

(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2月13日(13.02.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/031339 A1

(51) 国際特許分類:
C03C 10/02 (2006.01) C03C 21/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/029966

(22) 国際出願日: 2018年8月9日(09.08.2018)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人:株式会社 オハラ(OHARA INC.) [JP/JP];
〒2525286 神奈川県相模原市中央区小山一丁目15番30号 Kanagawa (JP).

(72) 発明者:八木俊剛(YAGI Toshitaka); 〒2525286 神奈川県相模原市中央区小山1丁目15番30号 Kanagawa (JP). 小笠原康平(OGASAWARA Kohei); 〒2525286 神奈川県相模原市中央区小山1丁目15番30号 Kanagawa (JP). 本島勇紀(MOTOSHIMA Yuki); 〒2525286 神奈川県相模原市中央区小山1丁目15番30号 Kanagawa (JP). 小島玲香(KOJIMA Reika); 〒2525286 神奈川県相模原市中央区小山1丁目15番30号 Kanagawa (JP). 山下豊(YAMASHITA Yutaka); 〒2525286 神奈川県相模原市中央区小山1丁目15番30号 Kanagawa (JP). 後藤直雪(GOTO Naoyuki); 〒2525286 神奈川県相模原市中央区小山1丁目15番30号 Kanagawa (JP).

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).

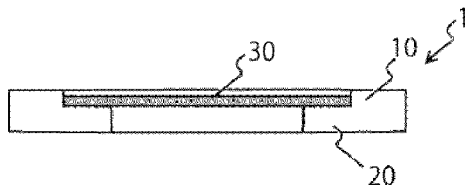
添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(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,

(54) Title: CRYSTALLIZED GLASS SUBSTRATE

(54) 発明の名称: 結晶化ガラス基板



(57) Abstract: A crystallized glass substrate having a compressive stress layer formed on the surface thereof, wherein the stress depth DOL_{zero} is 45 to 200 μm when the compressive stress of the compressive stress layer is 0 MPa, the compressive stress CS of the outermost surface of the compressive stress layer is 400 to 1400 MPa, and the $CS \times DOL_{zero}$, which is a product of the compressive stress CS of the outermost surface and the stress depth DOL_{zero} (μm), is 4.8×10^4 or more.

(57) 要約: 表面に圧縮応力層を有する結晶化ガラス基板であって、前記圧縮応力層の圧縮応力が0MPaのときの応力深さ DOL_{zero} が45~200 μm であり、前記圧縮応力層の最表面の圧縮応力CSが400~1400MPaであり、前記最表面の圧縮応力CSと前記応力深さ DOL_{zero} (μm)の積である $CS \times DOL_{zero}$ が 4.8×10^4 以上である結晶化ガラス基板。



WO 2020/031339 A1

明 細 書

発明の名称：結晶化ガラス基板

技術分野

[0001] 本発明は、表面に圧縮応力層を有する結晶化ガラス基板に関する。

背景技術

[0002] スマートフォン、タブレット型PCなどの携帯電子機器には、ディスプレイを保護するためのカバーガラスが使用されている。また、車載用の光学機器にも、レンズを保護するためのプロテクターが使用されている。さらに、近年、電子機器の外装となる筐体などへの利用も求められている。そして、これらの機器がより過酷な使用に耐えうるよう、硬く割れ難い材料の要求が強まっている。

[0003] 従来から、ガラス基板の強化方法として、化学強化が知られている。例えば、特許文献1には、情報記録媒体用結晶化ガラス基板が開示されている。この結晶化ガラス基板は、化学強化を施す場合、十分な圧縮応力値が得られなかった。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2014-114200号公報

発明の概要

[0005] 本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものである。本発明の目的は、硬く割れ難い結晶化ガラス基板を得ることにある。

[0006] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、表面に所定の圧縮応力層を有すると耐衝撃性が高く割れ難い結晶化ガラス基板が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。具体的には、本発明は以下を提供する。

[0007] (構成1)

