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

特許第4151153号
(P4151153)

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

| (51)Int.Cl. | | | F I | | |
|---|---|---|---|---|---|
| C03C | 3/091 | (2006.01) | C03C | 3/091 | |
| C03C | 3/093 | (2006.01) | C03C | 3/093 | |
| C03C | 3/095 | (2006.01) | C03C | 3/095 | |
| C03C | 3/097 | (2006.01) | C03C | 3/097 | |
| H01J | 11/02 | (2006.01) | H01J | 11/02 | Z |

請求項の数 4　(全 14 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平11-112813
(22)出願日　平成11年4月20日(1999.4.20)
(65)公開番号　特開2000-103638(P2000-103638A)
(43)公開日　平成12年4月11日(2000.4.11)
審査請求日　平成14年7月18日(2002.7.18)
(31)優先権主張番号　特願平10-119401
(32)優先日　平成10年4月28日(1998.4.28)
(33)優先権主張国　日本国(JP)
(31)優先権主張番号　特願平10-212804
(32)優先日　平成10年7月28日(1998.7.28)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

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

審査官　山崎　直也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】板ガラスおよびエレクトロニクス用基板ガラス

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
実質的にモル％表示で

| | |
|---|---|
| $SiO_2$ | ５０～７５、 |
| $Al_2O_3$ | ４～２０、 |
| $B_2O_3$ | ３～１０、 |
| MgO | ２～１５、 |
| CaO | １～１５、 |
| SrO | ０～　６、 |
| BaO | ０～　０．８、 |
| $Li_2O$ | ０～１０、 |
| $Na_2O$ | ４～１２、 |
| $K_2O$ | ０～　７、 |
| $Li_2O+Na_2O+K_2O$ | ４～１３、 |
| $ZrO_2$ | ０～　５、 |
| $TiO_2$ | ０～　８、 |
| $Y_2O_3$ | ０～　２、 |
| $Ta_2O_5$ | ０～　２、 |
| $Nb_2O_5$ | ０～　２、 |

からなり、

５０～３５０℃における平均線熱膨張係数が、８０×１０$^{-7}$～１２０×１０$^{-7}$／℃であり、
歪点が５５０℃以上であり、
２０℃における密度が２．６５ｇ／ｃｍ$^{3}$以下であり、
２０℃における酸素原子密度が７．２×１０$^{-2}$～９．０×１０$^{-2}$モル／ｃｍ$^{3}$であることを特徴とする板ガラス。

【請求項２】
２０℃における密度が２．６０ｇ／ｃｍ$^{3}$以下であることを特徴とする請求項１に記載の板ガラス。

【請求項３】
実質的にモル％表示で

| | |
|---|---|
| $SiO_2$ | ５４～６８、 |
| $Al_2O_3$ | ６～１４、 |
| $B_2O_3$ | ３～　５、 |
| MgO | ３～１２、 |
| CaO | ２～１２、 |
| SrO | ０～　５、 |
| BaO | ０～　０．８、 |
| $Li_2O$ | ０～１０、 |
| $Na_2O$ | ４～１２、 |
| $K_2O$ | ０～　７、 |
| $Li_2O+Na_2O+K_2O$ | ４～１３、 |
| $ZrO_2$ | ０～　４、 |
| $TiO_2$ | ０～　６、 |
| $Y_2O_3$ | ０～　２、 |
| $Ta_2O_5$ | ０～　２、 |
| $Nb_2O_5$ | ０～　２、 |

からなることを特徴とする請求項１または請求項２に記載の板ガラス。

【請求項４】
請求項１～３のいずれか１項に記載の板ガラスを用いたことを特徴とするエレクトロニクス用基板ガラス。

【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は破壊の進行に対する抵抗力が大きい板ガラス、すなわち破壊じん性の大きな板ガラスに関する。特に通常のソーダライムシリカガラスと同程度の熱膨張係数と高い耐熱性が要求されるエレクトロニクス用基板として好適な板ガラスに関する。

【０００２】
【従来の技術】
近年、カラープラズマディスプレイパネル（以下カラーＰＤＰという。）に代表される大型フラットディスプレイパネルの産業が著しい成長を遂げているなかにあって、その基板として使用されるガラスも多種多様化している。従来より、通常のソーダライムシリカガラスが大型フラットディスプレイパネル用基板として広く使用されてきた。その理由のひとつは、無機シール材料をはじめとして、パネルの構成部材として使用される様々なガラスフリット材料の熱膨張係数をソーダライムシリカガラスの熱膨張係数と整合させやすいからであった。

【０００３】
一方、大型フラットディスプレイパネル製造工程の熱処理プロセスにおけるガラス基板の変形や熱収縮を小さくするために、基板用ガラスの耐熱性向上への強い要求がある。そのため、ソーダライムシリカガラスと同等の熱膨張係数を有し、かつ、より高い歪点を有

