



(10) 授权公告号 CN 113677637 B

(45) 授权公告日 2023.08.22

(21) 申请号 202080028313.1

(22) 申请日 2020.04.07

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113677637 A

(43) 申请公布日 2021.11.19

(30) 优先权数据
2019-076423 2019.04.12 JP
2019-120828 2019.06.28 JP
2019-214690 2019.11.27 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.10.12

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/015748 2020.04.07

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/209270 JA 2020.10.15

(73) 专利权人 AGC株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 土屋博之 黑岩裕 小野和孝
小川朝敬 松尾优作

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
专利代理师 李书慧 朝鲁门

(51) Int.Cl.
C03B 25/00 (2006.01)
C03C 3/078 (2006.01)
C03C 3/091 (2006.01)
B60J 1/00 (2006.01)
H01Q 1/38 (2006.01)
H05K 1/03 (2006.01)

(56) 对比文件
W0 2018051793 A1, 2018.03.22
CN 107207323 A, 2017.09.26
CN 103168012 A, 2013.06.19
CN 102923953 A, 2013.02.13
CN 109502973 A, 2019.03.22
W0 2018025727 A1, 2018.02.08
JP H09278465 A, 1997.10.28

审查员 尉磊

权利要求书3页 说明书27页

(54) 发明名称
玻璃板和其制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种新的玻璃板,其可利用于高频器件的基板或窗材料,且高频带下的传播损耗或传输损耗小。所述玻璃板是10GHz的介电损耗角正切为 $\tan \delta A$ 、玻璃化转变温度为 T_g ℃的玻璃板,在将使上述玻璃板升温至 (T_g+50) ℃、接着以 $100^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 降温至 (T_g-150) ℃时的介电损耗角正切设为 $\tan \delta 100$ 时,满足 $(\tan \delta 100 - \tan \delta A) \geq 0.0004$ 。

1. 一种玻璃板, 是通过如下玻璃板的制造方法制造的玻璃板, 所述玻璃板的制造方法依次包括如下工序:

熔融、成型工序, 将玻璃原料熔融, 将所得到的熔融玻璃成型为板状,

降温工序, 将所述成型为板状的熔融玻璃降温至相对于玻璃化转变温度 T_g ($^{\circ}\text{C}$) 为 $(T_g - 300)^{\circ}\text{C}$ 以下的温度而得到玻璃坯板, 以及

热处理工序, 对所得到的所述玻璃坯板从所述 $(T_g - 300)^{\circ}\text{C}$ 以下的温度在不超过 $(T_g + 50)^{\circ}\text{C}$ 的情况下升温至 $(T_g - 100)^{\circ}\text{C} \sim (T_g + 50)^{\circ}\text{C}$ 的范围以及再次进行降温至 $(T_g - 300)^{\circ}\text{C}$ 以下;

进行1次或2次以上的所述热处理工序,

1次所述热处理工序是所述玻璃坯板的温度超过 $(T_g - 300)^{\circ}\text{C}$ 后经过处于 $(T_g - 100)^{\circ}\text{C} \sim (T_g + 50)^{\circ}\text{C}$ 的范围的最高温度 $T_{\text{max}}^{\circ}\text{C}$ 并直至再次成为 $(T_g - 300)^{\circ}\text{C}$ 以下为止,

在所述热处理工序整体中, 所述玻璃坯板的温度处于 $(T_g - 100)^{\circ}\text{C} \sim (T_g + 50)^{\circ}\text{C}$ 的范围内的总计时间是使用所述热处理工序整体中的所述玻璃坯板的最高温度 $T_{\text{max}}^{\circ}\text{C}$ 并由下述式(1)表示的 K 以上, 所述 K 的单位是分钟,

在各次所述热处理工序中, 将所述每次的从所述最高温度 $T_{\text{max}}^{\circ}\text{C}$ 开始降温的最后时刻起直至最后通过 $(T_g - 110)^{\circ}\text{C}$ 的时刻为止的时间设为 t_1 时, 满足下述式(2), 所述 t_1 的单位是分钟,

$$K = [\{(T_g + 50) - T_{\text{max}}\} / 10] + 15 \quad \text{式(1)}$$

$$\{T_{\text{max}} - (T_g - 110)\} / t_1 \leq 10 \quad \text{式(2)}$$

所述玻璃板的10GHz的介电损耗角正切为 $\tan\delta_A$ 、玻璃化转变温度为 $T_g^{\circ}\text{C}$,

在将使所述玻璃板升温至 $(T_g + 50)^{\circ}\text{C}$ 、接着以 $100^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 降温至 $(T_g - 150)^{\circ}\text{C}$ 时的10GHz的介电损耗角正切设为 $\tan\delta_{100}$ 时, 满足 $(\tan\delta_{100} - \tan\delta_A) \geq 0.0004$ 。

2. 根据权利要求1所述的玻璃板, 其中, 10GHz的相对介电常数为 ϵ_{rA} ,

在将使所述玻璃板升温至 $(T_g + 50)^{\circ}\text{C}$ 、接着以 $100^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 降温至 $(T_g - 150)^{\circ}\text{C}$ 时的10GHz的相对介电常数设为 ϵ_{r100} 时, 满足 $0.95 \leq (\epsilon_{r100} / \epsilon_{rA}) \leq 1.05$ 。

3. 根据权利要求1或2所述的玻璃板, 其中, 主面的面积为 350cm^2 以上。

4. 根据权利要求1或2所述的玻璃板, 其中, 10GHz的介电损耗角正切为0.009以下。

5. 根据权利要求1或2所述的玻璃板, 其中, 10GHz的相对介电常数为6.8以下。

6. 根据权利要求1或2所述的玻璃板, 其中, 相隔40mm以上的任意两处的10GHz的介电损耗角正切的差为0.0005以下。

7. 根据权利要求1或2所述的玻璃板, 其中, 相隔40mm以上的任意两处的10GHz的相对介电常数的差为0.05以下。

8. 根据权利要求1或2所述的玻璃板, 其中, 以氧化物基准的摩尔百分率表示, 含有30~85%的 SiO_2 。

9. 根据权利要求1或2所述的玻璃板, 其中,

以氧化物基准的摩尔百分率表示, 含有:

SiO_2 57~70%、

Al_2O_3 5~15%、

B_2O_3 15~24%、

$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3$ 20~40%、

$\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3)$ 0.1~0.45、

MgO 0~10%、

CaO 0~10%、

SrO 0~10%、

BaO 0~10%、

Li_2O 0~5%、

Na_2O 0~5%、

K_2O 0~5%、和

R_2O 0~5%，其中R=碱金属。

10. 根据权利要求1或2所述的玻璃板，其中，

以氧化物基准的摩尔百分率表示，含有：

SiO_2 55~80%、

Al_2O_3 0~15%、

$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 55~90%、

B_2O_3 0~15%、

MgO 0~20%、

CaO 0~20%、

SrO 0~15%、

BaO 0~15%、

$\text{MgO} + \text{CaO}$ 0~30%、

$\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ 0~30%、

Li_2O 0~20%、

Na_2O 0~20%、

K_2O 0~20%、和

R_2O 0~20%，其中R=碱金属。

11. 根据权利要求1或2所述的玻璃板，其被用于对3.0GHz以上的高频信号进行处理的高频器件的基板。

12. 根据权利要求1或2所述的玻璃板，其被用于窗材料。

13. 根据权利要求1或2所述的玻璃板，其中，在各次所述热处理工序中，所述玻璃坯板的温度从所述最高温度 T_{max} ℃降温并首次低于 $(T_g - 110)$ ℃后，不会再次超过 $(T_g - 110)$ ℃。

14. 根据权利要求1或2所述的玻璃板，其中，在各次所述热处理工序中，将所述每次的从所述最高温度 T_{max} ℃开始降温的最后时刻起直至最后通过 $(T_g - 110)$ ℃的时刻为止的期间的任意2个时刻设为 t_2 、 t_3 且设为 $t_2 < t_3$ 时，所述 t_2 、 t_3 的单位是分钟，

所述 t_2 与所述 t_3 的时刻的差为1分钟以上，

将所述 t_2 的所述玻璃坯板的温度设为 T_{e2} ，将所述 t_3 的所述玻璃坯板的温度设为 T_{e3} 时，满足下述式(3)，

$$(T_{e2} - T_{e3}) / (t_3 - t_2) \leq 10 \text{ 式(3)}。$$

15. 根据权利要求1或2所述的玻璃板, 其中, 所述降温工序中的从 $(T_g+50)^\circ\text{C}$ 到 $(T_g-100)^\circ\text{C}$ 为止的平均降温速度超过 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 。

16. 根据权利要求1或2所述的玻璃板, 其中, 所述降温工序中的平均降温速度为 $10\sim 1000^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 。

玻璃板和其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及玻璃板和其制造方法。

背景技术

[0002] 在以汽车为代表的交通工具、建筑物的室内日常使用雷达、移动电话等利用电波的设备(以下,称为“电波利用设备”)。特别是最近正积极地开发使用高频带(微波~毫米波)、更具体而言千兆赫频带、例如3~300GHz区域的电波的电波利用设备。

[0003] 这样的高频用途的电波利用设备(以下,称为“高频器件”)中使用的电路基板一般使用树脂基板、陶瓷基板、玻璃基板等绝缘基板。为了确保高频信号的质量、强度等特性,对高频器件中使用的绝缘基板要求降低基于介电损耗、导体损耗等的传输损耗。

[0004] 另一方面,对用作汽车等交通工具、建筑物的窗材料的玻璃板,要求可见光透过率高,紫外线和日照遮蔽性能高,视觉上也良好。专利文献1中公开了一种由具有特定组成的钠钙硅系玻璃构成的紫外线红外线吸收玻璃。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2002-348143号公报

发明内容

[0008] 然而,鉴于在汽车等交通工具的车内搭载毫米波雷达的情况、在建筑物内使用电子设备的情况,对于用作它们的窗材料的玻璃板,也与高频器件的绝缘基板同样地要求降低传播损耗、传输损耗。

[0009] 因此,本发明的目的在于提供一种可利用于高频器件的基板、窗材料且高频带下的传播损耗、传输损耗小的新的玻璃板和其制造方法。

[0010] 本发明涉及以下方案。

[0011] 1.一种玻璃板,是10GHz的介电损耗角正切为 $\tan\delta_A$ 、玻璃化转变温度为 T_g ℃的玻璃板,

[0012] 在将使上述玻璃板升温至 (T_g+50) ℃,接着以 $100^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 降温至 (T_g-150) ℃时的10GHz的介电损耗角正切设为 $\tan\delta_{100}$ 时,满足 $(\tan\delta_{100}-\tan\delta_A)\geq 0.0004$ 。

[0013] 2.根据上述1所述的玻璃板,其中,10GHz的相对介电常数为 ϵ_{rA} ,

[0014] 在将使上述玻璃板升温至 (T_g+50) ℃,接着以 $100^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 降温至 (T_g-150) ℃时的10GHz的相对介电常数设为 ϵ_{r100} 时,满足 $0.95\leq (\epsilon_{r100}/\epsilon_{rA})\leq 1.05$ 。

[0015] 3.根据上述1或2所述的玻璃板,其中,主面的面积为 350cm^2 以上。

[0016] 4.根据上述1~3中任一项所述的玻璃板,其中,10GHz的介电损耗角正切为0.009以下。

[0017] 5.根据上述1~4中任一项所述的玻璃板,其中,10GHz的相对介电常数为6.8以下。

[0018] 6.根据上述1~5中任一项所述的玻璃板,其中,相隔40mm以上的任意两处的10GHz

的介电损耗角正切的差为0.0005以下。

[0019] 7. 根据上述1~6中任一项所述的玻璃板, 其中, 相隔40mm以上的任意两处的10GHz的相对介电常数的差为0.05以下。

[0020] 8. 根据上述1~7中任一项所述的玻璃板, 其中, 以氧化物基准的摩尔百分率表示, 含有30~85%的 SiO_2 。

[0021] 9. 根据上述1~8中任一项所述的玻璃板, 其中,

[0022] 以氧化物基准的摩尔百分率表示, 含有:

[0023] SiO_2 57~70%,

[0024] Al_2O_3 5~15%,

[0025] B_2O_3 15~24%,

[0026] $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3$ 20~40%,

[0027] $\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3)$ 0.1~0.45,

[0028] MgO 0~10%,

[0029] CaO 0~10%,

[0030] SrO 0~10%,

[0031] BaO 0~10%,

[0032] Li_2O 0~5%,

[0033] Na_2O 0~5%,

[0034] K_2O 0~5%, 和

[0035] R_2O (R=碱金属) 0~5%。

[0036] 10. 根据上述1~8中任一项所述的玻璃板, 其中,

[0037] 以氧化物基准的摩尔百分率表示, 含有:

