

(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
2024年12月19日(19.12.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/257761 A1

(51) 国際特許分類:
C03C 21/00 (2006.01) C03C 10/04 (2006.01)

県大津市晴嵐二丁目7番1号 日本電気硝子株式会社内 Shiga (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/021191

(22) 国際出願日: 2024年6月11日(11.06.2024)

(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 2023-096820 2023年6月13日(13.06.2023) JP

(71) 出願人: 日本電気硝子株式会社(NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐二丁目7番1号 Shiga (JP).

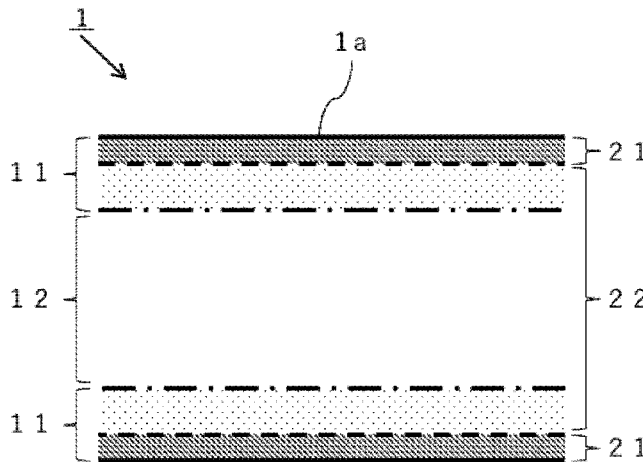
(72) 発明者: 市丸 智憲 (ICHIMARU Tomonori); 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐二丁目7番1号 日本電気硝子株式会社内 Shiga (JP). 市野 元太 (ICHINO Genta); 〒5208639 滋賀

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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,

(54) Title: STRENGTHENED CRYSTALLIZED GLASS AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 強化結晶化ガラス、およびその製造方法



(57) Abstract: Provided are strengthened crystallized glass having excellent optical properties and a method for producing the strengthened crystallized glass. The method for producing strengthened crystallized glass comprises immersing a portion or the whole of crystallized glass containing an alkali metal component in a mixture for ion exchange to conduct an ion exchange treatment and thereby obtain the strengthened crystallized glass. The mixture for ion exchange comprises a molten salt and either silicic acid or a silicic acid salt as an additive. The average reflectance of the strengthened crystallized glass at wavelengths of 360-780 nm after the ion exchange treatment is lower than that of the crystallized glass at wavelengths of 360-780 nm before the ion exchange treatment.



DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, ME, 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)）

(57) 要約：光学特性に優れた強化結晶化ガラス、およびこれを得られる製造方法を提供する。アルカリ金属成分を含む結晶化ガラスの一部または全部を、イオン交換用混合物に浸漬させてイオン交換処理することにより強化結晶化ガラスを得る、強化結晶化ガラスの製造方法であって、イオン交換用混合物は、熔融塩と、添加物として珪酸または珪酸塩と、を含み、イオン交換処理前の結晶化ガラスの波長360～780nmにおける平均反射率より、イオン交換処理後の強化結晶化ガラスの波長360～780nmにおける平均反射率を低下させる。

明 細 書

発明の名称：強化結晶化ガラス、およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、結晶化ガラス、およびその製造方法に関し、特に、携帯電話、デジタルカメラ、PDA（携帯端末）、タッチパネルディスプレイのカバーガラスに好適な結晶化ガラスおよびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 携帯電話（特にスマートフォン）、デジタルカメラ、PDA、タッチパネルディスプレイ、大型テレビ、非接触給電等のデバイスは、益々普及する傾向にある。これらの用途には、イオン交換処理された化学強化ガラスが用いられている。また、近年では、デジタルサイネージ、マウス、スマートフォン等の外装部品に化学強化ガラスを使用することが増えてきている。

[0003] 上記用途のカバーガラスとしてさらに強度を高めるべく、結晶化ガラスをイオン交換により化学強化して強化結晶化ガラスを得る技術が開発されている（例えば、特許文献1）。結晶化ガラスは、ガラス内部に結晶を析出させたもの、すなわちガラス内部に結晶を含むものであり、強度が高いことで知られている。結晶化ガラスをイオン交換することにより、一層強度の高いガラスを得ることができると考えられている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2019／230889号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、従来の強化結晶化ガラスはカバーガラス用途としては光学特性に改善の余地が残されていた。

[0006] 本発明の目的は、光学特性に優れた強化結晶化ガラス、およびこれを得られる製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明の第1の態様：本発明の強化結晶化ガラスの製造方法は、アルカリ金属成分を含む結晶化ガラスの一部または全部を、イオン交換用混合物に浸漬させてイオン交換処理することにより強化結晶化ガラスを得る、強化結晶化ガラスの製造方法であって、前記イオン交換用混合物は、熔融塩と、添加物として珪酸または珪酸塩と、を含み、前記イオン交換処理前の前記結晶化ガラスの波長360～780nmにおける可視光の平均反射率より、前記イオン交換処理後の前記強化結晶化ガラスの波長360～780nmにおける可視光の平均反射率を低下させることを特徴とする。
- [0008] 本発明の第2の態様：本発明の強化結晶化ガラスの製造方法は、上記第1の態様において、前記熔融塩は、 NaNO_3 を含み、前記添加物は、アルカリ金属珪酸塩であり、前記アルカリ金属珪酸塩は、 Na_2SiO_3 、 Na_4SiO_4 、 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、および $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ から選ばれた少なくとも1種類以上を含む、ことが好ましい。
- [0009] 本発明の第3の態様：本発明の強化結晶化ガラスの製造方法は、上記第1または2の態様において、前記熔融塩は、組成として質量%で、 NaNO_3 50～100%、 $\text{KNO}_3 + \text{LiNO}_3$ 0～50%含み、前記イオン交換処理において、波長360～780nmにおける平均反射率を低下させるとともに、前記結晶化ガラスに圧縮応力層を形成することが好ましい。
- [0010] 本発明の第4の態様：本発明の強化結晶化ガラスの製造方法は、上記第1～3のいずれかの態様において、前記熔融塩を100質量部とした場合に、前記添加物の添加量は0.1～30質量部であることが好ましい。
- [0011] 本発明の第5の態様：本発明の強化結晶化ガラスの製造方法は、上記第1～4のいずれかの態様において、前記結晶化ガラスが、組成として、モル%で、 SiO_2 50～80%、 Al_2O_3 0～12%、 P_2O_5 0～15%、 Li_2O 1.5～30%、 Na_2O 0～15%、 ZrO_2 1.5～10%を含有することが好ましい。
- [0012] 本発明の第6の態様：本発明の強化結晶化ガラスの製造方法は、上記第1

～５のいずれかの態様において、リチウムダイシリケート及びリチウムメタシリケートの少なくとも一方が析出していることが好ましい。

[0013] 本発明の第７の態様：本発明の強化結晶化ガラスの製造方法は、上記第１～６のいずれかの態様において、前記結晶化ガラスの表面の結晶化度を低下させて低結晶層を形成する工程をさらに備え、前記低結晶層の結晶化度が、当該低結晶層よりガラスの厚さ方向中央に位置する中央層の結晶化度より小さいことが好ましい。

[0014] 本発明の第８の態様：本発明の強化結晶化ガラスの製造方法は、上記第７の態様において、前記イオン交換処理において、前記結晶化ガラスに圧縮応力層を形成するとともに前記低結晶層を形成することが好ましい。

[0015] 本発明の第９の態様：本発明の強化結晶化ガラスの製造方法は、上記第１～８の態様において、前記圧縮応力層の深さが $50\mu\text{m}$ 以上となるよう、前記イオン交換処理の条件を前記溶融塩の温度を $350\sim450^{\circ}\text{C}$ 、浸漬時間を２時間以上の範囲内で調整することが好ましい。

[0016] 本発明の第１０の態様：本発明の強化結晶化ガラスは、表面に圧縮応力層を有する強化結晶化ガラスであって、波長 $360\sim780\text{nm}$ の平均反射率が 9.5% 以下であることを特徴とする。

[0017] 本発明の第１１の態様：本発明の強化結晶化ガラスは、上記第１０の態様において、波長 $360\sim780\text{nm}$ の平均反射率が 8.5% 以下であることが好ましい。

[0018] 本発明の第１２の態様：本発明の強化結晶化ガラスは、上記第１０または１１の態様において、リチウムダイシリケート及びリチウムメタシリケートの少なくとも一方が析出していることが好ましい。

[0019] 本発明の第１３の態様：本発明の強化結晶化ガラスは、上記第１０～１２のいずれかの態様において、組成として、モル％で、 SiO_2 $50\sim80\%$ 、 Al_2O_3 $0\sim12\%$ 、 P_2O_5 $0.2\sim15\%$ 、 Li_2O $1.5\sim30\%$ 、 Na_2O $0\sim15\%$ 、 ZrO_2 $1.5\sim10\%$ を含有することが好ましい。

- [0020] 本発明の第14の態様：本発明の強化結晶化ガラスは、上記第13の態様において、組成として、モル%で、 SiO_2 50～80%、 Al_2O_3 0～4.8%、 P_2O_5 0.2～15%、 Li_2O 1.5～30%、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 0～3.8%未満、 Na_2O 0～10%、 K_2O 0～3.8%未満、 ZrO_2 1.5～10%を含有することが好ましい。
- [0021] 本発明の第15の態様：本発明の強化結晶化ガラスは、上記第10～14のいずれかの態様において、板厚が1.5mm以下であり、前記圧縮応力層の圧縮応力値が400MPa以上であることが好ましい。
- [0022] 本発明の第16の態様：本発明の強化結晶化ガラスは、上記第10～15のいずれかの態様において、厚さ方向の中央に位置し非晶質と結晶質が混在する中央層と、厚さ方向の表面側に位置し前記中央層より結晶化度の低い低結晶層と、を備えることが好ましい。
- [0023] 本発明の第17の態様：本発明の強化結晶化ガラスは、上記第16の態様において、前記中央層の結晶化度と前記低結晶層の結晶化度との差が10%以上であることが好ましい。
- [0024] 本発明の第18の態様：本発明の強化結晶化ガラスは、上記第16または17の態様において、前記低結晶層が、前記中央層の構成成分を含むことが好ましい。
- [0025] 本発明の第19の態様：本発明の強化結晶化ガラスは、上記第16または17の態様において、前記低結晶層の深さが0.02 μm 以上であることが好ましい。
- [0026] 本発明の第20の態様：本発明の強化結晶化ガラスの製造方法は、上記第19の態様において、前記低結晶層の深さが、前記圧縮応力層の深さより小さいことが好ましい。
- [0027] 本発明の第21の態様：本発明の強化結晶化ガラスは、表面に圧縮応力層を有する強化結晶化ガラスであって、厚さ方向の中央に位置し非晶質と結晶質が混在する中央層と、厚さ方向の表面側に位置し前記中央層より結晶化度の低い表面層と、を備えることを特徴とする。

