

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5070828号
(P5070828)

(45) 発行日 平成24年11月14日(2012.11.14)

(24) 登録日 平成24年8月31日(2012.8.31)

(51) Int.Cl.		F I
CO3C	3/118	(2006.01)
CO3C	3/091	(2006.01)
CO3B	5/225	(2006.01)
CO3C	3/087	(2006.01)
GO2F	1/1333	(2006.01)
	CO3C	3/118
	CO3C	3/091
	CO3B	5/225
	CO3C	3/087
	GO2F	1/1333 500

請求項の数 1 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2006-337442 (P2006-337442)	(73) 特許権者	000000044
(22) 出願日	平成18年12月14日(2006.12.14)		旭硝子株式会社
(65) 公開番号	特開2008-150228 (P2008-150228A)		東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
(43) 公開日	平成20年7月3日(2008.7.3)	(74) 代理人	100080159
審査請求日	平成21年8月5日(2009.8.5)		弁理士 渡辺 望稔
		(74) 代理人	100090217
			弁理士 三和 晴子
		(72) 発明者	松本 修治
			東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
			旭硝子株式会社内
		(72) 発明者	前原 輝敬
			東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
			旭硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無アルカリガラスおよびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記成分をガラス母組成として含有するように母組成原料を調製し、
前記母組成原料の総量100質量部に対して、0.06~1.25質量部のSnO₂を
前記母組成原料に含有するように原料を調製し、
前記原料を溶解して、アルカリ金属酸化物を実質的に含有せず、前記ガラス母組成の塩
基性度が、0.490~0.505であり、log = 2 (は粘度) となる熔融ガラス
温度が1530~1680 である、Snを含む無アルカリガラスを製造する方法であっ
て、
前記原料を1400~1550 に加熱して熔融ガラスとする溶解工程1と、
前記溶解工程1の後、前記熔融ガラスを1530~1680 に加熱してガラス中の泡
を脱泡させる溶解工程2とを具備し、
前記溶解工程2における熔融ガラスの温度を、前記溶解工程1における熔融ガラスの温
度より30 以上高くする無アルカリガラスの製造方法。

酸化物基準のmol百分率表示による成分：

SiO ₂	58~68mol%
Al ₂ O ₃	7~15mol%
B ₂ O ₃	0~15mol%
MgO	3~15mol%
CaO	3~15mol%

S r O 2 ~ 8 m o l %

B a O 0 ~ 0 . 2 m o l %

M g O + C a O + S r O + B a O 1 3 ~ 2 0 m o l %

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液晶ディスプレイパネル用基板として好適な、泡の少ない無アルカリガラスおよびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

フラットパネルディスプレイ用のアルカリ金属酸化物を実質的に含有しない無アルカリガラス基板は、液晶ディスプレイ(LCD)、有機エレクトロ・ルミネッセンス・ディスプレイ(OLED)などに使用される。

【0003】

そのうちのLCD用ガラス基板には、表面に金属または金属酸化物の薄膜などが成膜されるため、以下に示す特性が要求される。

(1) 実質的にアルカリ金属イオンを含まない無アルカリガラスであること(ガラス基板中のアルカリ金属酸化物が、アルカリ金属イオンとして薄膜中に拡散し、膜特性を劣化させることがあるので、その劣化防止のため)。

(2) 高い歪点を有していること(薄膜トランジスタ(TFT)の形成工程で、ガラス基板が高温にさらされることによるガラス基板の変形、収縮を最小限に抑えるため)。

(3) TFT形成に用いる各種薬品に対して十分な化学的耐久性を有すること。特にSiO_xやSiN_xのエッチングに使用するバッファドフッ酸(フッ酸+フッ化アンモニウム; BHF)、ITO(スズがドーブされたインジウム酸化物)のエッチングに用いる塩酸を含有する薬液、金属電極のエッチングに用いる各種の酸(硝酸、硫酸等)、またはアルカリ性のレジスト剥離液に対して耐久性があること。

(4) ガラス基板の内部および表面に、ディスプレイ表示に影響を及ぼす欠点(泡、キズ等)をもたないこと。

【0004】

近年、フラットパネルディスプレイ用ガラス基板の面積が大きくなるにつれ、仮に同じ欠点密度を有するガラス基板であっても、1枚あたりの欠点数が増えることから生産性に影響を及ぼすようになってきた。特に泡欠点が主な欠点として挙げられる。

【0005】

従来、原料溶解時に発生する泡を低減するための清澄剤としてAs₂O₃、Sb₂O₃などを無アルカリガラスに添加して、無アルカリガラスの泡を低減させる方法が採られてきた。

しかし、As₂O₃およびSb₂O₃、特にAs₂O₃は溶融ガラスから気泡を取り除くという点で、きわめて優れた清澄剤であるが、環境への負荷が大きいため、その使用の抑制が求められている。

【0006】

また、原料溶解時に発生する泡を低減するために、スズ酸化物を清澄剤としてガラス原料に添加し、ガラス中のSn²⁺/全Sn比(Sn-レドックス)が酸化還元滴定により0.13以上となる条件下でガラス原料を溶解する方法が提案されている(特許文献1)。該方法は、SnO₂からSnOへの還元反応で生じる酸素ガスが溶融ガラス中の微小な泡とともに溶融ガラス表面に浮上し脱泡させるものである。

また、ガラス原料にSnO₂を添加し、該ガラス原料を1350以上に加熱し、減圧下で脱泡する方法が提案されている(特許文献2)。該方法は、上記方法同様に、SnO₂の還元反応で生じる酸素ガスが、溶融ガラス中の微小な泡とともに減圧下で大きな気泡となって溶融ガラス表面に浮上し脱泡させるものである。

