

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年6月18日(18.06.2020)



(10) 国際公開番号

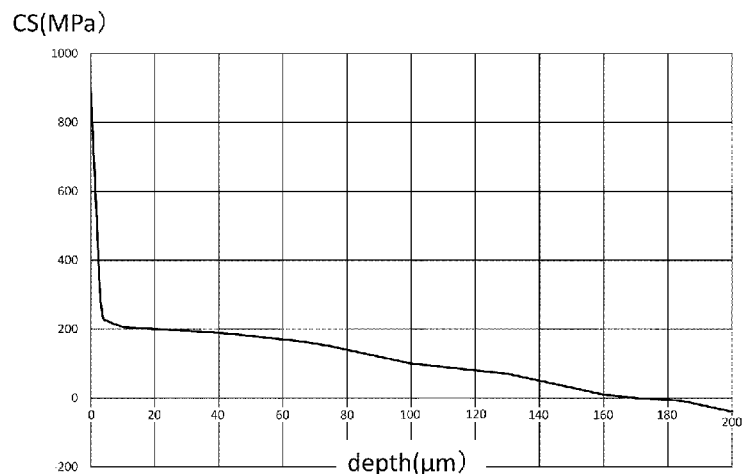
WO 2020/121888 A1

- (51) 国際特許分類:
C03C 21/00 (2006.01) *C03C 10/12* (2006.01)
C03C 3/083 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/047189
- (22) 国際出願日: 2019年12月3日(03.12.2019)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2018-231776 2018年12月11日(11.12.2018) JP
- (71) 出願人: A G C 株式会社 (AGC INC.) [JP/JP];
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 馬田 拓実(UMADA Takumi); 〒1008405
東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C
株式会社内 Tokyo (JP). 今北 健二(IMAKITA
Kenji); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一
丁目5番1号 A G C株式会社内 Tokyo (JP).
荒井 雄介(ARAI Yusuke); 〒1008405 東京都千
代田区丸の内一丁目5番1号 A G C株式
会社内 Tokyo (JP). 李 清(LI Qing); 〒1008405
東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A
G C株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所(EIKOH
PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区
西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イースト
ビルディング10階 Tokyo (JP).

(54) **Title:** CHEMICALLY STRENGTHENED GLASS PLATE, AND COVER GLASS AND ELECTRONIC DEVICE COMPRISING CHEMICALLY STRENGTHENED GLASS

(54) 発明の名称: 化学強化ガラス板、並びに化学強化ガラスを含むカバーガラス及び電子機器

【図3】



(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide a chemically strengthened glass plate wherein flexure fracture and fracture due to collision with a protruding object are both effectively suppressed and, furthermore, fragmentation upon breakage is suppressed. The present invention pertains to a chemically strengthened glass plate wherein $SB/(SA \times t)$ is 5.0 mm^{-1} or greater (wherein: $SA [\text{MPa} \cdot \mu\text{m}]$ stands for an integrated value of compression stress from the surface of the glass plate to the depth of $10 \mu\text{m}$; $SB [\text{MPa} \cdot \mu\text{m}]$ stands for an integrated value of compression stress from the depth of $10 \mu\text{m}$ to DOL that means the depth at which the compression stress



(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

reaches zero; and t [mm] stands for the thickness of the plate).

(57) 要約: 本発明は、曲げ破壊と突起物との衝突による破壊の双方を効果的に抑制しながら、割れた際の破砕も抑制された化学強化ガラス板の提供を目的とする。本発明は、化学強化ガラス板であって、ガラス板表面から深さ $10\mu\text{m}$ までの圧縮応力の積分値を SA [$\text{MPa} \cdot \mu\text{m}$]、深さ $10\mu\text{m}$ から圧縮応力がゼロになる深さである DOL までの圧縮応力の積分値を SB [$\text{MPa} \cdot \mu\text{m}$]、板厚を t [mm] としたとき、 $SB / (SA \times t)$ が 5.0mm^{-1} 以上である化学強化ガラス板に関する。

明 細 書

発明の名称： 化学強化ガラス板、並びに化学強化ガラスを含む
カバーガラス及び電子機器

技術分野

[0001] 本発明は、化学強化ガラスに関する。

背景技術

[0002] 携帯端末のカバーガラス等には、化学強化ガラスからなるガラス板が用いられている。

化学強化ガラスは、ガラスを硝酸ナトリウムなどの溶融塩に浸漬する等の方法で、ガラス中に含まれるアルカリイオンと、溶融塩に含まれるよりイオン半径の大きいアルカリイオンとの間でイオン交換を生じさせ、それによって表層部に圧縮応力層を形成したガラスである。化学強化ガラスの強度は、ガラス表面からの深さを変数とする圧縮応力値で表される応力プロファイルに強く依存する。

[0003] 携帯端末等のカバーガラスは、外力によってカバーガラスが撓むことによって割れる場合がある。このような破壊（曲げ破壊）を防ぐためには、ガラス板表面に大きな圧縮応力を形成することが有効である。外力によって撓んだガラス板は、ガラス板表面の微小クラックがガラス板の撓みによって拡大すると割れに至るが、ガラス表面付近に大きな圧縮応力が形成されていると、微小クラックの拡大が抑制される。

[0004] 携帯端末等のカバーガラスは、端末がアスファルトや砂の上に落下した際に突起物との衝突によって割れることがある。この場合の割れ起点は、ガラス表面より深い所にある。したがって、衝突による割れを防止するためには、ガラスの板厚方向におけるより深い部分にまで圧縮応力を形成し、ガラス内部でのクラック拡大を防止することが有効と考えられる。

[0005] 一方で、ガラス表層部分に圧縮応力層を形成すると、形成された圧縮応力の総量（積分値）に応じて、ガラス内部に引張応力が発生する。この引張応力の値が大きくなると、ガラスが割れる時に激しく破碎する。したがって化

学強化ガラスは、ガラス表面の圧縮応力値を大きくし、かつ、より深い部分にまで圧縮応力を形成する一方で、圧縮応力の総量が大きくなりすぎないように設計される。

- [0006] 特許文献1には、リチウムイオンを含有するガラスを用いて、2段階の化学強化を行う方法が記載されている。この方法によれば、ガラスの表面部分にはナトリウム－カリウム交換による大きな圧縮応力を生じさせ、より深い部分には、リチウム－ナトリウム交換によるやや小さい圧縮応力を生じさせることができる。それによって、曲げ破壊と突起物との衝突による破壊の双方を効果的に抑制しながら、割れた際の破砕も抑制できると考えられた。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：日本国特表2013-536155号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] しかし、実際には特許文献1のような応力プロファイルを用いても、強度が十分でない場合がある。本発明は、曲げ破壊と突起物との衝突による破壊の双方を効果的に抑制しながら、割れた際の破砕も抑制された化学強化ガラス板の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明者らは、ガラス表面から $10\mu\text{m}$ までの圧縮応力値と、 $10\mu\text{m}$ より深い部分の圧縮応力値との関係を調節することで、圧縮応力の総量を抑制しながら、ガラスの板厚方向における深い部分にまで圧縮応力を形成できることを見出し、本発明を完成した。
- [0010] 本発明は、化学強化ガラス板であって、ガラス板表面から深さ $10\mu\text{m}$ までの圧縮応力の積分値を $SA\text{ [MPa} \cdot \mu\text{m]}$ 、深さ $10\mu\text{m}$ から圧縮応力がゼロになる深さ(DOL)までの圧縮応力の積分値を $SB\text{ [MPa} \cdot \mu\text{m]}$ 、板厚を $t\text{ [mm]}$ としたとき、 $SB / (SA \times t)$ が 5.0 mm^{-1} 以上

である化学強化ガラス板を提供する。

[0011] また、前記の化学強化ガラス板を含むカバーガラスを提供する。

[0012] また、前記の化学強化ガラス板を含む電子機器を提供する。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、曲げ破壊と突起物の衝突による破壊とがいずれも生じにくく、かつ割れた時の破砕が抑制された化学強化ガラスが得られる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]図1は、化学強化ガラス板の応力プロファイルの例を示す図である。

[図2]図2は、化学強化ガラス板の応力プロファイルの例を示す図である。

[図3]図3は、化学強化ガラス板の応力プロファイルの例を示す図である。

[図4]図4は、本発明の化学強化ガラス板を含む電子機器の一例を示す図である。

発明を実施するための形態

[0015] 本明細書において数値範囲を示す「～」とは、その前後に記載された数値を下限値及び上限値として含む意味で使用され、特段の定めがない限り、以下本明細書において「～」は、同様の意味で使用される。

[0016] 本明細書において「応力プロファイル」はガラス板表面からの深さを変数として圧縮応力値を表したものをいう。また、「圧縮応力層深さ(DOL)」は、圧縮応力値CSがゼロとなる深さである。

[0017] 本発明における応力プロファイルは、ガラス板の断面を薄片化した試料を用いて、複屈折率応力計で測定される。複屈折率応力計は、偏光顕微鏡と液晶コンペンセーター等を用いて応力によって生じたレターデーシヨンの大きさを測定する装置であり、たとえばCRi社製複屈折イメージングシステムAbrio-IMがある。

