



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I853916 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：109112145

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 04 月 10 日

(51)Int. Cl. : C03C3/091 (2006.01)

C03C3/093 (2006.01)

C03C3/095 (2006.01)

(30)優先權：2019/04/12 日本

2019-076423

2019/06/28 日本

2019-120828

2019/11/27 日本

2019-214690

(71)申請人：日商 A G C 股份有限公司 (日本) AGC INC. (JP)

日本

(72)發明人：松尾優作 MATSUO, YUSAKU (JP)；小野和孝 ONO, KAZUTAKA (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 200510261A

TW 201305081A1

CN 102473426A

JP H1-201041A

JP H4-325436A

JP 2011-256060A

審查人員：鄭宇辰

申請專利範圍項數：30 項 圖式數：1 共 44 頁

(54)名稱

無鹼玻璃及玻璃板

(57)摘要

本發明係一種無鹼玻璃，其以氧化物基準之莫耳百分率計，包含 SiO₂ 57 ~ 70%、Al₂O₃ 5 ~ 15%、B₂O₃ 15 ~ 24%、MgO 0.2 ~ 10%、CaO 0.1 ~ 7%、SrO 0.1 ~ 2.5%、BaO 0 ~ 10%、ZnO 0 ~ 0.1%，由 [Al₂O₃]/[B₂O₃] 所表示之式(A)之值超過 0.35 且為 1.4 以下。

I853916

【發明摘要】

【中文發明名稱】

無鹼玻璃及玻璃板

【中文】

本發明係一種無鹼玻璃，其以氧化物基準之莫耳百分率計，包含 SiO₂ 57~70%、Al₂O₃ 5~15%、B₂O₃ 15~24%、MgO 0.2~10%、CaO 0.1~7%、SrO 0.1~2.5%、BaO 0~10%、ZnO 0~0.1%，由 [Al₂O₃]/[B₂O₃]所表示之式(A)之值超過0.35且為1.4以下。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

無鹼玻璃及玻璃板

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種無鹼玻璃。又，亦關於一種包含該無鹼玻璃之玻璃板、高頻裝置用玻璃基板、板型天線、窗玻璃、車輛用窗玻璃、及觸控面板用覆蓋玻璃。

【先前技術】

【0002】 有行動電話機、智慧型手機、攜帶型資訊終端、Wi-Fi機器之類之通信機器、表面聲波(SAW)裝置、雷達零件、天線零件等電子裝置。關於此種電子裝置，為了謀求通信容量之大容量化或通信速度之高速化等，進行信號頻率之高頻化。高頻用途之電子機器中使用之電路基板一般使用樹脂基板、陶瓷基板、玻璃基板等絕緣基板。針對用於高頻裝置之絕緣基板，為了確保高頻信號之品質或強度等特性，要求降低基於介電損耗或導體損耗等之傳輸損耗。

【0003】 該等絕緣基板之中，樹脂基板因其特性而剛性較低。因此，於半導體封裝體製品需要剛性(強度)之情形時，樹脂基板難以應用。陶瓷基板具有如下難點：難以提高表面之平滑性，由此形成於基板表面之導體所引起之導體損耗容易變大。另一方面，玻璃基板具有如下特徵：剛性較高，因此容易謀求封裝體之小型化或薄型化等，表面平滑性亦優異，又，基板本身容易大型化。

【0004】 然而，先前之無鹼玻璃基板於20 GHz左右以下之範圍內對介電損耗及基於其之傳輸損耗之降低表現出效果，於其以上、例如超過30

GHz之區域中，降低介電損耗有極限。因此，於使用先前之無鹼玻璃基板之電路基板中，難以維持超過30 GHz之高頻信號之品質或強度等特性。另一方面，石英玻璃基板於超過30 GHz之區域中亦能夠維持低介電損耗，另一方面，由於熱膨脹係數過小，故而構成電子裝置時與其他構件之熱膨脹係數差變得過大。其成為降低電子裝置實用性之主要原因。

【0005】 專利文獻1中揭示有一種35 GHz下介電損耗正切為0.0007以下之高頻裝置用玻璃基板。於專利文獻1所記載之高頻裝置用玻璃基板中，藉由使 Al_2O_3 及 B_2O_3 之量或比率滿足特定條件，能夠使介電損耗正切為0.0007以下。

因此，認為要降低超過30 GHz之高頻區域中之介電損耗，只要提高 B_2O_3 含量即可。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】 [專利文獻1]國際公開第2018/051793號

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0007】 然而，若提高 B_2O_3 含量，則玻璃之耐化學品性會降低。於液晶天線、高頻裝置等之電路基板之製造步驟中，作為在玻璃基板上形成配線層之預處理，實施化學品洗淨。若玻璃之耐化學品較低，則例如在進行酸洗淨時，有基板表面溶解而有損基板表面之平滑性，由此形成於基板表面之膜之密接性降低之虞。又，亦有溶出物附著於基板表面之虞。由此，有形成於基板表面之導體所引起之導體損耗變大之虞。

【0008】 本發明之目的在於提供一種兼顧高頻區域中之低介電損耗

正切及耐酸性之無鹼玻璃。

[解決問題之技術手段]

【0009】本發明人等進行了努力研究，結果發現，藉由採用下述構成，而達成上述目的。

[1]一種無鹼玻璃，其以氧化物基準之莫耳百分率計，包含

SiO₂ 57～70%、

Al₂O₃ 5～15%、

B₂O₃ 15～24%、

MgO 0.2～10%、

CaO 0.1～7%、

SrO 0.1～2.5%、

BaO 0～10%、

ZnO 0～0.1%、

式(A)為 $[Al_2O_3]/[B_2O_3]$ ，上述式(A)之值超過0.35且為1.4以下。

[2]一種無鹼玻璃，其以氧化物基準之莫耳百分率計，包含

SiO₂ 57～70%、

Al₂O₃ 5～15%、

B₂O₃ 15～24%、

MgO 0.1～10%、

CaO 0.1～10%、

SrO 0.1～10%、

BaO 0.1～10%、

ZnO 0～0.1%、

式(A)為 $[Al_2O_3]/[B_2O_3]$ ，上述式(A)之值超過0.35且為1.4以下。

[3]如上述[1]或[2]所記載之無鹼玻璃，其中式(B)為 $[MgO] + [CaO] + [SrO] + [BaO]$ ，上述式(B)之值為7%以上16%以下。

[4]如上述[1]至[3]中任一項所記載之無鹼玻璃，其中上述式(B)之值為8%以上16%以下。

[5]如上述[1]至[4]中任一項所記載之無鹼玻璃，其中式(C)為 $[Al_2O_3] - ([MgO] + [CaO] + [SrO] + [BaO])$ ，上述式(C)之值超過-3%且未達2%。

[6]如上述[1]至[5]中任一項所記載之無鹼玻璃，其中上述式(A)之值為0.49以上。

[7]如上述[1]至[5]中任一項所記載之無鹼玻璃，其中式(D)為 $[SrO]/([MgO] + [CaO] + [SrO] + [BaO])$ ，上述式(D)之值為0.64以上。

[8]如上述[1]至[7]中任一項所記載之無鹼玻璃，其以 Fe_2O_3 換算計含有1莫耳%以下之Fe。

[9]如上述[1]至[8]中任一項所記載之無鹼玻璃，其中玻璃之 β -OH值為 0.05 mm^{-1} 以上 1.0 mm^{-1} 以下。

[10]如上述[1]至[9]中任一項所記載之無鹼玻璃，其中由 $[Li_2O] + [Na_2O] + [K_2O]$ 所表示之合計含量為0~0.2莫耳%。

[11]如上述[1]至[10]中任一項所記載之無鹼玻璃，其含有合計1莫耳%以下之選自由 SnO_2 、Cl及 SO_3 所組成之群中之至少一種。

[12]如上述[1]至[11]中任一項所記載之無鹼玻璃，其含有合計1莫耳%以下之選自由 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 、及 Lu_2O_3 所組成之群中之至少一種。

[13]如上述[1]至[12]中任一項所記載之無鹼玻璃，其含有1莫耳%以下之F。

[14]如上述[1]至[13]中任一項所記載之無鹼玻璃，其35 GHz時之介電損耗正切為0.006以下。

[15]如上述[1]至[14]中任一項所記載之無鹼玻璃，其1500°C時之電阻值為400 $\Omega \cdot \text{cm}$ 以下。

[16]如上述[1]至[15]中任一項所記載之無鹼玻璃，其1500°C時之電阻值為300 $\Omega \cdot \text{cm}$ 以下。

[17]如上述[1]至[16]中任一項所記載之無鹼玻璃，其楊氏模數為58 GPa以上。

[18]如上述[1]至[17]中任一項所記載之無鹼玻璃，其密度為2.58 g/cm^3 以下，50~350°C時之平均熱膨脹係數為 $30 \times 10^{-7}/^\circ\text{C} \sim 40 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 。

[19]如上述[1]至[18]中任一項所記載之無鹼玻璃，其中玻璃黏度成為 $10^2 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 之溫度 T_2 為1500~1700°C，玻璃黏度成為 $10^4 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 之溫度 T_4 為1290°C以下。

[20]如上述[1]至[19]中任一項所記載之無鹼玻璃，其玻璃轉移溫度為700°C以下，或應變點為700°C以下。

[21]如上述[1]至[20]中任一項所記載之無鹼玻璃，其表面失透溫度為1300°C以下。

[22]如上述[1]至[21]中任一項所記載之無鹼玻璃，其浸漬於含有 HNO_3 6重量%及 H_2SO_4 5重量%之45°C水溶液中170秒時之每單位表面積之玻璃成分之溶出量為 0.025 mg/cm^2 以下。