表面に圧縮応力層を有する結晶化ガラス基板であって、

前記圧縮応力層の圧縮応力が 0 MPa のときの応力深さ DOL_{zero} が $45 \sim 200 \mu\text{m}$ であり、

前記圧縮応力層の最表面の圧縮応力 CS が $400 \sim 1400 \text{ MPa}$ であり、

前記最表面の圧縮応力 CS と前記応力深さ DOL_{zero} (μm) の積である $CS \times DOL_{zero}$ が 4.8×10^4 以上である結晶化ガラス基板。

(構成 2)

前記結晶化ガラス基板の両面からの前記応力深さの和 $2 \times DOL_{zero}$ が、前記結晶化ガラス基板の厚さ T の $10 \sim 80\%$ である構成 1 記載の結晶化ガラス基板。

(構成 3)

酸化物換算の重量%で、

SiO_2 成分を $40.0\% \sim 70.0\%$ 、

Al_2O_3 成分を $11.0\% \sim 25.0\%$ 、

Na_2O 成分を $5.0\% \sim 19.0\%$ 、

K_2O 成分を $0\% \sim 9.0\%$ 、

MgO 成分および ZnO 成分から選択される 1 以上を $1.0\% \sim 18.0\%$

、
 CaO 成分を $0\% \sim 3.0\%$ 、並びに

TiO_2 成分を $0.5\% \sim 12.0\%$ 、

を含有する構成 1 又は 2 記載の結晶化ガラス基板。

(構成 4)

前記結晶化ガラス基板の厚さ T が、 $0.1 \sim 1.0 \text{ mm}$ である構成 1 ~ 3 いずれか記載の結晶化ガラス基板。

(構成 5)

ヤング率 E (GPa) と比重 ρ の比である E/ρ が 31 以上である構成 1 ~ 4 いずれか記載の結晶化ガラス基板。

(構成 6)

前記最表面の圧縮応力CSと、曲線解析で求めた中心応力CTの和が、600～1400MPaである構成1～5いずれか記載の結晶化ガラス基板。

(構成7)

前記応力深さ DOL_{zero} が70～110 μm であり、
前記最表面の圧縮応力CSが550～890MPaであり、
前記中心応力CTが、100～250MPaであり、
前記最表面の圧縮応力CSと前記中心応力CTの和が、800～1200MPaである構成1～6いずれか記載の結晶化ガラス基板。

(構成8)

前記応力深さ DOL_{zero} が65～85 μm であり、
前記最表面の圧縮応力CSが700～860MPaであり、
前記中心応力CTが、120～240MPaであり、
前記結晶化ガラス基板の厚さTが、0.15～0.7mmである構成1～6いずれか記載の結晶化ガラス基板。

[0008] 本発明によれば、硬く割れ難い結晶化ガラス基板を得ることができる。

[0009] 本発明の結晶化ガラス基板は、電子機器のディスプレイやレンズのカバーガラス、外枠部材または筐体、光学レンズ材料、その他各種部材に使用できる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]実施例の落下試験で用いた枠の概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の結晶化ガラス基板の実施形態および実施例について詳細に説明するが、本発明は、以下の実施形態および実施例に何ら限定されるものではなく、本発明の目的の範囲内において、適宜変更を加えて実施することができる。

[0012] [結晶化ガラス基板]

本発明の結晶化ガラス基板は、結晶化ガラスを母材（結晶化ガラス母材ともいう）とし、表面に圧縮応力層を有する。圧縮応力層は、結晶化ガラス母

材をイオン交換処理することにより形成することができる。圧縮応力層は基板の最表面から内側に所定の厚さで形成され、圧縮応力は最表面が最も高く、内側に向かって減少しゼロとなる。

[0013] 圧縮応力層の最表面の圧縮応力（最表面圧縮応力ともいう）CSは、400～1400MPaであり、例えば、550～1300MPa、600～1200MPa、650～1000MPa、700～890MPa、700～880MPa、または750～860MPaとすることができる。