[0038] SiO_2 55~80%,

[0039] Al_2O_3 0~15%,

[0040] $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 55~90%,

[0041] B_2O_3 0~15%,

[0042] MgO 0~20%,

[0043] CaO 0~20%,

[0044] SrO 0~15%,

[0045] BaO 0~15%,

[0046] $\text{MgO} + \text{CaO}$ 0~30%,

[0047] $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ 0~30%,

[0048] Li_2O 0~20%,

[0049] Na_2O 0~20%,

[0050] K_2O 0~20%, 和

[0051] R_2O (R=碱金属) 0~20%。

[0052] 11. 根据上述1~9中任一项所述的玻璃板, 其被用于对3.0GHz以上的高频信号进行处理的高频器件的基板。

[0053] 12. 根据上述1~8和10中任一项所述的玻璃板, 其被用于窗材料。

[0054] 13.一种玻璃板的制造方法,是制造上述1~12中任一项所述的玻璃板的方法,依次包括如下工序:

[0055] 熔融、成型工序,将玻璃原料熔融,将所得到的熔融玻璃成型为板状,

[0056] 降温工序,将上述成型为板状的熔融玻璃降温至相对于玻璃化转变温度 $T_g(^{\circ}\text{C})$ 为 $(T_g-300)^{\circ}\text{C}$ 以下的温度而得到玻璃坯板,以及

[0057] 热处理工序,对所得到的上述玻璃坯板从上述 $(T_g-300)^{\circ}\text{C}$ 以下的温度在不超过 $(T_g+50)^{\circ}\text{C}$ 的情况下升温至 $(T_g-100)^{\circ}\text{C} \sim (T_g+50)^{\circ}\text{C}$ 的范围以及再次进行降温至 $(T_g-300)^{\circ}\text{C}$ 以下;

[0058] 进行1次或2次以上的上述热处理工序,

[0059] 1次上述热处理工序是上述玻璃坯板的温度超过 $(T_g-300)^{\circ}\text{C}$ 后经过处于 $(T_g-100)^{\circ}\text{C} \sim (T_g+50)^{\circ}\text{C}$ 的范围的最高温度 $T_{\text{max}}^{\circ}\text{C}$ 并直至再次成为 $(T_g-300)^{\circ}\text{C}$ 以下为止,

[0060] 在上述热处理工序整体中,上述玻璃坯板的温度处于 $(T_g-100)^{\circ}\text{C} \sim (T_g+50)^{\circ}\text{C}$ 的范围内的总计时间是使用上述热处理工序整体中的上述玻璃坯板的最高温度 $T_{\text{max}}^{\circ}\text{C}$ 并由下述式(1)表示的 K (分钟)以上,

[0061] 在各次上述热处理工序中,将上述每次的从上述最高温度 $T_{\text{max}}^{\circ}\text{C}$ 开始降温的最后时刻起直至最后通过 $(T_g-110)^{\circ}\text{C}$ 的时刻为止的时间设为 t_1 (分钟)时,满足下述式(2)。

[0062] $K = [\{(T_g+50) - T_{\text{max}}\} / 10] + 15$ 式(1)

[0063] $\{T_{\text{max}} - (T_g - 110)\} / t_1 \leq 10$ 式(2)

[0064] 14.根据上述13所述的玻璃板的制造方法,其中,在各次上述热处理工序中,上述玻璃坯板的温度从上述最高温度 $T_{\text{max}}^{\circ}\text{C}$ 降温并首次低于 $(T_g-110)^{\circ}\text{C}$ 后,不会再次超过 $(T_g-110)^{\circ}\text{C}$ 。

[0065] 15.根据上述13或14所述的玻璃板的制造方法,其中,在各次上述热处理工序中,将上述每次的从上述最高温度 $T_{\text{max}}^{\circ}\text{C}$ 开始降温的最后时刻起直至最后通过 $(T_g-110)^{\circ}\text{C}$ 的时刻为止期间的任意2个时刻设为 t_2 (分钟)、 t_3 (分钟)且设为 $t_2 < t_3$ 时,

[0066] 上述 t_2 与上述 t_3 的时刻的差为1分钟以上,

[0067] 将上述 t_2 的上述玻璃坯板的温度设为 T_{e2} ,将上述 t_3 的上述玻璃坯板的温度设为 T_{e3} 时,满足下述式(3)。

[0068] $(T_{e2} - T_{e3}) / (t_3 - t_2) \leq 10$ 式(3)

[0069] 16.根据上述13~15中任一项所述的玻璃板的制造方法,其中,上述降温工序中的从 $(T_g+50)^{\circ}\text{C}$ 到 $(T_g-100)^{\circ}\text{C}$ 为止的平均降温速度超过 $10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 。

[0070] 17.根据上述13~16中任一项所述的玻璃板的制造方法,其中,上述降温工序中的平均降温速度为 $10 \sim 1000^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 。

[0071] 根据本发明的玻璃板,高频带电磁波的吸收小,能够实现高的透过率。通过将这样的玻璃板用于电路基板,能够提供传播损耗、传输损耗得到降低的实用的电子器件等高频器件。另外,通过将该玻璃板用于汽车等交通工具、建筑物的窗材料,在交通工具的车内搭载毫米波雷达时、在建筑物内使用电子设备时,能够在不发生大幅衰减的情况下传播电磁波。

具体实施方式

[0072] 以下,对本发明详细地进行说明,但本发明并不限于以下的实施方式,可以在不脱离本发明的主旨的范围内任意地变形而实施。另外,表示数值范围的“~”以包含其前后所记载的数值作为下限值和上限值的含义使用。另外,只要没有特别说明,则表示玻璃板组成的“%”是由氧化物基准的摩尔百分率表示的值。

[0073] <玻璃板>

[0074] 本实施方式的玻璃板的10GHz的介电损耗角正切为 $\tan\delta_A$,玻璃化转变温度为 T_g ℃,在将使上述玻璃板升温至 (T_g+50) ℃、接着以 $100^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 降温至 (T_g-150) ℃时的介电损耗角正切设为 $\tan\delta_{100}$ 时,满足 $(\tan\delta_{100}-\tan\delta_A)\geq 0.0004$ 的关系。

[0075] 玻璃板的介电损耗角正切(以下,有时简称为“ $\tan\delta$ ”)是使用复介电常数由 ϵ''/ϵ' 表示的值, ϵ' 为相对介电常数, ϵ'' 为介电损耗。该 $\tan\delta$ 的值越小,其频带中的电磁波的吸收越小,能够实现高的透过率。

[0076] 应予说明,在本说明书中,介电损耗角正切和相对介电常数是依据IEC61189-2-721(2015)中规定的方法将测定频率设为10GHz时测定的值。

[0077] 一般而言, $\tan\delta$ 的值可通过改变玻璃组成来调整。然而,本发明发现了能够在不改变玻璃组成的情况下调整 $\tan\delta$ 的值的方法。由此,即使为相同组成,也可得到 $\tan\delta$ 的值比以往小的玻璃。

[0078] 制造玻璃时,通过改变降温速度,可得到密度不同的玻璃。具体而言,如果降温速度快,则成为密度小(粗的)的玻璃状态,如果降温速度慢,则成为密度大(密的)的玻璃状态。可知该玻璃状态的密度与高频带下的 $\tan\delta$ 的值相关。

[0079] 即,如果玻璃状态的密度大且密,则能够提高高频带的电磁波的透过率(减少吸收),高频带下的 $\tan\delta$ 的值变小。应予说明,本说明书中的高频带以通常3.0GHz以上、特别是3.5GHz以上为对象,实际的验证以10GHz进行。

[0080] 本实施方式的玻璃板在高频带下的 $\tan\delta_A$ 的值小于以往的相同组成的玻璃板。这可通过上述的 $(\tan\delta_{100}-\tan\delta_A)$ 的值判断。即,如果10GHz的介电损耗角正切为 $\tan\delta_A$ 的玻璃板升温至 (T_g+50) ℃、接着以 $100^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 降温至 (T_g-150) ℃时的 $\tan\delta_{100}$ 的值大于 $\tan\delta_A$ 的值 $[(\tan\delta_{100}-\tan\delta_A)>0]$,则该玻璃板为以小于 $100^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的降温速度得到的玻璃板,密度大,显示高透过性。

[0081] 进而,通过满足 $(\tan\delta_{100}-\tan\delta_A)$ 的值为0.0004以上 $[(\tan\delta_{100}-\tan\delta_A)\geq 0.0004]$ 的关系,可以说与以往的相同组成的玻璃板相比, $\tan\delta_A$ 的值足够小,对高频带下的电磁波显示高透过性。

[0082] 如此,玻璃板的 $\tan\delta_A$ 只要满足 $(\tan\delta_{100}-\tan\delta_A)\geq 0.0004$ 的关系即可,但为了显示进一步的高透过性,优选为 $(\tan\delta_{100}-\tan\delta_A)\geq 0.0005$,进一步优选为 $(\tan\delta_{100}-\tan\delta_A)\geq 0.0006$ 。

[0083] $(\tan\delta_{100}-\tan\delta_A)$ 的上限没有特别限定,但为了缩短热处理时间,提高生产率,可以为 $(\tan\delta_{100}-\tan\delta_A)\leq 0.001$,也可以为 $(\tan\delta_{100}-\tan\delta_A)\leq 0.0008$,也可以为 $(\tan\delta_{100}-\tan\delta_A)\leq 0.0007$,也可以为 $(\tan\delta_{100}-\tan\delta_A)\leq 0.0006$ 。

[0084] 玻璃板的相隔40mm以上的任意两处中的10GHz的介电损耗角正切 $\tan\delta$ 的差优选为0.0005以下,更优选为0.0004以下,进一步优选为0.0003以下。如果介电损耗角正切 $\tan\delta$ 的

差为0.0005以下,则可以说介电损耗角正切的面内分布小,可以说是没有降温速度不均的均质的玻璃板,因而优选。这里,“相隔40mm以上的任意两处”是指同一平面上相隔40mm以上的任意两处。

[0085] 玻璃板的相隔40mm以上的任意两处中的10GHz的介电损耗角正切 $\tan\delta$ 的差的下限没有特别限定,可以为0.0001以上。

[0086] 在将使玻璃板升温至 $(T_g+50)^\circ\text{C}$ 、接着以 $100^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 降温至 $(T_g-150)^\circ\text{C}$ 时的10GHz的相对介电常数设为 ϵ_r100 时,玻璃板的10GHz的相对介电常数 ϵ_rA 优选满足 $0.95 \leq (\epsilon_r100/\epsilon_rA) \leq 1.05$ 的关系,由 $(\epsilon_r100/\epsilon_rA)$ 表示的值更优选为0.98以上,进一步优选为0.99以上。另外,更优选为1.03以下,进一步优选为1.02以下,特别优选为1.01以下。

[0087] 与 $\tan\delta A$ 的值不同,即使改变制造玻璃板时的降温速度,所得到的玻璃板的相对介电常数 ϵ_r 也可得到大致一定的值。因此,能够在不大幅改变高频器件设计的情况下降低器件的损耗。

[0088] 玻璃板的相隔40mm以上的任意两处中的10GHz的相对介电常数 ϵ_rA 的差优选为0.05以下,更优选为0.04以下,进一步优选为0.03以下。如果相对介电常数 ϵ_rA 的差为0.05以下,则相对介电常数的面内分布小,成为没有降温速度不均的均质的玻璃板,因而优选。玻璃板的相隔40mm以上的任意两处中的10GHz的相对介电常数 ϵ_rA 的差的下限没有特别限定,可以为0.01以上。

[0089] 具有这样的特性的玻璃板可优选用于高频器件的基板、窗材料,高频器件更优选对3.0GHz以上、特别是3.5GHz以上的高频信号进行处理的高频器件。

[0090] 玻璃板以氧化物基准的摩尔百分率表示优选含有30~85%的 SiO_2 。作为高频器件用基板,更优选无碱系玻璃,另外,作为窗材料,更优选钠钙系玻璃。

[0091] 每种用途的具体的优选的玻璃组成如下。

[0092] 将玻璃板用于高频器件的基板时,以氧化物基准的摩尔百分率表示更优选为以下的组成。

[0093] SiO_2 57~70%

[0094] Al_2O_3 5~15%

[0095] B_2O_3 15~24%

[0096] $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{B}_2\text{O}_3$ 20~40%

[0097] $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{B}_2\text{O}_3)$ 0.1~0.45