し、かつ、電気絶縁性を向上させるためにアルカリ含有量を低く抑えた、いわゆる高歪点ガラスが基板として広く使用されている。

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、これらの高歪点ガラスはソーダライムシリカガラスと比較すると脆く、製造工程中に割れやすい問題があった。また、前記高歪点ガラスは密度が大きく、大型フラットディスプレイパネルの軽量化が困難である問題もあった。

【０００５】

これらの問題を解決すべく、たとえば特開平９－３０１７３３には密度が小さく、かつキズがつきにくい基板用ガラスが提示されている。しかし、キズがつきにくいという特性は、破壊の起点となるキズがパネルの製造工程においてつく場合に対しては有効であるが、キズが前記製造工程前の切断等の加工処理中につく場合には必ずしも有効とはいえない。そして切断等の加工処理中にガラスのエッジ部にはすでに破壊起点となりうるキズが多数存在するのが通常である。このような場合にガラスの割れを防止するためには、本質的に引張応力による破壊の進行に対する抵抗力が高い板ガラス、すなわち破壊じん性が高い板ガラスを提供する必要があった。

【０００６】

前記破壊じん性（$K_{IC}$）と破壊強度（σ）との間には、ｃを破壊原因となるキズの大きさ、Ｙをキズの形状によって決まる定数として、一般に次の関係式が成り立つ。

$\sigma = K_{IC} / (Y \times c^{1/2})$

【０００７】

脆性材料の破壊じん性の評価方法として従来より数多くの提案がされている。ＪＩＳＲ１６０７にはファインセラミックスの破壊じん性試験方法として予き裂導入破壊試験法（ＳＥＰＢ法）および圧子圧入法（ＩＦ法）の２方法が規定されている。前記規格の解説によると、ＳＥＰＢ法は理論的根拠が明確であることから主として用いられるべき方法として推奨されている。一方、ＩＦ法はビッカース圧子を材料表面に押し付けた際のき裂長さを観測する方法であり、きわめて簡便であること、かつＳＥＰＢ法による測定値との間におおむね相関があることが確認されたことから採用されている方法である、とされている。ちなみに、特開平９－３０１７３３に記載されている議論はＩＦ法をもとに展開されており、キズがつきにくい基板用ガラスを提示した点で大変重要な意味を持つが、引張応力による破壊の進行に対する抵抗力増大を追求しているとはいい難い。

【０００８】

したがって、破壊じん性そのものの議論は、引張応力によるき裂の進行に対する抵抗力を測定する方法をもとに進めることが望ましいと考えられる。その代表的な方法にはＳＥＰＢ法、シェブロンノッチ法（ＢＢＣＮ法）またはダブルカンチレバー法（ＤＣＢ法）などがある。ここでＢＢＣＮ法とは、中央部にシェブロン型ノッチを形成した試験片について曲げ試験を行って破壊じん性を測定する方法であり、ＤＣＢ法とはき裂を導入した試験片について直接き裂の両端を引張りき裂の進展に必要な荷重を測定する方法である。以下にあげる破壊じん性はいずれもＳＥＰＢ法、ＢＢＣＮ法またはＤＣＢ法による測定値である。

【０００９】

Ｊ．Ａｍ．Ｃｅｒａｍ．Ｓｏｃ．５２（１９６９）Ｎｏ．２，ｐ９９－１０５（以下文献１という。）によれば、ソーダライムシリカガラスの破壊じん性は０．７５$MPa \cdot m^{1/2}$である。

【００１０】

ソーダライムシリカガラスと同程度またはそれ以上の破壊じん性を有するシリケートガラスは従来知られており、たとえば文献１には破壊じん性が０．９１$MPa \cdot m^{1/2}$であるアルミノシリケートガラスが、Ｊ．Ａｍ．Ｃｅｒａｍ．Ｓｏｃ．６１（１９７８）Ｎｏ．１－２，ｐ２７－３０（以下文献２という。）には破壊じん性が０．９４$MPa \cdot m^{1/2}$であるアルカリボロシリケートガラスが、それぞれ記載されている。また、ＳＩＤ

’９６ Ｄｉｇｅｓｔ ｏｆ Ｔｅｃｈｎｉｃａｌ Ｐａｐｅｒｓ（１９９６）ｐ５１８には、ＴＦＴ－ＬＣＤ基板用無アルカリガラスの破壊じん性が０．８～０．８３ＭＰａ・ｍ$^{1/2}$であると記載されている。

【００１１】

これらのガラスの破壊じん性はいずれもソーダライムシリカガラスの破壊じん性よりも高く、本質的に破壊の進行に対する抵抗力が高まったガラスであるといえる。しかし、これら破壊じん性が高いガラスはいずれも熱膨張係数がソーダライムシリカガラスの熱膨張係数に比べて小さすぎるか、その歪点が低く５５０℃未満であるために、カラーＰＤＰ用基板等のエレクトロニクス用基板ガラスに応用することができない場合が多かった。