[0014] 圧縮応力層の圧縮応力が0MPaのときの深さ DOL_{zero} （応力深さともいう）は、45～200 μm であり、例えば50～140 μm 、55～120 μm 、65～110 μm 、70～100 μm 、または75～85 μm とすることができる。

[0015] 結晶化ガラス基板の両面からの応力深さの和は、圧縮応力層の厚さの10～80%であってよく、12～60%、15～50%、または20～40%であってよい。

[0016] 中心応力CTは、55～300MPaであってよく、例えば、60～250MPa、65～240MPa、80～230MPa、100～200MPa、105～180MPa、または120～150MPaとすることができる。尚、本発明では、中心応力CTは曲線解析で求める。

[0017] 最表面圧縮応力CSと中心応力CTの和は、600～1400MPaであってよく、700～1200MPa、750～1100MPa、または800～1000MPaであってよい。

[0018] 本発明の結晶化ガラス基板は、最表面の圧縮応力をCS（MPa）、応力深さを DOL_{zero} （ μm ）としたとき、 $CS \times DOL_{zero}$ は 4.8×10^4 以上である。例えば、 $4.8 \times 10^4 \sim 9.0 \times 10^4$ 、 $5.0 \times 10^4 \sim 8.0 \times 10^4$ 、 $5.3 \times 10^4 \sim 7.2 \times 10^4$ 、 $5.5 \times 10^4 \sim 7.0 \times 10^4$ 、または $5.7 \times 10^4 \sim 6.9 \times 10^4$ とできる。

[0019] 圧縮応力層が、上記の応力深さ DOL_{zero} 、最表面圧縮応力CSおよび中心応力CT、特に上記の応力深さおよび最表面圧縮応力を有すると、基板は

破壊し難くなる。応力深さ、最表面圧縮応力および中心応力は、組成、基板の厚さ、および化学強化条件を調整することにより調整できる。

[0020] 結晶化ガラス基板の厚さの下限は、好ましくは0.15mm以上、より好ましくは0.30mm以上、より好ましくは0.40mm以上、さらに好ましくは0.50mm以上であり、結晶化ガラス基板の厚さの上限は、好ましくは1.00mm以下、より好ましくは0.90mm以下、より好ましくは0.70mm以下であり、さらに好ましくは0.6mm以下である。

[0021] 結晶化ガラス基板のヤング率E (GPa) と比重 ρ の比である E/ρ は、好ましくは31以上であり、より好ましくは32以上であり、さらに好ましくは33以上である。

[0022] 結晶化ガラスは、結晶相とガラス相を有する材料であり、非晶質固体とは区別される。一般的に、結晶化ガラスの結晶相は、X線回折分析のX線回折図形において現れるピークの角度、および必要に応じてTEMEDXを用いて判別される。

[0023] 結晶化ガラスは、例えば、結晶相として $MgAl_2O_4$ 、 $MgTi_2O_4$ 、 $MgTi_2O_5$ 、 Mg_2TiO_4 、 Mg_2SiO_4 、 $MgAl_2Si_2O_8$ 、 $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ 、 Mg_2TiO_5 、 $MgSiO_3$ 、 $NaAlSiO_4$ 、 $FeAl_2O_4$ およびこれらの固溶体から選ばれる1以上を含有する。

[0024] 結晶化ガラスにおける平均結晶径は、例えば4~15nmであり、5~13nmまたは6~10nmとすることができる。平均結晶径が小さいと研磨後の表面粗さRaを数Åレベルにスムーズに加工しやすくできる。また、透過率が高くなる。

[0025] 結晶化ガラスを構成する各成分の組成範囲を以下に述べる。本明細書中において、各成分の含有量は、特に断りがない場合、全て酸化物換算の重量%で表示する。ここで、「酸化物換算」とは、結晶化ガラス構成成分が全て分解され酸化物へ変化すると仮定した場合に、当該酸化物の総重量を100重量%としたときの、結晶化ガラス中に含有される各成分の酸化物の量を、重量%で表記したものである。