[0098] MgO 0~10%

[0099] CaO 0~10%

[0100] SrO 0~10%

[0101] BaO 0~10%

[0102] Li_2O 0~5%

[0103] Na_2O 0~5%

[0104] K_2O 0~5%,且

[0105] R_2O (R =碱金属元素) 0~5%

[0106] 以下,对各组成进行说明。

[0107] SiO_2 为网络形成物质,如果其含量为57%以上,则能够使玻璃形成能力、耐候性良

好,另外,能够抑制失透,因而优选。 SiO_2 的含量更优选为58%以上,进一步优选为60%以上,更进一步优选为61%以上。另外,如果 SiO_2 的含量为70%以下,则能够使玻璃的熔解性良好,因而优选。其含量更优选为68%以下,进一步优选为66%以下,更进一步优选为65%以下,特别优选为64%以下,最优选为63%以下。

[0108] Al_2O_3 是对提高耐候性、提高杨氏模量、抑制玻璃的分相性、降低热膨胀系数等发挥效果的成分。如果 Al_2O_3 的含量为5%以上,则可充分得到含有 Al_2O_3 的效果,因而优选。 Al_2O_3 的含量更优选为6%以上,进一步优选为7%以上,更进一步优选为8%以上。另外,如果 Al_2O_3 的含量为15%以下,则玻璃的熔解性等良好,因而优选。其含量更优选为14%以下,进一步优选为13%以下,更进一步优选为12%以下。

[0109] B_2O_3 是提高熔解性的成分,其含量优选为15%以上。另外,该成分也是能够降低高频区域中的介电损耗角正切的成分,因此其含量更优选为16%以上,进一步优选为17%以上,更进一步优选为17.5%以上。另一方面,从得到良好的耐化学药品性的观点考虑, B_2O_3 的含量优选为24%以下,更优选为23%以下,进一步优选为22%以下。

[0110] 从玻璃的熔解性的观点考虑, Al_2O_3 和 B_2O_3 的合计含量($\text{Al}_2\text{O}_3+\text{B}_2\text{O}_3$)进一步优选为20%以上,特别优选为25%以上。另外,从一边维持玻璃的熔解性等一边提高玻璃板的低介电损耗性的观点考虑,合计含量优选为40%以下,更优选为37%以下,进一步优选为35%以下,特别优选为33%以下。

[0111] MgO 是在不提高比重的情况下提高杨氏模量的成分,能够提高比弹性模量,因此能够减轻挠曲的问题,提高破坏韧性值而提高玻璃强度。进而, MgO 也是提高熔解性的成分,也能够抑制热膨胀系数变得过低。也可以不含 MgO ,但在含有 MgO 时,优选为0.1%以上,更优选为0.2%以上,进一步优选为1%以上,更进一步优选为2%以上。另外,从抑制失透温度上升的观点出发, MgO 的含量优选为10%以下,更优选为9%以下,进一步优选为8%以下,更进一步优选为7%以下,再进一步优选为6%以下,尤其优选为5%以下,特别优选为4%以下,最优选为3%以下。

[0112] CaO 是具有在碱土金属中仅次于 MgO 提高比弹性模量且不会过度降低应变点的特征,且也与 MgO 同样地提高熔解性的成分。进而,该成分也具有与 MgO 相比不易提高失透温度的特征。也可以不含 CaO ,但在含有 CaO 时,优选为0.1%以上,更优选为0.2%以上,进一步优选为0.5%以上,更进一步优选为1%以上,特别优选为2%以上。另外,从平均热膨胀系数不会变得过高、且抑制失透温度上升而防止玻璃制造时的失透的观点出发,其含量优选为10%以下,更优选为8%以下,进一步优选为7%以下,更进一步优选为6%以下,再进一步优选为5%以下,尤其优选为4%以下,特别优选为3%以下。

[0113] SrO 是不使玻璃的失透温度上升、提高熔解性的成分。也可以不含 SrO ,但在含有 SrO 时,优选为0.1%以上,更优选为0.2%以上,进一步优选为0.5%以上,更进一步优选为1%以上,特别优选为2%以上。另外,从不会使比重过大、也抑制平均热膨胀系数变得过高的观点出发,其含量优选为10%以下,更优选为9%以下,进一步优选为8%以下,更进一步优选为7%以下,再进一步优选为6%以下,尤其优选为5%以下,特别优选为4%以下,特别优选为3%以下,最优选为2.5%以下。

[0114] BaO 是不使玻璃的失透温度上升、提高熔解性的成分。也可以不含 BaO ,但在含有 BaO 时,优选为0.1%以上,更优选为0.2%以上,进一步优选为1%以上,特别优选为2%以

上。另外,从比重变大、杨氏模量下降、相对介电常数变高、平均热膨胀系数变得过大的方面出发,其含量优选为10%以下,更优选为8%以下,进一步优选为5%以下,更进一步优选为3%以下。

[0115] ZnO是提高耐化学药品性的成分,另一方面,存在容易分相,并且失透温度变高的顾虑。因此,ZnO的含量优选为0.1%以下,更优选为0.05%以下,进一步优选为0.03%以下,更进一步优选为0.01%以下,特别优选实质上不含有。实质上不含有ZnO是指例如小于0.01%。

[0116] 从耐酸性提高、且分相得到抑制而成为均匀性优异的玻璃的观点考虑,由 $\{Al_2O_3/(Al_2O_3+B_2O_3)\}$ 表示的摩尔比优选为0.1以上。进而,从提高杨氏模量的方面出发,该摩尔比更优选为0.3以上,进一步优选为0.33以上,更进一步优选为0.35以上,特别优选为0.38以上。另外,从能够降低10GHz以上、优选超过30GHz这样的高频区域中的介电损耗的方面出发,摩尔比优选为0.45以下,更优选为0.4以下,进一步优选为0.35以下,更进一步优选为0.3以下。

[0117] 将 Al_2O_3 、MgO、CaO、SrO、BaO的含量的由氧化物基准的摩尔百分率表示的值分别设为 $[Al_2O_3]$ 、 $[MgO]$ 、 $[CaO]$ 、 $[SrO]$ 、 $[BaO]$ 时,从耐酸性的方面出发,由 $\{[Al_2O_3] - ([MgO] + [CaO] + [SrO] + [BaO])\}$ 表示的值优选超过-3,更优选为-2以上,进一步优选为-1以上,特别优选为-0.5以上。另外,从抑制玻璃失透的方面出发,由 $\{[Al_2O_3] - ([MgO] + [CaO] + [SrO] + [BaO])\}$ 表示的值优选小于2,更优选为1.5以下,进一步优选为1.0以下,特别优选为0.5以下。

[0118] 从降低表面失透温度、提高玻璃生产率方面出发,由 $\{(SrO+BaO)/R_0\}$ 表示的含量的摩尔比优选为0.64以上,更优选为0.7以上,进一步优选为0.75以上,特别优选为0.8以上。另外,由于SrO和BaO的原料价格高,因此从降低原料价格的观点考虑,摩尔比优选为0.85以下,进一步优选为0.8以下。这里, R_0 表示MgO、CaO、SrO和BaO的总量。

[0119] R_2O 表示碱金属氧化物的总量。作为碱金属氧化物,可举出 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O 、 Cs_2O 。由于在玻璃中包含碱金属氧化物中的 Rb_2O 、 Cs_2O 的情况是稀有的,因此 R_2O 通常是指 Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 的合计含量($Li_2O+Na_2O+K_2O$)。

[0120] 也可以不含碱金属氧化物,但通过含有碱金属氧化物,不需要过度的原料精制,可得到实用的玻璃的熔融性和玻璃板的生产率,并且能够调整玻璃板的热膨胀系数。因此,含有碱金属氧化物时,其合计(R_2O)含量优选为0.001%以上,更优选为0.002%以上,进一步优选为0.003%以上,特别优选为0.005%以上。另外,从提高玻璃板的低介电损耗性的方面出发,其合计含量优选为5%以下,更优选为3%以下,进一步优选为1%以下,更进一步优选为0.2%以下,再进一步优选为0.1%以下,特别优选为0.05%以下。

[0121] 作为碱金属氧化物, Li_2O 的含量优选为0~5%,更优选为0.1%以上,进一步优选为0.2%以上,另外,更优选为4%以下,进一步优选为3%以下。 Na_2O 的含量优选为0~5%,更优选为0.1%以上,进一步优选为0.2%以上,另外,更优选为4%以下,进一步优选为3%以下。 K_2O 的含量优选为0~5%,更优选为0.1%以上,进一步优选为0.2%以上,另外,更优选为4%以下,进一步优选为3%以下。

[0122] 除上述以外,为了降低熔融温度区域的电阻值、例如1500℃的电阻值,也可以含有Fe。含有Fe时,以 Fe_2O_3 换算计优选为0.01%以上,更优选为0.05%以上。但是,如果Fe含量过

多,则存在可见区域的透过率降低的顾虑,因此Fe的含量以 Fe_2O_3 换算计优选为1%以下,更优选为0.5%以下,进一步优选为0.1%以下。

[0123] 从将玻璃原料熔融的温度区域、例如1500℃附近的电阻值变低,适于通过通电加热将玻璃熔解的方面出发,作为玻璃中的水分含量的指标的 $\beta\text{-OH}$ 值优选为 0.05mm^{-1} 以上,更优选为 0.1mm^{-1} 以上,进一步优选为 0.2mm^{-1} 以上,特别优选为 0.3mm^{-1} 以上。另外,从减少玻璃中的气泡缺陷的方面出发, $\beta\text{-OH}$ 值优选为 1.0mm^{-1} 以下,更优选为 0.8mm^{-1} 以下,进一步优选为 0.6mm^{-1} 以下,特别优选为 0.5mm^{-1} 以下。

[0124] 应予说明,本说明书中的 $\beta\text{-OH}$ 值是通过对于玻璃试样测定对波长 $2.75\sim 2.95\mu\text{m}$ 的光的吸光度并将吸光度的最大值 β_{max} 除以该试样的厚度(mm)而求出的值。

[0125] 为了提高玻璃板的澄清性,也可以含有选自 SnO_2 、Cl和 SO_3 中的至少一种成分。将 SiO_2 、 Al_2O_3 、 R_0 、 R_2O 的合计含量($\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{R}_0+\text{R}_2\text{O}$)以氧化物基准的质量百分率表示计设为100%时,它们的合计含量($\text{SnO}_2+\text{Cl}+\text{SO}_3$)以质量百分率表示计可以为0.01~1.0质量%。合计含量优选为0.80质量%以下,更优选为0.50质量%以下,进一步优选为0.30质量%以下。另外,合计含量优选为0.02质量%以上,更优选为0.05质量%以上,进一步优选为0.10质量%以上。

[0126] 为了提高玻璃的耐酸性,也可以含有选自 Sc_2O_3 、 TiO_2 、 ZnO_2 、 Ga_2O_3 、 GeO_2 、 Y_2O_3 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 In_2O_3 、 TeO_2 、 HfO_2 、 Ta_2O_5 、 WO_3 、 Bi_2O_3 、 La_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Yb_2O_3 和 Lu_2O_3 中的至少一种成分(以下,称为“微量成分”)。但是,如果微量成分的含量过多,则玻璃的均匀性降低,容易发生分相,因此,微量成分以由氧化物基准的摩尔百分率表示的合计含量计为1.0%以下。可以仅含有1种上述微量成分,也可以含有2种以上。

[0127] 出于提高熔解性、降低应变点、降低玻璃化转变温度、降低缓冷点等目的,也可以含有F。但是,为了防止玻璃中的气泡缺陷变多,在将 SiO_2 、 Al_2O_3 、 R_0 、 R_2O 的合计含量($\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{R}_0+\text{R}_2\text{O}$)以氧化物基准的质量百分率表示计设为100%时,其含量以质量百分率表示计优选为1质量%以下。

[0128] 将玻璃板用于窗材料时,以氧化物基准的摩尔百分率表示,更优选为以下的组成。

[0129] SiO_2 55~80%

[0130] Al_2O_3 0~15%

[0131] $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ 55~90%

[0132] B_2O_3 0~15%

[0133] MgO 0~20%

[0134] CaO 0~20%

[0135] SrO 0~15%

[0136] BaO 0~15%

[0137] $\text{MgO}+\text{CaO}$ 0~30%

[0138] $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$ 0~30%

[0139] Li_2O 0~20%

[0140] Na_2O 0~20%

[0141] K_2O 0~20%,且

[0142] R_2O (R =碱金属元素)0~20%

[0143] 以下,对各组成进行说明。

[0144] SiO_2 和 Al_2O_3 是通过有助于杨氏模量的提高而容易确保建筑用途、汽车用途等的窗材料所需要的强度的成分。

[0145] 从确保耐候性、并且防止平均线膨胀系数变得过大而热破裂的方面出发, SiO_2 的含量优选为55%以上,更优选为57%以上,进一步优选为60%以上,更进一步优选为63%以上,再进一步优选为65%以上,特别优选为68%以上,最优选为70%以上。另外,从防止玻璃熔融时的粘性增加、容易制造玻璃的方面出发,其含量优选为80%以下,更优选为78%以下,进一步优选为75%以下,最优选为74%以下。

