

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6784592号
(P6784592)

(45) 発行日 令和2年11月11日 (2020. 11. 11)

(24) 登録日 令和2年10月27日 (2020. 10. 27)

(51) Int. Cl.	F I
C O 3 C 3/097 (2006. 01)	C O 3 C 3/097
C O 3 C 3/091 (2006. 01)	C O 3 C 3/091
C O 3 B 17/06 (2006. 01)	C O 3 B 17/06
C O 3 B 23/203 (2006. 01)	C O 3 B 23/203

請求項の数 8 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2016-513032 (P2016-513032)	(73) 特許権者	397068274
(86) (22) 出願日	平成26年5月7日 (2014. 5. 7)		コーニング インコーポレイテッド
(65) 公表番号	特表2016-517841 (P2016-517841A)		アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148
(43) 公表日	平成28年6月20日 (2016. 6. 20)		31 コーニング リヴァーフロント プ
(86) 国際出願番号	PCT/US2014/037043		ラザ 1
(87) 国際公開番号	W02014/182753	(74) 代理人	100073184
(87) 国際公開日	平成26年11月13日 (2014. 11. 13)		弁理士 柳田 征史
審査請求日	平成29年4月25日 (2017. 4. 25)	(74) 代理人	100090468
(31) 優先権主張番号	61/821, 426		弁理士 佐久間 剛
(32) 優先日	平成25年5月9日 (2013. 5. 9)	(72) 発明者	エリソン, アダム ジェイムズ
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148
			30 コーニング イー フィフス スト
			リート 70

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無アルカリホスホウケイ酸ガラス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

50モル%～75モル%の SiO_2 、0モル%超～20モル%の Al_2O_3 、0モル%超～35モル%の B_2O_3 、10.03モル%～20モル%の P_2O_5 、0.5モル%までの Fe_2O_3 、および0.1モル%までの ZrO_2 を含むガラスにおいて、アルカリ金属改質剤を実質的に含有せず、前記ガラス中の MgO 、 CaO 、および SrO の全量が0.2モル%以下であり、前記ガラスが少なくとも1種類の清澄剤を含み、

前記ガラスが、コアガラスを含むガラス積層体内にクラッド層を形成し、前記コアガラスが、前記クラッド層の熱膨脹率より大きい熱膨脹率を有し、前記クラッド層が少なくとも100MPaの圧縮応力下にある

ことを特徴とするガラス。

【請求項 2】

78GPa未満のヤング率および20～300の温度範囲について平均された $38 \times 10^{-7}/$ 未満の熱膨脹率のうちの少なくとも一方を有することを特徴とする、請求項1に記載のガラス。

【請求項 3】

前記少なくとも1種類の清澄剤が、 SnO_2 、 CeO_2 、 As_2O_3 、 Sb_2O_5 、 Cl^- 、および F^- の少なくとも1つを含むことを特徴とする、請求項1または2に記載のガラス。

【請求項 4】

アルカリ土類改質剤を実質的に含有しないことを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のガラス。

【請求項 5】

55 モル% ~ 72 モル%の SiO_2 、0 モル%超 ~ 16 モル%の Al_2O_3 、8 モル% ~ 35 モル%の B_2O_3 、10 モル% ~ 20 モル%の P_2O_5 、0.2 モル%までの SnO_2 、0.1 モル%までの ZrO_2 を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のガラス。

【請求項 6】

800 未満の歪点を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のガラス。

10

【請求項 7】

a. 50 モル% ~ 75 モル%の SiO_2 、0 モル%超 ~ 20 モル%の Al_2O_3 、0 モル%超 ~ 35 モル%の B_2O_3 、10.03 モル% ~ 20 モル%の P_2O_5 、0.5 モル%までの Fe_2O_3 、および 0.1 モル%までの ZrO_2 を含むガラス熔融体を提供する工程であって、前記ガラス熔融体が、アルカリ金属改質剤を実質的に含有せず、前記ガラス熔融体中の MgO 、 CaO 、および SrO の全量が 0.2 モル%以下であり、前記ガラス熔融体が少なくとも 1 種類の清澄剤を含むものである、工程と、

b. 前記ガラス熔融体をダウンドローしてガラスを形成する工程であって、前記ガラスが、78 GPa 未満のヤング率および 20 ~ 300 の温度範囲について平均された $38 \times 10^{-7} /$ 未満の熱膨張率のうちの少なくとも一方を有するものである、工程と

20

を有してなることを特徴とする、ガラスを製造する方法。

【請求項 8】

前記ガラス熔融体がクラッドガラス熔融体であり、前記方法が、

a. コアガラス熔融体を提供する工程と、

b. 前記コアガラス熔融体を熔融延伸してコアガラスを形成する工程と、

c. 前記クラッドガラス熔融体を熔融延伸して、前記コアガラスを囲むクラッド層ガラスを形成する工程と、

をさらに含み、前記コアガラスが、前記クラッドガラスの熱膨張率より大きい熱膨張率を有し、前記クラッド層が少なくとも 100 MPa の圧縮応力下にあることを特徴とする、請求項 7 に記載の方法。

30

【発明の詳細な説明】

【関連出願の相互参照】

【0001】

本出願は、2013 年 5 月 9 日に出願された米国仮特許出願第 61 / 821, 426 号（その内容に依拠し、その全体において参照によって本明細書に組み込む）の米国法典第 35 編第 119 条下の優先権の利益を請求する。

【技術分野】

【0002】

本開示は、アルカリ金属またはそれらの酸化物を含有しないガラスに関する。より詳しくは、本開示は、スロット延伸および熔融延伸技術などのダウンドロー法によって形成可能である無アルカリガラスに関する。さらにより詳しくは、本開示は、ガラス積層体のためのクラッド層に形成され得る無アルカリガラスに関する。

