



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0023304
(43) 공개일자 2020년03월04일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03C 21/00 (2006.01) C03C 3/083 (2006.01)
C03C 3/085 (2006.01) C03C 3/091 (2006.01)
C03C 3/093 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C03C 21/002 (2013.01)
C03C 3/083 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7038155
(22) 출원일자(국제) 2018년06월25일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2019년12월24일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2018/024006
(87) 국제공개번호 WO 2019/004124
국제공개일자 2019년01월03일
- (30) 우선권주장
JP-P-2017-126357 2017년06월28일 일본(JP)
JP-P-2017-207310 2017년10월26일 일본(JP)
- (71) 출원인
에이지씨 가부시키키가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1고
- (72) 발명자
이마키타 겐지
일본 1008405 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1고 아사히 가라스 가부시키키가이샤 내
무라야마 수구루
일본 1008405 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1고 아사히 가라스 가부시키키가이샤 내
- (74) 대리인
장수길, 이석재

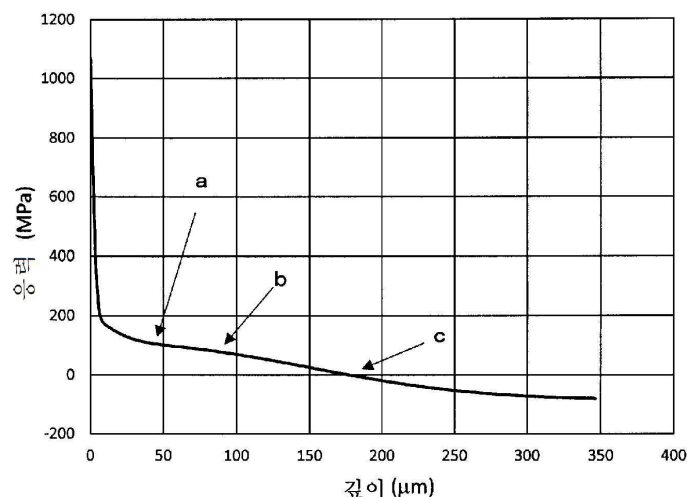
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 화학 강화 유리, 그의 제조 방법 및 화학 강화용 유리

(57) 요약

유리 표면에 압축 응력층을 갖는, 판상의 화학 강화 유리이며, 유리 표면의 압축 응력값(CS_0)이 500MPa 이상, 판 두께(t)가 400 μ m 이상, 압축 응력층 깊이(DOL)가 ($t \times 0.15$) μ m 이상, 유리 표면으로부터의 깊이가 DOL의 1/4인 점에 있어서의 압축 응력값(CS_1) 및 1/2인 점에 있어서의 압축 응력값(CS_2)이 각각 50MPa 이상, $\{m_1 = (CS_1 - CS_2) / (DOL / 4 - DOL / 2)\}$ 로 표시되는 m_1 이 -1.5MPa/ μ m 이상, $\{m_2 = CS_2 / (DOL / 2 - DOL)\}$ 로 표시되는 m_2 가 0MPa/ μ m 이하, 또한 m_2 가 m_1 보다 작은 화학 강화 유리.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C03C 3/085 (2013.01)

C03C 3/091 (2013.01)

C03C 3/093 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

유리 표면에 압축 응력층을 갖는, 판상의 화학 강화 유리이며,

유리 표면의 압축 응력값(CS_0)이 500MPa 이상이고,

판 두께(t)가 400 μ m 이상이고,

압축 응력층 깊이(DOL)가 ($t \times 0.15$) μ m 이상이고,

유리 표면으로부터의 깊이가 상기 DOL의 1/4인 점에 있어서의 압축 응력값(CS_1)이 50MPa 이상이고,

유리 표면으로부터의 깊이가 상기 DOL의 1/2인 점에 있어서의 압축 응력값(CS_2)이 50MPa 이상이고,

이하의 식으로 표시되는 m_1 이 -1.5MPa/ μ m 이상이고, m_2 가 0MPa/ μ m 이하이며, 또한 상기 m_2 가 상기 m_1 보다 작은, 화학 강화 유리.

$$m_1 = (CS_1 - CS_2) / (DOL/4 - DOL/2)$$

$$m_2 = CS_2 / (DOL/2 - DOL)$$

청구항 2

유리 표면에 압축 응력층을 갖는, 판상의 화학 강화 유리이며,

유리 표면의 압축 응력값(CS_0)이 500MPa 이상이고,

압축 응력층 깊이(DOL)가 100 μ m 이상이고,

유리 표면으로부터의 깊이가 상기 DOL의 1/4인 점에 있어서의 압축 응력값(CS_1)이 50MPa 이상이고,

유리 표면으로부터의 깊이가 상기 DOL의 1/2인 점에 있어서의 압축 응력값(CS_2)이 50MPa 이상이고,

이하의 식으로 표시되는 m_1 이 -1.5MPa/ μ m 이상이고, m_2 가 0MPa/ μ m 이하이며, 또한 상기 m_2 가 상기 m_1 보다 작은, 화학 강화 유리.

$$m_1 = (CS_1 - CS_2) / (DOL/4 - DOL/2)$$

$$m_2 = CS_2 / (DOL/2 - DOL)$$

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 압축 응력값이 50MPa 이상인 최대의 깊이가 상기 DOL에 대하여 ($0.55 \times DOL$) μ m 이상인, 화학 강화 유리.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 m_1 및 상기 m_2 의 비(m_1/m_2)가 0.9보다 작은, 화학 강화 유리.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 m_1 이 0.5MPa/ μ m 이하인, 화학 강화 유리.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 내부 인장 응력값이 100MPa보다 작은, 화학 강화 유리.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 유리 표면으로부터의 깊이가 $2.5\mu\text{m}$ 인 점에 있어서의 압축 응력값 (CS_3)에 대하여, 이하의 식으로 표시되는 m_3 이 120MPa/ μm 이상인, 화학 강화 유리.

$$m_3 = (\text{CS}_0 - \text{CS}_3) / 2.5$$

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 화학 강화 유리의 모조성이, 산화물 기준의 질량 백분율 표시로 SiO_2 55 내지 80%,

Al_2O_3 15 내지 28%,

B_2O_3 0 내지 10%,

Li_2O 2 내지 10%,

Na_2O 0.5 내지 10%,

K_2O 0 내지 10%,

($\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$) 0 내지 10%, 및

($\text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2$) 0 내지 5%

를 포함하는, 화학 강화 유리.

청구항 9

Li_2O 를 함유하는 화학 강화용 유리를, Na 이온을 포함하는 금속염에 접촉시켜 이온 교환하고,

이어서, Li 이온을 포함하는 금속염에 접촉시켜 이온 교환하고,

이어서, K 이온을 포함하는 금속염에 접촉시켜 이온 교환하는 공정을 포함하는, 화학 강화 유리의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 화학 강화용 유리가 산화물 기준의 질량 백분율 표시로,

SiO_2 55 내지 80%,

Al_2O_3 15 내지 28%,

B_2O_3 0 내지 10%,

Li_2O 2 내지 10%,

Na_2O 0.5 내지 10%,

K_2O 0 내지 10%,

($\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$) 0 내지 10%, 및

($\text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2$) 0 내지 5%

를 포함하는, 화학 강화 유리의 제조 방법.

청구항 11

산화물 기준의 질량 백분율 표시로

SiO₂ 55 내지 75%,

Al₂O₃ 15 내지 25%,

B₂O₃ 0 내지 10%,

Li₂O 2 내지 10%,

Na₂O 1 내지 10%,

K₂O 0.5 내지 10%,

(MgO+CaO+SrO+BaO) 0 내지 10%, 및

(ZrO₂+TiO₂) 0 내지 5%

를 포함하는, 화학 강화용 유리.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 화학 강화 유리에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 휴대 단말기의 커버 유리 등에 화학 강화 유리가 사용되고 있다.

[0003] 화학 강화 유리는, 알칼리 금속 이온 등의 금속 이온을 포함하는 용융염에 유리를 접촉시켜, 유리 중의 금속 이온과, 용융염 중의 금속 이온의 사이에서 이온 교환을 발생시킴으로써, 유리 표면에 압축 응력층을 형성한 유리이다. 화학 강화 유리의 강도는, 유리 표면으로부터의 깊이를 변수로 하는 압축 응력값으로 표시되는 응력 프로파일에 강하게 의존한다.

[0004] 휴대 단말기 등의 커버 유리는, 외력에 의해 휘었을 때 갈라지는 경우가 있다. 이 경우의 갈라짐의 기점은 유리의 표면에 있고, 유리 표면의 미소 크랙이 넓어짐으로써 파괴에 이른다. 그래서, 유리 표면에 있어서의 압축 응력값을 크게 함으로써, 미소 크랙이 넓어지는 것을 억제하여, 갈라지기 어렵게 할 수 있다고 생각되고 있다.

[0005] 휴대 단말기 등의 커버 유리는, 아스팔트나 모래 위에 낙하하였을 때 돌기물에 의해 갈라지는 경우가 있다. 이 경우의 갈라짐의 기점은, 유리 표면보다 깊은 곳에 있다. 그래서, 압축 응력층 깊이를 크게 하여 유리의 보다 깊은 부분까지 압축 응력층을 형성함으로써, 갈라지기 어렵게 할 수 있다고 생각되고 있다.

[0006] 한편, 유리의 표면에 압축 응력층을 형성하면, 필연적으로, 유리 내부에 인장 응력층이 형성된다. 내부 인장 응력의 값이 크면, 화학 강화 유리가 파괴될 때 심하게 파쇄되어 파편이 비산하기 쉽다. 그 때문에, 내부 인장 응력값을 억제하면서 표면 압축 응력과 압축 응력 깊이를 크게 하는 방법이 검토되고 있다.

[0007] 특허문헌 1에는, 1회 또는 2회의 이온 교환 처리에 의해 압축 응력층 깊이가 90 μ m 이상 있는 화학 강화 유리가 얻어지는 것이 기재되어 있다. 또한, 이온 교환 처리를 2회 행한 경우의 전형적인 응력 프로파일이 도시되어 있다. 그 프로파일은, 유리 표면으로부터 일정한 깊이에 있는 점 X까지의 응력 프로파일을 나타내는 직선과, 점 X에서부터 응력이 제로가 되는 점까지의 응력 프로파일을 나타내는 직선의 2개의 직선 성분으로 구성되어 있다(특허문헌 1, 도 8). 그러한 응력 프로파일을 사용하면, 표면의 압축 응력을 크게 하여, 압축 응력 깊이를 크게 하면서, 또한 내부 인장 응력값을 억제할 수 있다고 여겨지고 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2015/127483호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 그러나, 특허문헌 1에 기재된 유리에서도, 모래나 아스팔트 상에 낙하하였을 때의 강도(이하, 「아스팔트 낙하 강도」라고 하는 경우가 있음)가 부족한 경우가 있었다.

[0010] 본 발명은 아스팔트 낙하 강도가 높으며, 또한 파괴되었을 때 파편이 비산하기 어려운 화학 강화 유리의 제공을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명자들은, 이하의 고찰 및 실험으로부터, 아스팔트 낙하 강도를 높이기 위해서는, 압축 응력 깊이 DOL이 큰 것보다, 50MPa의 압축 응력값이 얻어지는 최대 깊이가 큰 것이 중요하다고 생각하였다.

