(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4151161号
(P4151161)

(45)発行日　平成20年9月17日(2008.9.17)　(24)登録日　平成20年7月11日(2008.7.11)

(51)Int.Cl.　　F I
C03C 3/091 (2006.01)　　C03C 3/091
C03C 3/093 (2006.01)　　C03C 3/093

請求項の数 3　(全 8 頁)

(21)出願番号　特願平11-182346
(22)出願日　平成11年6月28日(1999.6.28)
(65)公開番号　特開2000-203874(P2000-203874A)
(43)公開日　平成12年7月25日(2000.7.25)
審査請求日　平成14年7月17日(2002.7.17)
(31)優先権主張番号　特願平10-227304
(32)優先日　平成10年8月11日(1998.8.11)
(33)優先権主張国　日本国(JP)
(31)優先権主張番号　特願平10-308981
(32)優先日　平成10年10月29日(1998.10.29)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000000044
旭硝子株式会社
東京都千代田区有楽町一丁目１２番１号
(72)発明者　前田　敬
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社内
(72)発明者　大原　盛輝
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社内
(72)発明者　中尾　泰昌
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社内
(72)発明者　中島　哲也
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】基板用ガラス

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

重量％表示で実質的に、

SiO_2	４５～６５、
Al_2O_3	６～２０、
B_2O_3	２．６～　５、
MgO	２～　５、
CaO	１～１０、
SrO	０～　６．５、
BaO	０～　２、
MgO＋CaO＋SrO＋BaO	１０～１７、
ZrO_2	０～　７、
Na_2O+K_2O	７～１５、

からなり、破壊じん性が０．７０MPa・$m^{1/2}$以上、ガラス転移点が６００℃以上、５０～３５０℃の平均熱膨張係数が８０×10^{-7}～９５×10^{-7}／℃であることを特徴とする基板用ガラス。

【請求項２】

比重が２．６５未満であることを特徴とする請求項１に記載の基板用ガラス。

【請求項３】

Na_2O+K_2Oが１３．２重量％以下であることを特徴とする請求項１または請求項

２に記載の基板用ガラス。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、破壊の進行に対する抵抗力が大きい基板用ガラス、すなわち破壊じん性の大きな基板用ガラスに関する。
【０００２】
【従来の技術】
近年、カラープラズマディスプレイパネル（以下カラーＰＤＰという。）に代表される大型フラットディスプレイパネルが普及しつつあり、その基板として使用されるガラスも多種多様化している。従来より、通常のソーダ石灰ガラスが大型フラットディスプレイパネル用基板として広く使用されてきた。その理由のひとつは、無機シール材料をはじめとして、パネルの構成部材として使用される様々なガラスフリット材料の熱膨張係数をソーダ石灰ガラスの熱膨張係数と整合させやすいからであった。
【０００３】
一方、大型フラットディスプレイパネル製造工程の熱処理プロセスにおけるガラス基板の変形や熱収縮を小さくするために、基板用ガラスの耐熱性向上への強い要求がある。そのため、ソーダ石灰ガラスと同等の熱膨張係数を有し、かつ、より高い歪点（約５５０℃以上）を有し、かつ、電気絶縁性を高めるためにアルカリ含有量を低く抑えた、いわゆる高歪点ガラスが基板として広く使用されている。
【０００４】
また、情報記録媒体用基板、特に磁気ディスク（ハードディスク）用基板として、表面の平滑性や、耐衝撃性などの機械的強度が優れているために、ガラス基板が実用化されている。
【０００５】
【発明が解決しようとする課題】
しかし、これらの高歪点ガラスはソーダ石灰ガラスと比較すると脆く、製造工程中に割れやすい問題があった。また、前記高歪点ガラスは比重が大きく、大型フラットディスプレイパネルの軽量化が困難である問題もあった。
【０００６】
これらの問題を解決すべく、密度が小さくかつキズがつきにくい、フラットパネルディスプレイ用基板に好適な基板用ガラスが提案されている（特開平９－３０１７３３）。しかし、キズがつきにくいという特性は、破壊の起点となるキズがパネルの製造工程においてつく場合に対しては有効であるが、キズが前記製造工程前の切断等の加工処理中につく場合には必ずしも有効とはいえない。そして切断等の加工処理中にガラスのエッジ部にはすでに破壊起点となりうるキズが多数存在しているのが通常である。
【０００７】
また、磁気ディスク用基板としてガラスを用いる場合にも、円形加工、芯抜き、内外周面面取り（チャンファリング）、等多くの加工処理が必要となる。これらの加工処理中に、やはりガラスのエッジ部等に破壊起点となりうるキズが多数発生し、製造工程においてのみならず磁気ディスク使用時にもそのキズを破壊起点としてガラスが割れる問題があった。特に、最近では読み書き（ｒｅａｄ／ｗｒｉｔｅ）速度向上のためディスク回転の高速化が提言されており、この場合ガラスが割れる問題はより重要となる。
【０００８】
このような場合にガラスの割れを防止するためには、本質的に引張応力による破壊の進行に対する抵抗力すなわち破壊じん性が高い基板用ガラスを提供する必要があった。
本発明は以上の課題を解決し、高いガラス転移点を有し、かつ熱膨張係数がソーダ石灰ガラスと同等であるとともに、破壊の進行に対する抵抗力すなわち破壊じん性が高く、製造工程で、または使用中に割れにくい基板用ガラスの提供を目的とする。
【０００９】