40

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0003】

無アルカリホスホホウアルミノケイ酸ガラスが提供される。このガラスが、網目形成成分 SiO_2 、 B_2O_3 と、 Al_2O_3 および P_2O_5 の少なくとも 1 つとを含有する。いくつかの実施形態において、ガラスが、約 78 GPa 未満のヤング率および / または約 20 ~ 約 300 の温度範囲について平均された約 $38 \times 10^{-7} /$ 未満の熱膨張率を

50

有してもよい。ガラスが、電子デバイスのためのカバーガラスとしてまたはガラス積層体のための外側クラッド層として使用されてもよい。

【0004】

したがって、本開示の一態様は、約50モル%～約75モル%の SiO_2 、0モル%超～約20モル%の Al_2O_3 、0モル%超～約35モル%の B_2O_3 、0モル%超～約20モル%の P_2O_5 、約5モル%までの MgO 、約10モル%までの CaO 、約5モル%までの SrO 、約0.5モル%までの Fe_2O_3 、および約0.1モル%までの ZrO_2 を含むガラスを提供することであり、このガラスはアルカリ金属改質剤を実質的に含有しない。

【0005】

本開示の第2の態様は、 SiO_2 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、および P_2O_5 を含むガラスを提供することである。このガラスは、アルカリ金属改質剤を実質的に含有せず、約78GPa未満のヤング率および約20～約300の温度範囲について平均された約 38×10^{-7} / 未満の熱膨張率のうちの少なくとも一方を有する。

【0006】

本開示の第3の態様は、コアガラスとコアガラスの外面上に積層されたクラッドガラスとを含むガラス積層体を提供することである。クラッドガラス層は、 SiO_2 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、および P_2O_5 を含み、アルカリ金属改質剤を実質的に含有しない。クラッドガラスは、約20～約300の温度範囲について平均された約 38×10^{-7} / 未満の第1の熱膨張率を有し、コアガラスは、約20～約300の温度範囲について平均された、第1の熱膨張率より大きい第2の熱膨張率を有する。

【0007】

本開示の第4の態様は、ガラスを製造する方法を提供することである。この方法は、 SiO_2 と、 B_2O_3 と、 Al_2O_3 および P_2O_5 の少なくとも1つとを含み、アルカリ金属改質剤を実質的に含有しないガラス溶融体を提供する工程と、ガラス溶融体をダウンドローしてガラスを形成する工程とを有してなる。

【0008】

これらおよびその他の態様、利点、および顕著な特徴が以下の詳細な説明、添付した図面、および添付した請求の範囲から明らかであろう。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】ガラス積層体の断面略図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下の説明において、同じ参照符号は、図面に示されるいくつかの図の全体にわたって同じまたは相当する部分を示す。また、特に断りがない限り、「上部」、「下部」、「外部の」、「内部の」等の用語は便宜的な語であり、制限的な用語として解釈されるべきでないことは理解されたい。さらに、群が、要素の群およびそれらの組合せの少なくとも1つを含むと説明されるときはいつでも、群は、個々にまたは互いに組み合わせてどちらかで、任意の数の列挙されたそれらの要素を含む、本質的にからなる、またはからなってもよいということは理解されたい。同様に、群が、要素の群またはそれらの組合せの少なくとも1つからなると説明されるときはいつでも、群が、個々にまたは互いに組み合わせてどちらかで、任意の数の列挙されたそれらの要素からなってもよいということは理解されたい。特に断りがない限り、値の範囲は、列挙されるとき、範囲の上限と下限の両方ならびにその間の任意の範囲を包含する。本明細書中で用いられるとき、名詞は、特に記載しない限り、「少なくとも1つ」、または「1つ以上」の対象を指す。また、本明細書および図面に開示された様々な特徴は、任意のおよび全ての組合せにおいて使用され得るということは理解されたい。

【0011】

本明細書中で用いられるとき、用語「ガラス物品」および「ガラス物品」は、完全にま

10

20

30

40

50

たは部分的にガラスから製造された任意の物体を包含するようにそれらの最も広い意味において使用される。特に断りがない限り、全ての組成物は、モルパーセント（モル％）を用いて表わされ、熱膨張率（CTE）は、 $10^{-7}/$ を用いて表わされる。

【0012】

用語「実質的に」および「約」は、任意の定量的比較、値、測定、または他の表現に帰せられてもよい固有の不確実度を表わすために本明細書において利用されてもよいことに留意されたい。また、これらの用語は、定量的表現が、問題となっている係争物の基本的機能を変えずに記載された基準から変化してもよい度合いを表わすために本明細書において利用される。

【0013】

図面全般および特に図1を参照して、図解は、特定の実施形態を説明するためのものであり、本開示または添付した請求の範囲をそれに制限することを意図しないことは理解されるであろう。図面は必ずしも縮尺通りではなく、図面の特定の特徴および特定の図は、縮尺において極端に強調されて示されるかまたは明確かつ簡潔にする目的で、略図で示される場合がある。

【0014】

網目形成成分 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、および P_2O_5 を含み、アルカリ金属およびアルカリ金属酸化物を含有せず、低い（すなわち、約20～約300の温度範囲について測定された時に約 $40 \times 10^{-7}/$ 未満の）熱膨張率（CTE）を有するガラスおよびそれから製造されたガラス物品が本明細書に記載される。さらに、アルカリ土類酸化物の量はまた、ガラスの熱膨張率をさらに低減させるために最小にされる。いくつかの実施形態において、また、これらのガラスは、ガラスの固有のまたは本来の損傷抵抗を改良するヤング率および剪断弾性率の低い値を有する。