[0018] なお、ガラス板表面付近の圧縮応力値は、光導波表面応力計（たとえば、折原製作所製FSM-6000）を用いて測定できる場合がある。光導波表面応力計によれば、ガラス試料を薄片化する等の加工を施さずに応力値が測定できる。しかし、光導波表面応力計では、測定原理上、表面から内部に向

かって屈折率が低くなる場合でなければ、応力を測定できない。結果的に、リチウムを含有するアルミノシリケートガラスを化学強化した場合には、ガラス板内部の圧縮応力を測定できない場合がある。

[0019] ガラス板内部の応力値は、散乱光弾性応力計（たとえば折原製作所製SLP-1000）を用いて測定できる場合がある。散乱光弾性応力計によれば、ガラス内部の屈折率分布と関わりなく、ガラス試料を薄片化する等の加工を施さずに応力値を測定できる。しかし、散乱光弾性応力計は表面散乱光の影響を受けやすいので、ガラス表面付近の応力値を正確に測定することが困難である。

[0020] 本明細書において、「化学強化ガラス」は、化学強化処理を施した後のガラスを指し、「化学強化用ガラス」は、化学強化処理を施す前のガラスを指す。

[0021] 本明細書において、「化学強化ガラスの母組成」とは、化学強化用ガラスのガラス組成であり、極端なイオン交換処理がされた場合を除いて、化学強化ガラスの板厚 t の $1/2$ の深さ部分のガラス組成は化学強化ガラスの母組成である。

[0022] 本明細書において、第一のガラスのガラス組成は、特に断らない限り酸化物基準のモル百分率表示で表し、モル%を単に「%」と表記する。また、第二のガラスのガラス組成は、特に断らない限り酸化物基準の質量百分率表示で表し、質量%を単に「%」と表記する。

また、本明細書において「実質的に含有しない」とは、原材料等に含まれる不純物レベル以下である、つまり意図的に含有させたものではないことをいう。具体的には、たとえば0.1%未満である。

[0023] <化学強化ガラス板>

本化学強化ガラス板は、通常は平坦な板状であるが、反りの無い平板状のガラス板であってもよく、また、湾曲した表面を有する曲面ガラス板であってもよい。外周の厚みが異なる縁取り形状などを有していてもよい。また、2つの主面が互いに平行でない板でもよく、2つの主面の一方又は両方の全

部又は一部が曲面であってもよい。

[0024] 本化学強化ガラス板の板厚（ t ）は0.2 mm以上が好ましく、より好ましくは0.4 mm以上、さらに好ましくは0.5 mm上である。

また、板厚（ t ）は、2 mm以下が好ましく、より好ましくは1.5 mm以下、1 mm以下、0.9 mm以下、0.8 mm以下、0.7 mm以下である。

[0025] 本化学強化ガラス板は、改良された応力プロファイルを有するので、割れにくく、かつ割れた時に激しい破壊が生じにくい。

[0026] 一般に化学強化ガラスは、ガラス表面における圧縮応力値を大きくすることで、ガラス表面の微小クラックが広がることを抑制し、割れにくくできると考えられている。また、圧縮応力層深さを大きくしてガラスのより深い部分にまで圧縮応力層を形成することで、大きな衝撃を受けた場合にも割れにくくできると考えられている。

[0027] しかし、ガラスの表面に圧縮応力層を形成すると、必然的に、ガラス内部に引張応力層が形成される。内部引張応力の値が大きいと、化学強化ガラスが破壊する際に激しく破砕して破片が飛散しやすい。内部引張応力の積分値と圧縮応力の積分値は均衡しており、内部引張応力値を抑制するためには、圧縮応力の積分値を抑制する必要がある。

[0028] ガラス板表面から深さ10 μm までの圧縮応力の積分値を S_A [単位：MPa $\cdot\mu\text{m}$]、深さ10 μm から圧縮応力がゼロになる深さ（DOL）までの圧縮応力の積分値を S_B [単位：MPa $\cdot\mu\text{m}$]としたとき、 S_B/S_A の値が大きければ、ガラスの板厚方向の比較的深い部分に多くの圧縮応力が入っていることを意味し、衝突による割れ防止に有利と考えられる。一方で、ガラス表面付近の圧縮応力 S_A は、落下試験時の撓み変形による割れを防止するために、一定程度導入されていることが求められる。

[0029] 本発明者らは、加傷時に爆発的な破砕を起こさないように応力プロファイルを設計するためには、適正な S_B/S_A 比は板厚が薄くなるほど小さくなると考え、 $S_B/(S_A \times t)$ を、応力プロファイルの評価指標とした。

- [0030] 本化学強化ガラス板において、 $SB / (SA \times t)$ は、 5.0 mm^{-1} 以上が好ましい。 $SB / (SA \times t)$ が大きいことで、ガラス板表面から比較的深い部分の圧縮応力が大きくなるので、衝突による破壊を効果的に防止できる。 $SB / (SA \times t)$ は、より好ましくは 6.0 mm^{-1} 以上である。
- [0031] また、圧縮応力の総量が大きくなりすぎると加傷時に激しい破砕が生じる一方、曲げ破壊を防ぐ目的からは SA が大きいことも要するので、 $SB / (SA \times t)$ は 25.0 mm^{-1} 以下であることが好ましい。さらに好ましくは、 20.0 mm^{-1} 以下である。
- [0032] 本化学強化ガラス板において、 $SA + SB$ は、強度を大きくするために、 $15000 \text{ MPa} \cdot \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $17000 \text{ MPa} \cdot \mu\text{m}$ 以上がより好ましい。 $SA + SB$ は、内部引張応力を大きくしすぎないために $26000 \text{ MPa} \cdot \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $22000 \text{ MPa} \cdot \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。
- [0033] 本化学強化ガラス板において、 SA は $4000 \text{ MPa} \cdot \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $3500 \text{ MPa} \cdot \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $3000 \text{ MPa} \cdot \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。曲げ破壊を防ぐために、 SA は $1000 \text{ MPa} \cdot \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $1500 \text{ MPa} \cdot \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $2000 \text{ MPa} \cdot \mu\text{m}$ 以上がさらに好ましい。
- [0034] また、 SB は $12000 \text{ MPa} \cdot \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $14000 \text{ MPa} \cdot \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $16000 \text{ MPa} \cdot \mu\text{m}$ 以上がさらに好ましい。 SB は、大きくなりすぎると加傷時に激しい破砕が生じるため、好ましくは $22000 \text{ MPa} \cdot \mu\text{m}$ 以下である。さらに好ましくは $20000 \text{ MPa} \cdot \mu\text{m}$ 以下である。
- [0035] 表面圧縮応力値 (CS_0) は 500 MPa 以上が好ましく、 600 MPa 以上がより好ましく、 700 MPa 以上がさらに好ましい。 CS_0 が大きすぎると内部引張応力を抑制しつつ、より深い部分の圧縮応力とのバランスを保つことが困難なので、 CS_0 は 1400 MPa 以下が好ましく、 1300 MPa 以下がより好ましい。

- [0036] 本化学強化ガラス板において、表面から深さ $10\ \mu\text{m}$ の位置における圧縮応力値 (CS_{10}) は 180MPa 以上が好ましく、 200MPa 以上がより好ましい。しかし、 CS_{10} が大きすぎると応力プロファイルのバランスをとりにくいので、強度を高くしながら激しい破壊を防止するためには、 300MPa 以下が好ましい。
- [0037] 本化学強化ガラス板において、表面から深さ $50\ \mu\text{m}$ の位置における圧縮応力値 (CS_{50}) は 150MPa 以上が好ましく、 170MPa 以上がより好ましい。 CS_{50} が大きいほどガラスが落下したときに破壊する最低の高さが大きくなる。しかし、 CS_{50} が大きすぎると内部引張応力が大きくなりやすいので、激しい破壊を防止するためには、 350MPa 以下が好ましく、 300MPa 以下がより好ましい。
- [0038] 本化学強化ガラス板の圧縮応力層深さ (DOL) は $50\ \mu\text{m}$ 以上であり、 $80\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $100\ \mu\text{m}$ 以上がより好ましい。 DOL は、 $110\ \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $120\ \mu\text{m}$ 以上がさらに好ましい。 DOL は例えば $150\ \mu\text{m}$ 以下が好ましい。 DOL は板厚 t に対して大きすぎると内部引張応力が大きくなりすぎるので $t/4$ 以下が好ましく、 $t/5$ 以下がより好ましい。具体的には、例えば板厚 t が 0.8mm の場合は、 $160\ \mu\text{m}$ 以下である。
- [0039] 本化学強化ガラス板の内部引張応力 CT は、加傷時の爆発的な破碎を防ぐために 110MPa 以下が好ましい。さらに好ましくは 105MPa 以下である。また、表面付近の圧縮応力値を大きくして高い強度を得るためには、内部引張応力は 60MPa 以上が好ましい。さらに好ましくは 70MPa 以上である。
- [0040] 本化学強化ガラス板の4点曲げ強度は、 500MPa 以上が好ましく、 600MPa 以上がより好ましく、 700MPa 以上がさらに好ましい。本化学強化ガラス板の4点曲げ強度は、典型的には 900MPa 以下である。
- [0041] 4点曲げ強度は、 $10\text{mm} \times 50\text{mm}$ の短冊状の試験片を用いて、支持具の外部支点間距離が 30mm 、内部支点間距離が 10mm 、クロスヘッド速