[23]一種玻璃板，其係包含如上述[1]至[22]中任一項所記載之無鹼

玻璃且具有主表面及端面者，且至少1個主表面之算術平均粗糙度Ra為1.5 nm以下。

[24]如上述[23]所記載之玻璃板，其至少一邊為900 mm以上，厚度為0.7 mm以下。

[25]如上述[22]或[23]所記載之玻璃板，其係利用浮式法或熔融法製造。

[26]一種高頻裝置用玻璃基板，其包含如上述[1]至[22]中任一項所記載之無鹼玻璃。

[27]一種板型天線，其包含如上述[1]至[22]中任一項所記載之無鹼玻璃。

[28]一種窗玻璃，其包含如上述[1]至[22]中任一項所記載之無鹼玻璃。

[29]一種車輛用窗玻璃，其包含如上述[1]至[22]中任一項所記載之無鹼玻璃。

[30]一種觸控面板用覆蓋玻璃，其包含如上述[1]至[22]中任一項所記載之無鹼玻璃。

[發明之效果]

【0010】 本發明之無鹼玻璃能夠降低高頻信號之介電損耗。因此，適於高頻裝置用玻璃基板。根據使用此種玻璃基板之電路基板，能夠降低高頻信號之傳輸損耗，能夠提供實用性電子裝置等高頻裝置。

本發明之無鹼玻璃之耐酸性優異。因此，於液晶天線、高頻裝置等之電路基板之製造步驟中對玻璃基板進行酸洗淨時，不存在基板表面溶解而導致基板表面之平滑性變差、溶出物附著於基板表面之虞。因此，能夠

防止形成於基板表面之膜之密接性降低。又，能夠防止導體損耗變大。

本發明之無鹼玻璃能夠降低高頻頻帶電波之傳輸損耗，亦不容易受到損傷、破壞。因此，亦適於收發高頻頻帶電波之玻璃製品。

【圖式簡單說明】

【0011】

圖1係表示高頻裝置用電路基板之構成之一例之概略剖視圖。

【實施方式】

【0012】 以下，對本發明之實施形態進行說明。再者，於以下之說明中，使用「～」所示之數值範圍表示包含「～」之前後所記載之數值分別作為最小值及最大值之範圍。無鹼玻璃或玻璃板中之各成分之含有率只要無特別事先說明，則表示氧化物基準之莫耳百分率(莫耳%)。又，式(A)～式(D)中之[金屬氧化物]之記載、例如[MgO]等表示金屬氧化物成分、例如氧化鎂等之莫耳%。

再者，本說明書中之「高頻」係設為10 GHz以上，較佳為大於30 GHz，更佳為35 GHz以上。

【0013】 以下，對本實施形態之無鹼玻璃(以下，有時簡稱為「玻璃」)進行說明。

【0014】 若作為網狀物形成物質之SiO₂之含量為57莫耳%(以下，簡稱為%)以上，則能夠改善玻璃形成能力或耐候性，又，能夠抑制失透。SiO₂之含量較佳為58%以上，更佳為60%以上，進而較佳為61%以上。又，若SiO₂之含量為70%以下，則能夠改善玻璃之熔解性。SiO₂之含量較佳為68%以下，更佳為66%以下，進而較佳為65%以下，尤佳為64%以下，最佳為63%以下。

【0015】 Al_2O_3 係對耐候性之提高、楊氏模數之提高、玻璃分相性之抑制、熱膨脹係數之降低等發揮效果之成分。若 Al_2O_3 之含量為5%以上，則能充分獲得含有 Al_2O_3 之效果。 Al_2O_3 之含量較佳為6%以上，更佳為7%以上，進而較佳為8%以上。又，若 Al_2O_3 含量為15%以下，則玻璃之熔解性等良好。 Al_2O_3 之含量較佳為14%以下，更佳為13%以下，進而較佳為12%以下。

【0016】 若 B_2O_3 之含量為24%以下，則能夠改善耐化學品性。 B_2O_3 之含量較佳為23%以下，更佳為22%以下，進而較佳為21%以下，進而較佳為20%以下，尤佳為19%以下，最佳為18%以下。又，若 B_2O_3 之含量為15%以上，則熔解性提高。又，能夠降低高頻區域中之介電損耗正切。 B_2O_3 之含量較佳為16%以上，更佳為17%以上，進而較佳為17.5%以上。

【0017】 MgO 係在不提高比重之情況下提高楊氏模數之成分。即， MgO 係提高比彈性模數之成分，藉此能夠減輕撓曲之問題，提高破壞韌性值而提高玻璃強度。又， MgO 係亦提高熔解性之成分。若 MgO 之含量為0.1%以上，則能獲得含有 MgO 之效果，且能抑制熱膨脹係數變得過低。 MgO 之含量較佳為0.2%以上，更佳為1%以上，進而較佳為2%以上。若 MgO 之含量為10%以下，則能抑制失透溫度之上升。 MgO 之含量較佳為9%以下，更佳為8%以下，進而較佳為7%以下，進而更佳為6%以下，格外較佳為5%以下，尤佳為4%以下，最佳為3%以下。

【0018】 CaO 具有在鹼土族金屬中僅次於 MgO 提高比彈性模數且不會過度降低應變點之特徵，與 MgO 同樣為亦提高熔解性之成分。進而，該成分亦具有與 MgO 相比不容易升高失透溫度之特徵。若 CaO 之含量為0.1%以上，則能充分獲得含有 CaO 之效果。 CaO 之含量較佳為0.2%以

上，更佳為0.5%以上，進而較佳為1%以上，尤佳為2%以上。又，若CaO之含量為10%以下，則平均熱膨脹係數不會變得過高，且抑制失透溫度之上升而防止製造玻璃時之失透。CaO之含量較佳為8%以下，更佳為7%以下，進而較佳為6%以下，進而更佳為5%以下，格外較佳為4%以下，尤佳為3%以下。

【0019】 SrO係不會使玻璃之失透溫度上升、提高熔解性之成分。若SrO之含量為0.1%以上，則能充分獲得含有SrO之效果。SrO之含量較佳為0.2%以上，更佳為0.5%以上，進而較佳為1%以上，尤佳為2%以上。若SrO之含量為10%以下，則不會使比重過大，亦能夠抑制平均熱膨脹係數變得過高。SrO之含量較佳為9%以下，更佳為8%以下，進而較佳為7%以下，進而更佳為6%以下，格外較佳為5%以下，進一步較佳為4%以下，尤佳為3%以下，最佳為2.5%以下。

【0020】 BaO並非必需成分，但其係不會使玻璃之失透溫度上升、提高熔解性之成分。於含有BaO之情形時，若其含量為0.1%以上，則能充分獲得上述含有BaO之效果，故而較佳。BaO之含量更佳為0.2%以上，進而較佳為1%以上，尤佳為2%以上。然而，若含有較多BaO，則往往比重變大，楊氏模數下降，相對介電常數升高，平均熱膨脹係數變得過大。因此，BaO之含量較佳為10%以下，更佳為8%以下，進而較佳為5%以下，進而更佳為3%以下。

【0021】 ZnO並非必需成分，但其係提高耐化學品性之成分。然而，若含有較多ZnO，則有容易分相，又，失透溫度升高之虞。因此，ZnO之含量為0.1%以下。ZnO之含量較佳為0.05%以下，更佳為0.03%以下，進而較佳為0.01%以下，尤佳為實質上不含有ZnO。於本發明中，實

質上不含有ZnO係指例如未達0.01%。

【0022】於式(A)為由 $[Al_2O_3]/[B_2O_3]$ 所表示之含量比時，本實施形態之無鹼玻璃之式(A)之值超過0.35且為1.4以下。若式(A)所表示之值處於上述範圍內，則能夠降低超過30 GHz之高頻區域中之介電損耗，玻璃之耐酸性提高。又，分相受到抑制而成為均勻性優異之玻璃。若式(A)所表示之值為0.35以下，則玻璃之耐酸性變差。又，因分相而難以獲得均勻性優異之玻璃。若式(A)所表示之值超過1.4，則無法降低超過30 GHz之高頻區域中之介電損耗。式(A)所表示之值較佳為1.2以下，更佳為1.0以下，進而較佳為0.8以下。式(A)所表示之值較佳為0.40以上，更佳為0.45以上，進而更佳為0.49以上。

又，若式(A)所表示之值為0.49以上，則楊氏模數提高，例如楊氏模數成為64 GPa以上，故進而較佳。式(A)所表示之值進而更佳為0.52以上，格外較佳為0.56以上，尤佳為0.59以上，最佳為0.61以上。

【0023】於式(B)為由 $[MgO] + [CaO] + [SrO] + [BaO]$ 所表示之合計含量時，本實施形態之無鹼玻璃之式(B)所表示之值較佳為7%以上16%以下。若式(B)所表示之值處於上述範圍內，則熔融溫度區域之電阻值、例如1500°C之電阻值降低，且玻璃之耐酸性提高。熔融溫度區域之電阻值較低之本實施形態之無鹼玻璃藉由在玻璃原料熔解時應用電熔解，能夠提高無鹼玻璃之生產性、品質。具體而言，若式(B)所表示之值為7%以上，則能夠降低熔融溫度區域之電阻值。若式(B)所表示之值為16%以下，則能夠進一步改善玻璃之耐酸性。又，能夠較佳地降低超過30 GHz之高頻區域中之介電損耗。式(B)所表示之值更佳為14%以下，進而較佳為13%以下，進而更佳為12%以下，尤佳為11%以下，最佳為10.5%以下。式(B)

所表示之值更佳為8%以上，進而較佳為8.5%以上，進而更佳為9%以上。

【0024】於式(C)為由 $[Al_2O_3] - ([MgO] + [CaO] + [SrO] + [BaO])$ 所表示之含量時，本實施形態之無鹼玻璃之式(C)所表示之值較佳為超過-3%且未達2%。若式(C)所表示之值處於上述範圍內，則能夠抑制玻璃之失透，且玻璃之耐酸性提高。具體而言，若式(C)所表示之值超過-3%，則能夠進一步改善玻璃之耐酸性。若式(C)所表示之值未達2%，則玻璃不容易失透。式(C)所表示之值更佳為1.5%以下，進而較佳為1.0%以下，尤佳為0.5%以下。式(C)所表示之值更佳為-2%以上，進而較佳為-1%以上，尤佳為-0.5%以上。

