



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년06월02일
(11) 등록번호 10-2815026
(24) 등록일자 2025년05월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03C 3/091 (2006.01) C03C 3/093 (2006.01)
C03C 4/20 (2006.01) H01Q 1/12 (2015.01)
H01Q 1/38 (2015.01) H05K 1/03 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C03C 3/091 (2013.01)
C03C 3/093 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-7032244
(22) 출원일자(국제) 2020년04월07일
심사청구일자 2023년02월20일
(85) 번역문제출일자 2021년10월07일
(65) 공개번호 10-2021-0151810
(43) 공개일자 2021년12월14일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2020/015751
(87) 국제공개번호 WO 2020/209271
국제공개일자 2020년10월15일
(30) 우선권주장
JP-P-2019-076423 2019년04월12일 일본(JP)
(뒷면에 계속)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020150013125 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
에이지씨 가부시킴가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 5방 1고
(72) 발명자
마츠오 유사쿠
일본 1008405 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메
5방 1고 에이지씨 가부시킴가이샤 내
오노 가즈타카
일본 1008405 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메
5방 1고 에이지씨 가부시킴가이샤 내
(74) 대리인
장수길, 이석재

전체 청구항 수 : 총 30 항

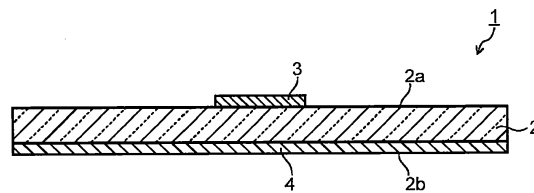
심사관 : 조성희

(54) 발명의 명칭 무알칼리 유리 및 유리판

(57) 요약

본 발명은, 산화물 기준의 몰 백분율로, SiO₂ 57 내지 70%, Al₂O₃ 5 내지 15%, B₂O₃ 15 내지 24%, MgO 0.2 내지 10%, CaO 0.1 내지 7%, SrO 0.1 내지 2.5%, BaO 0 내지 10%, ZnO 0 내지 0.1%를 포함하고, [Al₂O₃]/[B₂O₃]으로 표현되는 식 (A)의 값이 0.35 초과, 1.4 이하인, 무알칼리 유리.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C03C 4/20 (2013.01)
H01Q 1/1271 (2013.01)
H01Q 1/38 (2018.05)
H05K 1/0306 (2013.01)
H05K 2201/068 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

JP04325436 A*
JP2013216562 A*
KR1020080085085 A*
US20030232169 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(30) 우선권주장

JP-P-2019-120828 2019년06월28일 일본(JP)
JP-P-2019-214690 2019년11월27일 일본(JP)

명세서

청구범위

청구항 1

산화물 기준의 몰 백분율로,

SiO_2 57 내지 70%,

Al_2O_3 5 내지 15%,

B_2O_3 15 내지 24%,

MgO 0.2 내지 10%,

CaO 0.1 내지 7%,

SrO 0.1 내지 2.5%,

BaO 0 내지 10%,

ZnO 0 내지 0.1%를 포함하고,

식 (A)는 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{B}_2\text{O}_3]$ 이며, 상기 식 (A)의 값이 0.35 초과, 1.4 이하이고,

식 (D)는, $[\text{SrO}]/([\text{MgO}]+[\text{CaO}]+[\text{SrO}]+[\text{BaO}])$ 이며, 상기 식 (D)의 값이 0.64 이상인, 무알칼리 유리.

청구항 2

산화물 기준의 몰 백분율로,

SiO_2 57 내지 70%,

Al_2O_3 5 내지 15%,

B_2O_3 15 내지 24%,

MgO 0.1 내지 10%,

CaO 0.1 내지 10%,

SrO 0.1 내지 10%,

BaO 0.1 내지 10%,

ZnO 0 내지 0.1%를 포함하고,

식 (A)는 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{B}_2\text{O}_3]$ 이며, 상기 식 (A)의 값이 0.35 초과, 1.4 이하이고,

식 (D)는, $[\text{SrO}]/([\text{MgO}]+[\text{CaO}]+[\text{SrO}]+[\text{BaO}])$ 이며, 상기 식 (D)의 값이 0.64 이상인, 무알칼리 유리.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

식 (B)는 $[\text{MgO}]+[\text{CaO}]+[\text{SrO}]+[\text{BaO}]$ 이며, 상기 식 (B)의 값이 7% 이상, 16% 이하인, 무알칼리 유리.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 식 (B)의 값이 8% 이상, 16% 이하인, 무알칼리 유리.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

식 (C)는 $[Al_2O_3] - ([MgO] + [CaO] + [SrO] + [BaO])$ 이며, 상기 식 (C)의 값이 -3% 초과, 2% 미만인, 무알칼리 유리.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 식 (A)의 값이 0.49 이상인, 무알칼리 유리.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 식 (D)의 값이 0.75 이상인, 무알칼리 유리.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서,

Fe_2O_3 환산으로 Fe를 1몰% 이하 함유하는, 무알칼리 유리.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서,

유리의 β -OH값이 $0.05mm^{-1}$ 이상, $1.0mm^{-1}$ 이하인, 무알칼리 유리.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서,

$[Li_2O] + [Na_2O] + [K_2O]$ 로 표현되는 함유량의 합계가 0 내지 0.2몰%인, 무알칼리 유리.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서,

SnO_2 , Cl 및 SO_3 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 합계로 1몰% 이하 함유하는, 무알칼리 유리.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서,

Sc_2O_3 , TiO_2 , ZnO , 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 및 Lu_2O_3 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 합계로 1몰% 이하 함유하는, 무알칼리 유리.

청구항 13

제1항 또는 제2항에 있어서,

F를 1몰% 이하 함유하는, 무알칼리 유리.

청구항 14

제1항 또는 제2항에 있어서,

35GHz에 있어서의 유전 정접이 0.006 이하인, 무알칼리 유리.

청구항 15

제1항 또는 제2항에 있어서,
1500℃에 있어서의 저항값이 $400\Omega \cdot \text{cm}$ 이하인, 무알칼리 유리.

청구항 16

제1항 또는 제2항에 있어서,
1500℃에 있어서의 저항값이 $300\Omega \cdot \text{cm}$ 이하인, 무알칼리 유리.

청구항 17

제1항 또는 제2항에 있어서,
영률이 58GPa 이상인, 무알칼리 유리.

청구항 18

제1항 또는 제2항에 있어서,
밀도가 $2.58\text{g}/\text{cm}^3$ 이하, 50 내지 350℃에 있어서의 평균 열팽창 계수가 $30 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 내지 $40 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 인, 무알칼리 유리.

청구항 19

제1항 또는 제2항에 있어서,
유리 점도가 $10^2 \text{dPa} \cdot \text{s}$ 로 되는 온도 T_2 가 1500 내지 1700℃, 유리 점도가 $10^4 \text{dPa} \cdot \text{s}$ 로 되는 온도 T_4 가 1290℃ 이하인, 무알칼리 유리.

청구항 20

제1항 또는 제2항에 있어서,
유리 전이 온도가 700℃ 이하 또는 변형점이 700℃ 이하인, 무알칼리 유리.

청구항 21

제1항 또는 제2항에 있어서,
표면 실투 온도가 1300℃ 이하인, 무알칼리 유리.

청구항 22

제1항 또는 제2항에 있어서,
 HNO_3 를 6중량%와 H_2SO_4 를 5중량% 함유하는 45℃의 수용액에 170초 침지했을 때의, 단위 표면적당 유리 성분의 용출량이 $0.025\text{mg}/\text{cm}^2$ 이하인, 무알칼리 유리.

청구항 23

제1항 또는 제2항에 기재된 무알칼리 유리를 포함하고, 주표면과 단부면을 갖는 유리판이며, 적어도 하나의 주 표면은 산술 평균 조도 R_a 가 1.5nm 이하인, 유리판.

청구항 24

제23항에 있어서,
적어도 한 변이 900mm 이상, 두께가 0.7mm 이하인, 유리판.

청구항 25

제23항에 있어서,

플로트법 또는 퓨전법으로 제조되는, 유리판.

청구항 26

제1항 또는 제2항에 기재된 무알칼리 유리를 포함하는 고주파 디바이스용 유리 기판.

청구항 27

제1항 또는 제2항에 기재된 무알칼리 유리를 포함하는 패널형 안테나.

청구항 28

제1항 또는 제2항에 기재된 무알칼리 유리를 포함하는 창 유리.

청구항 29

제1항 또는 제2항에 기재된 무알칼리 유리를 포함하는 차량용 창 유리.

청구항 30

제1항 또는 제2항에 기재된 무알칼리 유리를 포함하는 터치 패널용 커버 유리.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 무알칼리 유리에 관한 것이다. 또한, 이러한 무알칼리 유리를 포함하는 유리판, 고주파 디바이스용 유리 기판, 패널형 안테나, 창 유리, 차량용 창 유리, 및 터치 패널용 커버 유리에 관한 것이기도 하다.

배경 기술

[0002] 휴대 전화기, 스마트폰, 휴대 정보 단말기, Wi-Fi 기기와 같은 통신 기기, 탄성 표면파(SAW) 디바이스, 레이더 부품, 안테나 부품 등의 전자 디바이스가 있다. 이와 같은 전자 디바이스에 있어서는, 통신 용량의 대용량화나 통신 속도의 고속화 등을 도모하기 위해서, 신호 주파수의 고주파화가 진행되고 있다. 고주파 용도의 전자 기기에 사용되는 회로 기판에는, 일반적으로 수지 기판, 세라믹스 기판, 유리 기판 등의 절연 기판이 사용되고 있다. 고주파 디바이스에 사용되는 절연 기판에는, 고주파 신호의 질이나 강도 등의 특성을 확보하기 위해서, 유전 손실이나 도체 손실 등에 기초하는 전송 손실을 저감시키는 것이 요구되고 있다.

[0003] 이들 절연 기판 중, 수지 기판은 그 특성의 관점에서 강성이 낮다. 그 때문에, 반도체 패키지 제품에 강성(강도)이 필요한 경우에는, 수지 기판은 적용하기 어렵다. 세라믹스 기판은 표면의 평활성을 높이는 것이 어렵고, 이에 의해 기판 표면에 형성되는 도체에 기인하는 도체 손실이 커지기 쉽다고 하는 단점을 갖고 있다. 한편, 유리 기판은 강성이 높기 때문에, 패키지의 소형화나 박형화 등을 도모하기 쉽고, 표면 평활성도 우수하며, 또한 기판 자체로서 대형화하는 것이 용이하다고 하는 특징을 갖고 있다.

[0004] 그러나, 종래의 무알칼리 유리 기판은 20GHz 정도까지는 유전 손실 및 그것에 기초하는 전송 손실의 저감에 효과를 나타내지만, 그 이상, 예를 들어 30GHz를 초과하는 영역에서는 유전 손실의 저감에 한계가 있다. 그 때문에, 종래의 무알칼리 유리 기판을 사용한 회로 기판에서는, 30GHz를 초과하는 고주파 신호의 질이나 강도 등의 특성을 유지하는 것이 곤란해진다. 한편, 석영 유리 기판은 30GHz를 초과하는 영역에 있어서도 저유전 손실을 유지할 수 있는 반면, 열팽창 계수가 과도하게 작은 점에서, 전자 디바이스를 구성할 때에 다른 부재와의 열팽창 계수 차가 과도하게 커진다. 이것은, 전자 디바이스의 실용성을 저하시키는 요인이 된다.

[0005] 특허문헌 1에는, 35GHz에 있어서 유전 정접이 0.0007 이하인 고주파 디바이스용 유리 기판이 개시되어 있다. 특허문헌 1에 기재된 고주파 디바이스용 유리 기판에서는, Al_2O_3 및 B_2O_3 의 양이나 비율이 소정의 조건을 충족함으로써, 유전 정접을 0.0007 이하로 할 수 있도록 되어 있다.

[0006] 따라서, 30GHz를 초과하는 고주파 영역에 있어서의 유전 손실을 저감시키기 위해서는, B_2O_3 함유량을 높게 하면 된다고 생각된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2018/051793호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 그러나, B_2O_3 함유량을 높게 하면 유리의 내약품성이 저하된다. 액정 안테나, 고주파 디바이스 등의 회로 기판의 제조 공정에서는, 유리 기판 위에 배선층을 형성하는 전처리로서, 약품 세정이 실시된다. 유리의 내약품성이 낮으면, 예를 들어 산세정 시에, 기판 표면이 용해하여 기판 표면의 평활성이 손상되고, 이에 의해 기판 표면에 형성되는 막의 밀착성이 저하될 우려가 있다. 또한, 용출물이 기판 표면에 부착될 우려도 있다. 이에 의해, 기판 표면에 형성되는 도체에 기인하는 도체 손실이 커질 우려가 있다.

[0009] 본 발명은, 고주파 영역에서의 저유전 정점과 내산성을 양립하는, 무알칼리 유리의 제공을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명자들은, 예의 검토한 결과, 하기 구성을 채용함으로써, 상기 목적이 달성된다는 사실을 알아내었다.

[0011] [1] 산화물 기준의 몰 백분율로,

[0012] SiO_2 57 내지 70%,

[0013] Al_2O_3 5 내지 15%,

[0014] B_2O_3 15 내지 24%,

[0015] MgO 0.2 내지 10%,

[0016] CaO 0.1 내지 7%,

[0017] SrO 0.1 내지 2.5%,

[0018] BaO 0 내지 10%,

[0019] ZnO 0 내지 0.1%를 포함하고,

[0020] 식 (A)는 $[Al_2O_3]/[B_2O_3]$ 이며, 상기 식 (A)의 값이 0.35 초과, 1.4 이하인, 무알칼리 유리.