[0146] Al_2O_3 是确保耐候性,并且防止平均线膨胀系数变得过大而热破裂的成分。也可以不含 Al_2O_3 ,但含有 Al_2O_3 时,优选为0.01%以上,更优选为0.05%以上,进一步优选为0.1%以上。另外,从防止玻璃熔融时的粘性增加,将玻璃粘度成为 $10^2\text{dPa}\cdot\text{s}$ 的温度(以下,称为T2)、玻璃粘度成为 $10^4\text{dPa}\cdot\text{s}$ 的温度(以下,称为T4)保持得较低,容易制造玻璃的方面出发,此外,从使电波透过特性良好的方面出发,其含量优选为15%以下,更优选为10%以下,进一步优选为5%以下,更进一步优选为1%以下,特别优选为0.5%以下。

[0147] 从得到良好的电波透过率的方面出发, SiO_2 和 Al_2O_3 的合计含量($\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$)优选为55~90%。进而,从确保耐候性,并且防止平均线膨胀系数变得过大的方面出发,合计含量更优选为57%以上,进一步优选为60%以上,更进一步优选为65%以上,特别优选为70%以上,最优选为72%以上。另外,从将T2、T4保持得较低,容易制造玻璃的方面出发,合计含量更优选为85%以下,进一步优选为80%以下,更进一步优选为78%以下,特别优选为75%以下。

[0148] B_2O_3 是熔解性、玻璃强度提高,并且提高电波透过率的成分。另一方面,该成分是在熔解、成型中碱元素容易挥散,有可能导致玻璃品质变差的成分,并且如果过量含有,则平均线膨胀系数变小,难以进行物理强化。因此, B_2O_3 的含量优选为15%以下,更优选为10%以下,进一步优选为8%以下,更进一步优选为5%以下,再进一步优选为3%以下,特别优选为1%以下,最优选实质上不含有。这里,实质上不含有是指除作为不可避免的杂质混入的情况以外不含有 B_2O_3 。

[0149] MgO 是促进玻璃原料的熔解、提高耐候性的成分。另一方面,从防止失透,提高电波透过率的方面出发, MgO 的含量优选为20%以下,更优选为15%以下,进一步优选为8%以下,更进一步优选为4%以下,特别优选为1%以下,最优选为0.5%以下,也可以不含有。

[0150] CaO 、 SrO 和 BaO 是能够降低玻璃的介电损耗角正切且也能够改善玻璃的熔解性的成分,可以含有它们中的1种以上。

[0151] 也可以不含有 CaO ,但在含有 CaO 时,从减少玻璃的介电损耗量、进而提高电波透过率的方面以及还带来熔解性的提高(降低T2和T4)的方面出发,其含量优选为3%以上,更优选为6%以上,进一步优选为8%以上,更进一步优选为10%以上,特别优选为11%以上。另外,从避免玻璃比重增加,维持低脆性和强度的方面出发,其含量优选为20%以下,从进一步的低脆性的方面出发,更优选为15%以下,进一步优选为14%以下,更进一步优选为13%以下,特别优选为12%以下。

[0152] 从避免玻璃比重增加,维持低脆性和强度的方面出发, SrO 的含量优选为15%以下,更优选为8%以下,进一步优选为3%以下,更进一步优选为1%以下,特别优选实质上不

含有SrO。这里,实质上不含有SrO是指除作为不可避免的杂质混入的情况以外不含有SrO。

[0153] 从避免玻璃比重增加,维持低脆性和强度的方面出发,BaO的含量优选为15%以下,更优选为5%以下,进一步优选为3%以下,更进一步优选为2%以下,特别优选为1%以下,最优选实质上不含有BaO。这里,实质上不含有BaO是指除作为不可避免的杂质混入的情况以外不含有BaO。

[0154] MgO、CaO、SrO和BaO的合计含量(MgO+CaO+SrO+BaO)可以为0% (不含有),但从降低制造时的玻璃粘性、降低T2、T4的方面,或者提高杨氏模量的方面出发,优选超过0%,更优选为0.5%以上,进一步优选为5%以上,更进一步优选为8%以上,特别优选为10%以上,最优选为11%以上。另外,从提高耐候性的方面出发,合计含量优选为30%以下,更优选为17%以下,进一步优选为16%以下,更进一步优选为15%以下,特别优选为14%以下,最优选为13%以下。

[0155] 进而,为了防止玻璃熔解时、成型时产生失透而导致玻璃质量变差,MgO和CaO的合计含量(MgO+CaO) 优选为30%以下,更优选为25%以下,进一步优选为20%以下,更进一步优选为15%以下,特别优选为13%以下。另外,合计含量也可以为0% (不含有),但从防止熔解・成型时的玻璃粘性变得过高而制造变得困难的方面出发,优选为1%以上,更优选为2%以上,进一步优选为5%以上,更进一步优选为8%以上,特别优选为10%以上。

[0156] Li_2O 是提高玻璃熔解性的成分,并且是容易增大杨氏模量,也有助于提高玻璃强度的成分。也可以不含有 Li_2O ,但通过含有 Li_2O ,能够进行化学强化,进而,有时对提高电波透过率也有效。因此,含有 Li_2O 时,其含量优选为0.1%以上,更优选为1%以上,进一步优选为2%以上,更进一步优选为3%以上,特别优选为4%以上。另外,由于有在玻璃制造时产生失透或分相、制造变得困难的顾虑,因此,其含量优选为20%以下,更优选为16%以下,进一步优选为12%以下,更进一步优选为8%以下,特别优选为7%以下,最优选为6.5%以下。

[0157] Na_2O 和 K_2O 是提高玻璃的熔解性的成分,通过含有0.1%以上的至少任一者,容易将T2抑制为1750℃以下,将T4抑制为1350℃以下。另外,如果 Na_2O 和 K_2O 的合计含量少,则有无法增大平均线膨胀系数,无法进行热强化的顾虑。进而,通过一并含有 Na_2O 和 K_2O ,能够在维持熔解性的同时改善耐候性。进而,有时对提高电波透过率也有效。

[0158] 也可以不含有 Na_2O ,但通过含有 Na_2O ,除上述效果以外,还能够进行化学强化,因此,其含量优选为0.1%以上,更优选为1%以上,进一步优选为3%以上,更进一步优选为5%以上,特别优选为6%以上。另外,从防止平均线膨胀系数变得过大而容易热破裂的方面出发,其含量优选为20%以下,更优选为16%以下,进一步优选为14%以下,更进一步优选为12%以下,特别优选为10%以下,最优选为8%以下。

[0159] 也可以不含有 K_2O ,但通过含有 K_2O ,可得到上述效果,因此,其含量优选为0.1%以上,更优选为0.9%以上,进一步优选为2%以上,更进一步优选为3%以上,特别优选为4%以上。另外,从防止平均线膨胀系数变得过大而容易热破裂,且防止耐候性降低的方面出发,其含量优选为20%以下,更优选为16%以下,进一步优选为14%以下,更进一步优选为12%以下,特别优选为10%以下,最优选为8%以下。应予说明,从电波透过率的观点考虑,通过使 K_2O 的含量为上述范围,也能够得到高的电波透过率。

[0160] 如此,通过使 Na_2O 和 K_2O 为上述范围的含量,能够将平均热膨胀系数调整为期望的值,能够适用作与黑色陶瓷、中间膜等其它构件的整合性良好的窗用材料。

[0161] R_2O 表示碱金属氧化物的总量。在玻璃中包含碱金属氧化物中的 Rb_2O 、 Cs_2O 的情况是罕见的,因此, R_2O 通常是指 Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 的合计含量($Li_2O+Na_2O+K_2O$)。

[0162] 也可以不含有碱金属氧化物,但碱金属氧化物是降低玻璃制造时的玻璃粘性,降低T2、T4的成分。因此,其合计含量优选超过0%,更优选为1%以上,进一步优选为5%以上,更进一步优选为6%以上,再进一步优选为8%以上,特别优选为10%以上,特别优选为11%以上,特别优选为12%以上。另外,从提高耐候性的观点考虑,合计含量优选为20%以下,更优选为19%以下,进一步优选为18.5%以下,更进一步优选为18.0%以下,特别优选为17.5%以下,最优选为17.0%以下。

[0163] 含有碱金属氧化物的情况下,优选含有 Na_2O ,从充分得到降低介电损耗角正切的效果的方面出发,由(Na_2O/R_2O)表示的摩尔比更优选为0.01以上,另外,更优选为0.98以下。摩尔比进一步优选为0.05以上,更进一步优选为0.1以上,再进一步优选为0.2以上,特别优选为0.3以上,最优选为0.4以上。另外,该摩尔比进一步优选为0.8以下,更进一步优选为0.7以下,特别优选为0.6以下,最优选为0.55以下。

[0164] 含有碱金属氧化物时,优选也含有 K_2O ,从充分得到提高电波透过率的效果的方面出发,由(K_2O/R_2O)表示的摩尔比更优选为0.01以上,另外,更优选为0.98以下。摩尔比进一步优选为0.05以上,更进一步优选为0.1以上,再进一步优选为0.2以上,特别优选为0.3以上,最优选为0.4以上。另外,该摩尔比进一步优选为0.8以下,更进一步优选为0.6以下,特别优选为0.55以下。

[0165] 从提高电波透过率的方面出发,碱金属氧化物的合计含量(R_2O ,%)与 MgO 的含量(%)的乘积($R_2O \times MgO$,%)²优选降低。($R_2O \times MgO$)优选为100%²以下,更优选为80%²以下,进一步优选为66%²以下,更进一步优选为60%²以下,再进一步优选为50%²以下,特别优选为40%²以下,最优选为30%²以下。另外,从提高玻璃的生产率的方面出发,优选为1%²以上,更优选为3%²以上,进一步优选为5%²以下。

[0166] ZrO_2 是降低玻璃熔解时的粘性,促进熔解,并且提高耐热性和化学耐久性的成分。另一方面,如果含量过多,则有液相温度上升的顾虑。因此, ZrO_2 的含量优选为5%以下,更优选为2.5%以下,进一步优选为2%以下,更优选为1%以下,特别优选为0.5%以下,特别优选实质上不含有。这里,实质上不含有是指除作为不可避免的杂质混入的情况以外不含有 ZrO_2 。

[0167] 从能够利用容易获得的玻璃原料制造玻璃板,并且也容易确保玻璃板的耐候性的方面出发,上述成分中,由($SiO_2+Al_2O_3+MgO+CaO+SrO+BaO+Li_2O+Na_2O+K_2O$)表示的合计含量优选为85%以上,更优选为88%以上,进一步优选为90%以上,更进一步优选为92%以上,再进一步优选为95%以上,特别优选为98%以上,最优选为99.5%以上。另外,合计含量也可以为100%,鉴于向玻璃板添加着色剂、澄清剂等的情况,更优选为99.9%以下。

[0168] 为了提高玻璃板的澄清性,也可以含有选自 SnO_2 、Cl和 SO_3 中的至少一种成分。将 SiO_2 、 Al_2O_3 、 RO 、 R_2O 的主成分的合计含量($SiO_2+Al_2O_3+RO+R_2O$)以氧化物基准的质量百分率表示计设为100%时,它们的合计含量($SnO_2+Cl+SO_3$)以质量百分率表示计可以为0.01~1.0质量%。合计含量优选为0.80质量%以下,更优选为0.50质量%以下,进一步优选为0.30质量%以下。另外,合计含量优选为0.02质量%以上,更优选为0.05质量%以上,进一步优选为0.10质量%以上。

[0169] 将玻璃板用于高频器件用基板时的玻璃板的玻璃化转变温度 T_g 、 T_2 、 T_4 、失透温度、杨氏模量、耐酸性、耐碱性、膨胀系数(平均膨胀系数)、应变点、密度、板厚、主面的面积的优选的样态如下。

[0170] 从在高频器件的制作工序中防止基板变形的方面出发,玻璃化转变温度 T_g 优选为 580°C 以上,更优选为 600°C 以上。另外,从使玻璃板的制造变得容易的方面出发,优选为 750°C 以下,更优选为 720°C 以下。应予说明,玻璃化转变温度 T_g 是依据JIS R 3103-3:2001测定的值。

