

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-518949

(P2017-518949A)

(43) 公表日 平成29年7月13日(2017.7.13)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C03C 23/00 (2006.01)	C03C 23/00	Z 4G059
C03C 3/091 (2006.01)	C03C 3/091	4G062
C03C 3/093 (2006.01)	C03C 3/093	
C03C 3/097 (2006.01)	C03C 3/097	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2016-567341 (P2016-567341)
 (86) (22) 出願日 平成27年5月13日 (2015.5.13)
 (85) 翻訳文提出日 平成29年1月10日 (2017.1.10)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2015/030445
 (87) 国際公開番号 W02015/175582
 (87) 国際公開日 平成27年11月19日 (2015.11.19)
 (31) 優先権主張番号 61/993,488
 (32) 優先日 平成26年5月15日 (2014.5.15)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 397068274
 コーニング インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148
 31 コーニング リヴァーフロント プ
 ラザ 1
 (74) 代理人 100073184
 弁理士 柳田 征史
 (74) 代理人 100090468
 弁理士 佐久間 剛
 (72) 発明者 ブックバインダー, アンドレア ワイス
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148
 30 コーニング デイヴィス ロード
 2675

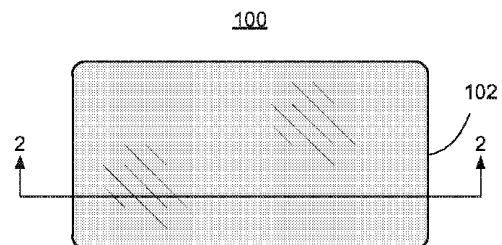
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面窒化無アルカリガラス

(57) 【要約】

(重量%として) 50 SiO₂ 80%、2 Al₂O₃ 17%、8 B₂O₃ 36%、およびCaO、MgO、BaO、SrOまたはZnOの少なくとも1つを2%以上および25%以下を有する無アルカリガラスを開示する。無アルカリガラスは、0.2重量%よりも多いNを含む表面層を有する。そのような無アルカリガラスは窒化プロセスによって達成され、強さ、耐傷性および化学的耐久性の向上を示す。

FIG. 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(重量%として) 50 SiO₂ 80%、2 Al₂O₃ 17%、8 B₂O₃ 36%、およびCaO、MgO、BaO、SrOまたはZnOの少なくとも1つを2%以上および25%以下を含む無アルカリガラス組成物を備えた物品であり、前記無アルカリガラス組成物は、0.2重量%よりも多いNを含む表面層を備えた、物品。

【請求項 2】

CaO、MgO、BaO、SrOおよびZnOの合計量が、9~24重量%の範囲にある、請求項1記載の物品。

【請求項 3】

26cm³/モルよりも大きいモル体積を備えた、請求項1または2記載の物品。

【請求項 4】

前記表面層が、1nmよりも大きい厚さを備えた、請求項1から3のいずれか1項記載の物品。

【請求項 5】

前記表面層が、1重量%よりも多いNを含む、請求項1から4のいずれか1項記載の物品。

【請求項 6】

(重量%として) 65 SiO₂ 75%、7 Al₂O₃ 13%、5 B₂O₃ 36%、5 CaO 15%、0 BaO 5%、0 MgO 3%、および0 SrO 5%を含む無アルカリガラス組成物を備えた物品であり、前記組成物が、0.2重量%よりも多いNを含む表面層を備えた、物品。

【請求項 7】

前記表面層が、1nmよりも大きい厚さを備えた、請求項6記載の物品。

【請求項 8】

(重量%として) 40 SiO₂ 70%、0 Al₂O₃ 20%、1 P₂O₅ 15%、0 B₂O₃ 25%、およびCaO、MgO、BaO、SrOまたはZnOの少なくとも1つが0%以上および25%以下を含む無アルカリガラス組成物から構成された物品であって、前記組成物が、0.2重量%よりも多いNを含む表面層を備えた、物品。

【請求項 9】

前記表面層が、1nmよりも大きい厚さを備えた、請求項8記載の物品。

【請求項 10】

26cm³/モルよりも大きいモル体積を備える無アルカリガラス組成物を備えた物品であって、前記組成物が、0.2重量%よりも多いNを含む表面層を備えた、物品。

【発明の詳細な説明】

【関連出願】

【0001】

本出願は、その内容が依拠され、ここに全体として引用される、2014年5月15日に出願された米国仮出願第61/993488号について、米国特許法第119条に基づく優先権の恩恵を主張するものである。

【技術分野】

【0002】

本開示は、表面窒化無アルカリガラスに関する。本開示は、そのようなガラス製物品並びにそのようなガラスおよび関連する物品を得る方法にも関する。

【背景技術】

【0003】

ガラスシートまたはパネルは、「タッチ」能力を備えた装置に利用の拡大が見込まれている。タッチ装置に使用されるガラスシートは、フュージョンドロープロセス、フロートプロセスなどを始めとして、異なる方法によって形成できる。上述のプロセスによって製

10

20

30

40

50

造されたガラスシートは、本来中程度の固有強さと耐傷性しかない。タッチ用途を採用する装置には、大型の取扱いおよび利用が含まれるので、中程度の固有強さと耐傷性では、ガラスがこれらの環境において強靱であるには十分ではない。それゆえ、更に高い強さと耐傷性を備えたガラスが即時かつ緊急に必要である。

【発明の概要】

【0004】

ここに開示された組成物と物品は、強さ（エッジ強さを含む）、耐傷性および化学的耐久性の向上を示す無アルカリガラスを提供する。ここで用いる「無アルカリ」とは、微量が混入物質として存在する可能性はあるが、アルカリ金属が意図的に添加されなかったことを意味する。

