

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5602772号
(P5602772)

(45) 発行日 平成26年10月8日(2014. 10. 8)

(24) 登録日 平成26年8月29日(2014. 8. 29)

(51) Int.Cl. F I
CO3B 5/43 (2006.01) CO3B 5/43
CO3B 17/06 (2006.01) CO3B 17/06

請求項の数 8 (全 16 頁)

| | | | |
|---------------|-------------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2011-552065 (P2011-552065) | (73) 特許権者 | 397068274 |
| (86) (22) 出願日 | 平成22年2月15日 (2010. 2. 15) | | コーニング インコーポレイテッド |
| (65) 公表番号 | 特表2012-518596 (P2012-518596A) | | アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148 |
| (43) 公表日 | 平成24年8月16日 (2012. 8. 16) | | 31 コーニング リヴァーフロント プ |
| (86) 国際出願番号 | PCT/US2010/024221 | | ラザ 1 |
| (87) 国際公開番号 | W02010/098996 | (74) 代理人 | 100073184 |
| (87) 国際公開日 | 平成22年9月2日 (2010. 9. 2) | | 弁理士 柳田 征史 |
| 審査請求日 | 平成25年2月14日 (2013. 2. 14) | (74) 代理人 | 100090468 |
| (31) 優先権主張番号 | 12/391, 750 | | 弁理士 佐久間 剛 |
| (32) 優先日 | 平成21年2月24日 (2009. 2. 24) | (72) 発明者 | マッキントッシュ, ジョセフ ジェイ |
| (33) 優先権主張国 | 米国 (US) | | アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148 |
| | | | 70 ペインテッド ポスト ウッドラン |
| | | | ド ウェイ 10 |
| | | 審査官 | 大工原 大二 |
| | | | 最終頁に続く |

(54) 【発明の名称】 高送出温度アイソパイプ材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フュージョンプロセスでの使用に適した形状を有する本体を備えた、ガラスまたはガラスセラミックを作製するためのアイソパイプであって、前記本体が含む窒化ケイ素耐火性材料が、

(a) 前記アイソパイプの使用中に、熔融状態の前記ガラスまたはガラスセラミックと接触し、

(b) 前記熔融ガラスまたは熔融ガラスセラミックと前記窒化ケイ素耐火性材料との前記接触による、完成したガラスまたは完成したガラスセラミックに生じる欠陥の個数が、1 ポンド (約 454 g) 当たり 0.1 個を超えない欠陥レベルであるという点で、前記溶

融ガラスまたは熔融ガラスセラミックと適合したものであり、かつ、

(c) 1250 かつ 1000 psi (約 6.9 MPa) で、 1×10^{-6} / 時未満の曲げクリープ歪み速度を有し、ここで、

(i) 前記窒化ケイ素耐火性材料が、0.1 未満の pO_2 を有する雰囲気内において、

10 重量% 未満の 1 以上の焼結助剤を使用してブロック状に生成されたものであり、

(ii) 該ブロック状の窒化ケイ素耐火性材料が、前記本体へと機械加工され、さらに、

(iii) 該機械加工された窒化ケイ素耐火性材料のブロックを、0.1 以上の酸素分圧に、一定時間の間、実質的に受動的酸化機序のみを呈する SiO_2 層を形成するのに十分な温度で、曝すことにより処理し、該 SiO_2 層が、前記アイソパイプの使用中に、前

10

20

記窒化ケイ素のさらなる酸化に対する保護バリアとして働くものであることを特徴とするアイソパイプ。

【請求項 2】

前記工程 (i i i) の処理が、1000 以上の温度で行われることを特徴とする請求項 1 記載のアイソパイプ。

【請求項 3】

前記窒化ケイ素耐火性材料が、少なくとも 85 重量 % の Si_3N_4 を含むことを特徴とする請求項 1 または 2 記載のアイソパイプ。

【請求項 4】

前記窒化ケイ素耐火性材料が、少なくとも 36 重量 % の N と少なくとも 54 重量 % の Si とを含むことを特徴とする請求項 1 から 3 いずれか 1 項記載のアイソパイプ。

10

【請求項 5】

フュージョンプロセスでの使用に適した形状を有するアイソパイプを作製する方法であって、順に、

(a) 0.1 未満の pO_2 を有する雰囲気内において 10 重量 % 未満の 1 以上の焼結助剤を使用して生成された、窒化ケイ素耐火性材料のブロックを提供するステップ、

(b) 前記ブロックをアイソパイプ形状に機械加工するステップ、および、

(c) 前記機械加工されたブロックを、0.1 以上の酸素分圧に、一定時間の間、実質的に受動的酸化機序のみを呈する SiO_2 層を形成するのに十分な温度で、曝すステップであって、該 SiO_2 層が、前記アイソパイプの使用中に、前記窒化ケイ素のさらなる酸化に対する保護バリアとして働くものである、該ステップ、を含むことを特徴とする方法。

20

【請求項 6】

ステップ (c) での酸素に曝すステップが、1000 以上の温度で行われることを特徴とする請求項 5 記載の方法。

【請求項 7】

前記窒化ケイ素耐火性材料が、少なくとも 36 重量 % の N と少なくとも 54 重量 % の Si とを含むことを特徴とする請求項 5 または 6 記載の方法。

【請求項 8】

請求項 1 から 4 いずれか 1 項記載のアイソパイプを使用してガラスシートを作製する方法。

30

【発明の詳細な説明】

【関連出願の説明】

【0001】

本出願は、2009 年 2 月 24 日に提出された米国特許出願第 12 / 391750 号の優先権の利益を主張するものである。

【技術分野】

【0002】

本開示は、フュージョンプロセスにより板ガラスを製造する際に使用されるアイソパイプに関し、特に、このアイソパイプが使用中に呈する撓みを低減する技術に関する。

40

【背景技術】

【0003】

本明細書および請求項において使用される「アイソパイプ」という用語は、その本体の具体的な形状や構成、または本体形成時に静水圧プレスが使用されているか否かに関係なく、ガラス成形用構造体としてフュージョンダウンドロープロセスにおいて使用するのに適した構造を有する本体を一般的に称する。

【0004】

本明細書および請求項において使用される「窒化ケイ素材料」という表現は、少なくとも 34 重量 % の N と少なくとも 51 重量 % の Si とを含む耐火性材料を称するものである。