【００１２】

一方、ガラス組成と破壊じん性との関係は、たとえば文献１または文献２に論じられている。一般に破壊じん性（$K_{IC}$）と材料のヤング率（Ｅ）および破壊表面エネルギー（γ）との関係は次式で表わされる。

$K_{IC}=(2\times E\times \gamma)^{1/2}$

【００１３】

したがって、破壊じん性を向上させるためにはヤング率および破壊表面エネルギーを増大させればよいことがわかる。このうち、ヤング率は比較的簡単に測定できる物理量であり、ガラス組成との関係についてもある程度の知見が得られている。しかし、破壊表面エネルギーは測定が困難な物理量であり、ガラス組成との関係となると報告例は少ない。実際、文献１にはヤング率と破壊表面エネルギーとの関係に関する記述があるが、ガラス系によってその関係は異なり、両者の間の明確な相関は得られていない。したがって、ガラス組成とヤング率との関係から破壊じん性を予測するのは困難である。また、酸素との単結合強度が高い、Ｓｉ、Ａｌ、Ｂ等を多く含有するガラスは一般に破壊じん性が高いと考えられているが、文献２にも記載されているように、それにはあてはまらないガラスもある。

【００１４】

以上述べたように、破壊の進行に対する抵抗力が高いガラスにおける破壊じん性発現機構は現在十分解明されているとはいえず、その解明のためには複雑なガラス構造やガラスの破壊機構の解明が必要と考えられている。したがって、たとえばカラーＰＤＰ用基板ガラスとして要求される熱膨張係数および歪点に関する条件を満足するとともに破壊じん性も高いガラスを得るためには、膨大な実験と試行錯誤によるほかはないという状況であった。

【００１５】

本発明は以上のような課題を解決するためになされたものであり、その目的とするところは、ソーダライムシリカガラスと同程度の熱膨張係数およびソーダライムシリカガラスより高い歪点を有し、かつ、破壊じん性がソーダライムシリカガラスと同程度またはそれ以上の板ガラス、およびそれを用いたエレクトロニクス用基板ガラスを得ることである。

【００１６】

【課題を解決するための手段】

本発明は、実質的にモル％表示で

| | |
|---|---|
| $SiO_2$ | ５０～７５、 |
| $Al_2O_3$ | ４～２０、 |
| $B_2O_3$ | ３～１０、 |
| ＭｇＯ | ２～１５、 |
| ＣａＯ | １～１５、 |
| ＳｒＯ | ０～ ６、 |
| ＢａＯ | ０～ ０．８、 |
| $Li_2O$ | ０～１０、 |
| $Na_2O$ | ４～１２、 |
| $K_2O$ | ０～ ７、 |

| | |
|---|---|
| $Li_2O+Na_2O+K_2O$ | 4～13、 |
| $ZrO_2$ | 0～ 5、 |
| $TiO_2$ | 0～ 8、 |
| $Y_2O_3$ | 0～ 2、 |
| $Ta_2O_5$ | 0～ 2、 |
| $Nb_2O_5$ | 0～ 2、 |

からなり、
５０～３５０℃における平均線熱膨張係数が、$８０\times１０^{-7}$～$１２０\times１０^{-7}$／℃であり、
歪点が５５０℃以上であり、
２０℃における密度が２．６５ｇ／$ｃｍ^3$以下であり、
２０℃における酸素原子密度が$７．２\times１０^{-2}$～$９．０\times１０^{-2}$モル／$ｃｍ^3$であることを特徴とする板ガラスを提供する。

【００１７】

【００１８】
このような板ガラスは耐熱性、密度、破壊強度のいずれをとってもエレクトロニクス用基板ガラスとして最適である。ここでエレクトロニクス用基板ガラスとは、カラーＰＤＰ、プラズマアドレス液晶（ＰＡＬＣ）、フィールドエミッションディスプレイ（ＦＥＤ）等のフラットパネルディスプレイ用の基板や、磁気ディスク用基板等の情報記録媒体用基板を指す。

【００１９】
本発明者らは従来知られているガラスの破壊じん性を的確に説明できる各種指標を種々検討した。その結果、ガラスの単位体積中に含まれる酸素原子数、すなわち酸素原子密度とガラスの破壊じん性の間に強い相関があることを見い出した。すなわち、酸素原子密度増加とともに破壊じん性も大きくなる。この理由は明らかではないが、酸素原子が密に詰まった構造をもつガラスにおいては、破壊の進行に際しより多くの結合を切断する必要があり、そのため破壊の進行に対する抵抗力が高くなる、すなわち破壊じん性が大きくなる、ためと解釈できる。

