(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3682727号
(P3682727)
(45)発行日　平成17年8月10日(2005.8.10)　(24)登録日　平成17年6月3日(2005.6.3)

(51)Int.Cl.[7]　F I
C03C 15/02　C03C 15/02
G02F 1/1333　G02F 1/1333 500

請求項の数 6　(全 11 頁)

(21)出願番号　特願平6-165378
(22)出願日　平成6年7月18日(1994.7.18)
(65)公開番号　特開平7-144937
(43)公開日　平成7年6月6日(1995.6.6)
審査請求日　平成13年6月11日(2001.6.11)
(31)優先権主張番号　092474
(32)優先日　平成5年7月16日(1993.7.16)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　501246857
コーニング・インコーポレーテッド
アメリカ合衆国ニューヨーク州１４８３１，コーニング，リバーフロント・プラザ　１
(74)代理人　100073184
弁理士　柳田　征史
(74)代理人　100090468
弁理士　佐久間　剛
(72)発明者　ウィリアム　ヘンリー　ダンボー　ジュニア
アメリカ合衆国　ニューヨーク州　１４８７０　ペインテッド　ポスト　イースト　チャットフィールド　プレース　６

最終頁に続く

(54)【発明の名称】表面に欠陥のないガラスシートの製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
研磨されたガラス表面と同等の平滑性を備えた実質的に欠陥のない表面を有するガラスシートを製造する方法であって、
(a)　アルカリ金属を含まない互いに組成の異なる２つのガラス形成バッチを溶融し、ここで、第１のガラスは600 ℃より高い歪点を有しかつ酸溶液中で比較的不溶性であり、第２のガラスのバッチは、酸化物基準の陽イオンパーセントで表して、23%－40%のSiO_2、15%－43%のAl_2O_3、５%－25%のCaO、０%－36%のB_2O_3、０%－７%のMgO、０%－５%のSrOおよび／またはBaO、０%－５%のZnO、ここでMgO＋SrO＋BaO＋ZnOの合計が０%－10%、から実質的になり、該第２のガラスは前記酸溶液中で前記第１のガラスより少なくとも1000倍も可溶性でありかつ、
(1)　硬化温度から室温に亘る温度下において、前記第１のガラスの線熱膨張係数から約5×10^{-7}／℃以内の範囲にある線熱膨張係数；
(2)　前記第１のガラスの歪点に比較的近接した、600 ℃より高い歪点；および
(3)　０℃から300 ℃に亘る温度範囲下において20×10^{-7}／℃から60×10^{-7}／℃までの範囲にある線熱膨張係数；
を有し、
(b)　溶融した前記バッチを流動状態のまま、ダウン・ドロー法、アップ・ドロー法またはスロット・ドロー法により同時に集合させて、前記第１のガラスが前記第２のガラス

