

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B1)

(11) 特許番号

特許第5680809号
(P5680809)

(45) 発行日 平成27年3月4日(2015.3.4)

(24) 登録日 平成27年1月16日(2015.1.16)

(51) Int. Cl.

F 1

CO3C	3/087	(2006.01)	CO3C	3/087	
CO3C	3/085	(2006.01)	CO3C	3/085	
CO3C	21/00	(2006.01)	CO3C	21/00	101
G11B	5/73	(2006.01)	G11B	5/73	
G11B	5/84	(2006.01)	G11B	5/84	Z

請求項の数 11 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2014-550584 (P2014-550584)
 (86) (22) 出願日 平成26年6月3日(2014.6.3)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2014/002957
 審査請求日 平成26年10月15日(2014.10.15)
 (31) 優先権主張番号 特願2013-129250 (P2013-129250)
 (32) 優先日 平成25年6月20日(2013.6.20)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000004008
 日本板硝子株式会社
 東京都港区三田三丁目5番27号
 (74) 代理人 100107641
 弁理士 鎌田 耕一
 (74) 代理人 100163463
 弁理士 西尾 光彦
 (72) 発明者 倉知 淳史
 東京都港区三田三丁目5番27号 日本板
 硝子株式会社内
 (72) 発明者 千秋 裕
 東京都港区三田三丁目5番27号 日本板
 硝子株式会社内

審査官 永田 史泰

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガラス組成物、化学強化ガラス、及び情報記録媒体用ガラス基板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

質量%で示して、

SiO₂ : 59.0 ~ 63.0 %TiO₂ : 4.0 ~ 10.0 %Al₂O₃ : 8.0 ~ 12.0 %

MgO : 1.0 ~ 5.0 %

CaO : 0 ~ 4.0 %

SrO : 4.0 ~ 14.0 %

Na₂O : 4.0 ~ 11.0 %K₂O : 0 ~ 1.0 %

を含む、ガラス組成物。

【請求項2】

Na₂Oの含有率が4.5 ~ 10.5質量%である、請求項1に記載のガラス組成物。

【請求項3】

Al₂O₃の含有率が8.5 ~ 11.5質量%である、請求項1に記載のガラス組成物。

【請求項4】

TiO₂の含有率が5.0 ~ 9.0質量%である、請求項1に記載のガラス組成物。

【請求項5】

10

20

ガラス転移温度 T_g が 640 以上である、請求項 1 に記載のガラス組成物。

【請求項 6】

粘度が 10^4 dPa・s になる温度 T_4 が 1150 以下である、請求項 1 に記載のガラス組成物。

【請求項 7】

液相温度 T_L が 1120 以下である、請求項 1 に記載のガラス組成物。

【請求項 8】

粘度が 10^4 dPa・s になる温度 T_4 から液相温度 T_L を差し引いた差分が 0 以上である請求項 1 に記載のガラス組成物。

【請求項 9】

請求項 1 に記載のガラス組成物をナトリウムイオンのイオン半径よりも大きいイオン半径を有する一価の陽イオンを含む熔融塩に接触させることにより、前記ガラス組成物に含まれるナトリウムイオンと前記一価の陽イオンとをイオン交換して得た化学強化ガラス。

【請求項 10】

請求項 1 に記載のガラス組成物が用いられた情報記録媒体用ガラス基板。

【請求項 11】

請求項 9 に記載の化学強化ガラスが用いられた情報記録媒体用ガラス基板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、化学強化に適したガラス組成物、より詳しくは、磁気ディスクなどの磁気記録媒体のガラス基板に適した特性を有するガラス組成物に関する。また、本発明は、このガラス組成物に化学強化を施した化学強化ガラスに関する。さらに、本発明は、このガラス組成物又はこの化学強化ガラスが用いられた情報記録媒体用ガラス基板に関する。

【背景技術】

【0002】

ガラス材料は、高い表面平滑性、高い表面硬度などの優れた特性を実現できる素材である。このため、ガラス材料は、ハードディスクドライブ (HDD) に代表される磁気記録装置を用いて情報を記録する磁気記録媒体の基板に適している。ガラス基板を磁気記録媒体の基板として用いる場合、ガラス基板には強度を補うために化学強化を施すことが望ましい。

【0003】

化学強化は、ガラス表面に含まれるアルカリ金属イオンをより半径の大きい一価の陽イオンで置換することにより、ガラス表面に圧縮応力層を形成する技術である。化学強化は、例えば、リチウムイオン (Li^+) をナトリウムイオン (Na^+) で置換することにより、あるいはナトリウムイオンをカリウムイオン (K^+) で置換することにより、実施される。

【0004】

ガラス基板に成膜される磁性体として、現行の Co-Pt-Cr 系磁性体に比べて高密度記録に適した Pt-Fe 系磁性体が用いられる場合、より高い成膜温度が必要とされる。このため、磁気記録媒体の基板として用いられるガラス基板は、耐熱性に優れていることが求められる。現行の技術水準では、この磁性体の成膜温度は 640 以上に及ぶので、この温度範囲でガラス基板が変形しないことが求められる。

【0005】

ガラス基板を効率的に量産するためには、ガラス組成物がフロート法等の量産設備に適した特性を有することが望ましい。具体的には、ガラス組成物の、作業温度 (ガラスの粘度が 10^4 dPa・s となる温度、以下「 T_4 」という。)、液相温度 T_L 、及び作業温度 T_4 から液相温度を差し引いた差分 ($T_4 - T_L$) がフロート法による製造に適した条件を満たしていることが望ましい。なお、熔融温度は、ガラス粘度が 10^2 dPa・s になる温度であり、以下「 T_2 」という。

