量%以下，無鹼玻璃之熱膨脹係數降低，失透特性變的良好。

SrO 為抑制無鹼玻璃之分相，抑制由 BHF 造成之無鹼玻璃之白濁。

藉由使 SrO 為 3 質量%以上，可發現上述效果。藉由使 SrO 為 12.5 質量%以下，無鹼玻璃之熱膨脹係數降低。

BaO 為抑制無鹼玻璃之分相，提升熔融性，且提升失透特性。

藉由使 BaO 為 2 質量%以下，降低無鹼玻璃之密度，降低熱膨脹係數。但，若考慮對環境的負擔，以實質上不含有為佳。

藉由使 $MgO+CaO+SrO+BaO$ 為 9 質量%以上，玻璃之熔融性變的良好。藉由使 $MgO+CaO+SrO+BaO$ 為 18 質量%以下，則無鹼玻璃之密度降低。

玻璃母材組成 (3) :

無鹼玻璃，從作為液晶顯示基板用玻璃其之特性優良，耐還原性、均質性、抑制泡為優、適合經浮式法所成型之觀點來看，以氧化物基準之質量百分比表示下，以下述玻璃母材組成（3）之無鹼玻璃為特佳。

SiO_2 ：50～61.5 質量%、 Al_2O_3 ：10.5～18 質量%、 B_2O_3 ：7～10 質量%、 MgO ：2～5 質量%、 CaO ：0～14.5 質量%、 SrO ：0～24 質量%、 BaO ：0～13.5 質量%、 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ ：16～29.5 質量% . . . （3）。

說明關於本組成系之各組成。

藉由使 SiO_2 為 50 質量%以上，則無鹼玻璃之耐酸性變的良好、密度下降、應變點上升、熱膨脹係數下降、楊氏模數上升。藉由使 SiO_2 為 61.5 質量%以下，則無鹼玻璃之失透特性變的良好。

Al_2O_3 為抑制無鹼玻璃之分相，提升應變點，提升楊氏模數。

藉由使 Al_2O_3 為 10.5 質量%以上，則可發現上述效果。藉由使 Al_2O_3 為 18 質量%以下，無鹼玻璃之失透特性、耐酸性及耐 BHF 性變的良好。

B_2O_3 為降低無鹼玻璃之密度，提升耐 BHF 性，提升熔融性，失透特性變的良好，使熱膨脹係數下降。

藉由使 B_2O_3 為 7 質量%以上，可發現上述效果。藉由使 B_2O_3 為 10 質量%以下，無鹼玻璃之應變點上升，楊氏模數上升，耐酸性變的良好。

MgO 為使無鹼玻璃之密度降低，且不提高熱膨脹係數

，使應變點不過大地降低，且使熔融性提升。

藉由使 MgO 為 2 質量%以上，可發現上述效果。藉由使 MgO 為 5 質量%以下，則無鹼玻璃之分相被抑制，失透特性、耐酸性及耐 BHF 性變的良好。

CaO 為並不使無鹼玻璃之密度提高，不使熱膨脹係數提高，不使應變點過大地降低，提升熔融性。

藉由使 CaO 為 14.5 質量%以下，無鹼玻璃之失透特性變的良好，熱膨脹係數降低，密度降低，耐酸性及耐鹼性變的良好。

SrO 為不使無鹼玻璃之密度提高，不使熱膨脹係數提高，不使應變點過大地降低，提升熔融性。

藉由使 SrO 為 24 質量%以下，無鹼玻璃之失透特性變的良好，熱膨脹係數降低，密度降低，耐酸性及耐鹼性變的良好。

BaO 為抑制無鹼玻璃之分相，使失透特性提升，使耐藥品性提升。

藉由使 BaO 為 13.5 質量%以下，無鹼玻璃之密度降低，熱膨脹係數降低，楊氏模數提升，熔融性變的良好，耐 BHF 性變的良好。

但，若考慮對環境的負擔，以實質上不含有為佳。

藉由使 $MgO+CaO+SrO+BaO$ 為 16 質量%以上，玻璃之熔融性變的良好。藉由使 $MgO+CaO+SrO+BaO$ 為 29.5 質量%以下，無鹼玻璃之密度、熱膨脹係數下降。