内に実質的に完全に囲い込まれた積層シートを形成し、
(c)　該積層シートを冷却して流動状態にある各々のガラスを硬化させ、
(d)　該積層シートを酸溶液と接触させて前記第２のガラスを溶解除去し、それにより、該第２のガラスが除去された前記第１のガラスの表面を、実質的に欠陥がなく、研磨したガラス表面と同等の平滑性を備えたものとする、
各工程を有してなることを特徴とする方法。
【請求項２】
前記酸溶液が鉱酸であることを特徴とする請求項１記載の方法。
【請求項３】
前記第１のガラスが、０℃から300 ℃に亘る温度範囲下において35×10^{-7}／℃から60×10^{-7}／℃までの範囲の線熱膨張係数を示すことを特徴とする請求項１記載の方法。
【請求項４】
前記第１のガラスが、酸化物基準の陽イオンパーセントで表して、50％－65％のSiO_2、10％－20％のAl_2O_3、０％－10％のＭｇＯ、０％－20％のB_2O_3、０％－15％のＣａＯ、０％－25％のＳｒＯ、０％－10％のＢａＯ、ここでＭｇＯ＋ＣａＯ＋ＳｒＯ＋ＢａＯの合計が０％－25％、から実質的になることを特徴とする請求項１記載の方法。
【請求項５】
前記第１のガラスの歪点および前記第２のガラスの歪点の両方が625 ℃よりも高いことを特徴とする請求項１記載の方法。
【請求項６】
前記第２のガラスの歪点が前記第１のガラスの歪点から約20℃以内の範囲にあることを特徴とする請求項１記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、精密な平面度のガラスシートを必要とする用途に使用するために高い歪点を示すガラスから調製され、表面に欠陥のないガラスシートの製造方法に関するものである。本発明のある特定の用途は、液晶ディスプレー（ＬＣＤ）デバイスに使用するガラス基体の製造にある。その基体としてガラスが選択されるのは、第１に透明であること、第２にディスプレーの加工中に暴露される化学的条件および物理的条件（熱的条件を含む）に耐えられること、そして第３に精密に制御された寸法を有する薄いシートに手ごろな費用で製造できることのためである（米国特許第5,116,787 号を参照のこと）。
【０００２】
【従来の技術】
固有アドレスを有する液晶ディスプレーは比較的低温、すなわち、≦350 ℃で製造される。したがって、Na^+ イオンの移行を防ぐためにその面上にシリカバリア層を有するソーダ石灰ケイ酸塩ガラスシートが液晶ディスプレー用基体として広く用いられている。固有アドレスを有する液晶ディスプレーの高性能型である「スーパーツイストネマティック」には、極めて精密な平面度を有する基体が必要である。このことは、それらのディスプレーに使用されるソーダ石灰ケイ酸塩ガラスを研磨するか、あるいはダウン・ドロー溶融により製造しなければならないことを意味している（米国特許第3,338,696 号および第3,682,609 号を参照のこと）。
【０００３】
多結晶質シリコン（ポリ－Ｓｉ）から形成したディスプレーは非晶質（ａ－Ｓｉ）薄膜トランジスタに用いられる温度より実質的に高い温度で加工されるので、加工中にシートが熱変形しないようになおかつ応力が蓄積しないように、ソーダ石灰ケイ酸塩ガラスおよびコーニングコード７０５９ガラス（593 ℃の歪点）より高い歪点を有するガラス組成物が要求されており、そのようにして、約600 ℃より高い温度での加工中に生じる寸法変化を最小限にする。600 ℃を超える歪点を有するガラスを使用することにより、比較的低温で

のａ－Ｓｉデバイスの製造に使用する際に注意深くアニーリングを行なう必要をなくすことができる。さらに、アルカリ金属がガラス表面から移行することによる薄膜トランジスタの汚染が心配事となっており、その心配事の結果として、基体上にバリア層を設けるためにコーティングを使用している。したがって、最近のガラス組成物の研究は、600 ℃より高い、好ましくは625 ℃より高い、そして最も好ましくは650 ℃より高い歪点を有し、好ましくはダウン・ドロー溶融により形成された精密さを有する、アルカリ金属を含まないガラス組成物の使用に向けられている。これらの基準を満たすガラスは、実質的にアルカリ金属酸化物を含まず、望ましくは酸化ホウ素を含有するアルカリ土類金属アルミノケイ酸塩系において開発されている。

【０００４】

米国特許第4,824,808 号、第5,116,787 号、第5,116,788 号、第5,116,789 号、および1993年１月23日に出願され本出願人に譲渡された米国特許出願第08/8,560号を引用する。そこには、アルカリ金属酸化物を実質的に含まず、モルパーセントで表して、64%－70%のSiO_2、9.5 %－12%のAl_2O_3、５%－10%のB_2O_3、０%－５%のTiO_2、０%－５%のTa_2O_5、０%－５%のＭｇＯ、３%－13%のＣａＯ、０%－5.5 %のＳｒＯ、２%－5.5 %のＢａＯ、ここでＭｇＯ＋ＣａＯ＋ＳｒＯ＋ＢａＯの合計が10%－20%、から実質的になるガラス組成物が記載されている。そのガラスは、650 ℃より高い歪点、32×10^{-7}／℃から46×10^{-7}／℃までの範囲にある熱膨張係数（０℃から300 ℃）、および95℃で５%のＨＣｌ中における24時間後での２ｍｇ／ｃｍ^2 未満の重量損失を示す。