【0005】

1つの実施の形態によれば、強さ、耐傷性および化学的耐久性が向上した無アルカリガラスを含む物品が提供される。上述の特性を備えた物品は、後形成された無アルカリガラスシートを高温で少なくとも1つの窒素含有化合物を含むガス環境に曝露してガラスシートの表面とエッジを窒化することにより形成してもよい。表面窒化により、非強化ガラス上の低強度の欠陥は言うまでもなく、カット強化ガラス、カットフュージョン積層板ガラスまたは熱焼き戻しガラス上の曝露された引張り層からくるエッジ強さが弱いという問題が解決される。ここで開示された方法は、ガラスシートの低コスト化、大規模製造と両立し、低コスト化、高機能タッチパネル装置において使用される可能性がある。例えば、表面窒化無アルカリガラスシート（例えば、Eagle XG（登録商標）ガラスおよびLotus（商標）ガラスなど）は、タッチ用途に使用されても、薄膜トランジスター（TFT）の加工作業において製造されてもよい。本開示のガラスは、TFT加工作業における酸化インジウムスズ（ITO）のタッチ用途に特に適しており、その作業において、アルカリガラスは、過剰な生産能力はあるものの、加工作業を汚染する懸念ゆえに使用できない。

【0006】

本開示によるガラス物品は、シートなどの平面状でも、またはボトルやバイアルなどの三次元の物体であってもよい。ガラスシートは、モノリスであっても、多層ガラス積層板の1つ以上の層として採用してもよい。ガラスシートは、3D様式を有していてもよい。カットして非強化エッジおよびフュージョン積層板ガラスシートを曝露した表面窒化強化ガラスも開示する。

【0007】

ガラス組成物は、窒化プロセスの間に更に多量の窒化物を含有する傾向があるリン酸塩およびホウ酸塩ガラスを含んでいてもよい。

【0008】

1つの実施の形態によれば、本開示により、窒化に適切または窒化を受ける可能性のある無アルカリガラスは、重量%として50 SiO₂ 80%、2 Al₂O₃ 17%、8 B₂O₃ 36%、およびCaO、MgO、BaO、SrOまたはZnOの少なくとも1つを2%以上かつ25%以下含んでいてもよい。無アルカリガラスは、アルカリ金属を除く他の微量成分を重量%として0~5%含むこともできる。

【0009】

別の実施の形態によれば、本開示により、窒化に適切または窒化を受ける可能性のある無アルカリガラスは、酸化物に基づく重量%として65 SiO₂ 75%、7 Al₂O₃ 13%、5 B₂O₃ 36%、5 CaO 15%、0 BaO 5%、0 MgO 3%および0 SrO 5%を含んでいてもよい。

【0010】

その上さらなる実施の形態において、本開示により、窒化に適切または窒化を受ける可能性のある無アルカリガラスは、P₂O₅を含んでいてもよく、その含有により更に効率的な窒化を提供できる。そのようなP₂O₅を含む無アルカリガラスは、酸化物に基づく重量%として40 SiO₂ 70%、0 Al₂O₃ 20%、1 P₂O₅ 15%

10

20

30

40

50

、 $0 \text{ B}_2\text{O}_3$ 25%、および CaO 、 MgO 、 BaO 、 SrO または ZnO の少なくとも1つを0%以上かつ25%以下含んでいてもよい。

【0011】

更に別の実施の形態において、本開示により、窒化に適切または窒化を受ける可能性のある無アルカリガラスは、実質的に少なくとも99.9%（重量%）の純シリカ（ SiO_2 ）を含む。ここで用いられる「純シリカ」とは、微量が混入物質として存在する可能性はあるが、アルカリ金属が意図的に添加されていない二酸化ケイ素を意味する。

【0012】

ここで開示された無アルカリガラスを強化する方法を開示する。1つの実施の形態において、無アルカリガラス組成物を強化する方法として、シートをプラズマまたは加熱ガス混合物に曝露する、ガラスシートの表面および/またはエッジを窒化し、前記ガス混合物は、 N_2 、 NH_3 、フォーミングガス（ $\text{N}_2 + \text{H}_2$ ）またはその混合物などの少なくとも1つの窒素含有化合物を含むことが挙げられる。

10

【0013】

他の態様、特徴および利点は、添付図面と併せて読めば本明細書の記載から当業者には明らかであろう。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】図1は、ここに開示された1つ以上の実施の形態による、窒素包含層を備えた無アルカリガラス基板の概略図

20

【図2】図2は、表面の窒化を示す断面線2-2を通過して取られた、図1のガラス基板の概略側面図

【図3】図3は、N含有量に基づく窒化層のガラスのヤング率の感度のグラフ表現

【図4】図4は、二次イオン質量分析（SIMS）により測定した、厚さ1mmの NH_3 処理シリカシート（ガラスA）について表面からの深さを関数とする重量%窒素（N）のグラフ表示。

【図5】図5は、二次イオン質量分析（SIMS）により測定した、厚さ0.7mmの NH_3 処理無アルカリシート（ガラスE）の表面からの深さを関数とする重量%窒素（N）のグラフ表示

【図6】図6は、 NH_3 処理非アルカリアルミノケイ酸塩シート（ガラスE）について深さを関数とするヤング率のグラフ表示

30

【図7】図7は、 NH_3 処理非アルカリアルミノケイ酸塩シート（ガラスE）について深さを関数とする硬度のグラフ表示

【発明を実施するための形態】

【0015】

説明目的のために、1つ以上の実施の形態が図面に示されているが、ここに開示され記載された実施の形態は、図示された正確な配置および手段に限定されないことが理解されよう。

【0016】

ここに開示された様々な実施の形態は、無アルカリ窒化物強化ガラスに関する。ここで判明がどのように達成されたかについて更に十分な理解、ひいては意図された実施の形態の広い範囲を提供するために、特定の実験および/または理論の議論が提供されるだろう。ただし、ここでの実施形態は、必ずしもそのような実験および/または理論のいずれにも限定されないことに留意すること。

40

【0017】

一般的な構造体と考察

図1を参照すると、構造体100は、新規なプロセスおよび構造体の開発に関連して対象とする無アルカリガラス物品102を含み、無アルカリガラス物品102の強さ、耐傷性および化学的耐久特性を向上させることができる。

【0018】

50

図2を参照すると、ここでの1つ以上の実施の形態は、窒素含有層104を備えた無アルカリガラス物品102を有する構造体100を提供する。広い態様において、構造100は、無アルカリガラス物品102および実質的に少なくとも物品102の表面の一部を被覆する少なくとも1つの窒素含有層104を含む。ここでの表現「実質的に被覆する」とは、上位層（すなわち層104）が下位層（すなわち物品102の表面）に重なるということに留意すること。1つ以上の実施の形態において、層104は、物品102の側面のいずれかまたはすべてに配されていてもよい。