【0015】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載されるガラスは、スロット延伸および溶融延伸法など、本技術分野に公知のダウンドロー法によって形成可能である。溶融延伸法は、薄いガラス板の大規模製造のために使用されている工業技術である。フロートまたはスロット延伸法などの他の平板ガラス製造技術と比べて、溶融延伸法は、すぐれた平面度および表面の品質を有する薄いガラス板をもたらす。結果として、溶融延伸法は、液晶ディスプレイ用の薄いガラス基板、ならびにノートブック、娯楽機器、テーブル、ラップトップ等のパーソナル電子デバイス用のカバーガラスの製造において有力な製造技術になっている。

【0016】

溶融延伸法は、ジルコンまたは別の耐火材料から典型的に製造される、「アイソパイプ」として公知のトラフ上での溶融ガラスの流動を必要とする。溶融ガラスは、アイソパイプの頂部から両側からあふれ出て、アイソパイプの底部で出合って単板を形成し、そこで最終板の内側だけがアイソパイプと直接接触している。最終ガラス板の露出面のどちらも、延伸プロセスの間にアイソパイプ材料と接触していないので、ガラスの両方の外面は新品同様であり、後続の仕上げを必要としない。

【0017】

溶融延伸可能であるために、ガラスは、十分に高い液相線粘度（すなわち、液相線温度での溶融ガラスの粘度）を有しなければならない。いくつかの実施形態において、本明細書に記載されるガラスは、少なくとも約150キロポアズ（kpoise）の液相線粘度を有する。いくつかの実施形態において、これらのガラスは、少なくとも約300 kpoiseの液相線粘度を有する。

【0018】

従来の溶融延伸は、単一アイソパイプを使用して行なわれ、均質なガラス製品をもたらす。より複雑な積層溶融法は、2つのアイソパイプを使用して、外側クラッド層によってどちらかの面（または両面）が囲まれたコアガラス組成物を含む積層板を形成する。積層溶融の主な利点の1つは、クラッドガラスの熱膨張率がコアガラスの熱膨張率より小さい

10

20

30

40

50

時に、熱膨張率の差が外側クラッド層に圧縮応力をもたらすことである。この圧縮応力は、イオン交換処理を必要とせずに最終ガラス製品の強度を増加させる。イオン交換と異なり、この強化は、ガラス中でアルカリイオンを使用せずに達成され得る。

【0019】

したがって、いくつかの実施形態において、本明細書に記載される無アルカリガラスを使用して、図1に図示されるガラス積層体を形成してもよい。ガラス積層体100は、本明細書に記載された無アルカリガラスから形成されたクラッドガラス120または「クラッド層」によって囲まれたコアガラス110を含む。コアガラス110は、クラッド層120内の無アルカリガラスの熱膨張率より大きい熱膨張率を有する。コアガラスは、いくつかの実施形態において、アルカリアルミノシリケートガラスであってもよい。非限定的な一実施例において、コアガラスは、組成66.9モル%の SiO_2 、10.1モル%の Al_2O_3 、0.58モル%の B_2O_3 、7.45モル%の Na_2O 、8.39モル%の K_2O 、5.78モル%の MgO 、0.58モル%の CaO 、0.2モル%の SnO_2 、0.01モル%の ZrO_2 、および0.01モル%の Fe_2O_3 を有するアルカリアルミノシリケートガラスであり、572の歪点、629のアニール点、888の軟化点、および熱膨張率 $=95.5 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ を有する。

【0020】

積層品内のクラッドガラスとして使用されるとき、本明細書に記載された無アルカリガラス組成物は、クラッド層に高い圧縮応力を提供することができる。溶融成形可能な無アルカリガラスの熱膨張率は一般的に、 $30 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以下の範囲である。このようなガラスは、例えば、 $90 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ の熱膨張率を有するアルカリアルミノシリケートガラス（例えば、Corning Incorporatedによって製造されたGorilla（登録商標）ガラス）と組み合わせられるとき、クラッドガラス内の予想圧縮応力は、以下に示される弾性応力の式（下付き文字1および2はそれぞれコアガラスおよびクラッドガラスを指す）を使用して計算することができ、

【0021】

【数1】

$$\sigma_2 = \frac{E_1(e_2 - e_1)}{\left(\frac{E_1}{E_2}(1 - \nu_2)\right) + \left(\frac{2t_2}{t_1}(1 - \nu_1)\right)}$$

【0022】

および

【0023】

【数2】

$$\sigma_1 = -\frac{2t_2}{t_1} \sigma_2$$

【0024】

上式中、Eがヤング率であり、 ν がポアソン比であり、tがガラス厚さであり、 σ が応力であり、 $e_2 - e_1$ がクラッドガラスとコアガラスとの間の熱膨張の差である。クラッドガラスとコアガラスに同じ弾性率およびポアソン比を使用することにより、上記の式をさらに単純化する。

【0025】

クラッドガラスとコアガラスとの間の熱膨張の差を計算するために、クラッドおよびコアのより軟質なガラスの歪点を下回る応力がかかると仮定する。クラッドガラス内の応力は、これらの仮定および上記の式を使用して推定することができる。クラッドガラスとして $30 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ の熱膨張率を有しアルカリアルミノシリケートコアガラスが $90 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ の熱膨張率を有し、全厚が0.5~1.0mmの範囲でありクラッドガラスの厚さが10~100 μm である典型的なディスプレイのようなガラスについては、クラッドガラスの圧縮応力は、約200MPa~約315MPaの範囲であると推定される。