【0007】

10

20

30

40

50

【特許文献1】特開2004-75498号公報

【特許文献2】特開2000-239023号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、酸化還元滴定法は測定条件によりSnレドックス値に誤差が生じやすく、管理値として適当とはいえないこと、さらに温度や時間のみで所定のレドックス値以上にしようするとガラスの均質性や設備面に影響されることを見出し、酸化還元滴定法によるSn-レドックスの規定(特許文献1)だけでは泡の抑制効果が不十分であることを本願発明者は見出した。

10

また、 SnO_2 の還元反応により酸素ガスが発生する温度はどのような組成のガラスでも同様というものではないこと、さらに脱泡効果は溶融ガラス粘度にも影響されることを見出し、減圧値等の規定(特許文献2)だけでは泡の抑制効果が不十分であることを本願発明者は見出した。

したがって、本発明は、泡の少ない無アルカリガラス及び効率的に泡を少なくする無アルカリガラスの製造方法を提供することを目的とする。

特に、一辺が2m以上の矩形の大きな面積を有するディスプレイ用ガラス基板に対して泡が少ないことは有効である。

【課題を解決するための手段】

【0009】

20

本発明者は、上記課題に対し鋭意検討を行った結果、特定の成分をガラス母組成として含有し、アルカリ金属酸化物を実質的に含有せず、特定の範囲のガラス母組成の塩基性を有し、 $\log = 2$ (は粘度)となる溶融ガラス温度が特定の範囲であり、Snを含む無アルカリガラスが、泡の少ないものであることを見出し、本発明を完成した。

【0010】

すなわち、本発明は、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 SrO 及び BaO をガラス母組成として含有し、アルカリ金属酸化物を実質的に含有せず、前記ガラス母組成の塩基性度が、 $0.490 \sim 0.505$ であり、 $\log = 2$ (は粘度)となる溶融ガラス温度が $1530 \sim 1680$ である、Snを含む無アルカリガラスを提供する。

30

また、本発明は、原料を溶解して、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 SrO 及び BaO をガラス母組成として含有し、アルカリ金属酸化物を実質的に含有せず、前記ガラス母組成の塩基性度が、 $0.490 \sim 0.505$ であり、 $\log = 2$ (は粘度)となる溶融ガラス温度が $1530 \sim 1680$ である、Snを含む無アルカリガラスを製造する方法であって、前記原料を $1400 \sim 1550$ に加熱して溶融ガラスとする溶解工程1と、前記溶解工程1の後、前記溶融ガラスを $1530 \sim 1680$ に加熱してガラス中の泡を脱泡させる溶解工程2とを具備し、前記溶解工程2における溶融ガラスの温度を、前記溶解工程1における溶融ガラスの温度より 30 以上高くする無アルカリガラスの製造方法を提供する。

【発明の効果】

【0011】

40

本発明の無アルカリガラスは泡が少ない。また、本発明の無アルカリガラスの製造方法は、効率的に泡を少なくすることができる。

本発明の無アルカリガラスは泡が少ないので液晶ディスプレイパネル用の基板ガラスとして好適である。

特に、薄板、大型の基板ガラス(例えば、板厚 $0.3 \sim 1.1$ mm、一辺が2m以上の矩形)に適用することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の無アルカリガラスは、

50

SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 SrO 及び BaO をガラス母組成として含有し、アルカリ金属酸化物を実質的に含有せず、前記ガラス母組成の塩基性度が、 $0.490 \sim 0.505$ であり、 $\log \eta = 2$ (η は粘度) となる溶融ガラス温度が $1530 \sim 1680$ である、 Sn を含む無アルカリガラスである。

【0013】

塩基性度について以下に説明する。

本発明の無アルカリガラスにおいて、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 SrO 及び BaO を含有するガラス母組成(以下、「母組成」という。)の塩基性度の値が、 $0.490 \sim 0.505$ である。

【0014】

本発明において、母組成の塩基性度はガラス中の酸素原子の電子供与性を示すものであり、下記数式(1)によって求められる値(Λ_{cal})をいう。

【数1】

$$\Lambda_{\text{cal}} = 1 - \sum_i \frac{Z_i r_i}{2} (1 - 1/\gamma_i) \quad (1)$$

【0015】

数式(1)において、 Z_i はガラス中の陽イオン i の原子価であり、 r_i はガラス中の全酸化物イオンに対する陽イオン i の割合であり、 γ_i はbasicity moderating parameterで陽イオン i が酸化物イオンの電子供与性を低下させる程度を示すパラメーターである。

γ_i はPaulingの電気陰性度と次の数式(2)で表される関係にある。

【0016】

$$\gamma_i = 1.36 (\chi_i - 0.26) \quad (2)$$

【0017】

母組成の塩基性度 Λ_{cal} は、ガラス中の酸化物イオンの平均的なルイス塩基性度を評価する尺度となる。

【0018】

無アルカリガラスには通常酸化物として、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 のようなガラスを形成する成分と、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO のようなアルカリ土類金属酸化物が含有される。

SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 は、母組成の塩基性度を低くし、粘度を高くしうる成分である。

MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO は、母組成の塩基性度を高くし、粘度を低くしうる成分である。

【0019】

この中で母組成の塩基性度を高くするという作用は、 $\text{BaO} > \text{SrO} > \text{CaO} > \text{MgO}$ の順で強い。

したがって、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO の組成割合を調整することによって、ガラス母組成の塩基性度を詳細に制御することができる。

【0020】

ガラス中に含まれる酸化物イオンとしては、 O^{2-} が挙げられる。

ガラス中の陽イオン i としては、 Si^{4+} 、 Al^{3+} 、 B^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} が挙げられる。