【００２０】
酸素原子密度は、ガラス組成および密度が判明していれば複雑な解析や計算または測定を行うことなく得られるきわめて簡便な物理量であり、破壊じん性との間には実用上十分利用可能な強い相関が存在し、破壊じん性を説明できる指標として使用できる。

【００２１】
酸素原子密度（$D_{oxygen}$）は、成分$A_i$とそのモル分率$C_i$により表わされるガラス組成および２０℃におけるガラスの密度（ｄ、単位はｇ／$ｃｍ^3$）から次のようにして算出する。

【００２２】
各成分の分子量を$m_i$、各成分のモル分率の百分率表示を$c_i$、各成分の酸素数を$x_i$、ガラスの平均分子量をｍとする。ここで、$m=\Sigma(m_i\times c_i/100)$、$c_i=C_i\times100$であり、Σはガラスのすべての成分について合計することを意味する記号である。

$$D_{oxygen}=d\times\Sigma(x_i\times c_i/100)/m$$

【００２３】
表１に、各種ガラスのモル％表示の組成、破壊じん性（単位はＭＰａ・$m^{1/2}$）、密度（単位はｇ／$ｃｍ^3$）、酸素原子密度（単位は$１０^{-2}$モル／$ｃｍ^3$）、熱膨張係数（単位は$１０^{-7}$／℃）、歪点（単位は℃）および破壊強度（単位はＭＰａ）を示す。

【００２４】
ガラスＡはソーダライムシリカガラス、ガラスＢ～Ｄはソーダライムシリカガラスと同程度の熱膨張係数を有する高歪点ガラス、ガラスＥ～Ｇは無アルカリガラス、ガラスＨ～Ｉは文献１に記載されているガラス、ガラスＪ～Ｋは文献２に記載されているガラスであ

る。ガラスＨ～Ｋについては文献１～２に記載されているデータを一部転記した。

【００２５】

ガラスＡ～Ｇの破壊じん性はＢＢＣＮ法により測定した。本明細書でいうＢＢＣＮ法は以下に述べる３点曲げ試験または４点曲げ試験である。本段落の括弧内は４点曲げ試験の条件である。厚み６ｍｍ（８ｍｍ）、幅８ｍｍ、長さ８０ｍｍの試験片の中央部にシェブロン型ノッチを形成した。テンシロン型強度試験装置を用いて、スパン６０ｍｍ（６４ｍｍ）に支持した試験片のノッチ先端から安定破壊が起こるようにクロスヘッド速度０．００５ｍｍ／分で曲げ試験を行った。なお、４点曲げ試験における上スパンは１６ｍｍである。水分によるガラスの疲労効果を避けるため、乾燥$N_2$雰囲気中で測定を行った。なお、ガラスＨ～Ｋの破壊じん性のデータは文献１～２に記載されているデータを転記したものである。以下、本明細書でいう破壊じん性は前記ＢＢＣＮ法により測定した破壊じん性である。

密度は約２０ｇの試料についてアルキメデス法により測定した。熱膨張係数は、ＪＩＳ Ｒ３１０２に準じて測定した。歪点は、ＪＩＳ Ｒ３１０３に準じて測定した。

【００２６】

破壊強度は以下のような方法により測定した。

鏡面研磨仕上げされた厚み約３ｍｍ、幅約８ｍｍ、長さ約５０ｍｍの試験片表面の中央にビッカース圧子を押し付け、圧痕の４隅からキズを生成させた。キズの方向が試験片の長辺または短辺に垂直となるようにビッカース圧子を押し付ける方向を調節した。このようにしてキズをつけた試験片について、キズの部分に最大曲げ応力がかかるようにしてスパン３０ｍｍで３点曲げ試験を行った。曲げ試験は、ガラスの疲労による強度劣化を避けるために乾燥$N_2$雰囲気下で行った。

【００２７】

破壊強度σは次式に従って求めた。ここで、Ｐは破壊荷重、Ｌはスパン、ｂは試験片の幅、ｈは試験片の厚みをそれぞれ示す。

$$\sigma = 3 \times P \times L / (2 \times b \times h^2)$$

【００２８】

一方、曲げ試験の直前にビッカース圧痕付近を顕微鏡観察し、十文字に導入されたキズのうち試験片長辺に垂直に入ったキズの長さを測定した。測定したキズの長さ（ｃ）と破壊強度（σ）を両対数グラフにプロット後直線回帰を行い、キズの長さが１００μｍに相当する破壊強度（$\sigma_{100}$）を求めた。なお、ビッカース圧痕の４隅からきれいにキズが生成しなかった試験片や、曲げ試験の際にキズから破壊せずエッジから破壊してしまった試験片のデータは除外した。$\sigma_{100}$のデータを表１の破壊強度の欄に示す（単位はＭＰａ）。以下、本明細書でいう破壊強度は$\sigma_{100}$である。