度が0.5mm/minの条件で4点曲げ試験を行うことで評価できる。試験片の個数は、たとえば10個とする。

[0042] 本化学強化ガラス板は、結晶化ガラスであってもよい。また、着色ガラスでもよい。その場合には、波長380nm～780nmにおける平均透過率（以下において、「可視光透過率」ということがある）が、85%以上であると、携帯ディスプレイのカバーガラスに用いた場合に、ディスプレイの画面が見えやすいので好ましい。可視光透過率は88%以上がより好ましく、90%以上がさらに好ましい。

[0043] また、ヘーズ値は、0.5%以下が好ましく、0.4%以下がより好ましく、0.3%以下がさらに好ましい。

[0044] <化学強化ガラス板の製造方法>

本発明の化学強化ガラス板は、化学強化用ガラス板を化学強化処理することと得られる。

本発明において、化学強化処理（イオン交換処理）は、例えば、360～600℃に加熱された硝酸カリウム等の溶融塩中に、ガラス板を0.1～500時間浸漬することによって行うことができる。なお、溶融塩の加熱温度としては、375～500℃が好ましく、また、溶融塩中へのガラス板の浸漬時間は、0.3～200時間が好ましい。

[0045] 化学強化処理を行うための溶融塩としては、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩、塩化物などが挙げられる。このうち硝酸塩としては、硝酸リチウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸セシウム、硝酸銀などが挙げられる。硫酸塩としては、硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸セシウム、硫酸銀などが挙げられる。炭酸塩としては、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどが挙げられる。塩化物としては、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化セシウム、塩化銀などが挙げられる。これらの溶融塩は単独で用いてもよいし、複数種を組み合わせ用いてもよい。

[0046] 本発明において、化学強化処理の処理条件は、化学強化用ガラスの特性・組成や溶融塩の種類、ならびに、最終的に得られる化学強化ガラスに所望さ

れる表面圧縮応力や圧縮応力層の深さ等の化学強化特性などを考慮して、適切な条件を選択すればよい。

[0047] とくに、破壊靱性値が大きい非晶質ガラスまたは結晶化ガラスを長時間化学強化処理することが好ましい。長時間の化学強化処理によって、イオン交換反応が進むと、表層部に大きな圧縮応力が生じると同時に、構造緩和によって、主に表面付近で圧縮応力の減少が生じ、本発明の圧縮応力バランスが得られやすい。

[0048] また、本発明においては、化学強化処理を一回のみ行ってもよく、あるいは2以上の異なる条件で複数回の化学強化処理（多段強化）を行ってもよい。ここで、例えば、1段階目の化学強化処理として、DOLが大きくCSが相対的に小さくなる条件で化学強化処理を行う。その後、2段階目の化学強化処理として、DOLが小さくCSが相対的に高くなる条件で化学強化処理を行うと、化学強化ガラスの最表面のCSを高めつつ内部引張応力（CT）を低めに抑えられる。

[0049] <化学強化用ガラス>

本発明において、化学強化用ガラスは、無色の非晶質ガラスであってもよく、着色した非晶質ガラスでもよく、結晶化ガラスでもよい。その場合の可視光透過率は、85%以上であると、携帯ディスプレイのカバーガラスに用いた場合に、ディスプレイの画面が見えやすいので好ましい。可視光透過率は88%以上がより好ましく、90%以上がさらに好ましい。

[0050] また、ヘーズ値は、0.5%以下が好ましく、0.4%以下がより好ましく、0.3%以下がさらに好ましい。

[0051] 本発明における化学強化用ガラスとしては、リチウムアルミノシリケートガラスが好ましい。

[0052] また化学強化用ガラスの破壊靱性値は、 $0.8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上が好ましく、 $0.9 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上、 $1.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上がより好ましい。破壊靱性値が大きいガラスは、化学強化したときに、CTが大きくなっても激しい破壊が生じにくいからである。

[0053] 本発明における化学強化ガラスとしては、たとえば酸化物基準のモル％表示で SiO_2 を40％以上、 Al_2O_3 を20％以上、 Li_2O を5％以上含有する第一のガラスが好ましい。第一のガラスは非晶質ガラスであり、より具体的には以下の組成を有する。すなわち酸化物基準のモル％表示で、

SiO_2 を40～60％、

Al_2O_3 を20～45％、

Li_2O を5～15％、

以下、この第一のガラスの組成を説明する。

[0054] 第一のガラスにおいて、 SiO_2 はガラスネットワーク構造の骨格を構成する成分である。また、化学的耐久性を上げる成分である。十分な化学的耐久性を得るためには、 SiO_2 の含有量は40％以上が好ましく、44％以上がより好ましく、48％以上がさらに好ましい。

[0055] また、ガラスの強度を高くするために SiO_2 の含有量は60％以下が好ましく、58％以下がより好ましく、55％以下がさらに好ましい。

[0056] Al_2O_3 は第一のガラスの必須成分であり、ガラスの高強度化に寄与する成分である。 Al_2O_3 の含有量は、十分な強度を得るために20％以上が好ましく、24％以上がより好ましく、28％以上がさらに好ましい。 Al_2O_3 の含有量は、溶融性を高くするために好ましくは45％以下、より好ましくは40％以下、さらに好ましくは35％以下である。

[0057] Li_2O は、イオン交換により表面圧縮応力を形成させる成分であり、リチウムアルミノシリケートガラスの必須成分である。リチウムアルミノシリケートガラスを化学強化することにより、好ましい応力プロファイルを有する化学強化ガラスが得られる。 Li_2O の含有量は、圧縮応力層深さ(DOL)を大きくするために、好ましくは5％以上、より好ましくは7％以上、さらに好ましくは8％以上である。

[0058] また、ガラスを製造する際または曲げ加工を行う際に、失透が生じるのを抑制するためには、 Li_2O の含有量は15％以下が好ましく、より好ましくは13％以下、さらに好ましくは12％以下である。

[0059] Na_2O は、カリウムを含有する溶融塩を利用したイオン交換により表面圧縮応力層を形成する成分であり、またガラスの溶融性を向上させる成分である。 Na_2O の含有量は0.5%以上が好ましく、1%以上がより好ましく、1.5%以上がさらに好ましい。また、 Na_2O の含有量は、好ましくは10%以下であり、より好ましくは8%以下、さらに好ましくは6%以下である。

[0060] K_2O は、ガラスの溶融性を向上し、失透を抑制するために含有してもよい。 K_2O の含有量は、好ましくは0.5%以上、より好ましくは1%以上である。

また、 K_2O の含有量はイオン交換による圧縮応力値を大きくするために、好ましくは5%以下、より好ましくは3%以下、さらに好ましくは1%以下である。

[0061] Li_2O 、 Na_2O および K_2O 等のアルカリ金属酸化物（まとめて R_2O と記載することがある）は、いずれもガラスの溶解温度を低下させる成分であり、合計で5%以上含有することが好ましい。アルカリ金属酸化物の含有量の合計 R_2O は、5%以上が好ましく、7%以上がより好ましく、8%以上がさらに好ましい。 R_2O は、ガラスの強度を維持するために20%以下が好ましく、18%以下がより好ましい。

[0062] 第一のガラスは溶解性を高めるために Y_2O_3 を含有することがより好ましい。 Y_2O_3 の含有量は1%以上が好ましく、2%以上がより好ましく、3%以上がさらに好ましい。

Y_2O_3 の含有量は、高強度を保つために6%以下が好ましく、5.5%以下がより好ましく、5%以下がさらに好ましい。

[0063] MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 ZnO 等のアルカリ土類金属酸化物は、いずれもガラスの溶融性を高める成分であるが、イオン交換性能を低下させる傾向がある。 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 ZnO の含有量の合計（ $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} + \text{ZnO}$ ）は15%以下が好ましく、10%以下がより好ましく、5%以下がさらに好ましい。

- [0064] MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO の、 ZnO いずれかを含有する場合は、化学強化ガラスの強度を高くするために MgO を含有することが好ましい。 MgO を含有する場合の含有量は0.1%以上が好ましく、0.5%以上がより好ましい。またイオン交換性能を高くするために10%以下が好ましく、8%以下がより好ましい。
- [0065] CaO を含有させる場合の含有量は、好ましくは0.5%以上であり、より好ましくは1%以上である。イオン交換性能を高くするためには5%以下が好ましく、3%以下がより好ましい。
- [0066] SrO を含有させる場合の含有量は、好ましくは0.5%以上であり、より好ましくは1%以上である。イオン交換性能を高くするためには5%以下が好ましく、3%以下がより好ましい。
- [0067] BaO を含有させる場合の含有量は、好ましくは0.5%以上であり、より好ましくは1%以上である。イオン交換性能を高くするためには5%以下が好ましく、1%以下がより好ましく、実質的に含有しないことがさらに好ましい。
- [0068] ZnO はガラスの溶融性を向上させる成分であり、含有させてもよい。 ZnO を含有させる場合の含有量は、好ましくは0.2%以上であり、より好ましくは0.5%以上である。ガラスの耐候性を高くするために、 ZnO の含有量は5%以下が好ましく、3%以下がより好ましい。
- [0069] B_2O_3 は、必須ではないが、ガラス製造時の溶融性を向上させる等のために加えることができる。化学強化ガラスの表面付近における応力プロファイルの傾きを小さくするためには、 B_2O_3 の含有量は好ましくは0.5%以上、より好ましくは1%以上、さらに好ましくは2%以上である。
- [0070] B_2O_3 は、化学強化後の応力緩和を生じやすくする成分なので、応力緩和による表面圧縮応力の低下を防止するために、10%以下が好ましく、より好ましくは8%以下、さらに好ましくは5%以下、最も好ましくは3%以下である。
- [0071] P_2O_5 は、イオン交換性能を向上させるために含有してもよい。 P_2O_5 を