[0028] 本発明の第22の態様：本発明の強化結晶化ガラスの製造方法は、アルカリ金属成分を含む結晶化ガラスの一部または全部を、イオン交換用混合物に浸漬させてイオン交換処理することにより強化結晶化ガラスを得る、強化結晶化ガラスの製造方法であって、前記結晶化ガラスの表面の結晶化度を低下させて低結晶層を形成する工程をさらに備え、前記低結晶層の結晶化度が、当該低結晶層よりガラスの厚さ方向中央に位置する中央層の結晶化度より小さいことを特徴とする。

[0029] 本発明の第23の態様：本発明の強化結晶化ガラスの製造方法は、アルカリ金属成分を含む結晶化ガラスの一部または全部を、イオン交換用混合物に浸漬させてイオン交換処理することにより強化結晶化ガラスを得る、強化結晶化ガラスの製造方法であって、

前記イオン交換用混合物は、熔融塩と、添加物としてアルカリ金属珪酸塩と、を含み、

前記イオン交換処理前の前記結晶化ガラスの波長360～780nmにおける平均反射率より、前記イオン交換処理後の前記強化結晶化ガラスの波長360～780nmにおける平均反射率を低下させる、ことを特徴とする。

発明の効果

[0030] 本発明によれば、従来技術に比べ、光学特性に優れた強化結晶化ガラスを得られる。

図面の簡単な説明

[0031] [図1]本発明の強化結晶化ガラスの断面構造の模式図である。

[図2]本発明の実施例および比較例のガラスの各波長における反射率を示すグラフである。

[図3]本発明の実施例の強化結晶化ガラスの断面の表面近傍を拡大した観察画像である。

[図4]本発明の比較例の強化結晶化ガラスの断面の表面近傍を拡大した観察画像である。

発明を実施するための形態

[0032] 本発明において、結晶化処理前の必ずしも結晶を含まない（少なくとも意図的に結晶が析出されていない）ガラスを結晶性ガラスと称する。また、本発明において、結晶性ガラスに結晶化処理を施して得られた結晶を含むガラスを結晶化ガラスと称する。また、本発明において、結晶化ガラスにイオン交換処理を施して得られたガラスを強化結晶化ガラスと称する。

[0033] 本発明の結晶性ガラス、結晶化ガラス、および強化結晶化ガラスは、組成として、モル%で、 SiO_2 50～80%、 Al_2O_3 0～12%、 P_2O_5 0～15%、 Li_2O 1.5～30%、 Na_2O 0～15%、 ZrO_2 1.5～10%を含有することが好ましい。上記のように各成分の含有量を限定した理由を以下に示す。なお、各成分の含有量の説明において、%表示は、特に断りがある場合を除き、モル%を表す。本明細書において「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載の数値を最小値及び最大値としてそれぞれ含む範囲を意味する。

[0034] SiO_2 は、ガラスのネットワークを形成する成分であり、またリチウムダイシリケート、リチウムメタシリケート等の結晶を析出させるための成分である。 SiO_2 の含有量は、好ましくは50～80%、55～75%、60～73%、60～70%、特に65～70%である。 SiO_2 の含有量が少な過ぎると、ガラス化し難くなり、またヤング率や耐候性が低下し易くなり、またリチウムダイシリケート、リチウムメタシリケートが析出し難くなる。一方、 SiO_2 の含有量が多過ぎると、熔融性や成形性が低下し易くなり、また熱膨張係数が低くなり過ぎて、周辺材料の熱膨張係数に整合させ難くなり、また異種結晶（意図しない結晶）の析出によって透過率が低下し易くなる。

[0035] Al_2O_3 は、析出結晶を調整し、圧縮応力を調整する成分である。 Al_2O_3 の上限範囲は、好ましくは12%以下、10%以下、8%以下、6%以下、4.8%以下、4.7%以下、4.5%以下、4.4%以下、4.3%以下、4.2%以下、4.0%以下、3.8%以下、3.5%以下、3.3%以下、3.0%以下、2.8%以下、2.5%以下、2.2%以下、2.1%以下、特に2.0%以下である。 Al_2O_3 の含有量が多過ぎると、強化結晶

化ガラスの圧縮応力値が低下する虞がある。一方、 Al_2O_3 の含有量が少な過ぎると、透過率や耐失透性が低下し易くなる虞がある。したがって、 Al_2O_3 の含有量の下限範囲は、好ましくは0%以上、0.1%以上、0.2%以上、0.3%以上、0.4%以上、0.5%以上、0.7%以上、1.0%以上、特に1.5%以上である。

[0036] P_2O_5 は、ガラスの分相を促進して結晶核の形成を助ける成分である。しかし、 P_2O_5 を多量に導入すると、ガラスが分相し過ぎて白濁し易くなる。よって、 P_2O_5 の含有量の上限範囲は、好ましくは15%以下、10%以下、8%以下、5%以下、特に3%以下であり、また下限範囲は、好ましくは0%以上、0.2%以上、0.3%以上、0.4%以上、特に0.5%以上である。

[0037] Li_2O は、リチウムダイシリケート、リチウムメタシリケート等の結晶を析出させるための成分であり、更にイオン交換性能を高める成分である。しかし、 Li_2O の含有量が多過ぎると、耐候性が低下し易くなる。よって、 Li_2O の上限範囲は、好ましくは30%以下、29%以下、28%以下、26%以下、特に25%以下であり、また下限範囲は、好ましくは1.5%以上、2%以上、3%以上、4%以上、4.5%以上、5%以上、5.5%以上、6%以上、6.3%以上、6.5%以上、6.6%以上、8%以上、10%以上、12%以上、15%以上、18%以上、20%以上、21%以上、22%以上、22.5%以上、23%以上、23.5%以上、24%以上、特に24.5%以上である。

[0038] Na_2O は、高温粘性を下げ、熔融性を顕著に高める成分である。またガラス原料の初期の熔融に寄与する成分である。しかし、 Na_2O の含有量が多過ぎると、結晶子サイズが粗大化し易くなり、また耐候性が低下し易くなる。よって、 Na_2O の上限範囲は、好ましくは15%以下、12%以下、10%以下、9.8%以下、9.5%以下、9.3%以下、9.1%以下、9%以下、8.7%以下、特に7%以下であり、6%以下、5%以下、4%以下、3%以下、2.4%未満、2.2%以下、2%以下、1.8%以下、1.

5%以下、耐候性を重視する場合、1%以下、特に1%未満である。特にイオン交換前の結晶化ガラスにおいては5%以下、4%以下、3.8%未満が好ましい。また下限範囲は、好ましくは0%以上、0.1%以上、0.3%以上、0.5%以上、0.8%以上、1%以上、特に2%以上である。

[0039] ZrO_2 は、結晶核を生成させるための成分である。しかし、 ZrO_2 を多量に導入すると、ガラスが失透し易くなり、また導入原料が難溶解性であるため、未溶解の異物がガラス内に混入する虞がある。よって、 ZrO_2 の上限範囲は、好ましくは10%以下、9%以下、8%以下、7%以下、6.5%以下、特に6%以下であり、また下限範囲は、好ましくは1.5%以上、1.7%以上、1.9%以上、2%以上、2.1%以上、2.3%以上、2.5%以上、2.7%以上、3%以上、3.3%以上、3.5%以上、特に4%以上である。

[0040] モル比 Al_2O_3/SiO_2 は、好ましくは0.07以下、0.06以下、0.05以下、0.045以下、0.043以下、0.04以下、0.038以下、0.035以下、0.033以下、0.03以下、0.028以下、特に0~0.025である。モル比 Al_2O_3/SiO_2 が大き過ぎると、ガラス化し難くなったり、強化結晶化ガラスの圧縮応力値が低下したりする虞がある。なお、「 Al_2O_3/SiO_2 」は、 Al_2O_3 の含有量を SiO_2 の含有量で除した値である。

[0041] モル比 Al_2O_3/Li_2O は、好ましくは0.2以下、0.15以下、0.14以下、0.13以下、0.12以下、0.11以下、0.1以下、0.09以下、0.08以下、0.07以下、特に0~0.065である。モル比 Al_2O_3/Li_2O が大き過ぎると、リチウムダイシリケート、リチウムメタシリケート等の結晶が析出し難くなったり、ペタライト等の結晶が析出しやすくなったり、強化結晶化ガラスの圧縮応力値が低下したりする虞がある。なお、「 Al_2O_3/Li_2O 」は、 Al_2O_3 の含有量を Li_2O の含有量で除した値である。

[0042] モル比 $Al_2O_3/(SiO_2+Li_2O)$ は、好ましくは0.06以下、0

、0.55以下、0.05以下、0.047以下、0.045以下、0.043以下、0.04以下、0.038以下、0.035以下、0.033以下、特に0～0.03である。モル比 $\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{SiO}_2 + \text{Li}_2\text{O})$ が大き過ぎると、リチウムダイシリケート、リチウムメタシリケート等の結晶が析出し難くなったり、ペタライト等の結晶が析出しやすくなったり、強化結晶化ガラスの圧縮応力値が低下したりする虞がある。なお、「 $\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{SiO}_2 + \text{Li}_2\text{O})$ 」は、 Al_2O_3 の含有量を SiO_2 及び Li_2O の合量で除した値である。

[0043] 上記成分以外にも、任意成分として、他の成分を導入してもよい。

[0044] K_2O は、イオン交換性能を高める成分であり、また高温粘性を下げて、溶解性を高める成分である。しかし、 K_2O の含有量が多過ぎると、結晶子サイズが粗大化し易くなる。よって、 K_2O の含有量は、好ましくは0～7%、0～5%、0～3%、0～2%、0～1.5%、0～1.2%、0～1%未満、特に0～0.8%である。

[0045] Na_2O と K_2O の合量である $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ は、結晶化前の結晶性ガラスにおいて0～8%、0～7%、0～5%、0～3.8%未満、0～3.5%、0～3%、0～2.5%、特に0～2%であることが好ましい。 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ の含有量が多過ぎると、結晶子サイズが粗大化し易くなる。