50

【 0 0 0 5 】

A . フラットパネルディスプレイ用ガラス基板

例えば液晶ディスプレイ（LCD）などのフラットパネルディスプレイの製造業者は、ガラス基板を使用して、複数のディスプレイ、例えば6以上のディスプレイを一度に同時に製造する。1枚の基板から製造可能なディスプレイの数は基板の幅により制限され、すなわち基板が幅広になると、これに対応してスケールメリットが増す。また、より大型のディスプレイへの高まる需要を満足させるため、ディスプレイ製造業者はより幅広の基板を必要としている。

【 0 0 0 6 】

さらに、こういった製造業者は、より高温で処理される多結晶シリコンデバイスと共に使用し得るガラス基板を求めている（以下、「ポリシリコン」用途と称する）。特に、ディスプレイの製造中に圧密化されないような、高歪点のガラス組成を求める声がある。このようなガラスでは、一般に成形時の温度を高温にする必要があり、すなわちフュージョンプロセスにおいて使用される成形用構造体（アイソパイプ）の改良が必要となる。

【 0 0 0 7 】

B . フュージョンプロセス

フュージョンプロセスは、板ガラスを製造するガラス作製技術において使用されている、基本的な技術の1つである。例えば、ボストンのAcademic Press社から1994年に出版された、Arun K. Varshneyaによる非特許文献1の第20章4.2節、534～540「フラットガラス（Flat Glass）」を参照されたい。当技術において周知の、例えばフロート法やスロットドロー法などの他のプロセスと比較すると、フュージョンプロセスで製造されるガラスシートの表面は、より優れた平坦性および平滑性を有している。その結果、フュージョンプロセスは、液晶ディスプレイ（LCD）などのフラットパネルディスプレイ装置の製造に使用されるガラス基板の生産において、特に重要なものとなっている。

【 0 0 0 8 】

フュージョンプロセス、特に、オーバーフローダウンドローフュージョンプロセスは、同一出願人によるStuart M. Dockertyへの特許文献1および特許文献2の主題であり、その内容は参照により本書に組み込まれる。これらの特許のプロセスを示す概略図を図1に示す。図示のように、このシステムは、回収トラフ11に溶融ガラスを提供する供給管9を含み、この回収トラフ11は、自由空間に架かる「アイソパイプ」として知られる耐火性本体13内に形成されている。

【 0 0 0 9 】

運転が定常状態になると、溶融ガラスは供給管を通過してトラフへと入り、次いで堰部19（すなわち、トラフ両側の上部；図2および3参照）から溢れ出し、すなわちアイソパイプの外側表面に沿って下方かつ内側へと流れる2つのガラスシートを形成する。この2つのシートは、アイソパイプの下部すなわち底部15で合流し、ここで2つのシートが融合して例えば～700μmの厚さの単一のシートとなる。この単一のシートは次に延伸設備へと供給され（図1では矢印17で概略的に示す）、ここでシートを底部から引き離す速度によってシートの厚さが制御される。

【 0 0 1 0 】

アイソパイプに与えられる垂直温度勾配を用いてガラスの粘度が管理される。アイソパイプ底部でのガラス粘度は、典型的には約100～300kPの範囲である。

【 0 0 1 1 】

図1から分かるように、最終的なガラスシートの外側表面は、このプロセスのいずれの時点でもアイソパイプの外側表面のいかなる部分にも接触しない。むしろこれらの表面は、周囲雰囲気のみを経ている。最終的なシートを形成する2つの半シートの内側表面はアイソパイプと接触するが、この内側表面はアイソパイプの底部で融合し、すなわち最終的なシートの本体内に埋もれる。このようにして、最終的なシートの外側表面の優れた特性が得られる。

【 0 0 1 2 】

前述したことから明らかであるように、アイソパイプ 13 は、成形プロセス中にガラスと直接接触することから、フュージョンプロセスの成功にとって重要な意味を持っている。すなわち、アイソパイプは、寿命があまり短くならないように、そして高品質の板ガラス製品を生み出すように、厳しい化学的および機械的要件を満たすことが必要となる。例えば、アイソパイプは、ガラスによって急速に化学的に破壊されるべきではないし、あるいはガラス内の欠陥の原因となるべきではない。またアイソパイプは、使用中の例えば 100 の垂直温度勾配や、加熱中のこれより大きい一時的な勾配に耐え得るべきである。さらに、使用温度でのクリープに起因する偏位の速度は低いものであるべきである。

【0013】

特に、アイソパイプの外形の変化はフュージョンプロセス全体の成功に影響するため、アイソパイプの寸法安定性は非常に重要である。例えば、Overmanの特許文献 3 および特許文献 4 を参照されたい。

【0014】

重要なことは、アイソパイプが使用される際の条件が、アイソパイプを寸法変化し易くしているということである。すなわちアイソパイプは、およそ 1000 以上という高温で作動している。さらに、アイソパイプは、それ自体の重量の他、その両側面に溢れ出ている溶融ガラスやトラフ 11 内に存在している溶融ガラスの重量、さらに融合したガラスが延伸されているときにこのガラスを通じてアイソパイプに伝達される少なくともいくつかの引張力をも支持しながら、このような高温で作動している。製造されるガラスシートの幅に応じて、アイソパイプは立証されていない 2 m 以上の長さを有するものとなる可能性もある。現在の業界傾向はさらに大型のガラスシートに向かっており、その成形にはさらに大きなアイソパイプが必要となる。アイソパイプの長さが約 13 フィート (3.962 m) である場合、ジルコン製アイソパイプ (下記参照) の重量は 15,000 ポンド (6,804 kg) を超えると想定される。

【0015】

C. ジルコンアイソパイプ

上記の厳しい条件に耐えるため、アイソパイプ 13 は耐火性材料を、等方的に (isostatically) 加圧したブロックから製造されている (これが「アイソ・パイプ (iso-pipe)」という名の由来である)。特に、例えばケンタッキー州ルイビルの St. Gobain-SEFPRO から販売されているものなどの、静水圧プレスされたジルコン耐火物が、フュージョンプロセス用アイソパイプの形成に使用されている。

