

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4388635号
(P4388635)

(45) 発行日 平成21年12月24日(2009.12.24)

(24) 登録日 平成21年10月9日(2009.10.9)

(51) Int.Cl. F I
C O 3 C 10/02 (2006.01) C O 3 C 10/02
C O 3 C 3/068 (2006.01) C O 3 C 3/068
G 1 1 B 5/73 (2006.01) G 1 1 B 5/73
G 1 1 B 5/84 (2006.01) G 1 1 B 5/84 Z

請求項の数 21 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願平11-235872	(73) 特許権者	504299782
(22) 出願日	平成11年8月23日(1999.8.23)		ショット アクチエンゲゼルシャフト
(65) 公開番号	特開2000-103636(P2000-103636A)		Schott AG
(43) 公開日	平成12年4月11日(2000.4.11)		ドイツ連邦共和国 マインツ ハッテンベルクシュトラーセ 10
審査請求日	平成17年9月27日(2005.9.27)		Hattenbergstr. 10, D-
(31) 優先権主張番号	19838198:0		55122 Mainz, Germany
(32) 優先日	平成10年8月24日(1998.8.24)	(74) 代理人	100097135
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		弁理士 ▲吉▼田 繁喜
		(72) 発明者	ブルクハルド シュペイト
			ドイツ連邦共和国、55126 マインツ、プリニウスヴェーク 20

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高い弾性率を有するガラス及びガラスセラミックス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸化物基準で以下の組成

SiO₂ 17 ~ 34 重量%、B₂O₃ 1 ~ 8 重量%、
 Al₂O₃ 0 ~ 8 重量%、Li₂O 0 ~ < 2 重量%、
 Na₂O 0.5 ~ 10 重量%、MgO 10 ~ 20 重量%、
 CaO 4 ~ 12 重量%、TiO₂ 14.5 ~ 25 重量%、
 ZrO₂ 1 ~ 8 重量%、Nb₂O₅ 0.5 ~ 4.5 重量%、
 La₂O₃ 5.5 ~ 15 重量%、Ce₂O₃ 0 ~ 8 重量%、
 但し、La₂O₃ + Ce₂O₃ 16 重量%

を有することを特徴とする高い弾性率のガラス。

【請求項 2】

さらに清澄に適した量の少なくとも一種の清澄剤を含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】

さらにCoO、CuO、V₂O₅ 及びCr₂O₃ からなる群から選択された少なくとも一種の着色付与剤を0.2 ~ 7.5 重量%含有し、但し各成分の量は5 重量%以下であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のガラス。

【請求項 4】

前記清澄剤としてSb₂O₃ を0.1 ~ 0.5 重量%含有することを特徴とする請求項

10

20

2又は3に記載のガラス。

【請求項5】

不可避不純物を除き砒素酸化物を含有しないことを特徴とする請求項1乃至4のいずれか一項に記載のガラス。

【請求項6】

酸化物基準で以下の組成

SiO₂ 20～30重量%、B₂O₃ 2～7重量%、
Al₂O₃ 1～5重量%、Na₂O 0.5～10重量%、
MgO 10～20重量%、CaO 4～10重量%、
TiO₂ 15～25重量%、ZrO₂ 3～7重量%、
Nb₂O₅ 0.5～4重量%、La₂O₃ 6～12重量%、
Ce₂O₃ 0～3.5重量%、
但し、La₂O₃ + Ce₂O₃ 13重量%

を有することを特徴とする請求項1乃至5のいずれか一項に記載のガラス。

【請求項7】

酸化物基準で以下の組成

SiO₂ 24～30重量%、B₂O₃ 2～7重量%、
Al₂O₃ 2～5重量%、Na₂O 0.5～8重量%、
MgO 10～18重量%、CaO 4～10重量%、
TiO₂ 16～25重量%、ZrO₂ 4～6重量%、
Nb₂O₅ 0.5～3.5重量%、La₂O₃ 6.5～9.5重量%、
Ce₂O₃ 0～1.5重量%、
但し、La₂O₃ + Ce₂O₃ 8～10重量%

を有することを特徴とする請求項1乃至6のいずれか一項に記載のガラス。

【請求項8】

化学的にプレストレス処理されており、 $100 \times 10^3 \text{ N/mm}^2 \sim 120 \times 10^3 \text{ N/mm}^2$ の弾性率E、 $30 \times 10^5 \text{ Ncm/g} \sim 36 \times 10^5 \text{ Ncm/g}$ の比弾性率E/及び $8.0 \times 10^{-6} / \text{K} \sim 11.0 \times 10^{-6} / \text{K}$ の熱膨張係数 $_{20/300}$ を有する請求項1乃至7のいずれか一項に記載の化学的にプレストレス処理されたガラス。

【請求項9】

酸化物基準で以下の組成

SiO₂ 17～34重量%、B₂O₃ 1～8重量%、
Al₂O₃ 0～8重量%、Li₂O 2～10重量%、
Na₂O 0.5～10重量%、MgO 10～20重量%、
CaO 4～12重量%、TiO₂ 14.5～25重量%、
ZrO₂ 1～8重量%、Nb₂O₅ 0.5～4.5重量%、
La₂O₃ 5.5～15重量%、Ce₂O₃ 0～8重量%、
但し、La₂O₃ + Ce₂O₃ 16重量%