10

20

30

40

50

【0006】

特許文献1には、フロート法などの量産設備を用いた製造に適し、耐熱性が高く、化学強化に適したガラス組成物が開示されている。特に、二価の金属酸化物ROを構成するMgO、CaO、SrO、及びBaOの含有率を、各酸化物がガラス組成物の特性に及ぼす影響を考慮しながら、各酸化物の含有率を調整することによって、上記の特性を有するガラス組成物を得ている。

【0007】

特許文献2には、ガラス転移温度 T_g が680以上で、化学強化処理を行わなくとも耐候性に優れたデータ記憶媒体用基板ガラスが開示されている。具体的に TiO_2 の含有量及び ZrO_2 の含有量を調整することによって、データ記憶媒体用基板ガラスのガラス転移温度を高めている。

10

【0008】

特許文献3、特許文献4、及び特許文献5には、化学強化処理を行わなくても耐候性に優れた情報記録媒体の基板又はディスプレイの基板に用いられる基板用ガラスが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】国際公開第2012/131824号

【特許文献2】国際公開第2008/117758号

【特許文献3】特開2001-348246号公報

【特許文献4】特開2001-58843号公報

【特許文献5】特開2000-351649号公報

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

特許文献1の実施例に係るガラス組成物のガラス転移温度 T_g は高いもので600程度であり、耐熱性をさらに向上させる余地がある。また、特許文献2の実施例に係るガラスの液相温度 T_L は1140を超えており、フロート法に適した液相温度とは言い難い。特許文献3～5の実施例に係るガラスは、 K_2O の含有量が多く、化学強化に適した組成を有していない。

30

【0011】

以上の事情に鑑み、本発明は、耐熱性に優れ、フロート法による製造に適し、化学強化に適したガラス組成物を提供することを目的とする。さらに、本発明は、そのようなガラス組成物に化学強化を施した化学強化ガラスを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

上記目的を達成するために、本発明は、
質量%で示して、

SiO_2 : 59.0 ~ 63.0 %

TiO_2 : 4.0 ~ 10.0 %

Al_2O_3 : 8.0 ~ 12.0 %

MgO : 1.0 ~ 5.0 %

CaO : 0 ~ 4.0 %

SrO : 4.0 ~ 14.0 %

Na_2O : 4.0 ~ 11.0 %

K_2O : 0 ~ 1.0 %

を含む、ガラス組成物を提供する。

40

【0013】

また、本発明は、上記のガラス組成物をナトリウムイオンのイオン半径よりも大きいイ

50

オン半径を有する一価の陽イオンを含む熔融塩に接触させることにより、前記ガラス組成物に含まれるナトリウムイオンと前記一価の陽イオンとをイオン交換して得た化学強化ガラスを提供する。

【発明の効果】

【0014】

本発明に係るガラス組成物は、ガラス転移温度 T_g が640以上に達し得るので耐熱性に優れる。また、本発明に係るガラス組成物の、作業温度 T_4 、液相温度 T_L 、及び作業温度 T_4 から液相温度 T_L を差し引いた差分 $T_4 - T_L$ は、フロート法に適した条件を満たす。従って、ガラス基板の量産方法としてフロート法を適用できる。さらに、本発明に係るガラス組成物の Na_2O 及び K_2O の含有率が化学強化に適した範囲に定められているので、本発明に係るガラス組成物は化学強化に適している。

10

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、本発明の実施形態について説明する。なお、以下の説明は本発明の一例に関するものであり、本発明は以下の実施形態に限定されない。

【0016】

以下、ガラス組成物の成分を示す%表示は、特に断らない限り、すべて質量%を意味する。また、本明細書において、「実質的に構成される」とは、列挙された成分の含有率の合計が99.5質量%以上、望ましくは99.9質量%以上、より望ましくは99.95質量%以上を占めることを意味する。「実質的に含有しない」とは、当該成分の含有率が0.1質量%以下、望ましくは0.05質量%以下であることを意味する。

20

【0017】

特許文献1の実施例に係るガラス組成物のガラス転移温度 T_g は高いもので600程度であり、耐熱性をさらに向上させる余地がある。そこで、本発明では、得られるガラス組成物が化学強化に適することを確保しつつ、 Na_2O 及び K_2O の含有率を抜本的に見直すことによって、耐熱性を向上させることにした。また、本発明は Al_2O_3 及び TiO_2 の含有率を見直し、耐熱性を向上させつつ作業温度 T_4 の上昇を抑制した。これとともに、 MgO 、 CaO 、及び SrO の含有率を見直すことで液相温度を低下させ、作業温度 T_4 と液相温度 T_L との差分 $T_4 - T_L$ がフロート法に適した条件を満たすようにした。

30

【0018】

以下、本実施形態に係るガラス組成物に含有されるべき成分又は含有が制限されるべき成分について説明する。

【0019】

(Na_2O)

Na_2O は、ナトリウムイオンがカリウムイオンと置換されることにより、表面圧縮応力を大きくし、圧縮応力層の深さを大きくする成分である。また、融解性を向上させ、作業温度 T_4 、熔融温度 T_2 を低下させる成分でもある。他方、 Na_2O の含有率が高すぎるとガラス組成物の耐熱性(ガラス転移温度 T_g)が低下し、カリウムイオンと置換されることで生じた応力が緩和してしまう。

40

【0020】

従って、 Na_2O は必須成分であり、 Na_2O の含有率は、4.0~11.0%の範囲が適切である。 Na_2O の含有率は、4.5%以上が望ましく、5.0%以上がより望ましい。また、 Na_2O の含有率は、10.5%以下が望ましく、10.0%以下がより望ましい。 Na_2O の含有率は、さらに望ましくは、4.5~9%の範囲である。

【0021】

(K_2O)

K_2O は、 Na_2O と比較して、ガラス組成物の高温での粘性を示す作業温度 T_4 及び熔融温度 T_2 を高める傾向が大きい。また、 K_2O はガラス組成物の融液の清澄性を劣化させてしまうので、ガラス融液から泡が抜けにくくなってしまう。このため、 K_2O の含