[0026] 母材となる結晶化ガラスは、好ましくは、酸化物換算の重量％で、
SiO₂成分を40.0％～70.0％、
Al₂O₃成分を11.0％～25.0％、
Na₂O成分を5.0％～19.0％、
K₂O成分を0％～9.0％、
MgO成分およびZnO成分から選択される1以上を1.0％～18.0％
、
CaO成分を0％～3.0％、
TiO₂成分を0.5％～12.0％、
を含有する。

[0027] SiO₂成分は、より好ましくは45.0％～65.0％、さらに好ましくは50.0％～60.0％含まれる。

Al₂O₃成分は、より好ましくは13.0％～23.0％含まれる。

Na₂O成分は、より好ましくは8.0％～16.0％含まれる。9.0％以上または10.5％以上としてもよい。

K₂O成分は、より好ましくは0.1％～7.0％、さらに好ましくは1.0％～5.0％含まれる。

MgO成分およびZnO成分から選択される1以上は、より好ましくは2.0％～15.0％、さらに好ましくは3.0％～13.0％、特に好ましくは5.0％～11.0％含まれる。MgO成分およびZnO成分から選択される1以上は、MgO成分単独、ZnO成分単独またはその両方でよいが、好ましくはMgO成分のみである。

CaO成分は、より好ましくは0.01％～3.0％、さらに好ましくは0.1％～2.0％含まれる。

TiO₂成分は、より好ましくは1.0％～10.0％、さらに好ましくは2.0％～8.0％含まれる。

結晶化ガラスは、Sb₂O₃成分、SnO₂成分およびCeO₂成分から選択される1以上を0.01％～3.0％（好ましくは0.1％～2.0％、さ

らに好ましくは0.1%~1.0%)含むことができる。

上記の配合量は適宜組み合わせることができる。

[0028] SiO₂成分、Al₂O₃成分、Na₂O成分、MgO成分およびZnO成分から選択される1以上、TiO₂成分を合わせて90%以上、好ましくは95%以上、より好ましくは98%以上、さらに好ましくは98.5%以上とできる。

SiO₂成分、Al₂O₃成分、Na₂O成分、K₂O成分、MgO成分およびZnO成分から選択される1以上、CaO成分、TiO₂成分、並びにSb₂O₃成分、SnO₂成分およびCeO₂成分から選択される1以上を合わせて90%以上、好ましくは95%以上、より好ましくは98%以上、さらに好ましくは99%以上とできる。これら成分で100%を占めてもよい。

[0029] 結晶化ガラスは、本発明の効果を損なわない範囲で、ZrO₂成分を含んでもよいし、含まなくてもよい。配合量は、0~5.0%、0~3.0%または0~2.0%とできる。

また、結晶化ガラスは、本発明の効果を損なわない範囲で、B₂O₃成分、P₂O₅成分、BaO成分、FeO成分、SnO₂成分、Li₂O成分、SrO成分、La₂O₃成分、Y₂O₃成分、Nb₂O₅成分、Ta₂O₅成分、WO₃成分、TeO₂成分、Bi₂O₃成分をそれぞれ含んでもよいし、含まなくてもよい。配合量は、各々、0~2.0%、0以上2.0%未満または0~1.0%とできる。

[0030] 本発明の結晶化ガラスは、清澄剤として、Sb₂O₃成分、SnO₂成分、CeO₂成分の他、As₂O₃成分、およびF、Cl、NO_x、SO_xの群から選択された一種または二種以上を含んでもよいし、含まなくてもよい。ただし、清澄剤の含有量は、好ましくは5.0%以下、より好ましくは2.0%以下、最も好ましくは1.0%以下を上限とする。

[0031] また、母材となる結晶化ガラスは、好ましくは、酸化物換算のモル%で、SiO₂成分を43.0モル%~73.0モル%、Al₂O₃成分を4.0モル%~18.0モル%、

Na₂O成分を5.0モル%~19.0モル%、
K₂O成分を0モル%~9.0モル%、
MgO成分およびZnO成分から選択される1以上を2.0モル%~22.0モル%、
CaO成分を0モル%~3.0モル%、
TiO₂成分を0.5モル%~11.0モル%、
を含有する。

