

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2025-0029053
(43) 공개일자 2025년03월04일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03C 10/00 (2006.01) C03B 27/012 (2006.01)
C03C 21/00 (2006.01) C03C 3/083 (2006.01)
C03C 3/097 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C03C 10/0027 (2013.01)
C03B 27/012 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7042089
(22) 출원일자(국제) 2023년06월26일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년12월19일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/023677
(87) 국제공개번호 WO 2024/004965
국제공개일자 2024년01월04일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-106563 2022년06월30일 일본(JP)
- (71) 출원인
에이지씨 가부시키키가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1고
- (72) 발명자
야마자키 요시키
일본 1008405 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1고 에이지씨 가부시키키가이샤 내
아키바 슈사쿠
일본 1008405 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1고 에이지씨 가부시키키가이샤 내
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
한상욱, 최희준, 이석재

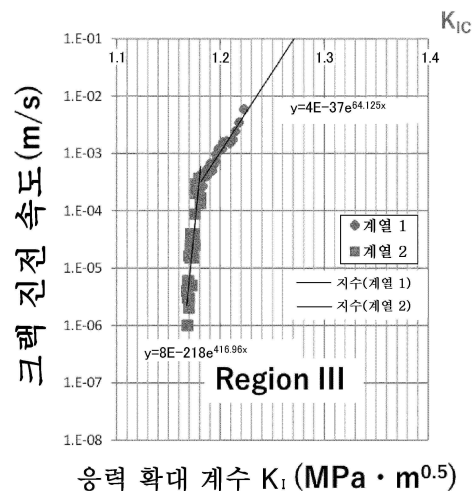
전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 결정화 유리, 화학 강화 유리 및 결정화 유리의 제조 방법

(57) 요약

화학 강화에 의해 우수한 강도가 얻어지고, 또한 낙하 시의 강도와 투명성의 양쪽이 우수한 결정화 유리를 제공하는 것이다. 본 발명은, 리튬 다이실리케이트형 결정 및 그 고용체 결정의 적어도 한쪽, 버질라이트형 결정 및 그 고용체 결정의 적어도 한쪽, 그리고 잔존 유리상을 포함하고, 파괴 인성값 K_{IC} 가 $1.0\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 이상이고, 두께 0.7mm 환산의 헤이즈값이 0.8% 이하인, 결정화 유리에 관한 것이다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

C03C 21/00 (2013.01)

C03C 3/083 (2013.01)

C03C 3/097 (2013.01)

(72) 발명자

나가노 미키오

일본 1008405 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메
5방 1고 에이지씨 가부시키키가이샤 내

이마키타 겐지

일본 1008405 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메
5방 1고 에이지씨 가부시키키가이샤 내

가네하라 가즈키

일본 1008405 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메
5방 1고 에이지씨 가부시키키가이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

리튬 다이실리케이트형 결정 및 그 고용체 결정의 적어도 한쪽, 버질라이트형 결정 및 그 고용체 결정의 적어도 한쪽, 그리고 잔존 유리상을 포함하고,

파괴 인성값 K_{IC} 가 $1.0\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 이상이고,

두께 0.7mm 환산의 헤이즈값이 0.8% 이하인, 결정화 유리.

청구항 2

리튬 다이실리케이트형 결정 및 그 고용체 결정의 적어도 한쪽, β 스포듀민형 결정 및 그 고용체 결정의 적어도 한쪽, 그리고 잔존 유리상을 포함하고,

파괴 인성값 K_{IC} 가 $1.2\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 이상이고,

두께 0.7mm 환산의 헤이즈값이 2.0% 이하인, 결정화 유리.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 결정화 유리에 대하여 응력 확대 계수 K_I (단위: $\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$)와 크랙 진전 속도 v (단위: m/s)의 관계를 나타내는 K_I - v 곡선을 측정했을 때에,

상기 K_I - v 곡선은, 상기 크랙 진전 속도 v 가 작은 영역부터 Region I, Region II 및 Region III을 갖고,

상기 K_I - v 곡선은 상기 Region III에 있어서 굴곡점을 갖고,

상기 Region III에 있어서의 상기 굴곡점을 경계로 상기 크랙 진전 속도 v 가 작은 영역을 Region III-1, 상기 크랙 진전 속도 v 가 큰 영역을 Region III-2라고 하고, 상기 크랙 진전 속도 v 를 상기 응력 확대 계수 K_I 에 대하여 지수 함수로 피팅했을 때에,

상기 Region III-1측에서의 지수 함수의 지수의 값($x_{\text{RegionIII-1}}$)과 상기 Region III-2측의 지수 함수의 지수의 값($x_{\text{RegionIII-2}}$)의 비($x_{\text{RegionIII-2}}/x_{\text{regionIII-1}}$)가 0.25 미만인, 결정화 유리.

청구항 4

표면에 압축 응력층을 갖는 화학 강화 유리이며, 제3항에 기재된 결정화 유리인, 화학 강화 유리.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 모유리의 조성인, 산화물 기준의 몰 백분율 표시로,

SiO_2 를 65 내지 75%,

Li_2O 를 23 내지 25%,

Al_2O_3 를 4 내지 8%,

P_2O_5 를 0.5 내지 2.5%,

ZrO_2 를 0.6 내지 2%,

B_2O_3 를 0 내지 1%,

Na₂O을 0 내지 1.5%,

K₂O을 0 내지 1%,

ZnO을 0 내지 1%,

SnO₂을 0 내지 1% 포함하고,

Li₂O, Al₂O₃ 및 SiO₂의 몰 비율의 합에 대하여, P₂O₅, ZrO₂, B₂O₃, Na₂O, K₂O, ZnO 및 SnO₂의 몰 비율의 합이 5% 이하인, 결정화 유리.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 모유리의 조성인, 산화물 기준의 몰 백분율 표시로,

SiO₂를 65 내지 75%,

Li₂O을 23 내지 25%,

Al₂O₃을 4 내지 8%,

P₂O₅을 0.7 내지 2.5%,

ZrO₂을 0.6 내지 1.1%,

B₂O₃를 0 내지 1%,

Na₂O을 0 내지 1.5%,

K₂O을 0 내지 1%,

ZnO을 0 내지 1%,

SnO₂을 0 내지 1% 포함하고,

Li₂O, Al₂O₃ 및 SiO₂의 몰 비율의 합에 대하여, P₂O₅, ZrO₂, B₂O₃, Na₂O, K₂O, ZnO 및 SnO₂의 몰 비율의 합이 4% 이하인, 결정화 유리.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 모유리의 조성인, 산화물 기준의 몰 백분율 표시로, B₂O₃를 실질적으로 함유하지 않는, 결정화 유리.

