

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5008214号
(P5008214)

(45) 発行日 平成24年8月22日 (2012. 8. 22)

(24) 登録日 平成24年6月8日 (2012. 6. 8)

(51) Int. Cl.

F I

C O 3 C 10/02 (2006. 01)

C O 3 C 10/02

C O 3 C 3/085 (2006. 01)

C O 3 C 3/085

G O 2 F 1/1333 (2006. 01)

G O 2 F 1/1333 5 0 0

G O 9 F 9/30 (2006. 01)

G O 9 F 9/30 3 1 0

請求項の数 12 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平11-305567
 (22) 出願日 平成11年10月27日 (1999. 10. 27)
 (65) 公開番号 特開2000-143289 (P2000-143289A)
 (43) 公開日 平成12年5月23日 (2000. 5. 23)
 審査請求日 平成18年10月20日 (2006. 10. 20)
 審判番号 不服2010-21597 (P2010-21597/J1)
 審判請求日 平成22年9月27日 (2010. 9. 27)
 (31) 優先権主張番号 105852
 (32) 優先日 平成10年10月27日 (1998. 10. 27)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 397068274
 コーニング インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8
 3 1 コーニング リヴァーフロント 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 リンダ ルース ピンクニー
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8
 3 0 コーニング キャトン ロード 1
 5 4 6

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低膨張ガラスセラミックス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

主結晶相として固溶体スピネルを含有し、 $25 \sim 300$ の温度範囲にわたり $22 \sim 32 \times 10^{-7} /$ の範囲の線熱膨張係数を示す透明ガラスセラミックスにおいて、前記ガラスセラミックスが、酸化物基準の重量%で計算して： $65 \sim 75\%$ の SiO_2 、 $10 \sim 15.7\%$ の Al_2O_3 、 $3 \sim 7\%$ の ZnO 、 $2 \sim 5\%$ の MgO 、 $4 \sim 8\%$ の TiO_2 、 $0 \sim 4\%$ の ZrO_2 、 $0 \sim 2\%$ の BaO 、並びに $\text{ZnO} + \text{MgO}$ は合わせて 6% 以上、及び $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ は合わせて 4% 以上の組成を含むことを特徴とするガラスセラミックス。

【請求項 2】

前記ガラスセラミックスの歪点が 850 より高いことを特徴とする請求項 1 記載のガラスセラミックス。

【請求項 3】

前記ガラスセラミックスの線熱膨張係数が $25 \sim 30 \times 10^{-7} /$ であることを特徴とする請求項 1 記載のガラスセラミックス。

【請求項 4】

前記ガラスセラミックスの歪点が 875 より高いことを特徴とする請求項 3 記載のガラスセラミックス。

【請求項 5】

前記ガラスセラミックスの歪点が 900 より高いことを特徴とする請求項 3 記載のガ

10

20

ラスセラミックス。

【請求項 6】

ZnO + MgO が合わせて 10 重量%より少ないことを特徴とする請求項 1 記載のガラスセラミックス。

【請求項 7】

遷移金属の酸化物、 $P_{2.5}O_{5.5}$ 、 $Rb_{2.5}O$ 、 CaO 、 SrO 、 $B_{2.5}O_{3.5}$ 、 $CeO_{2.2}$ 、硫酸塩及びハロゲン化物からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの任意の成分を、合算して 5 重量%をこえない量で、さらに含むことを特徴とする請求項 1 記載のガラスセラミックス。

【請求項 8】

$Li_{2.2}O$ 、 $Na_{2.2}O$ 、 CaO 、 SrO 、及び $K_{2.2}O$ の内 1 つ以上を 3 重量%より少ない量で含むことを特徴とする請求項 1 記載のガラスセラミックス。