50

有率はできるだけ低い方がよい。しかし、ガラス組成物の原料等に不純物として混入していることによって不可避免的に K_2O を含有することは許容される。本実施形態に係るガラス組成物は、 K_2O を実質的に含まなくてもよい。

【0022】

従って、 K_2O の含有率は0～1.0%の範囲が適切である。 K_2O の含有率は、0～0.8%が望ましく、0～0.5%がより望ましい。

【0023】

(Li₂O)

Li₂Oは、ガラス組成物の耐熱性(ガラス転移温度)を低下させる効果が大きい。また、Li₂Oは、硝酸カリウム溶融塩、又は、硝酸カリウムと硝酸ナトリウムの混合溶融塩の中で化学強化を行う場合に、溶融塩に溶出して化学強化を阻害してしまう。そこで、Li₂Oの含有率は0.5%以下が適切であり、0.2%以下が望ましく、0.1%以下がより望ましく、本実施形態に係るガラス組成物は実質的にLi₂Oを含有しないことが望ましい。

10

【0024】

(Al₂O₃)

Al₂O₃はガラス組成物の化学的耐久性を向上させ、さらにガラス中のアルカリ金属イオンの移動を容易にする。また、化学強化後の強度の維持に寄与する成分でもある。他方、Al₂O₃の含有率が高すぎると、液相温度 T_L が上昇し、溶融ガラスを適切に徐冷してガラス板を製造することが難しくなる。すなわち、ガラス組成物がフロート法に適した特性を得にくくなる。

20

【0025】

従って、Al₂O₃は必須成分であり、Al₂O₃の含有率は、8.0～12.0%の範囲が適切である。Al₂O₃の含有率は11.5%以下が望ましく、11.0%以下がより望ましい。また、Al₂O₃の含有率は、8.5%以上が望ましく、9.0%以上がより望ましい。

【0026】

(MgO)

MgOはガラスの融解性を向上させる成分である。また、MgOは、二価のアルカリ土類金属酸化物RO(MgO、CaO、SrO及びBaO)の中では、ガラス組成物中のナトリウムイオンをカリウムイオン等により置換するイオン交換を促進する効果が最も大きい。他方、MgOの含有率が高すぎると、ガラス中のナトリウムイオンの移動が阻害される。また、ガラス組成物の液相温度 T_L が上昇してしまう。さらに、失透が成長する速度が急激に大きくなってしまう。すなわち、MgOの含有率が高すぎると、後述する失透増大温度 T_{rd} がMgOの含有率の増加に対し単調かつ急激に増加する。フロート法で用いられるガラス溶融槽においては、操業条件によってガラス融液の温度が局所的に低くなる部位が生じることがある。このような場合に、溶融ガラスの内部で急減に失透が発生しないようにするためには、失透増大温度 T_{rd} が低く、液相温度 T_L から失透増大温度 T_{rd} を差し引いた差分($T_L - T_{rd}$)が大きいことが望ましい。

30

【0027】

従って、MgOは必須成分であり、MgOの含有率は1.0～5.0%の範囲が適切である。MgOの含有率は、1.0～4.5%の範囲が望ましく、1.5～4.0%の範囲であるのがより望ましい。MgOの含有率は、さらに望ましくは、2.0～3.0%の範囲である。

40

【0028】

(SrO)

SrOは、ガラスの高温粘性を下げるため、溶融温度 T_2 及び作業温度 T_4 の低下に寄与する。また、SrOが含有されると、ガラス組成物の液相温度 T_L が顕著に低下する。特に、SrOが所定量のMgO又は所定量のCaOと共存することによって、ガラス組成物の液相温度 T_L が特異的に低下する。他方、SrOの含有率が高すぎると、ガラス組成

50

物におけるナトリウムイオンの移動が阻害されてしまう。

【0029】

従って、SrOは必須成分であり、SrOの含有率は4.0～14.0%の範囲が適切である。SrOの含有率は、5.0%以上が望ましく、6.0%以上がより望ましく、場合によっては7.0%以上が望ましい。また、SrOの含有率は、13.5%以下が望ましく、場合によっては13.0%以下がより望ましい。SrOの含有率は、さらに望ましくは、9.0～13.0%の範囲である。

【0030】

(CaO)

CaOは、ガラス組成物の高温での粘性を低下させ、所定の含有率であれば液相温度 T_L を低下させる効果を有する。しかし、CaOの含有率が高すぎると、ガラス組成物におけるナトリウムイオンの移動が阻害されてしまう。また、液相温度 T_L を上昇させ、ガラス転移温度 T_g を低下させてしまう。

10

【0031】

従って、CaOの含有は任意であり、CaOの含有率は0～4.0%の範囲が適切である。CaOの含有率は、0.5%以上が望ましく、1.0%以上が望ましい。また、CaOの含有率は、3.0%以下が望ましい。CaOの含有率は、さらに望ましくは、2.0～3.0%の範囲である。

【0032】

(BaO)

BaOは、ガラス組成物におけるナトリウムイオンの移動を顕著に妨げ、BaOの含有量がたとえ少量であってもガラス組成物の化学強化が著しく阻害される。また、BaO、及び、その原料として用いられる炭酸バリウム、硝酸バリウムなどの化合物は、毒物及び劇物取締法により劇物に指定されており、生産時又は廃棄時に環境への悪影響を及ぼすおそれがある。このため、BaOは本実施形態に係るガラス組成物から排除されるべきものであり、本実施形態に係るガラス組成物はBaOを含んでいないことが望ましい。

20

【0033】

(ROの内訳)