SiO₂成分、Al₂O₃成分、Na₂O成分、MgO成分およびZnO成分から選択される1以上、TiO₂成分を合わせて90モル%以上、好ましくは95モル%以上、より好ましくは98モル%以上、さらに好ましくは99モル%以上とできる。

[0032] 本発明の結晶化ガラスには、上述されていない他の成分を、本発明の結晶化ガラスの特性を損なわない範囲で、必要に応じ、添加することができる。例えば、本発明の結晶化ガラス（及び基板）は無色透明であってよいが、結晶化ガラスの特性を損なわない範囲にてガラスを着色することができる。

[0033] さらに、Pb、Th、Tl、Os、Be及びSeの各成分は、近年有害な化学物質として使用を控える傾向にあるため、これらを実質的に含有しないことが好ましい。

[0034] 本発明の結晶化ガラス基板は、実施例で測定する落下試験において、破壊する高さは好ましくは60cm以上、70cm以上、80cm以上、90cm以上、100cm以上、または110cm以上である。

[0035] [製造方法]

本発明の結晶化ガラス基板は、以下の方法で作製できる。すなわち、原料を均一に混合し、熔解成形して原ガラスを製造する。次にこの原ガラスを結晶化して結晶化ガラス母材を作製する。さらに結晶化ガラス母材を化学強化する。

[0036] 原ガラスは、熱処理しガラス内部に結晶を析出させる。この熱処理は、1段階でもよく2段階の温度で熱処理してもよい。

2段階熱処理では、まず第1の温度で熱処理することにより核形成工程を行い、この核形成工程の後に、核形成工程より高い第2の温度で熱処理することにより結晶成長工程を行う。

1段階熱処理では、1段階の温度で核形成工程と結晶成長工程を連続的に行う。通常、所定の熱処理温度まで昇温し、当該熱処理温度に達した後に一定時間その温度を保持し、その後、降温する。

2段階熱処理の第1の温度は600℃～750℃が好ましい。第1の温度での保持時間は30分～2000分が好ましく、180分～1440分がより好ましい。

2段階熱処理の第2の温度は650℃～850℃が好ましい。第2の温度での保持時間は30分～600分が好ましく、60分～300分がより好ましい。

1段階の温度で熱処理する場合、熱処理の温度は600℃～800℃が好ましく、630℃～770℃がより好ましい。また、熱処理の温度での保持時間は、30分～500分が好ましく、60分～300分がより好ましい。

[0037] 結晶化ガラス母材から、例えば研削および研磨加工の手段等を用いて、薄板状結晶化ガラス母材を作製できる。

[0038] この後、化学強化法によるイオン交換により、結晶化ガラス母材に圧縮応力層を形成する。

[0039] 本発明の結晶化ガラス基板は、結晶化ガラス母材を、カリウム塩とナトリウム塩の混合熔融塩（混合浴）ではなく、カリウム塩（1種または2種以上のカリウム塩、例えば硝酸カリウム（ KNO_3 ）、炭酸カリウム（ K_2CO_3 ）、硫酸カリウム（ K_2SO_4 ））の熔融塩（単独浴）で所定の温度と所定の時間で化学強化することにより得ることができる。例えば、450～580℃（500～550℃、または520～530℃）に加熱した熔融塩に、例えば380分～630分、400分～600分、450～550分または480～520分接触または浸漬させる。このような化学強化により、表面付近に存在する成分と、熔融塩に含まれる成分とのイオン交換反応が進行し、こ

の結果、表面部に上記特性を有する圧縮応力層が形成される。特に500～550℃で480～520分強化すると割れ難い基板が得られやすい。

実施例

[0040] 実施例1～11、比較例1

実施例1～11では、結晶化ガラスの各成分の原料として各々相当する酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、弗化物、塩化物、メタリン酸化合物等の原料を選定し、これらの原料を以下の組成の割合になるように秤量して均一に混合した。

(酸化物換算の重量%)