を有するベースガラスから作られたことを特徴とする高い弾性率のガラスセラミック。

【請求項10】

さらに清澄に適した量の少なくとも一種の清澄剤を含有することを特徴とする請求項9に記載のガラスセラミック。

【請求項11】

前記ベースガラスが酸化物基準で以下の組成

SiO₂ 20～30重量%、B₂O₃ 2～7重量%、
Al₂O₃ 0～3重量%、Li₂O 3～9重量%、
Na₂O 1～8重量%、MgO 10～18重量%、
CaO 6～10重量%、TiO₂ 15～25重量%、
ZrO₂ 3～7重量%、Nb₂O₅ 0.5～4重量%、
La₂O₃ 6～12重量%、Ce₂O₃ 0～3.5重量%、

但し、 $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Ce}_2\text{O}_3$ 13重量%
を有することを特徴とし、主結晶相としてチタン酸リチウムを含有する請求項9又は10
に記載のガラスセラミック。

【請求項12】

前記ベースガラスが酸化物基準で以下の組成

SiO_2 24～30重量%、 B_2O_3 2～5重量%、
 Al_2O_3 0～2重量%、 Li_2O 3～9重量%、
 Na_2O 1～5.5重量%、 MgO 10～16重量%、
 CaO 7～10重量%、 TiO_2 16～25重量%、
 ZrO_2 4～6重量%、 Nb_2O_5 0.5～3.5重量%、
 La_2O_3 6.5～9重量%、 Ce_2O_3 0～1.5重量%、

但し、 $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Ce}_2\text{O}_3$ 8～10重量%

を有することを特徴とし、主結晶相としてチタン酸リチウムを含有する請求項9乃至11
のいずれか一項に記載のガラスセラミック。

【請求項13】

さらに CoO 、 CuO 、 V_2O_5 及び Cr_2O_3 からなる群から選択された少なくとも
一種の着色付与剤を0.2～7.5重量%含有し、但し各成分の量は5重量%以下である
ことを特徴とする請求項9乃至12のいずれか一項に記載のガラスセラミック。

【請求項14】

前記清澄剤として Sb_2O_3 を0.1～0.5重量%含有することを特徴とする請求項
10乃至13のいずれか一項に記載のガラスセラミック。

【請求項15】

不可避不純物を除き砒素酸化物を含有しないことを特徴とする請求項9乃至14のい
ずれか一項に記載のガラスセラミック。

【請求項16】

ベースガラスを加熱成形した後に冷却する工程でセラミック化されたことを特徴とする
請求項9乃至15のいずれか一項に記載のガラスセラミック。

【請求項17】

冷却を $T_k = T_g + 10\text{K}$ から開始して、25～45K/hの冷却速度で冷却されたこ
とを特徴とする請求項16記載のガラスセラミック。

【請求項18】

$120 \times 10^3 \text{ N/mm}^2 \sim 145 \times 10^3 \text{ N/mm}^2$ の弾性率 E 、 $36 \times 10^5 \text{ Ncm/g} \sim 45 \times 10^5 \text{ Ncm/g}$ の比弾性率 E/ρ 及び $8.0 \times 10^{-6} / \text{K} \sim 11.0 \times 10^{-6} / \text{K}$ の熱膨張係数 α を有する請求項9乃至17のいずれか一項に
記載のガラスセラミック。

【請求項19】

前記請求項1乃至8のいずれか一項に記載のガラスからなる、固定ディスク用のプレス
トレス処理されたガラス基板。

【請求項20】

前記請求項1乃至8のいずれか一項に記載のガラスからなる光学ガラス。

【請求項21】

前記請求項9乃至18のいずれか一項に記載のガラスセラミックからなる、固定ディス
ク用のガラス基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高い弾性率を有するガラス及びガラスセラミックス並びにそれらの使用に関す
る。

【0002】

【従来の技術】

10

20

30

40

50

ガラスは、数ある理由の中で、その表面が平坦でありかつ表面粗さが殆どないために、金属、例えばアルミニウム又は金属合金に換わって、固定ディスク（もしくはハードディスク）のデータキャリアー基板として使用されている。最も均一な材料であるガラスを磨いて、非常に滑らかな表面をガラス体に与えることが可能である。また、ガラス基板の製造にかかる時間及び経済性は、アルミニウム基板のそれらに匹敵している。

【 0 0 0 3 】

固定ディスクに用いるガラス基板は、大きな化学的、熱的及び機械的負荷に耐えられるものでなければならない。即ち、それはコーティング（例えばカソードスパッタリング）の際に、高温に曝され、急冷されるからである。固定ディスク基板として使用する場合、高い機械的負荷が生じ、例えば最高で 100 N/m^2 の締付力が回転軸にかかり、また現在使用されている $3,500 \sim 10,000\text{ U/min}$ の高い回転速度で作動中に遠心力により付加的な応力がかかる。特に厚さ $0.25 \sim 3.00\text{ mm}$ の薄いガラスは、予備応力付加処理（プレストレス処理）された場合にのみこれらの応力に耐えることができる。熱的プレストレス処理により耐機械的負荷を増加させることができる固定ディスクの可能な最小厚さは 3 mm であるため、上記の用途に用いる場合、ガラスは化学的にプレストレス処理されねばならない。ガラスは、転移温度 T_g 以下の塩浴中でイオン交換することにより、顕著にプレストレス処理可能である。即ち、適当なイオン例えば K^+ 及び / 又は Na^+ 及び / 又は Ba^{2+} は、 Na^+ 及び / 又は Li^+ 及び / 又は Ca^{2+} イオンと充分に置き換わることが分かっている。