【0021】

r_i は、ガラス中の全酸化物イオンに対する陽イオン i の割合であり、母組成から一義的に計算された値である。

ガラス中の全酸化物イオンは、(各成分1分子が有する酸素原子の個数×各成分のモル%)の和となる。

例えば、 SiO_2 : 50 mol%、 Al_2O_3 : 10 mol%、 CaO : 40 mol%のガラスの場合、ガラス中の全酸化物イオンは、 $[2 \times 0.5 (\text{SiO}_2) + 3 \times 0.1 (\text{Al}_2\text{O}_3) + 1 \times 0.4 (\text{CaO})]$ となり、ガラス中の全酸化物イオンに対する各陽イ

10

20

30

40

50

オン (Si^{4+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+}) の割合 r_i は次のように計算できる。

$$r_{\text{Si}} = [1 (\text{SiO}_2 \text{ 1分子が有するケイ素原子の数}) \times 0.5 (\text{SiO}_2 \text{ のモル} \%)] / [2 \times 0.5 (\text{SiO}_2) + 3 \times 0.1 (\text{Al}_2\text{O}_3) + 1 \times 0.4 (\text{CaO})]$$

$$r_{\text{Al}} = [2 (\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ 1分子が有するアルミニウム原子の数}) \times 0.1 (\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ のモル} \%)] / [2 \times 0.5 (\text{SiO}_2) + 3 \times 0.1 (\text{Al}_2\text{O}_3) + 1 \times 0.4 (\text{CaO})]$$

$$r_{\text{Ca}} = [1 (\text{CaO 1分子が有するカルシウム原子の数}) \times 0.4 (\text{CaO のモル} \%)] / [2 \times 0.5 (\text{SiO}_2) + 3 \times 0.1 (\text{Al}_2\text{O}_3) + 1 \times 0.4 (\text{CaO})]$$

10

なお、塩基性度 c_{a1} は経験式による計算光学的塩基性度であり、J.A.Duffy and M.D.Ingram, J.Non-Cryst.Solids 21(1976)373において提案されている。

【0022】

母組成の塩基性度が 0.490 ~ 0.505 である場合、原料が熔融ガラスとなる、初期の温度からその後更に加熱される際に熔融ガラス中の、 Sn^{2+} / 全 Sn 比 (以下 Sn^{2+} / 全 Sn 比の百分率を「 Sn -レドックス」という。) が高くなり、 SnO_2 から SnO への還元反応により無アルカリガラス中に含まれる既存の泡の泡抜けを促進し、得られる無アルカリガラス中の泡を少なくすることができる。

尚、本発明において、 Sn -レドックスはメスバウアー分光法により測定されるものである。

20

また、母組成の塩基性度は、0.493 ~ 0.502 が好ましく、0.496 ~ 0.502 がより好ましい。

【0023】

粘度について以下に説明する。

本発明の無アルカリガラスにおいては、 $\log \eta = 2$ (η は粘度 [$\text{dPa} \cdot \text{s}$]) となる熔融ガラス温度が 1530 ~ 1680 である。

本発明において、粘度 η は、溶解された熔融ガラスの粘度である。

$\log \eta = 2$ となる熔融ガラス温度を以下「 T_2 」ということがある。

【0024】

30

T_2 がこのような範囲の場合、熔融ガラス中の泡の浮上速度が速くなり、得られる無アルカリガラス中の泡を少なくすることができる。

T_2 は、1550 ~ 1650 が好ましく、1560 ~ 1620 がより好ましい。

なお、本発明において、 T_2 は、高温回転粘度計を用いて測定されるものである。

【0025】

Sn について以下に説明する。

【0026】

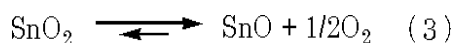
本発明において、 SnO_2 は、清澄剤として加えられるものである。

SnO_2 は、原料を加熱し溶解する際に、下記反応式 (3) に示すように SnO に還元されて酸素を発生させ、発生した酸素は熔融ガラスに含まれる泡とともに熔融ガラス表面に浮上する。

40

【0027】

【化1】



【0028】

反応式 (3) に示すように、 SnO_2 から SnO への還元反応は可逆的である。

本願発明者は、無アルカリガラスの塩基性度を 0.490 ~ 0.505 とすることによって熔融ガラス中における SnO_2 から SnO への還元反応を促進して Sn -レドックスを増加させることができるといふ、塩基性度による Sn -レドックスの制御方法を見出した。

50

【0029】

塩基性度によるSn-レドックスの制御方法について以下に説明する。

図1は、異なるガラス組成の無アルカリガラスの塩基性度に対する、Sn-レドックスおよび $1/\gamma$ ($1/\gamma$ は溶融ガラス中の泡の浮上速度にほぼ比例するもの)の関係を示すグラフである。

実験は、それぞれの無アルカリガラスを1500℃で30分保持した後、溶解温度を1630℃に上げて30分保持させた際のSn-レドックス、粘度を測定している。

1630℃において、母組成の塩基性度が高いガラスであるとSn-レドックスが低いこと、また母組成の塩基性度が0.490~0.505である場合、Sn-レドックスが15~30%となることが示されている。