含有させる場合の含有量は、好ましくは0.5%以上であり、より好ましくは1%以上である。化学的耐久性を高くするためには P_2O_5 の含有量は10%以下が好ましく、5%以下がより好ましく、3%以下がさらに好ましい。

[0072] TiO_2 は、化学強化ガラスの破壊時に破片が飛散することを抑制する成分であり、含有させてもよい。 TiO_2 を含有させる場合の含有量は、好ましくは0.1%以上である。 TiO_2 の含有量は、溶融時の失透を抑制するために5%以下が好ましく、1%以下がより好ましく、実質的に含有しないことがさらに好ましい。

[0073] ZrO_2 は、イオン交換による表面圧縮応力を増大させる成分であり、含有させてもよい。 ZrO_2 を含有させる場合の含有量は、好ましくは0.5%以上であり、より好ましくは1%以上である。また溶融時の失透を抑制するために5%以下が好ましく、3%以下がより好ましい。

[0074] また、 TiO_2 と ZrO_2 の含有量の合計($TiO_2 + ZrO_2$)は、5%以下が好ましく、3%以下がより好ましい。

[0075] Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 Gd_2O_3 は、化学強化ガラスの破碎を抑制する成分であり、含有させてもよい。これらの成分を含有させる場合の合計の含有量は、好ましくは0.5%以上であり、より好ましくは1%以上、さらに好ましくは1.5%以上、特に好ましくは2%以上である。

[0076] また、第一のガラスは、製造する際の清澄剤として、 SO_3 、塩化物、フッ化物などを含有してもよい。 As_2O_3 は実質的に含有しないことが好ましい。 Sb_2O_3 を含有する場合は、0.3%以下が好ましく、0.1%以下がより好ましく、実質的に含有しないことが最も好ましい。

[0077] 化学強化ガラスが着色ガラスである場合は、所望の化学強化特性の達成を阻害しない範囲において着色成分を添加する。着色成分としては、例えば、 Co_3O_4 、 MnO_2 、 Fe_2O_3 、 NiO 、 CuO 、 Cr_2O_3 、 V_2O_5 、 Bi_2O_3 、 SeO_2 、 TiO_2 、 CeO_2 、 Er_2O_3 、 Nd_2O_3 が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、組み合わせて用いてもよい。

[0078] 着色成分の含有量は、合計で7%以下が好ましい。それによって、ガラス

の失透を抑制できる。着色成分の含有量は、より好ましくは５％以下であり、さらに好ましくは３％以下であり、特に好ましくは１％以下である。ガラスの可視光透過率を高くしたい場合は、これらの成分は実質的に含有しないことが好ましい。

[0079] 第一のガラスの液相温度は、製造しやすさのために１６７０℃以下が好ましく、１６５０℃以下がより好ましい。

[0080] 本発明における化学強化用ガラスは結晶化ガラスでもよい。結晶化ガラスである場合には、 β -スポジュメン結晶、メタケイ酸リチウム結晶およびリン酸リチウム結晶からなる群から選ばれる１以上の結晶を含有する結晶化ガラスが好ましい。

[0081] β -スポジュメン結晶を含有する結晶化ガラスは、化学強化特性が優れる。 β -スポジュメン結晶は結晶構造が緻密なので、化学強化のためのイオン交換処理によって析出結晶中のイオンがより大きいイオンに置換されたときに高い圧縮応力が発生し、化学強化の効果が高くなると考えられる。

[0082] β -スポジュメン結晶を含有する結晶化ガラスは、熱膨張係数が小さいことでも知られている。本結晶化ガラスは熱膨張係数が小さいので化学強化等に伴う熱処理による反りの発生が抑制される。また、耐熱衝撃性に優れるので、急速に加熱または冷却することが可能であり、化学強化用ガラスとして扱いやすい。本結晶化ガラスの５０℃～３５０℃における平均熱膨張係数は、好ましくは $30 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下、より好ましくは $25 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下、さらに好ましくは $20 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下、特に好ましくは $15 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下である。５０℃～３５０℃における平均熱膨張係数は、小さい程好ましいが、通常は、 $10 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以上である。

[0083] β -スポジュメン結晶を含有する結晶化ガラスの結晶化率は、機械的強度を高くするために１０％以上が好ましく、１５％以上がより好ましく、２０％以上がさらに好ましく、２５％以上が特に好ましい。また、透明性を高くするために、７０％以下が好ましく、６０％以下がより好ましく、５０％以下が特に好ましい。結晶化率が小さいことは、加熱して曲げ成形等しやすい

点でも優れている。

- [0084] 結晶化率は、X線回折強度からリートベルト法で算出できる。リートベルト法については、日本結晶学会「結晶解析ハンドブック」編集委員会編、「結晶解析ハンドブック」（協立出版 1999年刊、p492～499）に記載されている。
- [0085] β ースポジュメン結晶を含有する結晶化ガラスの析出結晶の平均粒径は、透明性を高くするために300nm以下が好ましく、200nm以下がより好ましく、150nm以下がさらに好ましく、100nm以下が特に好ましい。析出結晶の平均粒径は、透過型電子顕微鏡（TEM）像から求めることができる。また走査型電子顕微鏡（SEM）像から、推定できる。
- [0086] 化学強化用ガラスが結晶化ガラスである場合は、後述の第二のガラス組成を加熱処理して得られるガラスが好ましい。第二のガラスは、適切な加熱処理によって結晶化するガラスである。
- [0087] その場合の加熱処理は、室温から第一の処理温度まで昇温して一定時間保持した後、第一の処理温度より高温である第二の処理温度に一定時間保持する2段階の加熱処理によることが好ましい。
- [0088] 二段階の加熱処理による場合、第一の処理温度は、そのガラス組成において結晶核生成速度が大きくなる温度域が好ましく、第二の処理温度は、そのガラス組成において結晶成長速度が大きくなる温度域が好ましい。また、第一の処理温度での保持時間は、十分な数の結晶核が生成するように長く保持することが好ましい。多数の結晶核が生成することで、各結晶の大きさが小さくなり、透明性の高い結晶化ガラスが得られる。
- [0089] 第一の処理温度は、たとえば550℃～800℃であり、第二の処理温度は、たとえば850℃～1000℃であり、第一処理温度で2時間～10時間保持した後、第二処理温度で2時間～10時間保持する。
- [0090] 第二のガラスが β ースポジュメン結晶を含有する結晶化ガラスである場合は、酸化物基準の質量％表示で、
SiO₂を58～70質量％、

Al_2O_3 を15～30質量%、
 Li_2O を2～10質量%、
 Na_2O を0～5質量%、
 K_2O を0～2質量%含有し、
 Na_2O および K_2O の含有量の合計が1～5質量%含有することが好ましい。

[0091] 第二のガラスがメタケイ酸リチウム結晶を含有する結晶化ガラスである場合は、酸化物基準の質量%表示で、

SiO_2 を45～70質量%、
 Al_2O_3 を1～15質量%、
 Li_2O を10～25質量%含有することが好ましい。

[0092] 第二のガラスは、酸化物基準の質量%表示で、

SrO を0～1.8質量%、
 BaO を0～2質量%、
 SnO_2 を0.5～6質量%、
 ZrO_2 を0.5～6質量%、
 P_2O_5 を0～6質量%含有することが好ましい。

以下、第二のガラスの組成を説明する。

[0093] 第二のガラスにおいて、 SiO_2 はガラスのネットワーク構造を形成する成分である。また、化学的耐久性を上げる成分であり、 β -スポジュメン結晶の構成成分でもある。 SiO_2 の含有量は45%以上が好ましく、より好ましくは50%以上、さらに好ましくは54%以上である。 β -スポジュメンと含有する結晶化ガラスにおいては58%以上が好ましい。 SiO_2 の含有量は、より好ましくは、60質量%以上、さらに好ましくは64質量%以上である。一方、熔融性を良くするために SiO_2 の含有量は70質量%以下が好ましく、より好ましくは68質量%以下、さらに好ましくは66質量%以下である。

[0094] Al_2O_3 は化学強化による表面圧縮応力を大きくするために有効な成分で

あり、1%以上が好ましい。 Al_2O_3 の含有量は、より好ましくは、2%以上、さらに好ましくは4%以上、特に好ましくは6%以上、極めて好ましくは8%以上である。また、 β -スポジュメン結晶の構成成分であり、 β -スポジュメンを析出させるためには、 Al_2O_3 の含有量は15質量%以上、より好ましくは、20質量%以上である。一方、ガラスの失透温度が高くなりすぎないために Al_2O_3 の含有量は、30質量%以下が好ましく、25質量%以下がより好ましい。 β -スポジュメンを含まない結晶化ガラスにおいては、15質量%以下が好ましく、12質量%以下がより好ましく、10質量%以下がさらに好ましい。