【０００５】

1993年５月17日に出願され本出願人に譲渡された米国特許特許第08/61,459 号には、実質的にアルカリ金属酸化物を含まず、モルパーセントで表して、65%－76%のSiO_2、７%－11%のAl_2O_3、12%－19%のＢａＯ、０%－５%のB_2O_3、０%－５%のＭｇＯ、０%－10%のＣａＯ、０%－10%のＳｒＯ、ここでＭｇＯ＋ＣａＯ＋ＳｒＯの合計が０%－15%、０%－2.5 %のZrO_2、０%－３%のTiO_2、０%－３%のTa_2O_5、ここでZrO_2＋TiO_2＋Ta_2O_5の合計が0.5 %－５%のから実質的になるガラス組成物が記載されている。そのガラスは、660 ℃より高い歪点、約45×10^{-7}／℃から約55×10^{-7}／℃までの範囲にある熱膨張係数（０℃から300 ℃）、および95℃で５%のＨＣｌ中における24時間後での0.5 ｍｇ／ｃｍ^2 未満の重量損失を示す。

【０００６】

ダウン・ドロー溶融パイプを用いて形成したガラスシートには引き出すときの表面研磨は必要ないが、続いての取扱いや運送の結果としてシートの表面を損傷し得る。しかしながら、積重中にガラスシートが差し込んである紙や他の材料のような手段は、全体の工程において分離工程を必要とし追加の費用を伴い、差し込むときとガラスシートを引き出すときに多大な注意を払わねばならない。

【０００７】

【発明の解決しようとする課題】

上記事情に鑑みて、本発明の主な目的は、非常に精密な平面度が求められる用途に使用するのに望ましい高い歪点を有する組成物から調製したガラスシートを表面の酷使から確実に保護する手段を開発することにあった。このことは、製造工程で余分な工程を必要とすることを意味するものではない。本発明は特にＬＣＤデバイスの形成に使用すべきシートの製造に用いるために設計したものである。広い意味で言うと、本発明の方法は、形成工程中の可溶性ガラスの薄い層で耐久性ガラスのシートを被着することからなる。その後、ガラスシートの積層体を切断し、運送し、一方で生じた表面の損傷を可溶性ガラスの層により吸収するように取り扱うことができる。可溶性ガラスは形成中に耐久性ガラスの表面を保護し、それにより、研削および研磨の必要なくして耐久性ガラスに磨き面を付与する。シートを使用する時点で、可溶性ガラス層を化学的に除去して欠陥のない表面を得る。

【０００８】

上述したように、ＬＣＤデバイス用基体の形成に使用すべきガラスシートの調製は好ましくは、表面研磨を必要としないのでダウン・ドロー溶融パイプを使用することを含む。そ

してその方法が最も好ましい。言うまでもなく、本発明に他のシート形成工程（例えば、アップ・ドロー工程およびスロット・ドロー工程）を用いることもできる。そのような他のシート形成を実施した結果、平面度が精密でなくなり表面に欠陥が生じ得るが、可溶性ガラスで被覆した後、積層シートを平らにし、高温で表面の欠陥を除去できる。

【０００９】

米国特許第4,102,664 号（ダンハム、Ｊｒ．）は、研削と研磨により製造された表面と平滑性において同等であり得る欠陥のない表面を有するガラス品を製造する広範囲におよぶ議論を展開している。

【００１０】

米国特許第4,880,453 号は、その基本的な工程の改良について記載しており、米国特許第5,100,452 号はその工程のさらなる改良について記載している。

【００１１】

上記のごとく強調したように、アルカリ金属の存在は、ＬＣＤデバイスの操作にとって有害であり、したがって避けるべきである。さらに、シリコン薄膜トランジスタを用いるので、基体用ガラスの線熱膨脹係数はシリコンの線熱膨張係数（～35×10^{-7}／℃）から著しく相違するべきではない。したがって、基体用ガラスの線熱膨張係数（０℃から300 ℃）は好ましくは、約35×10^{-7}／℃から約60×10^{-7}／℃の範囲に亘る。基体用ガラスの表面に欠陥がないことおよび可溶性ガラスが迅速に溶けることを確実にするために、可溶性ガラスは基体用ガラスよりも溶剤中で少なくとも1000倍も可溶性である。