【請求項 9】

光学素子において、請求項 1 記載のガラスセラミックス組成を有する基板を含むことを特徴とする光学素子。

【請求項 10】

フラットパネルディスプレイ装置において、請求項 1 記載のガラスセラミックス組成を有する基板を含むことを特徴とするフラットパネルディスプレイ装置。

【請求項 11】

液晶ディスプレイ装置において、請求項 1 記載のガラスセラミックス組成を有する基板を含むことを特徴とする液晶ディスプレイ装置。

【請求項 12】

$Cs_{2.2}O$ 、 $Bi_{2.2}O_{3.2}$ 、 $Ta_{2.2}O_{3.2}$ 、 $Ga_{2.2}O_{3.2}$ 、 PbO 、または $La_{2.2}O_{3.2}$ からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの任意の成分を、8 重量%をこえない量で、さらに含むことを特徴とする請求項 1 記載のガラスセラミックス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はスピネルを基材とした透明な低膨張ガラスセラミックス材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

1997年3月31日に出願された“ガラスセラミックス”と題する、開示内容が全て本明細書に参照として含まれる、米国特許出願第09/030,863号は、高温ポリシリコン薄膜用基板として用い得る材料を開示した。特許出願第09/030,863号に開示された透明ガラスセラミックス材料は歪点が高く、多結晶ケイ素、特に高温ポリSiと同等の熱膨張係数を有している。特許出願第09/030,863号に開示されたガラスセラミックスは、ケイ素の熱膨張係数 ($32 \sim 42 \times 10^{-7} / ^\circ C$) と非常によく一致するように設計された熱膨張係数を有している。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

歪点が高く、さらにシリカとケイ素の中間の熱膨張特性を有する、ガラスセラミックスの提供が望まれている。 $25 \sim 1000$ の温度範囲にわたり約 $32 \times 10^{-7} / ^\circ C$ より小さい熱膨張係数を有し、 850 より高い歪点を有するガラスセラミックスが多様な用途に望ましいものである。低熱膨張及び高歪点と併せて低密度を有するガラスセラミックスを提供することも有益である。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明の 1 つの態様は主結晶相としてスピネルを含有し、少量のジルコニア、Mg - 葉長石、 - 石英固溶体またはチタン酸塩を任意にともなう透明ガラスセラミックスに関し、本ガラスセラミックスは酸化物基準の重量%で計算した以下の組成を有する： $60 \sim 75$

10

20

30

40

50

%の SiO_2 、8～20%の Al_2O_3 、2～10%の ZnO 、1～6%の MgO 、1～10%の TiO_2 、0～6%の ZrO_2 、及び0～3%の BaO ；ここで $\text{ZnO} + \text{MgO}$ は合わせて約5.5%以上であり、 $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ は合わせて約4%より多い。

【0005】

透明であるとは、1.1mm厚の本発明のガラスセラミックス板がスペクトルの可視領域（400nmから700nm）にわたって85%より高い透過率を示すことを意味する。ある用途に対しては、前記ガラスセラミックス板が近紫外領域においてもある程度の、例えば350から400nmにわたって50%より高い透過率を示すことも望ましい。

【0006】

スピネルを基材とする本発明の透明ガラスセラミックスは、従来技術のガラスセラミックス材料と比較して数多くの利点を示す。例えば本発明のガラスセラミックスは、25 から300 の温度範囲にわたり約 $22 \sim 32 \times 10^{-7} /$ 、より好ましくは約 $25 \sim 30 \times 10^{-7} /$ の熱膨張係数、及び850 をこえ、より好ましくは875 をこえ、最も好ましくは900 をこえる歪点を示す。

スピネル固溶体が上記材料の主結晶相をなす。

【0007】

従って上記ガラスセラミックスは高い熱安定性を有し、ゆがみ、反り、あるいは失透なしに温度900 で24時間、また1000 で8時間耐えることができる。上記材料の主（通常はただ1つの）結晶相はスピネル固溶体（ Zn, Mg ） Al_2O_4 からなるが、前記スピネルは少量の、透明度あるいは特性に有害な影響なしに他の結晶相、例えばジルコニア、 Mg -葉長石、石英固溶体、または MgTi_2O_5 をとまなうこともある。主結晶相とは、存在する全結晶相の少なくとも約75体積%、より好ましくは少なくとも85体積%、最も好ましくは少なくとも95体積%をその結晶相が占めていることを意味する。本発明のガラスセラミックスはまた、少なくとも約20重量%の結晶相がガラスマトリックス内に分散していることが望ましい。