【 0 0 0 4 】

固定ディスク基板として使用する際に求められる、さらなるガラスの基本特性は、その熱膨張挙動であり、応力とひずみの発生を避けるために、それはコーティング材料の熱膨張挙動（例えば、 Co 合金は $12 \times 10^{-6} / \text{K}$ 以上の熱膨張係数 $_{20/300}$ を有する）、とりわけドライブ機構の締付材料及びスピンドル材料の熱膨張挙動（ $12 \times 10^{-6} / \text{K}$ 以上の熱膨張係数 $_{20/300}$ ）と大きく違うものであってはならない。

【 0 0 0 5 】

ガラスセラミックは、その耐破壊性又は破損耐性のために、とりわけ前記の用途にとって面白い材料である。しかしながら、現在使用されているガラスセラミックスにおいては、その微結晶サイズのために、表面残留粗さは非常に高いものになっている。

【 0 0 0 6 】

固定ディスク市場における開発は、データキャリアーの寸法を従来と同一に保ちながら又は減少させながら、データキャリアーの容量をより大きくし、かつデータ変換速度をより速くする方向に向かっている。データ変換速度をより速くするためには、ドライブ機構中の固定ディスクの回転速度をより速くする必要がある。ドライブ機構中の固定ディスク上のトラック密度を高くすること、即ち、トラックの数を増加させることにより、唯一、データキャリアーの寸法を同一に保ったままで容量を増大することができる。しかしながら、回転速度を高めると、固定ディスクの外周端部に大きな揺れや波動が生じるため、所望されるトラック密度をより高くすることや、またトラックスペースを減少させること及び狭い幅で固定ディスクを重ねることができなくなる。同時にこの揺れのために、読み込み / 書きこみスピードを高めまた情報密度を増加させるために求められる、固定ディスク上の読み込み - 書きこみヘッドのフライト高さもしくはグライド高さを低くすることができなくなる。

【 0 0 0 7 】

従って、高い形状安定性が固定ディスクに求められる。即ち、固定ディスクは外周端部において可能な限り小さい時間依存性の揺れを有するべきである。

最大ディスク揺れ W は以下の式（I）により得られる。

【 数 1 】

$$W = \{ [\rho \times r_A^4] / [E \times d^2] \} f(\quad) \quad (\text{I})$$

ここで、

ρ = 密度、

10

20

30

40

50

r_A = 固定ディスクの外径、
 E = 弾性率、
 d = 固定ディスクの厚さ、
 $f(\quad)$ = 幾何学的固有パラメータ。

【0008】

固定ディスクの主な仕様又は必要条件は、上記式より導かれる。幾何学的形状寸法が同一の場合（即ち、 d 及び r_A が一定の場合）、最大ディスク揺れ W は、弾性率 E が大きくなるほど及び ρ 又は密度 ρ が小さくなるほど小さくなる。通常、これらのパラメータの比率 E/ρ は、比弾性率を表わしている。それは可能な限り高い値をとるべきである。

【0009】

前記の用途用として公知のガラス及びガラスセラミックスは、主に SiO_2 を多く含有するアルミノ珪酸塩ガラス又はリチウムアルミノ珪酸塩ガラスセラミックスであるが、これらは高い SiO_2 含有量と高い Al_2O_3 含有量のため溶融特性に劣っている。 SiO_2 高含有の例としては、62～75重量%の SiO_2 を含有量するドイツ特許出願公開DE 42 06 26 8 A 1号に開示された情報記録用基板のための化学的に改良されたガラス組成物が挙げられ、また、 SiO_2 を65～83重量%含有し、 Li_2O - 石英及び珪酸リチウムを含有するヨーロッパ特許出願公開EP 6 26 3 5 3 A 1号に開示された磁気ディスク基板用のガラスセラミックスも挙げられる。

公知のガラス及びガラスセラミックス並びに他の材料は、固定ディスク用、特に高速回転数に設定される固定ディスク用材料に求められる全ての要求を満たしていないというよりか、むしろ多岐に渡る不利益を有する。

【0010】

プラズマディスプレイパネルの基板として使用されるガラスは、特開平9 - 301732号に開示されている。これらのガラスは高い SiO_2 含有量及び高い Al_2O_3 含有量並びに高いアルカリ酸化物含有量を有し、弾性率が低くなっている。

特開昭52 - 45612号に記載のガラスは、高含有量で Nb_2O_5 を含有し、同様に弾性率が低くなっている。また、ドイツ特許DE 3 42 0 3 0 6 C 2号のガラスも、高含有量で Nb_2O_5 を含有している。