【００１２】

それゆえ、本発明の特別な目的は、０℃から300 ℃に亘る温度範囲下において約35×10^{-7}／℃から約60×10^{-7}／℃までの範囲にある線熱膨張係数と、600 ℃より高い、好ましくは625 ℃より高い歪点とを有する耐久性ガラスとともに使用するのに適した、アルカリ金属を含まない可溶性ガラス組成物の系統を開発することにあった。したがって、２つのガラスの線熱膨脹係数は、5×10^{-7}／℃内にあり、最も望ましくは、柔らかい方のガラスの硬化温度（setting point ）から室温に亘って約2×10^{-7}／℃内にある（ここに定義している「柔らかい方の」ガラスとは、軟化点が低いほうのガラスを意味する）。２つのガラスの歪点は、互いに比較的近接しており、すなわち、好ましくは約20℃以内、より好ましくは10℃以内、そして最も好ましくは互いに５℃以内にある。

【００１３】

600 ℃より高い、好ましくは625 ℃より高い歪点と、20×10^{-7}／℃から約60×10^{-7}／℃までの範囲にある線熱膨張係数（０℃から－300 ℃）と、酸溶液中での高い可溶性とを有するアルカリ金属を含まない可溶性ガラスは、酸化物基準の陽イオンパーセントで表して、23％－40％のSiO_2、15％－43％のAl_2O_3、５％－25％のＣａＯ、０％－36％のB_2O_3、０％－７％のＭｇＯ、０％－５％のＳｒＯおよび／またはＢａＯ、０％－５％のＺｎＯ、および合計が０％－10％のＭｇＯ＋ＳｒＯ＋ＢａＯ＋ＺｎＯから実質的になる。

【００１４】

いくつかの成分の組成範囲を観察することは、所望の比率を示すガラスを確保するのにきわめて重要である。例えば、SiO_2の含有量が40％を超える場合、ガラスは酸溶液中で所望の可溶性を失う。シリカの含有量が23％未満の場合には、ガラスは非常に失透しやすくなり、および／または線熱膨張係数が高すぎるようになる。Al_2O_3が前述した範囲から外れると、ガラスは非常に失透しやすくなる。失透に対するガラスの安定性を付与するため、およびその物理的特性を調節するためにＣａＯを含むことが必要である。B_2O_3の濃度が36％より大きい場合には、ガラスの歪点が600 ℃より低くなる。物理的特性を調節するために微量のＢａＯ、ＳｒＯ、およびＺｎＯを含有する。

【００１５】

陽イオンパーセントの範囲を重量パーセントの範囲に正確に変換することは数学的に不可能であるが、以下に列記する値は、重量パーセントで表した本発明の可溶性ガラスの基礎ガラス組成の近似を示している：27％－47％のSiO_2、17％－41％のAl_2O_3、７％－25％のＣａＯ、０％－25％のB_2O_3、０％－４％のＭｇＯ、０％－10％のＳｒＯおよ

び／またはＢａＯ、０％－７％のＺｎＯ、ここでＭｇＯ＋ＳｒＯ＋ＢａＯ＋ＺｎＯの合計が０％－15%。

【００１６】

【課題を解決するための手段】

前出の米国特許第4,102,664 号に記載された方法と同様な方法において、以下の段階にしたがって、実質的に欠陥がなく平滑性において研磨した表面と同等である表面を有するガラスシートを作成できる。そこで、本発明は下記の方法を提供する：

(a)　アルカリ金属を含まない互いに組成の異なる２つのガラス形成バッチを溶融する。ここで、第１のガラスは600 ℃より高い歪点を有し、酸溶液中で比較的不溶性であり、第２のガラスのバッチは、酸化物基準の陽イオンパーセントで表して、23%－40%のSiO_2、15%－43%のAl_2O_3、５％－25%のＣａＯ、０％－36%のB_2O_3、０％－７％のＭｇＯ、０％－５％のＳｒＯおよび／またはＢａＯ、０％－５％のＺｎＯ、ここでＭｇＯ＋ＳｒＯ＋ＢａＯ＋ＺｎＯの合計が０％－10%、から実質的になり、第２のガラスは同一の酸溶液中で少なくとも1000倍も可溶性でありかつ、