以下の表 2 に見られるように、いくつかの無アルカリガラス試料は、約 $15 \sim 13 \times 10^{-7} /$ の範囲の熱膨張率を有する。これらのガラスについて、クラッドガラス層の圧縮応力は、 $240 \text{ MPa} \sim 400 \text{ MPa}$ の範囲である。

【0026】

本明細書に記載される無アルカリガラスは、特に低い熱膨張率を有する。いくつかの実施形態において、約 $20 \sim 300$ の温度範囲について平均される熱膨張率は、 $38 \times 10^{-7} /$ 未満である。他の実施形態において約 $20 \sim 300$ の温度範囲について平均されたガラスの熱膨張率は約 $20 \times 10^{-7} /$ 未満である。より高い熱膨張率を有するコアガラスと組み合わせられるとき、本明細書に記載されるガラスは、最終積層ガラス製品のクラッド層内に高いレベルの圧縮応力をもたらす。これは、ガラス積層製品の強度を増加させる。少なくとも約 100 MPa そして、いくつかの実施形態において、本明細書に開示されたガラスを積層体のクラッド層内で使用することによって少なくとも約 400 MPa の室温圧縮応力が達成可能である。

10

【0027】

無アルカリガラスは、他の市販の溶融延伸ガラスのヤング率および剪断弾性率よりかなり小さいヤング率および剪断弾性率の値を有する。いくつかの実施形態において、ヤング率は、約 78 GPa より小さく、他の実施形態において、約 70 GPa より小さく、そしてさらに他の実施形態において、約 60 GPa より小さい。低い弾性率は、高いレベルの本質的損傷抵抗を有するこれらのガラスを提供する。

20

【0028】

いくつかの実施形態において、これらの無アルカリガラスは、 800 未満の歪点を有する。

【0029】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載されるガラスは、約 $50 \text{ mol\%} \sim 75 \text{ mol\%}$ の SiO_2 (すなわち、 $50 \text{ mol\%} \sim 75 \text{ mol\%}$)、 $0 \text{ mol\%} \sim 20 \text{ mol\%}$ の Al_2O_3 (すなわち、 $0 \text{ mol\%} < \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 20 \text{ mol\%}$)、 $0 \text{ mol\%} \sim 35 \text{ mol\%}$ の B_2O_3 (すなわち、 $0 \text{ mol\%} < \text{B}_2\text{O}_3 \leq 35 \text{ mol\%}$)、 $0 \text{ mol\%} \sim 20 \text{ mol\%}$ の P_2O_5 (すなわち、 $0 \text{ mol\%} < \text{P}_2\text{O}_5 \leq 20 \text{ mol\%}$)、約 5 mol\% までの MgO (すなわち、 $0 \text{ mol\%} \sim 5 \text{ mol\%}$)、約 10 mol\% までの CaO (すなわち、 $0 \text{ mol\%} \sim 10 \text{ mol\%}$)、約 5 mol\% までの SrO (すなわち、 $0 \text{ mol\%} \sim 5 \text{ mol\%}$)、約 0.5 mol\% までの Fe_2O_3 (すなわち、 $0 \text{ mol\%} \sim 0.5 \text{ mol\%}$)、約 0.1 mol\% までの ZrO_2 (すなわち、 $0 \text{ mol\%} \sim 0.1 \text{ mol\%}$)、および任意選択により、 SnO_2 、 CeO_2 、 As_2O_3 、 Sb_2O_5 、 Cl^- 、 F^- 等の少なくとも 1 種類の清澄剤から本質的になるかまたは含む。少なくとも 1 種類の清澄剤は、いくつかの実施形態において、約 0.7 mol\% までの SnO_2 (すなわち、 $0 \text{ mol\%} \sim 0.5 \text{ mol\%}$)、約 0.5 mol\% までの As_2O_3 (すなわち、 $0 \text{ mol\%} \sim 0.5 \text{ mol\%}$)、および約 0.5 mol\% までの Sb_2O_5 (すなわち、 $0 \text{ mol\%} \sim 0.5 \text{ mol\%}$) を含有してもよい。

30

【0030】

特定の実施形態において、ガラスは、約 $55 \text{ mol\%} \sim 72 \text{ mol\%}$ の SiO_2 (すなわち、 $55 \text{ mol\%} \sim 75 \text{ mol\%}$)、 $0 \text{ mol\%} \sim 16 \text{ mol\%}$ の Al_2O_3 (すなわち、 $0 \text{ mol\%} < \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 16 \text{ mol\%}$)、約 $8 \text{ mol\%} \sim 35 \text{ mol\%}$ の B_2O_3 (すなわち、 $8 \text{ mol\%} \sim 35 \text{ mol\%}$)、約 $3 \text{ mol\%} \sim 20 \text{ mol\%}$ の P_2O_5 (すなわち、 $3 \text{ mol\%} \sim 20 \text{ mol\%}$)、約 5 mol\% までの MgO (すなわち、 $0 \text{ mol\%} \sim 5 \text{ mol\%}$)、約 0.2 mol\% までの CaO (すなわち、 $0 \text{ mol\%} \sim 0.2 \text{ mol\%}$)、約 0.2 mol\% までの SrO (すなわち、 $0 \text{ mol\%} \sim 0.2 \text{ mol\%}$)、約 0.1 mol\% までの ZrO_2 (すなわち、 $0 \text{ mol\%} \sim 0.1 \text{ mol\%}$) から本質的になるかまたは含む。ガラスはさらに、 SnO_2 、 CeO_2 、 As_2O_3 、 Sb_2O_5 、 Cl^- 、 F^- 等の少なくとも 1 種類の清澄剤を含有してもよい。少なくとも 1 種類の清澄剤は、いくつかの実施形態において、約 0.2 mol\% までの SnO_2 (