[0012] 유리판이 아스팔트 상에 낙하하였을 때에는, 아스팔트 표면의 돌기물에 의해 유리판 내부에 미소한 크랙이 생성된다. 생성된 미소 크랙이 전반되어 커지면, 유리판이 파괴된다. 미소 크랙의 전반은, 50MPa 정도의 압축 응력에 의해 억제될 수 있다. 따라서, 50MPa의 압축 응력값이 얻어지는 최대 깊이가 크면, 비교적 큰 돌기물에 의해 유리 내부에 미소 크랙이 생겨도, 파괴가 생기기 어렵다고 생각하였다.

[0013] 표 1은, 산화물 기준의 질량 백분율 표시로, SiO₂를 60.7%, Al₂O₃을 16.8%, Na₂O를 15.6%, K₂O를 1.2%, MgO를 5.3% 및 ZrO₂를 0.4% 함유하는 플로트 유리판을 화학 강화하여, 후술하는 아스팔트 낙하 강도 시험을 행한 결과이다. 이 실험에서는, 50MPa의 압축 응력값이 얻어지는 최대 깊이가 클수록, 높은 위치로부터의 낙하에 견딜 수 있는 경향을 보였다.

표 1

	샘플 1	샘플 2	샘플 3
30MPa 이 되는 깊이 (μm)	39	64	79
50MPa 이 되는 깊이 (μm)	35	58	70
낙하 높이 (cm)	60	95	135

[0014]

[0015] 그래서 본 발명자들은, 아스팔트 낙하 강도를 높이기 위해서는, 압축 응력 깊이 DOL이 큰 것보다, 50MPa의 압축 응력값이 얻어지는 최대 깊이가 큰 것이 중요하다고 생각하였다. 또한, 특허문헌 1에 기재된 바와 같은 2개 이하의 직선 성분으로 이루어지는 응력 프로파일에서는, 내부 인장 응력값 CT를 억제하고, 또한 50MPa의 압축 응력값이 얻어지는 최대 깊이를 크게 하는 것은 어렵다고 생각하여 검토한 결과, 본 발명을 완성하였다.

[0016] 본 발명은 하기 <1> 내지 <12>에 관한 것이다.

[0017] <1> 유리 표면에 압축 응력층을 갖는, 판상의 화학 강화 유리이며,

[0018] 유리 표면의 압축 응력값(CS₀)이 500MPa 이상이고,

[0019] 판 두께(t)가 400μm 이상이고,

[0020] 압축 응력층 깊이(DOL)가 (t×0.15)μm 이상이고,

[0021] 유리 표면으로부터의 깊이가 상기 DOL의 1/4인 점에 있어서의 압축 응력값(CS₁)이 50MPa 이상이고,

[0022] 유리 표면으로부터의 깊이가 상기 DOL의 1/2인 점에 있어서의 압축 응력값(CS₂)이 50MPa 이상이고,

- [0023] 이하의 식으로 표시되는 m_1 이 $-1.5\text{MPa}/\mu\text{m}$ 이상이고, m_2 가 $0\text{MPa}/\mu\text{m}$ 이하이며, 또한 상기 m_2 가 상기 m_1 보다 작은 화학 강화 유리.
- [0024] $m_1=(CS_1-CS_2)/(DOL/4-DOL/2)$
- [0025] $m_2=CS_2/(DOL/2-DOL)$
- [0026] <2> 유리 표면에 압축 응력층을 갖는, 판상의 화학 강화 유리이며,
- [0027] 유리 표면의 압축 응력값(CS_0)이 500MPa 이상이고,
- [0028] 압축 응력층 깊이(DOL)가 $100\mu\text{m}$ 이상이고,
- [0029] 유리 표면으로부터의 깊이가 상기 DOL의 1/4인 점에 있어서의 압축 응력값(CS_1)이 50MPa 이상이고,
- [0030] 유리 표면으로부터의 깊이가 상기 DOL의 1/2인 점에 있어서의 압축 응력값(CS_2)이 50MPa 이상이고,
- [0031] 이하의 식으로 표시되는 m_1 이 $-1.5\text{MPa}/\mu\text{m}$ 이상이고, m_2 가 $0\text{MPa}/\mu\text{m}$ 이하이며, 또한 상기 m_2 가 상기 m_1 보다 작은 화학 강화 유리.
- [0032] $m_1=(CS_1-CS_2)/(DOL/4-DOL/2)$
- [0033] $m_2=CS_2/(DOL/2-DOL)$
- [0034] <3> 압축 응력값이 50MPa 이상인 최대의 깊이가 상기 DOL에 대하여 $(0.55 \times DOL)\mu\text{m}$ 이상인 상기 <1> 또는 <2>에 기재된 화학 강화 유리.
- [0035] <4> 상기 m_1 및 상기 m_2 의 비(m_1/m_2)가 0.9보다 작은 상기 <1> 내지 <3> 중 어느 하나에 기재된 화학 강화 유리.
- [0036] <5> 상기 m_1 이 $0.5\text{MPa}/\mu\text{m}$ 이하인 상기 <1> 내지 <4> 중 어느 하나에 기재된 화학 강화 유리.
- [0037] <6> 내부 인장 응력값이 100MPa 보다 작은 상기 <1> 내지 <5> 중 어느 하나에 기재된 화학 강화 유리.
- [0038] <7> 유리 표면으로부터의 깊이가 $2.5\mu\text{m}$ 인 점에 있어서의 압축 응력값(CS_3)에 대하여, 이하의 식으로 표시되는 m_3 이 $120\text{MPa}/\mu\text{m}$ 이상인 상기 <1> 내지 <6> 중 어느 하나에 기재된 화학 강화 유리.
- [0039] $m_3=(CS_0-CS_3)/2.5$
- [0040] <8> 화학 강화 유리의 조성성, 산화물 기준의 질량 백분율 표시로
- [0041] SiO_2 55 내지 80%,
- [0042] Al_2O_3 15 내지 28%,
- [0043] B_2O_3 0 내지 10%,
- [0044] Li_2O 2 내지 10%,
- [0045] Na_2O 0.5 내지 10%,
- [0046] K_2O 0 내지 10%,
- [0047] $(\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO})$ 0 내지 10%, 및
- [0048] $(\text{ZrO}_2+\text{TiO}_2)$ 0 내지 5%
- [0049] 를 포함하는 상기 <1> 내지 <7> 중 어느 하나에 기재된 화학 강화 유리.
- [0050] <9> Li_2O 를 함유하는 화학 강화용 유리를, Na 이온을 포함하는 금속염에 접촉시켜 이온 교환하고,
- [0051] 이어서, Li 이온을 포함하는 금속염에 접촉시켜 이온 교환하고,

- [0052] 이어서, K 이온을 포함하는 금속염에 접촉시켜 이온 교환하는 공정을 포함하는, 화학 강화 유리의 제조 방법.
- [0053] <10> Li₂O를 함유하는 화학 강화용 유리를, Na 이온을 포함하는 금속염에 접촉시켜 이온 교환하고,
- [0054] 이어서 금속염에 접촉시키지 않고 열처리하고,
- [0055] 이어서 K 이온을 포함하는 금속염에 접촉시켜 이온 교환하는 공정을 포함하는, 화학 강화 유리의 제조 방법.
- [0056] <11> 상기 화학 강화용 유리가 산화물 기준의 질량 백분율 표시로, SiO₂ 55 내지 80%, Al₂O₃ 15 내지 28%, B₂O₃ 0 내지 10%, Li₂O 2 내지 10%, Na₂O 0.5 내지 10%, K₂O 0 내지 10%, (MgO+CaO+SrO+BaO) 0 내지 10%, 및 (ZrO₂+TiO₂) 0 내지 5%를 포함하는 상기 <9> 또는 <10>에 기재된 화학 강화 유리의 제조 방법.
- [0057] <12> 산화물 기준의 질량 백분율 표시로 SiO₂ 55 내지 75%, Al₂O₃ 15 내지 25%, B₂O₃ 0 내지 10%, Li₂O 2 내지 10%, Na₂O 1 내지 10%, K₂O 0.5 내지 10%, (MgO+CaO+SrO+BaO) 0 내지 10% 및 (ZrO₂+TiO₂) 0 내지 5%를 포함하는 화학 강화용 유리.

발명의 효과

- [0058] 본 발명에 따르면, 아스팔트 낙하 강도가 높으며, 또한 파괴되었을 때 파편의 비산이 억제된 화학 강화 유리가 얻어진다.

도면의 간단한 설명

- [0059] 도 1은, 화학 강화 유리 1의 응력 프로파일의 일부를 도시하는 도면이다.
- 도 2는, 화학 강화 유리 3의 응력 프로파일의 일부를 도시하는 도면이다.
- 도 3은, 화학 강화 유리 5의 응력 프로파일의 일부를 도시하는 도면이다.
- 도 4는, 화학 강화 유리 7의 응력 프로파일의 일부를 도시하는 도면이다.
- 도 5는, 화학 강화 유리 12의 응력 프로파일의 일부를 도시하는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0060] 본 명세서에 있어서 수치 범위를 나타내는 「내지」란, 그 전후에 기재된 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 의미로 사용되며, 특별히 정하지 않는 한, 이하 본 명세서에 있어서 「내지」는, 마찬가지로의 의미로 사용된다.
- [0061] 본 명세서에 있어서 「응력 프로파일」은 유리 표면으로부터의 깊이를 변수로 하여 압축 응력값을 나타낸 것을 말한다. 또한, 「압축 응력층 깊이 DOL」은, 압축 응력값 CS가 제로가 되는 깊이이다. 예를 들어, 도 1에 도시하는 응력 프로파일에 있어서, 화살표 C로 표시되는 점의 깊이가 DOL이다.
- [0062] 응력 프로파일은, 예를 들어 유리의 단면을 박편화한 것을 사용하여, 복굴절 이미징 시스템으로 해석함으로써 얻어진다. 복굴절 이미징 시스템으로서, 예를 들어 가부시키가이샤 도쿄 인스트루먼트체 복굴절 이미징 시스템 Abrio-IM이 있다. 또한, 산란광 광 탄성을 이용해도 측정할 수 있다. 이 방법에서는, 유리의 표면으로부터 광을 입사시켜, 그의 산란광의 편광을 해석한다.
- [0063] 「내부 인장 응력 CT」는, 유리의 판 두께 t의 1/2의 깊이에 있어서의 인장 응력값을 말한다.
- [0064] 본 명세서에 있어서, 「화학 강화 유리」는, 화학 강화 처리를 실시한 후의 유리를 가리키고, 「화학 강화용 유리」는, 화학 강화 처리를 실시하기 전의 유리를 가리킨다.
- [0065] 본 명세서에 있어서, 「화학 강화 유리의 조성」이란, 화학 강화용 유리의 유리 조성이며, 극단적인 이온 교환 처리가 이루어진 경우를 제외하고, 화학 강화 유리의 DOL보다 깊은 부분의 유리 조성은 화학 강화 유리의 조성이다.
- [0066] 본 명세서에 있어서, 유리 조성은, 특별히 언급이 없는 한 산화물 기준의 질량 백분율 표시로 나타내며, 질량%를 간단히 「%」라고 표기한다.
- [0067] 또한, 본 명세서에 있어서 「실질적으로 함유하지 않는」이란, 원재료 등에 포함되는 불순물 레벨 이하인, 즉

의도적으로 함유시킨 것이 아닌 것을 말한다. 구체적으로는, 예를 들어 0.1% 미만이다.