(1)　硬化温度から室温に亘って、第１のガラスの線熱膨張係数から約５×10^{-7}／℃以内の範囲にある線熱膨張係数；

(2)　第１のガラスの歪点に比較的近接した、600 ℃より高い歪点；および

(3)　０℃から300 ℃に亘る温度範囲下において20×10^{-7}／℃から60×10^{-7}／℃までの範囲にある線熱膨張係数；

を有する。

【００１７】

(b)　溶融したバッチを流動状態のまま同時に集合させ、第１のガラスが第２のガラス内に実質的に完全に囲い込まれた積層シートを形成する。

【００１８】

(c)　積層シートを、溶融体が流動状態にある温度でともに溶融して欠陥がない間の界面を形成する。

【００１９】

(d)　積層シートを冷却して流動状態にある各々のガラスを硬化させる。

【００２０】

(e)　その後、積層シートを酸溶液と接触させて第２のガラスを溶解除去し、それにより、第２のガラスが除去された第１のガラスの表面を、実質的に欠陥がなく、研磨したガラス表面と同等の平滑性を備えたものとする。

【００２１】

耐久性ガラス（前記第１のガラス）は望ましくは完全に可溶性ガラス内に囲い込まれるが、完全には覆われないシートの非常に小さな区域（最もありそうなのはその縁）があり得る。したがって、「実質的に完全に囲い込まれた」という表現は、その可能性を示すために選択したものである。

【００２２】

明らかなように、酸浴中の可溶性ガラスの溶解は、積層シートがその目的地に達した後に行なわれる。したがって、積層体から切断されたシートを積重し、デバイスに使用する直前に可溶性ガラスを除去するＬＣＤディスプレーデバイスの製造者まで輸送し得る。

【００２３】

２つのガラスの液相線値は好ましくは、選択形成工程（select forming process）中に失透するのを防ぐために、積層が行なわれる温度より低い。

【００２４】

最終的に、従来の実施にしたがい、最も好ましくは冷却工程中に、積層シートをアニールして有害な応力を避けてもよいが、冷却した積層体を再加熱してその後にアニールしてもよい。上記のごとく説明したように、本発明のガラスの歪点は十分に高いので、アニーリングはａ－Ｓｉデバイスの形成には必要ではない。

【００２５】

経済的なことを考慮すると、ＨＣｌ、H_2SO_4、HNO_3、およびH_3PO_4のような鉱酸の水溶液が好ましい溶剤として挙げられるが、有機酸を含む他の酸を用いることもできる。可溶性ガラスが耐久性ガラスよりも溶液中で少なくとも1000倍も可溶性であることのみが必要である。

【００２６】

600 ℃より高い、好ましくは625 ℃より高い歪点、および35×10^{-7}／℃－60×10^{-7}／℃の間の線熱膨張係数（０℃－300 ℃）を示す、ＬＣＤデバイスに使用する基体の製造に関する上述した特許および特許出願の範囲内のガラス組成物は一般的に優れた酸溶液に対する抵抗を示すが、ガラス組成の好ましい範囲は、酸化物基準の陽イオンパーセントで表して、50%－65%のSiO_2、10%－20%のAl_2O_3、０%－10%のＭｇＯ、０%－20%のB_2O_3、０%－15%のＣａＯ、０%－25%のＳｒＯ、０%－10%のＢａＯ、および合計で０%－25%のＭｇＯ＋ＣａＯ＋ＳｒＯ＋ＢａＯからなる。これらの範囲を重量パーセントで近似すると、その範囲は、53%－60%のSiO_2、11%－17%のAl_2O_3、０%－7.5 %のＭｇＯ、０%－９%のB_2O_3、０%－25%のＣａＯ、０%－40%のＳｒＯ、０%－25%のＢａＯ、ここでＭｇＯ＋ＣａＯ＋ＳｒＯ＋ＢａＯの合計が０%－32%、からなる。