40

50

すなわち、0モル% SnO_2 (0.2モル%)を含有してもよい。

【0031】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載されるガラス中の MgO 、 CaO 、および SrO の全量は、約5モル%以下であり、他の実施形態において、約0.2モル%以下であり、そして特定の実施形態において、ガラスはアルカリ土類改質剤を実質的に含有しない。

【0032】

これらのガラスの非限定的な実施例の組成物が表1a~dに記載される。表1a~dの実施例1-20の性質は表2に記載される。これらのガラスの酸化物成分の各々が機能を果たす。シリカ(SiO_2)は、第一ガラス形成酸化物であり、熔融ガラスのための網目骨格を形成する。高純度 SiO_2 は、低い熱膨張率を有し、アルカリ金属を含有しない。しかしながら、その非常に高い融解温度のために、高純度 SiO_2 は熔融延伸法に適合しない。また、粘度曲線が高すぎるので、積層構造体内のいかなるコアガラスとも整合することができない。いくつかの実施形態において、本明細書に記載されるガラス中の SiO_2 の量は、約50モル%~約75モル%の範囲である。他の実施形態において、 SiO_2 濃度は、約55モル%~約72モル%の範囲である。

【0033】

シリカの他に、3つの網目形成成分 Al_2O_3 、 B_2O_3 、および P_2O_5 が本明細書に記載されるガラスに含有され、安定なガラス形成、低い熱膨張率、低いヤング率、低い剪断弾性率を達成すると共に、そして熔融および成形を容易にする。これらの網目形成成分の4つ全てを適切な濃度で混合することによって、熱膨張率および弾性率を増加させるように作用する、アルカリまたはアルカリ土類酸化物などの網目修飾剤の必要を最小に抑えながら、安定なバルクガラスの形成を達成することができる。 SiO_2 のように、 Al_2O_3 は、ガラス網目に剛性を与える。アルミナは、4配位または5配位のどちらかでガラス内に存在し得る。いくつかの実施形態において、本明細書に記載されるガラスは、約2モル%~約20モル%の Al_2O_3 を含み、そして特定の実施形態において、約2モル%~約16モル%の Al_2O_3 を含む。

【0034】

また、酸化ホウ素(B_2O_3)は、粘度を低減し、したがってガラスを熔融および形成する能力を改良するために使用されるガラス形成酸化物である。 B_2O_3 は、ガラス網目中に3配位または4配位のどちらかで存在し得る。3配位 B_2O_3 は、ヤング率および剪断弾性率を低減するために最も有効な酸化物であり、したがってガラスの本質的損傷抵抗を改良する。したがって、本明細書に記載されるガラスは B_2O_3 を含む。いくつかの実施形態において、このガラスは、約35モル%までの B_2O_3 を含有し、他の実施形態において、約8モル%~約35モル%の B_2O_3 を含有する。

【0035】

五酸化リン(P_2O_5)は、これらのガラスに混入される第4の網目形成成分である。 P_2O_5 はガラス網目中準四面体構造をとり、すなわち、それは4個の酸素原子が配位されるが、それらの3個だけが網目の残部に結合している。第4の酸素は、リンカチオンに二重結合している末端酸素である。ガラス網目中のホウ素とリンの会合は、 SiO_2 と同じように、四面体配置内のこれらの網目形成成分の相互安定化をもたらすことができる。 B_2O_3 のように、 P_2O_5 をガラス網目に導入することは、ヤング率および剪断弾性率を低減するのに非常に有効である。いくつかの実施形態において、本明細書に記載されるガラスは、0モル%超~約20モル%の P_2O_5 を含み、そして他の実施形態において、約3モル%~約20モル%の P_2O_5 を含む。

【0036】

また、アルカリ土類酸化物(MgO 、 CaO 、および SrO)は、 B_2O_3 のように、ガラスの熔融挙動を改良する。しかしながら、それらはまた、熱膨張率およびヤング率および剪断弾性率を増加させるように作用する。いくつかの実施形態において、本明細書に記載されるガラスは、約5モル%までの MgO 、約10モル%までの CaO 、および約5

10

20

30

40

50

モル%までの SrO を含み、他の実施形態において、約 5 モル%までの MgO 、約 0.2 モル%までの CaO 、および約 0.2 モル%までの SrO を含む。いくつかの実施形態において、 MgO 、 CaO 、および SrO の全量は約 0.2 モル%以下である。他の実施形態において、アルカリ土類酸化物は微量汚染物レベルでだけ存在している（すなわち、100 ppm）。さらに他の実施形態において、ガラスはアルカリ土類酸化物を実質的に含有しない。

【0037】

また、ガラスは、熔融する間に気体含有物の除去を助ける小さな濃度で、 SnO_2 、 CeO_2 、 As_2O_3 、 Sb_2O_5 、 Cl^- 、 F^- 等の少なくとも 1 種類の清澄剤を含有してもよい。いくつかの実施形態において、ガラスが、約 0.7 モル%までの SnO_2 、約 0.5 モル%までの As_2O_3 、および / または約 0.5 モル%までの Sb_2O_5 を含んでもよい。他の実施形態において、少なくとも 1 種類の清澄剤が、約 0.2 モル%までの SnO_2 を含んでもよい。