[0021] [2] 산화물 기준의 몰 백분율로,

[0022] SiO_2 57 내지 70%,

[0023] Al_2O_3 5 내지 15%,

[0024] B_2O_3 15 내지 24%,

[0025] MgO 0.1 내지 10%,

[0026] CaO 0.1 내지 10%,

[0027] SrO 0.1 내지 10%,

[0028] BaO 0.1 내지 10%,

[0029] ZnO 0 내지 0.1%를 포함하고,

[0030] 식 (A)는 $[Al_2O_3]/[B_2O_3]$ 이며, 상기 식 (A)의 값이 0.35 초과, 1.4 이하인, 무알칼리 유리.

[0031] [3] 식 (B)는 $[MgO]+[CaO]+[SrO]+[BaO]$ 이며, 상기 식 (B)의 값이 7% 이상, 16% 이하인, 상기 [1] 또는 [2]에

기재된 무알칼리 유리.

- [0032] [4] 상기 식 (B)의 값이 8% 이상, 16% 이하인, 상기 [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 기재된 무알칼리 유리.
- [0033] [5] 식 (C)는 $[Al_2O_3] - ([MgO] + [CaO] + [SrO] + [BaO])$ 이며, 상기 식 (C)의 값이 -3% 초과, 2% 미만인, 상기 [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 무알칼리 유리.
- [0034] [6] 상기 식 (A)의 값이 0.49 이상인, 상기 [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 무알칼리 유리.
- [0035] [7] 식 (D)는, $[SrO] / ([MgO] + [CaO] + [SrO] + [BaO])$ 이며, 상기 식 (D)의 값이 0.64 이상인, 상기 [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 무알칼리 유리.
- [0036] [8] Fe_2O_3 환산으로 Fe를 1몰% 이하 함유하는, 상기 [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 기재된 무알칼리 유리.
- [0037] [9] 유리의 β -OH값이 $0.05mm^{-1}$ 이상, $1.0mm^{-1}$ 이하인, 상기 [1] 내지 [8] 중 어느 하나에 기재된 무알칼리 유리.
- [0038] [10] $[Li_2O] + [Na_2O] + [K_2O]$ 로 표현되는 함유량의 합계가 0 내지 0.2몰%인, 상기 [1] 내지 [9] 중 어느 하나에 기재된 무알칼리 유리.
- [0039] [11] SnO_2 , Cl 및 SO_3 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 합계로 1몰% 이하 함유하는, 상기 [1] 내지 [10] 중 어느 하나에 기재된 무알칼리 유리.
- [0040] [12] Sc_2O_3 , TiO_2 , ZnO , 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 및 Lu_2O_3 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 합계로 1몰% 이하 함유하는, 상기 [1] 내지 [11] 중 어느 하나에 기재된 무알칼리 유리.
- [0041] [13] F를 1몰% 이하 함유하는, 상기 [1] 내지 [12] 중 어느 하나에 기재된 무알칼리 유리.
- [0042] [14] 35GHz에 있어서의 유전 정점이 0.006 이하인, 상기 [1] 내지 [13] 중 어느 하나에 기재된 무알칼리 유리.
- [0043] [15] 1500℃에 있어서의 저항값이 $400\Omega \cdot cm$ 이하인, 상기 [1] 내지 [14] 중 어느 하나에 기재된 무알칼리 유리.
- [0044] [16] 1500℃에 있어서의 저항값이 $300\Omega \cdot cm$ 이하인, 상기 [1] 내지 [15] 중 어느 하나에 기재된 무알칼리 유리.
- [0045] [17] 영률이 58GPa 이상인, 상기 [1] 내지 [16] 중 어느 하나에 기재된 무알칼리 유리.
- [0046] [18] 밀도가 $2.58g/cm^3$ 이하, 50 내지 350℃에 있어서의 평균 열팽창 계수가 $30 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ 내지 $40 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ 인, 상기 [1] 내지 [17] 중 어느 하나에 기재된 무알칼리 유리.
- [0047] [19] 유리 점도가 $10^2 dPa \cdot s$ 로 되는 온도 T_2 가 1500 내지 1700℃, 유리 점도가 $10^4 dPa \cdot s$ 로 되는 온도 T_4 가 1290℃ 이하인, 상기 [1] 내지 [18] 중 어느 하나에 기재된 무알칼리 유리.
- [0048] [20] 유리 전이 온도가 700℃ 이하 또는 변형점이 700℃ 이하인, 상기 [1] 내지 [19] 중 어느 하나에 기재된 무알칼리 유리.
- [0049] [21] 표면 실투 온도가 1300℃ 이하인, 상기 [1] 내지 [20] 중 어느 하나에 기재된 무알칼리 유리.
- [0050] [22] HNO_3 를 6중량%와 H_2SO_4 를 5중량% 함유하는 45℃의 수용액에 170초 침지했을 때의, 단위 표면적당 유리 성분의 용출량이 $0.025mg/cm^2$ 이하인, 상기 [1] 내지 [21] 중 어느 하나에 기재된 무알칼리 유리.
- [0051] [23] 상기 [1] 내지 [22] 중 어느 하나에 기재된 무알칼리 유리를 포함하고, 주표면과 단부면을 갖는 유리판이며, 적어도 하나의 주표면은 산술 평균 조도 Ra 가 1.5nm 이하인 유리판.
- [0052] [24] 적어도 한 변이 900mm 이상, 두께가 0.7mm 이하인, 상기 [23]에 기재된 유리판.
- [0053] [25] 플롯트법 또는 퓨전법으로 제조되는, 상기 [22] 또는 [23]에 기재된 유리판.
- [0054] [26] 상기 [1] 내지 [22] 중 어느 하나에 기재된 무알칼리 유리를 포함하는 고주파 디바이스용 유리 기판.

- [0055] [27] 상기 [1] 내지 [22] 중 어느 하나에 기재된 무알칼리 유리를 포함하는 패널형 안테나.
- [0056] [28] 상기 [1] 내지 [22] 중 어느 하나에 기재된 무알칼리 유리를 포함하는 창 유리.
- [0057] [29] 상기 [1] 내지 [22] 중 어느 하나에 기재된 무알칼리 유리를 포함하는 차량용 창 유리.
- [0058] [30] 상기 [1] 내지 [22] 중 어느 하나에 기재된 무알칼리 유리를 포함하는 터치 패널용 커버 유리.

발명의 효과

- [0059] 본 발명의 무알칼리 유리는, 고주파 신호의 유전 손실을 저감시킬 수 있다. 그 때문에, 고주파 디바이스용 유리 기판에 적합하다. 그러한 유리 기판을 사용한 회로 기판에 의하면, 고주파 신호의 전송 손실을 저감시킬 수 있어, 실용적인 전자 디바이스 등의 고주파 디바이스를 제공할 수 있다.
- [0060] 본 발명의 무알칼리 유리는, 내산성이 우수하다. 그 때문에, 액정 안테나, 고주파 디바이스 등의 회로 기판의 제조 공정에서 유리 기판을 산세정했을 때에, 기판 표면이 용해되어 기판 표면의 평활성이 악화되거나, 용출물이 기판 표면에 부착될 우려가 없다. 그 때문에, 기판 표면에 형성되는 막의 밀착성 저하를 방지할 수 있다. 또한, 도체 손실이 커지는 것을 방지할 수 있다.
- [0061] 본 발명의 무알칼리 유리는, 고주파의 주파수 대역 전파 전송 손실을 저감시킬 수 있고, 손상·파괴도 하기 어렵다. 그 때문에, 고주파의 주파수 대역 전파를 송수신하는 유리 제품에도 적합하다.

도면의 간단한 설명

- [0062] 도 1은, 고주파 디바이스용 회로 기판의 구성의 일례를 나타내는 개략 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0063] 이하, 본 발명의 실시 형태에 대하여 설명한다. 또한, 이하의 설명에 있어서, 「내지」를 사용하여 나타낸 수치 범위는, 「내지」의 전후에 기재되는 수치를 각각 최솟값 및 최대값으로서 포함하는 범위를 나타낸다. 무알칼리 유리나 유리판에 있어서의 각 성분의 함유율은, 특별히 언급하지 않는 한, 산화물 기준의 몰 백분율(몰%)을 나타낸다. 또한, 식 (A) 내지 식 (D)에 있어서의 [금속 산화물]이라는 기재, 예를 들어 [MgO] 등은, 금속 산화물 성분, 예를 들어 산화마그네슘 등의 몰%를 나타낸다.
- [0064] 또한, 본 명세서에 있어서의 「고주파」란, 10GHz 이상, 바람직하게는 30GHz보다 크고, 보다 바람직하게는 35GHz 이상으로 한다.
- [0065] 이하, 본 실시 형태에 따른 무알칼리 유리(이하, 단순히 「유리」라고 칭하는 경우가 있음)를 설명한다.
- [0066] 네트워크 형성 물질로서의 SiO_2 의 함유량이 57몰%(이하, 단순히, %라고 함) 이상이면, 유리 형성능이나 내후성을 양호하게 할 수 있고, 또한 실투를 억제할 수 있다. SiO_2 의 함유량은 58% 이상이 바람직하고, 60% 이상이 보다 바람직하며, 61% 이상이 더욱 바람직하다. 또한, SiO_2 의 함유량이 70% 이하이면 유리의 용해성을 양호하게 할 수 있다. SiO_2 의 함유량은 68% 이하가 바람직하고, 66% 이하가 보다 바람직하고, 65% 이하가 더욱 바람직하고, 64% 이하가 특히 바람직하며, 63% 이하가 가장 바람직하다.
- [0067] Al_2O_3 은, 내후성의 향상, 영률의 향상, 유리 분상성의 억제, 열팽창 계수의 저하 등에 효과를 발휘하는 성분이다. Al_2O_3 의 함유량은 5% 이상이면, Al_2O_3 을 함유시키는 효과가 충분히 얻어진다. Al_2O_3 의 함유량은 6% 이상이 바람직하고, 7% 이상이 보다 바람직하며, 8% 이상이 더욱 바람직하다. 또한, Al_2O_3 함유량이 15% 이하이면 유리의 용해성 등이 양호하다. Al_2O_3 의 함유량은 14% 이하가 바람직하고, 13% 이하가 보다 바람직하며, 12% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0068] B_2O_3 의 함유량이 24% 이하이면 내약품성을 양호하게 할 수 있다. B_2O_3 의 함유량은 23% 이하가 바람직하고, 22% 이하가 보다 바람직하고, 21% 이하가 더욱 바람직하고, 20% 이하가 더욱 바람직하고, 19% 이하가 특히 바람직하며, 18% 이하가 가장 바람직하다. 또한, B_2O_3 의 함유량이 15% 이상이면, 용해성이 향상된다. 또한, 고주파 영역에서의 유전 정점을 저감시킬 수 있다. B_2O_3 의 함유량은 16% 이상이 바람직하고, 17% 이상이 보다 바람직하며, 17.5% 이상이 더욱 바람직하다.