[0171] 从使玻璃板的制造变得容易的方面出发, T_2 优选为 1950°C 以下,更优选为 1700°C 以下。另外,从减小熔融玻璃的对流,不易损伤玻璃熔融设备的方面出发,优选为 1500°C 以上。

[0172] 从保护制造设备的方面出发, T_4 优选为 1350°C 以下,更优选为 1300°C 以下。另外,如果玻璃向成型设备的带入热量下降,则需要增加向成型设备的投入热量,从该方面出发,优选为 1100°C 以上。

[0173] 应予说明, T_2 和 T_4 是通过旋转式高温粘度计测定的值。

[0174] 从玻璃板成型时能够降低成型设备的构件温度,延长构件寿命的方面出发,失透温度优选为 1350°C 以下,更优选为 1300°C 以下。另外,失透温度的下限没有特别限定,可以为 1000°C 以上,也可以为 1050°C 以上。应予说明,失透温度是在铂制皿中放入经粉碎的玻璃粒子,在控制为一定温度的电炉中进行17小时热处理,通过热处理后的试样的光学显微镜观察而观察到晶体在玻璃表面和内部析出的最高温度与晶体不析出的最低温度的平均值。

[0175] 从抑制将玻璃板供于高频器件的制造工序时的挠曲量的方面出发,杨氏模量优选为 50GPa 以上,更优选为 55GPa 以上。另外,杨氏模量的上限没有特别限定,可以为 100GPa 以下。应予说明,杨氏模量是通过超声波脉冲杨氏模量测定装置测定的值。

[0176] 耐酸性是指将玻璃板在酸水溶液($6\text{wt}\%\text{HNO}_3+5\text{wt}\%\text{H}_2\text{SO}_4$, 45°C)中浸渍170秒时的每单位表面积的玻璃成分的溶出量。为了在用酸溶液对玻璃表面进行清洗时不会使表面粗糙,表示耐酸性的溶出量优选为 $0.05\text{g}/\text{cm}^2$ 以下,进一步优选为 $0.03\text{g}/\text{cm}^2$ 以下。溶出量的下限没有特别限定,可以为 $0.001\text{g}/\text{cm}^2$ 以上。

[0177] 耐碱性是指将玻璃板在碱性水溶液($1.2\text{wt}\%\text{NaOH}$, 60°C)中浸渍30分钟时的每单位表面积的玻璃成分的溶出量。为了在用碱性溶液对玻璃表面进行清洗时不会使表面粗糙,表示耐碱性的溶出量优选为 $0.10\text{g}/\text{cm}^2$ 以下,进一步优选为 $0.08\text{g}/\text{cm}^2$ 以下。溶出量的下限没有特别限定,可以为 $0.001\text{g}/\text{cm}^2$ 以上。

[0178] 膨胀系数使用在 $50\sim 350^{\circ}\text{C}$ 的温度范围利用热膨胀计测定的平均热膨胀系数的值。从作为高频器件构成半导体封装等时,更适当地调整与其它构件的热膨胀系数差的方面出发,平均热膨胀系数优选为 $20\times 10^{-7}(\text{K}^{-1})$ 以上,更优选为 $25\times 10^{-7}(\text{K}^{-1})$ 以上。另外,平均热膨胀系数优选为 $60\times 10^{-7}(\text{K}^{-1})$ 以下,更优选为 $50\times 10^{-7}(\text{K}^{-1})$ 以下。

[0179] 从耐热性的方面出发,应变点优选为 500°C 以上,更优选为 550°C 以上。另外,从容易缓和的方面出发,优选为 800°C 以下。应变点是依据JIS R 3103-2(2001)测定的值。

[0180] 为了轻量,密度优选为 $2.8\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。密度的下限没有特别限定,可以为 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。应予说明,密度是通过阿基米德法测定的值。

[0181] 从确保作为基板的强度的方面出发,板厚优选为 0.05mm 以上,更优选为 0.1mm 以

上,进一步优选为0.3mm以上。另外,从薄型化、小型化、生产效率提高等方面出发,优选为2.0mm以下,更优选为1.5mm以下,进一步优选为1.0mm以下,更进一步优选为0.7mm以下,特别优选为0.5mm以下。

[0182] 将玻璃板用于高频器件的基板时,玻璃板的主面的面积优选为80cm²以上,更优选为350cm²以上,更优选为500cm²以上,更优选为1000cm²以上,更优选为1500cm²以上,以下依次特别优选为2000cm²以上、2500cm²以上、3000cm²以上、4000cm²以上、6000cm²以上、8000cm²以上、12000cm²以上、16000cm²以上、20000cm²以上、25000cm²以上。另一方面,基板的主面的面积通常优选为5000000cm²以下。即使为该面积,介电损耗角正切的面内分布也小,玻璃板也为均质。因此,能够适用于以往无法实现的大面积的高频器件制造、使高频透过的窗等。基板的主面的面积更优选为100000cm²以下,更优选为80000cm²以下,进一步优选为60000cm²以下,特别优选为50000cm²以下,进一步优选为40000cm²以下,最优选为30000cm²以下。

[0183] 将玻璃板用于窗材料时的玻璃板的玻璃化转变温度T_g、T₂、T₄、失透温度、杨氏模量、耐酸性、耐碱性、膨胀系数(平均膨胀系数)、应变点、密度、板厚、主面的面积的优选的样态如下。应予说明,各物性的测定方法与用于上述高频器件用基板时的各测定方法同样。

[0184] 从进行玻璃的弯曲加工的观点考虑,玻璃化转变温度T_g优选为500℃以上,更优选为520℃以上。另外,从进行风冷强化的方面出发,优选为620℃以下,更优选为600℃以下。

[0185] 从使玻璃板的制造变得容易的方面出发,T₂优选为1550℃以下,更优选为1480℃以下。另外,从减小熔融玻璃的对流,不易损伤玻璃熔融设备的方面出发,优选为1250℃以上。

[0186] 从保护制造设备的方面出发,T₄优选为1200℃以下,更优选为1100℃以下。另外,如果玻璃向成型设备的带入热量下降,则需要增加成型设备的投入热量,从该方面出发,优选为900℃以上。

[0187] 从玻璃板成型时能够降低成型设备的构件温度,延长构件寿命的方面出发,失透温度优选为1100℃以下,更优选为1000℃以下。另外,失透温度的下限没有特别限定,可以为900℃以上。

[0188] 从能够抑制挠曲量的方面出发,杨氏模量优选为50GPa以上,更优选为55GPa以上。另外,杨氏模量的上限没有特别限定,可以为100GPa以下。

[0189] 关于耐酸性,为了在用酸溶液对玻璃表面进行清洗时不使表面粗糙,上述所示的溶出量优选为0.1g/cm²以下,进一步优选为0.05g/cm²以下。另外,溶出量的下限没有特别限定,可以为0.001g/cm²以上。

[0190] 关于耐碱性,为了防止用碱性溶液对玻璃表面进行清洗时不使表面变得粗糙,上述所示的溶出量优选为0.20g/cm²以下,进一步优选为0.10g/cm²以下。另外,溶出量的下限没有特别限定,可以为0.001g/cm²以上。

[0191] 与上述同样地,热膨胀系数使用50~350℃的温度范围的平均热膨胀系数的值。从容易进行风冷强化的方面出发,平均热膨胀系数优选为 $60 \times 10^{-7} (\text{K}^{-1})$ 以上,更优选为 $70 \times 10^{-7} (\text{K}^{-1})$ 以上。另外,如果平均热膨胀系数过大,则经不起热冲击,从该方面出发,优选为 $130 \times 10^{-7} (\text{K}^{-1})$ 以下,优选为 $110 \times 10^{-7} (\text{K}^{-1})$ 以下。

[0192] 从耐热性的方面出发,应变点优选为450℃以上,更优选为500℃以上。另外,从容

易缓和的方面出发,优选为700℃以下。应变点为依据JIS R 3103-2(2001)测定的值。

[0193] 如果密度变大,则变重,搬运时的操作变得困难,从该方面出发,密度优选为2.8g/cm³以下。另外,密度的下限没有特别限定,可以为2.0g/cm²以上。

[0194] 从确保作为窗材料的刚性的方面出发,板厚优选为1.0mm以上,更优选为1.5mm以上。另外,从轻量化的方面出发,优选为6.0mm以下,更优选为5.0mm以下。

[0195] 将玻璃板用于窗材料时,玻璃板的主面的面积优选为350cm²以上,更优选为500cm²以上,更优选为1000cm²以上,更优选为1500cm²以上,以下依次特别优选为2000cm²以上、2500cm²以上、3000cm²以上、4000cm²以上、6000cm²以上、8000cm²以上、12000cm²以上、16000cm²以上、20000cm²以上、25000cm²以上。

[0196] 另一方面,窗材料的主面的面积通常为6000000cm²以下。即使为该大的面积,介电损耗角正切的面内分布也小,玻璃板也为均质。因此,能够适合于以往无法实现的大面积的高频器件制造、使高频透过的窗等。为了确保玻璃板的均质性,控制主面的面积是适宜的,因此,窗材料的主面的面积更优选为100000cm²以下,更优选为80000cm²以下,进一步优选为60000cm²以下,特别优选为50000cm²以下,进一步优选为40000cm²以下,最优选为30000cm²以下。

[0197] $\tan\delta_A$ 和 ϵ_{rA} 均优选小。由此,能够应用于以往无法实现的大面积的高频器件、使高频透过的窗等。 $\tan\delta_A$ 优选为0.009以下,以下依次更优选为0.008以下、0.007以下、0.006以下、0.005以下,进一步优选为0.004以下,特别优选为0.0035以下,进一步优选为0.003以下,最优选为0.0025以下。

[0198] 关于 $\tan\delta_A$ 的下限,没有特别限制,从玻璃板制造的现实性的观点考虑,为0.0001以上,更优选为0.0004以上,进一步优选为0.0006以上,进一步优选为0.0008以上,最优选为0.001以上。 ϵ_{rA} 优选为6.8以下,以下依次更优选为6.5以下、6.0以下、5.5以下、5.2以下、4.9以下,进一步优选为4.7以下,特别优选为4.5以下,进一步优选为4.4以下,最优选为4.3以下。

[0199] 关于 ϵ_{rA} 的下限,没有特别限制,从玻璃板制造的现实性的观点考虑,为3.5以上,更优选为3.6以上,进一步优选为3.7以上,特别优选为3.8以上,进一步优选为3.9以上,最优选为4.0以上。

[0200] <玻璃板的制造方法>

[0201] 本实施方式的玻璃板的制造方法依次包括如下工序:熔融、成型工序,将玻璃原料熔融,将所得到的熔融玻璃成型为板状;降温工序,将上述成型为板状的熔融玻璃降温至相对于玻璃化转变温度 T_g (℃)为 (T_g-300) ℃以下的温度而得到玻璃坯板;以及热处理工序,对所得到的上述玻璃坯板从上述 (T_g-300) ℃以下的温度在不超过 (T_g+50) ℃的情况下升温至 (T_g-100) ℃~ (T_g+50) ℃的范围以及再次降温至 (T_g-300) ℃以下。

[0202] 进行1次、2次或3次以上的上述热处理工序。

[0203] 1次上述热处理工序是上述玻璃坯板的温度超过 (T_g-300) ℃后经过处于 (T_g-100) ℃~ (T_g+50) ℃的范围的最高温度 T_{max} ℃并直至再次成为 (T_g-300) ℃以下为止。

[0204] 在上述热处理工序整体中,上述玻璃坯板的温度处于 (T_g-100) ℃~ (T_g+50) ℃的范围内的总计时间是使用上述热处理工序整体中的上述玻璃坯板的最高温度 T_{max} ℃并由下述式(1)表示的K(分钟)以上。

[0205] 在各次上述热处理工序中,将上述每次的从上述最高温度 $T_{\max}$ ℃开始降温的最后时刻起直至最后通过 (T_g-110) ℃的时刻为止的时间设为 t_1 (分钟)时,满足下述式(2)。

[0206] $K = [\{(T_g+50) - T_{\max}\} / 10] + 15$ 式(1)

[0207] $\{T_{\max} - (T_g - 110)\} / t_1 \leq 10$ 式(2)

[0208] 由此,可得到上述<玻璃板>中记载的玻璃板。

[0209] (熔融、成型工序)

[0210] 熔融、成型工序是将玻璃原料熔融,将所得到的熔融玻璃成型为板状的工序,但可以使用以往公知的方法,没有特别限定。以下,示出其一个例子。

[0211] 以成为目标玻璃板组成的方式调制玻璃原料,将原料连续地投入到熔解炉中,优选加热至 $1450 \sim 1750^\circ\text{C}$ 左右而得到熔融玻璃。