[0095] Li_2O は、イオン交換により表面圧縮応力を形成させる成分であり、 β -スポジュメン結晶、メタケイ酸リチウム結晶、リン酸リチウム結晶の構成成分である。

Li_2O の含有量は、好ましくは2質量%以上であり、より好ましくは4質量%以上である。メタケイ酸リチウムまたはリン酸リチウムを含有する結晶化ガラスにおいては10質量%以上が好ましく、14質量%以上、16質量%以上、18質量%以上がより好ましい。一方、ガラスの安定性を高めるためには Li_2O の含有量は、25質量%以下が好ましく、より好ましくは20質量%以下である。 β -スポジュメンを含有する結晶化ガラスにおいては、10質量%以下が好ましく、より好ましくは8質量%以下、さらに好ましくは6質量%以下である。

[0096] Na_2O は、ガラスの溶融性を向上させる成分である。 Na_2O は必須ではないが、好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは1質量%以上である。化学強化特性を向上するためには、10質量%以下が好ましく、8質量%以下がより好ましい。 β -スポジュメン結晶を析出させるためには5質量%以下が好ましく、4質量%以下がより好ましく、3質量%以下がさらに好ましい。

[0097] K_2O は、 Na_2O と同じくガラスの溶融温度を下げる成分であり、含有してもよい。 K_2O を含有する場合の含有量は、好ましくは0.5質量%以上で

あり、より好ましくは1質量%以上である。また Na_2O と K_2O との合計の含有量 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ は1質量%以上が好ましく、2質量%以上がより好ましい。

[0098] K_2O は多すぎると化学強化特性が低下するので5質量%以下が好ましい。とくに、 β -スポジュメン結晶を析出させる場合は、2質量%以下が好ましい。また Na_2O と K_2O との合計の含有量 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ は、透明性を高くするためには5質量%以下が好ましく、4質量%以下がより好ましく、3質量%以下がさらに好ましい。

[0099] ZrO_2 は、結晶化処理に際して、結晶核を構成する成分であり、含有することが好ましい。 ZrO_2 の含有量は、好ましくは0.5質量%以上であり、より好ましくは1質量%以上である。メタケイ酸リチウム結晶を含有する結晶化ガラスにおいては、2質量%以上が好ましく、4質量%以上、6質量%以上、7質量%以上がより好ましい。一方、溶融時の失透を抑制するためには15質量%以下が好ましく、12質量%以下、10質量%以下がより好ましい。ガラス組成中に SnO_2 を含有する場合は、失透を抑制するために6質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、4質量%以下がさらに好ましい。

[0100] SnO_2 は、結晶化処理に際して、結晶核を構成する成分であり、とくに β -スポジュメン結晶の析出を促進する効果が高いので、 β -スポジュメンを含有する結晶化ガラスにおいては0.5質量%以上含有することが好ましい。 SnO_2 を含有する場合の含有量は、1質量%以上がより好ましく、1.5質量%以上がさらに好ましい。 SnO_2 の含有量は6質量%以下であると、ガラス中に未融物による欠点が生じにくく好ましい。より好ましくは5質量%以下、さらに好ましくは4質量%以下である。

[0101] SnO_2 と ZrO_2 との含有量の合計 $\text{SnO}_2 + \text{ZrO}_2$ が3質量%以上であると ZrO_2 核が大量に形成され、透過率が向上するので好ましい。 $\text{SnO}_2 + \text{ZrO}_2$ 含有量は4質量%以上がより好ましく、5質量%以上がさらに好ましく、6質量%以上が特に好ましく、7質量%以上が最も好ましい。また、

$\text{SnO}_2 + \text{ZrO}_2$ は、ガラス中に未融物による欠点が生じにくいために12質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましく、9質量%以下がさらに好ましく、8質量%以下が特に好ましい。

[0102] SnO_2 と ZrO_2 とをともに含有する場合、その合計量に対する SnO_2 量の質量比 $\text{SnO}_2 / (\text{SnO}_2 + \text{ZrO}_2)$ は透明性を高くするために0.3以上が好ましく、0.35以上がより好ましく、0.45以上がさらに好ましい。

[0103] また質量比 $\text{SnO}_2 / (\text{SnO}_2 + \text{ZrO}_2)$ は、強度を高くするために0.7以下が好ましく、0.65以下がより好ましく、0.6以下がさらに好ましい。

[0104] TiO_2 は、結晶化ガラスの核形成成分となり、また化学強化ガラスが破壊した時に破片が飛散しにくくする成分であり、含有してもよい。 TiO_2 を含有する場合の含有量は、好ましくは0.1質量%以上であり、より好ましくは0.15質量%以上、さらに好ましくは0.2質量%以上である。 SnO_2 を含有しない場合は、0.5質量%以上がより好ましく、1質量%以上、2質量%以上、3質量%以上がさらに好ましい。

[0105] 一方、 TiO_2 の含有量が10質量%以下であると溶融時の失透を抑制し、化学強化ガラスの品質を向上できる。 TiO_2 の含有量は、好ましくは、8質量%以下、5質量%以下、3質量%以下、より好ましくは1.5質量%以下である。

[0106] また、ガラス中に Fe_2O_3 が含まれる場合に、ガラスが TiO_2 を含有するとイルメナイト複合体とよばれる複合体が形成され、黄色または褐色の着色を生じやすい。 Fe_2O_3 はガラス中に不純物として普通に含まれるので、着色を防止するためには TiO_2 の含有量は1質量%以下が好ましく、より好ましくは0.5質量%以下、さらに好ましくは0.25質量%以下であり、実質的に含有しないことが特に好ましい。

[0107] P_2O_5 は、必須ではないが、ガラスの分相を促して結晶化を促進する効果があり、含有してもよい。 P_2O_5 を含有する場合の含有量は、好ましくは0

、1質量%以上であり、より好ましくは0.5質量%以上、さらに好ましくは1質量%以上、特に好ましくは2質量%以上、4質量%以上、6質量%以上である。一方、 P_2O_5 の含有量が多すぎると、化学強化ガラスが破壊した時に破片が飛散しやすくなる、また耐酸性が著しく低下する。 P_2O_5 の含有量は、好ましくは12質量%以下、10質量%以下、8質量%以下である。 β -スポジューメンを含有する結晶化ガラスにおいては好ましくは6質量%以下、より好ましくは5質量%以下、さらに好ましくは4質量%以下、特に好ましくは3質量%以下、極めて好ましくは2質量%以下である。耐酸性をさらに高くするためには実質的に含有しないことが好ましい。

[0108] B_2O_3 は、溶融性を向上させる成分であり、含有してもよい。 B_2O_3 を含有する場合の含有量は、溶融性を向上するために好ましくは0.5質量%以上であり、より好ましくは1質量%以上、さらに好ましくは2質量%以上である。一方、 B_2O_3 の含有量が5質量%以下であると溶融時における脈理の発生を抑制し化学強化用ガラスの品質を向上できるため、5質量%以下が好ましい。 B_2O_3 の含有量は、より好ましくは4質量%以下、さらに好ましくは3質量%以下であり、特に好ましくは1質量%以下である。耐酸性を高くするためには実質的に含有しないことが好ましい。

[0109] MgO は、化学強化ガラスの表面圧縮応力を増大させる成分であり、また、化学強化ガラスが破壊した時に破片の飛散を抑制する成分であり、含有してもよい。 MgO を含有する場合の含有量は、好ましくは0.5質量%以上であり、より好ましくは1質量%以上である。一方、溶融時の失透を抑制するためには5質量%以下が好ましく、4質量%以下がより好ましく、3質量%以下がさらに好ましい。

[0110] CaO は、化学強化用ガラスの溶融性を向上させる成分であり、溶融時の失透を防止し、かつ熱膨張係数の上昇を抑制しながら溶解性を向上させるため含有してもよい。 CaO を含有する場合の含有量は、好ましくは0.5質量%以上であり、より好ましくは1質量%以上である。一方、イオン交換特性を高くするために、 CaO の含有量は4質量%以下が好ましく、3質量%

以下がより好ましく、2質量%以下が特に好ましい。

[0111] SrOは、化学強化用ガラスの溶融性を向上する成分であり、またガラスの屈折率を向上させる成分である。SrOは、結晶化後に残留するガラス相の屈折率と析出結晶の屈折率とを近づけることによって結晶化ガラスの透過率を向上し、ヘーズ値を下げるため含有することが好ましい。SrOを含有する場合の含有量は、好ましくは0.1質量%以上であり、より好ましくは0.2質量%以上であり、さらに好ましくは0.5質量%以上であり、特に好ましくは1質量%以上である。

[0112] 一方、SrO含有量が多すぎるとイオン交換速度が低下するため2.5質量%以下が好ましく、1.8質量%以下がより好ましく、1.5質量%以下がさらに好ましく、1質量%以下が特に好ましく、0.5質量%以下が最も好ましい。