- [0069] MgO는 비중을 높이지 않고 영률을 높이는 성분이다. 즉, MgO는, 비탄성률을 높게 하는 성분이며, 그것에 의해 휨의 문제를 경감할 수 있고, 파괴 인성값을 향상시켜 유리 강도를 높인다. 또한, MgO는 용해성도 향상시키는 성분이다. MgO의 함유량이 0.1% 이상이면, MgO를 함유시키는 효과가 얻어지며, 또한 열팽창 계수가 너무 낮아지는 것이 억제된다. MgO의 함유량은 0.2% 이상이 바람직하고, 1% 이상이 보다 바람직하며, 2% 이상이 더욱 바람직하다. MgO의 함유량이 10% 이하이면 실투 온도의 상승이 억제된다. MgO의 함유량은 9% 이하가 바람직하고, 8% 이하가 보다 바람직하고, 7% 이하가 더욱 바람직하고, 6% 이하가 보다 더 바람직하고, 5% 이하가 더 한층 바람직하고, 4% 이하가 특히 바람직하며, 3% 이하가 가장 바람직하다.
- [0070] CaO는, 알칼리 토류 금속 중에서는 MgO에 이어서 비탄성률을 높게 하고, 또한 변형점을 과대하게는 저하시키지 않는다고 하는 특징을 갖고, MgO와 마찬가지로 용해성도 향상시키는 성분이다. 또한, MgO에 비해서 실투 온도를 높게 하기 어렵다고 하는 특징도 갖는 성분이다. CaO의 함유량이 0.1% 이상이면, CaO를 함유시키는 효과가 충분히 얻어진다. CaO의 함유량은 0.2% 이상이 바람직하고, 0.5% 이상이 보다 바람직하고, 1% 이상이 더욱 바람직하며, 2% 이상이 특히 바람직하다. 또한, CaO의 함유량이 10% 이하이면 평균 열팽창 계수가 과도하게 높아지지 않고, 또한 실투 온도의 상승을 억제해서 유리의 제조 시의 실투를 방지한다. CaO의 함유량은 8% 이하가 바람직하고, 7% 이하가 보다 바람직하고, 6% 이하가 더욱 바람직하고, 5% 이하가 보다 더 바람직하고, 4% 이하가 더 한층 바람직하며, 3% 이하가 특히 바람직하다.
- [0071] SrO는, 유리의 실투 온도를 상승시키지 않고, 용해성을 향상시키는 성분이다. SrO의 함유량이 0.1% 이상이면, SrO를 함유시키는 효과가 충분히 얻어진다. SrO의 함유량은 0.2% 이상이 바람직하고, 0.5% 이상이 보다 바람직하고, 1% 이상이 더욱 바람직하고, 2% 이상이 특히 바람직하다. SrO의 함유량이 10% 이하이면 비중을 너무 크게 하지 않고도, 평균 열팽창 계수가 과도하게 높아지는 것이 억제된다. SrO의 함유량은 9% 이하가 바람직하고, 8% 이하가 보다 바람직하고, 7% 이하가 더욱 바람직하고, 6% 이하가 보다 더 바람직하고, 5% 이하가 더 한층 바람직하고, 4% 이하가 또한 더욱 바람직하고, 3% 이하가 특히 바람직하며, 2.5% 이하가 가장 바람직하다.
- [0072] BaO는 필수 성분은 아니지만, 유리의 실투 온도를 상승시키지 않고, 용해성을 향상시키는 성분이다. BaO를 함유하는 경우, 그 함유량이 0.1% 이상이면, 상술한 BaO를 함유시키는 효과가 충분히 얻어지기 때문에 바람직하다. BaO의 함유량은 0.2% 이상이 보다 바람직하고, 1% 이상이 더욱 바람직하며, 2% 이상이 특히 바람직하다. 그러나, BaO를 많이 함유하면 비중이 커져서, 영률이 낮아지고, 비유전율이 높아지고, 평균 열팽창 계수가 과도하게 커지는 경향이 있다. 그 때문에, BaO의 함유량은 10% 이하가 바람직하고, 8% 이하가 보다 바람직하고, 5% 이하가 더욱 바람직하며, 3% 이하가 보다 더 바람직하다.
- [0073] ZnO는 필수 성분은 아니지만, 내약품성을 향상시키는 성분이다. 그러나, ZnO를 많이 함유하면 분상되기 쉬워지고, 또한, 실투 온도가 높아질 우려가 있다. 그 때문에, ZnO의 함유량은 0.1% 이하이다. ZnO의 함유량은 0.05% 이하가 바람직하고, 0.03% 이하가 보다 바람직하고, 0.01% 이하가 더욱 바람직하며, 실질적으로 함유하지 않는 것이 특히 바람직하다. 본 발명에 있어서, ZnO를 실질적으로 함유하지 않는다고 함은, 예를 들어 0.01% 미만이다.
- [0074] 본 실시 형태에 따른 무알칼리 유리는, 식 (A)가 $[Al_2O_3]/[B_2O_3]$ 로 표현되는 함유량의 비일 때, 식 (A)의 값이 0.35 초과, 1.4 이하이다. 식 (A)로 표현되는 값이 상기 범위이면, 30GHz를 초과하는 고주파 영역으로의 유전 손실을 저감시킬 수 있어, 유리의 내산성이 향상된다. 또한, 분상이 억제되어 균일성이 우수한 유리가 된다. 식 (A)로 표현되는 값이 0.35 이하이면, 유리의 내산성이 악화된다. 또한, 분상에 의해 균일성이 우수한 유리를 얻는 것이 어려워진다. 식 (A)로 표현되는 값은, 1.4 초과이면, 30GHz를 초과하는 고주파 영역에서의 유전 손실을 저감시킬 수 없다. 식 (A)로 표현되는 값은, 1.2 이하가 바람직하고, 1.0 이하가 보다 바람직하며, 0.8 이하가 더욱 바람직하다. 식 (A)로 표현되는 값은, 0.40 이상이 바람직하고, 0.45 이상이 보다 바람직하며, 0.49 이상이 보다 더 바람직하다.
- [0075] 또한, 식 (A)로 표현되는 값이 0.49 이상이면 영률이 향상되고, 예를 들어 영률이 64GPa 이상이 되기 때문에, 더욱 바람직하다. 식 (A)로 표현되는 값은, 0.52 이상이 보다 더 바람직하고, 0.56 이상이 더 한층 바람직하고, 0.59 이상이 특히 바람직하며, 0.61 이상이 가장 바람직하다.
- [0076] 본 실시 형태에 따른 무알칼리 유리는, 식 (B)가 $[MgO]+[CaO]+[SrO]+[BaO]$ 로 표현되는 합계의 함유량일 때, 식 (B)로 표현되는 값이 7% 이상, 16% 이하가 바람직하다. 식 (B)로 표현되는 값이 상기 범위이면, 용융 온도역의 저항값, 예를 들어 1500℃의 저항값이 낮아지고, 또한, 유리의 내산성이 향상된다. 용융 온도역의 저항값이

낮은 본 실시 형태에 따른 무알칼리 유리는, 유리 원료의 용해 시에 전기 용해를 적용함으로써, 무알칼리 유리의 생산성, 품질을 향상시킬 수 있다. 구체적으로는, 식 (B)로 표현되는 값이 7% 이상이면, 용융 온도역의 저항값을 낮게 할 수 있다. 식 (B)로 표현되는 값이 16% 이하이면, 유리의 내산성을 보다 양호하게 할 수 있다. 또한, 30MHz를 초과하는 고주파 영역에서의 유전 손실을 적합하게 저감시킬 수 있다. 식 (B)로 표현되는 값은, 14% 이하가 보다 바람직하고, 13% 이하가 더욱 바람직하고, 12% 이하가 보다 더 바람직하고, 11% 이하가 특히 바람직하며, 10.5% 이하가 가장 바람직하다. 식 (B)로 표현되는 값은, 8% 이상이 보다 바람직하고, 8.5% 이상이 더욱 바람직하며, 9% 이상이 보다 더 바람직하다.

[0077] 본 실시 형태에 따른 무알칼리 유리는, 식 (C)가 $[Al_2O_3] - ([MgO] + [CaO] + [SrO] + [BaO])$ 로 표현되는 함유량일 때, 식 (C)로 표현되는 값이 -3% 초과, 2% 미만인 바람직하다. 식 (C)로 표현되는 값이 상기 범위이면, 유리의 실투를 억제할 수 있으며, 또한, 유리의 내산성이 향상된다. 구체적으로는, 식 (C)로 표현되는 값이 -3% 초과이면, 유리의 내산성을 보다 양호하게 할 수 있다. 식 (C)로 표현되는 값이 2% 미만이면 유리가 실투하기 어려워진다. 식 (C)로 표현되는 값은, 1.5% 이하가 보다 바람직하고, 1.0% 이하가 더욱 바람직하며, 0.5% 이하가 특히 바람직하다. 식 (C)로 표현되는 값은, -2% 이상이 보다 바람직하고, -1% 이상이 더욱 바람직하며, -0.5% 이상이 특히 바람직하다.

[0078] 본 실시 형태에 따른 무알칼리 유리는, 식 (D)가 $[SrO]/([MgO] + [CaO] + [SrO] + [BaO])$ 로 표현되는 함유량의 비율일 때, 식 (D)의 값이 0.64 이상이 바람직하다. 식 (D)로 표현되는 값이 상기 범위이면, 표면 실투 온도가 저하되고, 예를 들어 표면 실투 온도가 1219℃ 이하로 되어, 유리의 생산성이 향상된다. 식 (D)의 값은, 0.7 이상이 보다 바람직하고, 0.75 이상이 더욱 바람직하며, 0.8 이상이 특히 바람직하다. 또한, 상한은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 0.95 이하가 바람직하다.

[0079] 본 실시 형태에 따른 무알칼리 유리는, 용융 온도역의 저항값, 예를 들어 1500℃의 저항값을 낮추기 위해서, Fe를 함유시켜도 된다. 단, Fe 함유량은, 가시 영역의 투과율 저하를 억제하는 관점에서, Fe_2O_3 환산으로 1몰% 이하가 바람직하고, 0.5몰% 이하가 보다 바람직하며, 0.1몰% 이하가 더욱 바람직하다.

[0080] 본 실시 형태에 따른 무알칼리 유리는, β -OH값(mm^{-1})이 $0.05mm^{-1}$ 이상, $1.0mm^{-1}$ 이하가 바람직하다.

[0081] β -OH값은, 유리 중의 수분 함유량의 지표이며, 유리 시료에 대하여 파장 2.75 내지 $2.95\mu m$ 의 광에 대한 흡광도를 측정하고, 흡광도의 최대값 β_{max} 를 해당 시료의 두께(mm)로 나눈으로써 구한다. β -OH값이 상기 범위이면, 유리 원료를 용융하는 온도역, 예를 들어 1500℃ 부근의 저항값이 낮아져서, 통전 가열에 의해 유리를 용해하기에 적합하며, 또한, 유리중의 기포 결점이 적다. 구체적으로는, β -OH값이 $0.05mm^{-1}$ 이상이면, 유리 원료를 용융하는 온도역에서의 저항값이 낮아진다. 또한, 고주파 영역에서의 유전 정점을 적합하게 저감할 수 있다. β -OH값이 $1.0mm^{-1}$ 이하면, 유리 중의 기포 결점을 억제할 수 있다. β -OH값은, $0.8mm^{-1}$ 이하가 보다 바람직하고, $0.6mm^{-1}$ 이하가 더욱 바람직하고, $0.5mm^{-1}$ 이하가 특히 바람직하다. β -OH값은, $0.1mm^{-1}$ 이상이 보다 바람직하고, $0.2mm^{-1}$ 이상이 더욱 바람직하며, $0.3mm^{-1}$ 이상이 특히 바람직하다.

[0082] 본 실시 형태에 따른 무알칼리 유리는, Li_2O , Na_2O , K_2O 등의 알칼리 금속 산화물을 실질적으로 함유하지 않는 것이 바람직하다. 본 실시 형태에 있어서, 알칼리 금속 산화물을 실질적으로 함유하지 않는다고 함은, 원료 등으로부터 혼입되는 불가피적 불순물 이외에는 함유하지 않는 것, 즉, 의도적으로 함유시키지 않는 것을 의미한다. 단, 특정한 작용 효과, 즉, 변형점을 낮추고, Tg를 낮추고, 서랭점을 낮추고, 유리 원료를 용융하는 온도역의 저항값을 낮추는 등의 효과를 얻는 목적으로 알칼리 금속 산화물을 소정량이 되도록 함유시켜도 된다.

[0083] 구체적으로는, Li_2O , Na_2O 및 K_2O 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나를, $[Li_2O] + [Na_2O] + [K_2O]$ 로 표현되는 합계의 함유량으로 0.2% 이하 함유해도 된다. 보다 바람직하게는 0.15% 이하, 더욱 바람직하게는 0.1% 이하, 보다 더 바람직하게는 0.08% 이하, 더 한층 바람직하게는 0.05% 이하, 가장 바람직하게는 0.03% 이하이다. Li_2O , Na_2O 및 K_2O 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나를, 산화물 기준의 몰% 표시로 합계 0.001% 이상 함유해도 된다. 보다 바람직하게는 0.003% 이상, 더욱 바람직하게는 0.005% 이상, 보다 더 바람직하게는 0.008% 이상, 더 한층 바람직하게는 0.01% 이하, 가장 바람직하게는 0.02% 이상이다. 또한, 본 명세서에 있어서, $[Li_2O] + [Na_2O] + [K_2O]$ 로 표현되는 합계의 함유량을 R_2O 로 나타내는 경우도 있다. R은 알칼리 금속을 가리킨다.