[0046] モル比 $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) / (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ は、好ましくは1.50未満、1.40以下、1.30以下、1.20以下、1.10以下、1.00以下、0.05～0.90、特に0.10～0.80である。モル比 $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) / (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ が大き過ぎると、 NaNO_3 溶融塩によるイオン交換性能が低下し、強化結晶化ガラス中に、ガラスの表面側から内部側に向かって Na イオン濃度が減少している部分、すなわち Na イオンに基づく圧縮応力層を形成することが困難になる。なお、「 $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) / (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ 」は、 Na_2O と K_2O の合量を Li_2O 、 Na_2O 及び K_2O の合量で除した値である。

[0047] B_2O_3 は、溶解性、耐失透性を高める成分である。しかし、 B_2O_3 の含有

量が多過ぎると、耐候性が低下し易くなる。よって、 B_2O_3 の含有量は、好ましくは0～10%、0～7%、0～5%、0～3%、特に0～1%未満である。

[0048] MgO は、ヤング率やイオン交換性能を高めると共に、高温粘性を下げて、熔融性を高める成分である。しかし、 MgO の含有量が多過ぎると、成形時にガラスが失透し易くなる。よって、 MgO の含有量は、好ましくは0～10%、0～7%、0～4%、0～2%、0～1%、特に0～0.1%である。

[0049] CaO は、高温粘性を下げて、熔融性を高める成分である。またアルカリ土類金属酸化物の中では、導入原料が比較的安価であるため、バッチコストを低廉化する成分である。しかし、 CaO の含有量が多過ぎると、成形時にガラスが失透し易くなる。よって、 CaO の含有量は、好ましくは0～5%、0～3%、0～1%、特に0～0.5%である。

[0050] SrO は、分相を抑制する成分であり、また結晶子サイズの粗大化を抑制する成分であるが、その含有量が多過ぎると、熱処理により結晶を析出させることが困難になる。よって、 SrO の含有量は、好ましくは0～5%、0～3%、0～2%、特に0～1%である。

[0051] BaO は、結晶子サイズの粗大化を抑制する成分であるが、その含有量が多過ぎると、熱処理により結晶を析出させることが困難になる。よって、 BaO の含有量は、好ましくは0～5%、0～3%、0～2%、特に0～1%である。

[0052] ZnO は、高温粘性を下げて、熔融性を顕著に高める成分であると共に、結晶子サイズの粗大化を抑制する成分である。しかし、 ZnO の含有量が多過ぎると、成形時にガラスが失透し易くなる。よって、 ZnO の含有量は、好ましくは0～5%、0～3%、0～2%、特に0～1%である。

[0053] TiO_2 は、結晶核を生成させるための成分であり、また耐候性を改善する成分である。しかし、 TiO_2 を多量に導入すると、ガラスが着色して、透過率が低下し易くなる。よって、 TiO_2 の含有量は、好ましくは0～5%、0

～3%、特に0～1%未満である。

[0054] SnO_2 は、イオン交換性能を高める成分であるが、その含有量が多過ぎると、耐失透性が低下し易くなる。よって、 SnO_2 の含有量は、好ましくは0～3%、0.01～3%、0.05～3%、0.1～3%、特に0.2～3%である。

[0055] 高温粘性に応じて、効果的な清澄剤を添加することができる。清澄剤として、 Cl 、 SO_3 、 CeO_2 、 Sb_2O_3 の群（好ましくは Cl 、 SO_3 の群）から選択された一種又は二種以上を0.001～1%添加してもよい。

[0056] Fe_2O_3 の好適な含有量は1000ppm未満（0.1%未満）、800ppm未満、600ppm未満、400ppm未満、特に300ppm未満である。更に、 Fe_2O_3 の含有量を上記範囲に規制した上で、モル比 $\text{SnO}_2 / (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2)$ を0.8以上、0.9以上、特に0.95以上に規制することが好ましい。このようにすれば、波長400～770nmにおける全光線透過率が向上し易くなる。

[0057] Y_2O_3 は、ガラスの強度を高める成分である。しかし、 Y_2O_3 は、原料自体のコストが高く、また多量に添加すると、耐失透性が低下し易くなる。よって、 Y_2O_3 の含有量は、好ましくは0～15%、0～12%、0～10%、特に0.1～1%である。

[0058] Gd_2O_3 、 Nb_2O_5 、 La_2O_3 、 Ta_2O_5 、 HfO_2 は、ガラスの強度を高める成分である。しかし、 Gd_2O_3 、 Nb_2O_5 、 La_2O_3 、 Ta_2O_5 、 HfO_2 は、原料自体のコストが高く、また多量に添加すると、耐失透性が低下し易くなる。 Gd_2O_3 、 Nb_2O_5 、 La_2O_3 、 Ta_2O_5 、 HfO_2 の含量及び個別の含有量は、好ましくは0～15%、0～10%、0～5%、特に0～3%である。

[0059] 本発明の強化結晶化ガラスは、環境的配慮から、組成として、実質的に As_2O_3 、 PbO 、 F 等を含有しないことが好ましい。また、環境的配慮から、実質的に Bi_2O_3 を含有しないことも好ましい。「実質的に～を含有しない」とは、ガラス成分として積極的に明示の成分を添加しないものの、不純

物レベルの添加を許容する趣旨であり、具体的には、明示の成分の含有量が 0.05%未満の場合を指す。

[0060] 本発明の結晶性ガラス、結晶化ガラス、および強化結晶化ガラスにおいて、各成分の好適な含有範囲を適宜組み合わせて、好適な組成範囲とすることが可能であるが、その中でも、下記組成範囲(1)～(3)は、強度、透過率及び耐衝撃性を高いレベルで両立し得るため、好適である。

(1) モル%で、 SiO_2 50～80%、 Al_2O_3 0～12%、 P_2O_5 0～15%、 Li_2O 1.5～30%、 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 0～3.8%未満、 Na_2O 0～3.8%未満、 K_2O 0～3.8%未満、 ZrO_2 1.5～10%を含有。

(2) モル%で、 SiO_2 50～80%、 Al_2O_3 0～12%、 P_2O_5 0～15%、 Li_2O 1.5～30%、 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 0～3.5%、 Na_2O 0～2%、 K_2O 0～1.2%、 ZrO_2 1.5～10%を含有。

(3) モル%で、 SiO_2 50～80%、 Al_2O_3 0～12%、 P_2O_5 0～15%、 Li_2O 1.5～30%、 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 0～3.8%未満、 Na_2O 0～3.8%未満、 K_2O 0～3.8%未満、 ZrO_2 1.5～10%を含有し、モル比 $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}) / (\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ が1.20以下である。

[0061] 本発明の結晶化ガラス、および強化結晶化ガラスは、以下の特性を有することが好ましい。

[0062] 本発明の結晶化ガラス、および強化結晶化ガラスにおいて、透過率を高めるために、リチウムダイシリケート、リチウムメタシリケート、 β 石英、 β スポジュメン、リン酸三リチウム、ペタライトの何れかが析出していることが好ましく、特にリチウムダイシリケート、リチウムメタシリケート及びリン酸三リチウムの何れかが析出していることが好ましい。また、主結晶（最も析出量が多い結晶）として、リチウムダイシリケート又はリチウムメタシリケートが析出していることが好ましい。

[0063] X線回折スペクトルの最大ピークにおける半値幅FWHMは、好ましくは

0.120°以上、0.121°以上、0.122°以上、0.123°以上、0.125°以上、0.130°以上、0.135°以上、0.140°以上、特に0.150°以上が好ましい。X線回折スペクトルの最大ピークにおける半値幅FWHMが小さ過ぎると、透過率が低下し易くなる。

[0064] イオン交換処理前の結晶化ガラスの破壊靱性 K_{IC} は、好ましくは0.7 MPa $\cdot$ m^{0.5}以上、0.8 MPa $\cdot$ m^{0.5}以上、1.0 MPa $\cdot$ m^{0.5}以上、1.2 MPa $\cdot$ m^{0.5}以上、特に1.5～3.5 MPa $\cdot$ m^{0.5}である。破壊靱性 K_{IC} が小さ過ぎると、強度が低くなり易い。ここで、「破壊靱性 K_{IC} 」は、JIS R1607「ファインセラミックスの破壊靱性試験方法」に基づき、予き裂導入破壊試験法（SEPB法：Single-Edge-Pre-cracked-Beam method）を用いて測定したものである。SEPB法は、予き裂導入試験片の3点曲げ破壊試験によって試験片が破壊するまでの最大荷重を測定し、最大荷重、予き裂長さ、試験片寸法及び曲げ支点間距離から平面歪み破壊靱性 K_{IC} を求める方法である。なお、各ガラスの破壊靱性 K_{IC} の測定値は測定5回の平均値とする。

[0065] イオン交換処理前の結晶化ガラスのヤング率は、好ましくは70 GPa以上、72 GPa以上、73 GPa以上、74 GPa以上、75 GPa以上、76 GPa以上、77 GPa以上、78 GPa以上、79 GPa以上、80 GPa以上、83 GPa以上、85 GPa以上、87 GPa以上、90 GPa以上、特に100～150 GPaである。ヤング率が低いと、板厚が薄い場合に、結晶化ガラスが撓み易くなる。なお、「ヤング率」は、周知の共振法で測定可能である。

[0066] イオン交換処理前の結晶化ガラスのビッカース硬度は、好ましくは500以上、550以上、580以上、特に600～2500である。ビッカース硬度が低過ぎると、傷が付き易くなる。なお、「ビッカース硬度」は、ビッカース硬度計にて100 gfの荷重でビッカース圧子を押し込むことで測定した値である。

[0067] 結晶化ガラスの波長550 nmにおける厚み方向の透過率は、好ましくは

75%以上、76%以上、77%以上、78%以上、79%以上、81%以上、83%以上、85%以上、88%以上、特に89%以上である。なお、本発明において所定波長における「透過率」は、分光光度計（日本分光株式会社製V-670）を用いて、厚み方向の当該波長における透過率を測定したものである。