【００２７】

【実施例】

以下、実施例を参照して本発明を詳細に説明する。

【００２８】

表Ｉは、本発明に使用できる希釈鉱酸水溶液に可溶性であるガラスの、酸化物基準の陽イオンパーセントで表した組成の群を記載している。実際のバッチ成分は、ともに溶融されたときに適切な比率で所望の酸化物に転化される酸化物または他の成分のいずれの物質であってもよい。これを説明すると、H_3BO_3はB_2O_3の供給源、$CaCO_3$はＣａＯの供給源となり得る。

【００２９】

バッチ成分を配合し、均一な溶融物を得るためにともに完全にタンブル混合し、白金るつぼに装填した。このるつぼに蓋をして、約1600℃で運転している炉に導入した。約４時間に亘って保持した後、生成した溶融物をスチール型に注ぎ入れ、約15.25 ×15.25 ×1.25ｃｍ（約６”×６”×0.5 ”）の寸法を有するガラススラブを形成し、そのスラブをただちにアニーラーに移した。

【００３０】

さらに、表Ｉは、ガラス業界における慣習的な技術により測定した、$\times10^{-7}$／℃で表した０℃－300 ℃の範囲に亘る線熱膨張係数および℃で表した歪点を記載している。表Ｉはまた、95℃に設定されたＨＣｌの５重量％水溶液中に撹拌しながら４時間に亘り浸漬した後のガラスにより示された、パーセントで表した重量損失を記載している。

【００３１】

表ＩＡは、酸化物基準の重量部で表した同一の群のガラス組成物を記載している。個々の成分の合計がほぼ100 であるので、全ての目的のために、表ＩＡに記載した個々の値は重量パーセントを表していると考えられる。

【００３２】

上述した記載は研究所の溶融方法を反映したものであるが、本発明のガラスは、大規模な商業的ガラス形成および溶融装置並びに工程を利用して溶融および形成を行なうこともできる。バッチ成分がともに完全に混合され、均一な溶融物を得るのに十分に時間に亘り十分な高温で溶融し、その後ガラス品に形成されることのみが必要である。

【００３３】

【表１】

表　　I

	1	2	3	4	5	6
SiO_2	39.1	39.1	34.1	34.1	29.1	29.1
Al_2O_3	27.3	27.3	32.3	37.3	22.3	37.3
B_2O_3	25.0	25.0	20.0	15.0	35.0	15.0
MgO	--	2.0	--	--	--	2.0
CaO	8.6	6.6	13.6	13.6	13.6	16.6
歪点	657	660	692	714	619	705
線熱膨張係数	35.1	34.1	42.2	43.3	47.7	48.3
重量損失	7.4	5.9	37	25	57.8	37

	7	8	9	10	11
SiO_2	29.1	29.1	24.1	29.1	34.1
Al_2O_3	37.3	37.3	42.3	42.3	17.3
B_2O_3	15.0	20.0	5.0	--	35.0
MgO	--	2.0	5.0	5.0	--
CaO	16.6	9.6	23.6	23.6	13.6
ZnO	2.0	2.0	--	--	--
歪点	695	675	716	749	608
線熱膨張係数	48.5	41.5	58.9	54.8	47.0
重量損失	39	18	59	58	44.2

【００３４】
【表２】

表　ＩＡ

	1	2	3	4	5	6
SiO_2	46.1	46.4	28.6	39.1	35.9	33.7
Al_2O_3	27.3	27.5	42.5	31.3	23.3	36.3
B_2O_3	17.1	17.2	13.7	9.91	25.0	10.1
MgO	--	1.59	--	--	--	1.55
CaO	9.46	7.30	15.0	14.5	15.7	17.9

	7	8	9	10	11
SiO_2	33.2	34.1	27.2	32.1	41.7
Al_2O_3	36.1	37.0	40.5	39.5	17.9
B_2O_3	9.9	13.6	3.27	--	24.8
MgO	--	1.57	3.78	3.7	--
CaO	17.7	10.5	24.8	24.3	15.5
ZnO	3.09	3.17	--	--	--