- [0084] 유리의 청정성을 향상시키기 위해서, 본 실시 형태에 따른 무알칼리 유리는, SnO_2 , Cl 및 SO_3 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 함께 함유량으로 바람직하게는 1몰% 이하, 보다 바람직하게는 0.5몰% 이하, 더욱 바람직하게는 0.3몰% 이하 함유해도 된다. 하한은 0%(함유하지 않음)이다.
- [0085] 본 실시 형태에 따른 무알칼리 유리는, 유리 중의 기포 결점의 저감 및 고주파 영역에서의 유전 정점의 저감의 관점에서, Cl의 함유량은 0.5몰% 이하가 바람직하고, 0.4몰% 이하가 보다 바람직하고, 0.3몰% 이하가 더욱 바람직하고, 0.2몰% 이하가 보다 더 바람직하며, 0.1몰% 이하가 특히 바람직하다. 하한은 0%(실질적으로 함유하지 않음)이다.
- [0086] 유리의 내산성을 향상시키기 위해서, 본 실시 형태에 따른 무알칼리 유리는, 미량 성분으로서, Sc_2O_3 , TiO_2 , ZnO , 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 및 Lu_2O_3 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 함유해도 된다. 단, 미량 성분의 함유량이 너무 많으면, 유리의 균일성이 저하되어, 분상이 일어나기 쉬워지므로, 미량 성분은 함께 함유량으로 1몰% 이하가 바람직하다. 상기한 미량 성분을 1종만 함유해도 되고, 2종 이상 함유해도 된다.
- [0087] 유리의 용해성을 향상시키거나, 유리의 변형점을 낮게 하거나, 유리 전이 온도를 낮게 하거나, 서랭점을 낮게 하는 등의 목적으로, 본 실시 형태에 따른 무알칼리 유리는, F를 1몰%까지 함유시켜도 된다. F 함유량이 1몰%를 초과하면, 유리 중의 기포 결점이 많아질 우려가 있다.
- [0088] 유리의 용해성, 청정성, 성형성 등을 개선하기 위해서, 또한, 특정한 파장에 있어서의 흡수를 얻고, 밀도, 경도, 굴곡 강성, 내구성 등을 개선하기 위해서, 본 실시 형태에 따른 무알칼리 유리에는, Se_2O_3 , TeO_2 , Ga_2O_3 , In_2O_3 , GeO_2 , CdO , BeO 및 Bi_2O_3 중 1종 이상을 함유하고 있어도 된다. 이들 합계의 함유량은 2% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1% 이하, 더욱 바람직하게는 0.5% 이하, 보다 더 바람직하게는 0.3% 이하, 더 한층 바람직하게는 0.1% 이하, 특히 바람직하게는 0.05% 이하, 가장 바람직하게는 0.01% 이하이다.
- [0089] 유리의 용해성, 청정성, 성형성 등을 개선하기 위해서, 또한, 유리의 경도, 예를 들어 영률 등을 개선하기 위해서, 본 실시 형태에 따른 무알칼리 유리는, 희토류 산화물, 전이 금속 산화물을 포함해도 된다.
- [0090] 본 실시 형태에 따른 무알칼리 유리는, 희토류 산화물로서, Sc_2O_3 , Y_2O_3 , La_2O_3 , Ce_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , Pm_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Re_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 및 Lu_2O_3 중 1종 이상을 함유하고 있어도 된다. 이들 합계의 함유량은 2% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1% 이하, 더욱 바람직하게는 0.5% 이하, 보다 더 바람직하게는 0.3% 이하, 더 한층 바람직하게는 0.1% 이하, 특히 바람직하게는 0.05% 이하, 가장 바람직하게는 0.01% 이하이다.
- [0091] 본 실시 형태에 따른 무알칼리 유리는, 전이 금속 산화물로서, V_2O_5 , Ta_2O_3 , Nb_2O_5 , WO_3 , MoO_3 및 HfO_2 중 1종 이상을 함유하고 있어도 된다. 이들 합계의 함유량은 2% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1% 이하, 더욱 바람직하게는 0.5% 이하, 보다 더 바람직하게는 0.3% 이하, 더 한층 바람직하게는 0.1% 이하, 특히 바람직하게는 0.05% 이하, 가장 바람직하게는 0.01% 이하이다.
- [0092] 유리의 용해성 등을 개선하기 위해서, 본 실시 형태에 따른 무알칼리 유리는, 악티노이드 산화물인 ThO_2 를 함유하고 있어도 된다. ThO_2 의 함유량은 2% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1% 이하, 더욱 바람직하게는 0.5% 이하, 보다 더 바람직하게는 0.3% 이하, 더 한층 바람직하게는 0.1% 이하, 또한 더욱 바람직하게는 0.05% 이하, 특히 바람직하게는 0.01% 이하, 가장 바람직하게는 0.005% 이하이다.
- [0093] 본 실시 형태에 따른 무알칼리 유리는, 35GHz에 있어서의 유전 정점($\tan \delta$)은 0.006 이하가 바람직하다. 35GHz에 있어서의 유전 정점이 0.006 이하이면 30GHz를 초과하는 고주파 영역에서의 유전 손실을 저감시킬 수 있다. 35GHz에 있어서의 유전 정점은, 0.0054 이하가 보다 바람직하고, 0.005 이하가 더욱 바람직하고, 0.0045 이하가 보다 더 바람직하고, 0.004 이하가 더 한층 바람직하며, 0.003 이하가 특히 바람직하다.
- [0094] 또한, 10GHz에 있어서의 유전 정점은 0.006 이하가 바람직하고, 0.005 이하가 보다 바람직하고, 0.004 이하가 더욱 바람직하며, 0.003 이하가 가장 바람직하다.
- [0095] 본 실시 형태에 따른 무알칼리 유리는, 35GHz에 있어서의 비유전율은 10 이하가 바람직하다. 35GHz에 있어서의 비유전율이 10 이하이면 고주파 영역에서의 유전 손실을 저감시킬 수 있다. 35GHz에 있어서의 비유전율은 7 이

하가 보다 바람직하고, 6 이하가 더욱 바람직하며, 5 이하가 특히 바람직하다.

- [0096] 또한, 10GHz에 있어서의 비유전율은 5.5 이하가 바람직하고, 5.3 이하가 보다 바람직하며, 5 이하가 더욱 바람직하다.
- [0097] 또한, 무알칼리 유리를 고주파 디바이스에 사용되는 유리 기판에 사용하는 경우, 영률이 높은 것이 요구된다. 영률이 낮으면, 디바이스의 제조 공정에서 실시되는 금속(예를 들어, Cu)막의 성막 후에, 유리 기판이 뒤틀리거나, 휘거나, 균열되는 등의 문제가 발생할 우려가 있다. 유전 정점을 낮게 한 무알칼리 유리는, 영률이 낮아지는 경향이 있다.
- [0098] 본 실시 형태에 따른 무알칼리 유리는, 영률이 58GPa 이상이 바람직하다. 영률이 상기 범위이면, 고주파 디바이스의 제조 공정에서 실시되는 금속막, 예를 들어 Cu막의 성막 후에, 유리 기판이 뒤틀리거나, 휘거나, 균열되는 등의 문제가 발생하는 것을 억제할 수 있다. 영률은, 60GPa 이상이 보다 바람직하고, 62GPa 이상이 더욱 바람직하고, 63GPa 이상이 보다 더 바람직하고, 64GPa 이상이 더 한층 바람직하고, 65GPa 이상이 또한 더욱 바람직하고, 66GPa 이상이 특히 바람직하고, 67GPa 이상이 특히 바람직하며, 68GPa 이상이 가장 바람직하다.
- [0099] 본 실시 형태에 따른 무알칼리 유리는, 유리의 휨량을 억제하는 점에서 비탄성률이 $23\text{GPa} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$ 이상이 바람직하고, $24\text{GPa} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$ 이상이 보다 바람직하며, $25\text{GPa} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$ 이상이 더욱 바람직하다. 상한은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 $32\text{GPa} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$ 이하가 바람직하다.
- [0100] 본 실시 형태에 따른 무알칼리 유리는, 밀도는 $2.58\text{g}/\text{cm}^3$ 이하가 바람직하다. 이에 의해, 자중 휨이 작아져서, 대형 기판의 취급이 용이해진다. 또한, 유리를 사용한 디바이스의 중량을 경량화할 수 있다. 밀도는 $2.57\text{g}/\text{cm}^3$ 이하가 보다 바람직하고, $2.56\text{g}/\text{cm}^3$ 이하가 더욱 바람직하다. 또한, 대형 기판이란, 예를 들어 적어도 한 변이 900mm 이상인 기판이다.
- [0101] 본 실시 형태에 따른 무알칼리 유리는, 50 내지 350°C 에 있어서의 평균 열팽창 계수가 $30 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 이상이 바람직하다. 이에 의해, 유리 기판으로 했을 때에, 유리 기판 위에 형성되는 금속막과의 팽창률의 차가 너무 커져서 균열되는 것을 억제할 수 있다.
- [0102] 50 내지 350°C 에서의 평균 열팽창 계수는 $33 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 이상이 보다 바람직하고, $35 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 이상이 더욱 바람직하고, $36 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 이상이 보다 더 바람직하며, 특히 바람직하게는 $37 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 이상, 가장 바람직하게는 $38 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 이상이다.
- [0103] 한편, 50 내지 350°C 에서의 평균 열팽창 계수는, 고주파 디바이스 등의 제품 제조 공정에서 유리가 균열되는 것을 억제하는 관점에서, $43 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 이하가 바람직하다.
- [0104] 50 내지 350°C 에서의 평균 열팽창 계수는 $42 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 이하가 보다 바람직하고, $41.5 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 이하가 더욱 바람직하고, $41 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 이하가 보다 더 바람직하고, $40.5 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 이하가 더 한층 바람직하고, $40.3 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 이하가 특히 바람직하며, $40 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 이하가 가장 바람직하다.
- [0105] 본 실시 형태에 따른 무알칼리 유리는, 유리 점도가 $10^2 \text{dPa} \cdot \text{s}$ 로 되는 온도 T_2 가 1700°C 이하인 것이 바람직하다. T_2 가 1700°C 이하임으로써, 유리의 용해성이 우수하고, 제조 설비에 대한 부담을 낮게 할 수 있다. 예를 들어, 유리를 용해하는 가마 등 설비 수명을 연장할 수 있어, 생산성을 향상시킬 수 있다. 또한, 가마 유래의 결함, 예를 들어 반점 결함, Zr 결함 등을 저감시킬 수 있다. T_2 는 1680°C 이하가 보다 바람직하고, 1670°C 이하가 더욱 바람직하다. T_2 는, 1500°C 이상이 바람직하다.
- [0106] 본 실시 형태에 따른 무알칼리 유리는, 유리 점도가 $10^4 \text{dPa} \cdot \text{s}$ 로 되는 온도 T^4 가 1290°C 이하인 것이 바람직하다. 이에 의해, 유리의 성형성이 우수하다. 또한, 예를 들어 유리 성형 시의 온도를 낮게 함으로써 유리 주변의 분위기 중 휘산물을 저감할 수 있고, 그것에 의해 유리의 결점을 저감시킬 수 있다. 낮은 온도에서 유리를 성형할 수 있으므로, 제조 설비에 대한 부담을 낮게 할 수 있다. 예를 들어, 유리를 성형하는 플로트 베스 등의 설비 수명을 연장할 수 있어, 생산성을 향상시킬 수 있다. T_4 는 1280°C 이하가 보다 바람직하다. 또한, 하한은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 1050°C 이상이 바람직하다.

- [0107] T_2 및 T_4 는 ASTM C 965-96에 규정되어 있는 방법에 따라서, 회전 점도계를 사용하여 점도를 측정하고, $10^2 d \cdot Pa \cdot s$ 또는 $10^4 d \cdot Pa \cdot s$ 가 될 때의 온도로서 구할 수 있다. 또한, 후술하는 실시예에서는, 장치 교정용 참조 시료로서 NBS710 및 NIST717a를 사용하였다.
- [0108] 본 실시 형태에 따른 무알칼리 유리의 유리 전이 온도는 $700^\circ C$ 이하가 바람직하다. 이에 의해, 서랭 장치의 온도를 높게 할 필요가 회피되어, 서랭 장치의 수명이 저하되는 것을 억제할 수 있다. 유리 전이 온도는 $680^\circ C$ 이하가 보다 바람직하고, $670^\circ C$ 이하가 더욱 바람직하다. 유리 전이 온도는 $600^\circ C$ 이상이 바람직하다. 이에 의해, 고주파 디바이스 제조 공정에서 유리판을 고온에서 처리했을 때의, 유리판의 변형이나 수축(열수축)을 억제할 수 있다. 유리 전이 온도는 $620^\circ C$ 이상이 보다 바람직하고, $630^\circ C$ 이상이 특히 바람직하다.
- [0109] 또한, 본 실시 형태에 따른 무알칼리 유리는, 변형점이 낮은 쪽이 유리의 성형성이 우수하다. 변형점은, $700^\circ C$ 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 $670^\circ C$ 이하이며, 더욱 바람직하게는 $660^\circ C$ 이하이다. 변형점의 하한은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 $550^\circ C$ 이상이 바람직하다.
- [0110] 본 실시 형태에 따른 무알칼리 유리는, 표면 실투 온도는 $1300^\circ C$ 이하가 바람직하다. 이에 의해, 유리의 성형성이 우수하다. 성형 중에 유리 내부에 결정이 발생하여, 투과율이 저하되는 것을 억제할 수 있다. 또한, 제조 설비에 대한 부담을 낮게 할 수 있다. 예를 들어, 유리를 성형하는 플로트 베스 등의 설비 수명을 연장할 수 있어, 생산성을 향상시킬 수 있다.
- [0111] 표면 실투 온도는, 또한, $1295^\circ C$ 이하, $1290^\circ C$ 이하, $1285^\circ C$ 이하, $1280^\circ C$ 이하, $1275^\circ C$ 이하, $1270^\circ C$ 이하, $1265^\circ C$ 이하, $1260^\circ C$ 이하, $1255^\circ C$ 이하, $1250^\circ C$ 이하, $1245^\circ C$ 이하, $1240^\circ C$ 이하, $1235^\circ C$ 이하, $1230^\circ C$ 이하, $1225^\circ C$ 이하, $1220^\circ C$ 이하, $1215^\circ C$ 이하, $1210^\circ C$ 이하, $1205^\circ C$ 이하, $1200^\circ C$ 이하의 순으로, 바람직하다. 또한, 하한은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 $1000^\circ C$ 이상이 바람직하다.
- [0112] 본 실시 형태에 있어서의 표면 실투 온도는, 하기와 같이 구할 수 있다. 즉, 백금제의 접시에 분쇄된 유리 입자를 넣고, 일정 온도로 제어된 전기로 중에서 17시간 열처리를 행하고, 열 처리 후에 광학 현미경을 사용하여, 유리의 표면에 결정이 석출되는 최고 온도와 결정이 석출되지 않는 최저 온도를 관찰하고, 그 평균값을 표면 실투 온도로 한다.
- [0113] 본 실시 형태에 따른 무알칼리 유리는, HNO_3 를 6중량%, H_2SO_4 를 5중량% 함유하는 $45^\circ C$ 의 수용액에 170초 침지했을 때의, 단위 표면적당 유리 성분의 용출량이 $0.025mg/cm^2$ 이하이면 바람직하다. 유리 성분의 용출량이 $0.025mg/cm^2$ 이하이면 내산성이 양호하다. 유리 성분의 용출량은 $0.020mg/cm^2$ 이하가 보다 바람직하고, 적을수록 바람직하다.
- [0114] 무알칼리 유리의 B_2O_3 함유량을 높게 하면, 용해조 내의 유리 원료를 버너 등으로 가열하여 용해시키면, 유리 원료의 용해 시에 B_2O_3 의 휘산량이 많아, 생산성이 낮다.
- [0115] 한편, 용해조 내의 전극으로부터 용융 유리에 직접 통전하고, 발생하는 줄 열에 의해, 유리 원료를 용해시키는 전기 용해는, 용융 유리의 소지 위에 콜드 틱층을 형성하기 때문에, B_2O_3 의 휘산량을 억제할 수 있다(일본 특허 공개 평5-163024호 공보).
- [0116] 그러나, 유전 정접을 낮게 한 무알칼리 유리는, 용융 온도역의 저항값이 높아지는 경향이 있다. 용융 온도역의 저항값이 높으면, 용해조 본체를 구성하는 노재(爐材)의 저항값과의 차가 작아져, 용해조의 벽면을 구성하는 노재에도 전류가 흐르는 경우가 있다. 노재에도 전류가 흐르면, 유리 원료의 용융이 저해되고, 노재가 침식되고, 소비 전력이 증대되어, 제조 비용이 증가한다는 문제가 발생한다(국제 공개 제2019/004434호). 또한, 노재에 통전되면, 노재가 파괴되어 유리에 혼입되고, 유리 제품의 이물이 혼입될 우려도 있다.
- [0117] 상기에 반하여, 본 실시 형태에 따른 무알칼리 유리는, $1500^\circ C$ 의 저항값이 $400\Omega \cdot cm$ 이하가 바람직하다. $1500^\circ C$ 의 저항값이 상기 범위이면, 유리 제조 시에, 통전 가열에 의한 용해가 가능하다. $1500^\circ C$ 의 저항값은, $300\Omega \cdot cm$ 이하가 보다 바람직하고, $250\Omega \cdot cm$ 이하가 더욱 바람직하며, $200\Omega \cdot cm$ 이하가 보다 더 바람직하다. 또한, 하한은 특별히 한정되지 않지만, $10\Omega \cdot cm$ 이상으로 된다.
- [0118] 본 실시 형태에 따른 무알칼리 유리는, 판 두께 1mm로 한 유리 기판의 헤이즈값은 1.0% 이하가 바람직하다. 이에 의해, 유리의 균일성이 높고, 예를 들어 유리 기판을 산세정했을 때에, 기판 표면에 국소적인 요철이 발생하는 것을 적절하게 방지할 수 있다. 이에 의해, 고주파 신호의 전송 손실을 저감시킬 수 있다. 본 실시 형태