【００２９】

図１は、表１に示したデータをもとに酸素原子密度（単位は$10^{-2}$モル／$cm^3$）と破壊じん性（単位は$MPa \cdot m^{1/2}$）の関係をプロットしたものである。図中にフィッティング直線を示したが、両者の間には強い直線的な相関が認められる。破壊じん性の測定誤差も考慮すると、酸素原子密度は破壊じん性のきわめて優れた指標であることがわかる。

【００３０】

表１から明らかなように、酸素原子密度の増加とともに破壊じん性は高くなる。またガラスＤは、酸素との単結合強度が高い$SiO_2$、$Al_2O_3$および$B_2O_3$の含有量の合計がソーダライムシリカガラスであるガラスＡに比較して大きいにもかかわらず、破壊じん性は高くないという事実も注目に値する。このような結果は従来の考え方では予測できなかったことである。

【００３１】

以上の知見を利用すると、以下に述べるような方針が得られる。すなわち、ソーダライムシリカガラスと同程度またはそれ以上の破壊じん性を有するガラスを得るためには、酸素原子密度をソーダライムシリカガラスのそれと同程度またはそれ以上にすればよい。酸

素原子密度を増加させるためには、陽イオンのイオン半径が小さく、モル容積の小さな酸化物をガラス組成中に導入すればよい。モル容積のデータとしては、ガラスの物性を加成則から予測する場合に使用されるアッペンの係数（ガラスの化学、１９７４年、日ソ通信社発行、３１８頁）を利用できる。

【００３２】

各種酸化物のモル容積のアッペンの係数（単位は$cm^3$／モル）および前記係数から計算された各種酸化物の酸素原子密度（単位は$10^{-2}$モル／$cm^3$）を表２に示す。表２から明らかなように、$B_2O_3$はガラスの酸素原子密度を増大させるのに好ましい成分であり、表１のガラスＥ～ＨおよびガラスＪが高い酸素原子密度を示す事実とよく整合している。また、$Li_2O$、$TiO_2$、$ZrO_2$、等も好ましい成分であることが容易に予想される。一方、$K_2O$やＢａＯのようなイオン半径の大きな陽イオンを含む酸化物はモル容積が大きく、破壊じん性を増加させるためには好ましくない成分であり、他の特性の実現のために使用する場合は最小限にとどめるべきであることがわかる。

【００３３】

【発明の実施の形態】

本発明の板ガラスは$Li_2O$、$Na_2O$および$K_2O$の含有量の合計は１３モル％以下である。１３モル％を超えると電気絶縁性が低下する。

本発明の板ガラスの$SiO_2$の含有量は５０～７５モル％である。５０モル％未満では密度が大きくなりすぎる。７５モル％超では熱膨張係数が小さくなりすぎるおそれがある。

【００３４】

本発明の板ガラスの熱膨張係数は$80\times10^{-7}$／℃以上、$120\times10^{-7}$／℃以下である。$80\times10^{-7}$／℃未満ではガラスフリット材料の熱膨張係数と整合させることが困難である。$120\times10^{-7}$／℃超では熱処理プロセスにおいて熱割れを起こすおそれがある。好ましくは$100\times10^{-7}$／℃以下である。

【００３５】

本発明の板ガラスの歪点は５５０℃以上である。５５０℃未満では熱処理プロセスにおいて変形を起こしたり熱収縮が大きくなったりする。

本発明の板ガラスの２０℃における密度は２．６５ｇ／$cm^3$以下である。２．６５ｇ／$cm^3$超では板ガラスが重くなりすぎる。好ましくは２．６０ｇ／$cm^3$以下である。

【００３６】

本発明の板ガラスにおいては、ＢａＯを含有することは必須ではないが、含有していてもよい。含有する場合にはその含有量は０．８モル％以下であり、２０℃における酸素原子密度は$7.2\times10^{-2}$～$9.0\times10^{-2}$モル／$cm^3$である。ＢａＯの含有量が０．８モル％超、または酸素原子密度が$7.2\times10^{-2}$モル／$cm^3$未満ではソーダライムシリカガラスと同程度の破壊じん性（前記ＢＢＣＮ法により測定され、表１のガラスＡの破壊じん性として示した０．７５$MPa\cdot m^{1/2}$）またはそれ以上の破壊じん性が得られないおそれがある。酸素原子密度は、好ましくは$7.3\times10^{-2}$モル／$cm^3$以上、より好ましくは$7.4\times10^{-2}$モル／$cm^3$以上である。酸素原子密度が$9.0\times10^{-2}$モル／$cm^3$超では密度が大きくなりすぎる。