同様のことが特開昭52 - 9012号に開示されたガラスにも当てはまり、このガラスは、高含有量で Nb_2O_5 を含有し得る一方で、弾性率を増加させる TiO_2 の含有量が低レベルに制限されている。同様のことがドイツ特許DE 2 66 0 0 1 2 C 2号に開示されたガラスにも当てはまり、任意成分 La_2O_3 の含有量が小さい割合に制限されており、これも前述と同じく高い弾性率を得ることに反している（困難にしている）。

【0011】

ヨーロッパ特許出願公開EP 0 28 7 3 4 5 A 1号は、屈折率勾配を有するレンズに用いるガラスを開示しており、このガラスは比較的高い SiO_2 及び Li_2O 含有量を有する。任意の及び他の成分が存在しているために、ガラスはもちろん比較的に高い弾性率を有することができるが、しかし適切な高い弾性率を有することはできない。このことはまた、同一の用途について特開昭63 - 170247号に開示された、高い Li 含有量のガラスにも当てはまる。このガラスは Li 含有量が高いために非常に結晶化しやすい。特開平1 - 133956号も同様に、屈折率勾配を有するレンズ用のガラスを開示しており、その組成は多くの任意成分が広い範囲で変化し得るものであるが、しかしながら20モル%までの F^- 及び比較的高含有量で Al_2O_3 を含有している。

【0012】

高い弾性率を有する、 $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ 系からなる高い Al_2O_3 含有量のガラスは、米国特許第3804646号から知られている。しかしながら、アルカリを含有しておらず、また容易に結晶化するために、これらのガラスには化学的にプレストレス処理することはできない。

【0013】

ガラスと粘弾性材料のラミネートディスクからなるデータキャリアーは、WO 96 / 04

10

20

30

40

50

651号に開示されており、この場合、振動は、粘弾性材料、例えばシリコンゴム等の合成ゴム、又はポリエステル、ポリウレタン及び／又はポリアミドなどのプラスチック材料の層により減衰される。しかしながら、この材料の製造にはかなり費用がかかり、また粘弾性材料が経時的に疲労し（脆くなり）、従って振動を減衰させる機能をもはや発揮できなくなる不利益がある。さらに、磁性層をカソードスパッタリングにより、より高い基板温度において析出させた場合に、使用されるプラスチック材料がガス発生を生じ、そのために、適用された層の品質を損なってしまう。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、高い比弾性率を有し、即ち、高い弾性率及び低い密度を有し、また比較的高い熱膨張係数を有し、しかも十分な剛性又は硬化性を有し、それによって十分な強度及び良好な表面特性を有する材料を提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するために、本発明の一側面によると、酸化物基準で以下の組成

SiO_2	17～34重量％、	B_2O_3	1～8重量％、
Al_2O_3	0～8重量％、	Li_2O	0～<2重量％、
Na_2O	0.5～10重量％、	MgO	10～20重量％、
CaO	4～12重量％、	TiO_2	14.5～25重量％、
ZrO_2	1～8重量％、	Nb_2O_5	0.5～4.5重量％、
La_2O_3	5.5～15重量％、	Ce_2O_3	0～8重量％、
但し、 $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Ce}_2\text{O}_3$ 16重量％			

を有する高い弾性率のガラスが提供される。このガラスは、清澄に適した量の少なくとも一種の清澄剤を含有することができる。

【0016】

本発明の他の側面によると、前記目的を達成するためにさらに、酸化物基準で以下の組成

SiO_2	17～34重量％、	B_2O_3	1～8重量％、
Al_2O_3	0～8重量％、	Li_2O	2～10重量％、
Na_2O	0.5～10重量％、	MgO	10～20重量％、
CaO	4～12重量％、	TiO_2	14.5～25重量％、
ZrO_2	1～8重量％、	Nb_2O_5	0.5～4.5重量％、
La_2O_3	5.5～15重量％、	Ce_2O_3	0～8重量％、
但し、 $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Ce}_2\text{O}_3$ 16重量％			

を有する高い弾性率のガラスセラミックが提供される。このガラスセラミックは、清澄に適した量の少なくとも一種の清澄剤を含有することができる。

【0017】

【発明の実施の形態】

本発明のガラスは、固定ディスク用のプレストレス処理されたガラス基板を作るために用いることができ、又は光学ガラスとして使用できる。本発明のガラスセラミックは、固定ディスク基板を作成するために用いることができる。

【0018】

本発明のガラスは、転移温度以下においてアルカリ及び／又はアルカリ土類イオンのイオン交換により、十分に化学的にプレストレス処理することができる。この種のイオン交換は、ガラス体をいくぶん低融点のカリウム、ナトリウム及び／又はバリウム塩、例えばそれらの硝酸塩の熔融体（塩浴）に入れ、あるいはまたいくぶん高い融点のカリウム、ナトリウム及び／又はバリウム塩、例えばそれらの硫酸塩のペーストをガラス体の表面に塗布するといった、公知の方法により行なうことが可能である。使用時間及び使用温度は、この種のイオン交換工程においてガラス組成物に応じて従来採用されている条件と同様であり、即ち、0.5時間～10時間、及び（ T_g （転移温度）-80K）～（ T_g -10K