SiO₂成分を54%、Al₂O₃成分を18%、Na₂O成分を12%、K₂O成分を2%、MgO成分を8%、CaO成分を1%、TiO₂成分を5%、Sb₂O₃成分を0.1%

[0041] 次に、混合した原料を白金坩堝に投入し熔融した。その後、熔融したガラスを攪拌して均質化してから金型に鋳込み、徐冷して原ガラスを作製した。

[0042] 得られた原ガラスに対し、核形成および結晶化のために、1段階の熱処理(650～730℃、5時間)を施して母材となる結晶化ガラスを作製した。得られた結晶化ガラスについて、200kV電界放射型透過電子顕微鏡FE-TEM(日本電子製JEM2100F)による解析を行った結果、平均結晶径6～9nmの析出結晶を観察した。さらに電子回折像による格子像確認、EDXによる解析を行い、MgAl₂O₄、MgTi₂O₄の結晶相が確認された。平均結晶径は、透過電子顕微鏡を用いて、180×180nm²の範囲内の結晶粒子の結晶径を求め平均値を計算して求めた。

[0043] 作製した結晶化ガラス母材に対し、縦150mm、横70mm、厚さ1.0mm超の形状となるように切断および研削を行い、さらに対面平行研磨した。結晶化ガラス母材は無色透明であった。

[0044] 表1に示す厚さに対面平行研磨した結晶化ガラス母材に、化学強化を行って、表面に圧縮応力層を有する結晶化ガラス基板を得た。具体的には、KNO₃の熔融塩中に、表1に示す塩浴温度と浸漬時間で浸漬した。

[0045] 比較例1では、以下の組成の一般的な化学強化ガラス基板を用いた。この基板は KNO_3 と NaNO_3 の混浴に浸漬した後、 KNO_3 の単浴に浸漬したと考えられる。

(酸化物換算の重量%)

SiO_2 成分を54%、 Al_2O_3 成分を13%、 Na_2O 成分を5%、 K_2O 成分を17%、 MgO 成分を5.5%、 CaO 成分を0.5%、 B_2O_3 成分を3%、 ZrO_2 成分を2%

[0046] 結晶化ガラス基板の最表面の圧縮応力値 (CS) (MPa) と応力深さ (DOL_{zero}) (μm) を、折原製作所製のガラス表面応力計FSM-6000LEを用いて測定した。試料の屈折率1.54、光学弾性定数29.658 [$(\text{nm}/\text{cm})/\text{MPa}$] で算出した。中心応力値 (CT) (MPa) は、曲線解析 (Curve analysis) により求めた。表1には、基板の厚さ (T) (mm)、 $\text{CS} \times \text{DOL}_{\text{zero}}$ 、基板の厚さ (T) における DOL_{zero} (基板の両面からの DOL_{zero} の和) の割合 ($2 \text{DOL}_{\text{zero}} / 1000T \times 100$)、最表面圧縮応力値と中心応力値の和 ($\text{CS} + \text{CT}$) (MPa) も記載する。

[0047] 結晶化ガラス基板について、以下の方法で鋼球落下テストを行った。

断面を図1に示すアクリル製の枠1を用いた。枠1は、矩形の外枠10と外枠より低い内枠20からなり、外枠と内枠で段を形成し、内枠の内側は空いている。外枠10の内側サイズは151mm×71mm、内枠20の内側サイズは141mm×61mmである。外枠の内側、内枠の上に結晶化ガラス基板30を載せた。結晶化ガラス基板から10cmの高さから、130gのステンレス鋼球を落下させた。落下後、基板が破壊しなければ、高さを10cm高くし、同様の試験を破壊するまで継続した。破壊した高さを表1に示す。表1から、実施例の基板は、破壊し難いことが分る。

[0048] さらに、ヤング率E (GPa) と比重 ρ を測定し、その比である E/ρ を求めた。ヤング率は、超音波法により測定した。結果を表1に示す。

[0049]

[表1]