에 따른 무알칼리 유리는, 판 두께 1mmt로 한 유리 기관의 헤이즈값이 0.8% 이하가 보다 바람직하고, 0.5% 이하가 보다 바람직하고, 0.4% 이하가 가장 바람직하며, 작을수록 바람직하다.

[0119] 본 실시 형태에 따른 무알칼리 유리는, 상술한 특징에 의해, 고주파 디바이스용 유리 기관이나, 패널형 안테나, 창 유리, 차량용 창 유리, 터치 패널용 커버 유리 등에 적합하다.

[0120] 도 1은, 고주파 디바이스용 회로 기관의 구성의 일례를 나타내는 단면도이다. 도 1에 도시한 회로 기관(1)은, 절연성을 갖는 유리 기관(2)과, 유리 기관(2)의 제1 주표면(2a)에 형성된 제1 배선층(3)과, 유리 기관(2)의 제2 주표면(2b)에 형성된 제2 배선층(4)을 구비하고 있다. 제1 및 제2 배선층(3, 4)은, 전송 선로의 일례로서 마이크로스트립 선로를 형성하고 있다. 제1 배선층(3)은 신호 배선을 구성하고, 제2 배선층(4)은 접지선을 구성하고 있다. 단, 제1 및 제2 배선층(3, 4)의 구조는 이것에 한정되지는 않는다. 또한 배선층은 유리 기관(2)의 한쪽의 주표면만에 형성되어도 된다.

[0121] 제1 및 제2 배선층(3, 4)은, 도체로 형성된 층이며, 그 두께는 통상 0.1 내지 50 μ m 정도이다. 제1 및 제2 배선층(3, 4)을 형성하는 도체는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 강, 금, 은, 알루미늄, 티타늄, 크롬, 몰리브덴, 텅스텐, 백금, 니켈 등의 금속, 그것들 금속을 적어도 하나 포함하는 합금이나 금속 화합물 등이 사용된다. 제1 및 제2 배선층(3, 4)의 구조는, 1층 구조에 한정되지 않고, 예를 들어 티타늄층과 구리층의 적층 구조와 같은 복수 층 구조를 가져도 된다. 제1 및 제2 배선층(3, 4)의 형성 방법은, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 도체 페이스트를 사용한 인쇄법, 침지법, 도금법, 증착법, 스퍼터 등의 각종 공지된 형성 방법을 적용할 수 있다.

[0122] 유리 기관(2)으로서, 본 실시 형태에 따른 무알칼리 유리를 포함하는 유리 기관을 사용하면, 35GHz에 있어서의 유전 정접($\tan \delta$)이 0.006 이하로 된다. 유리 기관(2)의 35GHz에 있어서의 비유전율은 10 이하가 바람직하다. 유리 기관(2)의 35GHz에 있어서의 유전 정접이 0.006 이하임으로써, 30GHz를 초과하는 고주파 영역에서의 유전 손실을 저감시킬 수 있다. 유리 기관(2)의 35GHz에 있어서의 비유전율이 10 이하임으로써, 고주파 영역에서의 유전 손실을 저감시킬 수 있다. 유리 기관(2)의 35GHz에 있어서의 유전 정접은, 0.0054 이하가 보다 바람직하고, 0.005 이하가 더욱 바람직하고, 0.0045 이하가 보다 더 바람직하고, 0.004 이하가 더 한층 바람직하며, 0.003 이하가 특히 바람직하다. 유리 기관(2)의 35GHz에 있어서의 비유전율은 7 이하가 보다 바람직하고, 6 이하가 더욱 바람직하며, 5 이하가 특히 바람직하다.

[0123] 또한, 유리 기관(2)은 주표면(2a, 2b)과 단부면을 갖는다. 유리 기관(2)의 제1 및 제2 배선층(3, 4)이 형성되는 주표면(2a, 2b)의 적어도 한쪽의 주표면은, 그 표면 조도로서 산술 평균 조도 R_a 가 1.5nm 이하가 바람직하고, 양쪽의 주표면의 산술 평균 조도 R_a 가 1.5nm 이하인 것이 보다 바람직하다. 이에 의해, 30GHz를 초과하는 고주파 영역에서 제1 및 제2 배선층(3, 4)에 표피 효과가 발생한 경우에도, 제1 및 제2 배선층(3, 4)의 표피 저항을 저감시킬 수 있고, 이에 의해 도체 손실이 저감된다. 유리 기관(2)의 주표면(2a, 2b)의 산술 평균 조도 R_a 는, 1.0nm 이하가 보다 바람직하고, 0.5nm 이하가 더욱 바람직하다. 유리 기관(2)의 주표면이란, 배선층이 형성되는 표면을 가리키는 것이다. 한쪽의 주표면에 배선층이 형성되는 경우, 한쪽의 주표면의 산술 평균 조도 R_a 의 값이 1.5nm 이하를 충족하면 된다. 또한, 본 명세서에 있어서의 표면 조도 R_a 는, JIS B0601(2001년)에 준거한 값을 의미한다.

[0124] 유리 기관(2)의 주표면(2a, 2b)의 표면 조도는, 필요에 따라서 유리 기관(2)의 표면 연마 처리 등에 의해 실현할 수 있다. 유리 기관(2)의 표면 연마 처리에는, 예를 들어 산화세륨이나 콜로이드 실리카 등을 주성분으로 하는 연마제 및 연마 패드를 사용한 연마; 연마제와 산성 또는 알칼리성의 분산매를 포함하는 연마 슬러리 및 연마 패드를 사용한 연마; 산성 또는 알칼리성의 에칭액을 사용한 연마 등을 적용할 수 있다. 이들 연마 처리는, 유리 기관(2)의 소판 표면 조도에 따라서 적용되며, 예를 들어 예비 연마와 마무리 연마를 조합해서 적용해도 된다. 또한, 유리 기관(2)의 단부면은, 프로세스 유동 중에 단부면을 기인으로 하는 유리 기관(2)의 균열, 크랙, 절결을 방지하기 위해서, 모따기하는 것이 바람직하다. 모따기의 형태는, C 모따기, R 모따기, 실 모따기 등의 어느 것이어도 된다.

[0125] 이와 같은 유리 기관(2)의 사용에 의해, 회로 기관(1)에 35GHz에 있어서의 전송 손실을 저감, 구체적으로는 1dB/cm 이하까지 저감시킬 수 있다. 따라서, 고주파 신호, 특히 30GHz를 초과하는 고주파 신호, 나아가 35GHz 이상의 고주파 신호의 질이나 강도 등의 특성이 유지되기 때문에, 그와 같은 고주파 신호를 취급하는 고주파 디바이스에 적합한 유리 기관(2) 및 회로 기관(1)을 제공할 수 있다. 즉, 그와 같은 고주파 신호를 취급하는 고주파 디바이스의 특성이나 품질을 향상시킬 수 있다. 회로 기관(1)에 35GHz에 있어서의 전송 손실은, 0.5dB/cm 이하가 보다 바람직하다.

- [0126] 본 실시 형태에 따른 무알칼리 유리를 포함하는 유리판의 형상은, 특별히 한정되지 않지만, 두께는 0.7mm 이하가 바람직하다. 유리판의 두께가 0.7mm 이하이면 고주파 디바이스용 유리 기관으로서 사용할 때에, 고주파 디바이스의 박형화나 소형화, 생산 효율의 향상 등이 더 도모된다. 또한, 자외선 투과율이 향상되고, 디바이스의 제조 공정에서 자외선 경화 재료를 사용하여 제조성이 높아진다. 유리판의 두께는 0.6mm 이하가 보다 바람직하고, 0.5mm 이하가 더욱 바람직하고, 0.4mm 이하가 보다 더 바람직하고, 0.3mm 이하가 또한 더욱 바람직하고, 0.2mm 이하가 더 한층 바람직하며, 0.1mm 이하가 특히 바람직하다. 또한, 하한은 0.01mm 정도이다.
- [0127] 유리판은, 대형 기관으로 하는 경우에는, 적어도 한 변이 900mm 이상이 바람직하고, 1000mm 이상이 보다 바람직하다. 상한은 특별히 한정되지 않지만, 통상 1변의 크기는 4000mm 이하이다. 또한 유리판은, 직사각 형상이 바람직하다.
- [0128] 다음으로, 무알칼리 유리를 포함하는 유리판의 제조 방법에 대하여 설명한다. 유리판을 제조하는 경우, 유리 원료를 가열해서 용융 유리를 얻는 용해 공정, 용융 유리로부터 기포를 제외한 청징 공정, 용융 유리를 판 형상으로 하여 유리 리본을 얻는 성형 공정 및 유리 리본을 실온 상태까지 서랭하는 서랭 공정을 거친다. 또는, 용융 유리를 블록 형상으로 성형하고, 서랭한 후, 절단, 연마를 거쳐서 유리판을 제조하는 방법이어도 된다.
- [0129] 용해 공정은, 목표로 하는 유리의 조성이 되도록 원료를 조제하고, 원료를 용해로에 연속적으로 투입하고, 바람직하게는 1450℃ 내지 1750℃ 정도로 가열하여 용융 유리를 얻는다. 본 실시 형태에 따른 무알칼리 유리는, 유리 원료를 용융하는 온도역, 예를 들어 1500℃ 부근의 저항값이 낮기 때문에, 용해로로서 전기 용해로를 사용하여, 통전 가열에 의해 유리를 용해하는 것이 바람직하다. 단, 통전 가열과 버너에 의한 가열을 병용해도 된다.
- [0130] 원료에는 산화물, 탄산염, 질산염, 수산화물, 염화물 등의 할로겐화물 등도 사용할 수 있다. 용해나 청징 공정에서 용융 유리가 백금과 접촉하는 공정이 있는 경우, 미소한 백금 입자가 용융 유리 중에 용출되고, 얻어지는 유리판 중에 이물로서 혼입되는 경우가 있지만, 질산염 원료의 사용은 백금 이물의 생성을 방지하는 효과가 있다.
- [0131] 질산염으로서는, 질산스트론튬, 질산바륨, 질산마그네슘, 질산칼슘 등을 사용할 수 있다. 질산스트론튬의 사용이 보다 바람직하다. 원료 입도도 용융 잔여물이 발생하지 않을 정도로 수백 μ m의 큰 입경의 원료로부터, 원료 반송 시의 비산이 발생하지 않는, 2차 입자로서 응집하지 않을 정도의 수 μ m 정도의 작은 입경의 원료까지, 적절히 사용할 수 있다. 조립체의 사용도 가능하다. 원료의 비산을 방지하기 위해서 원료 함유량도 적절히 조정 가능하다. β -OH β , Fe의 산화 환원도 (레독스[Fe²⁺]/(Fe²⁺+Fe³⁺)))의 용해 조건도 적절히 조정 가능하다.
- [0132] 다음의 청징 공정은, 상기 용해 공정에서 얻어진 용융 유리로부터 기포를 제외한 공정이다. 청징 공정으로서는, 감압에 의한 탈포법을 적용해도 되고, 원료의 용해 온도보다 고온으로 함으로써 탈포해도 된다. 또한, 청징제로서 SO₃이나 SnO₂를 사용할 수 있다. SO₃원으로서, Al, Na, K, Mg, Ca, Sr 및 Ba로부터 선택되는 적어도 하나의 원소 황산염이 바람직하고, 알칼리 토류 금속의 황산염이 보다 바람직하며, 그 중에서도, CaSO₄·2H₂O, SrSO₄ 및 BaSO₄가, 기포를 크게 하는 작용이 현저해서, 특히 바람직하다.
- [0133] 감압에 의한 탈포법에 있어서의 청징제로서는, Cl 또는 F 등의 할로겐의 사용이 바람직하다. Cl원으로서, Al, Mg, Ca, Sr 및 Ba로부터 선택되는 적어도 하나의 원소 염화물이 바람직하고, 알칼리 토류 금속의 염화물이 보다 바람직하며, 그 중에서도, SrCl₂·6H₂O 및 BaCl₂·2H₂O가, 기포를 크게 하는 작용이 현저하며, 또한 조해성이 작기 때문에, 특히 바람직하다. F원으로서, Al, Na, K, Mg, Ca, Sr 및 Ba로부터 선택된 적어도 하나의 원소 불화물이 바람직하고, 알칼리 토류 금속의 불화물이 보다 바람직하며, 그 중에서도, CaF₂가 유리 원료의 용해성을 크게 하는 작용이 현저한 점에서 더욱 바람직하다.
- [0134] SnO₂로 대표되는 주석 화합물은, 유리 용액 중에서 O₂ 가스를 발생한다. 유리 용액 중에서는, 1450℃ 이상의 온도에서 SnO₂로부터 SnO로 환원되고, O₂ 가스를 발생시켜, 기포를 크게 성장시키는 작용을 갖는다. 유리판의 제조 시에 있어서는, 유리 원료를 1450 내지 1750℃ 정도로 가열하여 용융하기 때문에, 유리 용액 중의 기포가 보다 효과적으로 커진다. SnO₂를 청징제로서 사용하는 경우, 원료 중에, 주석 화합물을, 모조성의 총량 100%에 대하여 SnO₂ 환산으로, 0.01% 이상 포함하도록 조제하는 것이 바람직하다. SnO₂ 함유량이 0.01% 이상이면, 유리 원료의 용해 시에 있어서의 청징 작용이 얻어지기 때문에 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.05% 이상, 더욱 바람직하게는 0.10% 이상이다. SnO₂ 함유량이 0.3% 이하이면 유리의 착색이나 실투의 발생이 억제되기 때문

에 바람직하다. 유리 중의 주석 화합물의 함유량은, 유리 조성의 총량 100%에 대하여 SnO_2 환산으로, 0.25% 이하가 보다 바람직하고, 0.2% 이하가 더욱 바람직하며, 0.15% 이하가 특히 바람직하다.

