

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3800443号
(P3800443)

(45) 発行日 平成18年7月26日(2006.7.26)

(24) 登録日 平成18年5月12日(2006.5.12)

(51) Int. Cl. F I
CO3C 3/091 (2006.01) CO3C 3/091
GO2F 1/1333 (2006.01) GO2F 1/1333 500

請求項の数 2 (全 8 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平8-298101 (22) 出願日 平成8年10月22日(1996.10.22) (65) 公開番号 特開平10-130034 (43) 公開日 平成10年5月19日(1998.5.19) 審査請求日 平成14年7月11日(2002.7.11)</p>	<p>(73) 特許権者 000232243 日本電気硝子株式会社 滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 (72) 発明者 中 淳 滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電 気硝子株式会社内 (72) 発明者 山本 茂 滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電 気硝子株式会社内 審査官 浅見 節子</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ディスプレイ用無アルカリガラス基板及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

重量百分率でSiO₂ 40~70%、Al₂O₃ 6~25%、B₂O₃ 5~20%、MgO 0~10%、CaO 0~15%、BaO 0~20%、SrO 0~10%、ZnO 0~10%、As₂O₃ 0.05~2%、SnO₂ 0.05~2%含有し、本質的にアルカリ金属酸化物を含有しないことを特徴とするディスプレイ用無アルカリガラス基板。

【請求項2】

重量百分率でSiO₂ 40~70%、Al₂O₃ 6~25%、B₂O₃ 5~20%、MgO 0~10%、CaO 0~15%、BaO 0~20%、SrO 0~10%、ZnO 0~10%含有し、本質的にアルカリ金属酸化物を含有しないガラスとなるように調合したガラス原料調合物を熔融した後、成形するディスプレイ用無アルカリガラス基板の製造方法において、ガラス原料調合物に清澄剤としてAs₂O₃を0.05~2重量%及びSnO₂を0.05~2重量%添加することを特徴とするディスプレイ用無アルカリガラス基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、特に液晶ディスプレイ用透明ガラス基板として使用されるディスプレイ用無アルカリガラス基板とその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、液晶ディスプレイ等の透明ガラス基板として、種々の無アルカリガラスが提案されており、本出願人も特開昭63-74935号において $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{BaO}$ 系の無アルカリガラスを提案している。

【0003】

ところでディスプレイ用途に用いられる無アルカリガラスには、耐熱性、耐薬品性等の特性の他に、表示欠陥となる泡のないことが要求される。

【0004】

泡のないガラスを得るためには、ガラス化反応時から均質化溶融時にかけての温度域で清澄ガスを発生する清澄剤を使用することが重要である。つまりガラスの清澄は、ガラス化反応時に発生するガスを清澄ガスによってガラス融液中から追い出し、さらに均質化溶融時に残った微小な泡を再び発生させた清澄ガスによって泡径を大きくして浮上させて除去する。液晶ディスプレイ用ガラス基板に使用されるような無アルカリガラスの場合、ガラス融液の粘度が高いため、アルカリ成分を含有するガラスに比べて溶融がより高温で行われる。このため、清澄剤には幅広い温度域(1200~1600程度)で清澄ガスを発生することができる As_2O_3 が広く使用されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

近年、液晶ディスプレイの製造工程において問題となるガラスの熱収縮や熱変形を起こり難くするために、ガラス基板に要求される耐熱性が益々高くなってきており、より高い歪点を有するガラスの開発が進められている。

【0006】

しかしながら歪点が高くなるとガラスの粘度が上昇するため、より高温(1600以上)で溶融しなければならなくなる。この用途においては、先記したように清澄剤として高温で作用する As_2O_3 が広く使用されているが、1600以上の高温での溶融になると、 As_2O_3 のみの使用では清澄効果が十分でなく、泡のないガラスを得ることが難しくなる。

【0007】

本発明の目的は、耐熱性に優れ、しかも表示欠陥となる泡が存在せず、液晶ディスプレイ用透明ガラス基板として好適なディスプレイ用無アルカリガラス基板とその製造方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本出願人は、種々の実験を行った結果、清澄剤として As_2O_3 とともに SnO_2 を併用することによって上記目的が達成できることを見だし、本発明として提案するものである。

【0009】

即ち、本発明のディスプレイ用無アルカリガラス基板は、重量百分率で SiO_2 40~70%、 Al_2O_3 6~25%、 B_2O_3 5~20%、 MgO 0~10%、 CaO 0~15%、 BaO 0~2.0%、 SrO 0~10%、 ZnO 0~10%、 As_2O_3 0.05~2%、 SnO_2 0.05~2%含有し、本質的にアルカリ金属酸化物を含有しないことを特徴とする。