藉由以上所說明之本發明之無鹼玻璃之製造方法，作

爲前述矽砂， D_{50} 爲 $15 \sim 60 \mu\text{m}$ ，且使用粒徑 $100 \mu\text{m}$ 以上之粒子的比例爲 2.5 體積%以下者，作爲硼源，使用硼源 100 質量%（以 B_2O_3 換算）之中，含有硼酸酐 10~100 質量%（以 B_2O_3 換算）者，作爲澄清劑，至少使用 SnO_2 ，因玻璃原料之熔融係以至少上述之步驟（a）、步驟（b）之 2 步驟進行，可得到玻璃中之泡爲少，均質性、平坦度爲高之無鹼玻璃。

〔實施例〕

以下舉出實施例來具體說明本發明，但當然地本發明並不應受此些實施例所限定而被解釋。

例 1、2 爲表示低溫熔融性之實驗例、例 3~5、7、8 爲實施例、例 6 爲比較例。

〔例 1〕

以氧化物基準之質量百分比表示下，使成爲具有 SiO_2 ：60 質量%、 Al_2O_3 ：17 質量%、 B_2O_3 ：8 質量%、 MgO ：3 質量%、 CaO ：4 質量%、 SrO ：8 質量%之玻璃母材組成之無鹼玻璃，矽砂 1（ D_{50} ： $27 \mu\text{m}$ 、粒徑 $100 \mu\text{m}$ 以上之粒子之比例：0 體積%、 D_{99} （粒度分佈中之體積頻度佔有 99%之粒子徑）： $69 \mu\text{m}$ 。）作爲硼源以硼酸酐（100 質量%），作爲鋁源以 Al_2O_3 ，及調製其他之原料使成玻璃母材組成原料，更進一步作爲澄清劑，相對於該玻璃母材組成原料，添加 0.5 質量%之 SnO_2 、0.5 質量%之 SrCl_4 及

0.3 質量%之 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，使成爲玻璃原料。

將玻璃化後之質量成爲 250g 之量之玻璃原料放入高 90mm、外徑 70mm 之有底圓筒形之鉑銻製坩鍋。將該坩鍋放入加熱爐，一邊從加熱爐的側面吹入露點爲 60℃ 之空氣，在 1525℃（熔融玻璃之黏度成爲 $10^{2.6} \text{dPa} \cdot \text{s}$ 之溫度）下加熱 30 分後，藉由攪拌器強制的在坩鍋內攪拌 30 分鐘，使玻璃原料熔融後。其後，停止攪拌，靜置 60 分鐘，坩鍋內之熔融玻璃流出至碳板上，在緩冷卻爐中冷卻。冷卻後，將樣品從緩冷卻爐中取出，從樣品的邊緣一邊以光照射，藉由實體顯微鏡，一邊計數未熔二氧化矽之數目。結果如表 1 所示。

又，使玻璃原料之熔融溫度成爲 1550℃（熔融玻璃之黏度成爲 $10^{2.5} \text{dPa} \cdot \text{s}$ 之溫度）實施了相同之評價。結果如表 1 所示。

〔例 2〕

除了將矽砂 1 取代爲使用矽砂 2（ D_{50} ：39 μm 、粒徑 100 μm 以上之粒子之比例：4.2 體積%、 D_{99} ：153 μm ）、作爲硼源使用了正硼酸（100 質量%）以外，與例 1 進行了相同的評價。結果如表 1 所示。

〔表 1〕

熔融溫度 (°C)	熔融玻璃 之黏度 (dPa·s)	未融二氧化矽量 (個/kg)	
		例 1	例 2
		矽砂 1+硼酸酐	矽砂 2+正硼酸
1525	$10^{2.5}$	757	1230
1550	$10^{2.5}$	188	1021

將本發明之構成 (D_{50} : 15~60 μm 、粒徑 100 μm 以上之粒子之比例: 2.5 體積%以下) 之矽砂 1 與硼酸酐之組合, 與本發明之構成相異之矽砂 2 與正硼酸之組合相比較後, 得知未融二氧化矽之量為少, 且在更低溫下可進行初期溶解。又, 由於未融二氧化矽之量為少, 均質性為高之玻璃。又, 可得到將板玻璃成型時其平坦度為高之玻璃。