10

【0038】

また、熔融装置内で高温ガラスをジルコニア系耐火材料と接触させることによって少量の ZrO_2 を導入してもよく、したがってガラス中のそのレベルをモニタすることは、経時的なタンクの摩耗率を判断するために重要である場合がある。いくつかの実施形態において、ガラスは、約 0.1 モル%までの ZrO_2 を含有してもよい。ガラスは低い濃度の Fe_2O_3 をさらに含む場合があるが、この材料はバッチ材料中の一般的な不純物である。いくつかの実施形態において、ガラスは、約 0.5 モル%までの Fe_2O_3 を含有してもよい。

20

【0039】

【表 1 a - 1】

表 1a ガラスの典型的な組成物

分析された (モル%)	1	2	3	4	5
SiO_2	65.62	64.75	65.63	61.14	54.54
Al_2O_3	11.91	12.27	15.86	15.96	16.16
B_2O_3	3.96	6.79	2.90	6.92	7.02
P_2O_5	6.91	7.12	6.87	9.95	10.19
MgO	2.05	1.62	1.54	1.07	2.16
CaO	5.46	4.28	4.09	2.81	5.70
SrO	4.00	3.11	3.02	2.08	4.15
SnO_2	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07

30

【0040】

【表 1 a - 2】

表 1a (続き)

分析された (モル%)	6	7
SiO_2	52.45	63.65
Al_2O_3	18.71	15.75
B_2O_3	10.02	0.04
P_2O_5	9.91	6.89
MgO	1.57	2.05
CaO	4.17	7.50
SrO	3.08	4.03
SnO_2	0.07	0.06

40

【0041】

50

【表 1 b - 1】

表 1b ガラスの典型的な組成物

バッチ処 理された (モル%)	8	9	10	11	12
SiO ₂	60.74	62.89	64.45	64.47	66.60
Al ₂ O ₃	14.12	16.10	13.61	15.78	15.90
B ₂ O ₃	6.28	0.04	0.03	0.03	2.86
P ₂ O ₅	8.61	7.03	8.57	6.72	6.84
MgO	1.81	2.13	2.04	0.10	1.56
CaO	4.87	7.73	7.37	7.05	4.06
SrO	3.49	4.01	3.86	5.77	2.09
SnO ₂	0.06	0.05	0.05	0.06	0.06

10

【 0 0 4 2】

【表 1 b - 2】

表 1b (続き)

バッチ処 理された (モル%)	13	14	15	16	17
SiO ₂	69.41	70.01	70.08	70.52	70.69
Al ₂ O ₃	17.80	17.75	15.62	13.76	11.73
B ₂ O ₃	0.04	1.92	1.87	1.85	1.92
P ₂ O ₅	7.05	6.66	6.87	6.71	6.73
MgO	1.60	1.02	1.57	2.06	2.56
CaO	2.93	1.88	2.85	3.68	4.58
SrO	1.09	0.69	1.06	1.35	1.69
SnO ₂	0.06	0.06	0.06	0.07	0.06

20

30

【 0 0 4 3】

【表 1 c - 1】

表 1c ガラスの典型的な組成物

分析された (モル%)	18	19	20	21	22
SiO ₂	69.54	69.83	69.89	70.07	70.01
Al ₂ O ₃	13.66	13.70	4.00	3.84	3.89
B ₂ O ₃	6.82	9.43	16.15	16.15	14.27
P ₂ O ₅	6.84	6.88	9.83	9.90	11.79
MgO	3.00	0.05	0.03	0.00	0.00
CaO	0.05	0.03	0.03	0.00	0.00
SrO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SnO ₂	0.07	0.08	0.07	0.04	0.04

40

【 0 0 4 4】

【表 1 c - 2】

表 1c (続き)

分析された (モル%)	23	24	25	26
SiO ₂	69.92	71.91	70.10	66.00
Al ₂ O ₃	3.97	2.99	2.95	3.88
B ₂ O ₃	18.21	16.27	18.05	20.17
P ₂ O ₅	7.87	8.79	8.86	9.91
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	0.00	0.00	0.00	0.00
SrO	0.00	0.00	0.00	0.00
SnO ₂	0.03	0.03	0.03	0.04

10

【 0 0 4 5】

【表 1 d - 1】

表 1d ガラスの典型的な組成物

分析された (モル%)	27	28	29	30
SiO ₂	70.00	65.44	65.59	61.51
Al ₂ O ₃	3.92	3.79	1.92	3.79
B ₂ O ₃	16.06	20.85	22.81	24.78
P ₂ O ₅	9.88	9.83	9.57	9.83
MgO	0.04	0.02	0.03	0.02
CaO	0.02	0.02	0.02	0.02
SrO	0.00	0.00	0.00	0.00
SnO ₂	0.08	0.05	0.06	0.05

20

【 0 0 4 6】

【表 1 d - 2】

表 1d (続き)

分析された (モル%)	31	32	33	34	35
SiO ₂	67.86	64.30	62.45	60.33	58.41
Al ₂ O ₃	3.80	3.81	3.83	3.83	3.85
B ₂ O ₃	18.39	22.05	23.76	25.86	27.71
P ₂ O ₅	9.88	9.78	9.89	9.91	9.95
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SrO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SnO ₂	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07

30

40

【 0 0 4 7】

【表 1 d - 3】

表 1d (続き)

分析された (モル%)	36	37	38	39	40
SiO ₂	56.09	70.61	68.58	65.70	66.00
Al ₂ O ₃	3.84	0.06	2.02	3.96	3.99
B ₂ O ₃	29.97	14.73	14.38	14.88	14.74
P ₂ O ₅	10.03	14.55	14.97	15.40	15.21
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SrO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SnO ₂	0.07	0.05	0.06	0.06	0.06