【0010】

また本発明のディスプレイ用無アルカリガラス基板の製造方法は、重量百分率で SiO_2 40~70%、 Al_2O_3 6~25%、 B_2O_3 5~20%、 MgO 0~10%、 CaO 0~15%、 BaO 0~2.0%、 SrO 0~10%、 ZnO 0~10%含有し、本質的にアルカリ金属酸化物を含有しないガラスとなるように調合したガラス原料調合物を溶融した後、成形するディスプレイ用無アルカリガラス基板の製造方法において、ガラス原料調合物に清澄剤として As_2O_3 を0.05~2重量%及び SnO_2 を0.0

10

20

30

40

50

5～2重量%添加することを特徴とする。

【0011】

【作用】

本発明において使用する As_2O_3 と SnO_2 は、1200以上の温度域でAsイオンとSnイオンの価数変化による化学反応により多量の酸素ガスを発生する。 As_2O_3 は1200～1600の広い温度域で酸素ガスを多量に発生する。また SnO_2 は1400以上の温度域で多量の酸素ガスを発生するが、特に1600以上の高温域でも十分な酸素ガスを発生する。従って、清澄剤として As_2O_3 と SnO_2 を併用することにより、比較的低温で起こるガラス化反応時から高温の均質化溶解時にかけての広い温度域で高い清澄効果が得られるため、表示欠陥となる泡が存在しない無アルカリガラスを得ることができる。

10

【0012】

次に、本発明のディスプレイ用無アルカリガラス基板の製造方法を述べる。

【0013】

まず、所望の組成を有するガラスとなるようにガラス原料調合物を用意する。ガラスの組成範囲及びその限定理由を以下に述べる。

【0014】

SiO_2 はガラスのネットワークとなる成分であり、その含有量は40～70%、好ましくは45～65%である。 SiO_2 が40%より少ないと耐薬品性が悪化するとともに、歪点が低くなって耐熱性が悪くなり、70%より多いと高温粘度が大きくなって溶解性が悪くなるとともに、クリストバライトの失透物が析出し易くなる。

20

【0015】

Al_2O_3 はガラスの耐熱性、耐失透性を高める成分であり、その含有量は6～25%、好ましくは10～20%である。 Al_2O_3 が6%より少ないと失透温度が著しく上昇してガラス中に失透が生じ易くなり、25%より多いと耐酸性、特に耐バッファードフッ酸性が低下してガラス基板表面に白濁が生じ易くなる。

【0016】

B_2O_3 は融剤として働き、粘性を下げて溶解を容易にする成分であり、その含有量は5～20%、好ましくは6～15%である。 B_2O_3 が5%より少ないと融剤としての効果が不十分となり、20%より多いと耐塩酸性が低下するとともに、歪点が低下して耐熱性が悪化する。

30

【0017】

MgO は歪点を下げずに高温粘度を下げてガラスの溶解を容易にする成分であり、その含有量は0～10%、好ましくは0～7%である。 MgO が10%より多いとガラスの耐バッファードフッ酸性が著しく低下する。 CaO も MgO と同様の働きをし、その含有量は0～15%、好ましくは0～10%である。 CaO が15%より多いとガラスの耐バッファードフッ酸性が著しく低下する。 BaO はガラスの耐薬品性を向上させるとともに失透性を改善する成分であり、その含有量は0～20%である。 BaO が20%より多いと歪点が低下して耐熱性が悪くなる。 SrO は BaO と同様の効果があり、その含有量は0～10%、好ましくは0～7%である。 SrO が10%より多いと失透性が増すため好ましくない。 ZnO は耐バッファードフッ酸性を改善するとともに失透性を改善する成分であり、その含有量は0～10%、好ましくは0～7%である。 ZnO が10%より多いと逆にガラスが失透し易くなり、また歪点が低下して耐熱性が得られなくなる。なお MgO 、 CaO 、 BaO 、 SrO 及び ZnO の含量が5%より少ないと高温粘性が高くなって溶解性が悪化するとともに、ガラスが失透し易くなり、30%より多いと耐熱性及び耐酸性が悪くなり好ましくない。

40

【0018】

また上記成分の他に、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 等を含量で5%まで添加することができる。

【0019】

50

さらにガラス原料調合物に清澄剤として As_2O_3 と SnO_2 を添加する。 As_2O_3 と SnO_2 の含有量は、それぞれ0.05~2重量%である。その理由は、 As_2O_3 が0.05%より少ないとガラス化反応時に発生したガスを追い出し難くなり、また SnO_2 が0.05%より少ないと均質化溶融時にガラス融液中に残った泡を除去し難くなる。一方、これらの成分が各々2%より多いと揮発量が増えてガラスが変質し易くなる。また SnO_2 が2%より多いと溶融装置に用いられる白金合金の劣化を引き起こすおそれもある。

【0020】

続いて調合したガラス原料を溶融する。ガラス原料を加熱していくとまずガラス化反応が起こるが、このとき As_2O_3 の価数変化による化学反応によって多量の酸素ガスが発生し、ガラス化反応時に発生したガスが融液中から追い出される。さらにより高温の均質化溶融時には、 As_2O_3 と SnO_2 の価数変化による化学反応で多量の酸素ガスが発生してガラス融液中に残存する微小な泡が除去される。