청구항 8

표면에 압축 응력층을 갖는 화학 강화 유리이며,

표면 압축 응력값 CS가 150MPa 이상이고,

리튬 다이실리케이트형 결정 및 그 고용체 결정의 적어도 한쪽, 버질라이트형 결정 및 그 고용체 결정의 적어도 한쪽, 그리고 잔존 유리상을 포함하고,

파괴 인성값 K_{IC}가 1.0MPa · m^{0.5} 이상이고,

두께 0.7mm 환산의 헤이즈값이 0.8% 이하이고,

결정화 유리인, 화학 강화 유리.

청구항 9

표면에 압축 응력층을 갖는 화학 강화 유리이며,

표면 압축 응력값 CS가 100MPa 이상이고,

리튬 다이실리케이트형 결정 및 그 고용체 결정의 적어도 한쪽, β 스포듀민형 결정 및 그 고용체 결정의 적어도 한쪽, 그리고 잔존 유리상을 포함하고,

파괴 인성값 K_{IC} 가 $1.2\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 이상이고,

두께 0.7mm 환산의 헤이즈값이 2.0% 이하이고,

결정화 유리인, 화학 강화 유리.

청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서, 상기 화학 강화 유리의 모조성이, 산화물 기준의 몰 백분율 표시로,

SiO_2 를 65 내지 75%,

Li_2O 를 23 내지 25%,

Al_2O_3 를 4 내지 8%,

P_2O_5 를 0.5 내지 2.5%,

ZrO_2 를 0.6 내지 2%,

B_2O_3 를 0 내지 1%,

Na_2O 를 0 내지 1.5%,

K_2O 를 0 내지 1%,

ZnO 를 0 내지 1%,

SnO_2 를 0 내지 1% 포함하고,

Li_2O , Al_2O_3 및 SiO_2 의 몰 비율의 합에 대하여, P_2O_5 , ZrO_2 , B_2O_3 , Na_2O , K_2O , ZnO 및 SnO_2 의 몰 비율의 합이 5% 이하인, 화학 강화 유리.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 기재된 결정화 유리의 제조 방법이며,

산화물 기준의 몰 백분율 표시로,

SiO_2 를 65 내지 75%,

Li_2O 를 23 내지 25%,

Al_2O_3 를 4 내지 8%,

P_2O_5 를 0.5 내지 2.5%,

ZrO_2 를 0.6 내지 2%,

B_2O_3 를 0 내지 1%,

Na_2O 를 0 내지 1.5%,

K_2O 를 0 내지 1%,

ZnO 를 0 내지 1%,

SnO₂을 0 내지 1% 포함하고,

Li₂O, Al₂O₃ 및 SiO₂의 몰 비율의 합에 대하여, P₂O₅, ZrO₂, B₂O₃, Na₂O, K₂O, ZnO 및 SnO₂의 몰 비율의 합이 5% 이하인 비정질 유리를 열처리하는 것을 포함하고,

상기 열처리는 복수 단계의 열처리를 포함하고,

상기 복수 단계의 열처리는, 1단계째의 열처리로서 500 내지 540℃에서 10분 내지 24시간 유지하는 것과, 최종 단계의 열처리로서 700℃ 내지 850℃ 미만에서 2 내지 8시간, 또는 830℃ 내지 860℃에서 10분 내지 60분 유지하는 것을 포함하고,

각 단계의 열처리에 있어서의 승온 속도 및 강온 속도가 5 내지 120℃/분인, 제1항 또는 제2항에 기재된 결정화 유리의 제조 방법.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 기재된 결정화 유리의 제조 방법이며,

산화물 기준의 몰 백분을 표시로,

SiO₂를 65 내지 75%,

Li₂O를 23 내지 25%,

Al₂O₃을 4 내지 8%,

P₂O₅을 0.5 내지 2.5%,

ZrO₂을 0.6 내지 2%,

B₂O₃를 0 내지 1%,

Na₂O를 0 내지 1.5%,

K₂O를 0 내지 1%,

ZnO를 0 내지 1%,

SnO₂을 0 내지 1% 포함하고,

Li₂O, Al₂O₃ 및 SiO₂의 몰 비율의 합에 대하여, P₂O₅, ZrO₂, B₂O₃, Na₂O, K₂O, ZnO 및 SnO₂의 몰 비율의 합이 5% 이하인 비정질 유리를 열처리하는 것을 포함하고,

상기 열처리는 복수 단계의 열처리를 포함하고,

상기 복수 단계의 열처리는, 1단계째의 열처리로서 500 내지 540℃에서 10분 내지 24시간 유지하는 것과, 최종 단계의 열처리로서 730℃ 내지 800℃ 미만에서 2 내지 8시간, 또는 830℃ 내지 860℃에서 10분 내지 60분 유지하는 것을 포함하고,

각 단계의 열처리에 있어서의 승온 속도 및 강온 속도가 5 내지 120℃/분인, 제1항 또는 제2항에 기재된 결정화 유리의 제조 방법.