【0019】

図示した例において、無アルカリガラス物品102は実質的に平面状ではあるが、他の実施の形態は曲面もしくはその他の形状または彫刻された物品102（例えば、三次元（3D）的に形成されたガラス物品）を採用してもよい。それに加えてまたはそれに代えて、物品102の厚さは、審美的および/または機能的な理由から、中央寄りの領域と比較して物品102のエッジにおいて更に高い層厚を採用するなどのように、変更してもよい。

10

【0020】

方法

ここで説明されたような窒化ガラス物品は、後形成された無アルカリガラスシートを、アンモニアを含む加熱ガス混合物に曝露して物品表面およびエッジを窒化することにより形成してもよい。アンモニアを含むガス混合物は、窒素、フォーミングガス（ $N_2 + H_2$ ）などの他の気体を含んでもよい。ガラス表面の窒化は、ネットワーク中のOをNと交換することにより表面中に窒化物の拡散層を形成し、スパッタリングによるコーティング（例えばSiONまたはAlNをスパッタリング）とは異なり、単一理論に限定されずに、この窒化物拡散層は表面の欠陥を形成せずおよび/またはそれらを鈍化することによりガラス表面の既存の欠陥を低減するものと考えられる。

20

【0021】

ガス混合物中のアンモニアのモル分率は、0.02～1、いくつかの実施の形態においては0.05～0.8、およびその他の実施の形態においては0.1～0.6であってもよい。更にその他の実施の形態において、アンモニアと窒素の混合物が窒化に使用され、アンモニアに対する窒素の比率は、約10:1～1:20である。いくつかの実施の形態において、炉に流されるガス組成物は、アンモニア100%である。その他の実施の形態において、炉に流されるガス組成物は、アンモニア5%/ N_2 95%である。炉中のガスの組成は、典型的には NH_3 が5～100%の範囲にある。いくつかの場合には、炉に100%の NH_3 を流す際に、 NH_3 が部分的に分解して $N_2 + H_2$ になることがあり、そのために炉中の NH_3 は30～90%、残りが $N_2 + H_2$ （1:3比率）であることもある。

30

【0022】

一般的に、時間当たりの容積流量として炉に対するガスの流量は、0.2～10の範囲にある。気圧（絶対圧）として炉の圧力は、1～20の範囲にある。1つの例において、1気圧で、流量は毎時約2～8の流量の範囲にあってもよい。別の例において、圧力100psigにおいて、流量は、毎時約1流量であってもよい。

40

【0023】

いくつかの実施の形態において、窒化温度は、ガラスの歪点と焼鈍点の間である。いくつかのその他の実施の形態において、窒化温度は、ガラスの焼鈍点を越えて100未満である。更にその他の実施の形態において、窒化温度は、ガラスの焼鈍点を越えて50未満である。様々な実施の形態において、窒化温度は、別の範囲にあってもよい。例えば、窒化温度は、約200～約1,200であってもよい。1つの実施の形態において、その温度は、約300～約525であってもよい。別の実施の形態において、その温度は、約350～約425であってもよい。

【0024】

窒化ガスへの曝露は、長時間にわたってもよい。窒化プロセス曝露時間は、約24時間

50

～約240時間までにわたってもよい。例えば、1つの実施の形態において、窒化プロセスは、24時間実施された。別の実施の形態において、本プロセスは、168時間実施された。更に別の実施の形態において、本プロセスは、240時間実施された。

【0025】

窒化プロセスの結果として、ガラス表面とエッジの外側層は、反応を受けてSiON、SiN、AlON、AlN、BON、BNなどを形成する。すなわち、Si-N、Al-N、B-N結合が形成され、Si、Al、Bは、窒化層中の酸素と結合してもよい。ガラスの頂部は、酸化物から窒化物または酸窒化物層に転換される。

【0026】

無アルカリガラスが窒化の影響を受けやすいことが分かったのは意外である。上述のとおり、窒化は、本来、加工品の酸素原子の少なくとも一部を窒素原子で置換することを含む。無アルカリガラスにおいて、酸素原子は、アルカリ含有ガラス中よりも更に強固に保持されている。当業者は、無アルカリガラスが効果的に窒化することができ、まして強さおよび耐傷性の向上を達成できであろうということとは期待しないであろう。図3を参照すると、開示された方法にしたがって製造された窒化無アルカリガラスは、窒化ガラス中のN濃度を関数として弾性率の増加を示し、ひいてはガラスの強さと耐傷性の性能を向上させた。

10

【0027】

ガラス組成物および実施例

無アルカリガラス102は、50 SiO₂ 80%、2 Al₂O₃ 17%、8 B₂O₃ 36%、およびCaO、MgO、BaO、SrOまたはZnOの少なくとも1つを2%以上および25%以下(重量%で)有することが開示される。本実施の形態において、組成物は、アルカリ金属を除いたその他の微量成分0~5%を更に含んでもよい。組成物中のその他の微量成分として、例えば、ZrO₂、Fe₂O₃などが挙げられる。これらのガラスの実施の形態としては、無アルカリホウケイ酸塩、無アルカリホウアルミノケイ酸塩および無アルカリアルミノケイ酸塩ガラスなどが挙げられる。

20

【0028】

別の実施の形態によれば、無アルカリガラスは、酸化物に基づく重量%として65 SiO₂ 75%、7 Al₂O₃ 13%、5 B₂O₃ 36%、5 CaO 15%、0 BaO 5%、0 MgO 3%および0 SrO 5%を含む。

30

【0029】

その上さらなる実施の形態において、無アルカリガラスはP₂O₅を含み、更に効率的な窒化を提供する可能性がある。そのようなP₂O₅含有無アルカリガラスは、酸化物に基づく重量%として40 SiO₂ 70%、0 Al₂O₃ 20%、1 P₂O₅ 15%、0 B₂O₃ 25%およびCaO、MgO、BaO、SrOまたはZnOの少なくとも1つを2%以上および25%以下含んでもよい。