[0068] 本発明の強化結晶化ガラスは、以下の特性を有することが好ましい。

[0069] 本発明の強化結晶化ガラスの波長360～780nmの平均反射率は、9.5%以下である。強化結晶化ガラスの波長360～780nmの平均反射率は、より好ましくは、9.4%以下、9.3%以下、9.2%以下、9.1%以下、9.0%以下、8.9%以下、8.8%以下、8.7%以下、8.6%以下、8.5%以下、8.4%以下、8.3%以下、8.2%以下、8.1%以下である。当該波長域の平均反射率、すなわち可視光線の波長域の反射率が高過ぎると、例えば、強化結晶化ガラスをディスプレイデバイスのカバーガラスとして用いた場合に、外光を反射し易く、ディスプレイの視認性が低下し易くなる。当該波長域の平均反射率の下限值は特に定められないが、生産性等の観点から、好ましくは3%以上、より好ましくは3.5%以上である。なお、波長360～780nmの平均反射率は、分光光度計を用いて測定および計算により求めることができる。また、平均反射率はJIS R 3106に基づいて測定および算出することもできる。

[0070] 強化結晶化ガラスの波長550nmにおける厚み方向の透過率は、好ましくは75%以上、76%以上、77%以上、78%以上、79%以上、81%以上、83%以上、85%以上、88%以上、特に89%以上である。波長550nmにおける厚み方向の透過率の上限は特に定められないが、生産性等の観点から、好ましくは99.5%以下、より好ましくは99.0%以下である。

[0071] 本発明の強化結晶化ガラスは、ガラスの表面側から内部側に向かってNaイオン濃度が減少している部分、換言すればガラスの内部側から表面側に向かってNaイオン濃度が増加している部分を有していることが好ましい。こ

れにより、ガラス表面からの亀裂貫入に対する抵抗力が大きくなり、耐衝撃性が高くなり易い。なお、 NaNO_3 溶融塩を用いて、ガラス中へ Na イオンを導入するイオン交換処理を行うと、ガラス表面における Na イオン濃度が相対的に高くなり、ガラスの表面側から内部側に向かって Na イオン濃度が減少している部分を形成することが可能になる。なお、 NaNO_3 溶融塩中の Na イオンとガラス中の Li イオンとがイオン交換された場合、上記 Na イオン濃度とは対照的に、強化結晶化ガラスは、ガラスの表面側から内部側に向かって Li イオン濃度が増加している部分、すなわちガラスの内部側から表面側に向かって Li イオン濃度が減少している部分を有することになる。

「 Na イオン濃度」は、例えば試料断面をSEM-EDXで測定するなどの方法で確認することができる。このようにすれば、高い透過率と高い耐衝撃性を有する強化結晶化ガラスを得ることができる。

[0072] 図1は、本発明の強化結晶化ガラス1の断面構造の模式図である。強化結晶化ガラス1は、表面にイオン交換による圧縮応力層11を、圧縮応力層11より厚さ方向中央に引張応力層12を有する。

[0073] 圧縮応力層11の最大圧縮応力値(CS)は、好ましくは200MPa以上、250MPa以上、300MPa以上、400MPa以上、500MPa以上、520MPa以上、530MPa以上、特に550MPa以上である。圧縮応力値が低いと、亀裂貫入に対する抵抗力が小さくなり、耐衝撃性が低くなり易い。しかし、圧縮応力値が高過ぎると、中央における引張応力値が過剰になり、破損時の破片が多くなり危険である。よって、圧縮応力値は、好ましくは1500MPa以下、1400MPa以下、1300MPa以下、1200MPa以下である。

[0074] 圧縮応力層11の応力深さ(DOC)は、好ましくは50 μm 以上、60 μm 以上、70 μm 以上、80 μm 以上、85 μm 以上、90 μm 以上、95 μm 以上、100 μm 以上である。圧縮応力層の応力深さは、好ましくは板厚の13%以上、14%以上、15%以上、16%以上、17%以上、17.5%以上、18%以上、18.5%以上、特に19%以上である。応力

深さが小さいと、亀裂貫入に対する抵抗力が小さくなり、耐衝撃性が低くなり易い。

[0075] 内部の引張応力層 12 の最大引っ張り応力値は、好ましくは 180 MPa 以下、150 MPa 以下、120 MPa 以下、特に 110 MPa 以下である。内部の引っ張り応力値が高過ぎると、ハードスクラッチにより、強化結晶化ガラスが自己破壊し易くなる。一方、内部の引っ張り応力値が低過ぎると、強化結晶化ガラスの強度を確保し難くなる。内部の引っ張り応力値は、好ましくは 35 MPa 以上、45 MPa 以上、55 MPa 以上、特に 70 MPa 以上である。なお、内部の引っ張り応力値は、例えば、折原製作所の散乱光弾性応力計 SLP-2000 により測定することができる。

[0076] P180 加傷強度は、耐衝撃性の指標となるものであり、好ましくは 250 MPa 以上、270 MPa 以上、290 MPa 以上、特に 300 MPa 以上である。なお、P180 加傷強度の上限は特に制限されないが、現実的には 800 MPa 以下である。なお、P180 加傷強度は、後述の方法により測定可能である。

[0077] 本発明の強化結晶化ガラスは、板形状であることが好ましく、且つ板厚は、好ましくは 2.0 mm 以下、1.5 mm 以下、1.3 mm 以下、1.1 mm 以下、1.0 mm 以下、特に 0.9 mm 以下である。板厚が小さい程、強化結晶化ガラスを軽量化することができる。一方、板厚が薄過ぎると、所望の強度を得難くなる。よって、板厚は、好ましくは 0.3 mm 以上、0.4 mm 以上、0.5 mm 以上、0.6 mm 以上、特に 0.7 mm 以上である。

[0078] さらに、図 1 に示すように、本発明の強化結晶化ガラス 1 は、表面に低結晶層 21 を備え、低結晶層 21 よりガラスの厚さ方向内部側（中央側）に中央層 22 を備える。中央層 22 では、非晶質と結晶質が混在している。

[0079] 低結晶層 21 は、中央層 22 より結晶化度の低い表面層である。本発明の強化結晶化ガラス 1 は低結晶層 21 を備えることにより、反射率の低減、耐傷性の向上、耐クラック性の向上、イオン交換性の向上の効果が得られる。これらの効果を適切に得るため、低結晶層 21 の深さは 0.02 μ m 以上で

あることが好ましい。低結晶層 21 の深さは、より好ましくは $0.05\ \mu\text{m}$ 以上、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以上、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上、 $0.8\ \mu\text{m}$ 以上、 $1.0\ \mu\text{m}$ 以上、 $1.5\ \mu\text{m}$ 以上、 $2.0\ \mu\text{m}$ 以上、である。ただし十分な強度を得るため、低結晶層 21 の深さは $150\ \mu\text{m}$ 以下、 $120\ \mu\text{m}$ 以下、 $100\ \mu\text{m}$ 以下、 $90\ \mu\text{m}$ 以下、 $80\ \mu\text{m}$ 以下、 $70\ \mu\text{m}$ 以下、 $60\ \mu\text{m}$ 以下、 $50\ \mu\text{m}$ 以下、 $45\ \mu\text{m}$ 以下、 $40\ \mu\text{m}$ 以下、 $35\ \mu\text{m}$ 以下、 $30\ \mu\text{m}$ 以下、であることが好ましい。なお、この低結晶層 21 の深さは、強化結晶化ガラス断面の透過電子顕微鏡 (TEM) による TEM 像や電子回折図形などから確認できる。

[0080] 低結晶層 21 は、事後的に成膜することにより形成されるのではなく、中央層 22 の非晶質部と同質のガラスの表面を改質することにより形成されることが好ましい。その結果として、低結晶層 21 の構成成分は、中央層 22 と同一の構成成分を有することが好ましい。より好ましくは、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Li_2O 、 Na_2O 、 P_2O_5 、 ZrO_2 、を含む。なお、表面層の構成成分はエネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) などから測定できる。より特定のには、低結晶層 21 に含まれる非晶質部のガラス組成と、中央層 22 に含まれる非晶質部のガラス組成とは、実質的に同一のガラス組成であることが好ましい。また、低結晶層 21 に含まれる結晶と、中央層 22 に含まれる結晶とは、実質的に同種の結晶であることが好ましい。このような構成によれば、低結晶層 21 を改質処理により中央層 22 と一体的に形成することができるため、光学膜層を事後的に成膜形成する場合に比べ、層間剥離のリスクを低減することができる。

[0081] 本発明の強化結晶化ガラス 1 の低結晶層 21 は、非晶質と結晶質が混在している層であり得る。低結晶層 21 の結晶化度は、 60% 以下であることが好ましい。より好ましくは、 58% 以下、 55% 以下、 53% 以下、 50% 以下、 48% 以下、 45% 以下、 43% 以下、 40% 以下、 35% 以下、 30% 以下、 25% 以下、 20% 以下、 15% 以下、 10% 以下である。低結晶層 21 の結晶化度が低いほど、反射率低下等の効果を得やすい。また、本

発明の強化結晶化ガラス 1 の低結晶層 2 1 の結晶化度は、1 %以上、2 %以上、5 %以上、10 %以上、15 %以上、20 %以上、30 %以上が好ましい。低結晶層 2 1 において多少の結晶の含有を許容することにより生産性を向上できる。なお、低結晶層 2 1 の結晶化度は0 %としても良い。低結晶層 2 1 の結晶化度はX線回折装置を用いたインプレーン測定などから測定できる。

[0082] 本発明の強化結晶化ガラス 1 の中央層 2 2 における結晶化度は、3 %以上、5 %以上、10 %以上、13 %以上、15 %以上、20 %以上、25 %以上、30 %以上、35 %以上、40 %以上、45 %以上、50 %以上であることが好ましい。また本発明の強化結晶化ガラスの中央層 2 2 の結晶化度と低結晶層 2 1 の結晶化度との差は、1 %以上、2 %以上、3 %以上、5 %以上、10 %以上、15 %以上、20 %以上、30 %以上、40 %以上、50 %以上であることが好ましい。中央層 2 2 の結晶化度と低結晶層 2 1 の結晶化度との差が大きいほど、反射率低下等の効果を得やすい。