청구항 13

결정을 함유하는 결정화 유리이며,

상기 결정화 유리에 대하여 응력 확대 계수 K_I (단위: $\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$)와 크랙 진전 속도 v (단위: m/s)의 관계를 나타내는 K_I - v 곡선을 측정했을 때에,

상기 K_I - v 곡선은, 상기 크랙 진전 속도 v 가 작은 영역부터 Region I, Region II 및 Region III을 갖고,

상기 K_I - v 곡선은 상기 Region III에 있어서 굴곡점을 갖고,

상기 Region III에 있어서의 상기 굴곡점을 경계로 상기 크랙 진전 속도 v 가 작은 영역을 Region III-1, 상기 크랙 진전 속도 v 가 큰 영역을 Region III-2라고 하고, 상기 크랙 진전 속도 v 를 상기 응력 확대 계수 K_I 에 대하여 지수 함수로 피팅했을 때에,

상기 Region III-1측에서의 지수 함수의 지수의 값($x_{\text{RegionIII-1}}$)과 상기 Region III-2측의 지수 함수의 지수의 값($x_{\text{RegionIII-2}}$)의 비($x_{\text{RegionIII-2}}/x_{\text{RegionIII-1}}$)가 0.25 미만인, 결정화 유리.

청구항 14

제13항에 있어서, 모유리의 조성이, 산화물 기준의 몰 백분율 표시로,

SiO_2 를 65 내지 75%,

Li_2O 를 23 내지 25%,

Al_2O_3 를 4 내지 8%,

P_2O_5 를 0.5 내지 2.5%,

ZrO_2 를 0.6 내지 2%,

B_2O_3 를 0 내지 1%,

Na_2O 를 0 내지 1.5%,

K_2O 를 0 내지 1%,

ZnO 를 0 내지 1%,

SnO_2 를 0 내지 1% 포함하고,

Li_2O , Al_2O_3 및 SiO_2 의 몰 비율의 합에 대하여, P_2O_5 , ZrO_2 , B_2O_3 , Na_2O , K_2O , ZnO 및 SnO_2 의 몰 비율의 합이 5% 이하인, 결정화 유리.

청구항 15

제13항에 있어서, 모유리의 조성이, 산화물 기준의 몰 백분율 표시로,

SiO_2 를 65 내지 75%,

Li_2O 를 23 내지 25%,

Al_2O_3 를 4 내지 8%,

P_2O_5 를 0.7 내지 2.5%,

ZrO_2 를 0.6 내지 1.1%,

B_2O_3 를 0 내지 1%,

Na_2O 를 0 내지 1.5%,

K_2O 를 0 내지 1%,

ZnO 를 0 내지 1%,

SnO_2 를 0 내지 1% 포함하고,

Li_2O , Al_2O_3 및 SiO_2 의 몰 비율의 합에 대하여, P_2O_5 , ZrO_2 , B_2O_3 , Na_2O , K_2O , ZnO 및 SnO_2 의 몰 비율의 합이 4% 이하인, 결정화 유리.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 모유리의 조성이, 산화물 기준의 몰 백분율 표시로, B_2O_3 를 실질적으로 함유하지 않는, 결정화 유리.

청구항 17

표면에 압축 응력층을 갖는 화학 강화 유리이며, 제13항 내지 제16항 중 어느 한 항에 기재된 결정화 유리인, 화학 강화 유리.

청구항 18

결정화 유리에 대하여 응력 확대 계수 K_I (단위: $\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$)와 크랙 진전 속도 v (단위: m/s)의 관계를 나타내는 K_I - v 곡선을 측정했을 때에,

$1 \times 10^{-4} \text{ m/s}$ 내지 $1 \times 10^{-1} \text{ m/s}$ 사이의 크랙 진전 속도 v 를 K_I 에 대하여 e 를 밑으로 하는 지수 함수로 피팅했을 때에 지수 내의 응력 확대 계수에 대한 계수값이 $130(\text{MPa}^{-1} \cdot \text{m}^{-0.5})$ 미만이고, 두께 0.7mm 환산의 헤이즈값이 2.0% 미만인, 결정화 유리.

청구항 19

표면에 압축 응력층을 갖는 화학 강화 유리이며, 제18항에 기재된 결정화 유리인, 화학 강화 유리.

청구항 20

제18항 또는 제19항에 있어서, 모유리의 조성이, 산화물 기준의 몰 백분율 표시로,

SiO_2 를 65 내지 75%,

Li_2O 를 23 내지 25%,

Al_2O_3 를 4 내지 8%,

P_2O_5 를 0.5 내지 2.5%,

ZrO_2 를 0.6 내지 2%,

B_2O_3 를 0 내지 1%,

Na_2O 를 0 내지 1.5%,

K_2O 를 0 내지 1%,

ZnO 를 0 내지 1%,

SnO_2 를 0 내지 1% 포함하고,

Li_2O , Al_2O_3 및 SiO_2 의 몰 비율의 합에 대하여, P_2O_5 , ZrO_2 , B_2O_3 , Na_2O , K_2O , ZnO 및 SnO_2 의 몰 비율의 합이 5% 이하인, 결정화 유리.

청구항 21

제18항 또는 제19항에 있어서, 모유리의 조성이, 산화물 기준의 몰 백분율 표시로,

SiO_2 를 65 내지 75%,

Li_2O 을 23 내지 25%,

Al_2O_3 을 4 내지 8%,

P_2O_5 을 0.7 내지 2.5%,

ZrO_2 을 0.6 내지 1.1%,

B_2O_3 를 0 내지 1%,

Na_2O 을 0 내지 1.5%,

K_2O 을 0 내지 1%,

ZnO 을 0 내지 1%,

SnO_2 을 0 내지 1% 포함하고,

Li_2O , Al_2O_3 및 SiO_2 의 몰 비율의 합에 대하여, P_2O_5 , ZrO_2 , B_2O_3 , Na_2O , K_2O , ZnO 및 SnO_2 의 몰 비율의 합이 4% 이하인, 결정화 유리.