【００３７】

【００３８】

本発明の板ガラスは、酸素原子密度を増加させるために$B_2O_3$を含有する。

【００３９】

本発明の板ガラスの特性を得るためには、実質的にモル％表示で、

| | |
|---|---|
| $SiO_2$ | ５０～７５、 |
| $Al_2O_3$ | ４～２０、 |
| $B_2O_3$ | ３～１０、 |
| ＭｇＯ | ２～１５、 |
| ＣａＯ | １～１５、 |

| | |
|---|---|
| ＳｒＯ | ０～　６、 |
| ＢａＯ | ０～　０．８、 |
| $Li_2O$ | ０～１０、 |
| $Na_2O$ | ４～１２、 |
| $K_2O$ | ０～　７、 |
| $Li_2O+Na_2O+K_2O$ | ４～１３、 |
| $ZrO_2$ | ０～　５、 |
| $TiO_2$ | ０～　８、 |
| $Y_2O_3$ | ０～　２、 |
| $Ta_2O_5$ | ０～　２、 |
| $Nb_2O_5$ | ０～　２、 |

からなるガラス組成とする。なお、「実質的に」とは上記成分以外の成分の合量が２モル％以下であることを意味する。以下、このガラス組成物の各成分について説明する。

【００４０】

$SiO_2$はネットワークフォーマーであり必須であり、５０モル％以上７５モル％以下の範囲で含有される。５０モル％未満では密度が大きくなりすぎる。好ましくは５４モル％以上である。７５モル％超では熱膨張係数が小さくなりすぎるおそれがある。好ましくは６８モル％以下である。

【００４１】

$Al_2O_3$は酸素原子密度増大に有効な成分であり必須である。４モル％未満では酸素原子密度が低い、または歪点が低すぎるおそれがある。好ましくは６モル％以上である。また２０モル％超では熱膨張係数が小さくなりすぎるおそれがある。好ましくは１４モル％以下である。

$B_2O_3$は酸素原子密度増大に有効な成分であり必須である。０．５モル％未満では酸素原子密度増加効果が小さいおそれがある。１０モル％超では歪点が低くなりすぎるおそれがある。

【００４２】

ＭｇＯは酸素原子密度増大に有効な成分であり必須である。２モル％未満では酸素原子密度が低いおそれがある。好ましくは３モル％以上である。また１５モル％超では熱膨張係数が小さくなりすぎるおそれがある。好ましくは１２モル％以下である。

ＣａＯは酸素原子密度増大に有効な成分であり必須である。１モル％未満では酸素原子密度が低いおそれがある、または熱膨張係数が小さくなりすぎるおそれがある。好ましくは２モル％以上である。また１５モル％超では失透するおそれがある。好ましくは１２モル％以下である。

【００４３】

ＳｒＯは必須ではないが、熱膨張係数を増加させるために６モル％までは添加してもよい。６モル％超では酸素原子密度低下または密度増加のおそれがある。より好ましくは５モル％以下である。

ＢａＯは必須ではないが、熱膨張係数を増加させるために０．８モル％までは添加してもよい。０．８モル％超では酸素原子密度低下または密度増加のおそれがある。より好ましくは０．５モル％以下である。

【００４４】

$Li_2O$は必須ではないが、酸素原子密度増大のために１０モル％までは添加してもよい。１０モル％超では歪点が低くなりすぎるおそれがある。好ましくは７モル％以下である。

$Na_2O$は、熱膨張係数を増加させるために４モル％以上１２モル％以下の範囲で添加する。１２モル％超では電気絶縁性が低下するおそれがある。

$K_2O$は必須ではないが、溶解性を向上させるために２モル％以上７モル％以下の範囲で添加することが好ましい。７モル％超では酸素原子密度が低下するおそれがある。より好ましくは６モル％以下である。また、３モル％以上添加することがより好ましく、４モ

ル％以上添加することが特に好ましい。

【００４５】

$Li_2O$、$Na_2O$および$K_2O$の合量は、１３モル％以下である。１３モル％超では電気絶縁性が低下する。前記合量は、４モル％以上であり、６モル％以上とすることが好ましい。４モル％未満では熱膨張係数が小さくなりすぎる、または密度が大きくなりすぎるおそれがある。

【００４６】

$ZrO_2$は必須ではないが、酸素原子密度増大のために５モル％までは添加してもよい。５モル％超では密度が大きくなりすぎるおそれがある。好ましくは４モル％以下である。

$TiO_2$は必須ではないが、酸素原子密度増大のために８モル％までは添加してもよい。８モル％超では密度が大きくなりすぎるおそれがある。好ましくは６モル％以下である。

【００４７】

$Y_2O_3$、$Ta_2O_5$および$Nb_2O_5$は必須ではないが、酸素原子密度増大のためにそれぞれ２モル％までは添加してもよい。２モル％超では密度が大きくなりすぎるおそれがある。