[0113] BaOは、化学強化用ガラスの溶融性を向上する成分であり、またガラスの屈折率を向上させる成分である。BaOは、結晶化後に残留するガラス相の屈折率とβ-スポジュメン結晶相の屈折率とを近づけることによって結晶化ガラスの透過率を向上し、ヘーズ値をさげるため含有してもよい。BaOを含有する場合の含有量は、好ましくは0.1質量%以上であり、より好ましくは0.2質量%以上であり、さらに好ましくは0.5質量%以上であり、特に好ましくは1質量%以上である。一方、BaO含有量が多すぎるとイオン交換速度が低下するため2質量%以下が好ましく、1.5質量%以下がより好ましく、1質量%以下がさらに好ましく、0.5質量%以下が特に好ましく、0.3質量%以下が最も好ましい。

[0114] β-スポジュメンを含有する結晶化ガラスにおいては、化学強化ガラスの透過率を高くし、ヘーズ値を下げるためには、SrOおよびBaOの一方または両方を含有することが好ましい。SrOおよびBaOの含有量の合計は0.1質量%以上が好ましく、0.2質量%以上がより好ましく、0.5質量%以上がより好ましく、1質量%以上がさらに好ましく、1.5質量%以上が特に好ましい。一方SrOおよびBaOの合計含有量が多すぎると結晶

化後に残留するガラス相の屈折率と β -スポジューメン結晶相の屈折率との差が大きくなり透過率が低下するため、3質量%以下が好ましく、2質量%以下がさらに好ましく、1.5質量%以下がより好ましく、1質量%以下がよりさらに好ましく、0.8質量%以下が特に好ましく、0.5質量%以下が最も好ましい。

[0115] ZnO は、化学強化用ガラスの熱膨張係数を低下させ、化学的耐久性を増大させる成分であり、結晶化ガラスの透過率を向上し、ヘーズ値を下げるため含有させてもよい。結晶化後に残留するガラス相の屈折率と β -スポジューメン結晶相の屈折率を近づけるために ZnO を含有させる場合の含有量は、好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは1質量%以上、さらに好ましくは1.5質量%以上、特に好ましくは2質量%以上である。一方、熔融時の失透を抑制するためには4質量%以下が好ましく、3質量%以下がより好ましく、2質量%以下がさらに好ましい。

[0116] Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Nb_2O_5 および Ta_2O_5 は、いずれも化学強化ガラスが破壊した時に破片が飛散しにくくする成分であり、屈折率を高くするために、含有させてもよい。これらの成分を含有させる場合、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Nb_2O_5 の含有量の合計 $Y_2O_3 + La_2O_3 + Nb_2O_5$ は好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは1質量%以上、さらに好ましくは1.5質量%以上、特に好ましくは2質量%以上である。また、熔融時にガラスが失透しにくくなるために、 $Y_2O_3 + La_2O_3 + Nb_2O_5$ の含有量は4質量%以下が好ましく、より好ましくは3質量%以下、さらに好ましくは2質量%以下であり、特に好ましくは1質量%以下である。

[0117] Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Nb_2O_5 および Ta_2O_5 の合計の含有量 $Y_2O_3 + La_2O_3 + Nb_2O_5 + Ta_2O_5$ は好ましくは0.5質量%以上であり、より好ましくは1質量%以上であり、さらに好ましくは1.5質量%以上であり、特に好ましくは2質量%以上である。また、熔融時にガラスが失透しにくくなるために、 $Y_2O_3 + La_2O_3 + Nb_2O_5 + Ta_2O_5$ は4質量%以下が好ましく、より好ましくは3質量%以下であり、さらに好ましくは2質量%以下で

あり、特に好ましくは1質量%以下である。

[0118] 第二のガラスは、 CeO_2 を含有してもよい。 CeO_2 はガラスを酸化する効果があり、 SnO_2 が多く含有される場合に、 SnO_2 が着色成分の SnO に還元することを抑制して着色を抑える場合がある。 CeO_2 を含有する場合の含有量は0.03質量%以上が好ましく、0.05質量%以上がより好ましく、0.07質量%以上がさらに好ましい。 CeO_2 を酸化剤として用いる場合には、 CeO_2 の含有量は、透明性を高くするために1.5質量%以下が好ましく、1質量%以下がより好ましい。

[0119] 第二のガラスを着色する際は、所望の化学強化特性の達成を阻害しない範囲において着色成分を添加してもよい。着色成分としては、例えば、 Co_3O_4 、 MnO_2 、 Fe_2O_3 、 NiO 、 CuO 、 Cr_2O_3 、 V_2O_5 、 Bi_2O_3 、 SeO_2 、 Er_2O_3 、 Nd_2O_3 が好適なものとして挙げられる。着色成分の含有量は、合計で1質量%以下の範囲が好ましい。ガラスの可視光透過率をより高くしたい場合は、これらの成分は実質的に含有しないことが好ましい。

[0120] また、ガラスの溶融の際の清澄剤として、 SO_3 、塩化物、フッ化物などを適宜含有してもよい。 As_2O_3 は含有しないことが好ましい。 Sb_2O_3 を含有する場合は、0.3質量%以下が好ましく、0.1質量%以下がより好ましく、含有しないことが最も好ましい。

[0121] <カバーガラスおよび電子機器>

本化学強化ガラス板は、携帯電話、スマートフォン、携帯情報端末(PDA)、タブレット端末等のモバイル電子機器に用いられるカバーガラスとして、特に有用である。さらに、携帯を目的としない、テレビ(TV)、パーソナルコンピュータ(PC)、タッチパネル等の電子機器のカバーガラスにも有用である。また、窓ガラス等の建築用資材、テーブルトップ、自動車や飛行機等の内装等やそれらのカバーガラスとしても有用である。

[0122] 本化学強化ガラス板は、化学強化の前または後に曲げ加工や成形をおこなって平板状以外の形状にできるので、曲面形状を有する筐体等の用途にも有用である。

[0123] 図4は本化学強化ガラス板を含む電子機器の一例を示す。図4に示す携帯端末10は、カバーガラス20と筐体30とを有している。筐体30は側面31と底面32とを有している。本化学強化ガラスは、カバーガラス20にも筐体30にも用いられる。

実施例

[0124] 以下、本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれに限定されない。例1～4は比較例、例5～12は実施例である。

[0125] 表1に酸化物基準のモル百分率表示で示したガラスA～Gの組成となるようにガラス原料を調合し、ガラスとして900gになるように秤量した。ついで、混合した原料を白金るつぽに入れ、1500～1700℃の電気炉に投入して3時間程度溶融し、脱泡、均質化した。

[0126] 得られた溶融ガラスを型に流し込み、(ガラス転移点+50)℃の温度において1時間保持した後、0.5℃/分の速度で室温まで冷却し、ガラスブロックを得た。得られたガラスブロックを切断、研削し、最後に両面を鏡面研磨して、ガラス板を得た。

[0127] [表1]

表1

mol%	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
SiO ₂	70.0	66.2	70.4	53.6	50.8	50.8	53.6
Al ₂ O ₃	7.5	11.2	13.0	32.1	30.5	30.5	32.1
Li ₂ O	8.0	10.4	8.4	10.7	10.2	10.2	9.6
Na ₂ O	5.3	5.6	2.4	0.0	0.0	0.0	1.1
K ₂ O	1.0	1.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
B ₂ O ₃	0.0	0.0	1.8	0.0	0.0	5.1	0.0
P ₂ O ₅	0.0	0.0	0.0	0.0	5.1	0.0	0.0
MgO	7.0	3.1	2.8	0.0	0.0	0.0	0.0
CaO	0.2	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ZnO	0.0	0.0	0.9	0.0	0.0	0.0	0.0
Y ₂ O ₃	0.0	0.5	0.0	3.6	3.4	3.4	3.6
ZrO ₂	1.0	1.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

[0128] 表2～3のガラス組成欄に記載した組成のガラス板を溶融塩1欄に記載した塩を用いて処理条件1欄に記載した条件でイオン交換処理した後、溶融塩2欄に記載した塩を用いて処理条件2欄に記載した条件でイオン交換処理して化学強化した。

化学強化ガラスを $0.3\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times$ 板厚に加工して、複屈折率応力計（C R i 社製複屈折イメージングシステム A b r i o - I M）を用いて応力プロファイルを測定した。

図1に例1（点線）および例5（実線）の応力プロファイル、図2に例12の応力プロファイルを示す。また、 $S A$ 、 $S B$ 、 $S B / (S A \times t)$ 、 $D O L$ 、表面圧縮応力（ $C S_0$ ）、深さ $10\text{ }\mu\text{ m}$ における応力値 $C S_{10}$ 、および深さ $50\text{ }\mu\text{ m}$ における応力値 $C S_{50}$ をそれぞれ求めた。結果を表2～3に示す。

[0129] また、化学強化ガラスを $10\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ の短冊状に加工し、支持具の外部支点間距離が 30 mm 、内部支点間距離が 10 mm 、クロスヘッド速度が 0.5 mm/min の条件で4点曲げ試験を行い、4点曲げ強度を測定した。試験片の個数は、10個とした。結果を表2～3に示す。

[0130] （例12）

以下のガラス組成（ガラス組成H）となるようにガラス原料を調合し、 800 g のガラスが得られるように秤量した。

SiO_2 : 62.9 質量%、 Al_2O_3 : 22.4 質量%、 Li_2O : 4.3 質量%、 Na_2O : 2.0 質量%、 SrO : 1.0 質量%、 ZrO_2 : 2.3 質量%、 SnO_2 : 2.1 質量%、 P_2O_5 : 3.0 質量%