청구항 22

제21항에 있어서, 상기 모유리의 조성이, 산화물 기준의 몰 백분율 표시로, B_2O_3 를 실질적으로 함유하지 않는, 결정화 유리.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 결정화 유리, 화학 강화 유리 및 결정화 유리의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 휴대 단말기의 커버 유리 등에는, 휴대 단말기를 떨어뜨려도 쉽게 깨지지 않는 강도가 요구되는 점에서, 화학 강화 유리가 널리 사용되고 있다. 화학 강화 유리는, 유리를 질산나트륨 등의 용융염에 침지하는 등의 방법으로, 유리 중에 포함되는 알칼리 이온과, 용융염에 포함되는 이온 반경이 더 큰 알칼리 이온의 이온 교환을 발생 시키고, 그것에 의해 유리의 표층 부분에 압축 응력층을 형성한 유리이다.

[0003] 결정화 유리는, 유리 중에 결정을 석출시킨 것이고, 결정을 포함하지 않는 비정질 유리와 비교하여 딱딱하고, 흠집이 생기기 어렵다. 그리고, 화학 강화 가능한 결정화 유리는, 비정질 유리와 비교하여, 파쇄를 방지하면서 고강도로 할 수 있다.

[0004] 또한, 휴대 단말기의 커버 유리 등에는, 디스플레이의 시인성 등을 향상시키기 위해, 높은 투명성이 요구되는 경우가 많다. 즉, 휴대 단말기의 커버 유리 등에 있어서는, 강도, 특히 낙하 시의 강도와, 투명성의 양립이 요구되는 경우가 있다.

[0005] 예를 들어, 특허문헌 1에는, 휴대형 전자 기기나 광학 기기 등의 보호 부재, 특히 배면 커버로서 적합한 결정화 유리가 기재되어 있다.

[0006] 특허문헌 2에는, 30 내지 65중량%의 이규산리튬의 제1 결정상; 및 20 내지 60중량%의 β -스포듀민의 제2 결정상을 포함하는, 유리세라믹이 기재되어 있다. 특허문헌 1 및 특허문헌 2에 기재된 결정화 유리는 각각, 화학 강화 가능한 결정화 유리이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본 특허 공표 제2021-509658호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허 공표 제2016-529201호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 그러나, 특허문헌 1, 2에 기재되는 화학 강화 가능한 결정화 유리에서는, 낙하 시의 강도와 투명성의 양립에 대하여 여전히 불충분한 경우가 있다. 즉, 이들 특성이 더 우수하고, 또한 화학 강화 가능한 결정화 유리가 요구되고 있다.

[0009] 상기한 과제를 감안하여, 본 발명은 화학 강화에 의해 우수한 강도가 얻어지고, 또한 낙하 시의 강도와 투명성의 양쪽이 우수한 결정화 유리의 제공을 목적으로 한다. 또한, 본 발명은 낙하 시의 강도와 투명성의 양쪽이 우수한 화학 강화 유리의 제공을 목적으로 한다. 본 발명은 상기 결정화 유리의 제조 방법의 제공을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명자들은, 소정의 결정을 함유하고, 파괴 인성값 K_{IC} 가 소정값 이상이고 또한 헤이즈값이 소정값 이하인 결정화 유리에 의해, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하는 데 이르렀다.

[0011] 즉, 본 발명은 이하의 1 내지 22에 관한 것이다.

[0012] 1. 리튬 다이실리케이트형 결정 및 그 고용체 결정의 적어도 한쪽, 버질라이트형 결정 및 그 고용체 결정의 적어도 한쪽, 그리고 잔존 유리상을 포함하고,

[0013] 파괴 인성값 K_{IC} 가 $1.0\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 이상이고,

[0014] 두께 0.7mm 환산의 헤이즈값이 0.8% 이하인, 결정화 유리.

[0015] 2. 리튬 다이실리케이트형 결정 및 그 고용체 결정의 적어도 한쪽, β 스포듀민형 결정 및 그 고용체 결정의 적어도 한쪽, 그리고 잔존 유리상을 포함하고,

[0016] 파괴 인성값 K_{IC} 가 $1.2\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 이상이고,

[0017] 두께 0.7mm 환산의 헤이즈값이 2.0% 이하인, 결정화 유리.

[0018] 3. 상기 결정화 유리에 대하여 응력 확대 계수 K_I (단위: $\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$)와 크랙 진전 속도 v (단위: m/s)의 관계를 나타내는 K_I - v 곡선을 측정했을 때에,

[0019] 상기 K_I - v 곡선은, 상기 크랙 진전 속도 v 가 작은 영역부터 Region I, Region II 및 Region III을 갖고,

[0020] 상기 K_I - v 곡선은 상기 Region III에 있어서 굴곡점을 갖고,

[0021] 상기 Region III에 있어서의 상기 굴곡점을 경계로 상기 크랙 진전 속도 v 가 작은 영역을 Region III-1, 상기 크랙 진전 속도 v 가 큰 영역을 Region III-2라고 하고, 상기 크랙 진전 속도 v 를 상기 응력 확대 계수 K_I 에 대하여 지수 함수로 피팅했을 때에,

[0022] 상기 Region III-1측에서의 지수 함수의 지수의 값($x_{\text{RegionIII-1}}$)과 상기 Region III-2측의 지수 함수의 지수의 값($x_{\text{RegionIII-2}}$)의 비($x_{\text{RegionIII-2}}/x_{\text{RegionIII-1}}$)가 0.25 미만인, 상기 1 또는 2에 기재된 결정화 유리.

[0023] 4. 표면에 압축 응력층을 갖는 화학 강화 유리이며, 상기 3에 기재된 결정화 유리인, 화학 강화 유리.