[0068] <화학 강화 유리>

[0069] 본 발명의 화학 강화 유리(이하, 「본 강화 유리」라고 하는 경우가 있음)는 판상이며, 통상은 평탄한 판상이지만, 곡면상이어도 된다.

[0070] 본 강화 유리는, 유리 표면에 압축 응력층을 갖고, 판 두께(t)가 $400\mu\text{m}$ 이상 또한 압축 응력층 깊이(DOL)가 $(t \times 0.15)\mu\text{m}$ 이상이거나, 또는 압축 응력층 깊이(DOL)가 $100\mu\text{m}$ 이상이다. 판 두께(t)가 $400\mu\text{m}$ 이상이며, 압축 응력층 깊이(DOL)가 $(t \times 0.15)\mu\text{m}$ 이상 또한 $100\mu\text{m}$ 이상이어도 된다.

[0071] 본 강화 유리의 판 두께(t)는, $400\mu\text{m}$ 이상이 바람직하고, $600\mu\text{m}$ 이상이 보다 바람직하고, $700\mu\text{m}$ 이상이 더욱 바람직하다. 이것은 유리의 강도가 높아지기 때문이다. 강도를 높이기 위해서는, 판 두께(t)는 클수록 좋지만, t가 지나치게 크면 중량이 커지므로, $2000\mu\text{m}$ 이하가 바람직하고, $1000\mu\text{m}$ 이하가 보다 바람직하다.

[0072] 본 강화 유리는, DOL이 크므로, 화학 강화 유리가 낙하하거나 하여 흠집이 생긴 경우에도 갈라지기 어려워 바람직하다. 본 강화 유리의 DOL은, $(t \times 0.15)\mu\text{m}$ 이상이 바람직하며, 보다 바람직하게는 $(t \times 0.18)\mu\text{m}$ 이상, 더욱 바람직하게는 $(t \times 0.19)\mu\text{m}$ 이상, 특히 바람직하게는 $(t \times 0.2)\mu\text{m}$ 이상이다.

[0073] 한편, DOL은 $(t \times 0.3)\mu\text{m}$ 이하가 바람직하고, $(t \times 0.25)\mu\text{m}$ 이하가 보다 바람직하고, $(t \times 0.22)\mu\text{m}$ 이하가 더욱 바람직하다. 이것은 내부 인장 응력(CT)이 억제되기 때문이다.

[0074] 본 강화 유리의 DOL은 $100\mu\text{m}$ 이상이 바람직하고, $120\mu\text{m}$ 이상이 보다 바람직하고, $140\mu\text{m}$ 이상이 더욱 바람직하다.

[0075] 또한, CT는 110MPa 이하이면, 화학 강화 유리가 파괴되었을 때 파편이 비산되기 어려우므로 바람직하다. CT는, 보다 바람직하게는 100MPa 이하, 더욱 바람직하게는 90MPa 이하이다.

[0076] 본 강화 유리는, 유리 표면에 있어서의 압축 응력값 CS_0 이 500MPa 이상이므로, 화학 강화 유리가 충격에 의해 변형된 경우 등에도 갈라지기 어려워 바람직하다. CS_0 은 바람직하게는 600MPa 이상, 더욱 바람직하게는 700MPa 이상, 보다 더 바람직하게는 800MPa 이상이다. 한편, CT를 억제하기 위해 바람직하게는 1500MPa 이하이고, 보다 바람직하게는 1300MPa 이하, 더욱 바람직하게는 1100MPa 이하, 특히 바람직하게는 900MPa 이하이다.

[0077] 본 강화 유리는, 유리 표면으로부터의 깊이가 DOL/4인 점에 있어서의 압축 응력값(CS_1)이 50MPa 이상이므로 모래나 아스팔트 상에 낙하하였을 때 갈라지기 어렵다. 아스팔트 낙하 강도를 크게 하기 위해 CS_1 은, 60MPa 이상이 바람직하고, 70MPa 이상이 보다 바람직하다. CS_1 이 지나치게 크면 CT가 커져 유리가 파괴되었을 때 파편이 비산하기 쉬워진다. 그 때문에 CS_1 은, 120MPa 이하가 바람직하고, 100MPa 이하가 보다 바람직하고, 80MPa 이하가 더욱 바람직하다.

[0078] 본 강화 유리는, 유리 표면으로부터의 깊이가 DOL/2인 점에 있어서의 압축 응력값(CS_2)이 50MPa 이상이므로 모래나 아스팔트 상에 낙하하였을 때 흠집이 생겨도 갈라지기 어렵다. 아스팔트 낙하 강도를 크게 하기 위해 CS_2 는, 60MPa 이상이 바람직하고, 70MPa 이상이 보다 바람직하다. CS_2 는, 지나치게 크면 유리가 파괴되었을 때 파편이 비산할 우려가 커진다. 이것은 CT가 커지기 때문이다. 그 때문에 CS_2 는, 120MPa 이하가 바람직하고, 100MPa 이하가 보다 바람직하고, 80MPa 이하가 더욱 바람직하다.

[0079] 또한 본 강화 유리는, 이하의 식으로 표시되는 m_1 이 $-1.5\text{MPa}/\mu\text{m}$ 이상이므로, CT가 억제되고, 심한 파괴가 생기기 어렵다. m_1 은, $-1.0\text{MPa}/\mu\text{m}$ 이상이 바람직하고, $-0.8\text{MPa}/\mu\text{m}$ 이상이 보다 바람직하다.

[0080] $m_1 = (\text{CS}_1 - \text{CS}_2) / (\text{DOL}/4 - \text{DOL}/2)$

[0081] 한편, m_1 이 지나치게 크면 화학 강화 유리의 단부면에 크랙이 발생하기 쉽다. 화학 강화 유리는 유리 표면에 압축 응력을 형성한 유리이기 때문에, 전체로서는 유리의 외측의 압축 응력값이 유리의 내측의 압축 응력값보다 크다. 따라서 외측의 압축 응력값인 CS_1 은 내측의 압축 응력값인 CS_2 보다 큰 것이 보통이며, m_1 은, 음의 값이 되는 것이 보통이다. 응력 프로파일의 조정에 의해 m_1 을 양의 값으로 하는 것도 가능하지만, 그 경우에는, 유리 판 내부에 국소적으로 외측의 압축 응력값이 내측의 압축 응력값보다 작은 부분이 생김으로써, 그 부분에 변형

이 생기기 쉽다. 그에 의해, 단부면에 크랙이 발생하기 쉬워진다.

- [0082] m_1 은 $0.5\text{MPa}/\mu\text{m}$ 이하가 바람직하고, $0.3\text{MPa}/\mu\text{m}$ 이하가 보다 바람직하고, $0\text{MPa}/\mu\text{m}$ 이하가 더욱 바람직하고, $-0.2\text{MPa}/\mu\text{m}$ 이하가 특히 바람직하다. 이것은 단부면에 크랙이 발생하는 것을 억제할 수 있기 때문이다.
- [0083] 또한, 이하의 식으로 나타내는 m_2 가 $0\text{MPa}/\mu\text{m}$ 이하이며, 또한 m_1 보다 작다. 즉, m_1 과 m_2 의 비(m_1/m_2)는 1 미만이다.
- [0084] $m_2 = \text{CS}_2 / (\text{DOL} / 2 - \text{DOL})$
- [0085] m_1/m_2 는 0.9 이하가 바람직하고, 0.85 이하가 보다 바람직하고, 0.8 이하가 더욱 바람직하고, 0.75 이하가 보다 더 바람직하고, 0.7 이하가 특히 바람직하다. m_1/m_2 가 작음으로써 CT가 억제된다.
- [0086] 한편, m_1/m_2 는, -0.2 이상이 바람직하고, 0 이상이 보다 바람직하고, 0.1 이상이 더욱 바람직하고, 0.25 이상이 특히 바람직하다. 이것은 유리의 단부면에 크랙이 생기기 어려워지기 때문이다.
- [0087] 본 강화 유리는, 깊이 $2.5\mu\text{m}$ 에 있어서의 압축 응력값을 CS_3 이라고 하였을 때, 이하의 식으로 표시되는 m_3 이 $120\text{MPa}/\mu\text{m}$ 이상인 것이 바람직하다. 그에 의해, CS_0 을 크게 해도 CT를 작게 할 수 있다.
- [0088] $m_3 = (\text{CS}_0 - \text{CS}_3) / 2.5$
- [0089] m_3 은, $150\text{MPa}/\mu\text{m}$ 이상이 보다 바람직하고, $180\text{MPa}/\mu\text{m}$ 이상이 더욱 바람직하고, $200\text{MPa}/\mu\text{m}$ 이상이 보다 더 바람직하고, $220\text{MPa}/\mu\text{m}$ 이상이 특히 바람직하다. 한편, m_3 이 지나치게 크면 유리 표면의 미소한 흠집에 의해 강도가 저하되기 쉬워진다. 그 때문에 m_3 은 $500\text{MPa}/\mu\text{m}$ 이하가 바람직하고, $400\text{MPa}/\mu\text{m}$ 이하가 보다 바람직하고, $300\text{MPa}/\mu\text{m}$ 이하가 더욱 바람직하다.
- [0090] 본 강화 유리는, 압축 응력값이 50MPa 이상인 최대의 깊이($\text{D}_{50\text{M}}$)가 $(0.55 \times \text{DOL})\mu\text{m}$ 이상이 바람직하고, $(0.6 \times \text{DOL})\mu\text{m}$ 이상이 보다 바람직하고, $(0.65 \times \text{DOL})\mu\text{m}$ 이상이 더욱 바람직하다. 그에 의해 아스팔트 낙하 강도가 높아진다.
- [0091] <화학 강화용 유리>
- [0092] 본 발명의 화학 강화용 유리(이하, 본 강화용 유리라고 하는 경우가 있음)는, 450°C 의 질산나트륨(NaNO_3) 용융염에 1시간 침지하였을 때의 유리 표면의 압축 응력값(CS)이 200MPa 이상으로 되는 것이 바람직하다. 또한, 그때의 DOL은 $40\mu\text{m}$ 이상이 바람직하다.
- [0093] 450°C 의 질산나트륨 용융염에 1시간 침지하였을 때의 CS는, 보다 바람직하게는 250MPa 이상, 더욱 바람직하게는 300MPa 이상, 특히 바람직하게는 350MPa 이상, 가장 바람직하게는 400MPa 이상이다. 그러한 유리는, 화학 강화에 의해 용이하게 높은 CS가 얻어진다.
- [0094] 또한, 450°C 의 질산나트륨 용융염에 1시간 침지하였을 때의 DOL은, 보다 바람직하게는 $50\mu\text{m}$ 이상, 더욱 바람직하게는 $60\mu\text{m}$ 이상, 특히 바람직하게는 $70\mu\text{m}$ 이상이다. 그러한 화학 강화용 유리이면, 강화 처리 시간을 짧게 할 수 있다.
- [0095] 일반적으로 CS가 지나치게 높으면 DOL이 낮아지고, DOL이 지나치게 깊으면 CS가 작아진다. 양자의 밸런스의 관점에서, 450°C 의 질산나트륨 용융염에 1시간 침지하였을 때의 CS는 700MPa 이하가 바람직하며, 보다 바람직하게는 600MPa 이하, 더욱 바람직하게는 500MPa 이하이다. DOL은 $170\mu\text{m}$ 이하가 바람직하고, $150\mu\text{m}$ 이하가 보다 바람직하고, $130\mu\text{m}$ 이하가 더욱 바람직하다.
- [0096] 본 강화용 유리는, 450°C 의 질산칼륨(KNO_3) 용융염에 1시간 침지하였을 때의 CS가 500MPa 이상이 되는 것이 바람직하다. 또한 그때의 DOL이 $3\mu\text{m}$ 이상이 되는 것이 바람직하다.
- [0097] 450°C 의 질산칼륨 용융염에 1시간 침지하였을 때의 CS는, 보다 바람직하게는 600MPa 이상, 더욱 바람직하게는 700MPa 이상, 보다 더 바람직하게는 800MPa 이상이다. 그러한 화학 강화용 유리는, 용이하게 높은 CS가 얻어지므로, 고강도의 화학 강화 유리가 얻어지기 쉽다.
- [0098] 450°C 의 질산칼륨 용융염에 1시간 침지하였을 때의 DOL은, 보다 바람직하게는 $4\mu\text{m}$ 이상, 더욱 바람직하게는 $5\mu\text{m}$

이상, 보다 더 바람직하게는 $6\mu\text{m}$ 이상이다. 그러한 강화용 유리는, 강화 처리 시간을 짧게 할 수 있다.