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	比較例 1
焼成温度 (°C)	520	530	550	520	530	550	460	500	530	540	550	-
焼成時間 (分)	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	-
基板厚さ T (mm)	0.5	0.5	0.5	0.7	0.7	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.65
CS (MPa)	813	754	598	852	785	647	1118	973	797	733	652	742
DOLzero (μm)	74	79	92	81	88	106	47	70	90	98	107	63
DOLzero割合 (%)	30	31	37	23	25	30	12	18	23	24	27	19
CT (MPa)	181	190	225	125	135	162	63	94	116	123	134	53
CS+CT (MPa)	994	944	822	977	920	810	1180	1067	913	856	786	795
CS×DOLzero	60138	59239	54869	68755	69347	68578	52957	68520	72063	71551	70008	46746
落下試験 高さ (cm)	150	120	100	110	70	90	100	100	90	100	60	50
ヤング率E (Gpa)						86						73
比重量						2.54						2.46
E/ρ						33.9						29.7

[0050] 上記に本発明の実施形態及び／又は実施例を幾つか詳細に説明したが、当業者は、本発明の新規な教示及び効果から実質的に離れることなく、これら例示である実施形態及び／又は実施例に多くの変更を加えることが容易である。従って、これらの多くの変更は本発明の範囲に含まれる。

この明細書に記載の文献の内容を全てここに援用する。

請求の範囲

- [請求項1] 表面に圧縮応力層を有する結晶化ガラス基板であって、
前記圧縮応力層の圧縮応力が0MPaのときの応力深さ DOL_{zero} が45～200 μm であり、
前記圧縮応力層の最表面の圧縮応力CSが400～1400MPaであり、
前記最表面の圧縮応力CSと前記応力深さ DOL_{zero} (μm) の積である $CS \times DOL_{zero}$ が 4.8×10^4 以上である結晶化ガラス基板。
- [請求項2] 前記結晶化ガラス基板の両面からの前記応力深さの和 $2 \times DOL_{zero}$ が、前記結晶化ガラス基板の厚さTの10～80%である請求項1記載の結晶化ガラス基板。
- [請求項3] 酸化物換算の重量%で、
SiO₂成分を40.0%～70.0%、
Al₂O₃成分を11.0%～25.0%、
Na₂O成分を5.0%～19.0%、
K₂O成分を0%～9.0%、
MgO成分およびZnO成分から選択される1以上を1.0%～18.0%、
CaO成分を0%～3.0%、並びに
TiO₂成分を0.5%～12.0%、
を含有する請求項1又は2記載の結晶化ガラス基板。
- [請求項4] 前記結晶化ガラス基板の厚さTが、0.1～1.0mmである請求項1～3いずれか記載の結晶化ガラス基板。
- [請求項5] ヤング率E (GPa) と比重 ρ の比である E/ρ が31以上である請求項1～4いずれか記載の結晶化ガラス基板。
- [請求項6] 前記最表面の圧縮応力CSと、曲線解析で求めた中心応力CTの和が、600～1400MPaである請求項1～5いずれか記載の結晶

化ガラス基板。

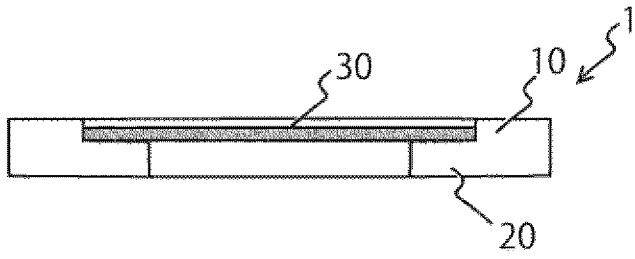
[請求項7]

前記応力深さ DOL_{zero} が $70 \sim 110 \mu m$ であり、
前記最表面の圧縮応力 CS が $550 \sim 890 MPa$ であり、
前記中心応力 CT が、 $100 \sim 250 MPa$ であり、
前記最表面の圧縮応力 CS と前記中心応力 CT の和が、 $800 \sim 1200 MPa$ である請求項1～6いずれか記載の結晶化ガラス基板。

[請求項8]