10

また、図1において、母組成の塩基性度が高いと $1/\gamma$ が高くなることが示されている。

【0030】

本発明の無アルカリガラスは、より泡を少なくするという観点から、また、液晶ディスプレイパネル用基板として好適であるという観点から、

下記成分をガラス母組成として含有し、

前記ガラス母組成の総量100質量部に対して、0.05~1質量部の SnO_2 を含有し、

酸化物基準のmol百分率表示による成分が、

SiO_2 58~68mol%

20

Al_2O_3 7~15mol%

B_2O_3 0~15mol%

MgO 3~15mol%

CaO 3~15mol%

SrO 2~8mol%

BaO 0~0.2mol%

$\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ 13~20mol%であるのが好ましい。

【0031】

SiO_2 は、その量が、前記母組成の総量中、58~68mol%であるのが好ましく、より好ましくは59~67mol%、さらに好ましくは60~66mol%である。

30

SiO_2 の量が68mol%以下である場合、失透傾向を抑制できる。

また、 SiO_2 の量が58mol%以上の場合、耐酸性に優れ、密度が低く、高い歪点を有し、線膨張係数を低くし、ヤング率を高くすることができる。

【0032】

Al_2O_3 が、その量が、前記母組成の総量中、7~15mol%であるのが好ましく、より好ましくは9~13mol%、さらに好ましくは10~12mol%、特に好ましくは10.5~12mol%である。

Al_2O_3 の量が7mol%以上である場合、分相性を抑制し、歪点を上げ、ヤング率を高くすることができる。

Al_2O_3 の量が15mol%以下である場合、失透傾向を抑制し、耐酸性、耐BHF性に優れる。

40

【0033】

B_2O_3 は、その量が、前記母組成の総量中、0~15mol%であるのが好ましく、より好ましくは5~10mol%、さらに好ましくは6~9mol%である。

B_2O_3 をこのような範囲で含有させると密度を低下させ、密度を低下させ、耐BHF性を向上させ、ガラスの溶解反応性を向上させ、失透傾向を抑制できるので好ましい。

この含有率が高すぎると、ヤング率を低下させ、耐酸性を低下させる場合がある。

【0034】

液晶ディスプレイ用ガラス基板として好ましい高い歪点、低い線膨張係数を得るためには、 SiO_2 、 Al_2O_3 及び B_2O_3 の総量が、前記母組成の総量中、80mol%以上で

50

あるのが好ましく、より好ましくは81mol%以上であり、さらに好ましくは82mol%以上であり、特に好ましくは83mol%以上である。

【0035】

MgOは、その量が、前記母組成の総量中、3～15mol%であるのが好ましく、より好ましくは4～12mol%、さらに好ましくは5～10mol%である。

MgOの量が4mol%以上である場合、密度を低下させ、溶解反応性を向上させ、線膨張係数を高くせず、歪点を低下させないので好ましい。

MgOの量が10mol%以下である場合、ガラスが分相しにくく、失透傾向を抑制でき、耐酸性に優れる。

【0036】

CaOは、その量が、前記母組成の総量中、3～15mol%であるのが好ましく、より好ましくは4～12mol%、さらに好ましくは5～10mol%である。

CaOをこのような範囲で含有させると密度を低下させ、線膨張係数を高くせず、歪点を低下させず、耐酸性を改善させ、溶解反応性を向上させ、粘性を低下させ、ガラスが分相しにくく、失透傾向を抑制できるので好ましい。

この含有率が高すぎると線膨張係数の増大、密度の増大を招く場合がある。

【0037】

SrOは、その量が、前記母組成の総量中、2～8mol%であるのが好ましく、より好ましくは2.5～6mol%、さらに好ましくは3～5mol%である。

SrOをこのような範囲で含有させると密度を低下させ、線膨張係数を高くせず、歪点を低下させず、耐酸性を改善させ、溶解反応性を向上させ、粘性を低下させ、ガラスが分相しにくく、失透傾向を抑制できるので好ましい。

この含有率が高すぎると線膨張係数の増大、密度の増大、耐酸性の低下を招く場合がある。

【0038】

BaOは、粘性を低下させ、分相傾向及び失透傾向を抑制するために、前記母組成中0～0.2mol%含有させることができるが、密度を大きくせず、線膨張係数を高くせず、歪点を低下させないことを考慮すると、好ましくは0～0.1mol%、さらに好ましくは実質的に含有させない。

【0039】

MgO、CaO、SrO及びBaOの合計量は、前記母組成の総量中、13～20mol%であることが好ましく、14～19mol%であることがより好ましく、14.5～18.5mol%であることがさらに好ましく、15～18mol%であることが特に好ましい。

MgO、CaO、SrO及びBaOの合計量が13mol%以上である場合、粘性が低くなるので好ましい。

MgO、CaO、SrO及びBaOの合計量が20mol%以下である場合、線膨張係数、歪点、耐酸性に優れる。

SnO₂は、無アルカリガラス中の泡をより少なくする観点から、また、無アルカリガラス表面のSnの析出を安定して抑制する観点から、SnO₂の無アルカリガラス中の含有量が、前記母組成の総量100質量部に対して、0.05～1質量部であるのが好ましく、0.15～0.5質量部であるのがより好ましい。

【0040】

本発明の無アルカリガラスの製造方法は、

原料を溶解して、SiO₂、Al₂O₃、B₂O₃、MgO、CaO、SrO及びBaOをガラス母組成として含有し、アルカリ金属酸化物を実質的に含有せず、前記ガラス母組成の塩基性度が、0.490～0.505であり、log₁₀η = 2 (ηは粘度)となる熔融ガラス温度が1530～1680である、Snを含む無アルカリガラスを製造する方法であって、

前記原料を1400～1550に加熱して熔融ガラスとする溶解工程1と、

10

20

30

40

50

前記溶解工程 1 の後、前記溶融ガラスを 1530 ~ 1680 に加熱してガラス中の泡を脱泡させる溶解工程 2 とを具備し、

前記溶解工程 2 における溶融ガラスの温度を、前記溶解工程 1 における溶解ガラスの温度より 30 以上高くする無アルカリガラスの製造方法である。

【0041】

無アルカリガラス中の泡をより少なくする観点から、また、無アルカリガラス表面の Sn の析出を安定して抑制する観点から、前記母組成原料の総量 100 質量部に対して、0.06 ~ 1.25 質量部の SnO₂ を前記母組成原料に含有するように原料を調製するのが好ましく、0.19 ~ 0.65 質量部であるのがより好ましい。