【0025】於式(D)為由 $[SrO]/([MgO] + [CaO] + [SrO] + [BaO])$ 所表示之含量比時，本實施形態之無鹼玻璃之式(D)之值較佳為0.64以上。若由式(D)所表示之值處於上述範圍內，則表面失透溫度降低，例如，表面失透溫度成為1219°C以下，玻璃之生產性提高。式(D)之值更佳為0.7以上，進而較佳為0.75以上，尤佳為0.8以上。又，上限並無特別限定，例如較佳為0.95以下。

【0026】為了降低熔融溫度區域之電阻值、例如1500°C之電阻值，本實施形態之無鹼玻璃亦可含有Fe。但是，就抑制可見光範圍之透過率之降低之觀點而言，Fe含量以 Fe_2O_3 換算計較佳為1莫耳%以下，更佳為0.5莫耳%以下，進而較佳為0.1莫耳%以下。

【0027】本實施形態之無鹼玻璃之 β -OH值(mm^{-1})較佳為0.05 mm^{-1} 以上1.0 mm^{-1} 以下。

β -OH值係玻璃中之水分含量之指標，係藉由針對玻璃試樣測定其對波長2.75~2.95 μm 之光之吸光度，將吸光度之最大值 β_{max} 除以該試樣之

厚度(mm)而求出。若 β -OH值處於上述範圍內，則玻璃原料之熔融溫度區域、例如 1500°C 附近之電阻值降低，適於藉由通電加熱使玻璃溶解，且玻璃中之氣泡缺陷較少。具體而言，若 β -OH值為 0.05 mm^{-1} 以上，則玻璃原料之熔融溫度區域中之電阻值降低。又，能夠較佳地降低高頻區域中之介電損耗正切。若 β -OH值為 1.0 mm^{-1} 以下，則能夠抑制玻璃中之氣泡缺陷。 β -OH值更佳為 0.8 mm^{-1} 以下，進而較佳為 0.6 mm^{-1} 以下，尤佳為 0.5 mm^{-1} 以下。 β -OH值更佳為 0.1 mm^{-1} 以上，進而較佳為 0.2 mm^{-1} 以上，尤佳為 0.3 mm^{-1} 以上。

【0028】 本實施形態之無鹼玻璃較佳為實質上不含有 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 等鹼金屬氧化物。於本實施形態中，實質上不含有鹼金屬氧化物意指不含有、即不刻意含有除從原料等混入之不可避免之雜質以外者。但是，亦可出於獲得特定作用效果、即降低應變點、降低 T_g 、降低緩冷點、降低玻璃原料之熔融溫度區域之電阻值等效果的目的，以鹼金屬氧化物為特定量之方式含有鹼金屬氧化物。

具體而言，以由 $[\text{Li}_2\text{O}] + [\text{Na}_2\text{O}] + [\text{K}_2\text{O}]$ 所表示之合計含量計可含有 0.2% 以下之選自由 Li_2O 、 Na_2O 及 K_2O 所組成之群中之至少1種。更佳為 0.15% 以下，進而較佳為 0.1% 以下，進而更佳為 0.08% 以下，格外較佳為 0.05% 以下，最佳為 0.03% 以下。以氧化物基準之莫耳%表示亦可含有合計 0.001% 以上之選自由 Li_2O 、 Na_2O 及 K_2O 所組成之群中之至少1種。更佳為 0.003% 以上，進而較佳為 0.005% 以上，進而更佳為 0.008% 以上，格外較佳為 0.01% 以下，最佳為 0.02% 以上。再者，於本說明書中，有時亦用 R_2O 表示由 $[\text{Li}_2\text{O}] + [\text{Na}_2\text{O}] + [\text{K}_2\text{O}]$ 所表示之合計含量。 R 係指鹼金屬。

【0029】 為了提高玻璃之澄清性，本實施形態之無鹼玻璃以合計含

量計可含有較佳為1莫耳%以下、更佳為0.5莫耳%以下、進而較佳為0.3莫耳%以下之選自由SnO₂、Cl、及SO₃所組成之群中之至少一種。下限為0%(不含有)。

就玻璃中之氣泡缺陷之減少、及高頻區域中之介電損耗正切之降低之觀點而言，本實施形態之無鹼玻璃之Cl之含量較佳為0.5莫耳%以下，更佳為0.4莫耳%以下，進而較佳為0.3莫耳%以下，進而更佳為0.2莫耳%以下，尤佳為0.1莫耳%以下。下限為0%(實質上不含有)。

【0030】 為了提高玻璃之耐酸性，本實施形態之無鹼玻璃可含有選自由Sc₂O₃、TiO₂、ZnO、Ga₂O₃、GeO₂、Y₂O₃、ZrO₂、Nb₂O₅、In₂O₃、TeO₂、HfO₂、Ta₂O₅、WO₃、Bi₂O₃、La₂O₃、Gd₂O₃、Yb₂O₃、及Lu₂O₃所組成之群中之至少一種作為微量成分。但是，若微量成分之含量過多，則玻璃之均勻性降低，容易引起分相，故而微量成分以合計含量計較佳為1莫耳%以下。可僅含有1種上述微量成分，亦可含有2種以上。

【0031】 出於提高玻璃之熔解性、降低玻璃之應變點、降低玻璃轉移溫度、降低緩冷點等目的，本實施形態之無鹼玻璃可含有1莫耳%以下之F。若F含量超過1莫耳%，則有玻璃中之氣泡缺陷變多之虞。

【0032】 為了改善玻璃之熔解性、澄清性、成形性等，又，為了獲得特定波長下之吸收，改善密度、硬度、彎曲剛度、耐久性等，本實施形態之無鹼玻璃中可含有Se₂O₃、TeO₂、Ga₂O₃、In₂O₃、GeO₂、CdO、BeO及Bi₂O₃中之1種以上。其等之合計含量較佳為2%以下，更佳為1%以下，進而較佳為0.5%以下，進而更佳為0.3%以下，格外較佳為0.1%以下，尤佳為0.05%以下，最佳為0.01%以下。

【0033】 為了改善玻璃之熔解性、澄清性、成形性等，又，為了改

善玻璃之硬度、例如楊氏模數等，本實施形態之無鹼玻璃可包含稀土類氧化物、過渡金屬氧化物。

【0034】本實施形態之無鹼玻璃可含有 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 及 Lu_2O_3 中之1種以上作為稀土類氧化物。其等之合計含量較佳為2%以下，更佳為1%以下，進而較佳為0.5%以下，進而更佳為0.3%以下，格外較佳為0.1%以下，尤佳為0.05%以下，最佳為0.01%以下。

【0035】本實施形態之無鹼玻璃可含有 V_2O_5 、 Ta_2O_3 、 Nb_2O_5 、 WO_3 、 MoO_3 及 HfO_2 中之1種以上作為過渡金屬氧化物。其等之合計含量較佳為2%以下，更佳為1%以下，進而較佳為0.5%以下，進而更佳為0.3%以下，格外較佳為0.1%以下，尤佳為0.05%以下，最佳為0.01%以下。

【0036】為了改善玻璃之熔解性等，本實施形態之無鹼玻璃可含有作為錒系氧化物之 ThO_2 。 ThO_2 之含量較佳為2%以下，更佳為1%以下，進而較佳為0.5%以下，進而更佳為0.3%以下，格外較佳為0.1%以下，進一步較佳為0.05%以下，尤佳為0.01%以下，最佳為0.005%以下。

【0037】本實施形態之無鹼玻璃之35 GHz時之介電損耗正切($\tan\delta$)較佳為0.006以下。若35 GHz時之介電損耗正切為0.006以下，則能夠降低超過30 GHz之高頻區域中之介電損耗。35 GHz時之介電損耗正切更佳為0.0054以下，進而較佳為0.005以下，進而更佳為0.0045以下，格外較佳為0.004以下，尤佳為0.003以下。

又，10 GHz時之介電損耗正切較佳為0.006以下，更佳為0.005以

下，進而較佳為0.004以下，最佳為0.003以下。

【0038】本實施形態之無鹼玻璃之35 GHz時之相對介電常數較佳為10以下。若35 GHz時之相對介電常數為10以下，則能夠降低高頻區域中之介電損耗。35 GHz時之相對介電常數更佳為7以下，進而較佳為6以下，尤佳為5以下。

又，10 GHz時之相對介電常數較佳為5.5以下，更佳為5.3以下，進而較佳為5以下。

【0039】又，於將無鹼玻璃用於高頻裝置中使用之玻璃基板之情形時，要求楊氏模數較高。若楊氏模數較低，則有裝置製造步驟中實施之金屬(例如，Cu)膜成膜後玻璃基板發生翹曲、撓曲、破裂等異常之虞。介電損耗正切降低之無鹼玻璃往往楊氏模數會降低。

本實施形態之無鹼玻璃之楊氏模數較佳為58 GPa以上。若楊氏模數處於上述範圍內，則能夠抑制高頻裝置製造步驟中實施之金屬膜、例如Cu膜成膜後玻璃基板發生翹曲、撓曲、破裂等異常。楊氏模數更佳為60 GPa以上，進而較佳為62 GPa以上，進而更佳為63 GPa以上，格外較佳為64 GPa以上，進一步較佳為65 GPa以上，特佳為66 GPa以上，尤佳為67 GPa以上，最佳為68 GPa以上。

【0040】就抑制玻璃之撓曲量之方面而言，本實施形態之無鹼玻璃之比彈性模數較佳為23 GPa·cm³/g以上，更佳為24 GPa·cm³/g以上，進而較佳為25 GPa·cm³/g以上。上限並無特別限定，例如較佳為32 GPa·cm³/g以下。