$ZrO_2$、$TiO_2$、$Y_2O_3$、$Ta_2O_5$および$Nb_2O_5$の合量は、１０モル％以下であることが好ましい。１０モル％超では密度が大きくなりすぎるおそれがある。より好ましくは５モル％以下である。

【００４８】

本発明の板ガラスは、分相現象が起こっていない板ガラスであることが好ましい。分相現象が起っている場合、酸素原子密度が十分に大きくても破壊じん性が向上しない場合があるためである。

本発明の板ガラスを用いたエレクトロニクス用基板ガラスは、ソーダライムシリカガラスと同程度の熱膨張係数およびソーダライムシリカガラスより高い歪点を有しながら、しかも破壊じん性がソーダライムシリカガラスと同程度またはそれ以上のエレクトロニクス用基板ガラスである。

【００４９】

【実施例】

表３にモル％表示で示した組成のガラスＬ、Ｍ、Ｎ、Ｏ、Ｐを作製した。ガラスＬ、Ｍ、Ｎ、Ｏは実施例、ガラスＰは比較例である。ガラスＬ、Ｍ、Ｎ、Ｏ、Ｐについて破壊じん性、密度、熱膨張係数、歪点、破壊強度（$\sigma_{100}$）を測定した。表３に、ＢＢＣＮ法で測定した破壊じん性（単位は$MPa \cdot m^{1/2}$）、密度（単位は$g/cm^3$）、酸素原子密度（単位は$10^{-2}$モル／$cm^3$）、熱膨張係数（単位は$10^{-7}$／℃）、歪点（単位は℃）、破壊強度（単位はＭＰａ）を示す。

【００５０】

表３から明らかなように、酸素原子密度の大きなガラスＬ、Ｍ、Ｎ、Ｏの破壊じん性はソーダライムシリカガラス（表１によればソーダライムシリカガラスであるガラスＡの破壊じん性は０．７５$MPa \cdot m^{1/2}$である。）と比較して同程度またはそれ以上である。破壊強度もソーダライムシリカガラス（表１によればソーダライムシリカガラスであるガラスＡの破壊強度は６５ＭＰａである。）と比較して同程度またはそれ以上であり、ソーダライムシリカガラスよりも破壊強度の低かった従来の高歪点ガラス（表１のガラスＢ～Ｃ）に比較して格段に破壊強度が向上していることがわかる。また、ガラスＬ、Ｍ、Ｎ、Ｏはソーダライムシリカガラスと同程度の熱膨張係数を有するとともにより高い歪点を有し、かつアルカリ含有量はソーダライムシリカガラスに比較して低いため電気絶縁性にすぐれ、たとえばカラーＰＤＰ用基板ガラスとして最適な特性を具備していることがわかる。

【００５１】

本発明の板ガラスは、エレクトロニクス用基板ガラスとして必要な特性を有しつつ、破

壊じん性が高い板ガラスを得ることを目的としたものであるが、その他の用途にも応用できる。

【００５２】

【表１】

| | ガラスA | ガラスB | ガラスC | ガラスD | ガラスE | ガラスF | ガラスG | ガラスH | ガラスI | ガラスJ | ガラスK |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $SiO_2$ | 72.0 | 66.5 | 69.2 | 60.0 | 67.0 | 66.0 | 67.6 | 58.5 | 100 | 60 | 60 |
| $Al_2O_3$ | 1.1 | 4.7 | 2.5 | 10.0 | 7.8 | 11.0 | 11.5 | 12.1 | 0 | 0 | 20 |
| $B_2O_3$ | 0 | 0 | 0 | 5.0 | 6.0 | 7.0 | 8.7 | 3.5 | 0 | 16 | 0 |
| $Li_2O$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| $Na_2O$ | 12.6 | 4.8 | 2.0 | 2.0 | 0 | 0 | 0 | 1.0 | 0 | 24 | 20 |
| $K_2O$ | 0.2 | 4.4 | 9.5 | 8.0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| MgO | 5.5 | 3.4 | 7.0 | 5.0 | 3.6 | 6.4 | 1.4 | 18.3 | 0 | 0 | 0 |
| CaO | 8.6 | 6.2 | 8.0 | 10.0 | 4.0 | 4.8 | 5.2 | 6.6 | 0 | 0 | 0 |
| SrO | 0 | 4.7 | 0 | 0 | 4.5 | 4.8 | 1.3 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| BaO | 0 | 3.6 | 0 | 0 | 7.1 | 0 | 4.3 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| $ZrO_2$ | 0 | 1.7 | 1.8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 破壊じん性 | 0.75 | 0.64 | 0.68 | 0.65 | 0.78 | 0.86 | 0.79 | 0.91 | 0.80 | 0.94 | 0.67 |
| 密度 | 2.49 | 2.77 | 2.51 | 2.49 | 2.77 | 2.51 | 2.55 | 2.56 | 2.20 | 2.46 | 2.44 |
| 酸素原子密度 | 7.30 | 7.11 | 6.92 | 7.15 | 7.53 | 7.68 | 7.60 | 7.88 | 7.32 | 7.61 | 7.09 |
| 熱膨張係数 | 85 | 83 | 83 | 83 | <50 | <50 | <50 | <50 | 5 | | |
| 歪点 | 511 | 570 | 595 | 590 | | | | | | <540 | |
| 破壊強度 | 65 | 56 | 54 | | | | | 83 | | | |