【0016】

ジルコンアイソパイプを使用すると、フュージョンプロセスは 2 つの点で制限される。第 1 にジルコンは、アイソパイプ堰部近傍のより高温の領域でガラスに溶け込み、その後底部近傍のより低温の領域で沈殿して 2 次ジルコン結晶を形成する。2003 年 7 月 3 日に公開された、その内容が参照により本書に組み込まれる特許文献 5 を参照されたい。この結晶がガラス流により削り取られ、シート内の含有物となり得る。延伸されたガラス内に取り込まれた 2 次結晶は、可視欠陥となる。このような欠陥を含むパネルは不合格と判定される。2 次的なジルコンの沈殿は、堰部と底部との間の温度差を約 100 未満にまで制限することでこれまで制御されていた。このため、必須の粘度特性をこの温度範囲に亘って有しているガラスのみが使用可能であることから、ディスプレイ製造業者が要求している高水準のガラス品質に合わせてフュージョン成形可能なガラスの種類は限定されていた。2 次ジルコンの問題を有していないアイソパイプ材料であったら、成形用プロセスウインドウを広げることができたであろう。処理ウインドウが広がれば、次いで生産高の改善が可能になる。さらに、新しいガラスの中には、ジルコン族がもはや適さないような高温体制での操作を必要とするものもあるかもしれない。

【0017】

第 2 にジルコンは、その高温クリープ特性により、アイソパイプの寿命と動作温度範囲をさらに制限する。クリープは、通常高温で応力が加えられることにより生じる、耐火性材料または他材料の物理的形狀における恒久的変化である。クリープは応力を解放するよ

10

20

30

40

50

うに働き、通常粒界滑りまたは材料拡散に起因すると考えられる。クリープを受けているアイソパイプは、その中ほどが撓み、またその上にガラスが流れている堰部は変形する。堰部が真っ直ぐでなくなると、その長さに亘りガラス流の分布が乱れ、ガラスシートの成形、すなわち終了時の製品の管理がより困難になり、最終的には不可能になる。

【0018】

ジルコンは高温で、液体シリカとジルコニアに分解する。液体シリカが粒界に存在していると、クリープ速度は速まる。このため、耐火物の焼成は、微細構造の品質とクリープ挙動との間で妥協が必要となる。過剰なクリープ変形が生じたアイソパイプ上で延伸されたディスプレイガラスは均一な厚さ要求を満たすことができないが、これは上述したように、堰部が変形することによってアイソパイプに亘る質量分布が変化し、最終的に従来の操作上のツールの補償能力を超えてしまうためである。

10

【0019】

すなわち、ジルコンは高性能の耐火性材料であると考えられているが、実際には、市販のジルコンから成るアイソパイプはその有用寿命を制限するような寸法変化を呈する。

【0020】

D. クリープの固有速度

前述したことを考慮すると、1) より幅広のパイプを使用可能とするため、2) フュージョンドロッププロセスを高温ガラス(例えば、ポリシリコンディスプレイの製造プロセスとより適合する高歪点ガラスなど)に拡張するため、および/または、3) アイソパイプの耐用年数を延長させて処理のダウンタイムと交換コストを最小限に抑えるため、アイソパイプに使用される任意の材料におけるクリープの固有速度を減少させることが望ましい。

20

【0021】

分析によれば、アイソパイプの撓み速度は、その長さの4乗に比例し、かつその高さの2乗に反比例することが分かっている。アイソパイプを(同一の寿命要求と温度能力を有した状態で)2倍の長さにするには、固有クリープ速度を16分の1に減少させるか、あるいは高さを4倍にする必要がある。現在のジルコンアイソパイプ製造プロセス(冷間静水圧プレス後に焼結)では、アイソパイプの高さを4倍にすることに適応できない。妥当な耐用年数を有しているジルコンアイソパイプの長さは、現在のアイソパイプ製造技術では、このように本質的には既に当技術で最大に達しており、あるいは間もなく最大に達するであろう。したがって、より大型の基板を求めるフラットパネルディスプレイ製造業者の将来的な要望を満足させることは、現在の技術では実質的に難しい。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0022】

【特許文献1】米国特許第3,338,696号明細書

【特許文献2】米国特許第3,682,609号明細書

【特許文献3】米国特許第3,437,470号明細書

【特許文献4】特開平11-246230号公報

【特許文献5】米国特許出願公開第2003/0121287号明細書

40

【非特許文献】

【0023】

【非特許文献1】Fundamentals of Inorganic Glasses

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0024】

後述するように、本開示は、市販のジルコンから作られたアイソパイプと比較してクリープ速度が著しく改善されたアイソパイプを提供するものであり、例えば、そのクリープ速度は、アイソパイプの長さを2倍にするのを補償するために必要な、16分の1まで減少されたクリープ速度を十分下回る。さらに後述するように、このアイソパイプは、フラ

50

ットパネルディスプレイ用基板の作製に使用されるガラス組成の種類に適合する、シリカコーティングを有する。

【 0 0 2 5 】

したがって、このアイソパイプは、現存の耐火性材料、特に市販のジルコンで作られたアイソパイプに関連する、長さ、処理温度、および／または撓みの問題の、一部あるいは全てに対処できるため、フュージョンプロセスによるフラットガラスの製造に非常に適している。これらの問題に対処することにより、例えば以下のようにコストの削減を達成することができる。すなわち、(1) アイソパイプの寿命が延長されるため、再構築の必要性が減少する；(2) プロセスウインドウが拡張されることにより、生産高の改善が可能となる；(3) アイソパイプの形状が長期に亘り安定化するため、操作の複雑さ、特にアイソパイプの寿命後半での複雑さを低減することができる；および／または(4) アイソパイプへのガラス送出温度が高温(~ 1300 以上) とされるため、白金の送出系を短縮することが可能となり、すなわち材料コストが削減される。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 2 6 】

フュージョンプロセスでの使用に適した形状を有する本体を備えた、ガラスまたはガラスセラミック(例えば、ディスプレイガラス、またはディスプレイ用ガラスセラミック)を作製するためのアイソパイプ(1 3)が開示され、この本体が含む窒化ケイ素耐火性材料は、

(a) アイソパイプ(1 3)の使用中に、熔融状態のガラスまたはガラスセラミックと接触し、

(b) 熔融ガラスまたは熔融ガラスセラミックと窒化ケイ素耐火性材料とのこの接触による、完成したガラスまたは完成したガラスセラミックに生じる欠陥の個数が、1 ポンド(4 5 3 . 6 g) 当たり 0 . 1 個を超えない欠陥レベル(一実施の形態では1 ポンド当たりの欠陥が 0 . 0 1 個未満；別の実施形態では1 ポンド当たりの欠陥が 0 . 0 0 1 個未満)であるという点で、熔融ガラスまたは熔融ガラスセラミックと適合したものであり、かつ、