〔例 3〕

與例 1 相同之玻璃母材組成原料, 更進一步作為澄清劑, 相對於該玻璃母材組成原料, 添加 0.5 質量%的 SnO_2 , 使成玻璃原料。

步驟 (a) :

將該玻璃原料之半量 (以玻璃換算相當於 125g) 放入 300cc 之鉑坩鍋, 在 1500°C (熔融玻璃之黏度成為 $10^{2.7}$ dPa·s 之溫度) 之電爐中靜置 30 分鐘。暫且從電爐中取出鉑坩鍋, 追加剩下的另一半量 (以玻璃換算相當於 125g), 再次靜置於 1500°C (熔融玻璃之黏度成為 $10^{2.7}$ dPa·s 之溫度) 之電爐中 30 分鐘使玻璃原料熔融。

步驟 (b) :

其後，迅速轉移至 1590°C （熔融玻璃之黏度成爲 $10^{2.3}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 之溫度）之電爐，靜置 30 分鐘。其後，轉移至 730°C 之電爐，花費 2 小時使玻璃緩冷卻至 610°C ，更進一步，約花費 10 小時使玻璃緩冷卻至室溫。然後，將坩鍋之上方中央的玻璃以取心鑽貫穿直徑 38mm 、高 35mm 之圓柱狀玻璃，如圖 1 所示，將包含該圓柱狀玻璃 10 之中心軸 12 厚爲 $2\sim 5\text{mm}$ 之玻璃板 14 切出。將切出面之兩面予以光學研磨加工（鏡面研磨表面處理），製作出評價用樣品。對關於相當於由坩鍋之玻璃上面 $1\sim 10\text{mm}$ 之間之部位，將光學研磨加工面以實體顯微鏡觀察，計測玻璃板中之直徑 $50\mu\text{m}$ 以上之泡數，將其值除以玻璃板之體積，作爲殘留泡數。結果如表 2 所示。

〔例 4〕

除了將步驟 (a) 之溫度變更爲 1550°C （熔融玻璃之黏度成爲 $10^{2.5}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 溫度）以外，與例 3 進行了相同的評價。結果如表 2 所示。

〔例 5〕

以氧化物基準之質量百分比表示下，使成爲具有 SiO_2 : 60 質量%、 Al_2O_3 : 17 質量%、 B_2O_3 : 8 質量%、 MgO : 5 質量%、 CaO : 6 質量%、 SrO : 4 質量%之玻璃母材組成

之無鹼玻璃，矽砂 1，作為硼源以硼酸酐（100 質量%），作為鋁源以 Al_2O_3 、及調製其他之原料成為玻璃母材組成原料，更進一步，作為澄清劑，相對於該玻璃母材組成原料，添加 0.5 質量%之 SnO_2 ，使成玻璃原料。

步驟（a）：

將該玻璃原料之半量（以玻璃換算相當於 125g）放入 300cc 之鉑坩鍋，在 1500°C （熔融玻璃之黏度成為 $10^{2.5}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 之溫度）之電爐中靜置 30 分鐘。暫且從電爐中取出鉑坩鍋，追加剩下的另一半量（以玻璃換算相當於 125g），再次靜置於 1500°C （熔融玻璃之黏度成為 $10^{2.5}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 之溫度）之電爐中 30 分鐘使玻璃原料熔融。

步驟（b）：

其後，迅速轉移至 1590°C （熔融玻璃之黏度成為 $10^{2.1}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 之溫度）之電爐，靜置 30 分鐘。其後，轉移至 730°C 之電爐，花費 2 小時使玻璃緩冷卻至 610°C ，更進一步約花費 10 小時使玻璃緩冷卻至室溫。然後，與例 3 同樣地進行製作了評價用樣品，求得殘留泡數。結果如表 2 所示。

〔例 6〕

準備了與例 2 相同的玻璃原料。

步驟 (a) :

將該玻璃原料之半量 (以玻璃換算相當於 125g) 放入 300cc 之鉑坩鍋、在 1590 °C (熔融玻璃之黏度成爲 $10^{2.3}$ dPa · s 之溫度) 之電爐中靜置 30 分鐘。暫且從電爐將鉑坩鍋取出，追加剩下的另一半量 (以玻璃換算相當於 125g) ，再次靜置於 1590 °C (熔融玻璃之黏度成爲 $10^{2.3}$ dPa · s 之溫度) 之電爐中 30 分鐘後溶解。