[0212] 原料也可以使用氧化物、碳酸盐、硝酸盐、硫酸盐、氢氧化物、氯化物等卤化物等。在熔解、澄清工序中存在熔融玻璃与铂接触的工序的情况下,存在微小的铂粒子溶出到熔融玻璃中,作为异物混入所得到的玻璃板中的情况,但硝酸盐原料的使用具有防止铂异物生成的效果。

[0213] 作为硝酸盐,可以使用硝酸锶、硝酸钡、硝酸镁、硝酸钙等。更优选使用硝酸锶。原料粒度可以适当地使用从不产生熔解残余的程度的几百 μm 的较大粒径的原料到不会产生原料输送时的飞散且不会凝聚为二次粒子的程度的几 μm 左右的较小粒径的原料。也可以使用造粒体。为了防止原料的飞散,也可以适当地调整原料含水量。也可以适当地调整 $\beta\text{-OH}$ 、Fe的氧化还原度(氧化还原 $\{\text{Fe}^{2+} / (\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})\}$)等熔解条件而使用。

[0214] 接着,可以进行从所得到的熔融玻璃中除去气泡的澄清工序。澄清工序可以应用在减压下进行的消泡法,也可以通过设为比原料的熔解温度高的温度而进行消泡。作为澄清剂,可以使用 SO_3 或 SnO_2 。

[0215] 作为 SO_3 源,优选为选自Al、Li、Na、K、Mg、Ca、Sr和Ba中的至少1种元素的硫酸盐。更优选为碱金属的硫酸盐,其中, Na_2SO_4 增大气泡的作用显著,且初期熔解性良好,因而特别优选。另外,也可以为碱土金属的硫酸盐,其中, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 SrSO_4 和 BaSO_4 增大气泡的作用显著,更优选。

[0216] 作为在减压下进行的消泡法中的澄清剂,优选使用Cl或F等卤素。

[0217] 作为Cl源,优选为选自Al、Mg、Ca、Sr和Ba中的至少1种元素的氯化物,更优选为碱土金属的氯化物,其中, $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 增大气泡的作用显著,且潮解性小,因而特别优选。

[0218] 作为F源,优选为选自Al、Na、K、Mg、Ca、Sr和Ba中的至少1种元素的氟化物,更优选为碱土金属的氟化物,其中, CaF_2 增大玻璃原料熔解性的作用显著,更优选。

[0219] 以 SnO_2 为代表的锡化合物在玻璃熔液中产生 O_2 气体。在玻璃熔液中,在 1450°C 以上的温度下从 SnO_2 还原为 SnO ,产生 O_2 气体,具有增大气泡使其生长的作用。制造玻璃板时,将玻璃原料加热至 $1450 \sim 1750^\circ\text{C}$ 左右进行熔融,因此玻璃熔液中的气泡更有效地变大。

[0220] 接着,进行将熔融玻璃、优选以澄清工序除去了气泡的熔融玻璃制成板状而得到玻璃带的成型工序。

[0221] 作为成型工序,可以应用将熔融玻璃流到锡等熔融金属上制成板状而得到玻璃带的浮法、使熔融玻璃由檐槽状的部件向下方流下的溢流下拉法(熔融法)、使熔融玻璃从狭

缝流下的狭缝下拉法等公知的将玻璃成型为板状的方法。

[0222] 应予说明,也可以在不将熔融玻璃成型为板状的情况下直接供于接下来的降温工序。

[0223] (降温工序)

[0224] 将上述成型工序中得到的熔融玻璃降温至相对于玻璃化转变温度 $T_g(^{\circ}\text{C})$ 为 $(T_g-300)^{\circ}\text{C}$ 以下的温度而得到玻璃坯板。此时的平均降温速度没有特别限定,可以采用任意的平均降温速度,但例如从防止玻璃失透的方面出发,优选为 $10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 以上,更优选为 $40^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 以上。另外,从降温工序中在玻璃中不会产生应变的方面出发,优选为 $1000^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 以下,更优选为 $100^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 以下。另外,从 $(T_g+50)^{\circ}\text{C}$ 至 $(T_g-100)^{\circ}\text{C}$ 的平均降温速度优选超过 $10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$,更优选为 $15^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 以上。

[0225] 应予说明,平均降温速度是指玻璃板的中央部与端部的降温速度不同时由折射率求出的平均值。应予说明,中央部与端部的降温速度可分别由折射率测定。

[0226] (热处理工序)

[0227] 上述降温工序后,对所得到的玻璃坯板进行从上述 (T_g-300) 以下的温度在不超过 $(T_g+50)^{\circ}\text{C}$ 的情况下升温至 $(T_g-100)^{\circ}\text{C} \sim (T_g+50)^{\circ}\text{C}$ 的范围以及降温至 $(T_g-300)^{\circ}\text{C}$ 以下的热处理。该热处理工序可以仅进行1次,也可以进行2次,还可以进行3次以上。

[0228] 1次热处理工序是玻璃坯板的温度超过 $(T_g-300)^{\circ}\text{C}$ 后经过处于 $(T_g-100)^{\circ}\text{C} \sim (T_g+50)^{\circ}\text{C}$ 的范围的最高温度 $T_{\text{max}}^{\circ}\text{C}$ 并直至再次成为 $(T_g-300)^{\circ}\text{C}$ 以下为止。

[0229] 在1次热处理工序中,超过 $(T_g-300)^{\circ}\text{C}$ 后直至达到 $(T_g-100)^{\circ}\text{C} \sim (T_g+50)^{\circ}\text{C}$ 的范围为止的升温速度没有特别限定。另外,在达到 $(T_g-100)^{\circ}\text{C} \sim (T_g+50)^{\circ}\text{C}$ 的范围之前,可以反复进行升温 and 降温,也可以保持在一定温度。

[0230] 在热处理工序整体中,玻璃坯板的温度处于 $(T_g-100)^{\circ}\text{C} \sim (T_g+50)^{\circ}\text{C}$ 的范围内的总计时间是使用热处理工序整体中的玻璃坯板的最高温度 $T_{\text{max}}^{\circ}\text{C}$ 并由下述式(1)表示的K(分钟)以上。

[0231] $K = [\{(T_g+50) - T_{\text{max}}\} / 10] + 15$ 式(1)

[0232] 这里,热处理工序为2次以上的情况下,玻璃坯板的温度处于 $(T_g-100)^{\circ}\text{C} \sim (T_g+50)^{\circ}\text{C}$ 的范围内的总计时间是指玻璃坯板的温度处于 $(T_g-100)^{\circ}\text{C} \sim (T_g+50)^{\circ}\text{C}$ 的范围内的第1次热处理工序的时间与第2次以后的热处理工序的时间的合计时间。如果玻璃坯板的温度处于 $(T_g-100)^{\circ}\text{C} \sim (T_g+50)^{\circ}\text{C}$ 的范围内的总计时间为K(分钟)以上,则电波透过性提高。

[0233] 玻璃坯板的温度处于 $(T_g-100)^{\circ}\text{C} \sim (T_g+50)^{\circ}\text{C}$ 的范围内的总计时间优选为 $(K+5)$ 分钟以上,更优选为 $(K+10)$ 分钟以上。上限没有特别限定,但为了使生产率良好,优选为 $(K+60)$ 分钟以下,更优选为 $(K+45)$ 分钟以下,进一步优选为 $(K+30)$ 分钟以下。

[0234] 只要处于 $(T_g-100)^{\circ}\text{C} \sim (T_g+50)^{\circ}\text{C}$ 的范围内的总计时间为K(分钟)以上,则玻璃坯板的温度分布没有特别限定。即,可以在1次热处理工序期间升温至 $(T_g-100)^{\circ}\text{C} \sim (T_g+50)^{\circ}\text{C}$ 的范围后,降温至超过 $(T_g-300)^{\circ}\text{C}$ 且小于 $(T_g+50)^{\circ}\text{C}$ 的温度,再次升温至 $(T_g-100)^{\circ}\text{C} \sim (T_g+50)^{\circ}\text{C}$ 的范围等,反复进行升温 and 降温。另外,也可以保持在一定温度。

[0235] 为了提高电波透过性,上述温度范围的下限为 $(T_g-100)^{\circ}\text{C}$,优选为 $(T_g-90)^{\circ}\text{C}$ 以上,更优选为 $(T_g-80)^{\circ}\text{C}$ 以上。另外,为了防止玻璃变形,温度范围的上限为 $(T_g+50)^{\circ}\text{C}$,优选为 $(T_g+40)^{\circ}\text{C}$ 以下,更优选为 $(T_g+35)^{\circ}\text{C}$ 以下。

[0236] 在各次热处理工序中,分别将每次的从最高温度 $T_{\max}$ ℃开始降温的最后时刻起直至最后通过 (T_g-110) ℃的时刻为止的时间设为 t_1 (分钟)时,满足下述式(2)。应予说明,热处理工序为1次时, $T_{\max}$ ℃与上述 $T_{\max}$ ℃相同。热处理工序为2次以上时,2个以上的 $T_{\max}$ ℃中的最高温度为上述 $T_{\max}$ ℃。

[0237] $\{T_{\max} - (T_g - 110)\} / t_1 \leq 10$ 式(2)

[0238] 玻璃坯板的温度分布各种各样,除了上述的升温至 (T_g-100) ℃ $\sim$ (T_g+50) ℃的范围后降温至超过 (T_g-300) ℃且小于 (T_g+50) ℃的温度并再次升温至 (T_g-100) ℃ $\sim$ (T_g+50) ℃的范围的情况以外,还有在 (T_g-100) ℃ $\sim$ (T_g+50) ℃的范围内进行升温或降温而存在温度变化的情况,在 (T_g-100) ℃ $\sim$ (T_g+50) ℃的范围内保持在一定温度的情况等。

[0239] 该各种温度分布中,在达到最高温度 $T_{\max}$ ℃仅为一次的情况下,从最高温度 $T_{\max}$ ℃开始降温的最后时刻是指该时刻。另外,在有两次以上的情况下,是指其中最后一次的时刻。进而,在以最高温度 $T_{\max}$ ℃保持一定时间的情况下,是指该保持结束的最后时刻。

[0240] 关于最后通过 (T_g-110) ℃的时刻也同样。即,可以在从最高温度 $T_{\max}$ ℃开始降温的最后时刻后直至降温至 (T_g-300) ℃以下的期间反复进行升温或降温,也可以保持在一定温度。在降温至 (T_g-300) ℃以下的期间,通过 (T_g-110) ℃的次数为1次时,最后通过 (T_g-110) ℃的时刻是指该通过 (T_g-110) ℃的时刻。在一次通过 (T_g-110) ℃后再次升温而超过 (T_g-110) ℃并再次降温的情况下,是指最后降温时通过 (T_g-110) ℃的时刻。另外,在以 (T_g-110) ℃保持一定时间的情况下,是指该保持结束的最后时刻。

[0241] 除上述以外的热处理工序中的温度分布没有特别限定。

[0242] 在各次热处理工序中,从缩短制造工序的方面出发,优选玻璃坯板的温度从最高温度 $T_{\max}$ ℃降温并首次低于 (T_g-110) ℃后,不会再次超过 (T_g-110) ℃。

[0243] 另外,在各次热处理工序中,将上述每次的从最高温度 $T_{\max}$ ℃开始降温的最后时刻起直至最后通过 (T_g-110) ℃的时刻为止期间的任意2个时刻设为 t_2 (分钟)、 t_3 (分钟)且设为 $t_2 < t_3$ 时, t_2 与 t_3 的时刻差为1分钟以上,且将 t_2 的上述玻璃坯板的温度设为 T_{e2} ,将 t_3 的上述玻璃坯板的温度设为 T_{e3} 时,优选满足下述式(3)。

[0244] $(T_{e2} - T_{e3}) / (t_3 - t_2) \leq 10$ 式(3)

[0245] 在上述式(3)中,是指上述时刻 t_1 的降温速度不会过快,通过满足式(3)的关系,能够确保充分的热处理时间,因而优选。

[0246] 由 $(T_{e2} - T_{e3}) / (t_3 - t_2)$ 表示的值更优选为9以下,进一步优选为8以下。下限没有特别限定,为了防止玻璃板制造所耗费的时间变得过长,可以为0.1以上。

[0247] 在最后的热处理工序中,将从最高温度 $T_{\max}$ ℃降温至 (T_g-300) ℃以下时的玻璃坯板的中央部的平均降温速度设为 V_C (℃/分钟),将端部的平均降温速度设为 V_E (℃/分钟)时,从所得到的玻璃板变得均质的方面出发,由 V_C/V_E 表示的比越接近1越优选。具体而言,优选为0.8以上,更优选为0.9以上,另外,优选为1.2以下,更优选为1.1以下,最优选为1。