【0008】

本発明のガラスセラミックスは優れた耐化学薬品性を示す。このガラスセラミックスはまた2.70グラム/ccより低い密度も示す。

【0009】

本明細書で説明するガラスは1575 から1650 の温度で溶融し、注入成型、プレス成型、及び圧延を含む通常の成型プロセスに適合する。通常の溶融及び成型技法、特に圧延への前駆ガラス体の前記適合性により、上記材料は大寸板の製造に好適の候補となる。ガラスに比較して上記材料の剛性及び強度が高い（ヤング率が $12 \times 10^6 \text{ psi}$ （ $8.27 \times 10^{10} \text{ Pa}$ ）より大きく、破壊係数 $> 10 \times 10^3 \text{ psi}$ （ $6.89 \times 10^7 \text{ Pa}$ ））ことから、ガラス材より薄い板を使用することができる。

【0010】

本発明の低膨張耐熱ガラスセラミックスは、能動マトリックス液晶ディスプレイ（AMLCD）のような高温薄膜を用いる基板から光導波路のような光学装置部品に至る広範で多様な用途に用いることができる。本発明の材料は、周辺の駆動回路を基板上に直接配置できることからコストと空間が節約できるので、AMLCD用途の基板として特に有用である。本発明のガラスは歪点が高いので、850 をこえる高温での処理が可能になる。さらに本発明の材料は、例えばフラットパネルディスプレイ、太陽電池、フォトマスク、及び光磁気ディスクのような、多様な電気、電子、及び光学素子の基板材料を含む、ただしこれらには限定されない、広範で多様な用途に用いることができる。

【0011】

前記ガラスは溶融温度が高膨張低シリカ含有ガラスより高くなければならないが、比較的滑らかな粘性率曲線を保持し、1000から5000 psi （ 6.89×10^6 から $3.45 \times 10^7 \text{ Pa}$ ）をこえる同等ないしより高い液相粘性率を有する。前記ガラスセラミックスは歪点が850 より十分高く、熱膨張が低くなければならない用途に望ましい。本発明の高シリカ含有材料はまた、多くの用途で有利な低密度も有する。

10

20

30

40

50

【0012】

本発明は、熱膨張係数が約 $22 \sim 32 \times 10^{-7} /$ で歪点が約 850 より高い、スピネルを基材とする透明ガラスセラミックスを包含する。この材料の主要で通常はただ1つの結晶相はスピネル固溶体 $(Zn, Mg)(Al, Ti)_2O_4$ からなる。

【0013】

ガラスセラミックスは、残余ガラスのマトリックス内に分散した、方向が無秩序な結晶からなり、前駆ガラス体の制御された内部核生成及び結晶化により作成することができる。すなわち、所望の組成をもつガラス形成バッチを溶融し、通常のガラス形成技法を利用して、この溶融ガラスを冷却すると同時に所定の形状のガラス形状に形成する。本明細書で説明する本発明のスピネル結晶含有ガラスセラミックス前駆ガラス体用のガラス形成バッチは容易に溶融し、得られる溶融ガラスは広範で多様な形状寸法の物品に形づることができる。前記前駆ガラス体及び引き続いて形成されるガラスセラミックスの組成は、重量%で表わした以下の成分：60～75%の SiO_2 、8～20%の Al_2O_3 、2～10%の ZnO 、1～6%の MgO 、1～10%の TiO_2 、0～6%の ZrO_2 、および0～3%の BaO を含むか、あるいはこれらから実質的になり、 $(ZnO + MgO) \leq 5.5\%$ 、 $(TiO_2 + ZrO_2) \leq 4\%$ である。

【0014】

As_2O_5 または Sb_2O_3 のような清澄剤も、必要ないし所望であれば、本明細書で説明するガラス組成に加えてもよい。さらに5%までの Rb_2O 、 WO_3 、 Nb_2O_5 、 AlF_3 、 B_2O_3 、 CeO_2 、 Y_2O_3 、または P_2O_5 のような酸化物あるいは弗化物、及び/または8%までの CsO_2 、 Bi_2O_3 、 Ta_2O_3 、 Ga_2O_3 、 PbO 、または La_2O_3 を所望であれば加えてもよい。 K_2O 、 Na_2O 、 Li_2O 、 CaO 及び SrO の含有量は3%以下に限定されることが好ましく、ゼロであることがより好ましい。本発明のガラスセラミックスは可動性アルカリイオンを含まないことが望ましい。