【0030】

更にその他の実施の形態において、本開示により、窒化に適切または窒化を受ける可能性のある無アルカリガラスは、本質的に純シリカ(SiO₂)を含む。その他の実施の形態において、本開示により、窒化に適切または窒化を受ける可能性のある無アルカリガラスは、26cm³/モルよりも大きいモル体積を含んでもよい。別の実施の形態において、そのようなガラスは、27cm³/モルよりも大きいモル体積を有していてもよい。

40

【0031】

いくつかの無アルカリガラスの非限定的な実施例を表1に示し、重量パーセント(重量%)およびモルパーセント(モル%)の両方で示す。表1のデータは、RO(CaO、MgO、BaO、SrOおよびZnO)の合計量およびこれらのガラスのモル体積(NAは、「該当なし」という意味である)も示す。いくつかの実施の形態において、ROの合計量が、9~24重量%の範囲にある。なお、アルカリ含有ソーダ石灰ケイ酸塩ガラスの実施例を比較のために示す。アルカリ含有ソーダ石灰ケイ酸塩ガラスは、23.3cm³/

50

モルのモル体積を有する一方、示された無アルカリガラスは $26 \text{ cm}^3 / \text{モル}$ よりも大きいモル体積を有する。

【 0 0 3 2 】

【 表 1 】

表 1

成分	ガラス									
	B		C		D		E		ソーダ石灰 ケイ酸塩	
	重量%	モル%	重量%	モル%	重量%	モル%	重量%	モル%	重量%	モル%
SiO ₂	60	66	59	67	53	67	63	67	73	71.4
Al ₂ O ₃	17	11	16	11	14	11	17	11	0	0
B ₂ O ₃	8	8	11	10	9	10	11	10	0	0
CaO	4	5	6	7	0	0	7	9	9	9.4
MgO	3	5	0	0	0	0	1	2	4	5.8
SrO	8	5	3	2	0	0	1	1	0	0
BaO	0	0	5	2	24	12	0	0	0	0
ZnO	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
Na ₂ O	0	0	0	0	0	0	0	0	14	13.3
RO 合計	15	15	15	12	24	12	9	12	13	15.2
モル体積 cm ³ /モル	26.4		27.8		NA		27.3		23.3	

図 4 ~ 図 5 を参照すると、いくつかの実施の形態において、ここに記載された窒化プロセスを受ける際に、上述の無アルカリガラス組成物は、0.2 重量% よりも多い N を含む窒素含有層 104 を含む。

【 0 0 3 3 】

1 つの実施の形態において、窒素含有層は、1 nm よりも大きい厚さを有する。別の実施の形態において、窒素含有層は、10 nm よりも大きい厚さを有する。別の実施の形態において、窒素含有層は、100 nm よりも大きい厚さを有する。更に別の実施の形態において、厚さは、1 マイクロメートルよりも厚い。更に別の実施の形態において、厚さは、10 マイクロメートルよりも大きい厚さの範囲は、(1) 10 ~ 100 nm、(2) 100 nm ~ 1 マイクロメートル、(3) 1 マイクロメートル ~ 10 マイクロメートル、および (4) 10 ~ 100 マイクロメートルの少なくとも 1 つにあってもよい。

【 0 0 3 4 】

1 つの実施の形態において、窒素含有層 104 は、0.2 重量% よりも多い N を含む。別の実施の形態において、窒素含有層は、1 重量% よりも多い N を含む。更に別の実施の形態において、窒素含有層は、少なくとも 2 重量% の N を含む。その他の実施の形態において、窒素含有層は、少なくとも 4 重量% よりも多い N を含む。別の実施の形態において、窒素含有層は、少なくとも 8 重量% の N を含む。更に別の実施の形態において、窒素含有層 104 は、少なくとも 14 重量% の N を含む。

【 0 0 3 5 】

上記のガラス組成物は、3D シートを含むがそれには限定されない、シートの形状にあってもよい。ガラス組成物は、化学的および/または熱的に焼き戻し/強化されていてもよい。ガラスシートは、モノリスであってもよく、多層ガラス積層板の 1 つ以上の層として採用されていてもよい。いくつかの実施の形態において、ガラスシートの厚さは、5 mm 未満であり、その他の実施の形態において、ガラスシートの厚さは、2 mm 未満であり、その他の実施の形態において、ガラスシートの厚さは、1 mm 未満であり、その他の実施の形態において、ガラスシートの厚さは、1 mm 未満かつ 10 マイクロメートルよりも大きい。いくつかの実施の形態において、ガラスシートの主面の各々の面積は、2 平方センチメートルよりも大きく、その他の実施の形態において、ガラスシートの主面の各々の面積は、30 平方センチメートルよりも大きく、その他の実施の形態において、ガラスシートの主面の各々の面積は、100 平方センチメートルを超え、その他の実施の形態

において、ガラスシートの主面の各々の面積は、500平方センチメートルよりも大きい。いくつかの実施の形態において、ガラスシートの厚さは、1mm未満であり、ガラスシートの主面の各々の面積は、30平方センチメートルよりも大きい。

【0036】

基板に層を適用することによるガラス基板など、基板に任意の数の機能特性を付与するのが有利である可能性もある。基板に層を追加することにより達成する有利な機能特性は多数あるが、そのような機能特性の例として、強化、耐傷性および耐薬品性などが挙げられる。したがって、1つ以上の実施の形態は、別のガラスなどの基板上に窒化無アルカリガラス層を付与するが含まれてもよい。

【0037】

例えば、コーニング社から入手可能であるGorilla（登録商標）ガラスなどの酸化ガラスは、広く家電製品に使用されている。そのようなガラスは、従来のガラスの強さが所望の性能水準を達成するには不十分である用途に使用されている。Gorilla（登録商標）ガラスは、（高透過率、低反射率および適切な屈折率などの）所望の光学特性を維持しながら、高水準の強さを達成するために、化学強化（イオン交換）によって製造されている。イオン交換（IX）技術による強化ガラスは、表面において約400~1,000MPaもの高水準の圧縮応力を処理ガラスに生じさせることができる。しかしながら、Gorilla（登録商標）ガラスは、アルカリガラスであり、ITO「タッチ」の用途およびディスプレイなどの、特定の加工作業におけるアルカリガラスの加工は、望ましくないことがある。窒化無アルカリガラスの1つ以上の層は、Gorilla（登録商標）ガラスなどの基板に適用し、強さ、耐傷性および化学的耐久性を向上させる可能性がある。