質量比で表示して、MgO/ROが0.12～0.20、CaO/ROが0.09～0.21、SrO/ROが0.61～0.77の範囲にあると、液相温度 T_L 及び失透増大温度 T_{rd} が低くなりやすい傾向が見られる。特に、失透増大温度 T_{rd} が低くなりやすい。

30

【0034】

(TiO₂)

TiO₂はガラス組成物の耐熱性を高めることができる。また、TiO₂はガラス組成物の高温粘性の上昇を抑制することができ、ガラス組成物の作業温度 T_4 及び熔融温度 T_2 の上昇を抑制できる。他方、TiO₂の含有率が高すぎると、TiO₂を核とする失透が生じやすい。

【0035】

従って、TiO₂は必須成分であり、TiO₂の含有率は、4.0～10.0%の範囲が適切である。TiO₂の含有率は、5.0%以上が望ましく、6.0%以上がより望ましい。また、TiO₂の含有率は、9.0%以下が望ましく、8.5%以下がより望ましく、場合によっては8.0%以下がより望ましい。

40

【0036】

(SiO₂)

SiO₂は、ガラス組成物を構成する主要成分であり、その含有率が低すぎるとガラスの化学的耐久性及び耐熱性が低下する。他方、SiO₂の含有率が高すぎると、高温でのガラス組成物の粘性が高くなり、融解及び成形が困難になる。従って、SiO₂の含有率は、59.0～63.0%の範囲が適切である。SiO₂の含有率は、59.0～62.0%が望ましく、59.0～61.5%がより望ましい。SiO₂の含有率は、さらに望まし

50

くは、59.0～61.0%の範囲である。

【0037】

(B_2O_3)

B_2O_3 は、ガラス組成物の粘性を下げ、融解性を改善する成分である。しかし、 B_2O_3 の含有率が高すぎると、ガラス組成物の耐水性が低下し、ガラス組成物が分相しやすくなる。また、 B_2O_3 とアルカリ金属酸化物とが形成する化合物が揮発してガラス融解室の耐火物を損傷するおそれがある。本実施形態のガラス組成物は、 B_2O_3 を実質的に含有していないことが望ましいが、 B_2O_3 を含有する場合には、 B_2O_3 の含有率は0.5%以下が適切である。

【0038】

(Fe_2O_3)

通常Feは、 Fe^{2+} 又は Fe^{3+} の状態ではガラス中に存在する。 Fe^{3+} はガラスの紫外線吸収特性を高める成分であり、 Fe^{2+} は熱線吸収特性を高める成分であるが、Feの含有は必須ではない。本実施形態のガラス組成物は、酸化鉄を実質的に含有していなくてもよい。Feは工業原料により不可避免的に混入する可能性があるが、 Fe_2O_3 に換算した酸化鉄の含有率は、例えば0.3%以下、望ましくは0.2%以下である。また、場合によっては0.1%以下であってもよい。ガラス組成物を磁気ディスクなどの磁気記録媒体のガラス基板として用いる場合、磁性体を成膜する際に赤外線ランプを用いてガラス基板を加熱する。この加熱の効率を高めるために、Feは、 Fe_2O_3 に換算して、0.01%以上含まれることが望ましい。

【0039】

(ZrO_2)

ZrO_2 を含む結晶は融解しにくくガラス中に融解せずに残りやすい。このため、ガラス組成物を磁気ディスクなどの磁気記録媒体のガラス基板として用いる場合、ガラス中に融解していない ZrO_2 が磁気ヘッドと衝突して磁気ヘッドを損傷させる可能性がある。なお、 ZrO_2 は、ガラス板の量産設備に用いられる耐火物又は原料からガラス組成物に混入することがある。このため、本実施形態のガラス組成物では、不純物として ZrO_2 が混入することは許容される。従って、 ZrO_2 の含有率は0.1%以下が適切であり、0.05%以下であることが望ましい。本実施形態のガラス組成物は、 ZrO_2 を実質的に含有しなくてもよい。

【0040】

(その他の成分)

本実施形態のガラス組成物は、上記に必須成分として列挙した各成分から実質的に構成されていることが望ましい。ただし、本実施形態のガラス組成物は、上記に列記した成分以外の成分を、望ましくは各成分の含有率が0.5%未満、より望ましくは0.1%未満となる範囲で含有していてもよい。含有が許容される成分としては、溶融ガラスの脱泡を目的として添加される、 As_2O_5 、 Sb_2O_5 、 SO_3 、 SnO_2 、 CeO_2 、Cl、Fを例示できる。ただし、 As_2O_5 、 Sb_2O_5 、Cl、Fは、環境に対する悪影響が大きいなどの理由から添加しないことが望ましい。脱泡のための添加成分としては硫酸塩として添加された原料から発生する SO_3 が好適である。また、含有が許容される成分の別の例は、 ZnO 、 P_2O_5 、 GeO_2 、 Ga_2O_3 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 である。工業的に使用される原料に由来する上記以外の成分であっても0.1%を超えない範囲であればその成分の含有が許容される。これらの成分は、必要に応じて適宜添加したり、不可避免的に混入したりするものであるから、本実施形態のガラス組成物は、これらの成分を実質的に含有しなくてもよい。

【0041】

以下、本実施形態に係るガラス組成物の特性について説明する。

【0042】

(ガラス転移点： T_g)

本実施形態によれば、ガラス組成物のガラス転移点(T_g)を640以上、場合によ

10

20

30

40

50

っては650以上に高めて優れた耐熱性を確保できる。このため、本実施形態に係るガラス組成物は、磁気ディスクなどの磁気記録媒体のガラス基板として適した特性を有する。

【0043】

(作業温度： T_4)