【0042】

本発明の無アルカリガラスは、無アルカリガラスの脱泡・清澄効果を促進・強化することができるという観点から、SnO₂ の他、さらに、SO₃、Fe₂O₃、Cl、F を含有することができる。

【0043】

これらは、原料を加熱していく際に、多量の泡を発生し、溶融ガラス中の泡を大きくし脱泡を補助することができる。

【0044】

SO₃ は、SO₃ の分解による酸素泡の発生が適正となる観点から、母組成原料の総量 100 質量部に対して、0.01 ~ 1.0 質量部含有するのが好ましく、より好ましくは 0.01 ~ 0.5 質量部であり、さらに好ましくは 0.03 ~ 0.4 質量部である。

【0045】

Fe₂O₃ は、脱泡効果の飽和とガラスの着色が顕著になることを考慮し、母組成原料の総量 100 質量部に対して、0.01 ~ 0.2 質量部含有するのが好ましく、より好ましくは 0.01 ~ 0.1 質量部である。

【0046】

F は、母組成原料の総量 100 質量部に対して、0.01 ~ 0.5 質量部含有するのが好ましく、より好ましくは 0.01 ~ 0.2 質量部である。

Cl は、母組成原料の総量 100 質量部に対して、0.01 ~ 1.0 質量部含有するのが好ましく、より好ましくは 0.01 ~ 0.5 質量部である。

【0047】

本発明の無アルカリガラスは、次の方法で製造するのが好ましい。

まず、本発明の無アルカリガラスになるように工業用ガラス原料を調製する（調製工程）。

【0048】

調製された原料を溶解窯に連続的に投入し、加熱し溶解し溶融ガラスとする（溶解工程）。

溶解工程は、原料を溶解窯へ投入し加熱し原料を溶融ガラスとする溶解工程 1 と、その後、溶融ガラスをさらに加熱してガラス中の泡を脱泡させる溶解工程 2 とを具備するのが、SnO₂ の還元反応による酸素を一挙に発生させ、泡がより少ない無アルカリガラスが得られるという観点から好ましい。

【0049】

そして、溶解工程 1 において原料が溶融ガラスとなる温度（以下これを「初期温度」ということがある。）に対し、溶解工程 2 における溶融ガラスの温度（以下これを「到達温度」ということがある。）は、SnO₂ の還元反応による酸素を一挙に発生させ、泡がより少ない無アルカリガラスが得られるという観点から、30 以上高いことが好ましく、50 以上高いことがより好ましく、90 以上高いことがさらに好ましい。

【0050】

前記初期温度は、原料を溶解させるが、SnO₂ の還元反応による酸素の発生はまだ抑制しておくという観点から、1400 ~ 1550 であり、1450 ~ 1530 であるのが好ましい。

10

20

30

40

50

初期温度 1500 での Sn - レドックスは 0% 以上 10% 以下であることが好ましい。

また、初期温度 1530 での Sn - レドックスは 0% 超 20% 未満であることが好ましい。

【0051】

溶解工程 2 における到達温度は、Sn - レドックスを上げて SnO_2 の還元反応による酸素を一挙に発生させ、さらに粘度を低くして泡浮上速度を早くし、より泡の少ない無アルカリガラスが得られるという観点から、1530 ~ 1680 であり、1550 ~ 1650 であるのが好ましい。

到達温度 1630 での Sn - レドックスは 15 ~ 30% であることが好ましい。

10

また、到達温度での Sn - レドックスは、初期温度での Sn - レドックスよりも 10% 以上高いことが好ましい。

【0052】

無アルカリガラスのガラス母組成の塩基性度が 0.490 ~ 0.505 であることによって、初期温度から到達温度において Sn - レドックスが高くなり効果的に酸素を発生させ、また $\log = 2$ となる熔融ガラス温度が 1530 ~ 1680 であることから、ガラスの粘度を低くして泡の浮上速度を高くし、より泡の少ない無アルカリガラスが得られる。

【0053】

熔融ガラスが置かれる雰囲気における絶対圧を低下させると、熔融ガラス中の泡が膨れ、熔融ガラス表面に浮上しやすくなるため、減圧脱泡を実施することが好ましい。

20

減圧脱泡における絶対圧は、160 ~ 660 torr (21, 328 ~ 87, 978 Pa、1 torr = 133.3 Pa として計算) であるのが好ましく、より好ましくは 200 ~ 400 torr (26, 660 ~ 53, 320 Pa) である。

【0054】

溶解工程において、溶解工程 1 と溶解工程 2 とで温度差を 30 以上とするためには、例えば、(1) 1 つの溶解窯を使用して原料投入側からガラス排出側に熔融ガラスが流動していく中で溶解工程 1 を行い溶解工程 2 を行う方法、(2) 1 つの溶解窯の内部を原料投入側とガラス排出側とに 2 分して使用する方法、(3) 2 つの溶解窯を使用する方法が挙げられる。

30

溶解工程 1、2 において使用される、溶解窯の仕様、また原料、熔融ガラスを加熱する方法は特に制限されない。

【0055】

本発明の製造方法によれば、泡が少ない無アルカリガラスが得られ、歩留まりを良くすることができる。

【0056】

得られた熔融ガラスをフロート法により所定の板厚 (例えば、0.1 ~ 1.1 mm、好ましくは 0.3 ~ 0.7 mm) の板ガラスに成形し (成形工程)、徐冷後所望の大きさに切断し、必要に応じて研削、研磨などの加工をする (加工工程) ことで液晶ディスプレイパネル用基板を製造することができる。