【0038】

実験結果

50mm×50mm×1mmまたは0.7mm厚の寸法を有するガラスシート（指定のサンプルAおよびサンプルE）のサンプルを、0.25リットルのステンレス容器中に載置し、前記容器を気密にし、アンモニアガス（製品コードAMAH35、エンパイアエアガス社、エルミラ、NY）でパージした後、下記表2に記載された設定温度、圧力、アンモニア流量（一分当たり標準立方センチメートル、sccm）および時間で加熱した。ガラス組成物は以下のとおりである。ガラスAは、純溶融シリカ（SiO₂ 100%）であり、ガラスEは、おおよそその重量%としてSiO₂（63%）、Al₂O₃（17%）、B₂O₃（11%）、CaO（7%）、MgO（1%）、SrO（1%）を含む非アルカリアルミノケイ酸塩であった。

【0039】

【表2】

表2

温度 °C	圧力 psig	流量 sccm	時間 日数
200	100	30-40	11
300	100	30-40	7
350	100	30-40	14
475	100	30-40	4
600	100	30-40	5

アンモニアへの曝露前後のガラスAおよびガラスEのサンプル（表2）は、二次イオン質量分析（SIMS）により特性付けを行った。図4を参照すると、ガラスA（純シリカ）のデータは、シリカガラスが、表面近傍（初層20~50nm）で、約0.1重量%~約2重量%のN、および深さ500nmで、0.02~約0.16重量%のNで窒化され（すなわち、含有窒素、N）、Nは、条件により、3マイクロメートルよりも大きくドーブされたことを示す。温度が高いほど（例えば600対300）、更に多いNの含有

および更に深い深さが見られた。図5を参照すると、ガラスE（無アルカリガラス）のデータは、無アルカリガラスが、表面近傍（初層10～100nm）で、約10重量%～約14重量%のN、および深さ500nmで、0.1～約1.4重量%のNで窒化され（すなわち、含有窒素、N）、Nは、条件により、2マイクロメートルよりも大きくドーブされたことを示す。本発明者らは、非アルカリガラスが、同様な条件下で処理されたシリカガラスよりも著しく多くのN（約10倍）の含有が見られたのは意外である。単一理論によって拘束されることなしに、更に多くのNの含有が非アルカリガラスの高いモル体積によることがあり得ると思われる。いくつかの実施の形態において、これらのガラスは、 25 cm^3 /モルよりも大きいモル体積を有し、いくつかの実施の形態において、これらのガラスは、 26 cm^3 /モルよりも大きいモル体積を有する。また、温度が低いほど（例えば、475 対600）、更に多い最大重量%のNの含有が見られる一方、温度が高いほど（例えば、600 対475）、更に深くまでNの含有が見られたのは意外である。温度を、例えば、800、1,000、1,200、またはそれ以上に上げることにより、N含有と深さの両方が更に増加すると期待されるであろう。

10

20

30

40

50

【0040】

図6および7を参照すると、表2の条件にしたがって、アンモニアへの曝露前（サンプルE1）および曝露後（サンプルE2およびE3）のガラスE（非アルカリアルミノケイ酸塩）のサンプルを、室温（約20～25、および50%RH）で、アジレントナノインデントーG200（アジレントテクノロジー社、USA）を使用して、表面からの深さを関数としてヤング率および硬度に関して特性付けを行った。表面から初層約50～80nm以内の弾性率と硬度の変化は、この測定技術からの結果である。結果は、アンモニア処理（E2およびE3）に曝露されたガラスサンプルの弾性率と硬度が、曝露されていない購入したままのガラスサンプル（E1）と比較して、それぞれ約17%および19%増加したことを示す。

【0041】

ここでの本開示は、特定の実施の形態に関して記載してきたが、これらの実施の形態は、ここでの実施の形態の原理および応用の例示に過ぎないことを理解すべきである。それ故に、多くの変更が例示実施形態に行われ、また本出願の趣旨および範囲から逸脱することなく、その他の構成が考案できることを理解すべきである。

【0042】

以下、本発明の好ましい実施形態を項分け記載する。

【0043】

実施形態1

（重量%として）50 SiO₂ 80%、2 Al₂O₃ 17%、8 B₂O₃ 36%、およびCaO、MgO、BaO、SrOまたはZnOの少なくとも1つを2%以上および25%以下を含む無アルカリガラス組成物を備えた物品であって、前記無アルカリガラス組成物が、0.2重量%よりも多いNを含む表面層を備えた、物品。