フロート法では、溶融ガラスを溶融窯からフロートバスに流入させる際に、溶融ガラスの粘度が 10^4 dPa·s (10^4 P)程度に調整される。フロート法による製造において、例えば、製造設備に要するエネルギーを抑制するため、ガラス組成物の作業温度 T_4 は所定温度(例えば、1150)以下であることが望ましい。本実施形態によれば、ガラス組成物の T_4 を、1150以下、さらには1140以下、場合によっては1130以下まで低減し、フロート法による製造に適したガラス組成物を提供できる。

10

【0044】

(溶融温度： T_2)

溶融ガラスの粘度が 10^2 dPa·sになる温度(溶融温度； T_2)が低いと、ガラス原料を溶かすために必要なエネルギー量を抑制することができ、ガラス原料がより容易に融解してガラス融液の脱泡及び清澄が促進される。本実施形態によれば、 T_2 を1610以下、さらには、1580以下、場合によっては1560以下にまで低下させることができる。

【0045】

(作業温度と液相温度との差分： $T_4 - T_L$)

フロート法では、溶融ガラスの温度が作業温度 T_4 において、溶融ガラスが失透しないこと、言い換えれば作業温度 T_4 が液相温度 T_L 以上であることが必要である。作業温度 T_4 から液相温度 T_L を差し引いた差分が大きいほど、溶融ガラスをガラス製品に成形する際に失透による欠点が生じにくく望ましい。本実施形態によれば、作業温度 T_4 から液相温度 T_L を差し引いた差分が、0以上、さらには20以上、場合によっては40以上に達する、ガラス組成物を提供できる。また、本実施形態によれば、ガラス組成物の液相温度 T_L を1120以下、さらには1100以下、場合によっては1080以下にまで低下させることができるので、ガラス組成物の $T_4 - T_L$ が大きくなりやすい。

20

【0046】

(密度(比重)： d)

電子機器の軽量化のため、磁気ディスクなどの磁気記録媒体のガラス基板として用いられるガラス組成物 d の密度は小さいことが望ましい。本実施形態によれば、ガラス組成物の密度を 2.75 g·cm⁻³以下、さらには 2.71 g·cm⁻³以下、場合によっては 2.67 g·cm⁻³以下にまで減少させることができる。

30

【0047】

以下、ガラス組成物の化学強化について説明する。

【0048】

(化学強化の条件)

上記のガラス組成物を、ナトリウムイオンよりもイオン半径の大きい一価の陽イオン、望ましくはカリウムイオン、を含む溶融塩に接触させ、上記のガラス組成物に含まれるナトリウムイオンを上記の一価の陽イオンによって置換するイオン交換を行うことにより、上記のガラス組成物の化学強化を実施できる。これによって、上記のガラス組成物を成形したガラス板の表面に圧縮応力が付与された圧縮応力層が形成される。溶融塩としては、典型的には硝酸カリウムを挙げることができる。硝酸カリウムと硝酸ナトリウムとの混塩を用いることもできるが、混塩は濃度管理が難しいため、硝酸カリウム単独の溶融塩が望ましい。溶融塩の温度及び処理時間は、処理するガラス組成物の組成、大きさ及び形状などによって適宜定めればよいが、硝酸カリウム単独の溶融塩を用いる場合には、硝酸カリウムの熱分解及びガラスの耐熱性を考慮して、溶融塩の温度を例えば460～500に定めるとよい。ガラス組成物と溶融塩とを接触させる時間は、例えば4時間～12時間が適切である。

40

50

【0049】

(圧縮応力層)

本実施形態のガラス組成物を化学強化して得られた化学強化ガラスは、その表面に圧縮応力層が形成されている。この化学強化ガラスは、例えば、荷重200gfに対するピッカース硬度が580以上、又は、耐クラック荷重が1.0kgf以上の強度を示す。従って、本実施形態のガラス組成物を化学強化して得られた化学強化ガラスは、十分な強度を有しており、磁気ディスクなどの磁気記録媒体のガラス基板に適した強度を有している。

【0050】

本実施形態によれば、耐熱性に優れ、フロート法による製造に適し、化学強化に適した特性を有するガラス組成物を提供できる。また、本実施形態のガラス組成物に化学強化を施した化学強化ガラスは、耐熱性に優れるので、磁気ディスクなどの磁気記録媒体のガラス基板に適している。ただし、本実施形態によるガラス組成物は、化学強化処理を施し、あるいはこの処理を施さずに、液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイ等やタッチパネル式ディスプレイのカバーガラス又は電子デバイスの基板などとして用いることもできる。

10

【実施例】

【0051】

以下では、実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明する。

【0052】

(ガラス組成物の作製)

表1、表2、表3、表4、及び表5に示すガラス組成となるように、汎用のガラス原料である、ケイ砂、酸化チタン、アルミナ、塩基性炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸ナトリウム、を用いてガラス原料(バッチ)を調合した。さらに、全てのバッチには、清澄剤として少量の硫酸ナトリウム(ボウ硝)と炭素を加えた。なおお加えた硝酸ナトリウムの量を考慮して炭酸ナトリウムの量を定めてガラス原料を調合した。実施例24、実施例32、比較例1、比較例5、比較例6、比較例7、比較例10、比較例11、及び比較例12については、ガラス原料に炭酸カリウムをさらに加えた。比較例6については、ガラス原料に炭酸バリウム及び酸化ジルコニウムをさらに加えた。比較例7については炭酸リチウムをさらに加えた。なお、実施例1~6において、ケイ砂として不純物の少ない高純度ケイ砂を用いた。調合したバッチを白金ルツボに投入し、電気炉内で1580で4時間加熱して熔融ガラスとした。次いで、熔融ガラスを鉄板上に流し出し、冷却してガラスプレートとした。次いで、このガラスプレートを再び電気炉へ入れ、650から700の間の適切な温度で30分間保持した後、炉の電源を切り、室温まで徐冷して試料ガラスとした。このようにして、実施例1~52に係る試料ガラス及び比較例1~12に係る試料ガラスを得た。表1~5に示すように、実施例に係る試料ガラス及び比較例に係る試料ガラスは、上記の原料に由来して Fe_2O_3 に換算して所定量の酸化鉄又は所定量の SO_3 を含んでいた。