【0015】

SiO_2 の量が60%より少ないと、残余ガラスに対するスピネル比率が増加して、熱膨張係数が大きくなってしまう。 Al_2O_3 はスピネル $(Zn, Mg)_2O_4$ の不可欠な成分である(1モルの (ZnO, MgO) が1モルの Al_2O_3 と結合する)。従って Al_2O_3 が8%より少ないと、形成されるスピネルが少なすぎて、熱膨張係数が小さすぎることになる。 Al_2O_3 の量が20%をこえると、液相線温度が高くなり、ガラスをさらに溶融し難くする。

【0016】

MgO 及び ZnO 成分はいずれも Al_2O_3 とともに主要なスピネル結晶形成体である。従って、いずれか一方または他方あるいは双方がガラスセラミックス組成内に存在していなければならない。 ZnO は非常に微細なスピネル結晶粒の結晶化に極めて適しており、不必要な相の結晶化を最少に抑える役に立つ。最適な特性を得るには最小でも2%の ZnO が必要である。溶融温度が高くなりすぎてガラスの溶融が難しくなることを防ぐために、望ましくは、 ZnO は10重量%より少なくななければならない。純 Mg スピネル $(MgAl_2O_4)$ ガラスセラミックスをつくることもできるが、 MgO は、透明度を低下させる傾向のある、 Mg -葉長石、 Si -石英、及び $MgTi_2O_5$ のような、非スピネル相の成長を強く促進する。従って MgO の最大量は6%が望ましい。

【0017】

$(ZnO + MgO)$ の合計は、十分なスピネル相を確実に結晶化させて所望の特性を得るために、少なくとも5.5重量%であることが望ましい。 $(TiO_2 + ZrO_2)$ の合計は、核形成及び透明度を最適にするために、少なくとも4%であることが好ましい。チタニアは本発明のガラスにおける極めて有効な核形成剤としても、またスピネル結晶の不可欠成分としてもはたらく。チタニアのみでも、ジルコニアのみでも、あるいはこれら2つの酸化物の混合物もスピネル相を核形成させるが、 ZrO_2 は前記ガラスの液相線温度をかなり高め、非常に急峻な粘性率曲線を与え、ストーニング (stoning) のおこる危険性が常にあるので、ジルコニアのみによる核形成は実用的観点からは一般に望ましくな

10

20

30

40

50

い。ジルコニアはまたガラスセラミックスの密度を増加させるが、これはほとんどの用途で望ましくない。さらにジルコニアはかなりの量のマグネシアを含むガラス内でのスピネルの核形成においてチタニアより有効性が低い。核形成が不十分であると、本組成範囲のマグネシア含有ガラスはスピネルの代わりにあるいはスピネルに加えて、 - 石英固溶体及びMg - 葉長石を形成する傾向があり、望ましくない結晶が成長して、ガラスセラミックスに曇りが生じるか不透明になるだけでなく、極端な場合には亀裂も生じる。組成中にマグネシアが多くなるほど、スピネル相を効率よく核形成するのに必要なチタニアの量も多くなる。Mgを含まないスピネル組成には5%の TiO_2 で十分であるが、MgOが約2重量%より多い組成では、 ZrO_2 が存在しなければ、少なくとも7.5%の TiO_2 が一般に必要である。

10

【0018】

ガラスセラミックスは、その結晶相がガラス中の融剤の多くを取り込み、前駆ガラス体より融剤の少ない - 従って“より硬い” - (実際には歪点がガラスセラミックス中で測定される“ガラス”である) 残余ガラスを残すので、一般に前記前駆ガラス体よりかなり高い歪点温度を有する。本明細書で説明するガラスセラミックスは、シリカ含有量が高い組成を有し、構造も理論的にシリカに極めて近く、従って850より高く、望ましくは875をこえ、最も望ましくは900をこえる歪点を与える、残余ガラスを有するように設計される。