【課題を解決するための手段】
本発明は、重量％表示で実質的に、

SiO_2	４５～６５、
Al_2O_3	６～２０、
B_2O_3	２．６～　５、
ＭｇＯ	２～　５、
ＣａＯ	１～１０、
ＳｒＯ	０～　６．５、
ＢａＯ	０～　２、
ＭｇＯ＋ＣａＯ＋ＳｒＯ＋ＢａＯ	１０～１７、
ZrO_2	０～　７、
Na_2O+K_2O	７～１５、

からなり、破壊じん性が０．７０ＭＰａ・$m^{1/2}$以上、ガラス転移点が６００℃以上、５０～３５０℃の平均熱膨張係数が８０×10^{-7}～９５×10^{-7}／℃である基板用ガラスを提供する。
【００１０】
【発明の実施の形態】
本発明でいう基板用ガラスとは、カラーＰＤＰ、プラズマアドレス液晶（ＰＡＬＣ）、フィールドエミッションディスプレイ（ＦＥＤ）等のフラットパネルディスプレイ用の基板や、磁気ディスク等の情報記録媒体用の基板に用いられるガラスである。
本発明の基板用ガラスはフロート成形に適する。
【００１１】
本発明の基板用ガラスは、重量％表示で実質的に、

SiO_2	４５～６５、
Al_2O_3	１０～２０、
B_2O_3	２．６～　５、
ＭｇＯ	２～　５、
ＣａＯ	１～１０、
ＳｒＯ	０～　４．５、
ＢａＯ	０～　２、
ＭｇＯ＋ＣａＯ＋ＳｒＯ＋ＢａＯ	１０～１７、
ZrO_2	０～　５、
Na_2O+K_2O	７～１５、

からなることが好ましい。
【００１２】
本発明における組成の限定理由は以下のとおりである（以下では特記しないかぎり重量％を単に％と表記する。）。
SiO_2はネットワークフォーマーであり必須である。６５％超では５０～３５０℃の平均熱膨張係数（以下単に熱膨張係数という。）が小さくなりすぎるおそれがある。好ましくは５９％以下、より好ましくは５５％以下、特に好ましくは５４％以下である。４５％未満では耐熱性および化学的耐久性が低下するおそれがある。好ましくは５０％以上である。
【００１３】
Al_2O_3はガラス転移点を高くし、また耐熱性を高くする効果があり、必須成分である。２０％超では熱膨張係数が小さくなりすぎるおそれがあり、また溶融ガラスの粘度が高くなりすぎてフロート成形が困難になる。好ましくは１６％以下である。６％未満では前記効果が小さい。好ましくは１０％以上、より好ましくは１２％以上である。
なお、溶融ガラスが直接接触する部分にＡＺＳ（Al_2O_3－ZrO_2－SiO_2）系電鋳煉瓦が使用されているガラス溶融窯において本発明の基板用ガラスを溶融する場合は、Al_2O_3の含有量は６％以上１０％未満であることが好ましい。１０％以上ではＡＺ

Ｓ系電鋳煉瓦に対する溶融ガラスの侵食性が大きくなるおそれがある。

【００１４】

B_2O_3は破壊じん性を高くし、またガラス溶解時の溶融ガラスの粘度を低下させる効果があり、必須成分である。６％超では熱膨張係数が小さくなりすぎる、または、ガラス溶解時のB_2O_3揮散が多くなりすぎるおそれがある。好ましくは５％以下である。０．５％未満では前記効果が小さい。好ましくは１％以上、より好ましくは２％以上である。前記効果を大きくするためには２．６～５％とすることが好ましい。なお、ガラス溶解窯炉材の揮散B_2O_3による損傷を抑制するためには、０．５～２．５％とすることが好ましく、０．５～１％未満とすることがより好ましい。