20

30

【0053】

試料ガラスについて、ガラス転移点 T_g 、作業温度 T_4 、熔融温度 T_2 、液相温度 T_L 、及び密度 d を測定した。

40

【0054】

ガラス転移点 T_g は示差熱膨張計(理学電機株式会社サーモフレックスTMA8140)を用いて測定した。作業温度 T_4 及び熔融温度 T_2 は、白金球引き上げ法により測定した。密度 d はアルキメデス法により測定した。

【0055】

液相温度 T_L は、以下の方法により測定した。

【0056】

試料ガラスを粉碎してふるいにかけて、2380 μm のふるいを通し、1000 μm のふるい上に留まったガラス粒を得た。このガラス粒をエタノールに浸漬し、超音波洗浄した後、恒温槽で乾燥させた。このガラス粒25gを幅12mm、長さ200mm、深さ1

50

0 mmの白金ボート上にほぼ一定の厚さになるように入れて測定試料とし、この白金ボートを約900 ~ 1140 の温度勾配を有する電気炉（温度勾配炉）内に2時間保持した。その後、試料を倍率100倍の光学顕微鏡を用いて観察し、失透が観測された部分の最高温度を液相温度 T_L とした。また、試料を目視で観察し、結晶の体積分率が50%となる最高の温度を失透増大温度 T_{rd} とした。

【0057】

（強化ガラスの作製）

試料ガラスを25 mm x 35 mmに切り出し、その両面をアルミナ砥粒で研削し、さらに酸化セリウム研磨砥粒を用いて鏡面研磨した。こうして、両面の表面粗さ R_a が2 nm以下である厚さ5 mmのガラスブロックを得た（ R_a はJIS B0601 - 1994に
10 従う）。このガラスブロックを480 に加熱した硝酸カリウム溶融塩中に8時間浸漬して化学強化を行った。化学強化処理後のガラス基板を80 の熱水で洗浄し、強化ガラスブロックを得た。

【0058】

上記のようにして得た強化ガラスブロックについて、ビッカース硬度 H_V および耐クラック荷重 R_C を評価した。ビッカース硬度 H_V は、アカシ製作所製のビッカース硬度計を用いて、ビッカース圧子で200 gfの荷重を15秒間加え、除荷後に残る正方形の圧痕から評価した。

【0059】

耐クラック荷重 R_C は以下の手順で算出した。まず、強化ガラスブロックの表面にビッカース圧子を押し当て、1 kg fの荷重を15秒間加えた。除荷の5分後に強化ガラスブロック表面に残る正方形の圧痕において、その頂点からクラックが生じている数を計測した。この計測を10回繰り返して行ない、クラックが生じた数を頂点の数の合計40ヶ所で除してクラック発生確率 P を算出した。前述の1 kg fの荷重から開始し、クラック発生確率 P が50%を超えるまで荷重を2 kg f、5 kg fと段階的に増やし、それぞれの荷重について同様にクラック発生確率 P を求めた。このようにして、 $P = 50\%$ を跨いで隣り合う2段階の荷重 W_H 、 W_L とその時の発生確率 P_H 、 P_L （ $P_L < 50\% < P_H$ ）を得た。2点（ W_H 、 P_H ）および（ W_L 、 P_L ）を通る直線が $P = 50\%$ をとるときの荷重を求め、耐クラック荷重 R_C とした。結果を表1～表5に示す。
20

【0060】

各実施例において、ガラス転移温度 T_g が640 以上であり、各実施例に係るガラス組成物が耐熱性に優れていることが示された。また、各実施例において、作業温度 T_4 は1150 以下であり、液相温度 T_L は1116 以下であり、作業温度 T_4 から液相温度 T_L を差し引いた差分 $T_4 - T_L$ は0 以上であり、各実施例に係るガラス組成物は、フロート法による製造に適していることが示された。また、各実施例に係るガラス組成物について化学強化を施すことができた。このため、各実施例に係るガラス組成物は、耐熱性に優れ、フロート法の製造に適し、化学強化に適していることが示された。
30

【0061】

これに対し、比較例1、2、4～11に係るガラス組成物のガラス転移温度 T_g は640 を下回っており、これらのガラス組成物の耐熱性は十分に高いとは言い難かった。また、比較例1、3、12に係るガラス組成物の液相温度 T_L は1120 を超えていた。比較例1に係るガラス組成物の作業温度 T_4 は1150 を超えていた。比較例1、3、5に係るガラス組成物の溶融温度 T_2 は1610 を超えており、原料が融解しにくくガラス融液の脱泡及び澄清が難しかった。比較例6に係るガラス組成物は、0.4%もの ZrO_2 を含んでおり、未融解の ZrO_2 が磁気ヘッドを損傷させるおそれがあるので、磁気ディスクなどの磁気記録媒体のガラス基板としての使用に適さない。また、比較例6に係るガラス組成物は、劇物である BaO を含有しており、製造時又は廃棄時の取り扱いに注意を要する。
40