10

20

30

40

50

）である。温度が低くなるほど、滞留時間をより長くする必要がある。化学的にプレストレス処理することにより、強くまた永久的な予備応力が与えられ、それによってガラスの耐破壊性又は破損耐性が向上する。

【 0 0 1 9 】

本発明のガラスセラミックスは、すでに十分な強度を有しているので、固定ディスクが曝される条件に耐えることができる。これは、微結晶によりガラスマトリックスが強化されたためである。

【 0 0 2 0 】

本発明のガラスは、アルカリ土類硼珪酸塩ガラス系の一部に属する。それはガラス形成剤として SiO_2 を含有し、また係る系中で 17 ~ 34 重量%、好ましくは 32 重量%以下の SiO_2 及び B_2O_3 (1 ~ 8 重量%) を含有する。

前述の高い弾性率と共に極めて良好な可融性は、アルカリ土類酸化物に対するガラス形成剤の重量関係、即ち MgO が 10 ~ 20 重量%、 CaO が 4 ~ 12 重量%のときに保証される。

MgO 及び CaO に対する SiO_2 及び B_2O_3 の割合が高くなるほど、熱膨張係数がより低くなるであろう。 SiO_2 の割合が高くなるほど、ガラスの可融性がより低くなり、一方、アルカリ土類酸化物の割合が高くなると、当然のことながら弾性率がさらに高くなるが、しかし結晶化安定性はかなり損なわれるであろう。

【 0 0 2 1 】

本発明のガラスは 8 重量%までの Al_2O_3 を含有し得る。ガラス構造中のアルカリ及びアルカリ土類イオンの移動度は、 Al_2O_3 を導入することにより向上し、また結果としてその交換性が改善される。8 重量%よりも多くの Al_2O_3 が存在すると加工温度が高くなり、それによって熔融条件が損なわれ、また熱膨張係数が低下する。

【 0 0 2 2 】

TiO_2 は本発明のガラス中に最低で 14 . 5 重量%、最高で 25 重量%の量で存在する。 TiO_2 はガラスの弾性率を高める。これ以上に TiO_2 量が高くなると、結晶化安定性がかなり低下するであろう。本発明のガラスは、弾性率を同様に高めるが、しかし結晶化に同様の悪影響をもたらさない ZrO_2 を 1 ~ 8 重量%含有する。しかしながら、 ZrO_2 の含有量がこれ以上に増えると、転移温度 T_g が高くなり、熔融特性を再び損なわせる。従って、本発明のガラスは、 TiO_2 及び ZrO_2 の両者を前記の量で含有する。

【 0 0 2 3 】

本発明のガラスはまた、 La_2O_3 を 5 . 5 ~ 15 . 5 重量%の量で含有する。 La_2O_3 は弾性率を増大するが、ガラスの密度も高めるので、比弾性率に関するプラスの効果はより小さくなる。

Ce_2O_3 による密度の増加は顕著ではなかった。そのため、本発明のガラスは同様に弾性率を高める非常に高価な成分、 Ce_2O_3 を 8 重量%まで、好ましくは 5 重量%まで含有することができる。特別な態様においては、ガラス、好ましくはリチウム含有ガラスは、少なくとも 0 . 5 重量%の Ce_2O_3 を含有する。 La_2O_3 及び Ce_2O_3 含有量の合計量は 16 重量%を超えるべきではなく、また Ce_2O_3 が 5 重量%に制限されるときは、14 重量%を超えるべきではない。

Nb_2O_3 は、0 . 5 ~ 4 . 5 重量%の量で存在する。少量の場合、それは結晶化安定性に反して網目変性剤として働くであろう。上記量よりも多くなると、弾性率が顕著に減少し、またバッチ価格を上昇させるであろう。

【 0 0 2 4 】

0 . 5 ~ 10 重量%の量で存在する Na_2O は、ガラス中で以下の 2 つの機能を果たす。第一の機能として、それは可融性を向上し、また T_g を低下させる。また、他の機能として、特にリチウムを含有しない態様において、イオン交換の際にカリウム塩がガラスのナトリウムイオンと置き換わり、一方、バリウム塩がカルシウムイオンと置き換わるため、 Na_2O は、 CaO の他に、プレストレス処理のためのイオン交換にとって必須成分として機能する。

【 0 0 2 5 】

本発明のガラスはまた少量（ $0 \sim < 2$ 重量％）の Li_2O を含有し得る。その場合、 Li イオンはイオン交換工程の際に取り除かれ、また特にこの塩が、ナトリウム塩溶融体又は上記塩を含有するペーストを介してイオン交換の実施に利用できる。

Li_2O の濃度が高くなるほど、固定ディスク基板を作製するのに適さない材料になるとは限らない。ガラス中の Li_2O 含有量が高くなるほど、溶融及び熱間成形後に結晶化しやすくなり、係る結晶化が制御された方法で行なわれると本発明のガラスセラミックが形成される。