[0024] 5. 모유리의 조성이, 산화물 기준의 몰 백분율 표시로,

[0025] SiO_2 를 65 내지 75%,

- [0026] Li_2O 을 23 내지 25%,
- [0027] Al_2O_3 을 4 내지 8%,
- [0028] P_2O_5 을 0.5 내지 2.5%,
- [0029] ZrO_2 을 0.6 내지 2%,
- [0030] B_2O_3 를 0 내지 1%,
- [0031] Na_2O 을 0 내지 1.5%,
- [0032] K_2O 을 0 내지 1%,
- [0033] ZnO 을 0 내지 1%,
- [0034] SnO_2 을 0 내지 1% 포함하고,
- [0035] Li_2O , Al_2O_3 및 SiO_2 의 몰 비율의 합에 대하여, P_2O_5 , ZrO_2 , B_2O_3 , Na_2O , K_2O , ZnO 및 SnO_2 의 몰 비율의 합이 5% 이하인, 상기 1 또는 2에 기재된 결정화 유리.
- [0036] 6. 모유리의 조성인, 산화물 기준의 몰 백분율 표시로,
- [0037] SiO_2 를 65 내지 75%,
- [0038] Li_2O 을 23 내지 25%,
- [0039] Al_2O_3 을 4 내지 8%,
- [0040] P_2O_5 을 0.7 내지 2.5%,
- [0041] ZrO_2 을 0.6 내지 1.1%,
- [0042] B_2O_3 를 0 내지 1%,
- [0043] Na_2O 을 0 내지 1.5%,
- [0044] K_2O 을 0 내지 1%,
- [0045] ZnO 을 0 내지 1%,
- [0046] SnO_2 을 0 내지 1% 포함하고,
- [0047] Li_2O , Al_2O_3 및 SiO_2 의 몰 비율의 합에 대하여, P_2O_5 , ZrO_2 , B_2O_3 , Na_2O , K_2O , ZnO 및 SnO_2 의 몰 비율의 합이 4% 이하인, 상기 1 또는 2에 기재된 결정화 유리.
- [0048] 7. 상기 모유리의 조성인, 산화물 기준의 몰 백분율 표시로, B_2O_3 를 실질적으로 함유하지 않는, 상기 6에 기재된 결정화 유리.
- [0049] 8. 표면에 압축 응력층을 갖는 화학 강화 유리이며,
- [0050] 표면 압축 응력값 CS가 150MPa 이상이고,
- [0051] 리튬 다이실리케이트형 결정 및 그 고용체 결정의 적어도 한쪽, 버질라이트형 결정 및 그 고용체 결정의 적어도 한쪽, 그리고 잔존 유리상을 포함하고,
- [0052] 파괴 인성값 K_{IC} 가 $1.0\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 이상이고,
- [0053] 두께 0.7mm 환산의 헤이즈값이 0.8% 이하이고,

- [0054] 결정화 유리인 화학 강화 유리.
- [0055] 9. 표면에 압축 응력층을 갖는 화학 강화 유리이며,
- [0056] 표면 압축 응력값 CS가 100MPa 이상이고,
- [0057] 리튬 다이실리케이트형 결정 및 그 고용체 결정의 적어도 한쪽, β 스포듀민형 결정 및 그 고용체 결정의 적어도 한쪽, 그리고 잔존 유리상을 포함하고,
- [0058] 파괴 인성값 K_{IC} 가 $1.2\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 이상이고,
- [0059] 두께 0.7mm 환산의 헤이즈값이 2.0% 이하이고,
- [0060] 결정화 유리인 화학 강화 유리.
- [0061] 10. 상기 화학 강화 유리의 조성성이, 산화물 기준의 몰 백분율 표시로,
- [0062] SiO_2 를 65 내지 75%,
- [0063] Li_2O 를 23 내지 25%,
- [0064] Al_2O_3 를 4 내지 8%,
- [0065] P_2O_5 를 0.5 내지 2.5%,
- [0066] ZrO_2 를 0.6 내지 2%,
- [0067] B_2O_3 를 0 내지 1%,
- [0068] Na_2O 를 0 내지 1.5%,
- [0069] K_2O 를 0 내지 1%,
- [0070] ZnO 를 0 내지 1%,
- [0071] SnO_2 를 0 내지 1% 포함하고,
- [0072] Li_2O , Al_2O_3 및 SiO_2 의 몰 비율의 합에 대하여, P_2O_5 , ZrO_2 , B_2O_3 , Na_2O , K_2O , ZnO 및 SnO_2 의 몰 비율의 합이 5% 이하인, 상기 8 또는 9에 기재된 화학 강화 유리.
- [0073] 11. 상기 1 또는 2에 기재된 결정화 유리의 제조 방법이며,
- [0074] 산화물 기준의 몰 백분율 표시로,
- [0075] SiO_2 를 65 내지 75%,
- [0076] Li_2O 를 23 내지 25%,
- [0077] Al_2O_3 를 4 내지 8%,
- [0078] P_2O_5 를 0.5 내지 2.5%,
- [0079] ZrO_2 를 0.6 내지 2%,
- [0080] B_2O_3 를 0 내지 1%,
- [0081] Na_2O 를 0 내지 1.5%,
- [0082] K_2O 를 0 내지 1%,
- [0083] ZnO 를 0 내지 1%,