- [0099] 일반적으로 CS가 지나치게 높으면 DOL이 얇아지고, DOL이 지나치게 깊으면 CS가 작아진다. 양자의 밸런스의 관점에서, 450°C 의 질산칼륨 용융염에 1시간 침지하였을 때의 CS는 1400MPa 이하가 바람직하다. 보다 바람직하게는 1300MPa 이하, 더욱 바람직하게는 1100MPa 이하, 특히 바람직하게는 900MPa 이하이다. 450°C 의 질산칼륨 용융염에 1시간 침지하였을 때의 DOL은 $20\mu\text{m}$ 이하가 바람직하고, $15\mu\text{m}$ 이하가 보다 바람직하고, $10\mu\text{m}$ 이하가 더욱 바람직하다.
- [0100] 본 강화용 유리는, 450°C 의 질산나트륨(NaNO_3) 용융염에 1시간 침지하였을 때의 DOL이 $40\mu\text{m}$ 이상이며, 또한 450°C 의 질산칼륨(KNO_3) 용융염에 1시간 침지하였을 때의 CS가 500MPa 이상인 것이 보다 바람직하다.
- [0101] 그러한 강화용 유리이면, 나트륨염과 칼륨염을 사용한 화학 강화 처리에 의해, CS가 크고, DOL이 크고, 또한 CT가 억제된 화학 강화 유리를 얻기 쉽기 때문이다.
- [0102] 본 강화용 유리의 유리 전이 온도(T_g)는, 화학 강화 시의 응력 완화를 억제하기 위해 480°C 이상이 바람직하다. T_g 는, 응력 완화를 억제하여 큰 압축 응력이 얻어지기 때문에, 500°C 이상이 보다 바람직하고, 520°C 이상이 더욱 바람직하다.
- [0103] 또한 T_g 는, 화학 강화 시에 이온 확산 속도가 빨라지기 때문에, 700°C 이하가 바람직하다. 깊은 DOL을 얻기 쉽기 때문에, T_g 는 650°C 이하가 보다 바람직하고, 600°C 이하가 더욱 바람직하다.
- [0104] 본 강화용 유리의 영률은, 70GPa 이상이 바람직하다. 영률이 높을수록, 강화 유리가 파괴되었을 때 파편이 비산하기 어려워지는 경향이 있다. 그 때문에 영률은 75GPa 이상이 보다 바람직하고, 80GPa 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 영률이 지나치게 높으면, 화학 강화 시에 이온의 확산이 느려, 깊은 DOL을 얻기가 곤란해지는 경향이 있다. 그래서 영률은 110GPa 이하가 바람직하고, 100GPa 이하가 보다 바람직하고, 90GPa 이하가 더욱 바람직하다.
- [0105] 본 강화용 유리의 비커스 경도는 575 이상이 바람직하다. 화학 강화용 유리의 비커스 경도가 클수록 화학 강화 후의 비커스 경도가 커지기 쉽고, 화학 강화 유리가 낙하하였을 때도 흠집이 생기기 어렵다. 그래서 화학 강화용 유리의 비커스 경도는, 바람직하게는 600 이상, 보다 바람직하게는 625 이상이다.
- [0106] 또한, 화학 강화 후의 비커스 경도는 600 이상이 바람직하고, 625 이상이 보다 바람직하고, 650 이상이 더욱 바람직하다.
- [0107] 비커스 경도는 클수록 흠집이 생기기 어려워지므로 바람직하지만, 통상은 본 강화용 유리의 비커스 경도는 850 이하이다. 비커스 경도가 지나치게 큰 유리에서는 충분한 이온 교환성을 얻기가 어려운 경향이 있다. 그 때문에, 비커스 경도는 800 이하가 바람직하고, 750 이하가 보다 바람직하다.
- [0108] 본 강화용 유리의 파괴 인성값은 $0.7\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 이상이 바람직하다. 파괴 인성값이 클수록, 화학 강화 유리의 파괴 시에 파편의 비산이 억제되는 경향이 있다. 파괴 인성값은, 보다 바람직하게는 $0.75\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 이상, 더욱 바람직하게는 $0.8\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 이상이다.
- [0109] 파괴 인성값은, 통상은 $1\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 이하이다.
- [0110] 본 강화용 유리의 50°C 내지 350°C 에서의 평균 열팽창 계수(α)는, $100 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 이하가 바람직하다. 평균 팽창 계수(α)가 작으면, 유리의 성형 시나 화학 강화 후의 냉각 시에 유리가 휘기 어렵다. 평균 팽창 계수(α)는 $95 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 이하가 보다 바람직하고, $90 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 이하가 더욱 바람직하다.
- [0111] 화학 강화 유리의 휨을 억제하기 위해서는, 평균 열팽창 계수(α)는 작을수록 바람직하지만, 통상은 $60 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 이상이다.
- [0112] 본 강화용 유리에서, 점성이 $10^2\text{dPa} \cdot \text{s}$ 가 되는 온도(T_2)는, 1750°C 이하가 바람직하고, 1700°C 이하가 보다 바람직하고, 1680°C 이하가 더욱 바람직하다. T_2 는 통상은 1400°C 이상이다.
- [0113] 본 강화용 유리에서, 점성이 $10^4\text{dPa} \cdot \text{s}$ 가 되는 온도(T_4)는, 1350°C 이하가 바람직하고, 1300°C 이하가 보다

바람직하고, 1250℃ 이하가 더욱 바람직하다. T_4 는 통상은 1000℃ 이상이다.

- [0114] 화학 강화용 유리의 액상 온도는, $(T_4+50)^\circ\text{C}$ 이하가 바람직하다. 그러한 유리는, 플로트법으로 제조하기 쉽기 때문이다. 액상 온도는 $(T_4+25)^\circ\text{C}$ 이하가 보다 바람직하고, $T_4^\circ\text{C}$ 이하가 더욱 바람직하다.
- [0115] 본 강화용 유리는, 산화물 기준의 질량 백분율 표시로, SiO_2 를 50 내지 80%, Al_2O_3 을 15 내지 25%, B_2O_3 을 0 내지 10%, Li_2O 를 2 내지 10%, Na_2O 를 0 내지 10%, K_2O 를 0 내지 10% 함유하고, MgO , CaO , SrO , BaO 의 함유량의 합계($\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$)가 0 내지 10%, ZrO_2 와 TiO_2 의 함유량의 합계($\text{ZrO}_2+\text{TiO}_2$)가 0 내지 5%인 것이 바람직하다.
- [0116] 산화물 기준의 질량 백분율 표시로, SiO_2 를 55 내지 80%, Al_2O_3 을 15 내지 28%, B_2O_3 을 0 내지 10%, Li_2O 를 2 내지 10%, Na_2O 를 0.5 내지 10% 및 K_2O 를 0 내지 10% 함유하고, MgO , CaO , SrO , BaO 의 함유량의 합계($\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$)가 0 내지 10%이며, 또한 ZrO_2 와 TiO_2 의 함유량의 합계($\text{ZrO}_2+\text{TiO}_2$)가 0 내지 5%인 것이 보다 바람직하다.
- [0117] 산화물 기준의 질량 백분율 표시로 SiO_2 가 55 내지 75%, Al_2O_3 이 15 내지 25%, B_2O_3 이 0 내지 10%, Li_2O 가 2 내지 10%, Na_2O 가 1 내지 10%, K_2O 가 0.5 내지 10%, ($\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$)가 0 내지 10% 및 ($\text{ZrO}_2+\text{TiO}_2$)가 0 내지 5%이면 더욱 바람직하다.
- [0118] 그러한 유리는, 화학 강화 처리에 의해 바람직한 응력 프로파일을 형성하기 쉽다. 이하, 이 바람직한 유리 조성에 대하여 설명한다.
- [0119] SiO_2 는 유리의 골격을 구성하는 성분이다. 또한, 화학적 내구성을 올리는 성분이며, 유리 표면에 흠집이 생겼을 때의 크랙의 발생을 저감시키는 성분이다. SiO_2 의 함유량은 50% 이상이 바람직하고, 55% 이상이 보다 바람직하고, 58% 이상이 더욱 바람직하다.
- [0120] 또한, 유리의 용융성을 높이기 위해 SiO_2 의 함유량은 80% 이하가 바람직하고, 75% 이하가 보다 바람직하고, 70% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0121] Al_2O_3 은 화학 강화 시의 이온 교환성을 향상시켜, 강화 후의 표면 압축 응력을 크게 하기 위해 유효한 성분이며, 유리 전이 온도(T_g)를 높이고, 영률을 높이는 성분이기도 하며, 13% 이상이 바람직하고, 15% 이상이 보다 바람직하다.
- [0122] 또한, Al_2O_3 의 함유량은, 용융성을 높이기 위해 바람직하게는 28% 이하, 보다 바람직하게는 26% 이하, 더욱 바람직하게는 25% 이하이다.
- [0123] B_2O_3 은, 필수적이지는 않지만, 유리 제조 시의 용융성을 향상시키는 등을 위해 첨가할 수 있다. B_2O_3 을 함유시키는 경우의 함유량은, 바람직하게는 0.5% 이상이고, 보다 바람직하게는 1% 이상, 더욱 바람직하게는 2% 이상이다.
- [0124] 또한, B_2O_3 의 함유량은, 바람직하게는 10% 이하, 보다 바람직하게는 5% 이하, 더욱 바람직하게는 3% 이하, 가장 바람직하게는 1% 이하이다. 그에 의해, 용융 시에 맥리가 발생하여 화학 강화용 유리의 품질이 저하되는 것을 방지할 수 있다. 또한, 내산성을 높이기 위해서는 B_2O_3 을 실질적으로 함유하지 않는 것이 바람직하다.
- [0125] Li_2O 는, 이온 교환에 의해 표면 압축 응력을 형성시키는 성분이다. Li_2O 의 함유량은, 압축 응력층 깊이 DOL을 크게 하기 위해, 바람직하게는 2% 이상, 보다 바람직하게는 3% 이상, 더욱 바람직하게는 4% 이상이다.
- [0126] 또한, 유리의 화학적 내구성을 높이기 위해 Li_2O 의 함유량은 10% 이하가 바람직하고, 8% 이하가 보다 바람직하고, 7% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0127] Na_2O 는 칼륨을 함유하는 용융염을 이용한 이온 교환에 의해 표면 압축 응력층을 형성하는 성분이며, 또한 유리의 용융성을 향상시키는 성분이다. Na_2O 의 함유량은 0.5% 이상이 바람직하고, 1% 이상이 보다 바람직하고, 1.5

% 이상이 더욱 바람직하다.