【0044】

実施形態2

CaO、MgO、BaO、SrOおよびZnOの合計量が、9～24重量%の範囲にある、実施形態1記載の物品。

【0045】

実施形態3

26 cm^3 /モルよりも大きいモル体積を備えた、実施形態1記載の物品。

【0046】

実施形態4

27 cm^3 /モルよりも大きいモル体積を備えた、実施形態1記載の物品。

【0047】

実施形態5

前記表面層が、1nmよりも大きい厚さを備えた、実施形態1記載の物品。

- 【0048】
実施形態6
前記表面層が、10nmよりも大きい厚さを備える、実施形態1記載の物品。
- 【0049】
実施形態7
前記表面層が、100nmよりも大きい厚さを備えた、実施形態1記載の物品。
- 【0050】
実施形態8
前記表面層が、1マイクロメートルよりも大きい厚さを備えた、実施形態1記載の物品
。
- 【0051】
実施形態9
前記表面層が、10マイクロメートルよりも大きい厚さを備えた、実施形態1記載の物品。
- 【0052】
実施形態10
前記表面層が、1重量%よりも多いNを含む、実施形態1記載の物品。
- 【0053】
実施形態11
前記表面層が、少なくとも2重量%のNを含む、実施形態1記載の物品。 20
- 【0054】
実施形態12
表面層が、少なくとも4重量%のNを含む、実施形態1記載の物品。
- 【0055】
実施形態13
前記表面層が、少なくとも8重量%のNを含む、実施形態1記載の物品。
- 【0056】
実施形態14
前記表面層が、少なくとも14の重量%のNを含む、実施形態1記載の物品。
- 【0057】
実施形態15
ガラスシートを備えた、実施形態1記載の物品。 30
- 【0058】
実施形態16
3Dガラスシートを備えた、実施形態1記載の物品。
- 【0059】
実施形態17
前記ガラス組成物が焼き戻しを受けた、実施形態1記載の物品。
- 【0060】
実施形態18
40
(重量%として) 65 SiO₂ 75%、7 Al₂O₃ 13%、5 B₂O₃ 36%、5 CaO 15%、0 BaO 5%、0 MgO 3%および0 SrO 5%を含む無アルカリガラス組成物を備えた物品であり、前記組成物が、Nを0.2重量%よりも多く含む表面層を備えた、物品。
- 【0061】
実施形態19
前記表面層が、1nmよりも大きい厚さを備えた、実施形態18記載の物品。
- 【0062】
実施形態20
前記表面層が、10nmよりも大きい厚さを備えた、実施形態18記載の物品。 50

- 【0063】
実施形態21
前記表面層が、100nmよりも大きい厚さを備えた、実施形態18記載の物品。
- 【0064】
実施形態22
前記表面層が、1マイクロメートルよりも大きい厚さを備えた、実施形態18記載の物品。
- 【0065】
実施形態23
前記表面層が、1重量%よりも多いNを含む、実施形態18記載の物品。 10
- 【0066】
実施形態24
前記表面層が、少なくとも2重量%のNを含む、実施形態18記載の物品。
- 【0067】
実施形態25
前記表面層が、少なくとも4重量%のNを含む、実施形態18記載の物品。
- 【0068】
実施形態26
前記表面層が、少なくとも8重量%のNを含む、実施形態18記載の物品。
- 【0069】
実施形態27
前記表面層が、少なくとも14重量%のNを含む、実施形態18記載の物品。 20
- 【0070】
実施形態28
(重量%として) 40 SiO₂ 70%、0 Al₂O₃ 20%、1 P₂O₅ 15%、0 B₂O₃ 25%、およびCaO、MgO、BaO、SrOまたはZnOの少なくとも1つが0%以上および25%以下を含む無アルカリガラス組成物を備えた物品であり、前記組成物が、0.2重量%よりも多いNを含む表面層を備えた、物品。
- 【0071】
実施形態29
前記表面層が、1nmよりも大きい厚さを備えた、実施形態28記載の物品。 30
- 【0072】
実施形態30
前記表面層が、1重量%よりも多いNを含む、実施形態28記載の物品。
- 【0073】
実施形態31
無アルカリガラス組成物を含むガラス物品を加熱ガス混合物の影響を受けさせることからなる無アルカリガラス組成物を強化する方法であって、前記ガス混合物が、ガラス物品の少なくとも1つの表面に窒素含有層を生成させるのに十分な時間と温度で、少なくとも1つの窒素含有化合物を備えた、無アルカリガラス組成物を強化する方法。 40
- 【0074】
実施形態32
前記ガス混合物が、NH₃を含む、実施形態31記載の方法。
- 【0075】
実施形態33
前記時間が24~240時間であり、前記ガス混合物の温度が200~1,200であり、前記ガス圧力が0.2~20気圧である、実施形態31記載の方法。
- 【0076】
実施形態34
少なくとも99.9重量%のSiO₂を含む基板を備えた無アルカリガラス組成物を備 50

えた物品であって、前記無アルカリガラス組成物が、0.2重量%よりも多いNを含む表面層を備えた、物品。

【0077】

実施形態35

前記表面層が、1nmよりも大きい厚さを備えた、実施形態34記載の物品。

【0078】

実施形態36

前記表面層が、1重量%よりも多いNを含む、実施形態34記載の物品。

【0079】

実施形態37

物品において、 26 cm^3 /モルよりも大きいモル体積を備える無アルカリガラス組成物を備えた物品であり、前記組成物が、0.2重量%よりも多いNを含む表面層を備えた、物品。