- [0084] SnO_2 을 0 내지 1% 포함하고,
- [0085] Li_2O , Al_2O_3 및 SiO_2 의 몰 비율의 합에 대하여, P_2O_5 , ZrO_2 , B_2O_3 , Na_2O , K_2O , ZnO 및 SnO_2 의 몰 비율의 합이 5% 이하인 비정질 유리를 열처리하는 것을 포함하고,
- [0086] 상기 열처리는 복수 단계의 열처리를 포함하고,
- [0087] 상기 복수 단계의 열처리는, 1단계제의 열처리로서 500 내지 540℃에서 10분 내지 24시간 유지하는 것과, 최종 단계의 열처리로서 700℃ 내지 850℃ 미만에서 2 내지 8시간, 또는 830℃ 내지 860℃에서 10분 내지 60분 유지하는 것을 포함하고,
- [0088] 각 단계의 열처리에 있어서의 승온 속도 및 강온 속도가 5 내지 120℃/분인, 상기 1 또는 2에 기재된 결정화 유리의 제조 방법.
- [0089] 12. 상기 1 또는 2에 기재된 결정화 유리의 제조 방법이며,
- [0090] 산화물 기준의 몰 백분율 표시로,
- [0091] SiO_2 를 65 내지 75%,
- [0092] Li_2O 를 23 내지 25%,
- [0093] Al_2O_3 를 4 내지 8%,
- [0094] P_2O_5 를 0.5 내지 2.5%,
- [0095] ZrO_2 를 0.6 내지 2%,
- [0096] B_2O_3 를 0 내지 1%,
- [0097] Na_2O 를 0 내지 1.5%,
- [0098] K_2O 를 0 내지 1%,
- [0099] ZnO 를 0 내지 1%,
- [0100] SnO_2 을 0 내지 1% 포함하고,
- [0101] Li_2O , Al_2O_3 및 SiO_2 의 몰 비율의 합에 대하여, P_2O_5 , ZrO_2 , B_2O_3 , Na_2O , K_2O , ZnO 및 SnO_2 의 몰 비율의 합이 5% 이하인 비정질 유리를 열처리하는 것을 포함하고,
- [0102] 상기 열처리는 복수 단계의 열처리를 포함하고,
- [0103] 상기 복수 단계의 열처리는, 1단계제의 열처리로서 500 내지 540℃에서 10분 내지 24시간 유지하는 것과, 최종 단계의 열처리로서 730℃ 내지 800℃ 미만에서 2 내지 8시간, 또는 830℃ 내지 860℃에서 10분 내지 60분 유지하는 것을 포함하고,
- [0104] 각 단계의 열처리에 있어서의 승온 속도 및 강온 속도가 5 내지 120℃/분인, 상기 1 또는 2에 기재된 결정화 유리의 제조 방법.
- [0105] 13. 결정을 함유하는 결정화 유리이며,
- [0106] 상기 결정화 유리에 대하여 응력 확대 계수 K_I (단위: $\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$)와 크랙 진전 속도 v (단위: m/s)의 관계를 나타내는 K_I - v 곡선을 측정했을 때에,
- [0107] 상기 K_I - v 곡선은, 상기 크랙 진전 속도 v 가 작은 영역부터 Region I, Region II 및 Region III을 갖고,
- [0108] 상기 K_I - v 곡선은 상기 Region III에 있어서 굴곡점을 갖고,
- [0109] 상기 Region III에 있어서의 상기 굴곡점을 경계로 상기 크랙 진전 속도 v 가 작은 영역을 Region III-1, 상기

크랙 진전 속도 v 가 큰 영역을 Region III-2라고 하고, 상기 크랙 진전 속도 v 를 상기 응력 확대 계수 K_I 에 대하여 지수 함수로 피팅했을 때에,

[0110] 상기 Region III-1측에서의 지수 함수의 지수의 값($x_{\text{RegionIII-1}}$)과 상기 Region III-2측의 지수 함수의 지수의 값($x_{\text{RegionIII-2}}$)의 비($x_{\text{RegionIII-2}}/x_{\text{RegionIII-1}}$)가 0.25 미만인, 결정화 유리.

[0111] 14. 모유리의 조성이, 산화물 기준의 몰 백분율 표시로,

[0112] SiO_2 를 65 내지 75%,

[0113] Li_2O 를 23 내지 25%,

[0114] Al_2O_3 를 4 내지 8%,

[0115] P_2O_5 를 0.5 내지 2.5%,

[0116] ZrO_2 를 0.6 내지 2%,

[0117] B_2O_3 를 0 내지 1%,

[0118] Na_2O 를 0 내지 1.5%,

[0119] K_2O 를 0 내지 1%,

[0120] ZnO 를 0 내지 1%,

[0121] SnO_2 를 0 내지 1% 포함하고,

[0122] Li_2O , Al_2O_3 및 SiO_2 의 몰 비율의 합에 대하여, P_2O_5 , ZrO_2 , B_2O_3 , Na_2O , K_2O , ZnO 및 SnO_2 의 몰 비율의 합이 5% 이하인, 상기 13에 기재된 결정화 유리.

[0123] 15. 모유리의 조성이, 산화물 기준의 몰 백분율 표시로,

[0124] SiO_2 를 65 내지 75%,

[0125] Li_2O 를 23 내지 25%,

[0126] Al_2O_3 를 4 내지 8%,

[0127] P_2O_5 를 0.7 내지 2.5%,

[0128] ZrO_2 를 0.6 내지 1.1%,

[0129] B_2O_3 를 0 내지 1%,

[0130] Na_2O 를 0 내지 1.5%,

[0131] K_2O 를 0 내지 1%,

[0132] ZnO 를 0 내지 1%,

[0133] SnO_2 를 0 내지 1% 포함하고,

[0134] Li_2O , Al_2O_3 및 SiO_2 의 몰 비율의 합에 대하여, P_2O_5 , ZrO_2 , B_2O_3 , Na_2O , K_2O , ZnO 및 SnO_2 의 몰 비율의 합이 4% 이하인, 상기 13에 기재된 결정화 유리.

[0135] 16. 상기 모유리의 조성이, 산화물 기준의 몰 백분율 표시로, B_2O_3 를 실질적으로 함유하지 않는, 상기 15에 기재된 결정화 유리.

[0136] 17. 표면에 압축 응력층을 갖는 화학 강화 유리이며, 상기 13 내지 16의 어느 하나에 기재된 결정화 유리인, 화

학 강화 유리.