【００１５】

ＭｇＯは破壊じん性を高くし、またガラス溶解時の溶融ガラスの粘度を低下させる効果があり、必須成分である。５％超ではガラスが不安定になるおそれがある。好ましくは４％以下である。２％未満では前記効果が小さい。好ましくは３％以上である。

【００１６】

ＣａＯは熱膨張係数を大きくし、またガラス溶解時の溶融ガラスの粘度を低下させる効果があり、必須成分である。１０％超ではガラスが不安定になるおそれがある。好ましくは９％以下である。１％未満では前記効果が小さい。好ましくは５％以上、より好ましくは６％以上である。

【００１７】

ＳｒＯは必須ではないが、熱膨張係数を大きくし、またガラス溶解時の溶融ガラスの粘度を低下させる効果があり、６．５％までは添加してもよい。６．５％超では比重が大きくなりすぎるおそれがある。好ましくは４．５％以下、より好ましくは４％以下、特に好ましくは３％以下である。

【００１８】

ＢａＯは必須ではないが、熱膨張係数を大きくし、またガラス溶解時の溶融ガラスの粘度を低下させる効果があり、２％までは添加してもよい。２％超では比重が大きくなりすぎるおそれがある。好ましくは１％以下である。

【００１９】

ＳｒＯおよびＢａＯの合量は７％以下であることが好ましい。７％超では比重が大きくなりすぎるおそれがある。より好ましくは６％以下、特に好ましくは５％以下である。

【００２０】

ＭｇＯ、ＣａＯ、ＳｒＯおよびＢａＯの合量は１０～１７％である。１７％超ではガラスが不安定になるおそれがある。好ましくは１５％以下である。１０％未満ではガラス溶解時の溶融ガラスの粘度が高くなりすぎるおそれがある。好ましくは１２％以上である。

【００２１】

ZrO_2は必須ではないが、破壊じん性を高くし、ガラス転移点を高くし、また耐アルカリ性を向上させるために７％までは添加してもよい。７％超ではガラスが不安定になり、またガラスが傷つきやすくなるおそれがある。好ましくは５％以下、より好ましくは４％以下である。なお、アルカリ性洗浄液を用いたガラス基板洗浄が行われる場合は、ZrO_2は５％超７％以下であることが好ましい。

【００２２】

Na_2OおよびK_2Oは、熱膨張係数を大きくし、またガラス溶解時の溶融ガラスの粘度を低下させる効果を有する成分であり、それらの合量は７～１５％である。１５％超では化学的耐久性および電気絶縁性が低下するおそれがある。好ましくは１３％以下である。７％未満では前記効果が小さい。好ましくは９％以上である。

【００２３】

Na_2Oは１～１０％であることが好ましい。１０％超では電気絶縁性が低下するおそれがある。より好ましくは７％以下、特に好ましくは６％以下である。１％未満では、K_2Oとの共存による混合アルカリ効果（電気絶縁性の向上）が小さくなる、または、ガラス溶解時の溶融ガラスの粘度を高くするおそれがある。