40

本発明の無アルカリガラスは、耐還元性にすぐれているので、成形の際に還元雰囲気に晒されるフロート法に有効である。

また、本発明の無アルカリガラスは、ダウンドロー法、フュージョン法等のフロート法以外の方法を用いても成形することができるが、大型の板ガラスを安定して生産できるフロート法に特に適している。

【0057】

本発明の無アルカリガラスは、その熱膨張係数が $30 \times 10^{-7} /$ ~ $45 \times 10^{-7} /$ であるのが好ましく、より好ましくは $32 \times 10^{-7} /$ ~ $40 \times 10^{-7} /$ である。

熱膨張係数がこのような範囲である場合、大型 (例えば、一辺が 2 m 以上の矩形) の液晶ディスプレイパネル用の基板として好適に使用することができる。

50

なお、本発明において、熱膨張係数は、指差熱膨張計（TMA）を用いて測定された、50 ~ 350 の平均線膨脹係数である。

【実施例】

【0058】

以下に、実施例を示して本発明を具体的に説明する。ただし、本発明はこれらに限定されない。

表1、2の例1~10は実施例、例11~13は比較例を示す。

【0059】

1. 原料の調製

成形後のガラスが表1、2の母組成（SiO₂~BaO（mol%））となるように母組成原料を調製すると共に、該母組成原料の総量100質量部に対して表1、2のSnO₂~F（質量部）が母組成原料に含まれるように原料を調製し、ガラス原料とする。

また、表1、2のSnO₂~Fの、カッコが付されていない数値は母組成原料の総量100質量部に対する各成分の量（質量部）を示す。

表1、2のSnO₂~Fの、カッコ内の数値は成形後のガラス中の母組成の総量100質量部に対する各成分の量（質量部）である。

また、表中、「<」は数値が定量限界未満であることを示す。

【0060】

2. 無アルカリガラスの作製

原料を白金のつばに入れ、以下に示す評価に対応する方法で無アルカリガラスを作製した。

【0061】

3. 評価

ガラス母組成の塩基性度、 T_2 （ $\log = 2$ となる熔融ガラス温度）、 $T_{2.5}$ （ $\log = 2.5$ となる熔融ガラス温度）、1630における \log 、1630における $1/\eta$ 、Sn-レドックス、泡数、熱膨張係数、得られた無アルカリガラスの組成を下記の方法により測定、分析した。結果を表1、2に示す。

【0062】

(1) ガラス母組成の塩基性度

母組成の成分から数式(1)、(2)より求めた。

【0063】

(2) 粘度

熔融ガラスの粘度は、高温回転粘度計を用いて測定された。

また、このデータをもとに、 T_2 （ $\log = 2$ となる熔融ガラス温度）、 $T_{2.5}$ （ $\log = 2.5$ となる熔融ガラス温度）、1630における \log を算出した。

また、例1、8、12、13の原料について1500で30分間溶解した後1630で30分間溶解させた際における $1/\eta$ を算出した。

$1/\eta$ は、熔融ガラス中における泡の浮上速度にほぼ比例する。

結果を表1、2および図1に示す。

【0064】

また、例1、8、12、13の原料について、1500で30分間溶解した後、表4に示す温度で30分間溶解させた際の粘度を上述の方法で測定し \log を算出した。結果を表4および図2に示す。

【0065】

(3) Sn-レドックス

原料を白金のつばに入れ、1500で30分間加熱し溶解し（溶解工程1）この後、1630で30分間溶解し（溶解工程2）、その後冷却して760で1時間保持後12時間かけて室温まで冷却して得られたガラスについて、Sn-レドックスを測定した。

Sn-レドックスは、Sn-メスバウアー分光法によってガラス中のSn²⁺量を室温で測定し、 $[Sn^{2+}量/全Sn]$ で算出した値である。

10

20

30

40

50

結果を表 1、2 および図 1 に示す。

【0066】

また、表 1、2 に示す例 1、8、12、13 の原料について、1500 で 30 分間溶解した後、表 3 に示す温度で 30 分間溶解させた際の Sn - レドックスを上記の方法で測定した。

結果を表 3 および図 2 に示す。

【0067】

ここで、Sn - メスバウアー分光の測定方法について説明する。

^{119m}Sn から ^{119}Sn へのエネルギー遷移に伴って発生する γ 線 (23.8 keV) をプロンプトにして、透過法 (ガラス試料を透過した γ 線を計測) により、試料中の Sn の 2 価と 4 価の存在割合 (Sn - レドックス) を測定した。具体的には、以下の通りである。

放射線源の γ 線出射口、ガラス試料、Pd フィルター、気体増幅比例計数管 (LND 社製、型番 45431) の受光部を 300 ~ 800 mm 長の直線上に配置した。

放射線源は、10 mCi の ^{119m}Sn を用い、光学系の軸方向に対して放射線源を運動させ、ドップラー効果による γ 線のエネルギー変化を起こさせた。放射線源の速度はトランスデューサー (東陽リサーチ社製) を用いて、光学系の軸方向に -10 ~ +10 mm/秒の速度で振動するように調整した。

ガラス試料は、前記の得られたガラスを 3 ~ 7 mm の厚さに研磨したガラス平板を用いた。

Pd フィルターは、気体増幅比例計数管による γ 線の計測精度を向上させるためのものであり、 γ 線がガラス試料に照射された際にガラス試料から発生する特性 X 線を除去する厚さ 50 μm の Pd 箔である。

気体増幅比例計数管は、受光した γ 線を検出するものである。気体増幅比例計数管からの γ 線量を示す電気信号を増幅装置 (関西電子社製) で増幅して受光信号を検出した。マルチチャンネルアナライザー (Wissel 社 CMCA550) で上記の速度情報と連動させた。