10

【0080】

実施形態38

前記モル体積が、 27 cm^3 /モルよりも大きい、実施形態37記載の物品。

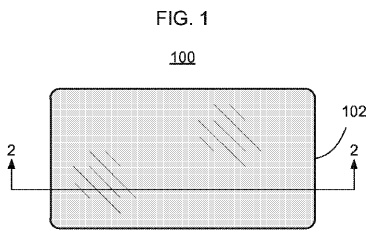
【符号の説明】

【0081】

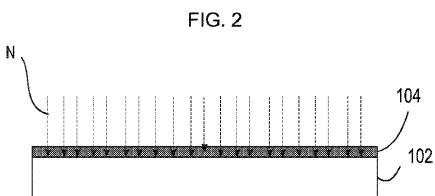
- 100 構造体
- 102 無アルカリガラス物品
- 104 窒素含有層

20

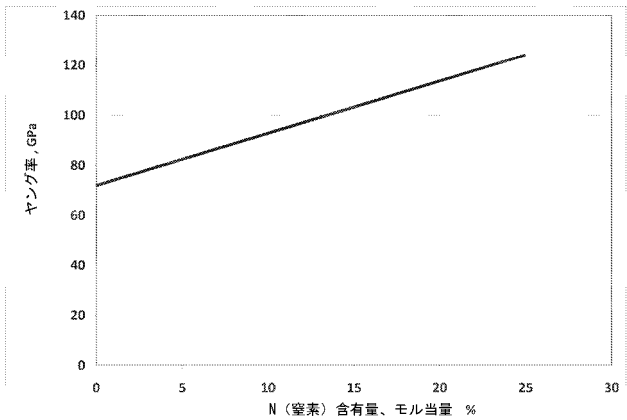
【図1】



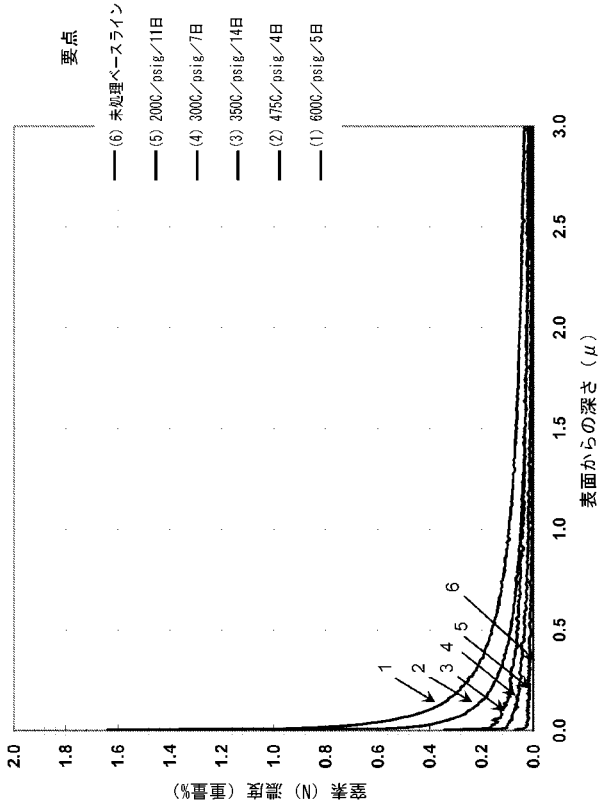
【図2】



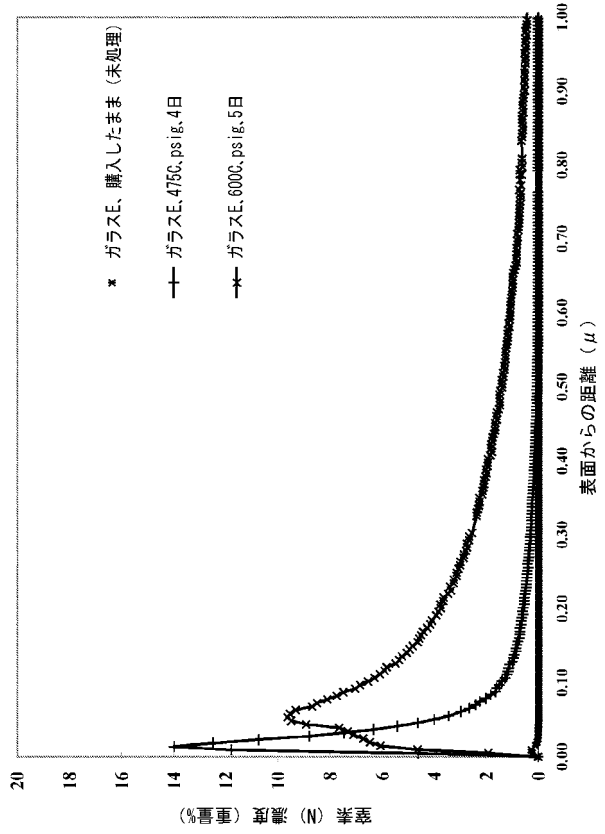
【図3】



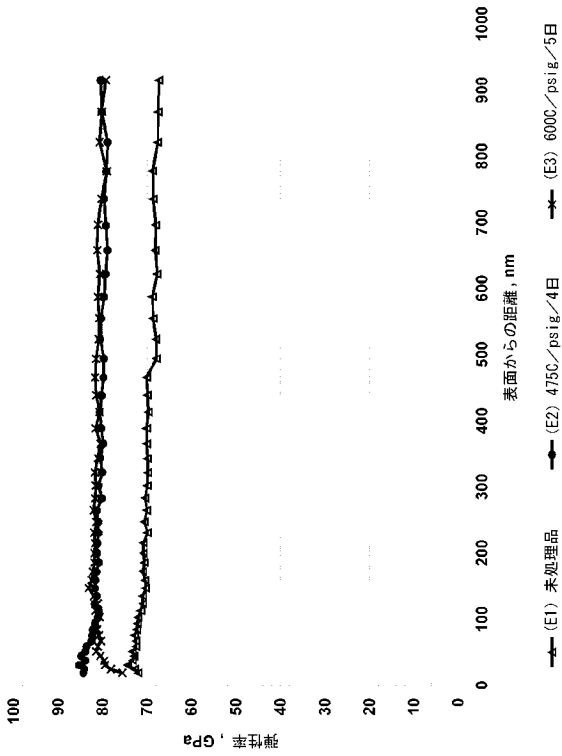
【 図 4 】



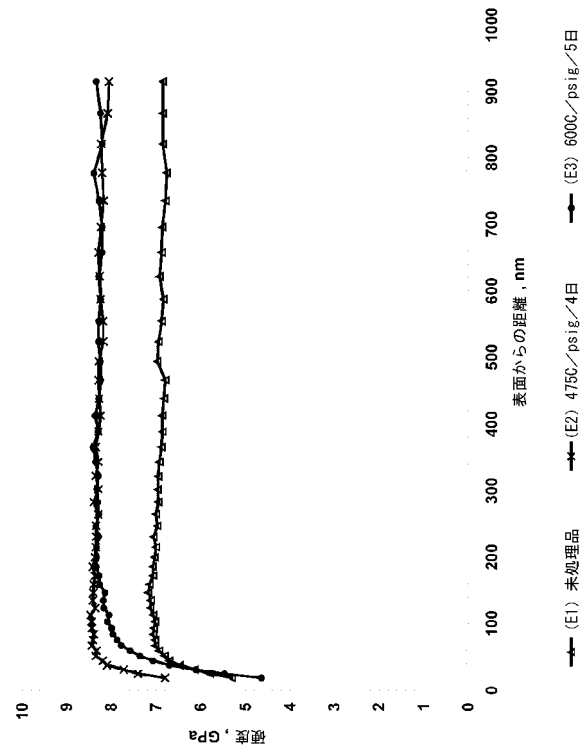
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2015/030445