[0131] 混合したガラス原料を白金るつぽに入れ、 1600°C 程度の電気炉に投入して5時間程度熔融し、脱泡し、均質化した。得られた熔融ガラスを型に流し込み、ガラス転移点（ 714°C ）付近の温度に約1時間保持した後、 0.5°C/分 の速度で室温まで冷却してガラスブロックを得た。得られたガラスブロックを $50\text{ mm} \times 50\text{ mm} \times 1.5\text{ mm}$ に加工してから、 750°C に1時間保持した後、 900°C に4時間保持して、結晶化ガラスを得た。

[0132] 得られた結晶化ガラスの一部を用いて、粉末X線回折により β -スポンジューメン結晶が含まれていることを確認した。また、この結晶化ガラスの透過率は 90.2% であり、ヘーズ値は 0.23% であった。

[0133] また、結晶化ガラス板を化学強化して、図3に示す応力プロファイルを有

する化学強化ガラスを得た。化学強化処理は、表3の溶融塩1欄に記載した塩を用いて処理条件1欄に記載した条件でイオン交換処理した後、溶融塩に接しない状態で熱処理を行った後、溶融塩2欄に記載した塩を用いて処理条件2欄に記載した条件でイオン交換処理した。

[0134] [表2]

表2

	例1	例2	例3	例4	例5	例6
ガラス組成	A	A	B	C	D	D
ガラス板厚さ(mm)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
溶融塩1	NaNO ₃	NaNO ₃	NaNO ₃	NaNO ₃	NaNO ₃	NaNO ₃
処理条件1	450°C 2hr	450°C 4hr	450°C 1hr	450°C 1hr	450°C 24hr	450°C 24hr
溶融塩2	KNO ₃	KNO ₃	KNO ₃	KNO ₃	KNO ₃	KNO ₃
処理条件2	425°C 1hr	415°C 2.5hr	425°C 0.5hr	450°C 2hr	450°C 12hr	450°C 6hr
SA(MPa・μm)	3255	3792	3905	4107	2803	3159
SB(MPa・μm)	7419	9671	10497	8540	18575	21600
SB/(SA×t)(mm ⁻¹)	2.8	3.2	4.5	2.6	8.3	8.5
SA+SB(MPa・μm)	10674	13463	14402	12647	21378	24759
DOL(μm)	129	158	104	191	111	101
表面圧縮応力(MPa)	860	909	1120	1033	229	260
CS ₁₀ (MPa)	150	163	142	169	257	350
CS ₅₀ (MPa)	84	98	125	74	238	298
CT(MPa)	45	57	61	53	90	104
4点曲げ強度(MPa)	847	879	1103	1010	729	750

[0135] [表3]

表3

	例7	例8	例9	例10	例11	例12
ガラス組成	E	E	F	F	G	H
ガラス板厚さ(mm)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
溶融塩1	NaNO ₃	NaNO ₃	NaNO ₃	NaNO ₃	NaNO ₃	NaNO ₃
処理条件1	450°C 24hr	450°C 24hr	450°C 24hr	450°C 24hr	450°C 24hr	450°C 2hr
熱処理						450°C 3hr
溶融塩2	KNO ₃	KNO ₃	KNO ₃	KNO ₃	KNO ₃	KNO ₃
処理条件2	450°C 12hr	450°C 6hr	450°C 12hr	450°C 6hr	450°C 12hr	450°C 0.05hr
SA(MPa・μm)	2719	3101	2598	2910	2910	3920
SB(MPa・μm)	14678	16591	17921	20417	20417	19380
SB/(SA×t)(mm ⁻¹)	6.7	6.7	8.6	8.8	8.8	6.2
SA+SB(MPa・μm)	17397	19692	20519	23327	23327	23300
DOL(μm)	130	115	117	106	130	170
表面圧縮応力(MPa)	250	232	251	207	850	897
CS ₁₀ (MPa)	212	220	241	262	215	206
CS ₅₀ (MPa)	180	201	210	231	172	180
CT(MPa)	73	83	86	98	98	97
4点曲げ強度(MPa)	689	701	658	668	883	832

[0136] 表2～3に示すように、比較例である例1～4は、実施例である例5～12と比較して、SB/(SA×t)が小さく、深さ50μmの位置における圧縮応力値が小さいので、突起物との衝突によって破壊しやすいことがわかった。

[0137] 本発明を特定の態様を参照して詳細に説明したが、本発明の精神と範囲を離れることなく様々な変更および修正が可能であることは、当業者にとって明らかである。なお、本出願は、2018年12月11日付けで出願された日本特許出願（特願2018-231776）に基づいており、その全体が引用により援用される。また、ここに引用されるすべての参照は全体として取り込まれる。

符号の説明

[0138]	10	携帯端末
	20	カバーガラス
	30	筐体
	31	側面
	32	底面

請求の範囲

- [請求項1] 化学強化ガラス板であって、
ガラス板表面から深さ $10\ \mu\text{m}$ までの圧縮応力の積分値を S_A [$\text{MPa} \cdot \mu\text{m}$]、深さ $10\ \mu\text{m}$ から圧縮応力がゼロになる深さである DOL までの圧縮応力の積分値を S_B [$\text{MPa} \cdot \mu\text{m}$]、板厚を t [mm] としたとき、 $S_B / (S_A \times t)$ が $5.0\ \text{mm}^{-1}$ 以上である化学強化ガラス板。
- [請求項2] 前記 S_A が $4000\ \text{MPa} \cdot \mu\text{m}$ 以下であって、前記 S_B が $12000\ \text{MPa} \cdot \mu\text{m}$ 以上である請求項1に記載の化学強化ガラス板。
- [請求項3] 前記 S_A と前記 S_B との和 $S_A + S_B$ が $15000\ \text{MPa} \cdot \mu\text{m}$ 以上である、請求項1または2に記載の化学強化ガラス板。
- [請求項4] 前記 DOL が $110\ \mu\text{m}$ 以上である、請求項1～3のいずれか1項に記載の化学強化ガラス板。
- [請求項5] 4点曲げ強度が $600\ \text{MPa}$ 以上である、請求項1～4のいずれか1項に記載の化学強化ガラス板。
- [請求項6] 表面からの深さ $50\ \mu\text{m}$ の位置における圧縮応力値が $150\ \text{MPa}$ 以上である、請求項1～5のいずれか1項に記載の化学強化ガラス板。
- [請求項7] 表面圧縮応力値が $500\ \text{MPa}$ 以上である請求項1～6のいずれか1項に記載の化学強化ガラス板。
- [請求項8] 前記化学強化ガラスの母組成が
酸化物基準のモル％表示で、
 SiO_2 を $40 \sim 60\%$ 、
 Al_2O_3 を $20 \sim 45\%$ 、
 Li_2O を $5 \sim 15\%$ 、
含有する、請求項1～7のいずれか1項に記載の化学強化ガラス板。
- [請求項9] 前記化学強化ガラスが β -スポジューメン結晶、メタケイ酸リチウム結晶およびリン酸リチウム結晶からなる群から選ばれる1以上の結晶

を含有する結晶化ガラスである請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の化学強化ガラス板。

[請求項10] 前記化学強化ガラスが β - スポジューメン結晶を含有する結晶化ガラスであって、

酸化物基準の質量％表示で、

SiO_2 を 58 ～ 70 質量％、

Al_2O_3 を 15 ～ 30 質量％、

Li_2O を 2 ～ 10 質量％、

Na_2O を 0 ～ 5 質量％、

K_2O を 0 ～ 2 質量％、含有し、

Na_2O および K_2O の含有量の合計が 1 ～ 5 質量％である

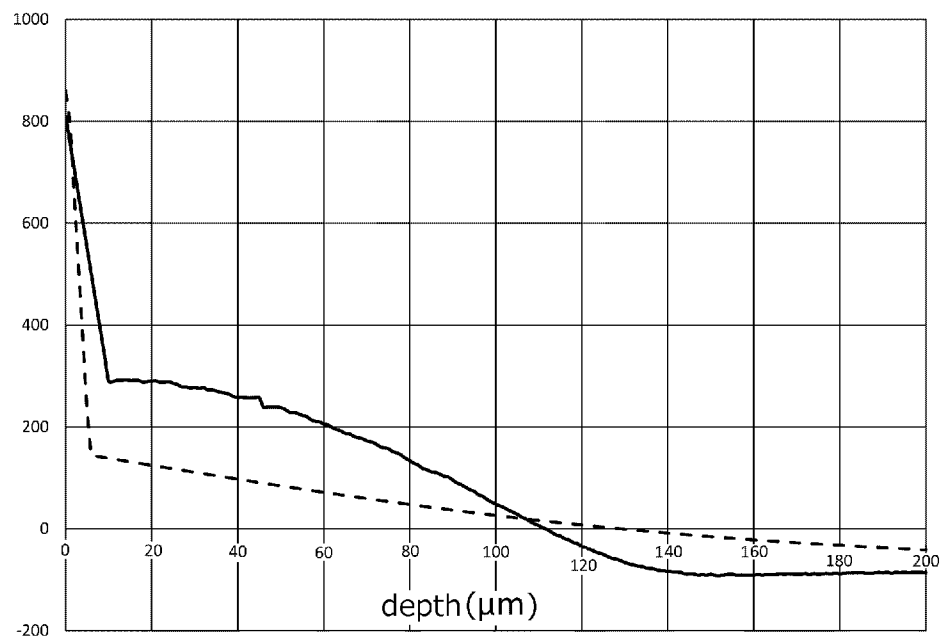
請求項 9 に記載の化学強化ガラス板。

[請求項11] 請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の化学強化ガラス板を含むカバーガラス。