[0083] なお、低結晶層 2 1 および中央層 2 2 の技術概念と、圧縮応力層 1 1 および引張応力層 1 2 の技術概念は、互いに独立したものであり、強化結晶化ガラス 1 の深さ方向の各領域ではこれらの概念が並立し得る。例えば、図 1 の斜線ハッチングで示された領域は、低結晶層 2 1 であるとともに圧縮応力層 1 1 の一部でもある。また、図 1 のドットハッチングで示された領域は、中央層 2 2 であるとともに圧縮応力層 1 1 の一部でもある。また、図 1 の非ハッチング領域は、中央層 2 2 であるとともに引張応力層 1 2 でもある。また、図 1 は、圧縮応力層 1 1 の深さが低結晶層 2 1 の深さより大きい場合を例示しているが、本発明の強化結晶化ガラスは、圧縮応力層 1 1 の深さが低結晶層 2 1 の深さより小さい構成としても良い。圧縮応力層 1 1 の深さは、イオン交換処理時間等を調整することにより変更し得る。

[0084] <強化結晶化ガラスの製造方法>

本発明の強化結晶化ガラスの製造方法について説明する。本発明の強化結晶化ガラスの製造方法は、結晶化ガラスを準備する工程と、結晶化ガラスを

イオン交換処理により化学強化する工程とを備える。

[0085] 結晶化ガラスを準備する方法は、上記特性を有する結晶化ガラスを入手可能であれば、任意の手法を用いて良い。なお、結晶化ガラスをガラス原料から製造する場合には、下記の手順で準備することができる。

[0086] 上述例示した組成範囲内のガラス組成になるように調合したガラス原料を連続溶融炉に投入して、1200～1700℃で加熱溶融し、清澄した後、溶融ガラスを成形装置に供給した上で板形状に成形し、冷却することで結晶性ガラスを得る。板形状に成形した後に、所定寸法に切断加工する方法は、周知の方法を採用することができる。

[0087] 溶融ガラスを板形状に成形する方法としては、例えば、オーバーフローダウンドロー法、フロート法、スロットダウンドロー法、リドロー法、ロールアウト法、プレス法等の任意の成形方法を採用することができる。

[0088] <結晶化処理>

次に、結晶性ガラスを熱処理することにより結晶化ガラス板を得る。熱処理工程は、ガラスマトリクス中に分相を生じさせる分相形成工程と、結晶核を生成する結晶核生成工程と、生成した結晶核を成長させる結晶成長工程と、を有することが好ましい。分相形成工程の熱処理温度は400～600℃、特に480～580℃が好ましく、熱処理時間は10分間～24時間、特に30分～12時間が好ましい。結晶核生成工程の熱処理温度は500～700℃、特に520～650℃が好ましく、熱処理時間は10分間～24時間、特に30分～12時間が好ましい。温度を適切に調整することによって、上記の分相形成工程と結晶核生成工程を同時に行ってもよい。また結晶成長工程の熱処理温度は690～920℃、特に700～830℃が好ましく、熱処理時間は10分間～5時間、特に30分間～3時間が好ましい。また昇温速度は1℃/分～30℃/分、特に1℃/分～10℃/分が好ましい。熱処理温度、熱処理時間及び昇温速度が上記範囲外になると、結晶子サイズが粗大化したり、結晶化度が低下したりする。

[0089] <イオン交換処理>

上記のようにして準備された結晶化ガラス板をイオン交換処理して、表面にイオン交換による圧縮応力層を有する強化結晶化ガラスを得る。イオン交換処理を行うと、表面に圧縮応力層が形成されるため、強度を高めることができる。

[0090] 本発明ではイオン交換用混合物を用いてイオン交換処理を行う。イオン交換用混合物は、結晶化ガラスと接触することにより結晶化ガラス中の成分とイオン交換を行う処理剤である。イオン交換用混合物は、溶融塩と、添加物とを含む。

[0091] 溶融塩は、結晶化ガラス中の成分とイオン交換可能な成分を含む塩であり、典型的にはアルカリ硝酸塩である。アルカリ硝酸塩としては、少なくとも NaNO_3 を含むことが好ましい。アルカリ硝酸塩としては、他にも KNO_3 、 LiNO_3 等が挙げられ、これらを NaNO_3 と混合して用いることができる。溶融塩は組成として質量%で、 NaNO_3 50～100%、 $\text{KNO}_3 + \text{LiNO}_3$ 0～50% 含むことが好ましい。なお、本実施形態では、 NaNO_3 (100%) を用いた場合を例示する。

[0092] 添加物は、珪酸または珪酸塩で、典型的にはアルカリ金属珪酸塩である。珪酸または珪酸塩、特にアルカリ金属珪酸塩を用いると、イオン交換前後で、強化結晶化ガラスの反射率を抑制することが可能になる。本実施形態では添加物は、ナトリウム珪酸塩であることが好ましい。具体的には、アルカリ金属珪酸塩は、 Na_2SiO_3 、 Na_4SiO_4 、 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、および $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ から選ばれた少なくとも1種類以上を含むことが好ましい。ナトリウム珪酸塩は無水物であることが好ましいが、水和物でも良い。

[0093] 添加物としての珪酸または珪酸塩は、結晶物であることが好ましい。さらに、珪酸または珪酸塩は、珪酸または珪酸塩結晶物を粉末状としたものであることが好ましい。珪酸または珪酸塩結晶物は溶融塩への添加時点で粉末状とすることが好ましいが、溶融塩への添加後に溶融塩中で粉砕することで粉末状としても良い。また、当該粉末の平均粒径 D_{50} は、10～1000 μm であることが好ましい。当該粉末の平均粒径 D_{50} は、イオン交換用ガラ

スから溶出するアルカリ金属成分とのイオン交換性を向上させるため、より好ましくは $900\mu\text{m}$ 以下、 $800\mu\text{m}$ 以下、 $700\mu\text{m}$ 以下、 $500\mu\text{m}$ 以下、 $450\mu\text{m}$ 以下である。また、当該粉末の平均粒径 $D50$ は、添加前の粉塵防止のため、より好ましくは $20\mu\text{m}$ 以上、 $50\mu\text{m}$ 以上、 $100\mu\text{m}$ 以上、 $150\mu\text{m}$ 以上、 $200\mu\text{m}$ 以上、 $250\mu\text{m}$ 以上である。

[0094] 溶融塩に添加する添加物の量、すなわち珪酸または珪酸塩の量は、溶融塩を 100 質量部とした場合に、珪酸または珪酸塩が $0.1\sim30$ 質量部となるよう計量して添加することが好ましい。珪酸または珪酸塩の添加量は、より好ましくは、 $1\sim30$ 質量部、 $2\sim25$ 質量部、 $3\sim20$ 質量部、 $4\sim15$ 質量部である。添加物の添加量が少な過ぎると反射率の抑制効果や十分なイオン調整効果を得られず、添加量が過剰過ぎると添加剤のコストが増大する懸念がある。

[0095] 添加物はアルカリ金属珪酸塩であることが好ましい。添加物としてのアルカリ金属珪酸塩は、イオン交換処理において結晶化ガラスから溶融塩中に溶出するアルカリ金属成分とイオン交換可能なアルカリ金属成分を含み、溶出イオンとは異なる一価の金属成分を含む金属塩であることが好ましい。特に、結晶化ガラスから溶融塩中に溶出するアルカリ金属成分よりイオン半径の大きなアルカリ金属成分を含むアルカリ金属珪酸塩を使用することが好ましい。このような構成によれば、溶融塩の劣化を抑制することができる。例えば、溶融塩中に溶出するアルカリ金属成分が Li イオンである場合、添加物としてナトリウム珪酸塩を用いれば、溶融塩中に溶出した Li イオンとアルカリ金属珪酸塩に含まれる Na イオンとをイオン交換し、溶融塩中の Li イオンの濃度上昇を抑制できる。

[0096] イオン交換処理における溶融塩の温度および浸漬時間等の条件は任意に定めて良いが、溶融塩の温度は、例えば、 $350^{\circ}\text{C}\sim500^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $360^{\circ}\text{C}\sim480^{\circ}\text{C}$ 、 $370^{\circ}\text{C}\sim450^{\circ}\text{C}$ 、 $380^{\circ}\text{C}\sim440^{\circ}\text{C}$ 、である。また、浸漬時間は、例えば、 $0.1\sim30$ 時間、好ましくは、 $0.2\sim20$ 時間、 $0.3\sim15$ 時間、 $0.5\sim10$ 時間、 $1\sim9$ 時間、 $2\sim9$ 時間、特に

3. 5～8時間、である。

[0097] 上述したイオン交換用混合物に結晶化ガラスの一部または全部を浸漬させてイオン交換処理することにより強化結晶化ガラスを得る。このような処理によって、イオン交換処理前の結晶化ガラスの表面層の一部を非晶質化させることで低結晶層21を作り、屈折率を低下させることで、イオン交換処理後の前記強化結晶化ガラスの波長360～780nmにおける平均反射率を低下させることができる。さらに表面の塑性向上による耐傷性・クラック抵抗の向上、密度低下によるイオン交換性能の向上、の効果も得られる。

[0098] イオン交換処理をする際には、例えば、複数枚の結晶化ガラスを一つのロットとして治具に保持させ、熔融塩に浸漬させる。一つのロットのイオン交換処理が完了した場合、次のロットの結晶化ガラスをイオン交換処理し、予め定めた数のロットのイオン交換が完了するまでイオン交換処理を繰り返し実行する。このロットサイクル間に強化結晶化ガラスの光学特性（反射率および透過率）、および応力特性（表面圧縮応力、圧縮応力深さ）等を測定し、当該特性が所望の範囲外である場合には添加物としてのアルカリ金属珪酸塩を熔融塩に追加して添加することができる。

[0099] なお、添加物を熔融塩に添加した後、熔融塩を攪拌することが好ましい。攪拌は、棒や櫂等を用いて、手動または機械により自動的に動作させることにより行うことができる。また、攪拌後、添加物が熔融塩中で分散した状態で次のロットのイオン交換処理を行っても良いし、添加物が熔融塩を収容した槽の内底部に沈殿するまで待機しても良い。

[0100] 本願発明では、上記のように添加物として珪酸または珪酸塩を含むイオン交換用混合物を用いてイオン交換処理を行うことにより、表面から非晶質化が進行し、中央層よりも結晶化度の低い表面層を形成することで反射率を好適に抑制された強化結晶化ガラスを得ることができる。

実施例

[0101] 以下、実施例に基づいて、本発明を説明する。なお、以下の実施例は、単なる例示である。本発明は、以下の実施例に何ら限定されない。

[0102] 表1において試料No. 1、4、7、10、11は実施例を、試料No. 2、3、5、6、8、9、12、13、14、15は比較例を各々示している。

[0103] [表1]