- [0128] 또한, Na_2O 의 함유량은, 바람직하게는 10% 이하이고, 보다 바람직하게는 8% 이하, 더욱 바람직하게는 6% 이하이다.
- [0129] K_2O 는 필수적이지는 않지만, 유리의 용융성을 향상시켜, 실투를 억제하기 위해 함유해도 된다. K_2O 의 함유량은, 바람직하게는 0.5% 이상, 보다 바람직하게는 1% 이상이다.
- [0130] 또한, K_2O 의 함유량은 이온 교환에 의한 압축 응력값을 크게 하기 위해, 바람직하게는 10% 이하, 보다 바람직하게는 9% 이하, 더욱 바람직하게는 8% 이하이다.
- [0131] Li_2O , Na_2O 및 K_2O 등의 알칼리 금속 산화물은, 모두 유리의 용해 온도를 저하시키는 성분이며, 합계 5% 이상 함유하는 것이 바람직하다. Li_2O , Na_2O , K_2O 의 함유량의 합계($\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$)는, 5% 이상이 바람직하고, 7% 이상이 보다 바람직하고, 8% 이상이 더욱 바람직하다.
- [0132] ($\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$)는, 유리의 강도를 유지하기 위해 20% 이하가 바람직하고, 18% 이하가 보다 바람직하다.
- [0133] MgO , CaO , SrO , BaO 등의 알칼리 토류 금속 산화물은, 모두 유리의 용융성을 높이는 성분이지만, 이온 교환 성능을 저하시키는 경향이 있다.
- [0134] MgO , CaO , SrO , BaO 의 함유량의 합계($\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$)는 10% 이하가 바람직하고, 5% 이하가 보다 바람직하다.
- [0135] MgO , CaO , SrO , BaO 중 어느 것을 함유하는 경우에는, 화학 강화 유리의 강도를 높이기 위해 MgO 를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0136] MgO 를 함유하는 경우의 함유량은 0.1% 이상이 바람직하고, 0.5% 이상이 보다 바람직하다.
- [0137] 또한 이온 교환 성능을 높이기 위해 10% 이하가 바람직하고, 5% 이하가 보다 바람직하다.
- [0138] CaO 를 함유시키는 경우의 함유량은, 바람직하게는 0.5% 이상이고, 보다 바람직하게는 1% 이상이다. 이온 교환 성능을 높이기 위해서는 5% 이하가 바람직하고, 1% 이하가 보다 바람직하고, 실질적으로 함유하지 않는 것이 더욱 바람직하다.
- [0139] SrO 를 함유시키는 경우의 함유량은, 바람직하게는 0.5% 이상이고, 보다 바람직하게는 1% 이상이다. 이온 교환 성능을 높이기 위해서는 5% 이하가 바람직하고, 1% 이하가 보다 바람직하고, 실질적으로 함유하지 않는 것이 더욱 바람직하다.
- [0140] BaO 를 함유시키는 경우의 함유량은, 바람직하게는 0.5% 이상이고, 보다 바람직하게는 1% 이상이다. 이온 교환 성능을 높이기 위해서는 5% 이하가 바람직하고, 1% 이하가 보다 바람직하고, 실질적으로 함유하지 않는 것이 더욱 바람직하다.
- [0141] ZnO 는 유리의 용융성을 향상시키는 성분이며, 함유시켜도 된다. ZnO 를 함유시키는 경우의 함유량은, 바람직하게는 0.2% 이상이고, 보다 바람직하게는 0.5% 이상이다. 유리의 내후성을 높이기 위해, ZnO 의 함유량은 5% 이하가 바람직하고, 1% 이하가 보다 바람직하고, 실질적으로 함유하지 않는 것이 더욱 바람직하다.
- [0142] TiO_2 는, 화학 강화 유리의 파괴 시에 파편이 비산하는 것을 억제하는 성분이며, 함유시켜도 된다. TiO_2 를 함유시키는 경우의 함유량은, 바람직하게는 0.1% 이상이다. TiO_2 의 함유량은, 용융 시의 실투를 억제하기 위해 5% 이하가 바람직하고, 1% 이하가 보다 바람직하고, 실질적으로 함유하지 않는 것이 더욱 바람직하다.
- [0143] ZrO_2 는, 이온 교환에 의한 표면 압축 응력을 증대시키는 성분이며, 함유시켜도 된다. ZrO_2 를 함유시키는 경우의 함유량은, 바람직하게는 0.5% 이상이고, 보다 바람직하게는 1% 이상이다. 또한 용융 시의 실투를 억제하기 위해 5% 이하가 바람직하고, 3% 이하가 보다 바람직하다.
- [0144] 또한, TiO_2 와 ZrO_2 의 함유량($\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$)은, 5% 이하가 바람직하고, 3% 이하가 보다 바람직하다.
- [0145] Y_2O_3 , La_2O_3 , Nb_2O_5 는, 화학 강화 유리의 파쇄를 억제하는 성분이며, 함유시켜도 된다. 이들 성분을 함유시키는 경우의 각각의 함유량은, 바람직하게는 0.5% 이상이고, 보다 바람직하게는 1% 이상, 더욱 바람직하게는 1.5%

이상, 특히 바람직하게는 2% 이상, 가장 바람직하게는 2.5% 이상이다.

- [0146] 또한, Y_2O_3 , La_2O_3 , Nb_2O_5 의 함유량은 합계로 9% 이하가 바람직하고, 8% 이하가 보다 바람직하다. 그와 같은 용융 시에 유리가 실투하기 어려워져 화학 강화 유리의 품질이 저하되는 것을 방지할 수 있다. 또한 Y_2O_3 , La_2O_3 , Nb_2O_5 의 함유량은 각각 3% 이하가 바람직하며, 보다 바람직하게는 2% 이하, 더욱 바람직하게는 1% 이하, 특히 바람직하게는 0.7% 이하, 가장 바람직하게는 0.3% 이하이다.
- [0147] Ta_2O_5 , Gd_2O_3 은, 화학 강화 유리의 파쇄를 억제하기 위해 소량 함유해도 되지만, 굴절률이나 반사율이 높아지므로 각각 1% 이하가 바람직하고, 0.5% 이하가 보다 바람직하고, 실질적으로 함유하지 않는 것이 더욱 바람직하다.
- [0148] P_2O_5 는, 이온 교환 성능을 향상시키기 위해 함유해도 된다. P_2O_5 를 함유시키는 경우의 함유량은, 바람직하게는 0.5% 이상이고, 보다 바람직하게는 1% 이상이다. 화학적 내구성을 높이기 위해서는 P_2O_5 의 함유량은 2% 이하가 바람직하고, 실질적으로 함유하지 않는 것이 보다 바람직하다.
- [0149] 유리를 착색하는 경우에는, 원하는 화학 강화 특성의 달성을 저해하지 않는 범위에 있어서 착색 성분을 첨가해도 된다. 착색 성분으로서, 예를 들어 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 을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 조합하여 사용해도 된다.
- [0150] 착색 성분의 함유량은, 합계로 7% 이하가 바람직하다. 그에 의해, 유리의 실투를 억제할 수 있다. 착색 성분의 함유량은, 보다 바람직하게는 5% 이하이고, 더욱 바람직하게는 3% 이하이고, 특히 바람직하게는 1% 이하이다. 유리의 가시광 투과율을 높이고 싶은 경우에는, 이들 성분은 실질적으로 함유하지 않는 것이 바람직하다.
- [0151] 또한, 유리 용융 시의 청징제로서, SO_3 , 염화물, 불화물 등을 적절하게 함유해도 된다. As_2O_3 은 실질적으로 함유하지 않는 것이 바람직하다. Sb_2O_3 을 함유하는 경우에는, 0.3% 이하가 바람직하고, 0.1% 이하가 보다 바람직하고, 실질적으로 함유하지 않는 것이 가장 바람직하다.
- [0152] 또한, 본 강화 유리는, 상기 조성의 본 강화용 유리가 화학 강화된 화학 강화 유리가 바람직하며, 그의 모조성은 화학 강화용 유리의 조성과 마찬가지로이다.
- [0153] 즉, 예를 들어 본 강화 유리는, 산화물 기준의 질량 백분율 표시로, SiO_2 를 55 내지 80%, Al_2O_3 을 15 내지 28%, B_2O_3 을 0 내지 10%, Li_2O 를 2 내지 10%, Na_2O 를 0.5 내지 10% 및 K_2O 를 0 내지 10% 함유하고, MgO , CaO , SrO , BaO 의 함유량의 합계($MgO+CaO+SrO+BaO$)가 0 내지 10%이며, 또한 ZrO_2 와 TiO_2 의 함유량의 합계(ZrO_2+TiO_2)가 0 내지 5%인 것이 바람직하다.
- [0154] <화학 강화 유리의 제조 방법>
- [0155] 화학 강화 유리는, 일반적인 유리 제조 방법에 의해 제조된 화학 강화용 유리를 화학 강화 처리하여 제조된다.
- [0156] 화학 강화 처리는, 유리의 표면에 이온 교환 처리를 실시하여, 압축 응력을 갖는 표면층을 형성시키는 처리이다. 구체적으로는, 화학 강화용 유리의 유리 전이점 이하의 온도에서 이온 교환 처리를 행하여, 유리판 표면 부근에 존재하는 이온 반경이 작은 금속 이온(전형적으로는, Li 이온 또는 Na 이온)을, 이온 반경이 보다 큰 이온(전형적으로는, Li 이온에 대해서는 Na 이온 또는 K 이온이며, Na 이온에 대해서는 K 이온)으로 치환한다.
- [0157] 본 강화 유리는, 예를 들어 전술한 조성을 갖는 화학 강화용 유리를 화학 강화 처리하여 제조할 수 있다.
- [0158] 화학 강화용 유리는, 예를 들어 이하와 같이 하여 제조할 수 있다. 또한, 하기의 제조 방법은, 판상의 화학 강화 유리를 제조하는 경우의 예이다.
- [0159] 예를 들어 전술한 바람직한 조성의 유리가 얻어지도록, 유리 원료를 조합하고, 유리 용융 가마에서 가열 용융한다. 그 후, 버블링, 교반, 청징제의 첨가 등에 의해 유리를 균질화하고, 종래 공지된 성형법에 의해 소정의 두께의 유리판으로 성형하여, 서랭한다. 또는 블록상으로 성형하여 서랭한 후에 절단하는 방법으로 판상으로 성형해도 된다.
- [0160] 판상으로 성형하는 방법으로서, 예를 들어 플로트법, 프레스법, 퓨전법 및 다운 드로우법을 들 수 있다. 특

히, 대형 유리판을 제조하는 경우에는, 플롯법이 바람직하다. 또한, 플롯법 이외의 연속 성형법, 예를 들어 푸전법 및 다운 드로우법도 바람직하다.