【0041】本實施形態之無鹼玻璃之密度較佳為2.58 g/cm³以下。藉此，自重撓曲變小，大型基板之操作變得容易。又，能夠將使用玻璃之裝

置之重量輕量化。密度更佳為 2.57 g/cm^3 以下，進而較佳為 2.56 g/cm^3 以下。再者，大型基板係指例如至少一邊為 900 mm 以上之基板。

【0042】本實施形態之無鹼玻璃於 $50\sim 350^\circ\text{C}$ 時之平均熱膨脹係數較佳為 $30\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以上。藉此，能夠抑制製成玻璃基板時與玻璃基板上形成之金屬膜之膨脹率差變得過大而破裂。

$50\sim 350^\circ\text{C}$ 時之平均熱膨脹係數更佳為 $33\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以上，進而較佳為 $35\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以上，進而更佳為 $36\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以上，尤佳為 $37\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以上，最佳為 $38\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以上。

另一方面，就抑制高頻裝置等之製品製造步驟中玻璃發生破裂之觀點而言， $50\sim 350^\circ\text{C}$ 時之平均熱膨脹係數較佳為 $43\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以下。

$50\sim 350^\circ\text{C}$ 時之平均熱膨脹係數更佳為 $42\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以下，進而較佳為 $41.5\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以下，進而更佳為 $41\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以下，格外較佳為 $40.5\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以下，尤佳為 $40.3\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以下，最佳為 $40\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以下。

【0043】本實施形態之無鹼玻璃之玻璃黏度成為 $10^2 \text{ dPa}\cdot\text{s}$ 之溫度 T_2 較佳為 1700°C 以下。藉由使 T_2 為 1700°C 以下，玻璃之熔解性優異，能夠降低對製造設備之負擔。能夠延長例如進行玻璃熔解之窯等設備之壽命，能夠提高生產性。又，能夠減少源自窯之缺陷、例如結塊缺陷、Zr缺陷等。 T_2 更佳為 1680°C 以下，進而較佳為 1670°C 以下。 T_2 較佳為 1500°C 以上。

【0044】本實施形態之無鹼玻璃之玻璃黏度成為 $10^4 \text{ dPa}\cdot\text{s}$ 之溫度 T_4 較佳為 1290°C 以下。藉此，玻璃之成形性優異。又，例如，藉由降低玻璃成形時之溫度，能夠減少玻璃周邊之氣體氛圍中之揮散物，藉此能夠減少玻璃之缺點。由於能夠以較低溫度使玻璃成形，故而能夠降低對製造

設備之負擔。能夠延長例如進行玻璃成形之浮拋窯等設備之壽命，能夠提高生產性。 T_4 更佳為 1280°C 以下。又，下限並無特別限定，例如較佳為 1050°C 以上。

T_2 及 T_4 可依據ASTM C 965-96中規定之方法，使用旋轉黏度計測定黏度，作為黏度成為 $10^2 \text{ d} \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$ 或 $10^4 \text{ d} \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$ 時之溫度求出。再者，於下述實施例中，作為裝置校正用之參照試樣，使用NBS710及NIST717a。

【0045】 本實施形態之無鹼玻璃之玻璃轉移溫度較佳為 700°C 以下。藉此，不需要提高緩冷裝置之溫度，能夠抑制緩冷裝置之壽命減少。玻璃轉移溫度更佳為 680°C 以下，進而較佳為 670°C 以下。玻璃轉移溫度較佳為 600°C 以上。藉此，能夠抑制高頻裝置製造步驟中以高溫對玻璃板進行處理時玻璃板發生變形或收縮(熱收縮)。玻璃轉移溫度更佳為 620°C 以上，尤佳為 630°C 以上。

又，關於本實施形態之無鹼玻璃，應變點較低者玻璃之成形性優異。應變點較佳為 700°C 以下，更佳為 670°C 以下，進而較佳為 660°C 以下。應變點之下限並無特別限定，例如較佳為 550°C 以上。

【0046】 本實施形態之無鹼玻璃之表面失透溫度較佳為 1300°C 以下。藉此，玻璃之成形性優異。能夠抑制成形中於玻璃內部產生結晶而導致透過率降低。又，能夠降低對製造設備之負擔。能夠延長例如進行玻璃成形之浮拋窯等設備之壽命，能夠提高生產性。

表面失透溫度依次進而較佳為 1295°C 以下、 1290°C 以下、 1285°C 以下、 1280°C 以下、 1275°C 以下、 1270°C 以下、 1265°C 以下、 1260°C 以下、 1255°C 以下、 1250°C 以下、 1245°C 以下、 1240°C 以下、 1235°C 以

下、1230℃以下、1225℃以下、1220℃以下、1215℃以下、1210℃以下、1205℃以下、1200℃以下。又，下限並無特別限定，例如較佳為1000℃以上。

本實施形態中之表面失透溫度可如下所述求出。即，於鉑製皿中放入經粉碎之玻璃粒子，於控制為固定溫度之電爐中進行17小時熱處理，熱處理後使用光學顯微鏡，觀察結晶於玻璃表面析出之最高溫度及結晶不析出之最低溫度，將其平均值作為表面失透溫度。

【0047】本實施形態之無鹼玻璃浸漬於含有HNO₃ 6重量%及H₂SO₄ 5重量%之45℃水溶液中170秒時之每單位表面積之玻璃成分之溶出量較佳為0.025 mg/cm²以下。若玻璃成分之溶出量為0.025 mg/cm²以下，則耐酸性良好。玻璃成分之溶出量更佳為0.020 mg/cm²以下，越少越佳。

【0048】若提高無鹼玻璃之B₂O₃含量，則當利用燃燒器等對溶解槽內之玻璃原料進行加熱使其溶解時，玻璃原料溶解時B₂O₃之揮散量較多，生產性較低。

另一方面，電溶解係由溶解槽內之電極對熔融玻璃直接通電，藉由產生之焦耳熱而使玻璃原料溶解，由於電溶解在熔融玻璃之生坯上形成冷頂層，故而能夠抑制B₂O₃之揮散量(日本專利特開平5-163024號公報)。

然而，介電損耗正切降低之無鹼玻璃往往熔融溫度區域之電阻值會升高。若熔融溫度區域之電阻值較高，則存在與構成溶解槽本體之爐材之電阻值差變小，電流亦流至構成溶解槽壁面之爐材之情形。若電流亦流至爐材，則會產生阻礙玻璃原料之熔融、腐蝕爐材、消耗電力增大、製造成本增加等問題(國際公開第2019/004434號)。又，當對爐材進行通電時，亦有爐材受到破壞混入玻璃中而導致玻璃製品之異物混入之虞。

針對上述情況，本實施形態之無鹼玻璃之 1500°C 之電阻值較佳為 $400\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。若 1500°C 之電阻值處於上述範圍內，則玻璃製造時能夠利用通電加熱進行熔解。 1500°C 之電阻值更佳為 $300\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以下，進而較佳為 $250\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以下，進而更佳為 $200\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。又，下限並無特別限定，為 $10\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以上。

【0049】關於本實施形態之無鹼玻璃，板厚設為 $1\ \text{mmt}$ 之玻璃基板之霧度值較佳為 1.0% 以下。藉此，玻璃之均勻性較高，例如，對玻璃基板進行酸洗淨時，能夠較佳地防止基板表面產生局部凹凸。藉此，能夠降低高頻信號之傳輸損耗。關於本實施形態之無鹼玻璃，板厚設為 $1\ \text{mmt}$ 之玻璃基板之霧度值更佳為 0.8% 以下，更佳為 0.5% 以下，最佳為 0.4% 以下，越小越佳。

【0050】本實施形態之無鹼玻璃因上述特徵而適於高頻裝置用玻璃基板、或板型天線、窗玻璃、車輛用窗玻璃、觸控面板用覆蓋玻璃等。

圖1係表示高頻裝置用電路基板之構成之一例之剖視圖。圖1所示之電路基板1具備具有絕緣性之玻璃基板2、形成於玻璃基板2之第1主表面2a之第1配線層3、及形成於玻璃基板2之第2主表面2b之第2配線層4。第1及第2配線層3、4形成微帶線作為傳輸線路之一例。第1配線層3構成信號配線，第2配線層4構成接地線。但是，第1及第2配線層3、4之構造並不限定於此。又，配線層可僅形成於玻璃基板2之一個主表面。

【0051】第1及第2配線層3、4係由導體形成之層，其厚度通常為 $0.1\sim 50\ \mu\text{m}$ 左右。形成第1及第2配線層3、4之導體並無特別限定，例如使用鋼、金、銀、鋁、鈦、鉻、鈿、鎢、鉑、鎳等金屬、包含該等金屬之至少1種之合金或金屬化合物等。第1及第2配線層3、4之構造並不限於一

層構造，例如亦可具有如鈦層與銅層之積層構造般之複數層構造。第1及第2配線層3、4之形成方法並無特別限定，例如可應用使用導電膏之印刷法、浸漬法、鍍覆法、蒸鍍法、濺鍍等各種公知之形成方法。

【0052】若使用包含本實施形態之無鹼玻璃之玻璃基板作為玻璃基板2，則35 GHz時之介電損耗正切($\tan\delta$)為0.006以下。玻璃基板2之35 GHz時之相對介電常數較佳為10以下。藉由使玻璃基板2之35 GHz時之介電損耗正切為0.006以下，能夠降低超過30 GHz之高頻區域中之介電損耗。藉由使玻璃基板2之35 GHz時之相對介電常數為10以下，亦能夠降低高頻區域中之介電損耗。玻璃基板2之35 GHz時之介電損耗正切更佳為0.0054以下，進而較佳為0.005以下，進而更佳為0.0045以下，格外較佳為0.004以下，尤佳為0.003以下。玻璃基板2之35 GHz時之相對介電常數更佳為7以下，進而較佳為6以下，尤佳為5以下。