(c) 1 2 5 0 かつ 1 0 0 0 p s i (約 6 . 9 M P a) で、 1×10^{-6} / 時未満(一実施の形態では 1×10^{-7} / 時未満；別の実施形態では 1×10^{-8} / 時未満)の曲げクリープ歪み速度(固有クリープ歪み速度としても知られる)を有し、ここで、

(i) 窒化ケイ素耐火性材料が、0 . 1 未満(一実施の形態では 0 . 0 1 未満)の pO_2 を有する雰囲気内において、1 0 重量%未満(一実施の形態では 7 重量%以下)の 1 以上の焼結助剤を使用してブロック状に生成されたものであり、

(i i) このブロック状の窒化ケイ素耐火性材料が、本体へと機械加工され、さらに、

(i i i) 機械加工された窒化ケイ素耐火性材料のブロックを、0 . 1 以上(一実施の形態では 0 . 2 以上)の酸素分圧に、一定時間の間(一実施の形態では少なくとも 1 2 時間；別の実施形態では少なくとも 2 4 時間)、実質的に受動的酸化機構のみを呈する SiO_2 層(3 1) を形成するのに十分な温度(一実施の形態では 1 0 0 0 以上；別の実施形態では約 1 2 0 0) で、曝すことにより処理し、この SiO_2 層(窒化ケイ素材料の一部と見なされる)が、アイソパイプ(1 3)の使用中に、窒化ケイ素のさらなる酸化に対する保護バリアとして働くことを特徴とする。

【 0 0 2 7 】

フュージョンプロセスでの使用に適した形状を有するアイソパイプ(1 3)を作製する方法が開示され、この方法は順に、

(a) 0 . 1 未満(一実施の形態では 0 . 0 1 未満)の pO_2 を有する雰囲気内において 1 0 重量%未満(一実施の形態では 7 重量%以下)の 1 以上の焼結助剤を使用して生成された、窒化ケイ素耐火性材料のブロックを提供するステップ、

(b) このブロックをアイソパイプ形状に機械加工するステップ、および、

(c) 機械加工されたブロックを、0 . 1 以上(一実施の形態では 0 . 2 以上)の酸素分圧に、一定時間の間(一実施の形態では少なくとも 1 2 時間；別の実施形態では少なく

10

20

30

40

50

とも24時間)、実質的に受動的酸化機構のみを呈する SiO_2 層(31)を形成するのに十分な温度(一実施の形態では1000以上;別の実施形態では約1200)で、曝すステップであって、この SiO_2 層(窒化ケイ素材料の一部と見なされる)が、アイソパイプ(13)の使用中に、窒化ケイ素のさらなる酸化に対する保護バリアとして働くものである、該ステップ、を含む。

【0028】

ガラスまたはガラスセラミックのシートを製造するフュージョンプロセスにおいて使用されるアイソパイプ(13)の撓みを減少させる方法が開示され、この方法は、窒化ケイ素耐火性材料からアイソパイプ(13)を形成するステップを含み、この窒化ケイ素耐火性材料が、

(a) 0.1未満(一実施の形態では0.01未満)の pO_2 を有する雰囲気内において、10重量%未満(一実施の形態では7重量%以下)の1以上の焼結助剤を使用してブロック状に生成され、

(b) アイソパイプ形状に機械加工され、さらに、

(c) 0.1以上(一実施の形態では0.2以上)の酸素分圧に、一定時間の間(一実施の形態では少なくとも12時間;別の実施形態では少なくとも24時間)、実質的に受動的酸化機構のみを呈する SiO_2 層(31)を形成するのに十分な温度(一実施の形態では1000以上;別の実施形態では約1200)で、曝され、この SiO_2 層(窒化ケイ素材料の一部と見なされる)が、アイソパイプ(13)の使用中に、窒化ケイ素のさらなる酸化に対する保護バリアとして働くことを特徴とする。

【0029】

本発明はさらに、上記に概要を記しかつ以下に詳細を説明するアイソパイプを使用した、ガラスシート作製方法を含む。この方法は、フュージョンダウンドロープロセスでもよい。このアイソパイプの機械的性能が高まることで、プロセスの安定性の向上につながり、さらに、ジルコンなどの伝統的な材料で作られたアイソパイプを使用している従来のフュージョンダウンドロープロセスには適さないガラス材料を使用して、ガラスシートを形成することを可能とし得る。

【0030】

上記概要において使用した参照番号は、単に読者の便宜のためのものであり、本発明の範囲を限定するものと解釈されることを意図したものではなく、またそう解釈されるべきではない。より一般的には、前述の一般的な説明および以下の詳細な説明は、単に本発明の例示であり、本発明の本質および特徴を理解するための概要または構想を提供することを意図したものであることを理解されたい。

【0031】

本発明のさらなる特徴および利点は以下の詳細な説明の中で明らかにされ、ある程度は、その説明から当業者には容易に明らかになるであろうし、あるいは本書で説明されたように本発明を実施することにより認識されるであろう。添付の図面は本発明のさらなる理解を提供するために含まれ、本書に組み込まれその一部を構成する。本書および本図面において開示された本発明の種々の特徴は、任意の組合せで、また全て組み合わせて、使用できることを理解されたい。

【図面の簡単な説明】

【0032】

【図1】フラットガラスシートを作製するオーバーフローダウンドローフュージョンプロセスにおいて使用される、アイソパイプの代表的な構成を示す概略図。この図では、図示の要素の縮尺比または相対的比率を示すことは意図していない。

【図2】窒化ケイ素アイソパイプの外側表面の形成後処理によって生成される保護シリカ層31を示す概略図であって、形成後処理前のアイソパイプを示す図。図1と同様、図示の要素の縮尺比または相対的比率を示すことは意図していない。

【図3】窒化ケイ素アイソパイプの外側表面の形成後処理によって生成される保護シリカ

10

20

30

40

50

層 3 1 を示す概略図であって、形成後処理後のアイソパイプを示す図。図 1 と同様、図示の要素の縮尺比または相対的比率を示すことは意図していない。特に、保護コーティング 3 1 は説明のため拡大されている。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 3 3 】

窒化ケイ素は、切削工具として、またタービン翼およびベアリングなどの用途において、広く使用されている材料である。窒化ケイ素は、さらに半導体産業においても使用されている。しかしながら出願者の知る限り、窒化ケイ素が、ガラス製造産業において、熔融酸化物ガラスと接触することがあり得る条件下で使用されたことはこれまでになかった。特に、こういった条件の下でフュージョンダウンドロッププロセスにおいて使用されるアイソパイプの製造に、窒化ケイ素が使用されたことはない。