[0248] 通过将热处理工序中降温至 (T_g-300) ℃以下的玻璃坯板直接降温至室温(例如降温至50℃以下),得到本实施方式的玻璃板。

[0249] 降温至室温的条件没有特别限定,例如从 (T_g-300) ℃至50℃的平均降温速度优选为0.5℃/分钟以上,另外,优选为50℃/分钟以下。另外,也可不进行温度管理而进行自然

冷却。

[0250] 应予说明,关于玻璃板的制造方法,不限于上述实施方式,能够实现本发明目的的范围内的变化、改良等包含在本发明中。

[0251] 例如,制造玻璃板时,可以使用将熔融玻璃直接成型为板状的加压成型法将玻璃制成板状。另外,得到玻璃板后,可进行风冷强化处理、化学强化处理、研磨等任意的处理、加工等。

[0252] 在玻璃原料的熔融、澄清中,熔解槽和/或澄清槽不仅可以使用耐火物制熔解槽,也可以使用铂或以铂为主成分的合金制的坩埚(以下,称为“铂坩埚”)。

[0253] 使用铂坩埚时的熔融工序以成为所得到的玻璃板的组成的方式调制原料,利用电炉对装有原料的铂坩埚进行加热,优选加热至1450℃~1700℃左右。然后,插入铂搅拌器进行1小时~3小时搅拌,由此得到熔融玻璃。

[0254] 在使用铂坩埚的玻璃板的制造工序中的成型工序中,也可以使熔融玻璃流出到例如碳板上或模框中而制成板状或块状。

[0255] 通过将如此得到的玻璃板用于高频器件的基板,能够降低高频信号的传播损耗而提高高频信号的品质、强度等特性。因此,由该玻璃板构成的基板能够适用于对3.0GHz以上的高频信号进行处理的高频器件,也能够适用于对该频率为3.5GHz以上、10GHz以上、30GHz以上、35GHz以上等各种高频带的信号进行处理的高频器件。

[0256] 作为高频器件,没有特别限定,例如可举出移动电话、智能手机、携带型信息终端、Wi-Fi设备这样的通信设备中使用的半导体器件这样的高频器件(电子器件)、表面声波(SAW)器件、雷达收发器这样的雷达部件、液晶天线这样的天线部件等。

[0257] 除上述以外,该玻璃板也适合作为汽车等交通工具、建筑物的窗材料。即,对上述高频信号进行处理的高频器件有时如毫米波雷达那样设置于交通工具内。另外,多数情况下也如通信设备、基站那样在建筑物内使用。因此,降低上述窗材料中的高频信号的传播损耗也非常有用。

[0258] 将玻璃板用作窗材料时,除例如通过浮法、熔融法成型为平板形状的玻璃板以外,玻璃板也可以通过重力成型或加压成型等使上述平板形状的玻璃板成型为弯曲形状而制成弯曲玻璃板,可以根据设置场所任意地变形而使用。

[0259] 另外,构成玻璃板的玻璃并不特别限定于钠钙玻璃、铝硅酸盐玻璃、无碱玻璃等,可根据用途而适当选择。进而,也可以为在玻璃表面具有压缩应力层、在玻璃内部具有拉伸应力层的强化玻璃。作为强化玻璃,化学强化玻璃、风冷强化玻璃(物理强化玻璃)均可使用。

[0260] 实施例

[0261] 以下,举出实施例对本发明具体地进行说明,但本发明并不限于这些实施例。

[0262] [例1~例4]

[0263] 将成为表1中以组成1表示的组成的玻璃原料投入铂坩埚中,在电炉中在1650℃加热3小时而使其熔融,得到熔融玻璃。熔融时,将铂搅拌器插入到铂坩埚中搅拌1小时,进行玻璃的均质化。将熔融玻璃流出到碳板上,成型为板状(熔融、成型工序)。

[0264] 其后,将板状的熔融玻璃放入(Tg+50)℃左右的温度的电炉中,保持温度1小时后,以平均降温速度1℃/分钟降温至室温℃,得到玻璃坯板(降温工序)。

[0265] 接着,以10℃/分钟升温至630℃,以630℃分别保持表2的“保持时间(分钟)”中记载的时间。其后,在电炉内以表2中记载的平均降温速度从630℃降温至($T_g - 300$)℃,再进行自然放冷直至成为室温,由此得到玻璃板(热处理工序)。例1~例3为实施例,例4为比较例。

[0266] 所得到的玻璃板的各物性通过以下操作进行测定。

[0267] 结果与组成一并示于表1和表2。表中,组成的空栏表示未有意添加,物性的空栏表示未测定。

[0268] [玻璃化转变温度 T_g (℃)]

[0269] 玻璃化转变温度使用热膨胀计(MAC公司制,型号TD5000SA)依据JIS R 3103-3:2001进行测定。

[0270] [T_2 、 T_4 (℃)]

[0271] 测定玻璃的粘性,算出 T_2 和 T_4 。具体而言,使用旋转式高温粘度计(OPTKIGYO公司制,RVM-550),依据ASTM C965-96(2002)测定玻璃的粘性。作为标准试样,使用MIST717a校正玻璃的粘性,算出 T_2 和 T_4 。

[0272] [失透温度]

[0273] 对于失透温度,在铂制皿中放入经粉碎的玻璃粒子,在控制为一定温度的电炉中进行17小时热处理,通过热处理后的试样的光学显微镜观察(Nikon公司制,型号ME600)而求出晶体在玻璃的表面和内部析出的最高温度与晶体不析出的最低温度的平均值。

[0274] [杨氏模量]

[0275] 杨氏模量使用超声波脉冲杨氏模量测定装置(Olympus公司制,38DL-PAUS)依据JIS R 1602(1995)进行测定。

[0276] [耐酸性]

[0277] 对于耐酸性,将玻璃试样在酸水溶液(6wt% HNO_3 +5wt% H_2SO_4 ,45℃)中浸渍170秒,评价每单位表面积的玻璃成分的溶出量(mg/cm^2)。

[0278] [耐碱性]

[0279] 对于耐碱性,将玻璃试样在碱性水溶液(1.2wt% NaOH ,60℃)中浸渍30分钟,评价每单位表面积的玻璃成分的溶出量(mg/cm^2)。

[0280] [平均热膨胀系数]

[0281] 使用TMA(MAC公司制,型号TD5000SA),依据JIS R 3102(1995)测定50~350℃的温度范围内的热膨胀系数。由其结果求出50~350℃的线膨胀系数的平均值作为平均热膨胀系数。

[0282] [应变点]

[0283] 应变点依据JIS R 3103-2(2001)进行测定。

[0284] [密度]

[0285] 密度依据JIS Z 8807(2012)进行测定。

[0286] [介电损耗角正切 $\tan\delta$]

[0287] 所得到的玻璃板的10GHz的介电损耗角正切 $\tan\delta$ 采用SPDR法使用10GHz用共振器(OWED公司制,10GHz用共振器),依据IEC 61189-2-721(2015)进行测定。

[0288] 另外,对于将该玻璃板升温至($T_g + 50$)℃并以100℃/分钟降温至($T_g - 150$)℃后的

10GHz的介电损耗角正切 $\tan\delta_{100}$,也同样地测定。

[0289] 表中, $\Delta \tan\delta$ 表示 $(\tan\delta_{100}-\tan\delta_A)$ 的值。

[0290] [相对介电常数 ϵ_r]

[0291] 所得到的玻璃板的10GHz的相对介电常数 ϵ_{rA} 采用SPDR法使用10GHz用共振器(OWED公司制,10GHz用共振器),依据IEC 61189-2-721(2015)进行测定。

[0292] 另外,对于将该玻璃板升温至 $(T_g+50)^\circ\text{C}$ 并以 $100^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 降温至 $(T_g-150)^\circ\text{C}$ 后的10GHz的相对介电常数 ϵ_{r100} ,也同样地测定。

[0293] [表1]

[0294] 表1

[0295]

		组成 1	组成 2	组成 3	组成 4	组成 5	组成 6	组成 7
组成 (mol%)	SiO ₂	83.3	73.9	62.0	61.9	66.1	67.0	67.2
	Al ₂ O ₃	1.4		8.0	8.5	11.3	11.0	6.5
	B ₂ O ₃	11.3		23.0	21.1	7.8	10.0	19.5
	MgO		0.1	4.0	0.2	5.1	2.0	0.5
	CaO		11.6	2.0	0.2	4.5	9.0	5
	SrO			0.8	7.0	5.2	1.0	0.5
	BaO			0.2	1.1			
	Li ₂ O							
	Na ₂ O	4.0	7.2					0.8
	K ₂ O	0.05	7.2					
T _g (°C)		580	547	633	625	710	705	650
T ₂ (°C)			1437	1626	1656	1645		1745
T ₄ (°C)			1030	1231	1243	1275		1296
失透温度 (°C)			890	1270	1280	1266		
杨氏模量 (GPa)		63		59	59	76	73	58
耐酸性 (g/cm ⁻²)				0.0027	0.013			0.017
耐碱性 (g/cm ⁻²)				0.06	0.031			0.026
平均热膨胀系数 (10 ⁻⁷ /°C)		38	101	31	35	38	34	31
应变点 (°C)		520	513	563	563	670	667	
密度 (g/cm ³)		2.5	2.49	2.3	2.41	2.5	2.4	2.2

[0296] [表2]

[0297] 表2

[0298]

	组成1			
	例1	例2	例3	例4
T _{max} (°C)	630	630	630	630
T _{emax} (°C)	630	630	630	630
保持时间(分钟)	1550	210	75	30
平均降温速度(°C/分钟)	0.1	1	10	500
ε _{r100}	4.49	4.49	4.49	4.49
tanδ ₁₀₀	0.0062	0.0062	0.0062	0.0062
ε _{rA}	4.51	4.47	4.46	4.42
tanδ _A	0.0044	0.0050	0.0056	0.0066
Δtanδ	0.0018	0.0012	0.0006	-0.0004
ε _{r100} /ε _{rA}	1.00	1.00	1.01	1.02
t ₁ (分钟)	1600	160	16	0.32
式(1)的K值	15	15	15	15
式(2)的左边的值	0.10	1.0	10.0	500.0

[0299] [例5~例8]

[0300] 使用成为表1中以组成2表示的组成的玻璃原料,在其后的热处理工序中,以10°C/分钟升温至597°C,以597°C分别保持表3的“保持时间(分钟)”中记载的时间,在电炉内以表3中记载的平均降温速度降温至(T_g-300)°C,除此以外,与例1同样地得到玻璃板。例5~例7为实施例,例8为比较例。

[0301] 所得到的玻璃板的各物性在与例1同样的条件下进行测定。将结果与组成一并示于表1和表3。

[0302] [表3]

[0303] 表3

[0304]

	组成2			
	例5	例6	例7	例8
T _{max} (°C)	597	597	597	597
T _{emax} (°C)	597	597	597	597
保持时间(分钟)	1550	210	75	30
平均降温速度(°C/分钟)	0.1	1	10	500
ε _{r100}	6.74	6.74	6.74	6.74
tanδ ₁₀₀	0.0093	0.0093	0.0093	0.0093
ε _{rA}	6.63	6.67	6.72	6.76
tanδ _A	0.0078	0.0083	0.0088	0.0096
Δtanδ	0.0015	0.001	0.0005	-0.0003
ε _{r100} /ε _{rA}	1.02	1.01	1.00	1.00
t ₁ (分钟)	1600	160	16	0.32
式(1)的K值	15	15	15	15
式(2)的左边的值	0.10	1.0	10.0	500.0

[0305] [例9~例12]

[0306] 使用成为表1中以组成3表示的组成的玻璃原料,在其后的热处理工序中,以10°C/

分钟升温至653℃,以653℃分别保持表4的“保持时间(分钟)”中记载的时间,在电炉内以表4中记载的平均降温速度降温至(T_g-300)℃,除此以外,与例1同样地得到玻璃板。例9~例11为实施例,例12为比较例。

[0307] 所得到的玻璃板的各物性在与例1同样的条件下进行测定。将结果与组成一并示于表1和表4。

[0308] [表4]

[0309] 表4

	组成 3			
	例9	例10	例11	例12
Tmax(℃)	653	653	653	653
Temax(℃)	653	653	653	653
保持时间(分钟)	1550	210	75	30
平均降温速度(℃/分钟)	0.1	1	10	500
εr100	4.36	4.36	4.36	4.36
tanδ100	0.0029	0.0029	0.0029	0.0029
εrA	4.34	4.35	4.36	4.37
tanδA	0.0018	0.0022	0.0025	0.0032
Δtanδ	0.0011	0.0007	0.0004	-0.0003
εr100/εrA	1.00	1.00	1.00	1.00
t1(分钟)	1300	130	13	0.26
式(1)的K值	15	15	15	15
式(2)的左边的值	0.10	1.0	10.0	500.0