[0135] 다음의 성형 공정은, 상기 청정 공정에서 기포를 제외한 용융 유리를 판 형상으로 하여 유리 리본을 얻는 공정이다. 성형 공정으로서는, 용융 유리를 주석 등의 용융 금속 위에 흘려서 판 형상으로 하여 유리 리본을 얻는 플로트법, 용융 유리를 홈통 형상의 부재로부터 아래쪽으로 유하시키는 오버플로 다운드로우법(푸전법), 슬릿으로부터 유하시키는 슬릿 다운드로우법 등, 공지된 유리를 판 형상으로 성형하는 방법을 적용할 수 있다. 그 중에서도, 무연마 및 경연마의 관점에서 플로트법 또는 푸전법이 바람직하다.

[0136] 다음으로, 서랭 공정은, 상기 성형 공정에서 얻어진 유리 리본을 실온 상태까지 제어된 냉각 조건에서 냉각시키는 공정이다. 서랭 공정으로서는, 유리 리본이 되도록 냉각하고, 실온 상태까지 소정의 조건에서 더 서랭한다. 서랭한 유리 리본을 절단 후, 유리판을 얻는다.

[0137] 서랭 공정에서의 냉각 속도 R이 너무 크면 냉각 후의 유리에 변형이 남기 쉬워진다. 또한, 가상 온도를 반영하는 파라미터인 등가 냉각 속도가 너무 높아지고, 그 결과, 유리의 슈팅크를 저감시킬 수 없다. 그 때문에, 등가 냉각 속도가 $800^\circ\text{C}/\text{분}$ 이하로 되도록 R을 설정하는 것이 바람직하다. 등가 냉각 속도는 $400^\circ\text{C}/\text{분}$ 이하가 보다 바람직하고, $100^\circ\text{C}/\text{분}$ 이하가 더욱 바람직하며, $50^\circ\text{C}/\text{분}$ 이하가 특히 바람직하다. 한편, 냉각 속도가 너무 작으면, 공정의 소요 시간이 너무 길어져서, 생산성이 낮아진다. 그 때문에, $0.1^\circ\text{C}/\text{분}$ 이상이 되도록 설정하는 것이 바람직하고, $0.5^\circ\text{C}/\text{분}$ 이상이 보다 바람직하며, $1^\circ\text{C}/\text{분}$ 이상이 더욱 바람직하다.

[0138] 여기서, 등가 냉각 속도의 정의 그리고 평가 방법은 이하와 같다. 대상으로 하는 조성의 유리를 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 0.3$ 내지 2.0mm 의 직육면체로 가공하여 유리 시료로 한다. 유리 시료에 대하여, 적외선 가열식 전기로를 사용하고, 변형점 $+1700^\circ\text{C}$ 에서 5분간 유지하고, 그 후, 유리 시료를 실온(25°C)까지 냉각시킨다. 이때, 냉각 속도를 $10^\circ\text{C}/\text{분}$ 내지 $1000^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 범위에서 조건을 바꾼 복수의 유리 샘플을 제작한다.

[0139] 정밀 굴절률 측정 장치(예를 들어 시마즈 디바이스사제 KPR2000)를 사용하여, 복수의 유리 샘플의 d선(파장 587.6nm)의 굴절률 n_d 를 측정한다. 측정에는, V 블록법이나 최소 편각법을 이용해도 된다. 얻어진 n_d 를 상기 냉각 속도의 대수에 대하여 플롯함으로써, 상기 냉각 속도에 대한 n_d 의 검량선을 얻는다.

[0140] 다음으로, 실제로 용해, 성형, 냉각 등의 공정을 거쳐서 제조된 동일한 조성의 유리 n_d 를, 상기 측정 방법에 의해 측정한다. 얻어진 n_d 에 대응하는 대응 냉각 속도(본 실시 형태에 있어서 등가 냉각 속도라고 함)를, 상기 검량선으로 구한다.

[0141] 본 발명은 상기 실시 형태에 한정되지는 않는다. 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 범위에서의 변형이나 개량 등은 허용된다. 예를 들어, 본 실시 형태에 따른 유리판을 제조하는 경우, 용융 유리를 직접 판 형상으로 성형하는 프레스 성형법으로 유리를 판 형상으로 해도 된다.

[0142] 또한, 본 실시 형태에 따른 유리판을 제조하는 경우, 내화물체의 용해조를 사용하는 제조 방법에 더하여, 백금 또는 백금을 주성분으로 하는 합금체의 도가니(이하, 백금 도가니라고 칭함)를 용해조 또는 청정조에 사용해도 된다. 백금 도가니를 사용한 경우, 용해 공정은, 얻어지는 유리판의 조성이 되도록 원료를 조제하고, 원료를 넣은 백금 도가니를 전기로로 가열하고, 바람직하게는 1450°C 내지 1700°C 정도로 가열한다. 백금 교반기를 삽입하여 1시간 내지 3시간 교반해서 용융 유리를 얻는다.

[0143] 백금 도가니를 사용한 유리판의 제조 공정에 있어서의 성형 공정에서는, 용융 유리를 예를 들어 카본판 위나 형 프레임 중으로 흘려내리고, 판 형상 또는 블록 형상으로 한다. 서랭 공정은, 전형적으로는 $T_g+50^\circ\text{C}$ 정도의 온도로 유지한 후, 변형점 부근까지 1 내지 $10^\circ\text{C}/\text{분}$ 정도로 냉각하고, 그 후에는 실온 상태까지, 변형이 남지 않을 정도의 냉각 속도로 냉각시킨다. 소정의 형상에 대한 절단 및 연마의 후, 유리판을 얻는다. 또한, 절단하여 얻어진 유리판을, 예를 들어 $T_g+50^\circ\text{C}$ 정도가 되도록 가열한 후, 실온 상태까지 소정의 냉각 속도로 서랭해도 된다. 이와 같이 함으로써, 유리의 등가 냉각 온도를 조절할 수 있다.

[0144] 본 실시 형태에 따른 무알칼리 유리를 유리 기판(2)으로서 사용한 회로 기판(1)은, 고주파 신호, 특히 30GHz 를 초과하는 고주파 신호, 나아가 35GHz 이상의 고주파 신호를 취급하는 고주파 디바이스에 적합하며, 그와 같은 고주파 신호의 전송 손실을 저감하여 고주파 신호의 질이나 강도 등의 특성을 향상시킬 수 있다. 본 실시 형태에 따른 무알칼리 유리를 유리 기판(2)으로서 사용한 회로 기판(1)은, 예를 들어 휴대 전화기, 스마트폰, 휴대 정보 단말기, Wi-Fi 기기와 같은 통신 기기에 사용되는 반도체 디바이스와 같은 고주파 디바이스(전자 디바이스),

탄성 표면파(SAW) 디바이스, 레이더 송수신기와 같은 레이더 부품, 액정 안테나나 패널형 안테나와 같은 안테나 부품 등에 적합하다.

[0145] 즉, 본 발명은, 본 실시 형태에 따른 무알칼리 유리를 포함하는 고주파 디바이스용 유리 기판 외에, 본 실시 형태에 따른 무알칼리 유리를 포함하는 패널형 안테나에 관한 것이기도 하다.

[0146] 또한, 본 발명은, 본 실시 형태에 따른 무알칼리 유리를, 고주파 신호의 전송 손실을 저감시킬 목적으로 다른 제품에도 적합하게 적용할 수 있다. 즉, 본 발명은, 이러한 무알칼리 유리를 포함하는 창 유리, 차량용 창 유리, 터치 패널용 커버 유리에 관한 것이기도 하다.

[0147] 무알칼리 유리를 포함하는 유리판은, 고주파의 주파수 대역 전파를 안정적으로 송수신할 수 있고, 손상·파괴도 하기 어렵기 때문에, 창 유리나 차량용 창 유리, 터치 패널용 커버 유리에도 적합하다. 차량용 창 유리로서는, 예를 들어 자동 운전의 차량용 창 유리가 보다 바람직하다.

[0148] 실시예

[0149] 이하, 실시예를 들어 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 예에 한정되는 것은 아니다. 또한, 예 1 내지 43 및 예 49 내지 61이 실시예이며, 예 44 내지 48이 비교예이다.

[0150] [예 1 내지 61]

[0151] 표 1 내지 5, 표 11 및 표 12에 나타낸 조성(산화물 기준의 몰% 표시)을 갖고, 두께가 1.0mm, 형상이 50×50mm, 주표면의 산술 평균 조도 Ra가 1.0nm인 유리판을 준비하였다. 유리판은, 백금 도가니를 사용한 용융 법으로 제작하였다. 표 1 내지 5, 표 11 및 표 12에 나타낸 조성을 갖는 유리가 얻어지도록 규사 등의 원료를 혼합하고, 1kg의 배치를 조합하였다. 원료를 백금 도가니에 넣고, 전기로 중에서 1650℃의 온도에서 3시간 가열하여 용융하고, 용융 유리로 하였다. 용융에 있어서는, 백금 도가니에 백금 교반기를 삽입하여 1시간 교반하고, 유리의 균질화를 행하였다. 용융 유리를 카본판 위에 흘러내리고, 판 형상으로 성형한 후, 판 형상의 유리를 Tg+50℃ 정도의 온도의 전기로에 넣고, 1시간 유지하였다. 냉각 속도 1℃/분에서 Tg-100℃까지 전기로를 강운시키고, 그 후 유리가 실온이 될 때까지 방랭하였다. 그 후, 절단, 연마 가공에 의해 유리를 판 형상으로 성형하고, 유리판을 얻었다.

[0152] 예 1 내지 48의 유리판에 대하여, 50 내지 350℃에 있어서의 평균 열팽창 계수, 밀도, 유리 전이 온도, 영률, 비탄성률, T₂, T₄, β-OH값, 10GHz 혹은 35GHz에 있어서의 비유전율, 10GHz 혹은 35GHz에 있어서의 유전 정접, 표면 실투 온도, 내산성, 헤이즈값, 1500℃의 저항률을 표 6 내지 12에 나타낸다. 또한, 헤이즈값은, 유리의 분상의 지표이다. 또한, 표 중의 공란은, 미측정임을 의미한다.

[0153] 이하에 각 물성의 측정 방법을 나타낸다.

[0154] (밀도)

[0155] 기포를 포함하지 않는 약 20g의 유리 덩어리의 밀도를 아르키메데스법에 의해 측정하였다.

[0156] (평균 열팽창 계수)

[0157] JIS R3102(1995년)에 규정되어 있는 방법에 따라서, 시차열 팽창계를 사용하여 측정하였다. 측정 온도 범위는 50 내지 350℃에서, 단위를 ppm/℃, 또는 ×10⁻⁷/℃로 하여 나타내었다.

[0158] (유리 전이 온도)

[0159] JIS R3103-3(2001년)에 규정되어 있는 방법에 따라서, 열팽창법에 의해 측정하였다.

[0160] (영률)

[0161] JIS Z2280(1993년)에 규정되어 있는 방법에 따라서, 두께 0.5 내지 10mm의 유리에 대하여, 초음파 펄스법에 의해 측정하였다. 단위를 GPa로 하여 나타내었다.

[0162] (비탄성률)

[0163] 상기 기재 방법으로 측정한 영률을, 동일하게 상기 방법으로 측정한 밀도로 나눔으로써 비탄성률(GPa·cm³/g)을 산출하였다.