【００３５】
表IIは、本発明に使用できる希釈鉱酸水溶液中で比較的不溶性であるガラスの、酸化物基準の陽イオンパーセントで表した組成の群を記載している。表Ｉに示したガラス組成物と同様に、実際のバッチ成分は、ともに溶融されたときに適切な比率で所望の酸化物に転化される酸化物または他の成分のいずれの物質であってもよい。
【００３６】
バッチ成分を配合し、均一な溶融物を得るためにともに完全にタンブル混合し、白金るつぼに装填した。このるつぼに蓋をして、約1600℃で運転している炉に移し、約16時間に亘りその炉内に保持した。生成した溶融物をスチール型に注ぎ入れ、約15.25 ×15.25 ×1.25ｃｍ（約６”×６”×0.5 ”）の寸法を有するガラススラブを形成し、そのスラブをただちにアニーラーに移した。
【００３７】
表IIは、ガラス業界における慣習的な技術により測定した、$\times 10^{-7}$／℃で表した０℃－300 ℃の範囲に亘る線熱膨張計数および℃で表した歪点を記載している。表IIはまた、95℃に設定されたＨＣｌの５重量％水溶液中に撹拌しながら４時間に亘り浸漬した後のガラスにより示された、ｍｇ／ｃｍ^2 で表した重量損失を記載している。
【００３８】
表IIＡは、酸化物基準の重量部で表した同一の群のガラス組成物を記載している。個々の成分の合計がほぼ100 であるので、全ての目的のために、表IIＡに記載した個々の値は重量パーセントを表していると考えられる。
【００３９】
表Ｉに記載したガラスに対してと同様に、上述した記載は研究所の溶融方法を反映したも

のであると考えられる。しかしながら、本発明のガラスは、大規模な商業的ガラス形成および溶融装置並びに工程を利用して溶融および形成を行なうこともできる。

【００４０】

【表３】

表　II

	12	13	14	15
SiO_2	55.3	54.5	57.6	63.9
Al_2O_3	18.8	18.5	17.3	14.8
B_2O_3	13.9	8.0	8.13	--
MgO	3.05	8.0	--	--
CaO	4.29	8.0	12.0	--
SrO	1.05	--	--	21.3
BaO	3.59	3.0	7.94	--
歪点	676	675	671	718
線熱膨張係数	38.6	43.5	48.8	58.4
重量損失	0.9	0.25	0.11	0.03

表　IIA

	12	13	14	15
SiO_2	57.3	57.2	56.8	56.4
Al_2O_3	16.5	16.5	14.6	11.1
B_2O_3	8.35	4.86	4.43	--
MgO	2.12	5.63	--	--
CaO	4.15	7.83	11.0	--
SrO	1.88	--	<0.3*	32.4
BaO	9.5	8.03	12.4	--
As_2O_3 **	0.8	--	0.75	--

＊　ＳｒＯはＢａＯバッチ材料中の不純物として存在する。

＊＊As_2O_3 は清澄剤として存在する。

【００４１】

重量パーセント基準で表IIに示したガラスの溶解性の損失は、約0.01%－0.3 %である。言うまでもなく、希釈酸浴中への滞在時間は表Ｉのガラスよりも６時間長いことも考慮しなければならない。

【００４２】

本発明は耐久性ガラスシートを可溶性ガラス内に実質的に全体を封じ込めることを検討しているが、耐久性ガラスの一方の側のみが覆われるような様式で耐久性ガラスと可溶性ガラスをともに流動させてもよい。例えば、可溶性ガラスが耐久性ガラスの下に設けられ、一方比較的流動形態の状態で、積層体が平らな表面に上に積み重ねられて冷却されて確実に平滑な形状とするように、ともにガラスを流動させることにより非常に精密な平面度のガラスシートを調製できる。次いで可溶性ガラスを溶解させて欠陥のない表面を保持することができる。耐久性ガラスの上側表面は酷使されず、空気のみに暴露されるのみである。２つのガラスの熱膨張は、ゆがみまたは他の変形を避けるためにほとんど精密に一致しなければならない。

【００４３】

フロントページの続き

審査官　新居田　知生

(56)参考文献　特開昭６１－１７８４４２（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－１８４５３６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C03C 1/00-23/00