- [0137] 18. 결정화 유리에 대하여 응력 확대 계수 K_I (단위: $\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$)와 크랙 진전 속도 v (단위: m/s)의 관계를 나타내는 K_I - v 곡선을 측정했을 때에,
- [0138] $1 \times 10^{-4} \text{m/s}$ 내지 $1 \times 10^{-1} \text{m/s}$ 사이의 크랙 진전 속도 v 를 K_I 에 대하여 e 를 밑으로 하는 지수 함수로 피팅했을 때에 지수 내의 응력 확대 계수에 대한 계수값이 $130(\text{MPa}^{-1} \cdot \text{m}^{-0.5})$ 미만이고,
- [0139] 두께 0.7mm 환산의 헤이즈값이 2.0% 미만인, 결정화 유리.
- [0140] 19. 표면에 압축 응력층을 갖는 화학 강화 유리이며, 상기 18에 기재된 결정화 유리인, 화학 강화 유리.
- [0141] 20. 모유리의 조성이, 산화물 기준의 몰 백분율 표시로,
- [0142] SiO_2 를 65 내지 75%,
- [0143] Li_2O 를 23 내지 25%,
- [0144] Al_2O_3 를 4 내지 8%,
- [0145] P_2O_5 를 0.5 내지 2.5%,
- [0146] ZrO_2 를 0.6 내지 2%,
- [0147] B_2O_3 를 0 내지 1%,
- [0148] Na_2O 를 0 내지 1.5%,
- [0149] K_2O 를 0 내지 1%,
- [0150] ZnO 를 0 내지 1%,
- [0151] SnO_2 를 0 내지 1% 포함하고,
- [0152] Li_2O , Al_2O_3 및 SiO_2 의 몰 비율의 합에 대하여, P_2O_5 , ZrO_2 , B_2O_3 , Na_2O , K_2O , ZnO 및 SnO_2 의 몰 비율의 합이 5% 이하인, 상기 18 또는 19에 기재된 결정화 유리.
- [0153] 21. 모유리의 조성이, 산화물 기준의 몰 백분율 표시로,
- [0154] SiO_2 를 65 내지 75%,
- [0155] Li_2O 를 23 내지 25%,
- [0156] Al_2O_3 를 4 내지 8%,
- [0157] P_2O_5 를 0.7 내지 2.5%,
- [0158] ZrO_2 를 0.6 내지 1.1%,
- [0159] B_2O_3 를 0 내지 1%,
- [0160] Na_2O 를 0 내지 1.5%,
- [0161] K_2O 를 0 내지 1%,
- [0162] ZnO 를 0 내지 1%,
- [0163] SnO_2 를 0 내지 1% 포함하고,
- [0164] Li_2O , Al_2O_3 및 SiO_2 의 몰 비율의 합에 대하여, P_2O_5 , ZrO_2 , B_2O_3 , Na_2O , K_2O , ZnO 및 SnO_2 의 몰 비율의 합이 4%

이하인, 상기 18 또는 19에 기재된 결정화 유리.

[0165] 22. 상기 모유리의 조성이, 산화물 기준의 몰 백분율 표시로, B_2O_3 를 실질적으로 함유하지 않는, 상기 21에 기재된 결정화 유리.

발명의 효과

[0166] 본 발명의 결정화 유리는, 소정의 결정을 함유하고, 파괴 인성값 K_{IC} 가 소정값 이상이고 또한 헤이즈값이 소정값 이하인 것에 의해, 화학 강화에 의해 우수한 강도가 얻어지고, 또한 낙하 시의 강도와 투명성의 양쪽이 우수하다.

[0167] 본 발명의 화학 강화 유리는, 결정화 유리이고, 소정의 결정을 함유하고, 파괴 인성값 K_{IC} 가 소정값 이상이고 또한 헤이즈값이 소정값 이하인 것에 의해, 낙하 시의 강도와 투명성의 양쪽이 우수하다.

도면의 간단한 설명

[0168] 도 1은 DCDC법에 사용되는 샘플 형상을 예시하는 도면이다.

도 2는 K_I-v 곡선을 모식적으로 나타내는 도면이다.

도 3은 예 3의 결정화 유리에 대하여, K_I-v 곡선의 Region III을 나타내는 도면이다.

도 4는 예 3, 8, 9의 결정화 유리의 X선 회절 측정 결과를 나타내는 도면이다.

도 5는 예 3, 8, 9의 결정화 유리를 화학 강화했을 때의 응력 프로파일을 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0169] 본 명세서에 있어서 수치 범위를 나타내는 「내지」란, 그 전후에 기재된 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 의미로 사용된다. 특별한 한정 없이, 이하 본 명세서에 있어서 「내지」는, 마찬가지로의 의미로 사용된다.

[0170] 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.

[0171] 본 명세서에 있어서, 「화학 강화 유리의 모조성」이란, 화학 강화용 유리의 유리 조성이다. 화학 강화 유리에 있어서는, 극단적인 이온 교환 처리가 된 경우를 제외하고, 판 두께 t 의 1/2의 깊이에서 유리의 조성은, 화학 강화 유리의 모조성이다.

[0172] 본 명세서에 있어서, 유리 조성은, 특별히 언급이 없는 한 산화물 기준의 몰 백분율 표시로 나타내고, 몰%를 간단히 「%」로 표기한다.

[0173] 또한, 본 명세서에 있어서 「실질적으로 함유하지 않는다」란, 원재료 등에 포함되는 불순물 레벨 이하인 것, 즉 의도적으로 함유시킨 것은 아닌 것을 말한다. 구체적으로는, 예를 들어 0.1몰% 미만이다.

[0174] 본 명세서에 있어서 「응력 프로파일」은 유리 표면으로부터의 깊이를 변수로 하여 압축 응력값을 나타낸 것을 말한다. 또한, 「압축 응력층 깊이(DOL)」는, 압축 응력값(CS)이 제로가 되는 깊이이다. 「내부 인장 응력값(CT)」은, 유리의 판 두께 t 의 1/2의 깊이에서 유리의 인장 응력값을 말한다.