【００２４】
K_2Oは５～１４％であることが好ましい。１４％超では電気絶縁性が低下するおそれがある。５％未満では、熱膨張係数が小さくなる、または、ガラス転移点が低下するおそれがある。好ましくは７％以上である。
【００２５】
本発明のガラスは上記成分の他に、SO_3、As_2O_3、Sb_2O_3、等の清澄剤、Fe_2O_3、ＮｉＯ、ＣｏＯ、等の着色剤を適宜含有しうる。また、電子線等によるブラウニングを防止するために、TiO_2、CeO_2をそれぞれ２％以下、合量で２％以下、の範囲で添加できる。
【００２６】
さらに、溶解性を改善するためにＺｎＯを添加してもよいが、５％以上添加するとフロート成形を行うフロートバス内で還元されて欠点を生じるおそれがある。
また、Na_2O、K_2Oと同様の効果を得るために、Li_2Oを添加してもよい。ただし、過度の添加はガラス転移点の低下をもたらすおそれがあるため、２％以下とすることが好ましい。
【００２７】
本発明のガラスの破壊じん性は、製造工程で、または使用中に割れにくいものとするために０．７０ＭＰａ・$m^{1/2}$以上であることが好ましい。
本発明のガラスの比重は、軽量化のために２．６５未満、特には２．６以下であることが好ましい。
【００２８】
本発明のガラスのガラス転移点は、ガラス基板の熱変形または熱収縮が起りにくくするために、６００℃以上とすることが好ましい。これは歪点が約５５０℃以上であることに相当する。
本発明のガラスの熱膨張係数は、ソーダ石灰ガラスと同程度の８０×10^{-7}～９５×10^{-7}／℃、特には８０×10^{-7}～９０×10^{-7}／℃であることが好ましい。
【００２９】
本発明の基板用ガラスを用いたガラス基板は、たとえば次のような方法で製造できる。すなわち、通常使用される各成分の原料を目標成分になるように調合し、これを溶解炉に連続的に投入し、１５００～１６５０℃に加熱して溶解する。この溶融ガラスをフロート法により所定の板厚に成形し、徐冷後切断することによって、透明なガラス基板を得る。
【００３０】
【実施例】
表の上段に重量％表示で示した組成となるように原料を調合して白金るつぼに入れ、１５５０～１６５０℃に加熱し４～５時間溶解した。その間白金スターラにより２時間撹拌しガラスの均質化を行った。次いで溶融ガラスを流し出して板状に成形後、徐冷を行った。
表のＲＯ合量およびM_2O合量の欄にはそれぞれ、ＭｇＯ、ＣａＯ、ＳｒＯ、ＢａＯの合量、およびNa_2O、K_2Oの合量を重量％表示で示す。
【００３１】
得られたガラスについて、比重、破壊じん性（単位：ＭＰａ・$m^{1/2}$）、熱膨張係数（単位：10^{-7}／℃）、ガラス転移点（単位：℃）を、また一部のガラスについては歪点（単位：℃）、溶融状態での粘度η、および比抵抗ρ（単位：Ω・ｃｍ）も測定した。測定結果を表に示す。表のｌｏｇη＝４、ｌｏｇη＝２、の欄に示されているのは、粘度ηがそれぞれ10^4ポアズ、10^2ポアズ、となる温度（単位：℃）である。前者はフロート成形性の指標、後者はガラス溶解性の指標である。また、表のｌｏｇρの欄に示されているのは、１５０℃におけるρの常用対数である。ρは電気絶縁性の指標であり、１５０℃においてｌｏｇρが９．５以上であることが好ましい。
【００３２】
上記各種測定の方法を以下に示す。

比重：泡を含まない約３０ｇのガラス塊についてアルキメデス法により測定した。

破壊じん性：Ｉｎｔ．Ｊ．Ｆｒａｃｔｕｒｅ，１６（１９８０）１３７～１４１に記載のシェブロンノッチ法により測定した。すなわち、厚さ８ｍｍ、幅８ｍｍ、長さ８０ｍｍの試験片の中央部にシェブロン型ノッチを形成した。テンシロン型強度試験装置を用いて、スパン６４ｍｍに支持した試験片のノッチ先端から安定破壊が起こるようにクロスヘッド速度０．００５ｍｍ／分で４点曲げ試験を行った。上スパンは１６ｍｍとした。なお、水分によるガラスの疲労効果を避けるため、乾燥N_2雰囲気中で測定を行った。

【００３３】

熱膨張係数：示差熱膨張計を用いて、石英ガラスを参照試料として室温から５℃／分の割合で昇温した際のガラスの伸び率を測定した。測定はガラスが軟化してもはや伸びが観測されなくなる温度すなわち屈伏点まで行い、５０～３５０℃の平均の線熱膨張係数を算出した。

歪点：ＪＩＳ　Ｒ３１０３に規定されている方法により測定した。

ガラス転移点：上記熱膨張係数測定時に得られた熱膨張曲線における屈曲点に相当する温度を読み取りガラス転移点とした。

溶融状態での粘度：回転円筒法により測定した。

比抵抗：ＡＳＴＭ　Ｃ６５７に規定されている方法により測定した。

【００３４】

表から明らかなように、本発明の実施例である例１～１１のガラスの破壊じん性は０．７０ＭＰａ・$m^{1/2}$以上であり、破壊の進行に対する抵抗力が高くなっている。また、比重も２．６５未満であり、ガラス基板の軽量化が容易である。一方、比較例である例１２、１３のガラスはそれぞれカラーＰＤＰ用基板、磁気ディスク用基板として公知のガラスであるが、破壊じん性が０．７０ＭＰａ・$m^{1/2}$未満であり、破壊の進行に対する抵抗力が低く、製造工程中でまたは使用中に割れる確率が高い。