[0310] [例13~例16]

[0312] 使用成为表1中以组成4表示的组成的玻璃原料,在其后的热处理工序中,以10℃/分钟升温至675℃,以675℃分别保持表5的“保持时间(分钟)”中记载的时间,在电炉内以表5中记载的平均降温速度降温至(T_g-300)℃,除此以外,与例1同样地得到玻璃板。例13~例15为实施例,例16为比较例。

[0313] 所得到的玻璃板的各物性在与例1同样的条件下进行测定。将结果与组成一并示于表1和表5。

[0314] [表5]

[0315] 表5

[0316]

	组成 4			
	例 13	例 14	例 15	例 16
$T_{\max}(^{\circ}\text{C})$	675	675	675	675
$T_{\text{emax}}(^{\circ}\text{C})$	675	675	675	675
保持时间 (分钟)	1550	210	75	30
平均降温速度 ($^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$)	0.1	1	10	500
$\epsilon_{\text{r}100}$	4.86	4.86	4.86	4.86
$\tan\delta_{100}$	0.0032	0.0032	0.0032	0.0032
$\epsilon_{\text{r}A}$	4.83	4.84	4.86	4.88
$\tan\delta A$	0.0022	0.0025	0.0028	0.0034
$\Delta\tan\delta$	0.0010	0.0007	0.0004	-0.0002
$\epsilon_{\text{r}100}/\epsilon_{\text{r}A}$	1.01	1.00	1.00	1.00
t_1 (分钟)	1600	160	16	0.32
式 (1) 的K值	15	15	15	15
式 (2) 的左边的值	0.10	1.0	10.0	500.0

[0317] [例17~例20]

[0318] 使用成为表1中以组成5表示的组成的玻璃原料,在其后的热处理工序中,以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 升温至 760°C ,以 760°C 分别保持表6的“保持时间(分钟)”中记载的时间,在电炉内以表6中记载的平均降温速度降温至 $(T_g - 300)^{\circ}\text{C}$,除此以外,与例1同样地得到玻璃板。例17~例19为实施例,例20为比较例。

[0319] 所得到的玻璃板的各物性在与例1同样的条件下进行测定。将结果与组成一并示于表1和表6。

[0320] [表6]

[0321] 表6

[0322]

	组成 5			
	例 17	例 18	例 19	例 20
$T_{\max}(^{\circ}\text{C})$	760	760	760	760
$T_{\text{emax}}(^{\circ}\text{C})$	760	760	760	760
保持时间 (分钟)	1550	210	75	30
平均降温速度 ($^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$)	0.1	1	10	500
$\epsilon_{\text{r}100}$	5.45	5.45	5.45	5.45
$\tan\delta_{100}$	0.0063	0.0063	0.0063	0.0063
$\epsilon_{\text{r}A}$	5.42	5.44	5.44	5.46
$\tan\delta A$	0.0044	0.005	0.0056	0.0067
$\Delta\tan\delta$	0.0019	0.0013	0.0007	-0.0004
$\epsilon_{\text{r}100}/\epsilon_{\text{r}A}$	1.01	1.00	1.00	1.00
t_1 (分钟)	1600	160	16	0.32
式 (1) 的K值	15	15	15	15
式 (2) 的左边的值	0.10	1.0	10.0	500.0

[0323] [例21~例24]

[0324] 使用成为表1中以组成6表示的组成的玻璃原料,在其后的热处理工序中,以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$

分钟升温至760℃,以760℃分别保持表7的“保持时间(分钟)”中记载的时间,在电炉内以表7中记载的平均降温速度降温至($T_g - 300$)℃,除此以外,与例1同样地得到玻璃板。例21～例23为实施例,例24为比较例。

[0325] 所得到的玻璃板的各物性在与例1同样的条件下进行测定。将结果与组成一并示于表1和表7。

[0326] [表7]

[0327] 表7

	组成6			
	例21	例22	例23	例24
Tmax(℃)	755	755	755	755
Temax(℃)	755	755	755	755
保持时间(分钟)	1550	210	75	30
平均降温速度(℃/分钟)	0.1	1	10	500
ϵ_{r100}	5.14	5.14	5.14	5.14
$\tan \delta_{100}$	0.0053	0.0053	0.0053	0.0053
ϵ_{rA}	5.18	5.17	5.16	5.12
$\tan \delta_A$	0.0033	0.0040	0.0047	0.0058
$\Delta \tan \delta$	0.0020	0.0013	0.0006	-0.0005
$\epsilon_{r100} / \epsilon_{rA}$	0.99	0.99	1.00	1.00
t1(分钟)	8650	865	86.5	1.73
式(1)的K值	15	15	15	15
式(2)的左边的值	0.10	1.00	10.00	500.00

[0328] [例25～例28]

[0330] 使用成为表1中以组成7表示的组成的玻璃原料,在其后的热处理工序中,以10℃/分钟升温至700℃,以700℃分别保持表8的“保持时间(分钟)”中记载的时间,在电炉内以表8中记载的平均降温速度降温至($T_g - 300$)℃,除此以外,与例1同样地得到玻璃板。例25～例27为实施例,例28为比较例。

[0331] 所得到的玻璃板的各物性在与例1同样的条件下进行测定。将结果与组成一并示于表1和表8。

[0332] [表8]

[0333] 表8

[0334]

	组成 7			
	例 25	例 26	例 27	例 28
Tmax(°C)	700	700	700	700
Temax(°C)	700	700	700	700
保持时间 (分钟)	1550	210	75	30
平均降温速度 (°C/分钟)	0.1	1	10	500
ϵ_{r100}	4.54	4.54	4.54	4.54
$\tan \delta 100$	0.0051	0.0051	0.0051	0.0051
ϵ_{rA}	4.51	4.52	4.53	4.55
$\tan \delta A$	0.0032	0.0038	0.0044	0.0055
$\Delta \tan \delta$	0.0019	0.0013	0.0007	-0.0004
$\epsilon_{r100} / \epsilon_{rA}$	1.01	1.00	1.00	1.00
t1 (分钟)	8100	810	81	1.62
式 (1) 的K值	15	15	15	15
式 (2) 的左边的值	0.10	1.00	10.00	500.00

[0335] [例29~例31]

[0336] 使用成为表1在以组成4表示的组成的玻璃原料,通过玻璃熔融窑和成型设备而成型为板状(熔融、成型工序)。

[0337] 其后,将成为700°C的板状的熔融玻璃通过缓冷设备以平均降温速度50°C/分钟降温至室温,得到37cm×47cm、厚度1.1mm的玻璃坯板(降温工序)。

[0338] 接着,以10°C/分钟升温至表9中的Tmax°C,以Tmax°C分别保持表9的“保持时间(分钟)”中记载的时间,在电炉内以表9中记载的平均降温速度降温至(Tg-300)°C,除此以外,与例1同样地得到玻璃板。例29~例31为实施例。

[0339] 应予说明,在将玻璃坯板的中央部的平均降温速度设为VC(°C/分钟),将端部的平均降温速度设为VE(°C/分钟)时,以由VC/VE表示的比成为1.1以下的方式调整电炉的温度。这里,玻璃坯板的端部是指距玻璃坯板的端部10cm的位置。

[0340] 所得到的玻璃板的相对介电常数和介电损耗角正切在与例1同样的条件下进行测定,对板的大致中心和角附近的4个部位进行测定,记录它们的最大值和最小值。将结果示于表9。

[0341] 另外,将 $\Delta \tan \delta$ 的最小值和 $\epsilon_{r100} / \epsilon_{rA}$ 的最大值示于表9。另外,将板的大致中心和角附近的4个部位中的 $\tan \delta A$ 的差最大的两处的 $\tan \delta A$ 的差和 ϵ_{rA} 的差最大的两处的 ϵ_{rA} 的差示于表9。

[0342] [表9]

[0343] 表9

[0344]

	组成4		
	例29	例30	例31
Tmax(°C)	675	675	625
Temax(°C)	675	675	625
保持时间(分钟)	15	10	30
平均降温速度(°C/分钟)	1	10	10
ϵ_{r100} 最大值	4.86	4.87	4.87
ϵ_{r100} 最小值	4.85	4.85	4.85
$\tan \delta_{100}$ 最大值	0.0033	0.0033	0.0033
$\tan \delta_{100}$ 最小值	0.0032	0.0032	0.0032
ϵ_{rA} 最大值	4.85	4.86	4.86
ϵ_{rA} 最小值	4.84	4.85	4.85
$\tan \delta_A$ 最大值	0.0026	0.0028	0.0028
$\tan \delta_A$ 最小值	0.0024	0.0027	0.0026
$\Delta \tan \delta$ 最小值	0.0006	0.0004	0.0004
$\epsilon_{r100} / \epsilon_{rA}$ 最大值	1.00	1.00	1.00
任意两处的 $\tan \delta_A$ 的差的最大值	0.0002	0.0001	0.0002
任意两处的 ϵ_{rA} 的差的最大值	0.01	0.01	0.01
t1(分钟)	785	78.5	73.5
式(1)的K值	15	15	20
式(2)的左边的值	1.0	10.0	10.0

[0345] [例32~例34]

[0346] 使用成为表1中以组成6表示的组成的玻璃原料,通过玻璃熔融窑和成型设备而成型为板状(熔融、成型工序)。

[0347] 其后,将成为800°C的板状的熔融玻璃通过缓冷设备以平均降温速度800°C/分钟降温至室温,得到37cm×47cm、厚度1.1mm的玻璃坯板(降温工序)。

[0348] 接着,以10°C/分钟升温至表10中的Tmax°C,以Tmax°C分别保持表10的“保持时间(分钟)”中记载的时间,在电炉内以表10中记载的平均降温速度降温至(Tg-300)°C,除此以外,与例1同样地得到玻璃板。例32~例34为实施例。

[0349] 应予说明,将玻璃坯板的中央部的平均降温速度设为VC(°C/分钟),将端部的平均降温速度设为VE(°C/分钟)时,以由VC/VE表示的比成为1.1以下的方式调整电炉的温度。这里,玻璃坯板的端部是指距玻璃坯板的端部10cm的位置。

[0350] 所得到的玻璃板的相对介电常数和介电损耗角正切在与例1同样的条件下进行测定,对板的大致中心和角附近的4个部位进行测定,记录它们的最大值和最小值。将结果示

于表10。

[0351] 另外,将 $\Delta \tan \delta$ 的最小值和 $\varepsilon_{r100}/\varepsilon_{rA}$ 的最大值示于表9。另外,将板的大致中心和角附近的4个部位中的 $\tan \delta A$ 的差最大的两处的 $\tan \delta A$ 的差和 ε_{rA} 的差最大的两处的 ε_{rA} 的差示于表10。

[0352] [表10]

[0353] 表10

[0354]

	组成6		
	例32	例33	例34
Tmax(°C)	625	725	695
Temax(°C)	625	725	695
保持时间(分钟)	20	10	30
平均降温速度(°C/分钟)	1	10	10
ε_{r100} 最大值	5.13	5.13	5.13
ε_{r100} 最小值	5.12	5.12	5.12
$\tan \delta 100$ 最大值	0.0057	0.0057	0.0057
$\tan \delta 100$ 最小值	0.0056	0.0056	0.0056
ε_{rA} 最大值	5.16	5.17	5.16
ε_{rA} 最小值	5.15	5.15	5.15
$\tan \delta A$ 最大值	0.0048	0.0050	0.0051
$\tan \delta A$ 最小值	0.0047	0.0048	0.0050
$\Delta \tan \delta$ 最小值	0.0008	0.0006	0.0005
$\varepsilon_{r100}/\varepsilon_{rA}$ 最大值	1.00	1.00	1.00
任意两处的 $\tan \delta A$ 的差的最大值	0.0001	0.0002	0.0001
任意两处的 ε_{rA} 的差的最大值	0.01	0.02	0.01
t1(分钟)	735.0	83.5	80.5
式(1)的K值	28	18	21
式(2)的左边的值	1.00	10.00	10.00

[0355] 参照特定方式对本发明详细地进行了说明,但可以在不脱离本发明的精神和范围的情况下进行各种变更和修正,这对本领域技术人员而言是显而易见的。应予说明,本申请基于2019年4月12日提出申请的日本专利申请(日本特愿2019-76423)、2019年6月28日提出申请的日本专利申请(日本特愿2019-120828)、2019年11月27日提出申请的日本专利申请(日本特愿2019-214690),通过引用而援引其整体。另外,这里引用的全部参照作为整体被引入。