		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6
厚み(μm)		1000	1000	1000	600	600	600
ガラス組成 mol%	SiO ₂	66.9	66.9	66.9	66.9	66.9	66.9
	Al ₂ O ₃	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
	B ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0
	ZrO ₂	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
	Li ₂ O	25.1	25.1	25.1	25.1	25.1	25.1
	Na ₂ O	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	K ₂ O	0	0	0	0	0	0
	MgO	0	0	0	0	0	0
	P ₂ O ₅	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	SnO ₂	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	SO ₃	0	0	0	0	0	0
結晶化 処理	核形成処理	570℃ 12hrs	570℃ 12hrs	570℃ 12hrs	570℃ 12hrs	570℃ 12hrs	570℃ 12hrs
	結晶成長処理	720℃ 3hrs	720℃ 3hrs	720℃ 3hrs	720℃ 3hrs	720℃ 3hrs	720℃ 3hrs
主結晶		Li ₂ O・ 2SiO ₂	Li ₂ O・ 2SiO ₂	Li ₂ O・ 2SiO ₂	Li ₂ O・ 2SiO ₂	Li ₂ O・ 2SiO ₂	Li ₂ O・2SiO ₂
半値幅 FWHM[°]		0.654	0.654	0.654	未測定	未測定	未測定
中央層の結晶化度		59%	59%	59%	59%	59%	59%
低結晶層の結晶化度		未測定	未測定	未測定	未測定	未測定	未測定
破壊靱性値(MPa・m ^{1/2})		1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25
イオン交換	溶融塩	NaNO ₃ 100%	NaNO ₃ 100%	-	NaNO ₃ 100%	NaNO ₃ 100%	-
	添加物	Na ₂ SiO ₃ 5wt%	-	-	Na ₂ SiO ₃ 5wt%	-	-
	処理温度	430℃	430℃	-	430℃	430℃	-
	処理時間	240min	240min	-	240min	240min	-
表面圧縮応力(MPa)		577	549	-	521	481	-
圧縮応力深さ(μm)		110	112	-	98	98	-
550nm 透過率(%)		未測定	未測定	89.0	91.1	89.6	89.8
反射率(%)		8.0	9.6	9.7	8.0	9.4	9.1

[0104]

[表2]

		No. 7	No. 8	No. 9	No. 10	No. 11	No. 12
厚み(μm)		600	600	600	600	600	600
ガラス組成 mol%	SiO ₂	67.0	67.0	67.0	66.3	66.3	66.3
	Al ₂ O ₃	1.4	1.4	1.4	1.9	1.9	1.9
	B ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0
	ZrO ₂	5.4	5.4	5.4	4.3	4.3	4.3
	Li ₂ O	21.3	21.3	21.3	25.8	25.8	25.8
	Na ₂ O	2.4	2.4	2.4	0.5	0.5	0.5
	K ₂ O	1.4	1.4	1.4	0	0	0
	MgO	0	0	0	0	0	0
	P ₂ O ₅	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	SnO ₂	0	0	0	0	0	0
	SO ₃	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02
結晶化 処理	核形成処理	570℃ 9hrs	570℃ 9hrs	570℃ 9hrs	570℃ 9hrs	570℃ 9hrs	570℃ 9hrs
	結晶成長処理	770℃ 3hrs	770℃ 3hrs	770℃ 3hrs	720℃ 3hrs	720℃ 3hrs	720℃ 3hrs
主結晶		Li ₂ O・2SiO ₂	Li ₂ O・2SiO ₂	Li ₂ O・ 2SiO ₂	Li ₂ O・2SiO ₂	Li ₂ O・2SiO ₂	Li ₂ O・2SiO ₂
半値幅 FWHM[°]		未測定	未測定	未測定	未測定	未測定	未測定
中央層の結晶化度		46%	46%	46%	64%	64%	64%
低結晶層の結晶化度		未測定	未測定	未測定	46%	未測定	63%
破壊靱性値(MPa・m ^{1/2})		未測定	未測定	未測定	1.25	1.25	1.25
イオン交換	溶融塩	NaNO ₃ 100%	NaNO ₃ 100%	—	NaNO ₃ 100%	NaNO ₃ 100%	NaNO ₃ 100%
	添加物	Na ₂ SiO ₃ 5wt%	—	—	Na ₂ SiO ₃ 5wt%	SiO ₂ 5wt%	—
	処理温度	430℃	430℃	—	430℃	430℃	430℃
	処理時間	240min	240min	—	240min	240min	240min
表面圧縮応力(MPa)		264	265	—	185	未測定	—
圧縮応力深さ(μm)		107	98	—	77	未測定	—
550nm 透過率(%)		93.0	90.5	90.6	92.3	91.3	90.9
反射率(%)		6.8	9.5	9.4	8.0	8.6	9.1

[0105]

[表3]

		No. 13	No. 14	No. 15
厚み(μm)		600	600	600
ガラス組成 mol%	SiO_2	66.3	60.5	60.5
	Al_2O_3	1.9	18.8	18.8
	B_2O_3	0	0.1	0.1
	ZrO_2	4.3	0	0
	Li_2O	25.8	7.2	7.2
	Na_2O	0.5	8.1	8.1
	K_2O	0	0.5	0.5
	MgO	0	0.5	0.5
	P_2O_5	1.2	4.3	4.3
	SnO_2	0	0.1	0.1
	SO_3	0.02	0	0
結晶化 処理	核形成処理	570°C 9hrs	-	-
	結晶成長処理	720°C 3hrs	-	-
主結晶		$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	-	-
半値幅FWHM[°]		未測定	-	-
中央層の結晶化度		64%	-	-
母結晶層の結晶化度		64%	-	-
破壊靱性値($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)		1.25	0.76	0.76
イオン交換	溶融塩	-	NaNO_3 100%	NaNO_3 100%
	添加物	-	Na_2SiO_3 5wt%	-
	処理温度	-	380°C	380°C
	処理時間	-	50min	50min
表面圧縮応力(MPa)		-	213	215
圧縮応力深さ(μm)		-	105	111
550nm 透過率(%)		90.9	未測定	未測定
反射率(%)		9.1	8.4	8.2

[0106] まず表1～3中のガラス組成になるように、ガラス原料を調合し、白金ポットを用いて1500°Cで8時間溶融した。続いて、得られた溶融ガラスをカーボン板の上に流し出して、平板形状に成形することでガラス板を得た。得られたガラス板について、板厚が1000 μm (1.0mm) 又は600 μm (0.6mm) になるように表面を光学研磨した。

[0107] 続いて、得られたガラス試料No. 1～13について、電気炉により、表1～3中に示す熱処理条件で熱処理を施すことによりガラスマトリクス中に結晶を析出、成長させた。その後、常温まで冷却して、結晶化ガラス板を得た。非結晶性ガラス板（試料No. 14、15）については、特段の熱処理

を行わなかった。得られたガラス板について、下記の特性を評価した。

- [0108] 主結晶は、X線回折装置（マルバーン・パナリティカル製 Aeris）を用いた粉末X線回折で評価したものである。なお、測定範囲を $2\theta = 10 \sim 60^\circ$ とした。また、得られたX線回折スペクトルから、バックグラウンドを除いた面積と、非晶質部（ハローピーク）を除いた面積の比率から、中央層の結晶化度を算出した。また、バックグラウンドおよび非晶質部（ハローピーク）を除き、最大強度を持つピークにおいてピークフィッティングを行って半値幅FWHMを導出した。
- [0109] 次に、試料No. 1、2、4、5、7、8、10、11、12、14、15について、表1～3に記載の条件でイオン交換処理を行い、表面に圧縮応力層を形成することにより、強化結晶化ガラス（No. 1、2、4、5、7、8、10、11、12）、強化非晶質ガラス（No. 14、15）を得た。なお、試料No. 1、4、7、10、11、14は、添加物として珪酸またはアルカリ金属珪酸塩を含むイオン交換用混合物を用いてイオン交換処理を行った。一方、試料No. 2、5、8、12、15は、添加物を含まない溶融塩を用いてイオン交換処理を行った。なお、表1～3に示す添加物の添加量は、溶融塩を100質量部とした場合に添加したアルカリ金属珪酸塩の量を質量部で示したものである。
- [0110] 表面圧縮応力値と圧縮応力深さは、折原製作所の散乱光弾性応力計SLP-2000により測定したものである。測定に際し、No. 1、2、4、5、7、8、10、11、12の光弾性定数を27.0、屈折率を1.55とし、No. 14、15の光弾性定数を30.5、屈折率を1.51とした。
- [0111] 550nm透過率は、分光光度計（日本分光株式会社製V-670）を用いて、ガラスの厚み方向の波長550nmにおける透過率を測定した値を示す。
- [0112] 反射率は、波長360～780nmの平均反射率を測定および算出した。各波長における反射率は、分光光度計（積分球使用、日本分光社製、V-67

0型)を使用して測定した。図2は、試料No. 1～3の各波長における反射率の測定結果を示したものである。図2において、横軸は波長を示し、縦軸は各波長における反射率を示す。

[0113] 低結晶層の結晶化度は、X線回折装置(Rigaku製 SmartLab)を用いた平行ビーム法によるインプレーン測定により評価した。なお、X線入射角を $\theta = 0.5^\circ$ 、測定範囲を $2\theta = 5 \sim 60^\circ$ とした。得られたX線回折スペクトルから、バックグラウンドを除いた面積と、非晶質部(ハローピーク)を除いた面積の比率から低結晶層の結晶化度を算出した。

[0114] 表1、3から明らかなように、実施例である試料No. 1は、強化結晶化ガラスであることから比較例である試料No. 14、15に比べ破壊靱性値が高く、耐衝撃性に優れる。これに加えて、試料No. 1は、イオン交換処理において添加物としてナトリウムメタシリケートを含むイオン交換用混合物を用いたことにより、比較例である試料No. 2、3に比べ反射率が好適に抑制されている。なお、実施例である試料No. 1は、比較例である試料No. 3のイオン交換処理後の強化結晶化ガラスに相当し、その波長360～780nmにおける平均反射率がイオン交換処理前に比べて低下している。