【 0 0 2 6 】

高い弾性率を有するガラスセラミックは、酸化物基準で以下の組成を有するベースガラスからなる。

SiO_2 17 ~ 34 重量％（好ましくは 17 ~ 32 重量％）、 B_2O_3 1 ~ 8 重量％、 Al_2O_3 0 ~ 8 重量％（好ましくは 0 ~ 5 重量％）、 Li_2O 2 ~ 10 重量％（好ましくは 3 ~ 10 重量％）、 Na_2O 0.5 ~ 10 重量％、 MgO 10 ~ 20 重量％、 CaO 4 ~ 12 重量％、 TiO_2 14.5 ~ 25 重量％、 ZrO_2 1 ~ 8 重量％、 Nb_2O_5 0.5 ~ 4.5 重量％、 La_2O_3 5.5 ~ 15 重量％、 Ce_2O_3 0 ~ 8 重量％（好ましくは 0.5 ~ 5 重量％）、但し、 La_2O_3 と Ce_2O_3 の合計量は 16 重量％以下（好ましくは 14 重量％以下）である。

【 0 0 2 7 】

本発明のガラスセラミック中の各成分の作用は、前記した本発明のガラス中における作用と同一である。より大量の Li_2O が存在する場合、 Li_2O は結晶化開始剤となり、極めて均一でまた微粒状の結晶相（主結晶相はチタン酸リチウム）を形成し、本発明のガラスと同様に加工し得る材料となる。得られるガラスセラミックスは、本発明のガラスと同様の滑らかな表面を有する。 Li_2O の含有量が 10 重量％より高い場合、結晶化を制御できなくなり、また結晶化が早く起きてしまう。

【 0 0 2 8 】

結晶化を制御するため、即ち、不均一に分散することや、不均一なサイズの結晶を生ずることを防止するために、本発明のガラスの場合に結晶化安定剤としての成分 Nb_2O_5 は、またガラスセラミックスの場合においても結晶安定剤として選ばれる。本発明のガラスの場合と同様、 Nb_2O_5 の同一濃度が本発明のガラスセラミックスでも維持される。このことはまた、成分 CaO 、 MgO 、 TiO_2 及び Na_2O についても当てはまる。

【 0 0 2 9 】

ガラス及びまたガラスセラミックスのいずれも、 CoO 、 CuO 、 V_2O_5 及び Cr_2O_3 からなる群から選択された 1 又はそれよりも多くの着色付与剤を、0.2 ~ 7.5 重量％まで含有し得る。これらの着色付与剤の各々の量は、それぞれ 5 重量％を超えるべきではない。 CuO 、 V_2O_5 及び Cr_2O_3 が存在する場合、それらは少なくとも 0.5 重量％の量でそれぞれ存在する。

【 0 0 3 0 】

清澄化のために、慣用の清澄剤、例えば As_2O_3 、 Sb_2O_3 及び NaCl をガラス又はガラスセラミック用ベースガラスに慣用量で、即ち使用する清澄剤の種類及び生成物の全量に応じて、生成物の 0.05 ~ 1 重量％の量で加えることができる。

【 0 0 3 1 】

本発明の材料は環境に好ましくない成分をできる限り含むべきではないため、好ましくは清澄剤 As_2O_3 は避けられるべきであり、即ち、ガラス及びガラスセラミック材料中の不可避免的な不純物は砒素酸化物を含むべきではない。

好ましい態様においては、ガラス又はガラスセラミックスは 0.1 ~ 0.5 重量％の Sb_2O_3 を含有する。

【 0 0 3 2 】

好ましくは、本発明のガラスは、 Li_2O を含有しない。以下の組成範囲（酸化物基準）は、本発明のガラスにとってより狭い好適な範囲である：

10

20

30

40

50

SiO_2 20 ~ 30 重量% (好ましくは24 ~ 30 重量%)、 B_2O_3 2 ~ 7 重量%、 Al_2O_3 1 ~ 5 重量% (好ましくは2 ~ 5 重量%)、 Na_2O 0.5 ~ 10 重量% (好ましくは0.5 ~ 8 重量%)、 MgO 10 ~ 20 重量% (特に好ましくは10 ~ 18 重量%)、 CaO 4 ~ 10 重量%、 TiO_2 15 ~ 25 重量% (特に好ましくは16 ~ 25 重量%)、 ZrO_2 3 ~ 7 重量% (特に好ましくは4 ~ 6 重量%)、 Nb_2O_5 0.5 ~ 4 重量% (特に好ましくは0.5 ~ 3.5 重量%)、 La_2O_3 6 ~ 12 重量% (特に好ましくは6.5 ~ 9.5 重量%)、 Ce_2O_3 0 ~ 3.5 重量% (特に好ましくは0 ~ 1.5 重量%)、但し、 La_2O_3 と Ce_2O_3 の合計量は13 重量%以下 (特に好ましくは8 ~ 10 重量%)である。