10

【 0 0 4 8 】

【表 1 d - 4】

表 1d (続き)

分析された (モル%)	41	42	43	44
SiO ₂	69.61	69.75	61.99	62.11
Al ₂ O ₃	3.92	3.93	3.95	3.96
B ₂ O ₃	16.82	16.86	30.19	30.36
P ₂ O ₅	9.58	9.39	3.80	3.50
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	0.00	0.00	0.00	0.00
SrO	0.00	0.00	0.00	0.00
SnO ₂	0.07	0.07	0.07	0.07

20

【 0 0 4 9 】

【表 2 - 1】

表 2 表 1a~d に記載されたガラスの性質

30

	1	2	3	4	5
アニール点 (°C):	784.5	759.9	802.5	774.6	718.6
歪点(°C):	729.9	706.4	746.1	718.3	671.4
軟化点(°C):	1155	1177.1	1061.8	1180.8	
密度(g/cm ³):	2.424	2.359	2.405	2.311	2.416
CTE(x10 ⁻⁷ /°C):	32.7	37.5	26.9		
ポアソン比:	0.215	0.224	0.210	0.214	0.216
剪断弾性率 (Mpsi):	4.163	3.907	4.360	3.833	3.938
ヤング率 (Mpsi):	10.113	9.568	10.552	9.309	9.580
剪断弾性率 (GPa):	28.70	26.94	30.06	26.43	27.15
ヤング率 (GPa):	69.73	65.97	72.75	64.18	66.05

40

【 0 0 5 0 】

【表 2 - 2】

表 2 (続き)

	6	7	8	9	10
アニール点 (°C):	815.1	724.5	713	812	793
歪点(°C):	763.9	672.8	657	758	740
軟化点(°C):	1047.4	1040	N/A	1050.9	N/A
密度(g/cm ³):	2.368	2.497	2.421	2.499	2.474
CTE(x10 ⁻⁷ /°C):		34.4		34.4	35.6
ポアソン比:	0.225	0.231	0.236	0.218	0.218
剪断弾性率 (Mpsi):	4.564	3.871	3.946	4.588	4.408
ヤング率 (Mpsi):	11.181	9.533	9.756	11.171	10.734
剪断弾性率 (GPa):	31.47	26.69	27.21	31.63	30.39
ヤング率 (GPa):	77.09	65.73	67.27	77.02	74.01

10

【 0 0 5 1 】

20

【表 2 - 3】

表 2 (続き)

	11	12	13	14	15
アニール点 (°C):	826	801	868	843	834
歪点(°C):	771	734	799	767	760
軟化点(°C):	1061.8	1078.8	1146	1138.5	1129.5
密度(g/cm ³):	2.529	2.385	2.373	2.342	2.346
CTE(x10 ⁻⁷ /°C):	37.1	24.9	18.2	15.1	18.7
ポアソン比:	0.218	0.216	0.212	0.222	0.219
剪断弾性率 (Mpsi):	4.485	4.370	4.648	4.530	4.519
ヤング率 (Mpsi):	10.921	10.627	11.269	11.067	11.015
剪断弾性率 (GPa):	30.92	30.13	32.05	31.23	31.16
ヤング率 (GPa):	75.30	73.27	77.70	76.30	75.95

30

【 0 0 5 2 】

40

【表 2 - 4】

表 2 (続き)

	16	17	18	19	20
アニール点 (°C):	821	796	779	743	611
歪点(°C):	757	736	707	667	549
軟化点(°C):					1052.3
密度(g/cm ³):	2.354	2.368	2.256		
CTE(x10 ⁻⁷ /°C):	22.5	25.7	15.7	13.7	43.7
ポアソン比:	0.230	0.213	0.203	0.213	0.181
剪断弾性率 (Mpsi):	4.354	4.312	4.044	3.761	3.369
ヤング率 (Mpsi):	10.715	10.463	9.727	9.124	7.955
剪断弾性率 (GPa):	30.02	29.73	27.88	25.93	23.23
ヤング率 (GPa):	73.88	72.14	67.07	62.91	54.85

10

【 0 0 5 3 】

20

【表 2 - 5】

表 2 (続き)

	21	22	23	24	25
アニール点 (°C):	634.9	656.4	584.6	625.5	612.9
歪点(°C):	558.1	587.7	492.3	549	531.8
軟化点(°C):	1076.4	985.6	1023	976.2	993.6
密度(g/cm ³):	2.202	2.241	2.185	2.196	2.196
CTE(x10 ⁻⁷ /°C):	47	34.6	54.4	42.8	43
ポアソン比:	0.19	0.21	0.22	0.19	0.22
剪断弾性率 (Mpsi):	3.38	3.65	3.12	3.33	3.24
ヤング率 (Mpsi):	8.05	8.81	7.60	7.94	7.92
剪断弾性率 (GPa):	23.27	25.18	21.54	22.98	22.34
ヤング率 (GPa):	55.52	60.74	52.41	54.71	54.59

30

【 0 0 5 4 】

40

【表 2 - 6】

表 2 (続き)

	26	27	28	29	30
アニール点 (°C):	589.9	603			
歪点(°C):	508.7	556.3	640.72	643.27	604.16
軟化点(°C):	1069.8	1081	1068.7	996.4	1049.4
密度(g/cm ³):	2.191	2.207	2.194	2.202	2.179
CTE(x10 ⁻⁷ /°C):	49.9	44.7	47.1	38.2	50.1
ポアソン比:	0.228	0.197	0.217	0.215	0.231
剪断弾性率 (Mpsi):	3.145	3.363	3.139	3.197	2.965
ヤング率 (Mpsi):	7.746	8.05	7.642	7.769	7.297
剪断弾性率 (GPa):	21.69	23.19	21.64	22.04	20.44
ヤング率 (GPa):	53.41	55.50	52.69	53.57	50.31