前記応力深さ DOL_{zero} が $65 \sim 85 \mu m$ であり、
前記最表面の圧縮応力 CS が $700 \sim 860 MPa$ であり、
前記中心応力 CT が、 $120 \sim 240 MPa$ であり、
前記結晶化ガラス基板の厚さ T が、 $0.15 \sim 0.7 mm$ である請求項1～6いずれか記載の結晶化ガラス基板。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/029966

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C03C10/02 (2006.01) i, C03C21/00 (2006.01) i

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)

Int. Cl. C03C1/00-23/00

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 1971-2018
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2018
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2016/0102010 A1 (CORNING INCORPORATED) 14 April 2016, paragraphs [0003], [0010], [0024], [0116], [0149], [0181], [0188], [0189], [0203]-[0207] & JP 2017-530933 A & WO 2016/057748 A1 & EP 3204339 A1	1-8
A	JP 5-70174 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) 23 March 1993, paragraphs [0014]-[0016], [0022], table 1 (Family: none)	1-8
A	JP 2014-114200 A (OHARA INC.) 26 June 2014, paragraphs [0058]-[0060], [0109] & US 2014/0141285 A1, paragraphs [0134]-[0136], [0186]	1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“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
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“&” document member of the same patent family
“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	

Date of the actual completion of the international search 16.10.2018	Date of mailing of the international search report 06.11.2018
---	--

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

International application No.
PCT/JP2018/029966

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 47-49299 B1 (CORNING GLASS WORKS) 11 December 1972, column 9, lines 11-20, column 10, line 40 to column 12, line 10, example 4 (Family: none)	1-8
A	JP 59-11615 A (CORNING GLASS WORKS) 04 July 1984, examples 1, 2 & US 4455160 A, examples 1, 2	1-8
A	JP 2017-1937 A (OHARA INC.) 05 January 2017, paragraphs [0050]-[0052], [0059], examples 5, 9-12, 18 & US 2016/0355434 A1, paragraphs [0122]-[0124], [0138], examples 5, 9-12, 18 & EP 3100985 A1	1-8
A	JP 8-151228 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 11 June 1996, table 2 (Family: none)	1-8
A	JP 2014-1094 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) 09 January 2014, paragraphs [0027]-[0067], [0090] & WO 2013/191110 A1	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C03C10/02(2006.01)i, C03C21/00(2006.01)i

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））

Int.Cl. C03C1/00-23/00

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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）

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	US 2016/0102010 A1 (CORNING INCORPORATED) 2016.04.14, [0003], [0010] - [0024], [0116], [0149], [0181], [0188] - [0189], [0203] - [0207] & JP 2017-530933 A & WO 2016/057748 A1 & EP 3204339 A1	1-8
A	JP 5-70174 A (日本電気硝子株式会社) 1993.03.23, [0014] - [0016], [0022], 表1 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2014-114200 A (株式会社オハラ) 2014.06.26, [0058] -	1-8

☑ 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	の日の後に公表された文献
「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	「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 16.10.2018	国際調査報告の発送日 06.11.2018
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 松本 瞳 電話番号 03-3581-1101 内線 3465

C (続き) . 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
	[0060], [0109] & US 2014/0141285 A1, [0134] - [0136], [0186]	
A	JP 47-49299 B1 (コーニング・グラス・ワークス) 1972.12.11, 第 9欄第11-20行、第10欄第40行-第12欄第10行、例4 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 59-11615 A (コーニング・グラス・ワークス) 1984.07.04, 実施 例1, 2 & US 4455160 A, 実施例1, 2	1-8
A	JP 2017-1937 A (株式会社オハラ) 2017.01.05, [0050] - [0 052], [0059], 実施例5, 9-12, 18 & US 2016/0355434 A1, [0122] - [0124], [0138], 実施例5, 9-12, 18 & EP 3100985 A1	1-8
A	JP 8-151228 A (旭硝子株式会社) 1996.06.11, 表2 (ファミリーな し)	1-8
A	JP 2014-1094 A (日本電気硝子株式会社) 2014.01.09, [0027] - [0067], [0090] & WO 2013/191110 A1	1-8