気体増幅比例計数管からの検出信号を縦軸に、運動している放射線源の速度を横軸に表記することで、スペクトルが得られる (メスバウアー分光学の基礎と応用 45 ~ 64 頁 佐藤博敏・片田元己共著 学会出版)。評価可能な信号/雑音比が得られるまでに、積算時間は 2 日から 16 日を必要とした。

0 mm/秒 付近に出現するピークが Sn の 4 価の存在を示し、2.5 mm/秒と 4.5 mm/秒 付近に出現する 2 つに分裂したピークが 2 価の存在を示す。それぞれのピーク面積に補正係数 (Journal of Non-Crystalline Solids 337(2004年) 232-240 頁 「The effect of alumina on the Sn²⁺/Sn⁴⁺ redox equilibrium and the incorporation of tin in Na₂O/Al₂O₃/SiO₂ melts」 Darja Benner, 他共著) (Sn の 4 価 : 0.22、Sn の 2 価 : 0.49) を乗じたものの割合を計算し、2 価の Sn 割合を Sn - レドックス値とした。

【0068】

(4) 泡数

原料を 300 cc の白金るつぼに入れ、1500 の電気炉で 30 分間静置し溶解した後、1590 の電気炉に移し替え、30 分間静置した。その後、760 の電気炉に移し替え、2 時間かけて 560 までガラスを徐冷し、さらに約 10 時間かけて室温までガラスを徐冷した。るつぼ上部中央のガラスをコアドリルで直径 38 mm、高さ 35 mm の円柱状ガラスにくり貫き、該円柱状ガラスの中心軸を含む厚さ 2 ~ 5 mm のガラス板に切り出した。切り出し面両面を光学研磨加工 (鏡面研磨仕上げ) した。るつぼのガラス上面から 1 ~ 10 mm の間に相当する部位について、光学研磨加工面を実体顕微鏡で観察し、ガラス板中の直径 50 μm 以上の泡数を計測し、その値をガラス板の体積で割り、得られた数値を泡数とした。

泡数は、好ましくは 200 個以下、より好ましくは 100 個以下、さらに好ましくは 50 個以下である。

【0069】

10

20

30

40

50

(5) 熱膨張係数

熱膨張係数は、指差熱膨張計 (TMA) を用いて測定された、50 ~ 350 の平均線膨脹係数である。

【0070】

(6) 無アルカリガラスの組成

得られた無アルカリガラス中の、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO の含有量、ならびに SnO_2 、 SO_3 、FおよびClの無アルカリガラス中の残存量は、蛍光X線分析装置を用いて測定した。

【0071】

図2は、溶解温度に対する、Sn-レドックスおよびlog の関係を示すグラフである。 10

図2において、ガラス母組成の塩基性度が0.490未満であり T_2 が1680 を超える例12は、原料が加熱され、約1400 付近から SnO_2 の SnO への還元反応が起こり始め、約1450 付近 (Sn-メスパウアー分光の測定法によるSn-レドックス約10%) から、 SnO_2 の SnO への還元反応が活性化するため、原料がガラス化する1500 付近では、還元反応による酸素泡 (初期泡) が、既に熔融ガラス内に含まれ、1530 ~ 1680 の溶解温度における酸素発生による泡抜けが効果的に行えない。また、粘度 も高いため泡浮上しにくい。

そして、熔融ガラス内の泡と初期泡とが系内に共存して共存泡となるため、該共存泡を熔融ガラスから抜くために熔融ガラスを長時間溶解槽に滞在させなければならず、生産性が低下してしまうという問題を本発明者は見出した。 20

また、ガラス母組成の塩基性度が0.505を超え T_2 が1530 未満の例13は、1530 ~ 1680 の溶解温度においてSn-レドックスが低いため酸素が発生しにくく、また粘度 が低い。この結果無アルカリガラスに泡が多く残存し、酸素を発生させようとして熔融ガラスの温度を高温とすると粘度 が更に低くなり、ガラス成分の一部が揮散し、ガラスが不均質になりやすくなる。

これらに対して、例1、8は、ガラス母組成の塩基性度が0.490 ~ 0.505であることによって1530 ~ 1680 の溶解温度におけるSn-レドックスを適正に調節して SnO_2 の還元反応による酸素を一挙に発生させ泡抜きを行い、さらにlog = 2 となる熔融ガラス温度が1530 ~ 1680 であることによって泡を熔融ガラスから浮上させやすくすることによって、得られる無アルカリガラス中の泡数が少ない。 30

【0072】

【表 1】

例		1	2	3	4	5	6
SiO ₂	(mol%)	66.2	66.2	66.2	66.2	66.2	66.2
Al ₂ O ₃		11.3	11.3	11.3	11.3	11.3	11.3
B ₂ O ₃		7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6
MgO		5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3
CaO		4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7
SrO		4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9
BaO		0	0	0	0	0	0
SnO ₂	(質量部)	0.2	0.5	1.0	0.5	0.5	0.5 (0.4)
SO ₃		0.36 (<0.01)	0.36 (<0.01)	0.36 (<0.01)	0.03 (<0.01)	0.18 (<0.01)	0.36 (<0.01)
Cl		0.5 (0.13)	0.5 (0.13)	0.5 (0.13)	0	0	0
F		0.14 (<0.1)	0.14 (<0.1)	0.14 (<0.1)	0	0	0
塩基性度	0.494	0.494	0.494	0.494	0.494	0.494	
T ₂ (°C)	1670	1670	1670	1670	1670	1670	
T _{2.5} (°C)	1540	1540	1540	1540	1540	1540	
log η @1630°C	2.14	2.14	2.14	2.14	2.14	2.14	
1/η @1630°C	0.0072	0.0072	0.0072	0.0072	0.0072	0.0072	
Sn-レドックス(%)	25.7	—	—	—	—	—	
泡数[個/cm ³]	180	73	55	11	13	3	
熱膨張係数(×10 ⁻⁷ /°C)	38	38	38	38	38	38	