步驟 (b) :

其後，迅速轉移至 1590 °C (熔融玻璃之黏度成爲 $10^{2.3}$ dPa · s 之溫度) 之電爐，靜置 30 分鐘。其後，轉移至 730 °C 之電爐，花費 2 小時使玻璃緩冷卻至 610 °C、更進一步約花費 10 小時使玻璃緩冷卻至室溫。然後，與例 3 同樣地進行製作了評價用樣品，求得殘留泡數。結果如表 2 所示。

[表 2]

	步驟(a)		步驟(b)			溫度差 (b)-(a) (°C)	殘留泡數 (個/cm ³)
	溫度 (°C)	黏度 (dPa · s)	溫度 (°C)	黏度 (dPa · s)	時間 (分)		
例 3	1500	$10^{2.7}$	1590	$10^{2.3}$	30	90	60
例 4	1550	$10^{2.5}$	1590	$10^{2.3}$	30	40	215
例 5	1500	$10^{2.5}$	1590	$10^{2.1}$	15	90	160
例 6	1590	$10^{2.3}$	1590	$10^{2.3}$	30	0	1235

[例 7]

除了作為鋁源使用了 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 以外，與例 1 同樣地進行，使成玻璃母材組成原料，更進一步作為澄清劑，相對於該玻璃母材組成原料，添加 0.5 質量%之 SnO_2 、0.5 質量%之 SrCl_4 、0.3 質量%之 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及 0.1 質量%之 CaF_2 ，作為玻璃原料。

除了使用了以上述所得之玻璃原料以外，與例 3 同樣地進行，作成評價用樣品，求得殘留泡數。結果如表 3 所示。

[例 8]

除了將步驟 (a) 之溫度變更為 1450°C (熔融玻璃之黏度成為 $10^{2.8} \text{dPa} \cdot \text{s}$ 之溫度) 以外，與例 7 進行了相同之評價。結果如表 3 所示。

[表 3]

	步驟(a)		步驟(b)			溫度差 (b)-(a) ($^\circ\text{C}$)	殘留泡數 (個/ cm^3)
	溫度 ($^\circ\text{C}$)	黏度 ($\text{dPa} \cdot \text{s}$)	溫度 ($^\circ\text{C}$)	黏度 ($\text{dPa} \cdot \text{s}$)	時間 (分)		
例 7	1500	$10^{2.7}$	1590	$10^{2.3}$	30	90	50
例 8	1475	$10^{2.8}$	1590	$10^{2.3}$	30	115	45

將於步驟 (a) 中將玻璃原料在熔融玻璃之黏度成為超過 $10^{2.4} \text{dPa} \cdot \text{s}$ 之溫度下加熱，於步驟 (b) 中將熔融玻璃在熔融玻璃之黏度成為 $10^{2.4} \text{dPa} \cdot \text{s}$ 以下之溫度下，且比前述步驟 (a) 中溫度高 30°C 以上之溫度下加熱過後之例 3~5，與於步驟 (a) 中也將玻璃原料在熔融玻璃之黏

度成爲 $10^{2.4} \text{dPa} \cdot \text{s}$ 以下之溫度下加熱，步驟 (a) 與步驟 (b) 之熔融玻璃的黏度無差別之例 6 相比較，得知殘留泡數爲少，澄清效果爲大一事。

更進一步，玻璃母材組成原料中含有 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 之例 7 及 8 中得知，特別係例 8，步驟 (a) 中將玻璃原料在低溫下溶解，就算熔融玻璃之黏度變高，也可得到良好之熔融特性，例 7、8 中殘留泡數爲少，且澄清效果爲大一事。

〔產業上之可利用性〕

藉由本發明之製造方法所得到之無鹼玻璃，其玻璃中之泡爲少，均質性、平坦度爲高。又，因含有 B_2O_3 其耐藥品性及耐久性也極優。該無鹼玻璃，作爲液晶顯示基板用玻璃等極爲有用。

尙，本說明書之全內容，係引用自於 2007 年 10 月 25 日申請專利之日本專利申請 2007-277802 號的說明書、專利申請範圍、圖式及摘要之全內容，以作爲本發明的說明書揭示，本發明說明書係爲引用其者。