【0019】

好ましくは前駆ガラス体及び最終的に得られるガラスセラミックスの組成は、酸化物基準の重量%で表わした以下の成分：60～75%の SiO_2 ，8～20%の Al_2O_3 ，2～10%の ZnO ，1～6%のMgO，1～10%の TiO_2 ，0～6%の ZrO_2 ，および0～3%のBaOを含むか、またはそれらから実質的になり、 $(ZnO + MgO)$ 5.5%， $(TiO_2 + ZrO_2)$ 4%である。

20

【0020】

最も好ましくは、前駆ガラス体及び最終的に得られるガラスセラミックスの組成は、酸化物基準の重量%で表わした以下の成分：65～75%の SiO_2 ，10～15%の Al_2O_3 ，3～7%の ZnO ，2～5%のMgO，4～8%の TiO_2 ，0～4%の ZrO_2 ，および0～2%のBaOを含むか、またはそれらから実質的になり、 $(ZnO + MgO)$ 6%， $(TiO_2 + ZrO_2)$ 4%である。

30

【0021】

STEM (走査型透過電子顕微鏡) 拡大写真は、本発明の好ましい透明ガラスセラミックスのスピネル結晶の大きさが直径で75ないし200オングストローム (7.5～20nm) の範囲にあることを示している。一つには上記極微細結晶寸法により、本発明の材料はガラス態で2ミクロン×2ミクロンの表面領域にわたって表面粗さ(Ra)を10オングストローム未満まで研磨することができ、この表面粗さ度はセラミック化してガラスセラミックスとした後も保持される。

【0022】

本発明の材料は従来のガラス熔融及び形成プロセス、特に圧延に適合し、よって薄膜ポリシリコン太陽電池、あるいはフラットパネルディスプレイ用の基板に要求される大寸板の、コスト効率のよい製造が当然可能になる。さらに、ガラスあるいは石英ガラスに比較して前記材料の剛性及び強度が高いことから、例えば能動マトリックス液晶ディスプレイ及びその他のフラットパネルディスプレイ用基板として、より薄い板を用いることも当然できるようになる。

40

【0023】

上述した透明ガラスセラミックスは、核の発生及びそれに引き続く結晶の成長に用いられる通常の2段階熱処理により得ることができる。前記透明ガラスセラミックスはまた、1段階熱処理によっても得ることができる。1 (または2) 段階熱処理において結晶を成長させるための上限温度は、好ましくは875～1050の範囲にあるべきである。

【0024】

50

【実施例】

本発明をさらに以下の実施例により説明するが、これらの実施例は特許請求する発明に対する説明のためのものであって、いかなる意味でも限定するものではない。表1は、本発明の組成パラメータの実例である、酸化物で重量の割合を表わしたいくつかのガラス組成を示す。個々の成分の合計が100であるか100に非常に近いことから、いかなる実用目的に対しても報告されている値は重量%を表わしていると見なすことができる。実際のバッチ成分は、他のバッチ成分と一緒に溶融されると適切な割合で所望の酸化物に転化される酸化物あるいはその他の化合物の、いかなる材料も含むことができる。

【0025】

表1に示すガラスセラミックスは標準の実験室的手段を用いて作成した。ガラスバッチをボールミルで粉砕して、1600～1650 で4ないし16時間、白金るつぽ内で溶融し、鋼板の上で注型して5インチ×6インチ×0.5インチ(12.7cm×15.2cm×1.27cm)の薄板にした。このガラス薄板を725から750 で1時間アニールし、引き続いて一晩冷却した。次いで、前記ガラス薄板から試験片を切り出して、これを表1(熱処理)に示される1つ以上の熱処理スケジュールを用いてセラミック化した。本発明のガラスは、775～800 において1～2時間で核生成し、次いで950～1050 の温度において2～4時間で結晶化が可能である。標準の粉末X線回折法を用いて、ガラスセラミックス内に存在する結晶相を決定した。表1に挙げた実施例の全てにおいて、スピネル固溶体(s.s.)が存在するただ1つの結晶相である。

【0026】

上記ガラスセラミックスの組成範囲は(重量%で): 60～75のSiO₂, 8～20のAl₂O₃, 2～10のZnO, 1～6のMgO, 1～10のTiO₂, 及び0～6のZrO₂を含む。BaOまたはCs₂Oのような改質剤(<3%)の添加は、ガラスの安定化に役立つ。(ZnO+MgO)の合計は、スピネル相を確実に結晶化させるために少なくとも5.5%でなければならない。(TiO₂+ZrO₂)の合計は、最適な核形成及び透明度のため、少なくとも4%でなければならない。As₂O₅が現在の所好ましい清澄剤である。