【００３５】

【表１】

例	1	2	3	4	5	6	7
SiO_2	53.0	52.4	52.5	51.6	51.7	51.4	51.4
Al_2O_3	17.3	18.8	14.8	13.9	14.6	14.5	15.0
B_2O_3	4.3	4.3	4.3	4.2	4.2	4.7	4.4
MgO	4.1	3.7	4.0	4.0	4.0	3.6	3.6
CaO	9.5	9.0	9.4	8.5	8.0	7.6	8.0
SrO	0	0	0	1.6	2.3	3.1	2.3
BaO	0	0	0	0	0	0	0
RO含有	13.6	12.7	13.5	14.0	14.3	14.3	14.0
ZrO_2	0	0	2.8	3.7	2.8	2.8	2.8
Na_2O	6.7	6.7	5.7	4.7	4.9	4.9	4.7
K_2O	5.1	5.1	6.5	7.8	7.5	7.4	7.8
M_2O含有	11.8	11.7	12.2	12.5	12.4	12.3	12.4
Li_2O	0	0	0	0	0	0	0
比重	2.53	2.53	2.57	2.59	2.59	2.60	2.59
破壊じん性	0.71	0.72	0.80	0.78	0.77	0.77	0.76
熱膨張係数	84	81	84	85	84	81	84
歪点		589		590			588
ガラス転移点	632	637	632	632	632	631	635
$\log\eta=4$	1114	1135	1101	1100	1113	1118	1127
$\log\eta=2$	1507	1535	1490	1489	1507	1517	1521
$\log\rho$		9.7	9.9	10.5	10.3		10.4

【００３６】

【表２】

例	８	９	１０	１１	１２	１３
SiO_2	59.5	59.2	53.3	55.4	58.0	63.0
Al_2O_3	11.3	11.0	13.1	8.5	12.0	14.0
B_2O_3	4.7	5.0	4.3	4.4	0	0
ＭｇＯ	3.4	4.5	3.2	3.7	2.0	0
ＣａＯ	5.5	2.0	8.0	8.1	5.0	0
ＳｒＯ	2.4	4.0	2.8	3.1	2.0	0
ＢａＯ	0	0	0	0	6.0	0
ＲＯ含有	11.3	10.5	14.0	14.9	15.0	0
ZrO_2	0	0	2.8	3.7	2.0	7.0
Na_2O	5.7	6.8	4.7	2.4	4.5	10.0
K_2O	7.5	7.5	7.8	10.7	8.5	0
M_2O含有	13.2	14.3	12.5	13.1	13.0	10.0
Li_2O	0	0	0	0	0	6.0
比重	2.50	2.50	2.59	2.59	2.63	2.52
破壊じん性	0.72	0.73	0.75	0.75	0.64	0.68
熱膨張係数	80	82	83	83	84	90
歪点					589	462
ガラス転移点	620	608	629	628	649	500
$\log\eta=4$	1145	1142	1123	1116		
$\log\eta=2$	1605	1615	1509	1518		
$\log\rho$			10.2			

【００３７】

【発明の効果】

本発明によれば、ソーダ石灰ガラスと同程度の熱膨張係数を有し、軽量かつ高歪点であり、破壊じん性が高いガラス基板を提供できる。

このガラス基板をフラットディスプレイパネルに用いることにより、フラットディスプレイパネルの製造工程中のガラスの割れが減少する、ガラス基板の熱変形または熱収縮が小さくなる、パネルの構成部材として使用されるガラスフリット材料の熱膨張係数との整合が容易になる、パネルが軽量化される、等の効果が得られる。

【００３８】

また、このガラス基板を磁気ディスクに用いることにより、製造時または使用時のガラスの割れが減少するとともに、金属製固定治具の熱膨張係数との整合が容易になる。さらに、磁性層（磁気記録層）の熱処理温度を上げることができ、その結果磁性層の保磁力が高くなり磁気記録媒体の高記録密度化が可能となる。

フロントページの続き

審査官　山崎　直也

(56)参考文献　特開平０９－３０１７３２（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－１００２２６（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－３１０４３３（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－１８０７２７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C03C1/00-14/00
INTERGLAD