[0115] 試料No. 10、12の強化結晶化ガラスを収束イオンビーム法によって薄片化したものについて、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて観察した。図3は試料No. 10(実施例)のTEM画像を、図4は試料No. 12(比較例)のTEM像を各々示したものである。比較例である試料No. 12は、ガラス表面1aからガラス内部まで、黒点の結晶で満たされた比較的均質で結晶化度の高い結晶化ガラスにより構成されていた。一方、実施例である試料No. 10はガラス表面1aから2 μ m程度の深さ(図3中の破線部)まで黒点の結晶が少なく、結晶化度の低い低結晶層21がガラス表面に生じていることが分かる。なお、図3に示す試料No. 10の画像によれば、表面から2 μ mより深い中央層22では、黒点の結晶が多く、表面の低結晶層21よりも結晶化度が相対的に高いことが見て取れる。

[0116] 試料N o. 10は、イオン交換処理において添加物としてナトリウムメタシリケートを含むイオン交換用混合物を用いたことにより、このような低結晶層が表面に形成され、表面の屈折率が低下し、反射率が好適に抑制されている。このような低結晶層が形成された原理は定かではないが、同様の試料に対してエネルギー分散型X線分光法(EDX)の測定を行ったところ、Si, Al, P, Zr, Naなどのイオンが検出されたことから、イオン交換処理により、結晶化ガラスの結晶質の一部が非晶質に変化したと推定される。

符号の説明

[0117] 1 強化結晶化ガラス

1 1 圧縮応力層

1 2 引張応力層

2 1 低結晶層

2 2 中央層

請求の範囲

- [請求項1] アルカリ金属成分を含む結晶化ガラスの一部または全部を、イオン交換用混合物に浸漬させてイオン交換処理することにより強化結晶化ガラスを得る、強化結晶化ガラスの製造方法であって、
- 前記イオン交換用混合物は、熔融塩と、添加物として珪酸または珪酸塩と、を含み、
- 前記イオン交換処理前の前記結晶化ガラスの波長360～780nmにおける平均反射率より、前記イオン交換処理後の前記強化結晶化ガラスの波長360～780nmにおける平均反射率を低下させる、ことを特徴とする強化結晶化ガラスの製造方法。
- [請求項2] 前記熔融塩は、 NaNO_3 を含み、
- 前記添加物は、アルカリ金属珪酸塩であり、
- 前記アルカリ金属珪酸塩は、 Na_2SiO_3 、 Na_4SiO_4 、 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、および $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ から選ばれた少なくとも1種類以上を含む、請求項1に記載の強化結晶化ガラスの製造方法。
- [請求項3] 前記熔融塩は、組成として質量%で、 NaNO_3 50～100%、 $\text{KNO}_3 + \text{LiNO}_3$ 0～50%含み、
- 前記イオン交換処理において、波長360～780nmにおける平均反射率を低下させるとともに、前記結晶化ガラスに圧縮応力層を形成する、
- 請求項2に記載の強化結晶化ガラスの製造方法。
- [請求項4] 前記熔融塩を100質量部とした場合に、前記添加物の添加量は0.1～30質量部である、請求項1又は2に記載の強化結晶化ガラスの製造方法。
- [請求項5] 前記結晶化ガラスが、組成として、モル%で、 SiO_2 50～80%、 Al_2O_3 0～12%、 P_2O_5 0～15%、 Li_2O 1.5～30%、 Na_2O 0～15%、 ZrO_2 1.5～10%を含有する、請求項1又は2に記載の強化結晶化ガラスの製造方法。

- [請求項6] リチウムダイシリケート及びリチウムメタシリケートの少なくとも一方が析出している、請求項1又は2に記載の強化結晶化ガラスの製造方法。
- [請求項7] 前記結晶化ガラスの表面の結晶化度を低下させて低結晶層を形成する工程をさらに備え、
前記低結晶層の結晶化度が、当該低結晶層よりガラスの厚さ方向中央に位置する中央層の結晶化度より小さい、請求項1又は2に記載の強化結晶化ガラスの製造方法。
- [請求項8] 前記イオン交換処理において、前記結晶化ガラスに圧縮応力層を形成するとともに前記低結晶層を形成する、請求項7に記載の強化結晶化ガラスの製造方法。
- [請求項9] 表面に圧縮応力層を有する強化結晶化ガラスであって、
波長360～780nmの平均反射率が9.5%以下である、強化結晶化ガラス。
- [請求項10] 波長360～780nmの平均反射率が8.5%以下である、請求項9に記載の強化結晶化ガラス。
- [請求項11] リチウムダイシリケート及びリチウムメタシリケートの少なくとも一方が析出している、請求項9又は10に記載の強化結晶化ガラス。
- [請求項12] 組成として、モル%で、 SiO_2 50～80%、 Al_2O_3 0～12%、 P_2O_5 0～15%、 Li_2O 1.5～30%、 Na_2O 0～15%、 ZrO_2 1.5～10%を含有する、請求項9又は10に記載の強化結晶化ガラス。
- [請求項13] 組成として、モル%で、 SiO_2 50～80%、 Al_2O_3 0～4.8%、 P_2O_5 0.2～15%、 Li_2O 1.5～30%、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 0～3.8%未満、 Na_2O 0～10、 K_2O 0～3.8%未満、 ZrO_2 1.5～10%を含有する、請求項12に記載の強化結晶化ガラス。
- [請求項14] 板厚が1.5mm以下であり、

前記圧縮応力層の圧縮応力値が400MPa以上である、請求項9又は10に記載の強化結晶化ガラス。

[請求項15] 厚さ方向の中央に位置し非晶質と結晶質が混在する中央層と、
厚さ方向の表面側に位置し前記中央層より結晶化度の低い低結晶層と、を備える、請求項9又は10に記載の強化結晶化ガラス。

[請求項16] 前記中央層の結晶化度と前記低結晶層の結晶化度との差が10%以上である、請求項15に記載の強化結晶化ガラス。

[請求項17] 前記低結晶層が、前記中央層の構成成分を含むことを特徴とする、請求項15に記載の強化結晶化ガラス。

[請求項18] 前記低結晶層の深さが0.02μm以上であることを特徴とする、請求項15に記載の強化結晶化ガラス。

[請求項19] 前記低結晶層の深さが、前記圧縮応力層の深さより小さいことを特徴とする、請求項18に記載の強化結晶化ガラス。

[請求項20] 表面に圧縮応力層を有する強化結晶化ガラスであって、
厚さ方向の中央に位置し非晶質と結晶質が混在する中央層と、
厚さ方向の表面側に位置し前記中央層より結晶化度の低い表面層と、を備える、強化結晶化ガラス。

[請求項21] アルカリ金属成分を含む結晶化ガラスの一部または全部を、イオン交換用混合物に浸漬させてイオン交換処理することにより強化結晶化ガラスを得る、強化結晶化ガラスの製造方法であって、

前記結晶化ガラスの表面の結晶化度を低下させて低結晶層を形成する工程をさらに備え、

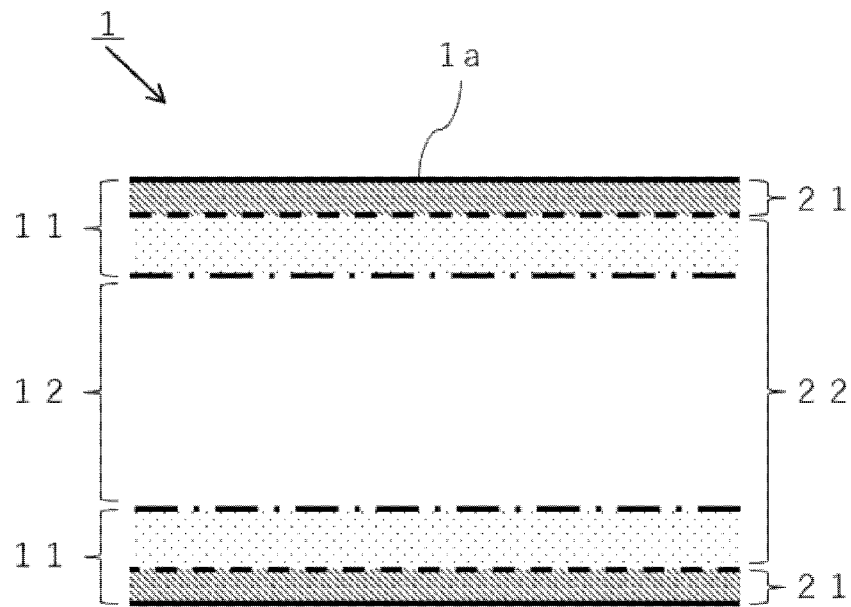
前記低結晶層の結晶化度が、当該低結晶層よりガラスの厚さ方向中央に位置する中央層の結晶化度より小さい、強化結晶化ガラスの製造方法。

[請求項22] アルカリ金属成分を含む結晶化ガラスの一部または全部を、イオン交換用混合物に浸漬させてイオン交換処理することにより強化結晶化ガラスを得る、強化結晶化ガラスの製造方法であって、

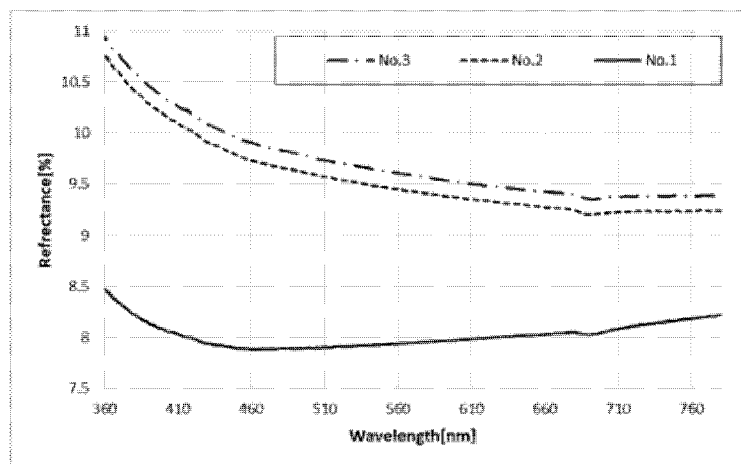
前記イオン交換用混合物は、溶融塩と、添加物としてアルカリ金属珪酸塩と、を含み、

前記イオン交換処理前の前記結晶化ガラスの波長360～780 nmにおける平均反射率より、前記イオン交換処理後の前記強化結晶化ガラスの波長360～780 nmにおける平均反射率を低下させる、ことを特徴とする強化結晶化ガラスの製造方法。