【圖式簡單說明】

〔圖 1〕爲表示從圓柱狀玻璃中切出樣品用之玻璃板部份之圖。

【主要元件符號說明】

10 : 玻 璃

12 : 中 心 軸

14 : 玻 璃 板



五、中文發明摘要

發明之名稱：無鹼玻璃之製造方法

本發明係提供一種可得到玻璃中之泡為少，均質性、平坦度為高之無鹼玻璃之製造方法。

對含有矽砂及硼源之玻璃母材組成原料中添加了澄清劑之玻璃原料進行熔融而成形之無鹼玻璃之製造方法中，作為矽砂其 D_{50} 為 $15 \sim 60 \mu\text{m}$ ，粒徑 $100 \mu\text{m}$ 以上之粒子的比例為 2.5 體積%以下者，作為硼源使用硼源 100 質量%之中含有 10~100 質量%硼酸酐者，做為澄清劑使用 SnO_2 ，玻璃原料之熔融則以步驟 (a)、(b) 進行。將 (a) 玻璃原料在熔融玻璃之黏度成為超過 $10^{2.4} \text{dPa} \cdot \text{s}$ 之溫度下加熱，使成為熔融玻璃之步驟。將 (b) 熔融玻璃在黏度成為 $10^{2.4} \text{dPa} \cdot \text{s}$ 以下之溫度下，比步驟 (a) 之溫度高 30°C 以上之溫度下加熱，將熔融玻璃中之泡進行脫泡之步驟。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

十、申請專利範圍

1. 一種無鹼玻璃之製造方法，其係對含有矽砂及硼源之玻璃母材組成原料中添加了澄清劑之玻璃原料進行熔融而成形之無鹼玻璃之製造方法，其特徵為，

作為上述矽砂，使用中徑為 $15\sim 60\mu\text{m}$ 且粒徑 $100\mu\text{m}$ 以上之粒子之比例為 2.5 體積%以下之矽砂，

作為上述硼源，相對於 100 質量%（以 B_2O_3 換算）之硼源，使用含有 10~100 質量%之硼酸酐（以 B_2O_3 換算）者，

作為上述澄清劑，至少使用 SnO_2 ，

至少以下述之 2 步驟進行上述玻璃原料之熔融：

(a) 將上述玻璃原料以使熔融玻璃之黏度超過 $10^{2.4}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 之溫度加熱，製成熔融玻璃之步驟；

(b) 上述步驟 (a) 後，將上述熔融玻璃以使熔融玻璃之黏度為 $10^{2.4}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 以下且比上述步驟 (a) 中之溫度高 30°C 以上之溫度加熱，使熔融玻璃中之泡脫泡之步驟。

2. 如申請專利範圍第 1 項記載之無鹼玻璃之製造方法，其中上述玻璃母材組成原料中，含有鋁或鹼土類金類之氫氧化物。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項中任一項記載之無鹼玻璃之製造方法，其中以氧化物為基準之質量百分比之表示下，將玻璃母材組成原料調製成如下述玻璃母材組成 (1) 之無鹼玻璃，相對於該玻璃母材組成材料添加錫以 SnO_2 換算 0.01~2 質量%使成玻璃原料，

SiO₂ : 50~66 質量%、Al₂O₃ : 10.5~22 質量%、B₂O₃ : 5~12 質量%、MgO : 0~8 質量%、CaO : 0~14.5 質量%、SrO : 0~24 質量%、BaO : 0~13.5 質量%、MgO+CaO+SrO+BaO : 9~29.5 質量% . . . (1) 。

4. 如申請專利範圍第 1~3 項中任一項記載之無鹼玻璃之製造方法，其中以氧化物為基準之質量百分比之表示下，將玻璃母材組成原料調製成如下述玻璃母材組成 (2) 之無鹼玻璃，相對於該玻璃母材組成材料添加錫以 SnO₂ 換算 0.01~2 質量%使成玻璃原料，

SiO₂ : 58~66 質量%、Al₂O₃ : 15~22 質量%、B₂O₃ : 5~12 質量%、MgO : 0~8 質量%、CaO : 0~9 質量%、SrO : 3~12.5 質量%、BaO : 0~2 質量%、MgO+CaO+SrO+BaO : 9~18 質量% . . . (2) 。