10

20

【 0 0 7 3 】

【表 2】

例		7	8	9	10	11	12	13
SiO ₂	(mol%)	66.2	63.6	64.2	62.0	66.2	67.4	62.0
Al ₂ O ₃		11.3	11.6	10.8	12.0	11.3	11.0	8.0
B ₂ O ₃		7.6	7.5	7.5	7.0	7.6	10.0	8.0
MgO		5.3	7.9	7.5	9.0	5.3	2.2	7.0
CaO		4.7	6.9	7.0	8.0	4.7	8.8	7.5
SrO		4.9	2.5	3.0	2.0	4.9	0.6	7.5
BaO		0	0	0	0	0	0	0
SnO ₂	(質量部)	0.5 (0.4)	0.2 (0.17)	0.5 (0.4)	0.5 (0.4)	0.0	0.2 (0.17)	0.2 (0.17)
SO ₃		0.03 (<0.01)	0.36 (<0.01)	0.03 (<0.01)	0.03 (<0.01)	0.36 (<0.01)	0.36 (<0.01)	0.36 (<0.01)
Cl		0 (0.13)	0.5 (0.13)	0	0	0.5 (0.13)	0.5 (0.13)	0.5 (0.13)
F		0.14 (<0.1)	0.14 (<0.1)	0	0	0.14 (<0.1)	0.14 (<0.1)	0.14 (<0.1)
塩基性度	0.494	0.497	0.498	0.501	0.494	0.486	0.510	
T ₂ (°C)	1670	1600	1600	[1560]	1670	1690	1520	
T _{2.5} (°C)	1540	1480	1480	[1450]	1540	1560	1400	
log η @1630°C	2.14	1.89	1.89	—	2.14	2.23	1.64	
1/η @1630°C	0.0072	0.0132	0.0132	—	0.0072	0.0059	0.023	
Sn-レドックス(%)	—	21.7	—	—	—	35	11.1	
泡数[個/cm ³]	49	15	10	2	1049	665	—	
熱膨張係数(×10 ⁻⁷ /°C)	38	38	38	38	38	32	46	

30

40

※T₂、T_{2.5}の[]は計算値

【 0 0 7 4 】

【表 3】

温度(°C)	Sn-レドックス(単位:%)			
	例1	例8	例12	例13
1500	15.4	13.8	16.0	—
1550	15.6	14.7	22.1	—
1590	19.9	15.9	28.3	—
1630	25.7	21.7	35.0	11.1
1710	33.4	—	45.3	—

【 0 0 7 5 】

【表 4】

温度(°C)	log η			
	例1	例8	例12	例13
1450	2.94	2.63	3.05	2.29
1500	2.69	2.39	2.79	2.09
1550	2.47	2.18	2.56	1.9
1600	2.26	1.99	2.35	1.73
1650	2.07	1.81	2.15	1.58

10

【図面の簡単な説明】

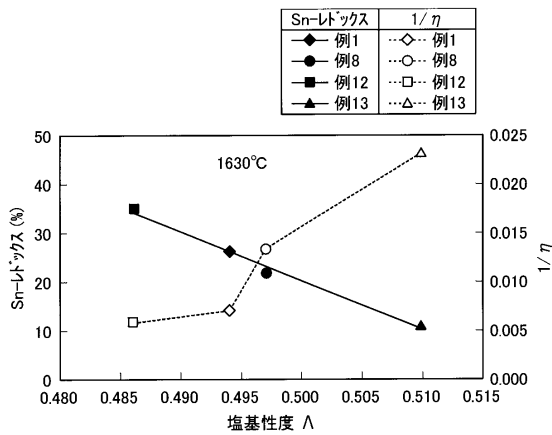
【 0 0 7 6 】

【図 1】 図 1 は、異なるガラス組成の無アルカリガラスの塩基性度に対する、Sn-レドックスおよび 1 / 粘度 の関係を示すグラフである。

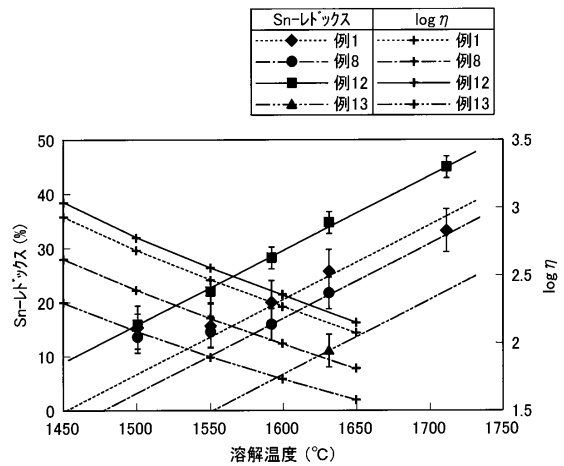
【図 2】 溶解温度に対する、Sn-レドックスおよび log η の関係を示すグラフである。

20

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (72)発明者 黒木 有一
東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内
- (72)発明者 加瀬 準一郎
東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内

審査官 増山 淳子

- (56)参考文献 特開平10-139467(JP,A)
特開平10-324526(JP,A)
特開平10-072237(JP,A)
特開平09-263421(JP,A)
特開平09-169539(JP,A)
特開2001-220173(JP,A)
特開2005-330176(JP,A)
特開2006-306690(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C03C 1/00 - 14/00
C03B 5/225