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. C03C3/04	C03C3/11	C03C21/00 C03C23/00 C03B32/00
ADD.		
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) C03C C03B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JOYDEB MUKERJI ET AL: "Properties of Glasses and Melts in the System MgO-AlN-SiO ₂ ", AMERICAN CERAMIC SOCIETY BULLETIN,, vol. 66, no. 11, 1 November 1987 (1987-11-01), pages 1616-1619, XP001273242, "Experimental Procedure"; table 1: PG9), D2 (p. 124: last paragraph-p.125 ----- -/--	1-30,37, 38
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"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 13 July 2015		Date of mailing of the international search report 24/07/2015
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Deckwerth, Martin

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2015/030445

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	LOEHMAN ET AL: "Preparation and properties of oxynitride glasses", JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS, NORTH-HOLLAND PHYSICS PUBLISHING, AMSTERDAM, NL, vol. 56, no. 1-3, 1 July 1983 (1983-07-01), pages 123-134, XP024064423, ISSN: 0022-3093, DOI: 10.1016/0022-3093(83)90457-X [retrieved on 1983-07-01] p. 124: last paragraph-p.125 -----	1-30,37, 38
X	WUSIRIKA R: "REACTION OF AMMONIA WITH FUMED SILICA", JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, BLACKWELL PUBLISHING, MALDEN, MA, US, vol. 73, no. 10, 1 October 1990 (1990-10-01), pages 2926-2929, XP000204226, ISSN: 0002-7820, DOI: 10.1111/J.1151-2916.1990.TB06696.X -----	34-37
Y	"II. Experimental Procedure"; table II: p. 2929, left col. 2. paragraph -----	1-30,38
Y	US 2012/135853 A1 (AMIN JAYMIN [US] ET AL) 31 May 2012 (2012-05-31) [0069; table 2: composition 13-23 -----	1-30,37, 38
Y	JP 2008 308343 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO) 25 December 2008 (2008-12-25) abstract; table 1: composition 1-8 -----	1-17
Y	JP 2003 335548 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO) 25 November 2003 (2003-11-25) abstract; table 5: composition 12 -----	18-27
Y	US 2002/151426 A1 (MURATA TAKASHI [JP] ET AL) 17 October 2002 (2002-10-17) [0001]; table 4: sample 10-12; table 14: sample 41, 42 -----	28-30
X	US 2008/066497 A1 (WEBER JUERGEN [DE] ET AL) 20 March 2008 (2008-03-20) -----	31,32
Y	[0045]-[0049], [0052], [0054], [0075], [0078], [0087], [0091], [0099] ----- -/--	33

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2015/030445

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>DERIANO S ET AL: "Mechanical strength improvement of a soda-lime-silica glass by thermal treatment under flowing gas", JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, ESSEX, GB, vol. 24, no. 9, 1 August 2004 (2004-08-01), pages 2803-2812, XP004496276, ISSN: 0955-2219, DOI: 10.1016/J.JEURCERAMSOC.2003.09.019 2.1 "preparation of glass samples", table 1; Fig. 1, Fig. 6; 4.1.1 "Hardness and Young's modulus" -----</p>	33
Y	<p>DE 10 2004 011117 A1 (SCHOTT AG [DE]) 29 September 2005 (2005-09-29) [0003], [0004], [0008], [0010]-[0020], [0047]; claim 1-11 -----</p>	33

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2015/030445

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2012135853 A1	31-05-2012	CN 103261110 A EP 2646380 A1 JP 2014500846 A KR 20130129999 A TW 201228979 A US 2012135853 A1 US 2014342897 A1 WO 2012074953 A1	21-08-2013 09-10-2013 16-01-2014 29-11-2013 16-07-2012 31-05-2012 20-11-2014 07-06-2012
JP 2008308343 A	25-12-2008	JP 5234387 B2 JP 2008308343 A	10-07-2013 25-12-2008
JP 2003335548 A	25-11-2003	JP 4453240 B2 JP 2003335548 A	21-04-2010 25-11-2003
US 2002151426 A1	17-10-2002	CN 1460091 A CN 1644541 A EP 1360153 A2 EP 1518835 A2 JP 2002308643 A TW 555715 B US 2002151426 A1 WO 02060831 A2	03-12-2003 27-07-2005 12-11-2003 30-03-2005 23-10-2002 01-10-2003 17-10-2002 08-08-2002
US 2008066497 A1	20-03-2008	AT 503731 T CN 101061075 A DE 102005017739 A1 EP 1868951 A1 IL 180213 A JP 5394734 B2 JP 2008535764 A KR 20070120083 A TW 200817292 A US 2008066497 A1 WO 2006108766 A1	15-04-2011 24-10-2007 19-10-2006 26-12-2007 29-12-2011 22-01-2014 04-09-2008 21-12-2007 16-04-2008 20-03-2008 19-10-2006
DE 102004011117 A1	29-09-2005	NONE	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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

(72)発明者 ブックバインダー, ダナ クレイグ

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 3 0 コーニング デイヴィス ロード 2 6 7 5

(72)発明者 グロス, ティモシー マイケル

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 3 0 コーニング サミット アヴェニュー 4 9

(72)発明者 タンドン, プシュカー

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 7 0 ペインテッド ポスト ディア クレスト ドライヴ 3 4 0 5

Fターム(参考) 4G059 AA08 AC16

4G062	AA01	BB01	BB05	DA05	DA06	DA07	DB01	DB02	DB03	DB04
	DC01	DC02	DC03	DC04	DC05	DD01	DD03	DD04	DE01	DE02
	DE03	DE04	DF01	EA01	EB01	EC01	ED01	ED02	ED03	ED04
	EE01	EE02	EE03	EE04	EF01	EF02	EF03	EF04	EG01	EG02
	EG03	EG04	FA01	FA10	FB01	FC01	FD01	FE01	FF01	FG01
	FH01	FJ01	FK01	FL01	GA01	GA10	GB01	GC01	GD01	GE01
	HH01	HH03	HH05	HH07	HH09	HH11	HH13	HH15	HH17	HH20
	JJ01	JJ02	JJ03	JJ05	JJ07	KK01	KK03	KK05	KK07	KK10
	MM12	MM27	NN33							