10

【0021】

その後、溶融ガラスをフュージョン法、ダウンドロー法、フロート法、ロールアウト法等の方法を用いて薄板状に成形する。

【0022】

このようにして、重量百分率で SiO_2 40~70%、 Al_2O_3 6~25%、 B_2O_3 5~20%、 MgO 0~10%、 CaO 0~15%、 BaO 0~2.0%、 SrO 0~10%、 ZnO 0~10%、 As_2O_3 0.05~2%、 SnO_2 0.05~2%含有し、本質的にアルカリ金属酸化物を含有しない本発明のディスプレイ用無アルカリガラス基板を得ることができる。

20

【0023】

【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明を説明する。

【0024】

表1及び表2は、本発明の方法により得られるディスプレイ用無アルカリガラス基板の実施例(試料No.1~5)及び比較例(試料No.6、7)を示している。

【0025】

【表1】

30

試料No.		1	2	3	4	5
		ガラス組成 (重量%)	SiO ₂	54.5	55.0	59.9
Al ₂ O ₃	19.9		20.8	16.5	18.0	20.0
B ₂ O ₃	10.2		6.8	9.0	7.5	5.0
MgO	—		0.5	—	5.0	0.3
CaO	3.0		3.2	2.1	—	5.8
BaO	1.5		0.5	3.5	1.0	0.5
SrO	8.8		9.9	6.5	0.7	0.4
ZnO	—		0.5	0.5	2.5	—
As ₂ O ₃	0.9		1.5	1.2	1.3	1.7
SnO ₂	1.2		1.3	0.8	1.5	1.8
清澄性		○	○	○	○	○
歪点 (°C)		679	701	676	689	715
耐薬品性						
耐塩酸性		○	○	○	○	○
耐パーフルオロ酸		○	○	○	○	○

10

20

30

【0026】

【表2】

試料No.		6	7
ガラス組成 (重量%)	SiO ₂	54.5	54.8
	Al ₂ O ₃	19.9	20.4
	B ₂ O ₃	10.9	11.0
	MgO	—	—
	CaO	3.1	3.1
	BaO	1.8	1.8
	SrO	8.9	8.9
	ZnO	—	—
	As ₂ O ₃	0.9	—
	SnO ₂	—	—
清澄性		△	×
歪点 (°C)		677	679
耐薬品性			
耐塩酸性		○	○
耐パフアードフツ酸性		○	○

10

20

30

【0027】

各試料は次のようにして調製した。

【0028】

表の組成を有するようにガラス原料を調合し、電気炉にて1600 で0.5時間熔融した。次いで、熔融ガラスをカーボン台上に流しだし、徐冷した後、ガラス中に残存している泡の個数を計数し、ガラス100g中の泡が1000個を超えるものを×、101~1000個のものを○、100個以下のものを△で表した。

40

【0029】

またこれらのガラス原料調合物を電気炉にて1600~1650 で16~24時間熔融し、成型して試料を得た。このようにして得られた各試料について、歪点及び耐薬品性を評価した。

【0030】

結果を表に示す。

【0031】

50

表から明らかなように、本発明の実施例であるNo. 1～5の各試料は、清澄性に優れていた。また歪点が高く耐熱性が良好であり、耐薬品性にも優れていた。一方、比較例である試料No. 6は、耐熱性、耐薬品性とも良好であったが、 SnO_2 を添加していないために清澄性が不十分であった。試料No. 7は、清澄剤を含んでいないために、清澄性が極めて悪かった。

【0032】

なお歪点は、ASTM C336-71の方法に基づいて測定した。耐薬品性は、耐塩酸性について各試料を80℃に保持された10重量%塩酸水溶液に24時間浸漬した後、ガラス基板の表面状態を観察することによって評価し、ガラス基板表面の変色したものを×、全く変色のないものを○で示した。また耐バッファードフッ酸性は、各試料を20℃に保持された38.7重量%フッ化アンモニウムと1.6重量%フッ酸からなるバッファードフッ酸に30分間浸漬した後、ガラス基板の表面状態を観察することによって評価し、ガラス基板表面が白濁したものを×、全く変化しなかったものを○で示した。

10

【0033】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の方法によれば、清澄剤として As_2O_3 と SnO_2 を併用するために清澄性に優れ、表示欠陥となる泡が存在しないディスプレイ用無アルカリガラス基板を製造することが可能である。

【0034】

また、本発明のディスプレイ用無アルカリガラス基板は、表示欠陥となる泡がなく、かつ優れた耐熱性、耐薬品性を有しており、特に液晶ディスプレイ用透明ガラス基板として好適である。

20

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平01-138153(JP,A)
特開平10-001328(JP,A)
特表2001-500098(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C03C 1/00-14/00
INTERGLAD