【0062】

【表 1】

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SiO ₂	59.6	59.1	59.0	59.5	59.4	59.1	60.2	60.0	59.6	60.2	60.2	60.9
TiO ₂	7.3	7.2	7.2	7.3	7.3	7.3	8.1	6.9	6.9	6.9	7.4	6.8
Al ₂ O ₃	10.9	10.8	10.8	10.9	10.9	10.9	10.4	10.3	10.3	10.4	9.4	9.5
MgO	4.2	3.5	3.2	3.5	2.9	3.5	2.2	2.2	2.1	2.3	2.1	2.1
CaO	0.6	0.6	1.0	1.5	2.3	1.5	2.2	2.2	1.4	2.4	1.3	3.0
SrO	7.7	9.2	9.2	7.7	7.7	9.1	8.7	10.2	11.6	9.6	11.5	9.5
BaO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Li ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Na ₂ O	9.7	9.6	9.6	9.6	9.6	8.7	8.3	8.2	8.2	8.3	8.1	8.2
K ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ZrO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
T-Fe ₂ O ₃	0.01	0.01	0.02	0.02	0.05	0.05	0.15	0.15	0.10	0.10	0.10	0.10
SO ₃	0.12	0.14	0.12	0.10	0.13	0.11	0.11	0.12	0.11	0.10	0.11	0.10
T _g	644	640	641	640	640	642	658	649	651	651	648	647
T _L	1078	1053	1052	1050	1073	1078	1087	1068	1070	1078	1049	1095
T ₂	1593	1565	1574	1580	1567	1584	1595	1596	1590	1592	1581	1577
T ₄	1132	1113	1119	1126	1119	1125	1135	1128	1123	1128	1117	1118
T ₄ -T _L	54	60	67	76	46	47	48	60	53	50	68	23
T _{rd}	1028	965	954	1007	928	1022	991	<825	<823	855	967	<825
T _L -T _{rd}	50	88	98	43	145	56	96	>243	>247	223	82	>270
H _v	-	602		598	600			608			610	
R _c		2.3		2.3	2.8			1.7			1.8	
密度d	2.61	2.64	2.64	2.62	2.63	2.65	2.64	2.65	2.67	2.64	2.66	2.63

組成
[wt%]

【 0 0 6 3 】

10

20

30

40

【表 2】

実施例	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
SiO ₂	59.6	59.8	60.2	59.8	60.1	59.8	60.3	59.7	59.9	59.9	60.4	59.7
TiO ₂	6.9	7.4	7.7	7.4	7.7	7.7	8.2	7.7	7.1	7.3	8.2	7.6
Al ₂ O ₃	10.2	10.0	9.6	10.0	9.6	9.5	8.9	9.5	10.0	9.7	8.6	9.1
MgO	2.1	2.1	2.1	2.2	2.1	2.5	2.5	2.7	2.2	2.2	2.2	2.2
CaO	2.2	2.2	2.1	2.2	2.2	2.6	2.5	2.8	2.9	2.4	2.8	2.7
SrO	11.7	10.1	9.9	10.3	10.1	12.2	11.9	12.9	11.6	12.2	12.2	12.7
BaO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Li ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Na ₂ O	7.3	8.4	8.4	8.1	8.1	5.7	5.7	4.7	6.3	6.3	5.6	5.1
K ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.8
ZrO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
T-Fe ₂ O ₃	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
SO ₃	0.09	0.10	0.10	0.10	0.10	0.07	0.07	0.06	0.08	0.08	0.07	0.07
T _g	°C	672	649	646	650	679	682	689	672	673	676	681
T _L	°C	1080	1076	1076	1080	1083	1098	1110	1113	1092	1116	1110
T ₂	°C	1594	1576	1572	1589	1575	1595	1604	1598	1597	1583	1587
T ₄	°C	1125	1118	1117	1128	1118	1124	1127	1127	1125	1116	1121
T ₄ -T _L	°C	45	42	41	48	35	26	17	14	33	0	11
T _{rd}	°C	890	880	888	892	893	981	1002	<823	<825	924	920
T _L -T _{rd}	°C	190	196	188	188	190	117	108	>290	>267	192	190
H _v	-	615		615		630				633		
R _c	kgf	1.6		1.7		1.3				1.5		
密度d	g/cm ³	2.66	2.64	2.64	2.65	2.64	2.68	2.69	2.67	2.68	2.68	2.69

組成
[wt%]

【 0 0 6 4 】

10

20

30

【 表 3 】

実施例	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38
SiO ₂	59.6	60.0	59.7	60.2	60.3	60.1	59.1	59.6	60.2	60.0	60.1	60.1	60.0	59.9
TiO ₂	7.4	7.7	7.5	7.8	7.5	7.4	7.4	7.4	7.4	6.2	6.2	6.2	6.8	6.8
Al ₂ O ₃	9.1	8.7	9.0	8.6	10.1	10.1	10.8	10.0	10.1	10.1	10.1	10.1	10.0	10.0
MgO	2.2	2.1	2.4	2.3	2.8	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.8	2.5	2.5	2.2
CaO	2.4	2.5	2.6	2.7	2.2	2.2	2.2	2.2	3.1	3.1	2.2	2.7	2.2	2.6
SrO	13.6	13.3	13.8	13.5	8.9	8.8	10.3	10.3	8.8	10.4	10.4	10.4	10.4	10.4
BaO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Li ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Na ₂ O	5.6	5.7	5.0	5.0	8.2	9.1	8.1	7.6	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1
K ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ZrO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
T-Fe ₂ O ₃	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
SO ₃	0.07	0.07	0.07	0.07	0.10	0.11	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
T _g	°C	678	677	686	685	645	660	653	657	654	651	650	654	652
T _L	°C	1088	1096	1104	1107	1087	1103	1086	1115	1097	1097	1070	1070	1081
T ₂	°C	1546	1579	1590	1586	1591	1586	1595	1578	1571	1584	1578	1581	1575
T ₄	°C	1130	1110	1115	1113	1129	1120	1125	1122	1113	1119	1116	1119	1116
T ₄ -T _L	°C	42	14	11	6	25	22	39	7	16	22	46	49	35
T _{rd}	°C	<823	<825	<823	<825	998	926	882	873	<825	<823	<825	<823	<825
T _L -T _{rd}	°C	>265	>271	>281	>282	106	177	204	242	>272	>274	>245	>247	>256
H _v	-			593				603						
R _c	kgf							1.5						
密度d	g/cm ³	2.73	2.72	2.72	2.72	2.64	2.66	2.66	2.64	2.66	2.65	2.65	2.66	2.66