【0053】進而，玻璃基板2具有主表面2a、2b及端面。關於玻璃基板2之形成有第1及第2配線層3、4之主表面2a、2b中至少一個主表面，較佳為作為其表面粗糙度之算術平均粗糙度Ra為1.5 nm以下，更佳為兩個主表面之算術平均粗糙度Ra為1.5 nm以下。藉此，於超過30 GHz之高頻區域中第1及第2配線層3、4產生表皮效應之情形時，亦能夠降低第1及第2配線層3、4之表皮電阻，藉此降低導體損耗。玻璃基板2之主表面2a、2b之算術平均粗糙度Ra更佳為1.0 nm以下，進而較佳為0.5 nm以下。玻璃基板2之主表面係指形成有配線層之表面。於一個主表面形成有配線層之情形時，只要一個主表面之算術平均粗糙度Ra之值滿足1.5 nm以下即可。再者，本說明書中之表面粗糙度Ra意指依據JIS B0601(2001年)而得之值。

【0054】玻璃基板2之主表面2a、2b之表面粗糙度可視需要藉由玻

璃基板2之表面之研磨處理等而實現。玻璃基板2之表面之研磨處理例如可應用：使用研磨劑及研磨墊之研磨，該研磨劑以氧化鈾或膠體二氧化矽等為主成分；使用研磨漿料及研磨墊之研磨，該研磨漿料包含研磨劑及酸性或鹼性分散介質；使用酸性或鹼性蝕刻液之研磨等。該等研磨處理係根據玻璃基板2之素板之表面粗糙度而應用，例如可將預研磨與精研磨組合應用。又，為了防止流程中起因於端面之玻璃基板2之破裂、龜裂、缺陷，玻璃基板2之端面較佳為進行倒角。倒角之形態可為C倒角、R倒角、微倒角等中任一者。

【0055】 藉由使用此種玻璃基板2，能夠降低電路基板1之35 GHz時之傳輸損耗，具體而言降低至1 dB/cm以下。因此，高頻信號、尤其是超過30 GHz之高頻信號、進而35 GHz以上之高頻信號之品質或強度等特性得以維持，故而能夠提供適於處理此種高頻信號之高頻裝置的玻璃基板2及電路基板1。即，能夠提高處理此種高頻信號之高頻裝置之特性或品質。電路基板1之35 GHz時之傳輸損耗更佳為0.5 dB/cm以下。

【0056】 包含本實施形態之無鹼玻璃之玻璃板之形狀並無特別限定，厚度較佳為0.7 mm以下。若玻璃板之厚度為0.7 mm以下，則用作高頻裝置用玻璃基板時，能夠謀求高頻裝置之薄型化或小型化、進而生產效率之提高等。又，紫外線透過率提高，於裝置製造步驟中能夠使用紫外線硬化材料提高製造性。玻璃板之厚度更佳為0.6 mm以下，進而較佳為0.5 mm以下，進而更佳為0.4 mm以下，進一步較佳為0.3 mm以下，格外較佳為0.2 mm以下，尤佳為0.1 mm以下。又，下限為0.01 mm左右。

【0057】 於製成大型基板之情形時，玻璃板之至少一邊較佳為900 mm以上，更佳為1000 mm以上。上限並無特別限定，通常一邊之大小為

4000 mm以下。又，玻璃板較佳為矩形狀。

【0058】 其次，對包含無鹼玻璃之玻璃板之製造方法進行說明。於製造玻璃板之情形時，經過如下步驟：熔解步驟，其係對玻璃原料進行加熱而獲得熔融玻璃；澄清步驟，其係自熔融玻璃中去除氣泡；成形步驟，其係使熔融玻璃為板狀而獲得玻璃帶；及緩冷步驟，其係將玻璃帶緩冷至室溫狀態。或者，亦可為如下方法：使熔融玻璃成形為塊狀，進行緩冷後經切斷、研磨而製造玻璃板。

【0059】 熔解步驟係以成為目標玻璃組成之方式製備原料，將原料連續地投入熔解爐中，加熱至較佳為 $1450^{\circ}\text{C} \sim 1750^{\circ}\text{C}$ 左右而獲得熔融玻璃。本實施形態之無鹼玻璃由於玻璃原料之熔融溫度區域、例如 1500°C 附近之電阻值較低，故而較佳為將電熔解爐用作熔解爐，藉由通電加熱使玻璃熔解。但是，亦可將通電加熱與利用燃燒器之加熱併用。

【0060】 原料亦可使用氧化物、碳酸鹽、硝酸鹽、氫氧化物、氯化物等鹵化物等。於熔解或澄清步驟中存在熔融玻璃與鉑接觸之步驟之情形時，存在微小之鉑粒子於熔融玻璃中溶出並作為異物混入所得玻璃板中之情況，但硝酸鹽原料之使用有防止鉑異物生成之效果。

【0061】 作為硝酸鹽，可使用硝酸鋇、硝酸鋇、硝酸鎂、硝酸鈣等。更佳為使用硝酸鋇。關於原料粒度，從不發生熔解殘留之程度之數百 μm 之較大粒徑之原料至原料搬送時不發生飛散、不會以二次粒子之形式凝聚之程度之數 μm 左右之較小粒徑之原料，均可適當使用。亦可使用造粒體。為了防止原料之飛散，亦可適當調整原料含水量。 $\beta\text{-OH}$ 值、Fe之氧化還原度(氧化還原 $[\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})]$)之熔解條件亦可適當調整。

【0062】 接下來之澄清步驟係自上述熔解步驟中所獲得之熔融玻璃

中去除氣泡之步驟。作為澄清步驟，可應用利用減壓之消泡法，亦可藉由設為高於原料溶解溫度之溫度而進行消泡。又，作為澄清劑，可使用 SO_3 或 SnO_2 。作為 SO_3 源，較佳為選自Al、Na、K、Mg、Ca、Sr、及Ba中之至少1種元素之硫酸鹽，更佳為鹼土族金屬之硫酸鹽，其中， $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 SrSO_4 、及 BaSO_4 增大氣泡之作用顯著，尤佳。

【0063】 作為利用減壓之消泡法中之澄清劑，較佳為使用Cl或F等鹵素。作為Cl源，較佳為選自Al、Mg、Ca、Sr、及Ba中之至少1種元素之氯化物，更佳為鹼土族金屬之氯化物，其中， $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、及 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 增大氣泡之作用顯著，且潮解性較小，故而尤佳。作為F源，較佳為選自Al、Na、K、Mg、Ca、Sr、及Ba中之至少1種元素之氟化物，更佳為鹼土族金屬之氟化物，其中， CaF_2 增強玻璃原料溶解性之作用顯著，故而進而較佳。

【0064】 以 SnO_2 為代表之錫化合物於玻璃熔融液中會產生 O_2 氣體。具有如下作用：於玻璃熔融液中在 1450°C 以上之溫度下自 SnO_2 還原成 SnO ，產生 O_2 氣體，增大氣泡使其生長。製造玻璃板時，將玻璃原料加熱至 $1450 \sim 1750^\circ\text{C}$ 左右使其熔融，因此更有效地使玻璃熔融液中之氣泡變大。於將 SnO_2 用作澄清劑之情形時，較佳為以原料中相對於母組成之總量100%以 SnO_2 換算計，包含0.01%以上之錫化合物之方式製備。若 SnO_2 含量為0.01%以上，則能夠獲得玻璃原料溶解時之澄清作用，故而較佳，更佳為0.05%以上，進而較佳為0.10%以上。若 SnO_2 含量為0.3%以下，則能夠抑制玻璃之著色或失透之發生，故而較佳。玻璃中之錫化合物之含量相對於玻璃母組成之總量100%以 SnO_2 換算計更佳為0.25%以下，進而較佳為0.2%以下，尤佳為0.15%以下。

【0065】 接下來之成形步驟係使上述澄清步驟中去除了氣泡之熔融玻璃為板狀而獲得玻璃帶之步驟。作為成形步驟，可應用如下等使玻璃成形為板狀之公知之方法：使熔融玻璃流至錫等熔融金屬上使其為板狀而獲得玻璃帶之浮式法、使熔融玻璃自槽狀構件流下至下方之溢流下拉法(熔融法)、使其自狹縫流下之狹縫下拉法。其中，就無研磨、及輕研磨之方面而言，較佳為浮式法或熔融法。

【0066】 其次，緩冷步驟係於控制至室溫狀態之冷卻條件下將上述成形步驟中所獲得之玻璃帶冷卻的步驟。作為緩冷步驟，以成為玻璃帶之方式進行冷卻，進而於特定條件下緩冷至室溫狀態。將經緩冷之玻璃帶切斷後，獲得玻璃板。

【0067】 若緩冷步驟中之冷卻速度 R 過大，則冷卻後之玻璃容易殘留應變。又，反映假想溫度之參數即等效冷卻速度變得過高，結果無法減少玻璃之收縮。因此，較佳為以等效冷卻速度成為 $800^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 以下之方式設定 R 。等效冷卻速度更佳為 $400^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 以下，進而較佳為 $100^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 以下，尤佳為 $50^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 以下。另一方面，若冷卻速度過小，則步驟所需之時間變得過長，生產性降低。因此，較佳為設定為 $0.1^{\circ}\text{C}/\text{以上}$ ，更佳為 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 以上，進而較佳為 $1^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 以上。

【0068】 此處，等效冷卻速度之定義及評價方法如下所述。將對象組成之玻璃加工為 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 0.3\sim 2.0\text{ mm}$ 之長方體而製成玻璃試樣。針對玻璃試樣，使用紅外線加熱式電爐，以應變點 $+1700^{\circ}\text{C}$ 保持5分鐘，其後，將玻璃試樣冷卻至室溫(25°C)。此時，針對冷卻速度，於 $10^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 至 $1000^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 之範圍內改變條件，而製作複數個玻璃樣本。