- [0164] (T2)
- [0165] ASTM C 965-96에 규정되어 있는 방법에 따라서, 회전 점도계를 사용하여 점도를 측정하고, $10^2 \text{ d} \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$ 가 될 때의 온도 $T_2(^{\circ}\text{C})$ 를 측정하였다.
- [0166] (T4)
- [0167] ASTM C 965-96에 규정되어 있는 방법에 따라서, 회전 점도계를 사용하여 점도를 측정하고, $10^4 \text{ d} \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$ 가 될 때의 온도 $T_4(^{\circ}\text{C})$ 를 측정하였다.
- [0168] (비유전율, 유전 정접)
- [0169] JIS R1641(2007년)에 규정되어 있는 방법에 따라서, 공동 공진기 및 벡터 네트워크 애널라이저를 사용하여 측정하였다. 측정 주파수는 공동 공진기의 공기 공진 주파수인 10GHz 혹은 35GHz이다.
- [0170] (표면 실투 온도)
- [0171] 유리를 분쇄하고, 시험 용체를 사용하여 입경이 2 내지 4mm의 범위가 되도록 분급하였다. 얻어진 글래스 컬릿을 이소프로필알코올 중에서 초음파 세정을 5분간 행하고, 이온 교환 수로 세정한 후, 건조시키고, 백금제의 접시에 넣어, 일정 온도로 제어된 전기로 중에서 17시간의 열처리를 행하였다. 열처리의 온도는 10°C 간격으로 설정하였다.
- [0172] 열처리 후, 백금 접시로부터 유리를 분리하고, 광학 현미경을 사용하여, 유리의 표면에 결정이 석출되는 최고 온도와 결정이 석출되지 않는 최저 온도를 관찰하였다.
- [0173] 유리의 표면에 결정이 석출되는 최고 온도와 결정이 석출되지 않는 최저 온도는, 각각 1회 측정하였다(결정 석출의 판단이 어려운 경우, 2회 측정하기도 함).
- [0174] 유리 표면에 결정이 석출되는 최고 온도와 결정이 석출되지 않는 최저 온도의 측정값을 사용하여 평균값을 구하고, 표면 실투 온도로 하였다.
- [0175] (내산성)
- [0176] 산 수용액(6질량% HNO_3 +5질량% H_2SO_4 , 45°C)에 유리 시료를 170초 침지하고, 단위 표면적당 유리 성분의 용출량(mg/cm^2)을 평가하였다. 유리 성분의 용출량이 $0.02\text{mg}/\text{cm}^2$ 이하이면 내산성이 양호하다.
- [0177] (β -OH값)
- [0178] 유리 시료에 대하여 파장 2.75 내지 $2.95\mu\text{m}$ 의 광에 대한 흡광도를 측정하고, 흡광도의 최댓값 β_{max} 를 해당 시료의 두께(mm)로 나눔으로써 β -OH값을 구하였다.
- [0179] (1500°C 의 저항률)
- [0180] 용융 유리의 1350 내지 1700°C 의 온도 영역에 있어서의 저항률을 측정하였다. 용융 유리는, 각 성분의 소정의 조성이 되도록 조합하고, 백금 도가니를 사용하여 1650°C 의 온도에서 용해하여 얻었다. 유리의 용해에서는, 백금 교반기를 사용하여 교반하고, 유리를 균질하게 하였다. 이어서, 용융 유리를 1500°C 의 온도로 유지한 상태에서 저항률을, 하기 문헌에 기재된 방법으로 측정하였다.
- [0181] 「이온성 용체의 도전율 측정법, 오타 요시오, 미야나가 히카루, 모리나가 겐지, 야나가세 츠토무, 일본금속 학회지 제45권 제10호(1981) 1036 내지 1043」
- [0182] (헤이즈값)
- [0183] 헤이즈미터(메이커: 스가 시젠키 가부시키키가이샤, 형식: HZ-V3 Hazemeter)를 사용하여 유리의 헤이즈값을 측정하였다. 헤이즈값의 측정은, 판 두께가 1mm이고, 양면을 경면 연마한 유리판으로 행한다. 헤이즈값이 35% 이하인 것을 양품으로 하였다.

표 1

mol%	예 1	예 2	예 3	예 4	예 5	예 6	예 7	예 8	예 9	예 10
SiO ₂	64.0	63.5	63.9	61.0	61.9	63.3	63.0	63.5	63.3	63.5
Al ₂ O ₃	9.0	9.5	9.0	9.0	8.0	8.5	9.5	9.5	9.5	9.5
B ₂ O ₃	18.5	18.5	19.0	21.9	19.0	19.5	18.5	18.5	17.5	18.5
MgO	4.0	2.5	2.5	4.0	4.0	2.5	3.5	3.0	3.0	3.0
CaO	3.5	3.5	3.5	3.0	2.0	3.5	3.5	3.5	3.5	4.0
SrO	0.8	2.3	1.8	0.8	1.0	2.3	1.8	1.8	2.8	3.3
BaO	0.2	0.2	0.2	0.2	4.0	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
ZnO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Na ₂ O	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.2	0.0
K ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
Fe ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
합계	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
MgO+CaO+SrO+BaO	8.5	8.5	8.0	8.0	11.0	8.5	9.0	8.5	9.5	10.5
R ₂ O	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0	0.2	0.0	0.0	0.2	0.0
Al ₂ O ₃ /B ₂ O ₃	0.49	0.51	0.47	0.43	0.42	0.44	0.51	0.51	0.54	0.58
Al ₂ O ₃ -(MgO+CaO+SrO+BaO)	0.50	1.00	1.00	1.00	-3.00	0.00	0.50	1.00	0.00	-1.00
SrO/(MgO+CaO+SrO+BaO)	0.09	0.27	0.23	0.10	0.09	0.27	0.20	0.21	0.29	0.31

[0184]

표 2

mol%	예 11	예 12	예 13	예 14	예 15	예 16	예 17	예 18	예 19	예 20
SiO ₂	63.5	64.0	64.5	62.0	62.0	62.5	62.5	62.0	62.0	63.5
Al ₂ O ₃	9.5	10.0	9.5	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	8.5
B ₂ O ₃	15.5	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0	20.0
MgO	3.5	1.0	1.0	3.0	3.0	3.0	3.0	4.0	5.0	6.0
CaO	4.5	6.0	6.0	5.6	5.9	5.4	6.1	4.9	3.9	1.0
SrO	3.3	2.0	2.0	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.8
BaO	0.2	0.0	0.0	1.2	0.9	0.9	0.2	0.9	0.9	0.2
ZnO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Na ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
K ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Fe ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
합계	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
MgO+CaO+SrO+BaO	11.5	9.0	9.0	10.0	10.0	9.5	9.5	10.0	10.0	8.0
R ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Al ₂ O ₃ /B ₂ O ₃	0.61	0.59	0.56	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.43
Al ₂ O ₃ -(MgO+CaO+SrO+BaO)	-2.00	1.00	0.50	1.00	1.00	1.50	1.50	1.00	1.00	0.50
SrO/(MgO+CaO+SrO+BaO)	0.29	0.22	0.22	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.10

[0185]

표 3

mol%	예 21	예 22	예 23	예 24	예 25	예 26	예 27	예 28	예 29	예 30
SiO ₂	64.0	63.0	63.2	63.4	63.6	62.9	62.4	63.0	62.5	61.9
Al ₂ O ₃	9.5	10.0	8.5	8.3	8.1	8.3	8.3	8.5	8.5	8.5
B ₂ O ₃	17.0	17.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	21.1
MgO	8.0	8.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	0.2
CaO	0.5	1.0	0.3	0.3	0.3	0.8	1.3	0.2	0.2	0.2
SrO	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.2	0.2	7.0
BaO	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	1.1	1.6	1.1
ZnO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Na ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
K ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Fe ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
합계	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
MgO+CaO+SrO+BaO	9.5	10.0	8.3	8.3	8.3	8.8	9.3	8.5	9.0	8.5
R ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Al ₂ O ₃ /B ₂ O ₃	0.56	0.59	0.43	0.42	0.41	0.42	0.42	0.43	0.43	0.40
Al ₂ O ₃ -(MgO+CaO+SrO+BaO)	0.00	0.00	0.20	0.00	-0.20	-0.50	-1.00	0.00	-0.50	0.00
SrO/(MgO+CaO+SrO+BaO)	0.06	0.08	0.10	0.10	0.10	0.09	0.09	0.02	0.02	0.82

[0186]

표 4

mol%	예 31	예 32	예 33	예 34	예 35	예 36	예 37	예 38	예 39	예 40
SiO ₂	62.9	63.0	61.9	61.9	62.4	62.4	62.6	61.9	62.3	61.9
Al ₂ O ₃	10.0	10.0	9.0	8.5	8.9	11.0	8.5	9.4	9.0	9.0
B ₂ O ₃	17.0	17.0	21.1	22.0	21.1	17.0	21.1	21.1	21.1	21.1
MgO	3.4	6.0	0.6	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
CaO	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
SrO	6.2	0.2	7.0	7.0	7.0	8.0	7.0	7.0	7.0	7.0
BaO	0.2	3.6	0.2	0.2	0.2	1.2	0.2	0.2	0.2	0.6
ZnO	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Na ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
K ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Fe ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
합계	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
MgO+CaO+SrO+BaO	10.0	10.0	8.0	7.8	7.8	9.6	7.6	7.6	7.6	8.0
R ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Al ₂ O ₃ /B ₂ O ₃	0.59	0.59	0.43	0.39	0.42	0.65	0.40	0.45	0.43	0.43
Al ₂ O ₃ -(MgO+CaO+SrO+BaO)	0.00	0.00	1.00	0.90	1.30	1.40	0.90	1.80	1.40	1.00
SrO/(MgO+CaO+SrO+BaO)	0.62	0.02	0.88	0.92	0.92	0.83	0.92	0.92	0.92	0.98

[0187]

표 5

mol%	예 41	예 42	예 43	예 44	예 45	예 46	예 47	예 48
SiO ₂	62.4	62.0	63.0	66.1	62.0	61.2	60.0	68.0
Al ₂ O ₃	8.5	8.0	11.0	11.3	8.0	8.0	5.0	6.6
B ₂ O ₃	21.1	19.0	17.0	7.8	23.0	23.0	28.0	19.5
MgO	0.2	4.0	3.0	5.1	4.0	4.0	2.0	0.5
CaO	0.2	2.0	5.6	4.5	2.0	2.0	3.0	4.9
SrO	7.0	1.0	0.2	5.2	0.8	0.8	2.0	0.5
BaO	0.6	4.0	0.2	0.0	0.2	0.2	0.0	0.0
ZnO	0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Na ₂ O	0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.8	0.0	0.0
K ₂ O	0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Fe ₂ O ₃	0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
합계	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
MgO+CaO+SrO+BaO	8.0	11.0	9.0	14.8	7.0	7.0	7.0	5.9
R ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.8	0.0	0.0
Al ₂ O ₃ /B ₂ O ₃	0.40	0.42	0.65	1.45	0.35	0.35	0.18	0.34
Al ₂ O ₃ -(MgO+CaO+SrO+BaO)	0.50	-3.00	2.00	-3.58	1.00	1.00	-2.00	0.3
SrO/(MgO+CaO+SrO+BaO)	0.88	0.09	0.02	0.35	0.11	0.11	0.29	0.7

[0188]

표 6

	예 1	예 2	예 3	예 4	예 5	예 6	예 7	예 8	예 9	예 10
평균 열팽창 계수 [ppm/°C]	3.2	3.3	3.2	3.3	3.7	3.5	3.3	3.3	3.4	3.6
평균 열팽창 계수 [$\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$]	32.0	33.0	32.3	32.9	37.4	34.8	33.1	33.1	33.8	35.8
밀도 [g/cm ³]	2.30	2.33	2.31	2.28	2.43	2.32	2.32	2.32	2.35	2.38
유리 전이 온도 [°C]	654	654	647	643	636	641	664	655	656	660
영률 [GPa]	64	64	62	61	63	62	64	65	66	67
비탄성률 [GPa·cm ³ /g]	28	27	27	27	26	27	28	28	28	28
T ₂ (Tlog η=2) (°C)		1643	1660				1633	1641		
T ₄ (Tlog η=4) (°C)		1245	1265				1249	1254		
비유전율@10GHz	4.6	4.7	4.7	4.5	4.9	4.7	4.7	4.7	4.8	4.9
비유전율@35GHz	4.6	4.7	4.7	4.6	4.9	4.7	4.8	4.8	4.8	4.9
유전 정접@10GHz	0.0024	0.0026	0.0023	0.0021	0.0029	0.0023	0.0026	0.0025	0.0028	0.0030
유전 정접@35GHz	0.0034	0.0036	0.0032	0.0030	0.0041	0.0033	0.0036	0.0035	0.0039	0.0042
표면 실투 온도 [°C]	1280	1240	1280	1280	1280		1220	1240		1260
내산성 [mg/cm ²] (HNO ₃ +H ₂ SO ₄ 45°C)	0.008	0.007	0.006	0.014	0.021	0.018	0.007	0.007	0.008	0.003
1500°C 외 저항률 [Ω·cm]		299								
헤이즈값 (1.0mmt)	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
β-OH값	0.23	0.45				0.34			0.55	

[0189]