10

【 0 0 5 5 】

20

【表 2 - 7】

表 2 (続き)

	31	32	33	34	35
アニール点 (°C):					
歪点(°C):	656.64	626.12	596.12	581.75	546.89
軟化点(°C):	1077	1056.1	1046.9	1030.8	1015.7
密度(g/cm ³):	2.193	2.184	2.179	2.172	2.167
CTE(x10 ⁻⁷ /°C):	45.3	46.9	49.3	51	50.6
ポアソン比:	0.199	0.213	0.275	0.307	0.319
剪断弾性率 (Mpsi):	3.243	3.024	2.937	2.856	2.795
ヤング率 (Mpsi):	7.779	7.339	7.488	7.465	7.372
剪断弾性率 (GPa):	22.36	20.85	20.25	19.69	19.27
ヤング率 (GPa):	53.63	50.60	51.63	51.47	50.83

30

【 0 0 5 6 】

40

【表 2 - 8】

表 2 (続き)

	36	37	38	39
アニール点 (°C):				
歪点(°C):	535.92	724.14	736.31	722.71
軟化点(°C):	1014	1035.3	910.9	1093.9
密度(g/cm ³):	2.161	2.327	2.315	2.299
CTE(x10 ⁻⁷ /°C):	52.5	44.1	42.1	39.4
ポアソン比:	0.212	0.171	0.177	0.196
剪断弾性率 (Mpsi):	2.746	4.428	4.334	4.086
ヤング率 (Mpsi):	6.655	10.372	10.201	9.771
剪断弾性率 (GPa):	18.93	30.53	29.88	28.17
ヤング率 (GPa):	45.88	71.51	70.33	67.37

10

【0057】

20

また、本明細書に記載されるガラスを製造する方法が提供される。この方法は、SiO₂と、B₂O₃と、Al₂O₃およびP₂O₅の少なくとも1つとを含み、アルカリ金属改質剤を実質的に含有しないガラス溶融体を提供する工程と、ガラス溶融体をダウンドローしてガラスを形成する工程とを有してなる。いくつかの実施形態において、ガラスをダウンドローする工程は、ガラス溶融体をスロット延伸する工程を含み、他の実施形態において、ガラス溶融体を熔融延伸する工程を含む。

【0058】

特定の実施形態において、この方法はさらに、コアガラス溶融体を提供する工程と、コアガラス溶融体を熔融延伸して、クラッドガラスの熱膨脹率より小さい熱膨脹率を有するコアガラスを形成する工程とを含む。次に、クラッドガラス溶融体を熔融延伸してクラッドガラス層を形成し、それによってコアガラスを囲む。クラッドガラス層は、少なくとも約400MPaの圧縮応力下である。

30

【0059】

本明細書に記載されるガラスは、アルカリ金属を実質的に含有しないので、薄膜トランジスタ(TFT)ディスプレイ用途に使用するために適している。これらの用途は、アルカリイオンの存在が薄膜トランジスタを汚染するので、無アルカリ界面を必要とする。したがって、イオン交換アルカリ含有ガラスはこのような用途に適していない。本明細書に記載される無アルカリガラスをクラッド層として使用するガラス積層体は、無アルカリ界面と組み合わせられた強化ガラス製品を提供する。いくつかの実施形態において、無アルカリガラスはまた、熱圧密を低減させる高いアニール点および歪点を有し、それは、TFTディスプレイ基板のために望ましい。また、本明細書に記載されるガラスは、様々な電子デバイスのカラーフィルタートランジスタ基板、カバーガラス、またはタッチインターフェースにおいて使用されてもよい。

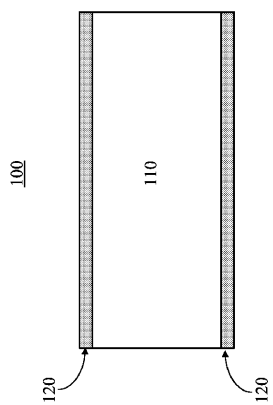
40

【0060】

典型的な実施形態が説明目的で示されたが、前述の説明は、本開示の範囲または添付した請求の範囲に制限を課すと考えられるべきでない。したがって、本開示の趣旨および範囲または添付した請求の範囲から逸脱せずに様々な改良形態、改作形態、および代替形態が当業者には考えられるであろう。

【図 1】

FIG. 1



フロントページの続き

(72)発明者 マウロ, ジョン クリストファー
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 3 0 コーニング スカイライン ドライヴ 1 0 7 1
2 エイ

(72)発明者 ヴェンカタラマン, ナテサン
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 7 0 ペインテッド ポスト タラ プレイス 3

審査官 吉川 潤

(56)参考文献 特表2007-516932(JP, A)
特表2007-516933(JP, A)
特開昭63-011543(JP, A)
特表2009-525943(JP, A)
特表2008-522950(JP, A)
特表平05-508828(JP, A)
R.E.Youngman, et al., Network structure of xB2O3-(22.5-x)Al2O3-7.5P2O5-70SiO2 glasses
, Physics and Chemistry of Glasses : European Journal of Glass Science and Technology
Part B, 英国, Society of Glass Technology, 2009年 6月, Vol.50, No.3, Page.183-188,
ISSN:1753-3562

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C03C 3/076 - 3/097
C03B 17/06
C03B 23/203
G02F 1/1333
INTERGLAD