[0161] 그 후, 성형하여 얻어진 유리를 필요에 따라 연삭 및 연마 처리하여, 유리판을 형성한다. 또한, 유리판을 소정의 형상 및 크기로 절단하거나, 유리판의 모따기 가공을 행하는 경우, 후술하는 화학 강화 처리를 실시하기 전에, 유리판의 절단이나 모따기 가공을 행하면, 화학 강화 처리에 의해 단부면에도 압축 응력층이 형성되기 때문에 바람직하다.

[0162] 그리고, 형성한 유리판에 화학 강화 처리를 실시한 후, 세정 및 건조함으로써, 화학 강화 유리가 얻어진다.

[0163] <화학 강화 처리>

[0164] 화학 강화 처리는, 큰 이온 반경의 금속 이온(전형적으로는, Na 이온 또는 K 이온)을 포함하는 금속염(예를 들어, 질산칼륨)의 용액에 침지하는 등의 방법으로, 유리를 금속염에 접촉시켜, 유리 중의 작은 이온 반경의 금속 이온(전형적으로는, Na 이온 또는 Li 이온)과 큰 이온 반경의 금속 이온(전형적으로는, Li 이온에 대해서는 Na 이온 또는 K 이온이며, Na 이온에 대해서는 K 이온)을 치환시키는 처리이다.

[0165] 화학 강화 처리의 속도를 빠르게 하기 위해서는, 유리 중의 Li 이온을 Na 이온과 교환하는 「Li-Na 교환」을 이용하는 것이 바람직하다. 또한 이온 교환에 의해 큰 압축 응력을 형성하기 위해서는, 유리 중의 Na 이온을 K 이온과 교환하는 「Na-K 교환」을 이용하는 것이 바람직하다.

[0166] 화학 강화 처리를 행하기 위한 용융염으로서, 질산염, 황산염, 탄산염, 염화물 등을 들 수 있다. 이 중 질산염으로서, 예를 들어 질산리튬, 질산나트륨, 질산칼륨, 질산세슘, 질산은 등을 들 수 있다. 황산염으로서, 예를 들어 황산리튬, 황산나트륨, 황산칼륨, 황산세슘, 황산은 등을 들 수 있다. 탄산염으로서, 예를 들어 탄산리튬, 탄산나트륨, 탄산칼륨 등을 들 수 있다. 염화물로서, 예를 들어 염화리튬, 염화나트륨, 염화칼륨, 염화세슘, 염화은 등을 들 수 있다. 이들 용융염은 단독으로 사용해도 되고, 복수종을 조합하여 사용해도 된다.

[0167] 본 강화 유리는, 예를 들어 이하에 설명하는 강화 처리 방법 1 또는 강화 처리 방법 2를 사용하여 제조할 수 있다.

[0168] (강화 처리 방법 1)

[0169] 강화 처리 방법 1에 있어서는, 우선, 나트륨(Na) 이온을 포함하는 금속염(제1 금속염)에, Li_2O 를 함유하는 화학 강화용 유리를 접촉시켜, 금속염 중의 Na 이온과 유리 중의 Li 이온의 이온 교환을 일으키게 한다. 이하에서는 이 이온 교환 처리를 「1단계 처리」라고 칭하는 경우가 있다.

[0170] 1단계 처리는, 예를 들어 화학 강화용 유리를 350 내지 500℃ 정도의 Na 이온을 포함하는 금속염(예를 들어 질산나트륨)에 0.1 내지 24시간 정도 침지한다. 생산성을 향상시키기 위해서는, 1단계 처리 시간은 12시간 이하가 바람직하고, 6시간 이하가 보다 바람직하다.

[0171] 1단계 처리에 의해, 유리 표면에 깊은 압축 응력층이 형성되고, CS가 200MPa 이상, DOL이 판 두께의 1/8 이상이 되는 응력 프로파일을 형성할 수 있다. 또한 큰 D_{50M} 이 얻어진다. 1단계 처리를 끝낸 유리는, 전술한 m_1 에 상당하는 DOL/4 내지 DOL/2에 있어서의 응력 프로파일의 기울기의 절댓값이, 전술한 m_2 에 상당하는 DOL/2 내지 DOL에 있어서의 응력 프로파일의 기울기의 절댓값보다 크다. 또한, 1단계 처리를 끝낸 단계의 유리는, CT가 크므로 파괴 시에 파편이 비산하기 쉽다. 그러나, 후처리에 의해 파편의 비산은 개선되므로, 이 단계에서의 CT가 큰 것은 오히려 바람직하다. 1단계 처리를 끝낸 유리의 CT는 90MPa 이상이 바람직하고, 100MPa 이상이 보다 바람직하고, 110MPa 이상이 더욱 바람직하다. 그에 의해 D_{50M} 이 커지기 때문이다.

[0172] 제1 금속염은 알칼리 금속염이며, 알칼리 금속 이온으로서, Na 이온을 가장 많이 함유한다. Li 이온을 함유해도 되지만, 알칼리 이온의 몰수 100%에 대하여 Li 이온은 2% 이하가 바람직하고, 1% 이하가 보다 바람직하고, 0.2% 이하가 더욱 바람직하다. 또한, K 이온을 함유해도 된다. 제1 금속염에 포함되는 알칼리 이온의 몰수 100%에 대하여 K 이온은 20% 이하가 바람직하고, 5% 이하가 보다 바람직하다.

[0173] 이어서, 리튬(Li) 이온을 함유하는 금속염(제2 금속염)에, 1단계 처리를 끝낸 유리를 접촉시켜, 금속염 중의 Li 이온과 유리 중의 Na 이온의 이온 교환에 의해, 표층 근방의 압축 응력값을 감소시킨다. 이 처리를 「2단계 처리」라고 칭하는 경우가 있다.

- [0174] 구체적으로는, 예를 들어 350 내지 500℃ 정도의 Na와 Li를 포함하는 금속염(예를 들어 질산나트륨과 질산리튬의 혼합염)에 0.1 내지 24시간 정도 침지한다. 생산성을 향상시키기 위해서는, 2단계 처리 시간은 12시간 이하가 바람직하고, 6시간 이하가 보다 바람직하다.
- [0175] 2단계 처리에 의해, 전술한 m_1 에 해당하는 DOL/4 내지 DOL/2에 있어서의 응력 프로파일의 기울기의 절댓값은 전술한 m_2 에 해당하는 DOL/2 내지 DOL에 있어서의 응력 프로파일의 기울기의 절댓값보다 작아진다. 그 결과, CT가 작아진다. 한편, 2단계 처리는, 유리의 깊은 부분의 응력 프로파일에는 영향을 미치지 않으므로, 2단계 처리에 의해서도 D_{50M} 은 감소하지 않는다.
- [0176] 2단계 처리를 끝낸 유리는, 큰 D_{50M} 을 유지하면서, 내부의 인장 응력을 낮출 수 있어, 갈라졌을 때 심하게 갈라지지 않게 된다.
- [0177] 제2 금속염은, 알칼리 금속염이며, 알칼리 금속 이온으로서 Na 이온과 Li 이온을 함유하는 것이 바람직하다. 또한 질산염이 바람직하다. 제2 금속염에 포함되는 알칼리 금속 이온의 몰수 100%에 대하여, Na 이온과 Li 이온의 합계 몰수는 50% 이상이 바람직하고, 70% 이상이 보다 바람직하고, 80% 이상이 더욱 바람직하다. Na/Li 몰비를 조정함으로써, DOL/4 내지 DOL/2에 있어서의 응력 프로파일을 제어할 수 있다.
- [0178] 제2 금속염의 Na/Li 몰비의 최적값은, 유리 조성에 따라 상이하지만, 예를 들어 0.3 이상이 바람직하고, 0.5 이상이 보다 바람직하고, 1 이상이 더욱 바람직하다. Na/Li비가 지나치게 크면, CT를 작게 하면서, D_{50M} 을 크게 하기가 어렵다. Na/Li비는 100 이하인 것이 바람직하고, 60 이하인 것이 보다 바람직하고, 40 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0179] 제2 금속염이, 질산나트륨-질산리튬 혼합염인 경우, 질산나트륨과 질산리튬의 질량비는, 예를 들어 25:75 내지 99:1이 바람직하고, 50:50 내지 98:2가 보다 바람직하고, 70:30 내지 97:3이 바람직하다.
- [0180] 이어서, 칼륨(K) 이온을 포함하는 금속염(제3 금속염)에, 2단계 처리를 끝낸 유리를 접촉시켜, 금속염 중의 K 이온과 유리 중의 Na 이온의 이온 교환에 의해, 유리 표면에 큰 압축 응력을 발생시킨다. 이 이온 교환 처리를 「3단계 처리」라고 칭하는 경우가 있다.
- [0181] 구체적으로는, 예를 들어 350 내지 500℃ 정도의 K 이온을 포함하는 금속염(예를 들어 질산칼륨)에 0.1 내지 10시간 정도 침지한다. 이 프로세스에 의해, 유리 표층의 0 내지 10 μ m 정도의 영역에 큰 압축 응력을 형성할 수 있다.
- [0182] 3단계 처리는 유리 표면의 얇은 부분의 압축 응력만을 크게 하여, 내부에는 거의 영향을 미치지 않으므로, 큰 D_{50M} 을 유지하고, 내부의 인장 응력을 억제한 채로, 표층에 큰 압축 응력을 형성할 수 있다.
- [0183] 제3 금속염은 알칼리 금속염이며, 알칼리 금속 이온으로서, Li 이온을 포함해도 되지만, 알칼리 금속의 원자수 100%에 대하여 Li 이온은 2% 이하가 바람직하고, 1% 이하가 보다 바람직하고, 0.2% 이하가 더욱 바람직하다. 또한, Na 이온의 함유량은 2% 이하가 바람직하고, 1% 이하가 보다 바람직하고, 0.2% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0184] 강화 처리 방법 1에서는, 1 내지 3단계 처리 시간의 총합을 24시간 이하로 할 수 있으므로, 생산성이 높아 바람직하다. 처리 시간의 총합은 15시간 이하가 보다 바람직하고, 10시간 이하가 더욱 바람직하다.
- [0185] (강화 처리 방법 2)
- [0186] 강화 처리 방법 2에 있어서는, 우선, 나트륨(Na) 이온을 포함하는 제1 금속염에, Li_2O 를 함유하는 화학 강화용 유리를 접촉시켜, 금속염 중의 Na 이온과 유리 중의 Li 이온의 이온 교환을 일으키게 하는 1단계 처리를 행한다.
- [0187] 1단계 처리에 대해서는, 강화 처리 방법 1의 경우와 마찬가지로 설명을 생략한다.
- [0188] 이어서, 1단계 처리를 끝낸 유리를 금속염에 접촉시키지 않고 열처리한다. 이것을 2단계 처리라고 칭한다.
- [0189] 2단계 처리는, 예를 들어 1단계 처리를 끝낸 유리를 대기 중에서 350℃ 이상의 온도로 일정 시간 유지하여 행한다. 유지 온도는 화학 강화용 유리의 변형점 이하의 온도이며, 1단계 처리 온도보다 10℃ 높은 온도 이하가 바람직하고, 1단계 처리 온도와 동일한 온도가 보다 바람직하다.