표 7

	예 11	예 12	예 13	예 14	예 15	예 16	예 17	예 18	예 19	예 20
평균 열팽창 계수 [ppm/°C]	3.6	3.4	3.4	3.4	3.4	3.3	3.4	3.3		3.1
평균 열팽창 계수 [$\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$]	35.6	34.0	34.2	33.9	34.0	33.3	33.5	33.3		31.1
밀도 [g/cm^3]	2.39	2.34	2.34	2.36	2.35	2.35	2.33	2.35	2.35	2.27
유리 전이 온도 [°C]	660	657	657	662	667	666	665	669		655
영률 [GPa]	69	66	65	68	69	67	68	68	68	63
비탄성률 [$\text{GPa}\cdot\text{cm}^3/\text{g}$]	29	28	28	29	29	29	29	29	29	28
T_g (Tlog $\eta=2$) (°C)				1598						1653
T_g (Tlog $\eta=4$) (°C)				1231						1248
비유전율@10GHz	5.0	4.8	4.8	4.9	4.8	4.8	4.8	4.9	4.8	4.5
비유전율@35GHz	5.0	4.8	4.8	4.9	4.8	4.8	4.7	4.9	4.9	4.4
유전 정접@10GHz	0.0031	0.0025	0.0028	0.0030	0.0031	0.0029	0.0028	0.0030	0.0030	0.0021
유전 정접@35GHz	0.0044	0.0036	0.0039	0.0042	0.0042	0.0041	0.0041	0.0042	0.0042	0.0030
표면 실루 온도 [°C]				1240	1240	1280	1280			<1260
내산성 [mg/cm^2] ($\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{SO}_4$ 45°C)	0.011	0.001	0.002	0.000	0.022	0.002	0.016	0.000	0.019	0.021
1500°C의 저항률 [$\Omega\cdot\text{cm}$]										320
헤이즈값 (1.0mmt) β -OH 값	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5

[0190]

표 8

	예 21	예 22	예 23	예 24	예 25	예 26	예 27	예 28	예 29	예 30
평균 열팽창 계수 [ppm/°C]			3.1	3.1	2.9					3.6
평균 열팽창 계수 [$\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$]			31.0	31.2	28.0					36.2
밀도 [g/cm^3]	2.31	2.32	2.28	2.27	2.27	2.28	2.28	2.30	2.31	2.41
유리 전이 온도 [°C]			652	654	649					
영률 [GPa]	67	68	62	63	62	63	63	63	62	59
비탄성률 [$\text{GPa}\cdot\text{cm}^3/\text{g}$]	29	29	27	28	27	27	27	27	27	25
T_g (Tlog $\eta=2$) (°C)								1641		1656
T_g (Tlog $\eta=4$) (°C)								1245		1243
비유전율@10GHz	4.6	4.6	4.5	4.4	4.4	4.5	4.5	4.5	4.6	4.8
비유전율@35GHz	4.6	4.6	4.4	4.4	4.4	4.5	4.5	4.5	4.6	4.9
유전 정접@10GHz	0.0025	0.0026	0.0021	0.0021	0.0020	0.0022	0.0022	0.0021	0.0023	0.0025
유전 정접@35GHz	0.0035	0.0037	0.0029	0.0029	0.0028	0.0031	0.0031	0.0030	0.0032	0.0035
표면 실루 온도 [°C]			1250					1280		<1080
내산성 [mg/cm^2] ($\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{SO}_4$ 45°C)	0.016	0.016	0.015	0.015	0.014	0.018	0.020	0.014	0.017	0.013
1500°C의 저항률 [$\Omega\cdot\text{cm}$]										399
헤이즈값 (1.0mmt) β -OH 값	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5

[0191]

표 9

	예 31	예 32	예 33	예 34	예 35	예 36	예 37	예 38	예 39	예 40
평균 열팽창 계수 [ppm/°C]			3.6	3.57	3.57	3.57	3.51	3.52	3.4	3.6
평균 열팽창 계수 [$\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$]			36.2	35.7	35.7	35.7	35.1	35.2	34.0	36.3
밀도 [g/cm^3]	2.41	2.41	2.39	2.36	2.37	2.45	2.38	2.39	2.37	2.39
유리 전이 온도 [°C]			633	625	634	664	631	624	625	622
영률 [GPa]	66	67	61	59	60	65	60	61	59	59
비탄성률 [$\text{GPa}\cdot\text{cm}^3/\text{g}$]	27	28	25	25	25	27	25	25	25	25
T_g (Tlog $\eta=2$) (°C)	1643		1640			1664	1662			
T_g (Tlog $\eta=4$) (°C)	1251		1229			1259	1243			
비유전율@10GHz	4.9	4.9	4.8	4.8	4.8	5.1	4.8	4.7	4.7	4.8
비유전율@35GHz	5.0	4.9	4.8	4.8	4.8	5.1	4.8	4.8	4.8	4.9
유전 정접@10GHz	0.0032	0.0031	0.0025	0.0027	0.0028	0.0035	0.0025	0.0023	0.0025	0.0025
유전 정접@35GHz	0.0044	0.0043	0.0035	0.0038	0.0039	0.0048	0.0039	0.0040	0.0039	0.0041
표면 실루 온도 [°C]	1240	1260	1150	<1250	<1250	<1250	1280	1280	<1250	<1250
내산성 [mg/cm^2] ($\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{SO}_4$ 45°C)	0.005	0.012	0.009	0.015	0.015	0.010	0.011	0.016	0.013	0.012
1500°C의 저항률 [$\Omega\cdot\text{cm}$]	399									
헤이즈값 (1.0mmt) β -OH 값	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5

[0192]

표 10

	예 41	예 42	예 43	예 44	예 45	예 46	예 47	예 48
평균 열팽창 계수[ppm/°C]	3.6	3.7	3.2	3.8	3.2	3.2	3.2	3.3
평균 열팽창 계수[$\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$]	35.7	37.4	32.3	38.4	32.0	32.0	32.0	33.0
밀도[g/cm ³]	2.39	2.43	2.33	2.50	2.26	2.26	2.23	2.24
유리 전이 온도[°C]	621	636	673	710	633	633		607
영률[GPa]	59	63	69	76	59	59	53	58
비탄성률[GPa·cm ³ /g]	25	26		30	26	26	24	26
T ₂ (Tlog η = 2) (°C)				1645	1626	1626	1642	1743
T ₄ (Tlog η = 4) (°C)				1275	1231	1231	1208	1296
비유전율@10GHz	4.8	4.9	4.8	5.4	4.4	4.4	4.3	4.3
비유전율@35GHz	4.8			5.3	4.3	4.4	4.3	4.3
유전 정접@10GHz	0.0024	0.0029	0.0028	0.0056	0.0018	0.0036	0.0016	0.0016
유전 정접@35GHz	0.0040			0.0070	0.0026	0.0055	0.0024	0.0026
표면 실투 온도[°C]	<1250	1280	>1300	1266	1220			1150
내산성[mg/cm ²] (HNO ₃ +H ₂ SO ₄ 45°C)	0.010	0.024	0.002	0.000	0.027	0.027	0.086	0.026
1500°C의 저항률[$\Omega\cdot\text{cm}$]				210	349	106		612
헤이즈값(1.0mmt)	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	0.6	0.6	1.1	<0.5
β -OH 값		0.035			0.43	0.45		

[0193]

표 11

mol%	예 49	예 50	예 51	예 52
SiO ₂	61.3	61.9	61.9	61.9
Al ₂ O ₃	8.5	8.5	8.5	8.5
B ₂ O ₃	21.1	21.1	21.1	21.1
MgO	0.2	0.2	0.2	0.2
CaO	0.2	0.2	0.2	0.2
SrO	7.0	7.0	7.0	7.0
BaO	1.1	1.1	1.1	1.1
ZnO	0.0	0.0	0.0	0.0
Na ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0
K ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0
Fe ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0
Cl	0.61	0.00	0.00	0.01
합계	100.0	100.0	100.0	100.0
MgO+CaO+SrO+BaO	8.5	8.5	8.5	8.5
R ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0
Al ₂ O ₃ /B ₂ O ₃	0.40	0.40	0.40	0.40
Al ₂ O ₃ -(MgO+CaO+SrO+BaO)	0.00	0.00	0.00	0.00
SrO/(MgO+CaO+SrO+BaO)	0.82	0.82	0.82	0.82
β -OH 값	0.16	0.45	0.57	0.695
비유전율@10GHz	4.8	4.8	4.8	4.8
유전 정접@10GHz	0.0028	0.0026	0.0025	0.0024

[0194]

표 12

mol%	예 53	예 54	예 55	예 56	예 57	예 58	예 59	예 60	예 61
SiO ₂	61.9	61.8	61.7	61.0	61.8	61.8	61.6	61.4	60.0
Al ₂ O ₃	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
B ₂ O ₃	21.1	21.1	21.1	21.1	21.1	21.1	21.1	21.1	21.1
MgO	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
CaO	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
SrO	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
BaO	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
ZnO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Li ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.12	0.23	0.46	1.83
Na ₂ O	0.02	0.09	0.22	0.89	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
K ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Fe ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
합계	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
MgO+CaO+SrO+BaO	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
R ₂ O	0.02	0.09	0.22	0.89	0.08	0.14	0.25	0.48	1.85
Al ₂ O ₃ /B ₂ O ₃	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
Al ₂ O ₃ -(MgO+CaO+SrO+BaO)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SrO/(MgO+CaO+SrO+BaO)	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82
비 유전율@10GHz	4.8	4.8	4.9	4.9	4.9	4.8	4.8	4.9	5.0
유전 정접@10GHz	0.0025	0.0027	0.0029	0.0044	0.0026	0.0025	0.0026	0.0028	0.0041
1500℃의 저항률[Ω·cm]	399	376	310	144	307	245	192	125	35

[0195]

[0196]

실시예인 예 1 내지 43의 유리는, 일부 미측정인 것도 있지만, 모두, 50 내지 350℃에 있어서의 평균 열팽창 계수가 $30 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 내지 $40 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$, 밀도가 2.58g/cm³ 이하, 유리 전이 온도가 700℃ 이하, 영률이 58GPa 이상, T₂가 1500 내지 1700℃, T₄가 1290℃ 이하, 35GHz에 있어서의 유전 정접이 0.006 이하 및 1500℃의 저항값이 400 Ω·cm 이하의 범위 중, 대부분을 충족하는 결과였다. 또한, 헤이즈값의 측정 결과로부터 분상이 없음을 확인할 수 있었다.

[0197]

Al₂O₃-(MgO+CaO+SrO+BaO)이 -3 초과, 2 미만을 충족하면, 표면 실투 온도가 1300℃ 이하이고, 내산성이 양호해지는 경향이였다. Al₂O₃-(MgO+CaO+SrO+BaO)가 2 이상이 되면, 표면 실투 온도가 1300℃ 초과로 되는 경향이였다. Al₂O₃/B₂O₃의 값이 0.49 이상이 되면 유리의 영률도 높은 경향이였다. SrO/(MgO+CaO+SrO+BaO)가 0.64 이상이면 유리의 표면 실투 온도도 낮은 경향이였다. B₂O₃가 15% 미만, 또한, Al₂O₃/B₂O₃의 값이 1.4 초과인 유리는, 35GHz에 있어서의 유전 정접이 0.006보다 높아, 고주파 영역에서의 유전 손실을 저감시킬 수 없다. 또한, 유리 전이 온도가 700℃ 초과였다. 한편, Al₂O₃/B₂O₃의 값이 0.35 이하인 유리는, 내산성이 떨어지고 있었다. 또한, 헤이즈값의 측정 결과로부터 분상을 확인할 수 있었다. B₂O₃가 24% 초과, 또한, Al₂O₃/B₂O₃의 값이 1.4 초과인 유리는, 내산성이 떨어지고 있었다. 또한, 헤이즈값의 측정 결과로부터 분상을 확인할 수 있었다. 또한, 영률은 58GPa 미만이었다.

[0198]

또한 실시예인 예 49 내지 52의 유리는, 예 30의 유리 조성을 베이스로 하여, Cl 함유량이나 β-OH값을 변경한 유리이다. 이러한 점에서, β-OH값을 높게 하면, 상대적으로 유전 정접이 낮게 될 가능성이 있거나, 또한, Cl 함유량이 많아지면 유전 정접이 커질 가능성 있음을 알 수 있다.

[0199]

실시예인 예 53 내지 61의 유리는, 예 30의 유리 조성을 베이스로서, Li₂O 함유량이나 Na₂O 함유량을 변경한 유리이다. Li₂O 함유량이나 Na₂O 함유량이 증가하면, 1500℃의 저항률이 낮아진다. 또한, Li₂O는 유전 정접이 낮은 상태 그대로, 1500℃의 저항률을 낮출 수 있다.

[0200]

본 발명을 상세히, 또한 특정한 실시 양태를 참조하여 설명하였지만, 본 발명의 정신과 범위를 이탈하지 않고 다양한 변경이나 수정을 가할 수 있음은 당업자에 있어서 명확하다. 본 출원은 2019년 4월 12일에 출원된 일본 특허 출원(일본 특허 출원 제2019-076423호), 2019년 6월 28일에 출원된 일본 특허 출원(일본 특허 출원 제2019-120828호), 및 2019년 11월 27일에 출원된 일본 특허 출원(일본 특허 출원 제2019-214690호)에 기초하는 것으로, 그 내용은 여기에 참조로서 원용된다.

산업상 이용가능성

[0201]

본 실시 형태에 따른 무알칼리 유리는, 내산성이 우수하고, 또한, 고주파 신호의 유전 손실을 저감시킬 수

있다. 이와 같은 무알칼리 유리를 포함하는 유리판은, 10GHz를 초과하는 고주파 신호, 특히 30GHz를 초과하는 고주파 신호, 나아가 35GHz 이상의 고주파 신호를 취급하는 고주파 전자 디바이스 전반, 예를 들어 통신 기기의 유리 기판, SAW 디바이스 및 FBAR 등의 주파수 필터 부품, 도파관 등의 대역 통과 필터나 SIW(Substrate Integrated waveguide) 부품, 레이더 부품, 안테나 부품(특히 위성 통신에 최적인 액정 안테나), 창 유리, 차량용 창 유리 등에 유용하다.

부호의 설명

- 1: 회로 기판
- 2: 유리 기판
- 2a, 2b: 주표면
- 3, 4: 배선층

도면

도면1