10

【 0 0 3 4 】

このように使用されていなかったのは、基本的には非酸化物材料を酸化物ガラスに接触させることに対する先入観があったためである。こういった接触は、ガラスと窒化ケイ素との界面で、例えば窒素気泡のような気泡を発生させるなど、ガラスに悪影響があるとこれまで考えられていた。

【 0 0 3 5 】

本開示では、窒化ケイ素を製造しこれを使用前に処理する手法が、気泡形成に対するアイソパイプの感受性に重要な役割を果たすと考えられるという、新たな観点からこの問題を見た。

20

【 0 0 3 6 】

窒化ケイ素は難焼結性である。すなわち、窒化ケイ素は通常、加圧下で焼結助剤を使用して焼結される。圧力は通常無酸素下で適用され、例えば全窒化ケイ素の約 9 5 % は不活性雰囲気内で形成される。その結果、窒化ケイ素の露出表面は、熔融酸化物ガラスと反応して、気泡を形成する可能性のある窒素ガスを生成し得る。しかしながら、本開示によれば、酸素含有雰囲気内で窒化ケイ素に形成後処理を施すことにより、この問題を克服することができる。ただし、この形成後処理は慎重に行う必要があり、さもないと生成された製品が酸化物ガラスと依然著しく反応することがある。

【 0 0 3 7 】

特に、酸素含有雰囲気内で加熱すると、窒化ケイ素は能動的酸化機序または受動的酸化機序に入り得る。能動的機序は元の窒化ケイ素製品の正味重量の損失を特徴とし、一方受動的機序は正味重量の増加を特徴とする。能動的機序にはさらに、長時間に亘って酸素と反応し続けるという特徴がある。従って、能動的機序が一旦確立されると、窒化ケイ素は酸素と反応し続ける可能性があり、この酸素には熔融ガラスとの接触で得られる酸素が含まれる。

30

【 0 0 3 8 】

一方、受動的機序は自己制御式であり、数 μm までのオーダーのシリカ層が窒化ケイ素の表面上に形成されると受動的機序は停止する。これがすなわち窒化ケイ素の保護バリアを形成し、これにより気泡形成のリスクが実質的に低減された状態で窒化ケイ素を熔融ガラスと接触させることができる。

40

【 0 0 3 9 】

能動的機序か受動的機序かは、窒化ケイ素が酸素に曝される際の条件や、窒化ケイ素の組成に依存する。主な変動値は、温度、酸素圧、およびある程度ではあるが時間である。特に、例えば温度 / O_2 の組合せが $T > 1600$ かつ $p\text{O}_2 < 0.1$ であるものなど、高温かつ低酸素分圧の条件は能動的機序を促進する。時間変動値はあまり重要ではないが、窒化ケイ素が長時間酸素に曝されると、形成される SiO_2 層が剥離し易くなることがあり、これにより材料が能動的機序に入り易くなる可能性がある。

【 0 0 4 0 】

組成については、焼結助剤をより多く含む窒化ケイ素は能動的機序を呈する可能性がより高く、一方焼結助剤の含有量が少ない窒化ケイ素は能動的機序に入り難い。重要なこと

50

は、焼結助剤は窒化ケイ素のクリープ特性を低下させる傾向があるため、焼結助剤を低いレベルに保つことが、材料の物理的特性および化学的特性の両方にとって有益であるということである。窒化ケイ素を高密度化するための極端な手段を必要としないようにいくつかの焼結助剤が一般に要求されるが、一般的に言って、含まれる焼結助剤は10重量%未満となるようにすべきである。

【0041】

前述したことを考慮して、焼結助剤の量を10重量%レベル未満で維持できるよう、本書において開示されるアイソパイプに採用される窒化ケイ素は、例えば不活性雰囲気などの低酸素雰囲気内において製造される。その後、窒化ケイ素を機械加工し、アイソパイプとして使用するのに適した形状とする。次いで、この構造体を、酸素含有雰囲気内において、受動的機序を促進しかつ能動的機序を抑制するように選定された温度で処理する（「形成後処理」）。例えば、機械加工された窒化ケイ素の形成後処理を、おおよそ1200

10

の温度の空気内で少なくとも24時間に亘って行ってもよい。その時点で、窒化ケイ素がその露出表面上に、通常約2 μm を超えかつ約50 μm 未満の厚さを有するシリカ層を有していることが認められる。この層の厚さは、材料の断面を取ってSEMで調べることにより測定することができる。いくつかの事例では、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 中間層も、窒化ケイ素材料と外側のシリカ層との間に見られるであろう。

【0042】

形成後処理が終わると、アイソパイプはLCDガラスなどの熔融ガラスと接触する準備ができ、形成される窒素気泡は最小量となる。所望であれば、処理を実行するための十分な高温を生成するのを可能にするために、アイソパイプが内部に取り付けられるマッフルが構成される場合には、形成後処理をフュージョン装置内の適当な位置で行うことができることに留意されたい。（当技術においては周知であるが、熔融ガラスを汚染から保護するため、かつガラスの温度を制御するため、使用中アイソパイプはマッフルで包囲される。このマッフルは、耐火性材料で作られ、またマッフル内部の温度を調整するための加熱素子を備えている。）

20

窒化ケイ素と共に使用する1以上の焼結助剤のパッケージは、この窒化ケイ素アイソパイプを用いて成形される個々のガラスを考慮して選択する必要があることに留意されたい。例えば、アルミナやイットリアが、窒化ケイ素に対する焼結助剤として通常使用されるが、これらの2つのうちイットリアの方が種々のガラスにとって好ましいであろう。というのも、イットリアはアルミナよりも拡散率が低く、またLCDガラスを含むほとんどの一般的なガラスと適合性が低いことから、ガラスと結合して望ましくない失透を生じる可能性が低いためである。

30

【0043】

アイソパイプの作製に適した、例えば1.5mを超える長さを有する窒化ケイ素ブロックは、種々の手法で作製することができる。例えば、ある手法では、窒化ケイ素粉末と1以上の焼結助剤とを混合することから始めることができる。上述したように、焼結助剤の重量パーセントは10重量%以下であり、いくつかの実施形態では7重量%以下である。適切な焼結助剤としては、シリカ、イットリア、アルミナ、およびこれらの組合せが挙げられる。