【0069】 使用精密折射率測定裝置(例如Shimadzu device公司製造

之KPR2000)，測定複數個玻璃樣本之d射線(波長587.6 nm)之折射率 n_d 。測定可使用V形塊法或最小偏角法。藉由將所獲得之 n_d 相對於上述冷卻速度之對數進行繪圖，而獲得 n_d 相對於上述冷卻速度之校準曲線。

【0070】其次，藉由上述測定方法測定實際經熔解、成形、冷卻等步驟而製造之同一組成之玻璃之 n_d 。藉由上述校準曲線求出與所得 n_d 對應之對應冷卻速度(於本實施形態中，稱為等效冷卻速度)。

【0071】本發明並不限定於上述實施形態。容許能夠達成本發明目的之範圍內之變化或改良等。例如，於製造本實施形態之玻璃板之情形時，亦可藉由使熔融玻璃直接成形為板狀之加壓成形法而使玻璃為板狀。

【0072】又，於製造本實施形態之玻璃板之情形時，除了使用耐火物製熔解槽之製造方法以外，熔解槽或澄清槽亦可使用鉑或以鉑為主成分之合金製坩堝(以下，稱為鉑坩堝)。於使用鉑坩堝之情形時，熔解步驟係以成為所獲得之玻璃板之組成之方式製備原料，利用電爐對裝有原料之鉑坩堝進行加熱，加熱至較佳為 $1450^{\circ}\text{C} \sim 1700^{\circ}\text{C}$ 左右。插入鉑攪拌器攪拌1小時 \sim 3小時而獲得熔融玻璃。

【0073】於使用鉑坩堝之玻璃板製造步驟中之成形步驟中，使熔融玻璃流出至例如碳板上或模框中，而使其為板狀或塊狀。典型而言，緩冷步驟係保持為 $T_g + 50^{\circ}\text{C}$ 左右之溫度後，以 $1 \sim 10^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 左右冷卻至應變點附近，其後，以不殘留應變之程度之冷卻速度冷卻至室溫狀態。切斷及研磨成特定形狀之後，獲得玻璃板。又，亦可將切斷而獲得之玻璃板加熱為例如 $T_g + 50^{\circ}\text{C}$ 左右後，以特定冷卻速度緩冷至室溫狀態。如此，能夠調節玻璃之等效冷卻溫度。

【0074】使用本實施形態之無鹼玻璃作為玻璃基板2之電路基板1適

於處理高頻信號、尤其是超過30 GHz之高頻信號、進而35 GHz以上之高頻信號之高頻裝置，能夠降低此種高頻信號之傳輸損耗而提高高頻信號之品質或強度等特性。使用本實施形態之無鹼玻璃作為玻璃基板2之電路基板1例如適於行動電話機、智慧型手機、攜帶型資訊終端、Wi-Fi機器之類之通信機器中使用之半導體裝置之類之高頻裝置(電子裝置)、表面聲波(SAW)裝置、雷達收發機之類之雷達零件、液晶天線或板型天線之類之天線零件等。

即，本發明除關於包含本實施形態之無鹼玻璃之高頻裝置用玻璃基板以外，亦關於一種包含本實施形態之無鹼玻璃之板型天線。

【0075】 又，出於降低高頻信號之傳輸損耗之目的，本發明亦可將本實施形態之無鹼玻璃較佳地應用於其他製品。即，本發明亦關於一種包含該無鹼玻璃之窗玻璃、車輛用窗玻璃、觸控面板用覆蓋玻璃。

包含無鹼玻璃之玻璃板能夠穩定地收發高頻頻帶電波，亦不容易受到損傷、破壞，故而亦適於窗玻璃或車輛用窗玻璃、觸控面板用覆蓋玻璃。作為車輛用窗玻璃，例如更佳為自動駕駛之車輛用窗玻璃。

[實施例]

【0076】 以下，列舉實施例對本發明具體地進行說明，但本發明並不限定於該等例。再者，例1~43及例49~61為實施例，例44~48為比較例。

【0077】

[例1~61]

準備具有表1~5、表11、及表12所示之組成(以氧化物基準之莫耳%表示)、厚度為1.0 mm、形狀為50×50 mm、主表面之算術平均粗糙度Ra

為1.0 nm之玻璃板。玻璃板係藉由使用鉑坩堝之熔融法製作。以獲得具有表1~5、表11及表12所示組成之玻璃之方式混合石英砂等原料，調製1 kg之批料。將原料放入鉑坩堝中，於電爐中在1650°C之溫度下加熱3小時使其熔融，而製成熔融玻璃。熔融時，於鉑坩堝中插入鉑攪拌器攪拌1小時，進行玻璃之均質化。使熔融玻璃流出至碳板上，使其成形為板狀後，將板狀玻璃放入 $T_g + 50^\circ\text{C}$ 左右溫度之電爐中，保持1小時。以冷卻速度1°C/分鐘使電爐降溫至 $T_g - 100^\circ\text{C}$ ，其後，進行放冷直至玻璃成為室溫。其後，藉由切斷、研磨加工使玻璃成形為板狀，而獲得玻璃板。

【0078】針對例1~48之玻璃板，將50~350°C時之平均熱膨脹係數、密度、玻璃轉移溫度、楊氏模數、比彈性模數、 T_2 、 T_4 、 β -OH值、10 GHz或35 GHz時之相對介電常數、10 GHz或35 GHz時之介電損耗正切、表面失透溫度、耐酸性、霧度值、1500°C之電阻率示於表6~12中。再者，霧度值係玻璃分相之指標。又，表中之空欄意指未測定。

【0079】以下，示出各物性之測定方法。

(密度)

藉由阿基米德法測定不含氣泡之約20 g玻璃塊之密度。

(平均熱膨脹係數)

依據JIS R3102(1995年)中規定之方法，使用示差熱膨脹計進行測定。測定溫度範圍為50~350°C，以ppm/°C或 $\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 表示單位。

(玻璃轉移溫度)

依據JIS R3103-3(2001年)中規定之方法，藉由熱膨脹法進行測定。

(楊氏模數)

依據JIS Z2280(1993年)中規定之方法，針對厚度0.5~10 mm之玻

璃，藉由超音波脈衝法進行測定。以GPa表示單位。

(比彈性模數)

藉由將用上述記載方法測得之楊氏模數除以同樣利用上述方法測得之密度而算出比彈性模數(GPa · cm³/g)。

(T₂)

依據ASTM C 965-96中規定之方法，使用旋轉黏度計測定黏度，測定變為10² d · Pa · s時之溫度T₂(°C)。

(T₄)

依據ASTM C 965-96中規定之方法，使用旋轉黏度計測定黏度，測定變為10⁴ d · Pa · s時之溫度T₄(°C)。

(相對介電常數、介電損耗正切)

依據JIS R1641(2007年)中規定之方法，使用空腔共振器及向量網路分析儀進行測定。測定頻率為空腔共振器之空氣之共振頻率即10 GHz或35 GHz。

(表面失透溫度)

將玻璃粉碎，使用試驗用篩以粒徑成為2~4 mm之範圍之方式進行分級。於異丙醇中對所獲得之玻璃屑進行5分鐘超音波洗淨，用離子交換水洗淨後，使其乾燥，放入鉑製皿中，於控制為固定溫度之電爐中進行17小時之熱處理。熱處理之溫度係以10°C間隔設定。

熱處理後，自鉑皿取下玻璃，使用光學顯微鏡，觀察結晶於玻璃表面析出之最高溫度及結晶不析出之最低溫度。

結晶於玻璃表面析出之最高溫度及結晶不析出之最低溫度分別測定1次。(於難以進行結晶析出之判斷之情形時，有時亦進行2次測定)

使用結晶於玻璃表面析出之最高溫度及結晶不析出之最低溫度之測定值求出平均值，並將其設為表面失透溫度。

(耐酸性)

將玻璃試樣浸漬於酸水溶液(6質量% HNO_3 + 5質量% H_2SO_4 ， 45°C)中170秒，評價每單位表面積之玻璃成分之溶出量(mg/cm^2)。若玻璃成分之溶出量為 $0.02 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 以下，則耐酸性良好。

(β -OH值)

藉由針對玻璃試樣測定其對波長 $2.75 \sim 2.95 \mu\text{m}$ 之光之吸光度，將吸光度之最大值 β_{max} 除以該試樣之厚度(mm)而求出 β -OH值。

(1500°C 之電阻率)

測定熔融玻璃之 $1350 \sim 1700^\circ\text{C}$ 之溫度區域中之電阻率。熔融玻璃係以成為各成分之特定組成之方式調製，使用鉑坩堝於 1650°C 之溫度下進行熔解而獲得。於玻璃之熔解中，使用鉑攪拌器進行攪拌，使玻璃變得均質。其次，於使熔融玻璃保持為 1500°C 之溫度之狀態下，利用下述文獻所記載之方法測定電阻率。

「離子性熔融體之導電率測定法，大田能生、宮永光、森永健次、柳瀨勉，日本金屬學會志第45卷第10號(1981)1036~1043」

(霧度值)

使用霧度計(製造商：須賀試驗機股份有限公司，型號：HZ-V3 Hazemeter)測定玻璃之霧度值。霧度值之測定係利用板厚為1 mm、兩面經鏡面研磨之玻璃板進行。將霧度值為35%以下者設為良品。

【0080】 [表1]

表1

mol%	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9	例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	16.5
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
合計	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

【0081】 [表2]

表2

mol%	例11	例12	例13	例14	例15	例16	例17	例18	例19	例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
合計	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

【0082】 [表3]

表3

mol%	例21	例22	例23	例24	例25	例26	例27	例28	例29	例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
合計	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)	0.08	0.08	0.10	0.10	0.10	0.09	0.09	0.02	0.02	0.82

【0083】 [表4]

表4

mol%	例31	例32	例33	例34	例35	例36	例37	例38	例39	例40
SiO ₂	62.9	63.0	61.9	61.9	62.4	62.4	62.8	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
合計	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	7.6	7.6	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	0.88