【００５３】

【表２】

| | モル容積のアッペンの係数 | 酸素原子密度 |
|---|---|---|
| $SiO_2$ | 26．1～27．25 | 7．34～7．66 |
| $Al_2O_3$ | 40．4 | 7．43 |
| $B_2O_3$ | 18．5～38 | 7．89～16．2 |
| $Li_2O$ | 11 | 9．09 |
| $Na_2O$ | 20．2 | 4．95 |
| $K_2O$ | 34．1 | 2．93 |
| MgO | 12．5 | 8．00 |
| CaO | 14．4 | 6．94 |
| SrO | 17．5 | 5．71 |
| BaO | 22 | 4．55 |
| ZnO | 14．5 | 6．90 |
| PbO | 21～23．5 | 4．26～4．76 |
| $Ga_2O_3$ | 42．5 | 7．06 |
| $Y_2O_3$ | 35 | 8．57 |
| $La_2O_3$ | 40 | 7．50 |
| $Sb_2O_3$ | 47 | 6．38 |
| $Bi_2O_3$ | 45 | 6．67 |
| $SnO_2$ | 28．8 | 6．94 |
| $TiO_2$ | 19～22．5 | 8．89～10．53 |
| $ZrO_2$ | 23 | 8．70 |
| $Nb_2O_3$ | 56 | 8．93 |
| $Ta_2O_5$ | 52 | 9．62 |

【００５４】
【表３】

| | ガラスL | ガラスM | ガラスN | ガラスO | ガラスP |
|---|---|---|---|---|---|
| $SiO_2$ | 56 | 58 | 57 | 57 | 60 |
| $Al_2O_3$ | 9 | 8 | 9.5 | 9 | 8 |
| $B_2O_3$ | 3 | 4 | 4 | 4 | 2 |
| $Li_2O$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| $Na_2O$ | 12 | 7 | 6 | 5 | 0 |
| $K_2O$ | 0 | 4 | 4.5 | 5.5 | 18 |
| MgO | 10 | 9 | 6.5 | 6.5 | 6 |
| CaO | 10 | 10 | 11 | 10 | 6 |
| SrO | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| BaO | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| $ZrO_2$ | 0 | 0 | 1.5 | 2 | 0 |
| 破壊じん性 | 0.80 | 0.75 | 0.80 | 0.78 | 0.64 |
| 密度 | 2.557 | 2.531 | 2.568 | 2.593 | 2.474 |
| 酸素原子密度 | 7.42 | 7.30 | 7.29 | 7.24 | 6.52 |
| 歪点 | 552 | 554 | 580 | 590 | 590 |
| 熱膨張係数 | 83 | 88 | 84 | 85 | 103 |
| 破壊強度 | 72 | 65 | | | 53 |

【００５５】

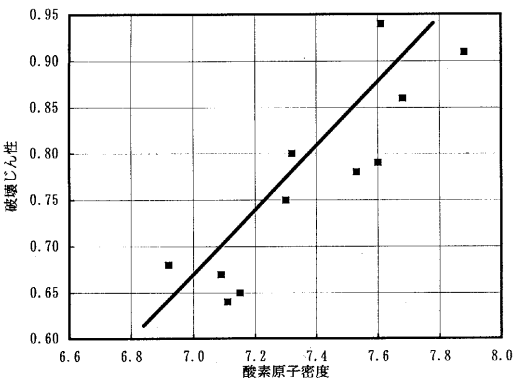
【発明の効果】

本発明によれば、ソーダライムシリカガラスと同程度の熱膨張係数を有し、軽量かつ割れにくい高歪点板ガラスを提供でき、これはエレクトロニクス用基板ガラスに好適の板ガラスである。

【図面の簡単な説明】

【図１】酸素原子密度と破壊じん性の関係を示す図

【図１】


0.95
0.90
0.85
0.80
0.75
0.70
0.65
0.60
破壊じん性
6.6
6.8
7.0
7.2
7.4
7.6
7.8
8.0
酸素原子密度

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
*H01J 17/16 (2006.01)* H01J 17/16

(56)参考文献 特開平０９－３０１７３３（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－２４９４３０（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－１８０７２７（ＪＰ，Ａ）

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