[請求項12] 請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の化学強化ガラス板を含む電子機器。

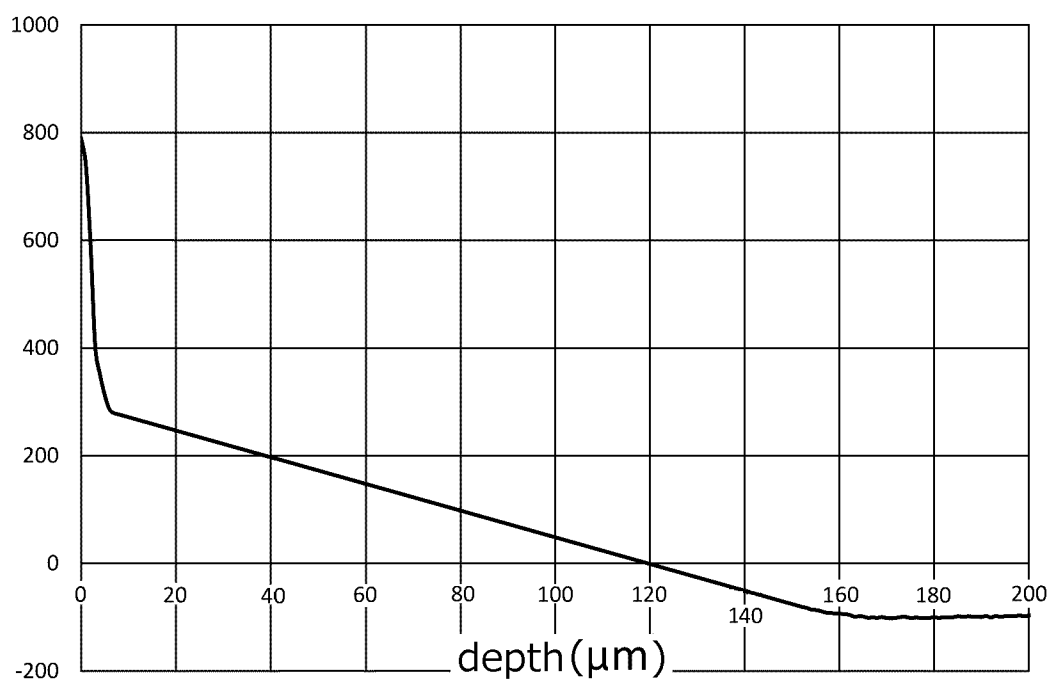
[図1]

CS(MPa)

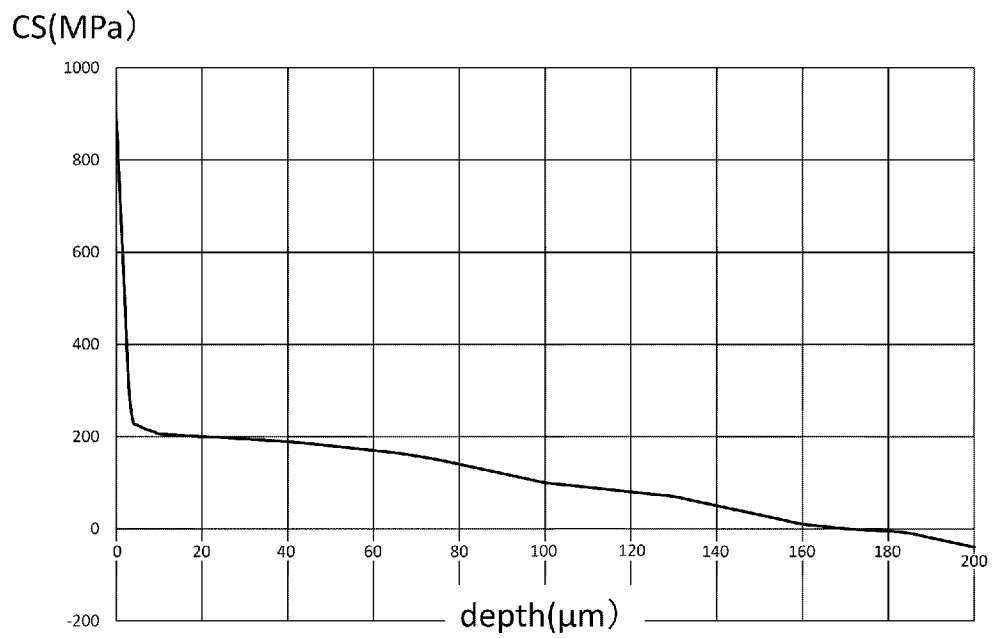


[図2]

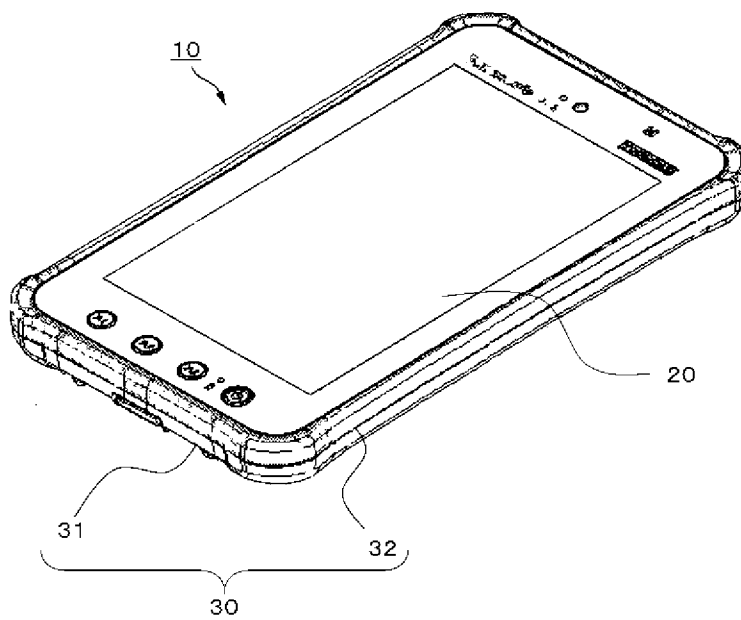
CS(MPa)



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/047189

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C 21/00(2006.01)i; C03C 3/083(2006.01)i; C03C 10/12(2006.01)i
 FI: C03C21/00 101; C03C3/083; C03C10/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C03C1/00-14/00; C03C21/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

INTERGLAD

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2018/186402 A1 (AGC INC.) 11.10.2018 (2018-10-11) paragraphs [0108], [0111]-[0126], fig. 1	1-8, 11-12 9-10
X A	JP 2017-537862 A (CORNING INCORPORATED) 21.12.2017 (2017-12-21) paragraphs [0033], [0144]-[0152], fig. 5-11	1-4, 6, 9-12 5, 7-8
P, A	WO 2019/022035 A1 (AGC INC.) 31.01.2019 (2019-01-31) claims, examples, drawings	1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 February 2020 (14.02.2020)

Date of mailing of the international search report
25 February 2020 (25.02.2020)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2019/047189

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2018/186402 A1	11 Oct. 2018	CN 110461795 A	
JP 2017-537862 A	21 Dec. 2017	WO 2016/057787 A2 paragraphs [0072], [0176]-[0184], fig. 5-11	
		US 2016/0102011 A1	
		US 2016/0102014 A1	
		CN 107873019 A	
		KR 10-2017-0066605 A	
WO 2019/022035 A1	31 Jan. 2019	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C03C 21/00(2006.01)i; C03C 3/083(2006.01)i; C03C 10/12(2006.01)i FI: C03C21/00 101; C03C3/083; C03C10/12		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C03C1/00-14/00; C03C21/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） INTERGLAD		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	WO 2018/186402 A1 (AGC株式会社) 11.10.2018 (2018-10-11) [0108], [0111]-[0126], 図1	1-8, 11-12 9-10
X A	JP 2017-537862 A (コーニング インコーポレイテッド) 21.12.2017 (2017-12-21) [0033], [0144]-[0152], 図5-11	1-4, 6, 9-12 5, 7-8
P, A	WO 2019/022035 A1 (AGC株式会社) 31.01.2019 (2019-01-31) 特許請求の範囲, 実施例, 図面	1-12
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 14.02.2020		国際調査報告の発送日 25.02.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 永田 史泰 4T 3029 電話番号 03-3581-1101 内線 3465

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2019/047189

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2018/186402	A1	11.10.2018	CN	110461795	A	
JP	2017-537862	A	21.12.2017	WO	2016/057787	A2	
				[0072], [00176]-[00184], 図5-11			
				US	2016/0102011	A1	
				US	2016/0102014	A1	
				CN	107873019	A	
				KR	10-2017-0066605	A	
WO	2019/022035	A1	31.01.2019	(ファミリーなし)			