【0084】 [表5]

表5

mol%	例41	例42	例43	例44	例45	例46	例47	例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
合計	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

【0085】 [表6]

表6

	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9	例10
平均熱膨脹係數[ppm/°C]	3.2	3.3	3.2	3.3	3.7	3.5	3.3	3.3	3.4	3.6
平均熱膨脹係數[×10 ⁻⁷ /°C]	32.0	33.0	32.3	32.9	37.4	34.8	33.1	33.1	33.8	35.8
密度[g/cm ³]	2.30	2.33	2.31	2.28	2.43	2.32	2.32	2.32	2.35	2.38
玻璃轉移溫度[°C]	654	654	647	643	636	641	664	655	656	660
楊氏模數[GPa]	64	64	62	61	63	62	64	65	66	67
比彈性模數[GPa · cm ³ /g]	28	27	27	27	26	27	28	28	28	28
T ₂ (Tlogη=2)(°C)		1643	1660				1633	1641		
T ₄ (Tlogη=4)(°C)		1245	1265				1249	1254		
相對介電常數@10 GHz	4.6	4.7	4.7	4.5	4.9	4.7	4.7	4.7	4.8	4.9
相對介電常數@35 GHz	4.6	4.7	4.7	4.6	4.9	4.7	4.8	4.8	4.8	4.9
介電損耗正切@10 GHz	0.0024	0.0026	0.0023	0.0021	0.0029	0.0023	0.0026	0.0025	0.0028	0.0030
介電損耗正切@35 GHz	0.0034	0.0036	0.0032	0.0030	0.0041	0.0033	0.0036	0.0035	0.0039	0.0042
表面失透溫度[°C]	1280	1240	1280	1280	1280		1220	1240		1260
耐酸性[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之電阻率[Ω · cm]		299								
霧度值(1.0 mmt)	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
β-OH值	0.23	0.45				0.34			0.55	

【0086】 [表7]

表7

	例11	例12	例13	例14	例15	例16	例17	例18	例19	例20
平均熱膨脹係數[ppm/°C]	3.6	3.4	3.4	3.4	3.4	3.3	3.4	3.3		3.1
平均熱膨脹係數[×10 ⁻⁷ /°C]	35.6	34.0	34.2	33.9	34.0	33.3	33.5	33.3		31.1
密度[g/cm ³]	2.39	2.34	2.34	2.36	2.35	2.35	2.33	2.35	2.35	2.27
玻璃轉移溫度[°C]	660	657	657	662	667	666	665	668		655
楊氏模數[GPa]	69	66	65	68	68	67	68	68	68	63
比彈性模數[GPa·cm ³ /g]	29	28	28	29	29	29	29	29	29	28
T ₂ (Tlogη=2)(°C)				1598						1653
T ₄ (Tlogη=4)(°C)				1231						1248
相對介電常數@10 GHz	5.0	4.8	4.8	4.9	4.8	4.8	4.8	4.9	4.8	4.5
相對介電常數@35 GHz	5.0	4.8	4.8	4.9	4.8	4.8	4.7	4.9	4.9	4.4
介電損耗正切@10 GHz	0.0031	0.0025	0.0028	0.0030	0.0031	0.0029	0.0028	0.0030	0.0030	0.0021
介電損耗正切@35 GHz	0.0044	0.0036	0.0039	0.0042	0.0042	0.0041	0.0041	0.0042	0.0042	0.0030
表面失透溫度[°C]				1240	1240	1280	1280			<1260
耐酸性[mg/cm ²] (HNO ₃ +H ₂ 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°C之電阻率[Ω·cm]										320
霧度值(1.0 mmt)	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
β-OH值		0.58			0.36					

【0087】 [表8]

表8

	例21	例22	例23	例24	例25	例26	例27	例28	例29	例30
平均熱膨脹係數[ppm/°C]			3.1	3.1	2.8					3.6
平均熱膨脹係數[×10 ⁻⁷ /°C]			31.0	31.2	28.0					36.2
密度[g/cm ³]	2.31	2.32	2.28	2.27	2.27	2.28	2.28	2.30	2.31	2.41
玻璃轉移溫度[°C]			652	654	649					
楊氏模數[GPa]	67	68	62	63	62	63	63	63	62	59
比彈性模數[GPa·cm ³ /g]	29	29	27	28	27	27	27	27	27	25
T ₂ (Tlogη=2)(°C)								1641		1656
T ₄ (Tlogη=4)(°C)								1245		1243
相對介電常數@10 GHz	4.6	4.6	4.5	4.4	4.4	4.5	4.5	4.5	4.6	4.8
相對介電常數@35 GHz	4.6	4.6	4.4	4.4	4.4	4.5	4.5	4.5	4.6	4.9
介電損耗正切@10 GHz	0.0025	0.0026	0.0021	0.0021	0.0020	0.0022	0.0022	0.0021	0.0023	0.0025
介電損耗正切@35 GHz	0.0035	0.0037	0.0029	0.0029	0.0028	0.0031	0.0031	0.0030	0.0032	0.0035
表面失透溫度[°C]			1250					1280		<1080
耐酸性[mg/cm ²] (HNO ₃ +H ₂ 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°C之電阻率[Ω·cm]										399
霧度值(1.0 mmt)	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
β-OH值		0.45					0.67			0.4

【0088】 [表9]

表9

	例31	例32	例33	例34	例35	例36	例37	例38	例39	例40
平均熱膨脹係數[ppm/°C]			3.6	3.57	3.57	3.57	3.51	3.52	3.4	3.6
平均熱膨脹係數[×10 ⁻⁷ /°C]			36.2	35.7	35.7	35.7	35.1	35.2	34.0	36.3
密度[g/cm ³]	2.41	2.41	2.39	2.36	2.37	2.45	2.38	2.39	2.37	2.39
玻璃轉移溫度[°C]			633	625	634	664	631	624	625	622
楊氏模數[GPa]	66	67	61	59	60	65	60	61	59	59
比彈性模數[GPa·cm ³ /g]	27	28	25	25	25	27	25	25	25	25
T ₂ (Tlogη=2)(°C)	1643		1640			1664	1662			
T ₄ (Tlogη=4)(°C)	1251		1229			1259	1243			
相對介電常數@10 GHz	4.9	4.9	4.8	4.8	4.8	5.1	4.8	4.7	4.7	4.8
相對介電常數@35 GHz	5.0	4.9	4.8	4.8	4.8	5.1	4.8	4.8	4.8	4.9
介電損耗正切@10 GHz	0.0032	0.0031	0.0025	0.0027	0.0028	0.0035	0.0025	0.0023	0.0025	0.0025
介電損耗正切@35 GHz	0.0044	0.0043	0.0035	0.0038	0.0039	0.0048	0.0039	0.0040	0.0039	0.0041
表面失透溫度[°C]	1240	1260	1150	<1250	<1250	<1250	1280	1280	<1250	<1250
耐酸性[mg/cm ²] (HNO ₃ +H ₂ 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°C之電阻率[Ω·cm]	399									
霧度值(1.0 mmt)	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
β-OH值			0.35	0.20					0.46	

【0089】 [表10]

表10

	例41	例42	例43	例44	例45	例46	例47	例48
平均熱膨脹係數[ppm/°C]	3.6	3.7	3.2	3.8	3.2	3.2	3.2	3.3
平均熱膨脹係數[×10 ⁻⁷ /°C]	35.7	37.4	32.3	38.4	32.0	32.0	32.0	33.0
密度[g/cm ³]	2.39	2.43	2.33	2.50	2.26	2.26	2.23	2.24
玻璃轉移溫度[°C]	621	636	673	710	633	633		607
楊氏模數[GPa]	59	63	69	76	59	59	53	58
比彈性模數[GPa·cm ³ /g]	25	26		30	26	26	24	26
T ₂ (Tlogη=2)(°C)				1645	1626	1626	1642	1743
T ₄ (Tlogη=4)(°C)				1275	1231	1231	1208	1296
相對介電常數@10 GHz	4.8	4.9	4.8	5.4	4.4	4.4	4.3	4.3
相對介電常數@35 GHz	4.8			5.3	4.3	4.4	4.3	4.3
介電損耗正切@10 GHz	0.0024	0.0029	0.0028	0.0056	0.0018	0.0036	0.0016	0.0016
介電損耗正切@35 GHz	0.0040			0.0070	0.0026	0.0055	0.0024	0.0026
表面失透溫度[°C]	<1250	1280	>1300	1266	1220			1150
耐酸性[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°C之電阻率[Ω·cm]				210	349	106		612
霧度值(1.0 mmt)	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	0.6	0.6	1.1	<0.5
β-OH值		0.035			0.43	0.45		

【0090】 [表11]

表11

mol%	例49	例50	例51	例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
合計	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值	0.16	0.45	0.57	0.695
相對介電常數@10 GHz	4.8	4.8	4.8	4.8
介電損耗正切@10 GHz	0.0028	0.0026	0.0025	0.0024

【0091】 [表12]

表12

mol%	例53	例54	例55	例56	例57	例58	例59	例60	例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
合計	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
相對介電常數@10 GHz	4.8	4.8	4.9	4.9	4.9	4.8	4.8	4.9	5.0
介電損耗正切@10 GHz	0.0025	0.0027	0.0029	0.0044	0.0026	0.0025	0.0026	0.0028	0.0041
1500°C之電阻率[Ω·cm]	399	376	310	144	307	245	192	125	35

【0092】 作為實施例之例1~43之玻璃亦有一部分未測定者，但結果均滿足如下範圍中多個範圍：50~350°C時之平均熱膨脹係數為 30×10^{-6}

$7^{\circ}\text{C} \sim 40 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 、密度為 2.58 g/cm^3 以下、玻璃轉移溫度為 700°C 以下、楊氏模數為 58 GPa 以上、 T_2 為 $1500 \sim 1700^{\circ}\text{C}$ 、 T_4 為 1290°C 以下、 35 GHz 時之介電損耗正切為 0.006 以下、及 1500°C 之電阻值為 $400 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。又，由霧度值之測定結果確認到無分相。