- [0190] 이 처리에 따르면, 1단계 처리에서 유리 표면에 도입된 알칼리 이온이, 열 확산됨으로써 CT가 저하된다고 생각된다.
- [0191] 이어서, 칼륨(K) 이온을 포함하는 제3 금속염에, 2단계 처리를 끝낸 유리를 접촉시켜, 금속염 중의 K 이온과 유리 중의 Na 이온의 이온 교환에 의해, 유리 표면에 큰 압축 응력을 발생시킨다. 이 이온 교환 처리를 「3단계 처리」라고 칭하는 경우가 있다.
- [0192] 3단계 처리에 대해서는, 강화 처리 방법 1의 경우와 마찬가지로 설명을 생략한다.
- [0193] 강화 처리 방법 2에서는, 1 내지 3단계 처리 시간의 총합을 24시간 이하로 할 수 있으므로, 생산성이 높아 바람직하다. 처리 시간의 총합은 15시간 이하가 보다 바람직하고, 10시간 이하가 더욱 바람직하다.
- [0194] 강화 처리 방법 1에 따르면, 2단계 처리에 사용하는 제2 금속염의 조성이나 처리 온도의 조절에 의해, 응력 프로파일을 정밀하게 제어할 수 있다.
- [0195] 강화 처리 방법 2에 따르면, 비교적 간단한 처리에 의해 저비용으로 우수한 특성의 화학 강화 유리가 얻어진다.
- [0196] 화학 강화 처리의 처리 조건은, 유리의 특성·조성이나 용융염의 종류 등을 고려하여, 시간 및 온도 등을 적절하게 선택하면 된다.
- [0197] 본 발명의 화학 강화 유리는, 휴대 전화, 스마트폰 등의 모바일 기기 등에 사용되는 커버 유리로서, 특히 유용하다. 또한, 휴대를 목적으로 하지 않는, 텔레비전, 퍼스널 컴퓨터, 터치 패널 등의 디스플레이 장치의 커버 유리, 엘리베이터 벽면, 가옥이나 빌딩 등의 건축물의 벽면(전면 디스플레이)에도 유용하다. 또한, 창 유리 등의 건축용 자재, 테이블 톱, 자동차나 비행기 등의 내장 등이나 그것들의 커버 유리로서, 또한 곡면 형상을 갖는 하우징 등의 용도로도 유용하다.
- [0198] <실시예>
- [0199] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 설명하지만, 본 발명은 이것에 한정되지 않는다.
- [0200] 표 2에 산화물 기준의 질량 백분율 표시로 나타낸 유리 1, 2, 4 내지 8의 조성이 되도록 유리 원료를 조합하고, 유리로서 1000g이 되도록 칭량하였다. 이어서, 혼합한 원료를 백금 도가니에 넣고, 1500 내지 1700℃의 전기로에 투입하여 3시간 정도 용융하여, 탈포, 균질화하였다.
- [0201] 얻어진 용융 유리를 형체에 유입시키고, (유리 전이점+50)℃의 온도에 있어서 1시간 유지한 후, 0.5℃/분의 속도로 실온까지 냉각하여, 유리 블록을 얻었다. 얻어진 유리 블록을 절단, 연삭하고, 마지막에 양면을 경면 연마하여, 두께(t)가 800 μ m인 유리판을 얻었다. 또한, 유리 3을 플로트법으로 제조하였다.
- [0202] 얻어진 유리에 대하여 이하의 특성을 평가하였다.
- [0203] 평균 선팽창 계수(α)($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$) 및 유리 전이점(T_g)($^{\circ}\text{C}$)의 측정은 JIS R3102(1995년) 『유리의 평균 선팽창 계수의 시험 방법』의 방법에 준하였다. 영률(E)(GPa)은 초음파 펄스법(JIS R1602(1995년))에 의해 측정하였다. $T_4(^{\circ}\text{C})$ 및 $T_2(^{\circ}\text{C})$ 는, ASTM C 965-96(2012년)에 준하여 회전 점도계로 측정하였다.
- [0204] <액상 온도(T_L)>
- [0205] 화학 강화 전의 유리를 분쇄하여, 4mm 메쉬와 2mm 메쉬의 체를 사용하여 분급하고, 세정한 후, 건조하여 파유리를 얻었다. 2 내지 5g의 파유리를 백금 접시에 얹고 일정 온도로 유지한 전기로 내에서 17시간 유지하고, 실온의 대기 중에 취출하여 냉각한 후, 편광 현미경으로 실투 유무를 관찰하는 조작을 반복하여, 실투가 보인 최고 온도(T_1)와 실투가 보이지 않은 최저 온도(T_2)의 평균값을 T_L 이라고 하였다. 단, T_1 과 T_2 의 차가 20℃ 이내가 되도록 하였다.

표 2

	유리 1	유리 2	유리 3	유리 4	유리 5	유리 6	유리 7	유리 8
SiO ₂	68.6	59.2	60.9	62.5	61.1	59.8	60.4	57.4
Al ₂ O ₃	16.6	22.7	12.8	18.0	19.5	20.9	19.5	24.2
B ₂ O ₃				0.0	0.0	0.0	0.0	7.4
Li ₂ O	4.9	6.3		5.3	5.2	5.2	5.2	3.2
Na ₂ O	3.0	1.9	12.2	2.8	2.8	2.7	2.8	3.9
K ₂ O	1.5	7.3	5.9	6.2	6.1	6.1	6.2	0.1
MgO	3.3	0.6	6.7	3.2	3.1	3.1	3.8	0.6
CaO			0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	1.3
SrO			0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	1.8
BaO			0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0
ZrO ₂	2.0	1.9	1.0	2.0	2.0	1.9	2.0	0
TiO ₂				0.0	0.0	0.0	0.0	0
T _g	586	534	604	543	552	562	552	
α	63	87	98	82	82	82	83	
E	84	84	74	82	82	83	83	75
T ₂	1675	1620	1601	1592	1581	1579	1554	1625
T ₄	1211	1150	1176	1135	1139	1145	1122	1220
T _L	1195	1150	1150	1087	1175	미평가	1142	1110

[0206]

[0207] 유리 1 내지 8을 사용하여, 이하의 예 1 내지 예 12의 화학 강화 유리를 제작하고, 평가하였다. 또한, 예 1 내지 3, 8 내지 12가 실시예이고, 예 4 내지 7은 비교예이다.

[0208] (예 1)

[0209] 유리 1의 판을, 450℃의 질산나트륨염에 3시간 침지하였다. 이어서, 375℃의 질산나트륨-질산리튬 혼합염(질량비 85:15)에 3시간 침지하였다. 이어서 400℃의 질산칼륨염에 1시간 침지하여, 화학 강화 유리판을 얻었다(합계 강화 시간 7시간).

[0210] (예 2)

[0211] 유리 1의 판을, 450℃의 질산나트륨염에 3시간 침지한 후, 예 1에 있어서의 질산나트륨-질산리튬 혼합염에 침지하는 대신에 대기 중에서 450℃로 3시간 유지한 것 외에는 예 1과 마찬가지로 하여 화학 강화 유리판을 얻었다(합계 강화 시간 7시간).

[0212] (예 3)

[0213] 유리 2의 판을, 450℃의 질산나트륨염에 3시간 침지한 후, 대기 중에서 450℃로 3시간 유지하고, 이어서 400℃의 질산칼륨염에 0.5시간 침지하여, 화학 강화 유리를 얻었다(합계 강화 시간 6.5시간).

[0214] (예 4)

[0215] 유리 1의 판을 450℃의 질산칼륨-질산나트륨 혼합염(질량비 90:10)에 1.5시간 침지하여 화학 강화 유리판을 얻었다(합계 강화 시간 1.5시간).

[0216] (예 5)

[0217] 유리 1의 판을 450℃의 질산나트륨염에 2시간 침지하고, 이어서 450℃의 질산칼륨염에 4시간 침지하여 화학 강화 유리판을 얻었다(합계 강화 시간 6시간).

[0218] (예 6)

[0219] 유리 1의 판을 450℃의 질산나트륨염에 3시간 침지하고, 이어서 400℃의 질산칼륨염에 1시간 침지하여 화학 강화 유리판을 얻었다(합계 강화 시간 4시간).

[0220] (예 7)

[0221] 유리 3의 판을 450℃의 질산칼륨염에 4시간 침지하고, 이어서 대기 중에서 500℃로 5시간 유지한 후, 400℃의 질산칼륨염에 15분 침지하여 화학 강화 유리판을 얻었다(합계 강화 시간 9.25시간).

[0222] (예 8)

[0223] 유리 4의 판을 450℃의 질산나트륨염에 4시간 침지하고, 이어서 대기 중에서 450℃로 1시간 유지한 후, 400℃의 질산칼륨염에 1시간 침지하여, 화학 강화 유리판을 얻었다(합계 강화 시간 6시간).

- [0224] (예 9 내지 11)
- [0225] 표 4에 기재한 유리판을 각각 450℃의 질산나트륨염에 4시간 침지하고, 이어서 대기 중에서 450℃로 3시간 유지한 후, 400℃의 질산칼륨염에 1시간 침지하여 화학 강화 유리판을 얻었다(합계 강화 시간 8시간).
- [0226] (예 12)
- [0227] 유리 8의 유리판을 450℃의 질산나트륨염에 3시간 침지하고, 이어서 대기 중에서 450℃로 1시간 유지한 후, 450℃의 질산칼륨염에 1시간 침지하여 화학 강화 유리판을 얻었다(합계 강화 시간 5시간).
- [0228] 예 1 내지 12의 화학 강화 유리판에 대하여, 이하의 평가를 행하였다.
- [0229] [응력 프로파일]
- [0230] 오리하라 세이사쿠쇼사제의 표면 응력계 FSM-6000 및 산란광 광 탄성을 응용한 오리하라 세이사쿠쇼사제의 측정기 SLP1000을 사용하여 응력값을 측정하였다. 화학 강화 유리 1, 3, 5, 7, 12의 측정 결과를 각각 도 1, 2, 3, 4, 5에 도시한다. 각 도면의 화살표 c로 나타낸 개소(압축 응력값이 0이 되는 점)에 있어서의 깊이가 DOL[단위: μm]이다. 또한 도면 중 a의 화살표로 나타낸 DOL/4이 되는 깊이에 있어서의 압축 응력값(CS_1)[단위: MPa], b의 화살표로 나타낸 DOL/2이 되는 깊이에 있어서의 압축 응력값(CS_2)[단위: MPa], 유리 표면(깊이 0의 점)의 압축 응력값(CS_0)[단위: MPa], 및 깊이 2.5 μm 에 있어서의 압축 응력값(CS_3)[단위: MPa]을 판독하였다.
- [0231] 이들 결과로부터, 이하의 식으로 m_1 [단위: MPa/ μm], m_2 [단위: MPa/ μm], m_3 [단위: MPa/ μm] 및 m_1/m_2 를 계산하였다.
- [0232] $m_1 = (\text{CS}_1 - \text{CS}_2) / (\text{DOL} / 4 - \text{DOL} / 2)$
- [0233] $m_2 = \text{CS}_2 / (\text{DOL} / 2 - \text{DOL})$
- [0234] $m_3 = (\text{CS}_0 - \text{CS}_3) / 2.5$
- [0235] 또한, CS가 50MPa 이상이 되는 최대 깊이($\text{D}_{50\text{M}}$)[단위: μm] 및 깊이가 ($t \times 1/2$)에 있어서의 인장 응력값(CT)[단위: MPa]을 판독하였다.
- [0236] [아스팔트 낙하 강도 시험]
- [0237] 화학 강화 유리판을 스마트폰의 커버 유리로 보고, 스마트폰을 모의한 하우징에 설치하여, 평탄한 아스팔트면에 낙하시켰다. 화학 강화 유리판과 하우징을 합한 질량은 약 140g이었다.
- [0238] 높이 30cm에서 시험을 개시하여, 화학 강화 유리판이 깨지지 않았으면, 높이를 10cm 높게 하여 낙하시키는 시험을 반복하여, 갈라졌을 때의 높이[단위: cm]를 기록하였다. 이 시험을 1세트로 하여, 10세트 반복하고, 갈라졌을 때의 높이의 평균값을 「낙하 높이」(cm)라고 하였다.
- [0239] 표 3 및 표 4에 있어서의 공란은 미측정인 것을 의미한다.
- [0240] [파쇄수]
- [0241] 대면각의 압자 각도 90도를 갖는 다이아몬드 압자를 사용하여, 3 내지 10kgf의 하중을 15초간 유지하는 압자 압입 시험에 의해, 한 변이 20mm인 사각형의 화학 강화 유리판을 파괴시켜, 파괴 후의 화학 강화 유리의 파편의 수(파쇄수)를 계측하였다.