組成
[wt%]

【 0 0 6 5 】

10

20

30

40

【 表 4 】

実施例	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52
SiO ₂	60.2	60.5	60.4	60.6	61.0	60.8	60.7	60.9	61.3	61.0	60.5	60.4	60.4	60.3
TiO ₂	7.4	6.3	6.2	6.9	6.3	5.1	6.3	6.9	6.3	6.6	6.9	6.9	6.8	6.8
Al ₂ O ₃	10.1	10.1	10.1	9.4	10.2	10.2	10.2	9.4	10.3	9.8	10.1	10.1	10.1	10.1
MgO	2.5	2.8	2.2	2.8	3.2	3.2	3.5	4.1	4.4	3.6	3.1	2.8	2.5	2.2
CaO	2.2	2.7	3.5	2.7	2.7	3.1	1.8	0.9	1.0	1.8	1.8	2.2	2.7	3.1
SrO	8.8	8.9	8.9	8.9	7.4	8.9	8.9	8.9	7.4	8.2	8.9	8.9	8.9	8.8
BaO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Li ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Na ₂ O	8.6	8.7	8.6	8.7	9.2	8.7	8.7	8.7	9.3	9.0	8.7	8.7	8.6	8.6
K ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ZrO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
T-Fe ₂ O ₃	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
SO ₃	0.10	0.10	0.10	0.10	0.11	0.10	0.10	0.10	0.11	0.11	0.10	0.10	0.10	0.10
T _g	650	647	645	642	641	642	648	645	645	644	645	646	649	647
T _L	1088	1091	1099	1082	1079	1067	1038	1033	1051	1045	1057	1071	1093	1100
T ₂	1582	1581	1569	1562	1585	1581	1594	1589	1610	1587	1591	1585	1565	1572
T ₄	1124	1121	1114	1109	1126	1117	1127	1123	1139	1124	1128	1124	1119	1118
T ₄ -T _L	36	30	15	27	47	50	89	90	88	79	71	53	26	18
T _{rd}	<823	<825	<823	<825	<823	<825	911	955	1007	925	950	901	924	<825
T _L -T _{rd}	>265	>266	>276	>257	>256	>242	127	78	44	120	107	170	169	>275
H _v	-	591	605		608	605			608				615	
R _c		1.9	2.0		2.9	1.7			3.4				1.9	
密度d	2.63	2.64	2.64	2.64	2.62	2.63	2.63	2.63	2.61	2.62	2.63	2.63	2.63	2.64

組成
[wt%]

【 0 0 6 6 】

10

20

30

40

【表 5】

比較例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
組成 [wt%]												
SiO ₂	60.4	60.0	59.8	61.3	59.9	61.8	66.0	61.6	65.8	71.6	61.3	52.0
TiO ₂	6.3	8.8	6.3	3.9	3.6	0.0	0.0	1.4	0.0	0.0	0.0	4.8
Al ₂ O ₃	11.1	11.0	14.1	11.2	11.4	3.1	15.3	11.3	10.7	1.7	9.1	12.6
MgO	5.5	3.6	4.2	5.6	2.2	6.9	1.1	5.6	2.9	4.0	7.5	2.8
CaO	0.6	0.6	0.6	0.6	2.5	3.6	2.1	0.6	6.5	8.0	0.6	4.1
SrO	4.6	4.5	4.5	4.6	9.6	11.9	0.0	4.7	0.0	0.0	1.6	12.4
BaO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Li ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Na ₂ O	8.7	11.5	10.5	12.7	9.3	2.0	11.4	14.8	14.0	13.8	16.7	4.5
K ₂ O	2.9	0.0	0.0	0.0	1.4	10.2	0.3	0.0	0.0	0.9	3.2	6.8
ZrO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
T-Fe ₂ O ₃	0.01	0.01	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
SO ₃	0.15	0.15	0.13	0.14	0.13	0.19	0.12	0.17	0.16	0.17	0.21	0.15
T _g	638	625	657	621	634	631	493	599	593	558	549	656
T _L	>1140	1112	>1140	992	1042	1120	957	936	1073	1011	<900	>1141
T ₂	1613	1578	1673	1586	1618	1510	1582	1552	1568	1440	1502	1477
T ₄	1158	1134	1191	1125	1138	1121	1045	1100	1098	1024	1059	1082
T ₄ -T _L	<18	22	<51	133	96	1	88	164	25	13	>159	<-59
T _{rd}		1074			<825							
T _L -T _{rd}		38			>217							
H _v						545						
R _c						<1.0						
密度d	2.55	2.56	2.55	2.55	2.62	2.67	2.45	2.54	2.49	2.50	2.51	2.73

【産業上の利用可能性】

【0067】

本発明は、例えば磁気ディスクなどの磁気記録媒体のガラス基板として適した特性を有し、フロート法による製造に適し、化学強化に適した特性を有するガラス組成物を提供できる。

【要約】

本発明は、質量%で示して、SiO₂ : 59.0 ~ 63.0%、TiO₂ : 4.0 ~ 10.0%、Al₂O₃ : 8.0 ~ 12.0%、MgO : 1.0 ~ 5.0%、CaO : 0 ~ 4.0%、SrO : 4.0 ~ 14.0%、Na₂O : 4.0 ~ 11.0%、K₂O : 0 ~ 1.0%を含む、ガラス組成物を提供する。本発明によれば、耐熱性に優れ、フロート法による製造に適し、化学強化に適したガラス組成物を提供できる。

10

20

30

40

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2012/057338(WO, A1)
特開平11-302032(JP, A)
特開2000-159544(JP, A)
特開2011-37683(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C03C1/00-14/00, 21/00
INTERGLAD