40

【0044】

窒化ケイ素の酸化挙動に関する研究において、Themelin他は、イットリアを焼結助剤として使用する際に安定したシリカ層を生じさせる適合性三角形（compatibility triangle）について述べている。Journal De Physique IV、第3巻、1993年12月、881～888頁に記載されている、Themelin他による「Oxidation Behavior of a Hot Isostatically Pressed Silicon Nitride Material（熱間静水圧プレスされた窒化ケイ素材料の酸化挙動）」を参照されたい。この参考文献では、最終的に生じる製品が適合性三角形の中となるような特定の温度範囲と酸素濃度を特定している。同様の適合性三角形を、Themel

50

in他の参考文献において採用されているような技術を使用して、他の焼結助剤または焼結助剤の組合せに対して構成することができる。

【 0 0 4 5 】

いくつかの事例においては、最初のバッチ材料内に、例えば焼結助剤としてのシリカなどケイ素源を含むことが望ましいこともあり得、したがって最終的な窒化ケイ素材料は、例えば1重量%シリコンリッチとなる。このようにケイ素を追加すると、アイソパイプの使用中に形成される窒素気泡を最小にする助けとなる。

【 0 0 4 6 】

粉末のバッチ材料は、従来のセラミック加工技術を用いてアイソパイプを作製するのに適した、ブロックに成形することができる。例えば、1995年にニューヨーク州のWiley Interscienceから出版された、Reed, James S.によるPrinciples of Ceramics Processing (セラミック加工の原理) 第2版を参照されたい。例えば、素地は、粉末を使用して、例えば一軸加圧成形、静水圧プレス成形、押出成形、スリップキャスト成形、ゲルキャスト成形、またはこれらの組合せなどを含むプロセスにより成形することができる。特に、素地を、その用途に適するように、静水圧プレス成形で成形することもできるし、低圧の静水圧プレス成形で成形することもできるし、あるいは静水圧プレス成形なしで成形することもできる。

【 0 0 4 7 】

素地が成形されると、これを焼成し、アイソパイプの形成に適した寸法の窒化ケイ素ブロックを生成する。材料の共有結合が非常に強いいため、大気中での標準的な焼結はほとんどの組成に対して行われな。無加圧すなわち常圧焼結法などの準伝統的な焼結法は、多量の焼結助剤および/または極小さい粒子サイズを用いることで行うことができる。しかしながら上述したように、過量の焼結助剤は、最終的な製品の物理的特性、特に高温特性の低下に繋がり、さらに、 SiO_2 形成に関し、望ましくない能動的機序を促進する。したがって、本書において開示される窒化ケイ素ブロックの焼成は、実質的に不活性雰囲気、すなわち0.1未満の pO_2 を有する雰囲気(例えば、0.01未満の pO_2 を有する雰囲気)の中で行われる。この焼成は、1700~2000の範囲の温度で行うことができるが、所望であればこれより高い温度や低い温度を使用してもよい。

【 0 0 4 8 】

高密度化のため、例えば、ホットプレス、焼結-HIPまたは純粋なHIP(HIP; 熱間静水圧プレス)などの加圧焼成が採用される。これらの事例においても、いくつかの焼結助剤が通常2~10モル%の範囲で普通に使用される。これらの焼結助剤は、焼結時の温度および圧力で液状になるように設計され、これが液相焼結を可能にする。一旦材料が高密度化すると、後処理によって焼結助剤相の最終的な物理的性質に影響を与えることができる。しかしながら熱処理は、結晶粒の3重点を最初に撤回し、そして、形成された2次的なガラス相を再結晶化させる可能性があるため、慎重に使用する必要がある。いくつかの事例では、粒界の結晶化は、窒化ケイ素の溶融ガラスとの相互作用、およびそのクリープ挙動の観点から有益であり得る。

【 0 0 4 9 】

表1は、種々の処理方法で製造される窒化ケイ素ベース材料のいくつかの例と、その得られる特性を示したものである。この表で使用している略記について以下に記す: RBSN (reaction bonded silicon nitride) 反応焼結窒化ケイ素(例えば、ケイ素またはケイ素+窒化ケイ素の素地を N_2 内で加熱処理してSiを Si_3N_4 に転化させたもの); HPSN (hot pressed silicon nitride) ホットプレス窒化ケイ素; SSN (sintered silicon nitride) 焼結窒化ケイ素; SRBSN (sintered reaction bonded silicon nitride) 反応焼結窒化ケイ素焼結体; HIP-SN (hot isostatic pressed silicon nitride) 熱間静水圧プレスされた窒化ケイ素; およびSiAlON ケイ素 アルミニウム 酸素 窒素(有意な固溶体とするためにアルミナが十分な量使用された、 Si_3N_4 の変種)。表1の特性値は、Ceramics & Glass Handbook、第4巻、815頁から得たものである。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 0 】

窒化ケイ素ブロックは、形成されると、フュージョンプロセスのアイソパイプとして使用するのに適した形状に機械加工される。アイソパイプは、一塊の窒化ケイ素で構成してもよいし、あるいは、そのうちのいくつかまたは全てが窒化ケイ素から成る、複数のブロックから作製してもよい。アイソパイプは、選択された形状がいかなるものであっても、熔融ガラスと接触する少なくとも1つの表面を有し、窒化ケイ素で構成され、そして機械加工の後にこの窒化ケイ素上に形成される保護シリカ層を備える。上述したように、保護シリカ層は形成後処理によって形成される。すなわち、機械加工された表面を、0.1以上の酸素分圧（例えば、0.2以上の分圧）に、例えば1,000以上（およそ1200など）にまで上昇された高温で、長時間、例えば一実施の形態では少なくとも12時間、また別の実施形態では少なくとも24時間の間、曝すことによって形成される。また同じく上述したように、形成後処理において使用される条件は、受動的酸化機序を促進し、かつ能動的酸化機序を抑制するように選択され、ここで受動的機序は部品の正味重量の増加を特徴とし、そして能動的機序はその減少を特徴とする。

10

【 0 0 5 1 】

形成後処理は、オフラインで行ってもよいし、あるいはアイソパイプがフュージョン装置に設置された後に行ってもよい。いずれの場合でも、空気を処理用ガスとして使用して、あるいは含有している酸素の分圧が少なくとも0.1である混合気体を用意して、機械加工された表面を酸素に曝すことによりこの処理を行うことができる。あるいは、この処理を、例えば熔融ガラスなど、 pO_2 が0.1以上の加熱された液体に表面を曝すことによって行うこともできる。