【0033】

10

好ましいガラスセラミックは、酸化物基準で以下の組成を有するベースガラスに特徴を有する：

SiO_2 20 ~ 30 重量% (好ましくは24 ~ 30 重量%)、 B_2O_3 2 ~ 7 重量% (好ましくは2 ~ 5 重量%)、 Al_2O_3 0 ~ 3 重量% (特に好ましくは0 ~ 2 重量%)、 Li_2O 3 ~ 9 重量%、 Na_2O 1 ~ 8 重量% (好ましくは1 ~ 5.5 重量%)、 MgO 10 ~ 18 重量% (特に好ましくは10 ~ 16 重量%)、 CaO 6 ~ 10 重量% (好ましくは7 ~ 10 重量%)、 TiO_2 15 ~ 25 重量% (特に好ましくは16 ~ 25 重量%)、 ZrO_2 3 ~ 7 重量% (特に好ましくは4 ~ 6 重量%)、 Nb_2O_5 0.5 ~ 4 重量% (特に好ましくは0.5 ~ 3.5 重量%)、 La_2O_3 6 ~ 12 重量% (特に好ましくは6.5 ~ 9.5 重量%)、 Ce_2O_3 0 ~ 3.5 重量% (特に好ましくは0 ~ 1.5 重量%)、但し、 La_2O_3 と Ce_2O_3 の合計量は13 重量%以下 (特に好ましくは8 ~ 10 重量%)である。

20

【0034】

結晶化は、結晶化阻害成分と核を形成する結晶化促進成分との重量関係、特に Li_2O と TiO_2 の含有量により、熱間成形後、冷却中に起こる。 $T_k = T_g + 10\text{ K}$ から出発して、25 ~ 45 K/h、特に30 ~ 40 K/hの冷却速度により制御された状態にセラミック化が起こる。チタン酸リチウムが主結晶相として生成する。調質処理は必要ではない。生じる微結晶は、小さくかつサイズが極めて均一で均等に分散している。相間関係 (微結晶とガラス相との関係) 及び微結晶のサイズにより、ガラスセラミックは透明、半透明又は不透明となる。しかしながら、これら後者の光透過性は、固定ディスク基板としての用途にとって、臨界的又は決定的なものではない。不透明材料、又は存在する着色剤のために透過率が減少した材料から作製した固定ディスク基板は、表面特性試験装置 (バルク材料中ではなく表面の欠陥を検知するものである。) の試験光に対する低い透過性を有するという利点を有する。

30

透過性に関係なく、係る材料から作製したガラスセラミック体の表面は容易に加工でき、また所望の滑らかさ (最高粗さ0.5 nm) にまで研磨することができ、また同様のことが本発明のガラスから作製したガラス体についても可能である。

【0035】

【実施例】

以下に実施例を示して本発明について具体的に説明するが、本発明が以下の実施例に限定されるものではないことは言うまでもない。

40

【0036】

本発明のガラス (実施例1乃至3) 及びガラスセラミックス (実施例4乃至8) の8つの実施例を表1にまとめて示す。表1にはそれらの組成及びそれらの基本特性が示されている。

【表1】

組成及び特性（重量％当り）								
例Na	ガラス			ガラスセラミックス				
	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	27.4	27.4	27.4	27.4	27.4	27.4	27.4	27.4
B ₂ O ₃	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
Al ₂ O ₃	—	1.0	1.0	—	—	0.5	—	—
Li ₂ O	—	—	—	3.9	6.4	5.9	6.4	6.4
Na ₂ O	7.5	5.9	6.5	3.6	1.1	0.6	1.1	1.1
MgO	16.0	20.0	16.0	17.0	20.0	16.0	12.0	10.0
CaO	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9
TiO ₂	19.0	16.0	19.0	19.0	16.0	19.0	22.0	24.0
ZrO ₂	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2
Nb ₂ O ₅	2.0	1.0	2.0	1.0	1.0	2.0	3.0	3.0
La ₂ O ₃	8.7	5.5	8.7	8.7	8.7	9.7	8.7	8.7
Ce ₂ O ₃	1.0	4.2	1.0	1.0	1.0	—	1.0	1.0
CoO	—	0.5	—	—	—	0.5	—	—
Sb ₂ O ₃	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
T _g [°C]	619	629	635	568	572	563	561	555
α _{20/300} * ¹	9.5	9.4	9.2	10.2	10.6	10.6	10.5	10.4
E * ²	111	114	111	126	137	132	132	130
ρ [g/cm ³]	3.27	3.26	3.28	3.30	3.30	3.30	3.33	3.34
E/ρ * ³	33.9	35.0	33.8	38.2	41.5	40.0	39.7	38.9
n _d	1.7543	1.7355	1.7556	1.7685	—	—	—	—
ν _d	33.03	35.54	33.01	33.48	—	—	—	—
P _{g, F}	0.5918	0.5858	0.5919	0.5909	—	—	—	—
ΔP _{g, F} [10 ⁻⁴]	38	18	36	35	—	—	—	—
外観	—	—	—	透明	不透明	不透明	半透明	半透明
備考	* ¹ αの単位： 10 ⁻⁶ /K、 * ² Eの単位： 10 ³ ×N/mm ² 、 * ³ E/ρの単位： 10 ⁵ ×Ncm/g							

【 0 0 3 7 】

慣用の原料を用いて製造した。生成物を約 1 3 0 0 において熔融して、連続熔融集合体とし、精製及び均質化した。ガラスを約 1 2 0 0 の金型に流し込み、そして冷却した。温度、T_g + 1 0 K = T_kから出発して、約 3 0 ~ 4 0 K / h で冷却する工程の際にセラミック化が終了し、ガラスセラミックが得られた。