5. 如申請專利範圍第 1~4 項中任一項記載之無鹼玻璃之製造方法，其中以氧化物為基準之質量百分比之表示下，將玻璃母材組成原料調製成如下述玻璃母材組成 (3) 之無鹼玻璃，相對於該玻璃母材組成材料添加錫以 SnO₂ 換算 0.01~2 質量%使成玻璃原料，

SiO₂ : 50~61.5 質量%、Al₂O₃ : 10.5~18 質量%、B₂O₃ : 7~10 質量%、MgO : 2~5 質量%、CaO : 0~14.5 質量%、SrO : 0~24 質量%、BaO : 0~13.5 質量%、MgO+CaO+SrO+BaO : 16~29.5 質量% . . . (3) 。

6. 如申請專利範圍第 1~5 項中任一項記載之無鹼玻璃之製造方法，其中相對於上述玻璃母材組成原料，更進

一步，添加從以 Cl 換算之 3 質量%以下之氯化物，以 SO_3 換算之 3 質量%以下之硫酸鹽及以 F 換算之 3 質量%以下之氟化物所構成之群中選出一種以上之合計量為 0.01~5 質量%而作為玻璃原料。

7. 如申請專利範圍第 1~6 項中任一項記載之無鹼玻璃之製造方法，相對於上述玻璃母材組成原料，更進一步，添加 15~300%質量%之以 NO_3 換算之 0.01~10 質量%之硝酸鹽及無鹼玻璃所構成之玻璃屑而作為玻璃原料。

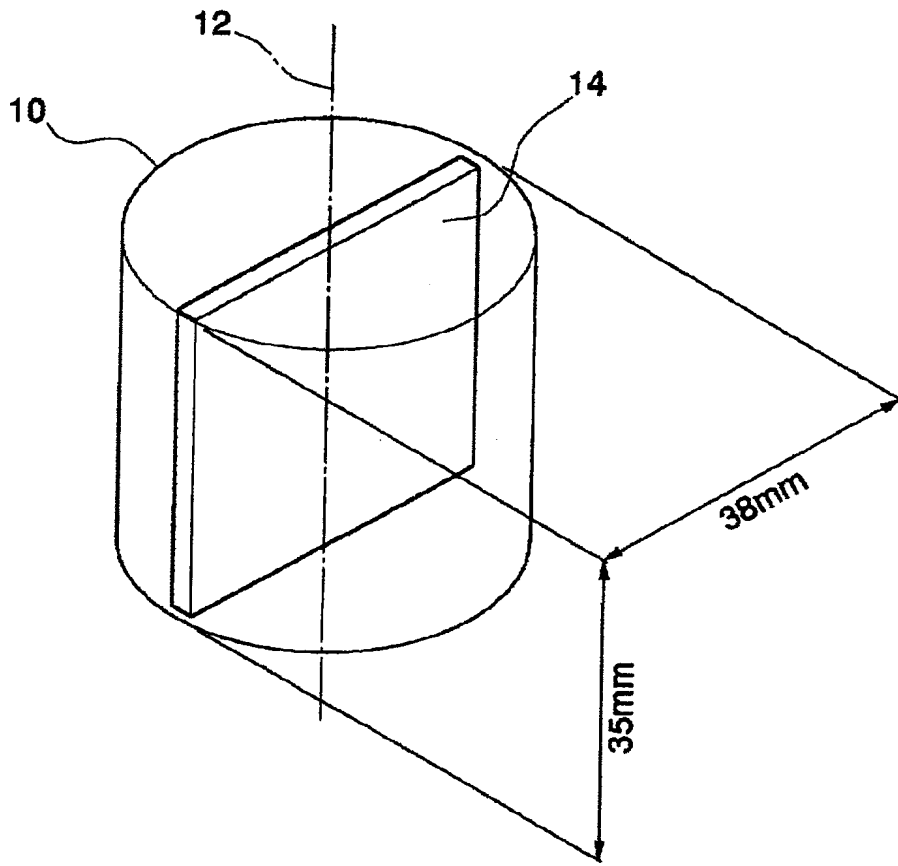


圖 1

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無