【0027】

ガラスバッチをボールミルで粉砕して、1600～1650 で4ないし16時間、白金るつぽ内で溶融し、鋼板上に流し込んだ。得られたガラス薄板を725～750 で1時間アニールし、引き続いて一晩冷却した。次いで、前記ガラス薄板から試験片を切り出して、これを表1に示される1つ以上の熱処理スケジュールを用いてセラミック化した。このガラスは一般に、775～800 において1～2時間で核生成し、950～1050 の温度において2～4時間で結晶化した。標準の粉末X線回折法を用いて、ガラスセラミックス内に存在する結晶相を決定した。ガラスセラミックス試料について、標準の手法を用い、25～300 で熱膨張係数を測定した。

【0028】

上記材料の最高使用温度を推定するため、ビーム曲げ粘性率法を用いて前記ガラスセラミックス試料の歪点を測定した。ガラス(または、この場合にはガラスセラミックス)の歪点は、ある程度の時間をかければ内部応力が相当に減少する温度であり、ガラスの粘性率が10^{-14.5}ポアズになる温度と定義される。ある材料の最高使用温度を指定する一般的方法の1つは、その材料の歪点より50 低い温度を最高使用温度と定義している。

【0029】

表1に、代表的なガラスセラミックス材料の組成を重量%で列挙してある。表に挙げられた実施例の全てにおいて、スピネル固溶体(s.s.)が存在するただ1つの結晶相である。表1には、ガラス工業技術で通常の技法により前記ガラスセラミックスについて決定したいくつかの化学的及び物理的特性の測定値も列挙してある。 で表わした歪点及びアニール点は、ビーム曲げ粘性率法で決定した。25～300 の温度範囲にわたる線熱膨張係数(C.T.E.)は膨張計測により測定した。密度はg/cm³ で挙げられている。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 0 】

表 1 には、前駆ガラス体についての、液相温度、液相粘性率、並びに前記ガラスの粘性率が 10^3 ポアズ、 10^4 ポアズ、 10^5 ポアズ及び 10^6 ポアズとなる温度を含む、液相及び高温粘性率関連のデータも報告してある。本発明の望ましい実施の形態においては、ガラスの粘性率曲線が急峻ではない（すなわち、温度に対する粘性率の変化が緩やかである）ことを意味する、比較的広い使用温度範囲をもつガラス材料が得られるように前記ガラスセラミックス組成を選んでいるから、上記粘性率情報は意味がある。

【 0 0 3 1 】

ガラスセラミックスは、その結晶相がガラス中の融剤の多くを取り込み、前駆ガラス体より融剤の少ない - 従って “ より硬い ” - （実際には歪点がガラスセラミックス中で測定される “ ガラス ” である）残余ガラスを残すので、一般に前記前駆ガラス体よりかなり高い歪点温度を有する。本開示で説明するガラスセラミックスは、組成中のシリカ含有量が非常に高く（ $> 80\%$ ）、よって一般に 900 をこえる歪点を与える残余ガラスを有するように設計される。

10

【 0 0 3 2 】

前駆ガラス体の通常の溶融及び形成技法、特に圧延との前記適合性により、上記材料は大寸板の製造に好適の候補となる。またガラスに比較して上記材料の剛性及び強度が高い（弾性率 $> 1.2 \times 10^6$ p s i (8.27×10^{10} P a)、破壊係数 $> 1.1 \times 10^3$ p s i (6.89×10^7 P a)) ことから、ガラス材より薄いガラスセラミックス板を使用することができる。

20

【 0 0 3 3 】

好ましい組成物は低密度、高歪点、及び良好なガラス加工性を有する。表 1 で好ましい実施例には、実施例 4（C . T . E . = $30 \times 10^{-7} /$ ），実施例 6（C . T . E . = $28 \times 10^{-7} /$ ），実施例 9（C . T . E . = $27 \times 10^{-7} /$ ），及び実施例 11（C . T . E . = $25 \times 10^{-7} /$ ）がある。