若 $\text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO})$ 滿足超過 -3 且未達 2 之範圍，則往往表面失透溫度為 1300°C 以下，耐酸性變得良好。若 $\text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO})$ 為 2 以上，則往往表面失透溫度超過 1300°C 。若 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$ 之值為 0.49 以上，則往往玻璃之楊氏模數亦較高。若 $\text{SrO}/(\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO})$ 為 0.64 以上，則往往玻璃之表面失透溫度亦較低。 B_2O_3 未達 15% 且 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$ 之值超過 1.4 之玻璃於 35 GHz 時之介電損耗正切高於 0.006 ，無法降低高頻區域中之介電損耗。又，玻璃轉移溫度超過 700°C 。另一方面， $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$ 之值為 0.35 以下之玻璃之耐酸性較差。又，由霧度值之測定結果確認到了分相。 B_2O_3 超過 24% 且 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$ 之值超過 1.4 之玻璃之耐酸性較差。又，由霧度值之測定結果確認到了分相。進而，楊氏模數未達 58 GPa 。

又，作為實施例之例 $49 \sim 52$ 之玻璃係以例 30 之玻璃組成為基礎變更了 Cl 含量或 $\beta\text{-OH}$ 值之玻璃。由該等情況可知，若 $\beta\text{-OH}$ 值提高，則有可能能夠相對地降低介電損耗正切，又，若 Cl 含量增多，則介電損耗正切有可能變大。

作為實施例之例 $53 \sim 61$ 之玻璃係以例 30 之玻璃組成為基礎變更了 Li_2O 含量或 Na_2O 含量之玻璃。若 Li_2O 含量或 Na_2O 含量增加，則 1500°C 之電阻率下降。又， Li_2O 能夠在介電損耗正切較低之狀態下降低 1500°C 之電阻率。

【0093】 對本發明詳細地進行了說明，又，參照特定實施態樣進行了說明，但對業者而言，明確知道可在不脫離本發明之精神及範圍之情況下加以各種變更或修正。本申請案係基於2019年4月12日提出申請之日本專利申請案(特願2019-076423)、2019年6月28日提出申請之日本專利申請案(特願2019-120828)、及2019年11月27日提出申請之日本專利申請案(特願2019-214690)者，其內容係作為參照而併入於此。

[產業上之可利用性]

【0094】 本實施形態之無鹼玻璃之耐酸性優異，且能夠降低高頻信號之介電損耗。對於處理超過10 GHz之高頻信號、尤其是超過30 GHz之高頻信號、進而35 GHz以上之高頻信號的高頻電子裝置全部、例如通信機器之玻璃基板、SAW裝置及FBAR(Film Bulk Acoustic Resonator，薄膜體聲波共振器)等頻率濾波器零件、波導管等帶通濾波器或SIW(Substrate Integrated waveguide，基板整合波導)零件、雷達零件、天線零件(尤其是最適於衛星通信之液晶天線)、窗玻璃、車輛用窗玻璃等，包含此種無鹼玻璃之玻璃板有用。

【符號說明】

【0095】

1:電路基板

2:玻璃基板

2a:第1主表面

2b:第2主表面

3:第1配線層

4:第2配線層

【發明申請專利範圍】**【請求項1】**

一種無鹼玻璃，其以氧化物基準之莫耳百分率計，包含

SiO₂ 57~70%、

Al₂O₃ 5~15%、

B₂O₃ 15~24%、

MgO 0.2~10%、

CaO 0.1~7%、

SrO 0.1~2.5%、

BaO 0~10%、

ZnO 0~0.1%、

式(A)為 $[Al_2O_3]/[B_2O_3]$ ，上述式(A)之值超過0.35且為1.4以下，並且

式(D)為 $[SrO]/([MgO] + [CaO] + [SrO] + [BaO])$ ，上述式(D)之值為

0.64以上。

【請求項2】

一種無鹼玻璃，其以氧化物基準之莫耳百分率計，包含

SiO₂ 57~70%、

Al₂O₃ 5~15%、

B₂O₃ 15~24%、

MgO 0.1~10%、

CaO 0.1~10%、

SrO 0.1~10%、

BaO 0.1~10%、

ZnO 0~0.1% ,

式(A)為 $[Al_2O_3]/[B_2O_3]$, 上述式(A)之值超過0.35且為1.4以下 , 並且

式(D)為 $[SrO]/([MgO] + [CaO] + [SrO] + [BaO])$, 上述式(D)之值為0.64以上。

【請求項3】

如請求項1或2之無鹼玻璃 , 其中式(B)為 $[MgO] + [CaO] + [SrO] + [BaO]$, 上述式(B)之值為7%以上16%以下。

【請求項4】

如請求項1或2之無鹼玻璃 , 其中上述式(B)之值為8%以上16%以下。

【請求項5】

如請求項1或2之無鹼玻璃 , 其中式(C)為 $[Al_2O_3] - ([MgO] + [CaO] + [SrO] + [BaO])$, 上述式(C)之值超過-3%且未達2%。

【請求項6】

如請求項1或2之無鹼玻璃 , 其中上述式(A)之值為0.49以上。

【請求項7】

如請求項1或2之無鹼玻璃 , 其中上述式(D)之值為0.75以上。

【請求項8】

如請求項1或2之無鹼玻璃 , 其以 Fe_2O_3 換算計含有1莫耳%以下之Fe。

【請求項9】

如請求項1或2之無鹼玻璃 , 其中玻璃之 β -OH值為 0.05 mm^{-1} 以上 1.0 mm^{-1} 以下。

【請求項10】

如請求項1或2之無鹼玻璃，其中由 $[\text{Li}_2\text{O}] + [\text{Na}_2\text{O}] + [\text{K}_2\text{O}]$ 所表示之合計含量為0~0.2莫耳%。

【請求項11】

如請求項1或2之無鹼玻璃，其含有合計1莫耳%以下之選自由 SnO_2 、 Cl 及 SO_3 所組成之群中之至少一種。

【請求項12】

如請求項1或2之無鹼玻璃，其含有合計1莫耳%以下之選自由 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 、及 Lu_2O_3 所組成之群中之至少一種。

【請求項13】

如請求項1或2之無鹼玻璃，其含有1莫耳%以下之F。

【請求項14】

如請求項1或2之無鹼玻璃，其35 GHz時之介電損耗正切為0.006以下。

【請求項15】

如請求項1或2之無鹼玻璃，其1500°C時之電阻值為400 $\Omega \cdot \text{cm}$ 以下。

【請求項16】

如請求項1或2之無鹼玻璃，其1500°C時之電阻值為300 $\Omega \cdot \text{cm}$ 以下。

【請求項17】

如請求項1或2之無鹼玻璃，其楊氏模數為58 GPa以上。

【請求項18】

如請求項1或2之無鹼玻璃，其密度為 2.58 g/cm^3 以下， $50\sim 350^\circ\text{C}$ 時之平均熱膨脹係數為 $30\times 10^{-7}/^\circ\text{C}\sim 40\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 。

【請求項19】

如請求項1或2之無鹼玻璃，其中玻璃黏度成為 $10^2 \text{ dPa}\cdot\text{s}$ 之溫度 T_2 為 $1500\sim 1700^\circ\text{C}$ ，玻璃黏度成為 $10^4 \text{ dPa}\cdot\text{s}$ 之溫度 T_4 為 1290°C 以下。

【請求項20】

如請求項1或2之無鹼玻璃，其玻璃轉移溫度為 700°C 以下，或應變點為 700°C 以下。

【請求項21】

如請求項1或2之無鹼玻璃，其表面失透溫度為 1300°C 以下。

【請求項22】

如請求項1或2之無鹼玻璃，其浸漬於含有 HNO_3 6重量%及 H_2SO_4 5重量%之 45°C 水溶液中170秒時之每單位表面積之玻璃成分之溶出量為 0.025 mg/cm^2 以下。

【請求項23】

一種玻璃板，其係包含如請求項1或2之無鹼玻璃且具有主表面及端面者，且至少1個主表面之算術平均粗糙度 R_a 為 1.5 nm 以下。

【請求項24】

如請求項23之玻璃板，其至少一邊為 900 mm 以上，厚度為 0.7 mm 以下。

【請求項25】

如請求項23之玻璃板，其係利用浮式法或熔融法製造。

【請求項26】

一種高頻裝置用玻璃基板，其包含如請求項1或2之無鹼玻璃。

【請求項27】

一種板型天線，其包含如請求項1或2之無鹼玻璃。

【請求項28】

一種窗玻璃，其包含如請求項1或2之無鹼玻璃。

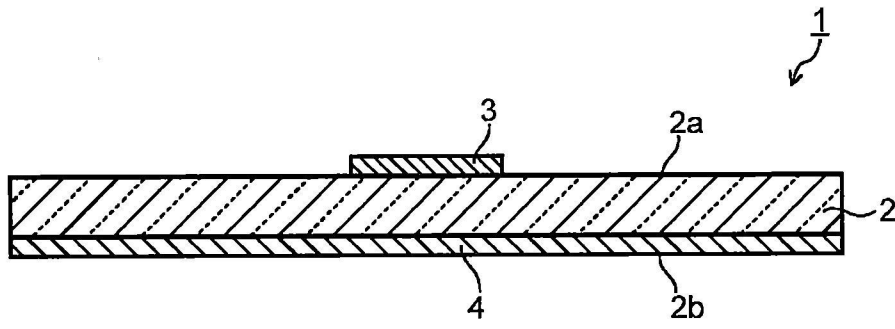
【請求項29】

一種車輛用窗玻璃，其包含如請求項1或2之無鹼玻璃。

【請求項30】

一種觸控面板用覆蓋玻璃，其包含如請求項1或2之無鹼玻璃。

【發明圖式】



【圖1】