표 3

	예 1	예 2	예 3	예 4	예 5	예 6
유리 조성	유리 1	유리 1	유리 2	유리 1	유리 1	유리 1
두께	800	800	800	800	800	800
강화 조건	Na 열 450°C 3h ↓ Na-Li 열 375°C 3h ↓ Na 열 400°C 1h	Na 열 450°C 3h ↓ 테기 중 450°C 3h ↓ Na 열 400°C 1h	Na 열 450°C 3h ↓ 테기 중 450°C 3h ↓ Na 열 400°C 0.5h	K-Na 열 450°C 1.5h	Na 열 450°C 2h ↓ K 열 450°C 4h	Na 열 450°C 3h ↓ K 열 400°C 1h
DOL	177	172	160	115	170	139
DOL/t	0.22	0.21	0.20	0.14	0.21	0.17
CS ₀	1070	1060	880	670	820	1067
CS ₁	105	87	132	170	78	203
CS ₂	78	70	114	101	51	125
m ₁	-0.61	-0.40	-0.45	-2.40	-0.64	-2.24
m ₂	-0.88	-0.82	-1.43	-1.76	-0.60	-1.80
m ₁ /m ₂	0.69	0.49	0.31	1.36	1.07	1.25
D _{50M}	123	117	128	90	81	115
O. 5 × DOL	97	95	88	63	94	76
CT	80	78	85	55	85	108
파쇄수	3	5	3	2	2	50 초파
나와 같이	138			80		

표 4

유리 조성 두께	예 7 유리 3 700	예 8 유리 4 800	예 9 유리 5 800	예 10 유리 6 800	예 11 유리 7 800	예 12 유리 8 600
강화 조건	K 열 450°C 4h ↓ 파기 중 500°C 5h ↓ K 열 400°C 15 분	Na 열 450°C 4h ↓ 파기 중 450°C 1h ↓ K 열 400°C 1h	Na 열 450°C 4h ↓ 파기 중 450°C 3h ↓ K 열 400°C 1h	Na 열 450°C 4h ↓ 파기 중 450°C 3h ↓ K 열 400°C 1h	Na 열 450°C 4h ↓ 파기 중 450°C 3h ↓ K 열 400°C 1h	Na 열 450°C 3h ↓ 파기 중 450°C 1h ↓ K 열 450°C 1h
DOL	74	124	133	147	143	121
DOL/τ	0.11	0.16	0.17	0.18	0.18	0.2
CS ₀	550	1022	1077	1073	1019	1040
CS ₁	252	171	139	154	150	152
CS ₂	174	127	107	129	113	130
m ₁	-4.22	-1.42	-0.96	-0.68	-1.03	-0.73
m ₂	-4.70	-2.05	-1.61	-1.76	-1.58	-2.15
m ₁ /m ₂	0.90	0.69	0.60	0.39	0.65	0.34
D _{50M}	62	97	110	122	107	99
O. 5.5 × DOL	41	68	73	81	79	66
CT	40	72	75	72	66	85
파쇄수	2	2	2	2	2	2
낙하 높이	70					

[0243]

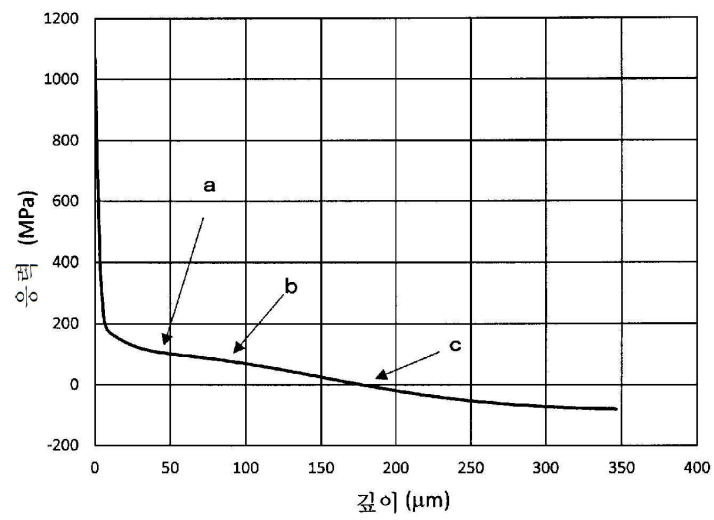
[0244] 바람직한 응력 프로파일을 갖는 예 1은, 아스팔트 낙하 내성이 우수하고, 게다가 파쇄수가 적었다. m₁/m₂가 큰 예 4, 예 5는, CS₁이나 CS₂가 커도 아스팔트 낙하 강도가 떨어졌다. m₁과 m₂가 작은 예 6은, CT가 크므로 심하게 파쇄되었다. DOL이 작은 예 7은 아스팔트 낙하 강도가 낮았다.

[0245] 또한, 예 2, 3 및 8 내지 12는, 예 1에 대하여, 강화 조건이나 유리 조성을 바꾼 실시예이지만, 예 1과 마찬가지로, 바람직한 응력 프로파일을 갖고 있으며, 높은 아스팔트 낙하 강도를 기대할 수 있다.

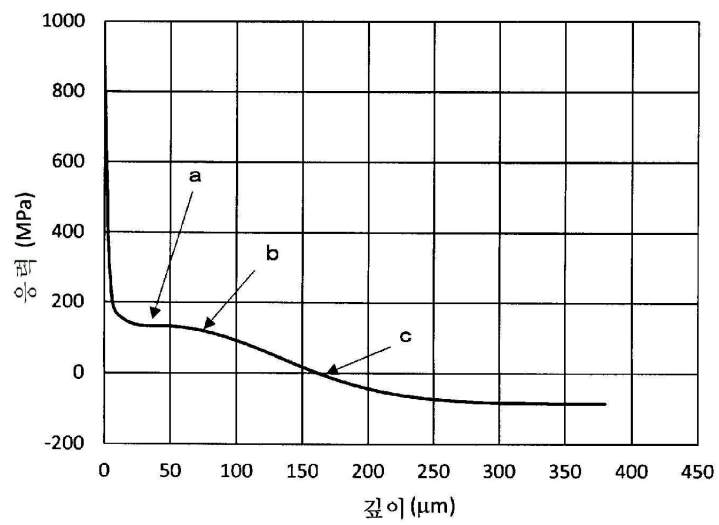
[0246] 본 발명을 상세하게 또한 특정한 실시 양태를 참조하여 설명하였지만, 본 발명의 정신과 범위를 이탈하지 않고 여러 가지 변경이나 수정을 가할 수 있는 것은 당업자에게 있어서 명확하다. 본 출원은 2017년 6월 28일에 출원된 일본 특허 출원(특원 제2017-126357호), 2017년 10월 26일에 출원된 일본 특허 출원(특원 제2017-207310호)에 기초하는 것이며, 그 내용은 여기에 참조로서 인용된다.

도면

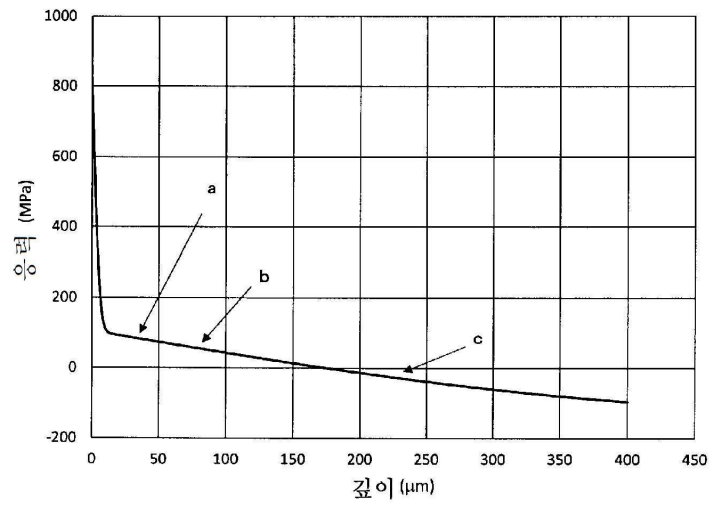
도면1



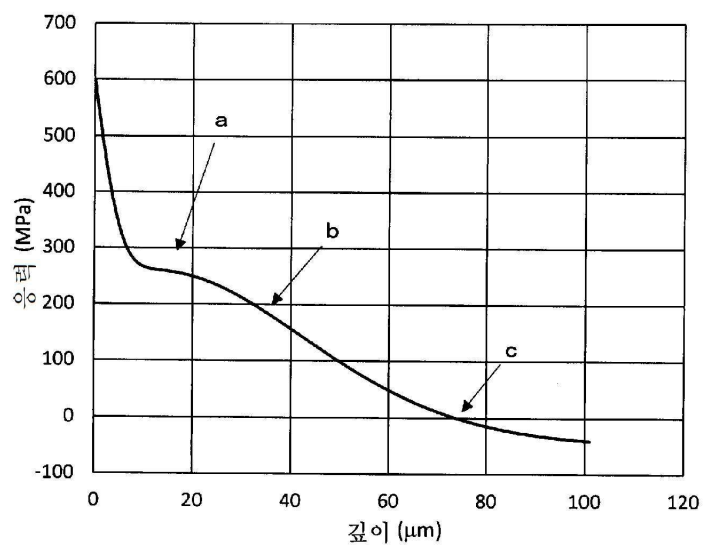
도면2



도면3



도면4



도면5