得られた注型ブロック（ガラス又はガラスセラミック体）から円盤状のディスクを作製し

た。このディスクは固定ディスク基板の形状及び寸法、即ち外径 65.0 mm 及び厚さ 0.635 mm を有し、また中心に直径 20.00 mm の内部貫通孔を有していた。

【0038】

ガラス及びガラスセラミックスの熱膨張係数 $\alpha_{20/300}$ は、 $8.0 \times 10^{-6} / K$ 以上、 $11.0 \times 10^{-6} / K$ 以下であった。即ち、ディスクドライブ機構の固定ディスクを支持するスピンドル材料の熱膨張係数にかなり近かった。表 1 にはまた、弾性率 $E [10^3 N / m^2]$ 、密度 $[g / cm^3]$ 及びそれらから計算した比弾性率 $E / [10^5 N \times cm / g]$ 、並びに転移温度 $T_g []$ 及び熱膨張係数 $\alpha_{20/300}$ を含む固定ディスク用にとつて重要な特性が記載されている。弾性率はプレストレス処理されていない試料から測定した。

【0039】

ガラスは、 $100 \times 10^3 \sim 120 \times 10^3 N / mm^2$ の弾性率 E 及び $30 \times 10^5 \sim 36 \times 10^5 N \times cm / g$ の比弾性率 $E /$ を有していた。ガラスセラミックスは、 $120 \times 10^3 \sim 145 \times 10^3 N / mm^2$ の弾性率 E 及び $36 \times 10^5 \sim 45 \times 10^5 N \times cm / g$ の比弾性率を有していた。ガラス及びガラスセラミックスのいずれも、固定ディスク用基板としての使用に特に適していた。係るガラスに化学的にプレストレス処理し、十分に深い圧縮領域を形成した。ガラスセラミックはすでに十分な高強度を有していた。

【0040】

ガラスセラミックは、主結晶相としてチタン酸リチウムを含有していた。本体は、相間関係（結晶相とガラス相との関係）及び微結晶のサイズにより、透明、半透明又は不透明となった。それらの外観は表 1 に記載されている。結晶の数と大きさは、 Li 含有量と Ti 含有量、並びに Nb 含有量によっても変化した。即ち、結晶の数と大きさは、 Li_2O 含有量が増加するほど増加し、また TiO_2 含有量が増加するほど増加したが、結晶化を阻害する Nb_2O_5 含有量が増加するほど減少した。ガラスセラミックは、 Mg 含有量が増加するほど不透明となった。結晶サイズは小さく、 $100 nm \sim 400 nm$ 、主に $100 \sim 200 nm$ であった。

【0041】

本発明のガラスセラミック中に微細な微結晶が均一に分散しているために、この材料からのガラスセラミック体の表面（本発明の組成物のガラス体の表面を含む。）は、同様に満足がいくように加工された。それらは、満足がいくように磨かれ、また実際に $0.5 nm$ の微小粗さ（滑らかさ）まで仕上げることもできた。

【0042】

本発明のガラスは、 $1.72 \sim 1.77$ の屈折率 n_d 及び $32 \sim 36$ のアッペ数 ρ_d を有するために、ランタンフリント光学ガラス型（ LaF ）に属する。それらは青色スペクトル領域において部分分散 $P_{g,F}$ 並びにプラスの異常部分分散を示すガラスと同様に異常部分分散 $P_{g,F} [10^{-4}]$ を示す。本発明のガラスは、その光学特性及び溶融及び加工特性が優れるために、光学ガラスにも適している。

【0043】

【発明の効果】

以上のように、本発明のガラス（化学的プレストレス処理されたガラス）及びガラスセラミックは、高い比弾性率を有し、即ち、高い弾性率及び低い密度を有し、また比較的高い熱膨張係数を有し、しかも十分な剛性又は硬化性を有し、それによって十分な強度及び良好な表面特性を有する。

本発明のガラス及びガラスセラミックは、形状安定性に優れ、かつ、大きな機械的負荷、化学的負荷及び熱的負荷に耐え得るものであるため、固定ディスク用基板として用いるのに適した材料である。

また、本発明のガラス及びガラスセラミックの表面は、非常に滑らかであり、 $0.5 nm$ の粗さまで加工することが可能である。

また、本発明のガラスは、光学特性及び溶融並びに加工特性が優れている。即ち、本発明のガラスは光学ガラスとして用いるのにも適している。

フロントページの続き

(72)発明者 ジルケ ヴォルフ

ドイツ連邦共和国、4 2 4 4 9 ヒュッケスワーゲン、ヒュッキンガー・シュトラーセ 4 7 アー

(72)発明者 ペーター ブリックス

ドイツ連邦共和国、5 5 1 1 6 マインツ、シュタットハウスシュトラーセ 1 7

(72)発明者 モニカ ギエルケ

ドイツ連邦共和国、6 5 2 0 5 ヴィースバーデン、ベルライナー・シュトラーセ 2 3 1

審査官 末松 佳記

(56)参考文献 米国特許第4 1 9 6 0 0 4 (U S , A)

米国特許第5 9 9 7 9 7 7 (U S , A)

特開昭5 7 - 0 5 1 1 4 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C03C 3/00-14/00

G11B 5/73-5/738

G11B 5/84-5/858