【 0 0 3 4 】

上記の耐熱ガラスセラミックスは、能動マトリックス液晶ディスプレイ（A M L C D）及び薄膜太陽電池用基板から光学装置用部品に至る広範で多様な用途に用いることができる。

【 0 0 3 5 】

説明のため本発明を詳細に述べたが、このような詳細は単に説明のためのものであり、特許請求の範囲で定められる本発明の精神及び範囲から逸脱することなく当業者により前記詳細に変形がなされ得ることは当然である。

30

【 0 0 3 6 】

【表 1】

表 1

	1	2	3	4	5	6	7	
重量%								
SiO ₂	64.8	63.4	66.3	67.0	65.8	68.7	70.7	
Al ₂ O ₃	15.8	17.3	15.5	15.7	15.4	14.1	12.9	
ZnO	7.5	6.4	5.8	3.9	7.0	5.2	4.8	
MgO	2.1	3.2	2.8	3.9	2.2	2.6	2.4	
BaO	1.7	1.7	1.6	1.6	1.6	1.4	1.3	10
TiO ₂	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	
ZrO ₂	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	
NH ₄ NO ₃	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
As ₂ O ₅	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
熱処理	800/1, 1000/2	800/1, 1000/2	800/1, 1000/2	800/1, 1000/2	800/1, 1000/2	800/1, 1000/2	800/1, 1000/2	
CTE (×10 ⁻⁷ /°C)	31.3	32.7	30.2	30.4	30.9	28.3	27.3	
歪点 °C 910	903	924	898	907	902	908		
アニール点 °C	988	982	1000				990	20
密度 (g/cm ³)			2.62	2.59	2.64	2.59	2.56	
密度：ガラス				2.55	2.59	2.54	2.52	
弾性率 (10 ⁶ psi)				12.8	12.9	12.6		
液相温度 °C	1480	1450	1485	1485	1490	1490	1475	
液相温度での 概算粘性率				1800	1500	2500		
温度 °C @10 ³ p				1532	1518	1572		
温度 °C @10 ⁴ p				1363	1353	1395		
温度 °C @10 ⁵ p				1242	1235	1270		
温度 °C @10 ⁶ p				1149	1146	1176		30

【 0 0 3 7 】

【表 2】

表 1 (続き)

	8	9	10	11	12	13	14	
重量%								
SiO ₂	72.4	71.3	70.2	71.6	72.4	73.2	71.6	
Al ₂ O ₃	11.9	13.0	12.8	12.7	11.9	13.0	12.7	
ZnO	4.4	3.2	5.8	4.4	4.4	4.4	4.3	
MgO	2.2	3.2	1.8	2.1	2.2	2.2	2.1	
BaO	1.2	1.3	1.3	1.2	1.2	1.2	-	10
B ₂ O ₃	-	-	-	-	1.0	-	-	
Cs ₂ O	-	-	-	-	-	-	2.2	
TiO ₂	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	4.0	5.0	
ZrO ₂	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	2.0	2.0	
NH ₄ NO ₃	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
As ₂ O ₅	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
熱処理	800/1, 1000/2	800/1, 1000/2	800/1, 1000/2	800/1, 1000/2	800/1, 1000/2	800/1, 1000/2	800/1, 1000/2	
CTE (×10 ⁻⁷ /°C)	25.2	27.3	26.7	25.2	26.3	24.7	25.3	20
歪点 °C	909	908	916	938	878	929	910	
アニール点 °C	991	988	997	1014		1006	993	
密度 (g/cm ³)	2.54	2.54	2.57	2.54	2.53	2.52	2.54	
密度：ガラス	2.50	2.50	2.53	2.50		2.47	2.49	
液相温度 °C	1485	1480	1475	1480		1490	1440	
液相温度での 概算粘性率				6500			15,500	
温度 °C @10 ³ p								
温度 °C @10 ⁴ p				1449			1470	
温度 °C @10 ⁵ p				1316			1327	
温度 °C @10 ⁶ p				1222			1217	30

フロントページの続き

合議体

審判長 松本 貢

審判官 國方 恭子

審判官 木村 孔一

(56)参考文献 米国特許第3681102(US,A)
欧州特許出願公開第869105(EP,A1)

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