20

【 0 0 5 2 】

上記のように、歴史的には、ジルコンの高温での耐クリープ性により、ディスプレイ産業において古くから使用されていた基板サイズやガラス種類に対してジルコンは適切な選択であった。しかしながら、同じく上述したように、より大きな基板やより高い性能特性を有するガラス、特にディスプレイ製造プロセス中の加熱によって寸法変化（圧密化など）することの少ないガラスに対する、ディスプレイ製造業者の需要は常に増加している。高歪点ガラスは、所望の寸法安定性を提供し得る。しかしながら、フュージョンドロッププロセスは、堰部での $\sim 10,000$ Pから底部での $\sim 30,000$ Pまでの狭い粘度範囲で機能するため、高歪点ガラスに変更する場合には、高歪点ガラスが堰部および底部でこの粘度値を呈するようアイソパイプの動作温度を増加させる必要がある。

30

【 0 0 5 3 】

市販のジルコンから作られたアイソパイプは、実用的な形状（実用的な高さ）および使用寿命のままではこの高温に耐えることはできない。例えば、1180 から1250 まで温度が上がると、市販のジルコンでのクリープの固有速度は30倍超増加することが既に分かっている（表2参照）。したがって、現在のガラスよりも歪点が ~ 70 高いガラスの基板を同じ幅でフュージョン成形するためには、維持しようとする実用寿命が最短の場合でさえ、アイソパイプの高さを5.3倍増加させることが必要となる。ジルコンによるクリープ速度の増加に加え、ジルコンがガラス内に溶け出すことにより生じる欠陥の数および大きさが温度とともに増加するであろう。これらの理由から、歪点がより高温のガラスのフュージョン成形にジルコンアイソパイプを使用することは実用的ではないと考えられる。

40

【 0 0 5 4 】

同様に、現在のディスプレイガラスで使用されている温度であっても、市販のジルコンを使用して、寿命を大幅に減少させたりおよび/または高さを大幅に増加させたりすることなく、より幅広い基板を製造することはできない。明らかであろうが、市販のジルコンによる欠陥は、高歪点ガラスで作製された大型の基板の場合に、より一層顕著である。

【 0 0 5 5 】

窒化ケイ素のクリープ性能は、ジルコンよりも桁違いに優れている。表2は、窒化ケイ素のこの有利性をジルコンと比較して示したものである。この表のデータは、製品番号N

50

C 1 3 2で特定される、市販のホットプレス Si_3N_4 材料に関する。このデータは、オハイオ州ブルックパーク、Ohio Aerospace InstituteのSung R. Choi氏、およびオハイオ州クリーブランド、Glenn Research CenterのFrederic A. Holland氏による、メリーランド州 (MD) 21076、7121 Standard Drive HanoverのNASA Center for Aerospace Informationから入手可能な、NASA/TM-2000-210026、Silicon Nitride Creep Under Various Specimen-Loading Configurations (種々の試料負荷構造における窒化ケイ素クリープ) から得たものである。ジルコンデータおよび窒化ケイ素データは両方とも、曲げに基づく曲げクリープの歪み速度の評価をもとにしたものである。表に示されているように、窒化ケイ素サンプルは、ジルコンサンプルよりも高温かつ高応力で試験した。また、窒化ケイ素の試験サンプルの方が長さは短く、このサンプルを概してより長時間 (数百時間) 試験した。表2に示されている値は、試験の開始および終了時点での定常状態のクリープ歪み速度の平均値である。開始時のクリープ速度は終了時よりも高かったが、これを上記の報告されている平均値と置き換えても結果は変わらない。

10

【0056】

表2は、窒化ケイ素を使用することでクリープ歪み速度が大きく改善されることを明確に示している。最も低応力の窒化ケイ素材料と標準のジルコン材料とを比較すると、温度が120 高くかつ加えられる応力が4倍となる試験条件下で、クリープ歪み速度は3桁改善されている。クリープ速度を最小にするよう設計された上級ジルコン (Advanced zircon) は改善されているが、それでも窒化ケイ素材料よりも2桁下である。

【0057】

20

表3は、窒化ケイ素とジルコンをさらに比較して示したものである。この表から分かるように、窒化ケイ素の分解温度1900 はジルコンの1625 よりも高く、すなわち高温での操作が可能になる。また、窒化ケイ素の密度はジルコンより約30%低いため、他の全てのものが同等である場合、クリープの要因であるアイソパイプの荷重が減少する。窒化ケイ素の破壊係数 (MOR) は、室温で5~6倍まで、さらに高温では3~4倍超改善されている。窒化ケイ素の破壊靱性は、2~3倍まで改善されている。窒化ケイ素の熱膨張係数は、20~25%まで低くなっている。さらに熱衝撃パラメータは窒化ケイ素の方が高くなっているが、この事例では、 Si_3N_4 材料およびジルコン材料に対して使用された測定技術が異なっていた可能性がある。この表の値は、Ceramics and Glasses Handbook、第4巻、頁30、191、316、807、808、815から得たものである。非酸化物の特性は所与の材料に対して著しく変化し、表3の値は、極端に低い値または高い値ではなく単に基準値を示していることに留意されたい。

30

【0058】

以下の実施例は、いかなる形に限定することをも意図したものではなく、本開示の一実施の形態を示すものである。

【実施例1】

【0059】

窒化ケイ素粉末と10重量%未満の焼結助剤とから成る素地を、窒素雰囲気内で加圧焼成し、窒化ケイ素アイソパイプを用意する。焼成された素地は、長さが1.5m超、高さが0.25m超、かつ奥行きが0.1m超である。焼成された素地は、機械加工してアイソパイプの形状とする。機械加工されたアイソパイプをフュージョン装置内に取り付け、これを空气中で1200 まで加熱する。機械加工後の表面が実質的に受動的酸化機構のみを呈する場合、この表面上にシリカ層が形成される間、24時間に亘って、アイソパイプはこの温度で保持される。

40

【0060】

その後、このアイソパイプは、ガラスリボンを製造するフュージョンプロセスに使用される。このガラスリボンがシートへと切断され、このシートが仕上げ後に、液晶ディスプレイ用基板として使用される。溶融ガラスはかなりの長時間、高温でアイソパイプと接触したままとなる。完成した基板が呈する、結晶、プリスタ、および他の付着物および含有物などの欠陥のレベルが、1ボンド (453.6g) につき0.001個を下回るという