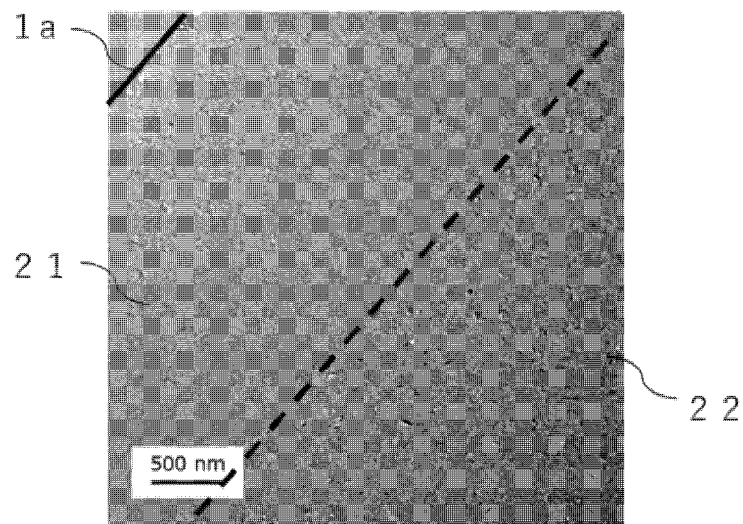
[図1]



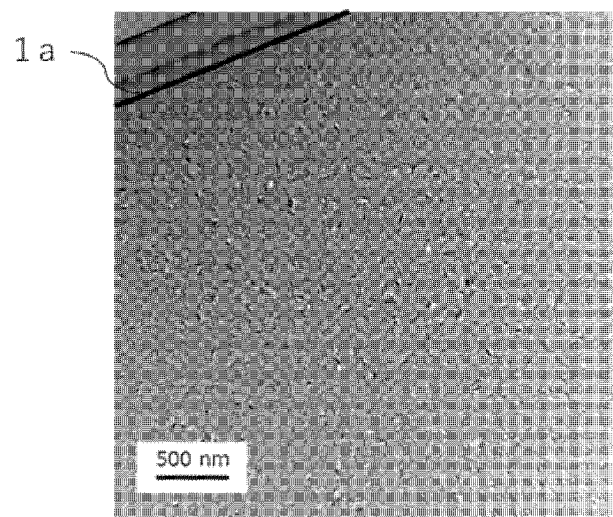
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/021191

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C03C 21/00**(2006.01)i; **C03C 10/04**(2006.01)i

FI: C03C21/00 101; C03C10/04

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; C03C27/00-29/00

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 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII); CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2022-506640 A (CORNING INCORPORATED) 17 January 2022 (2022-01-17) paragraphs [0095]-[0097], [0108]-[0110]	1, 4-21
A		2-3, 22
X	WO 2019/167850 A1 (AGC INC.) 06 September 2019 (2019-09-06) paragraphs [0084], [0086]-[0087], [0091]-[0092], [0097], [0099]	9, 11-14
X	WO 2022/215575 A1 (AGC INC.) 13 October 2022 (2022-10-13) paragraphs [0123]-[0125], [0131]-[0133], [0137]-[0138], [0145]-[0147]	9-10, 12-14
A	JP 2021-104915 A (AGC INC.) 26 July 2021 (2021-07-26) entire text	1-22
A	JP 2021-187729 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO.) 13 December 2021 (2021-12-13) entire text	1-22



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
“D” document cited by the applicant in the international application
“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

“T” 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

01 August 2024

Date of mailing of the international search report

13 August 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

(Invention 1)

Document 1 sets forth a method for chemically strengthening an ion exchange mixture comprising a molten salt, to which a silicic acid has been added, by incorporating crystallized glass therein. In light of the matters disclosed in document 1, claims 1 and 4-8 of the present application lack novelty in light of document 1, and thus do not have a special technical feature. However, claim 2, which depends from claim 1, has the special technical feature wherein the ion exchange mixture in the method for chemically strengthening an ion exchange mixture by incorporating crystallized glass therein comprises NaNO_3 and, as an additive, an alkali metal silicic acid salt. Claim 22 of the present application also has the same technical feature as claim 2. Accordingly, claims 1-8 and 22 are classified as invention 1.

(Invention 2)

Claims 9-19 of the present application are inventions relating to "chemically strengthened glass" having a compression stress layer on the surface and for which the numerical range for the average reflectivity of 360 nm to 780 nm wavelength is specified. Said inventions cannot be said to have the same or corresponding technical feature with claim 1 classified as invention 1.

Furthermore, claims 9-19 are not substantially identical to or similarly closely related to any of the claims classified as invention 1 and cannot be classified as invention 1. Therefore, said claims are classified as invention 2.

(Invention 3)

Claims 20 and 21 of the present application are an invention relating to glass, the surface of which is provided with a layer that has a lower degree of crystallization than the center layer, and an invention relating to a method for manufacturing said glass, respectively, and do not have the same or corresponding technical feature with claim 1. Furthermore, claims 20 and 21 are not substantially identical to or similarly closely related to any of the claims classified as invention 1 or invention 2 and cannot be classified as invention 1. Therefore, said claims are classified as invention 3.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/021191

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2022-506640	A	17 January 2022	US 2020/0180992	A1
				paragraphs [0114]-[0115], [0125]-[0167]	
				US 2023/0167000	A1
				WO 2020/097046	A1
				EP 3877345	A1
				CN 112041279	A
				KR 10-2021-0083307	A
				TW 202023987	A
				TW 202126598	A
				JP 2024-026263	A
WO	2019/167850	A1	06 September 2019	US 2020/0346969	A1
				paragraphs [0168], [0171], [0176]-[0182], [0192]-[0196], tables 1-3	
				US 2022/0064054	A1
				US 2021/0347682	A1
				WO 2020/161949	A1
				CN 111757858	A
				CN 113396132	A
				CN 113788621	A
				CN 114988704	A
				CN 116693202	A
				CN 117209156	A
				JP 2023-076759	A
				JP 2022-016675	A
				JP 2023-112151	A
WO	2022/215575	A1	13 October 2022	US 2023/0406763	A1
				paragraphs [0184]-[0186], [0198]-[0200], [0212], [0231], tables 1-4	
				CN 117015517	A
JP	2021-104915	A	26 July 2021	CN 113045222	A
				CN 116639889	A
JP	2021-187729	A	13 December 2021	CN 113716880	A

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 10/04(2006.01)i

FI: C03C21/00 101; C03C10/04

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; C03C27/00-29/00

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

1971-2024年

日本国実用新案登録公報

1996-2024年

日本国登録実用新案公報

1994-2024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）

JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII); CPlus/REGISTRY (STN)

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	JP 2022-506640 A（コーニング インコーポレイテッド）17.01.2022（2022 - 01 - 17）	1, 4-21
A	段落[0095]-[0097], [0108]-[0110]	2-3, 22
X	WO 2019/167850 A1（AGC株式会社）06.09.2019（2019 - 09 - 06）	9, 11-14
	段落[0084], [0086]-[0087], [0091]-[0092], [0097], [0099]	
X	WO 2022/215575 A1（AGC株式会社）13.10.2022（2022 - 10 - 13）	9-10, 12-14
	段落[0123]-[0125], [0131]-[0133], [0137]-[0138], [0145]-[0147]	
A	JP 2021-104915 A（AGC株式会社）26.07.2021（2021 - 07 - 26）	1-22
	全文	
A	JP 2021-187729 A（日本電気硝子株式会社）13.12.2021（2021 - 12 - 13）	1-22
	全文	

☐ 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、一般的技术水準を示すもの

“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献

“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

01.08.2024

国際調査報告の発送日

13.08.2024

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）

若土 雅之 4T 3774

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

様式 PCT/ISA/210（第2ページ）（2022年7月）

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

（発明1）

文献1には、ケイ酸を添加した溶融塩を含むイオン交換用混合物に結晶化ガラスを入れて化学強化する方法が記載されており、当該文献1の記載内容に照らして、本願の請求項1、4-8は、文献1により新規性が欠如しているため、特別な技術的特徴を有しない。しかしながら、請求項1の従属請求項である請求項2は、イオン交換用混合物に結晶化ガラスを入れて化学強化する方法におけるイオン交換用混合物が、 NaNO_3 と、添加物としてアルカリ金属ケイ酸塩を含むという特別な技術的特徴を有しており、本願の請求項22も、上述した請求項2と同一の技術的特徴を有している。したがって、請求項1-8、22を発明1に区分する。

（発明2）

本願の請求項9-19は、表面に圧縮応力層を有し、かつ波長360nm～780nmの平均反射率の数値範囲が特定された「化学強化ガラス」の発明であるところ、これらの発明は、発明1に区分された請求項1と、同一のまたは対応する技術的特徴を有しているとはいえない。さらに、請求項9-19は、発明1に区分されたいずれの請求項に対しても、実質同一またはそれに準ずる関係がなく、発明1に区分できないから、発明2に区分する。

（発明3）

本願の請求項20と、21は、それぞれ、中央層より結晶化度の低い層を表面に備えるガラスの発明と、当該ガラスの製造方法の発明であって、請求項1と、同一のまたは対応する技術的特徴を有しているものではない。さらに、請求項20、21は、発明1または発明2に区分されたいずれの請求項に対しても、実質同一またはそれに準ずる関係がなく、発明1に区分できないから、発明3に区分する。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の
申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

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/JP2024/021191

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2022-506640	A	17.01.2022	US	2020/0180992	A1	
				paragraphs [0114]-[0115], [0125]-[0167]			
				US	2023/0167000	A1	
				WO	2020/097046	A1	
				EP	3877345	A1	
				CN	112041279	A	
				KR	10-2021-0083307	A	
				TW	202023987	A	
				TW	202126598	A	
				JP	2024-026263	A	

WO	2019/167850	A1	06.09.2019	US	2020/0346969	A1	
				paragraphs [0168], [0171], [0176]-[0182], [0192]-[0196], TABLEs 1-3			
				US	2022/0064054	A1	
				US	2021/0347682	A1	
				WO	2020/161949	A1	
				CN	111757858	A	
				CN	113396132	A	
				CN	113788621	A	
				CN	114988704	A	
				CN	116693202	A	
				CN	117209156	A	
				JP	2023-076759	A	
				JP	2022-016675	A	
				JP	2023-112151	A	

WO	2022/215575	A1	13.10.2022	US	2023/0406763	A1	
				paragraphs [0184]-[0186], [0198]-[0200], [0212], [0231], TABLEs 1-4			
				CN	117015517	A	

JP	2021-104915	A	26.07.2021	CN	113045222	A	
				CN	116639889	A	

JP	2021-187729	A	13.12.2021	CN	113716880	A	