50

ことから、このアイソパイプの表面が熔融ガラスと適合することが分かる。窒化ケイ素材料の1250 かつ1000psi（約6.9MPa）での曲げクリープ歪み速度は 1×10^{-8} /時未満であり、同じ条件下での同一寸法かつ同一形状のジルコンアイソパイプよりも、このアイソパイプが呈する撓みは大幅に少ない。

【0061】

すなわち、本開示は、以下にいくつか挙げるような態様および実施形態を含む。

【0062】

本発明の範囲および精神から逸脱していない種々の変更形態が、これまでの開示から通常の当業者には明らかであろう。以下の請求項は、本書に明記した具体的な実施形態の他、変更形態、変形形態、およびこれら実施形態と同等のものを含むと意図されている。

【表1】

表1

| | RBSN | HPSN | SSN | SRBSN | HIP-SN | SiAlON |
|--|---------|----------|----------|---------|----------|---------|
| %相対密度 [-] | 70-88 | 99-100 | 95-99 | 93-99 | 99-100 | 97-99 |
| ヤング率 (GPa) | 120-250 | 310-330 | 260-320 | 280-300 | -- | 300 |
| 熱膨張 ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) | 3.0 | 3.2-3.3 | 2.8-3.5 | 3.0-3.5 | 3.0-3.5 | 3.0-3.7 |
| ポアソン比 [-] | 0.20 | 0.27 | 0.25 | 0.23 | 0.23 | 0.23 |
| 25°C 曲げ強度 (MPa) | 150-350 | 450-1000 | 600-1200 | 500-800 | 600-1200 | 750-950 |
| 1350°C 強度 (MPa) | 140-340 | 250-450 | 340-550 | 350-450 | 350-550 | 300-550 |
| 破壊靱性 ($\text{MPa} \times \text{m}^{1/2}$) | 1.5-2.8 | 4.2-7.0 | 5.0-8.5 | 5.0-5.5 | 4.2-7.0 | 6.0-8.0 |

【表2】

表2

| | 温度 (°C) | 応力 (MPa) | 応力 (psi) | 歪み速度 ($10^{-6}/\text{hr}$) |
|--------------------------------|------------|-------------|-------------|---------------------------------|
| ジルコン | 1180 | 6.9 | 1000 | 1.23 |
| ジルコン | 1250 | 6.9 | 1000 | 45.2 |
| 上級ジルコン (Advanced Zircon) | 1180 | 6.9 | 1000 | 0.22 |
| Si ₃ N ₄ | 1300 | 29 | 4207 | 0.00103 |
| Si ₃ N ₄ | 1300 | 57 | 8268 | 0.00172 |
| Si ₃ N ₄ | 1300 | 81 | 11749 | 0.0138 |
| Si ₃ N ₄ | 1300 | 115 | 16681 | 0.0177 |
| Si ₃ N ₄ | 1300 | 162 | 23499 | 0.0217 |

【表 3】

表 3

| 特性 | | ジルコン | Si ₃ N ₄ |
|---------------------------|--------|--|--------------------------------|
| 溶融／分解(°C) | | 1625 (分解) | 1900 |
| 格子パラメータ (Å) | | a=6.035; c=5.979 | a = 7.775; c = 5.16 |
| 密度 (g/cm ³) | | 4.669 | 3.2-3.5 |
| 熱膨張係数 (ppm/K) | | $\alpha_a=3.2$; $\alpha_c=5.4$; 平均=4.1 | 3.0-3.4 (平均) |
| 弾性係数 (GPa) – 25°C | | 199 | 304 |
| ポアソン比 | | 0.266 | 0.25 |
| 破壊係数 (MPa) | 25°C | 148 | 850 |
| | 1200°C | 103 | 340-550 (1350 °C) |
| 耐熱衝撃性 (K) | | 160 | 700 |
| 破壊靱性 MPa×m ^{1/2} | | | 6.1 |

10

20

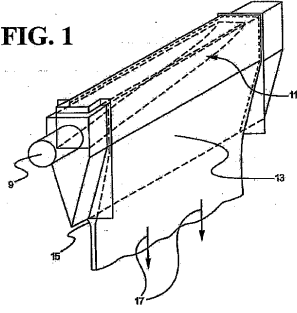
【符号の説明】

【 0 0 6 3 】

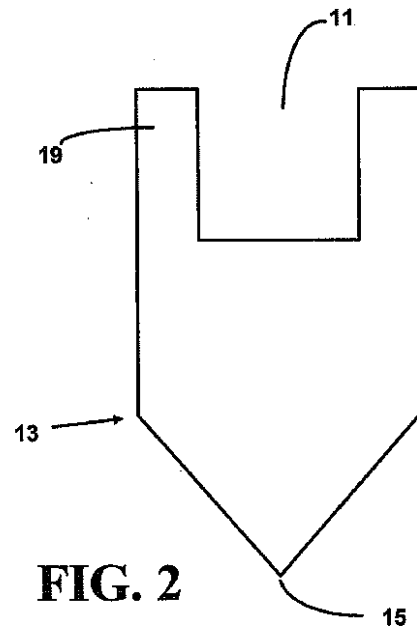
- 1 3 アイソパイプ
3 1 保護シリカ層

【 図 1 】

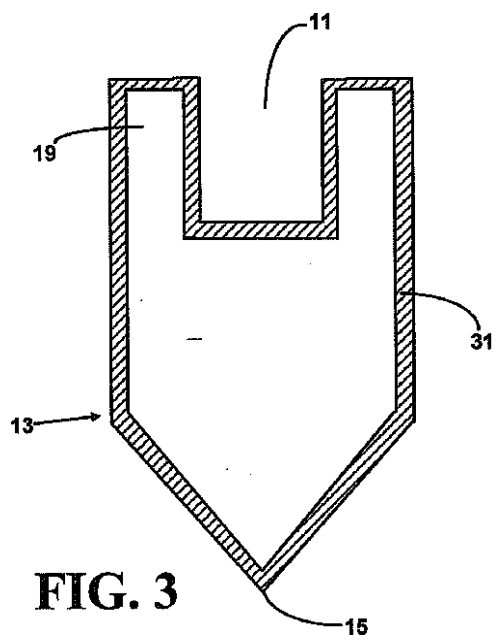
FIG. 1



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2006-298736(JP,A)
国際公開第2009/020011(WO,A1)
特表2004-523448(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

| | |
|------|---------------|
| C03B | 1/00 - 5/44 |
| C03B | 8/00 - 8/04 |
| C03B | 19/12 - 20/00 |