[0175] 본 명세서에 있어서의 응력 프로파일은, 산란광 광탄성 응력계(예를 들어, 유젠가이샤 오리하라 세이사쿠쇼제 SLP-1000)를 사용하여 측정할 수 있다. 산란광 광탄성 응력계는, 표면 산란의 영향을 받고, 시료 표면 부근의 측정 정밀도가 저하되는 경우가 있다. 그러나, 예를 들어 유리 중의 리튬 이온과 외부의 나트륨 이온의 이온 교환에 의해서만 압축 응력이 발생하고 있는 경우에는, 깊이의 함수로 나타낸 압축 응력값이 상보 오차 함수에 따르므로, 내부의 응력값을 측정함으로써, 표면의 응력값이 구해진다. 상보 오차 함수에 따르지 않는 경우 등은, 표면 부분을 별도의 방법, 예를 들어 표면 응력계로 측정하는 방법 등에 의해 측정한다.

[0176] 본 명세서에 있어서는, 「비정질 유리」와 「결정화 유리」를 합하여 「유리」라고 하는 경우가 있다. 본 명세서에 있어서 「비정질 유리」란, 분말 X선 회절법에 의해, 결정을 나타내는 회절 피크가 보이지 않는 유리를 말한다.

- [0177] 본 명세서에 있어서, 「결정화 유리」란, 「비정질 유리」를 가열 처리하여, 결정을 석출시킨 것을 말하고, 유리 중에 결정이 석출된 것이다. 본 명세서에 있어서 「결정화 유리」란, X선 회절법(XRD: X-ray Diffraction)에 의해 결정을 나타내는 회절 피크가 보이는 유리를 말한다. X선 회절 측정은, 예를 들어 CuK α 선을 사용하여 2 θ 가 10° 내지 80°의 범위를 측정하는 방법으로 행할 수 있다. 비정질 유리를 가열 처리하여 결정화 유리를 얻는 경우, 가열 처리 전의 비정질 유리를 「결정화 유리의 모유리」라고 하는 경우가 있다.
- [0178] 본 명세서에 있어서, 결정화 유리에 석출된 결정의 동정은 분말 X선 회절(PXRD) 측정에 의해 행할 수 있다. 본 명세서에 있어서, 결정화 유리에 있어서의 각 결정의 함유량은, 결정화 유리 전체를 100몰%라고 하고, 그 조성 과 온도에서 석출되는 결정이 화학량론 조성으로 석출되어 있다고 보고, 결정 몰 분율이 최대가 되는 비율을 고려했을 때의 각 결정의 결정 몰 분율이라고 한다.
- [0179] (결정화 유리)
- [0180] 본 발명의 제1 실시 형태에 관한 결정화 유리는, 리튬 다이실리케이트형 결정 및 그 고용체 결정의 적어도 한쪽, 버질라이트형 결정 및 그 고용체 결정의 적어도 한쪽, 그리고 잔존 유리상을 포함하고, 파괴 인성값 K_{IC} 가 $1.0\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 이상이고, 두께 0.7mm 환산의 헤이즈값이 0.8% 이하이다.
- [0181] 본 발명의 제2 실시 형태에 관한 결정화 유리는, 리튬 다이실리케이트형 결정 및 그 고용체 결정의 적어도 한쪽, β 스토포민형 결정 및 그 고용체 결정의 적어도 한쪽, 그리고 잔존 유리상을 포함하고, 파괴 인성값 K_{IC} 가 $1.2\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 이상이고, 두께 0.7mm 환산의 헤이즈값이 2.0% 이하이다.
- [0182] 본 명세서에 있어서, 제1 실시 형태에 관한 결정화 유리, 제2 실시 형태에 관한 결정화 유리를 총칭하고, 본 실시 형태에 관한 결정화 유리라고 하는 경우가 있다.
- [0183] (결정)
- [0184] (제1 실시 형태)
- [0185] 제1 실시 형태에 관한 결정화 유리는, 리튬 다이실리케이트형 결정 및 그 고용체 결정의 적어도 한쪽, 버질라이트형 결정 및 그 고용체 결정의 적어도 한쪽, 그리고 잔존 유리상을 포함한다.
- [0186] 제1 실시 형태에 관한 결정화 유리는, 리튬 다이실리케이트형 결정 및 그 고용체 결정의 적어도 한쪽을 포함한다. 리튬 다이실리케이트형 결정은, 조성이 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 으로 표시되는 결정이다. 리튬 다이실리케이트형 결정 및 그 고용체 결정이란, 완전한 리튬 다이실리케이트($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), 결합을 포함하는 리튬 다이실리케이트 및 이종 원소가 고용된 리튬 다이실리케이트 등을 포함한다. 이하, 「리튬 다이실리케이트형 결정 및 그 고용체 결정의 적어도 한쪽」을 「리튬 다이실리케이트계의 결정」이라고 하는 경우가 있다.
- [0187] 제1 실시 형태에 관한 결정화 유리가 리튬 다이실리케이트계의 결정을 함유함으로써, 결정화 유리의 파괴 인성값 K_{IC} 를 높일 수 있고, 이에 의해 낙하 시의 강도를 향상시킬 수 있다. 제1 실시 형태에 관한 결정화 유리에 있어서의 리튬 다이실리케이트계의 결정의 함유량은, 파괴 인성값 K_{IC} 를 향상시키는 관점에서 36몰% 이상이 바람직하고, 42몰% 이상이 보다 더 바람직하고, 48몰% 이상이 특히 바람직하다. 한편, 잔존 유리상이나 버질라이트 석출량을 적절한 것으로 하는 관점에서는, 이러한 함유량은 63몰% 이하가 바람직하고, 56몰% 이하가 특히 바람직하다.
- [0188] 결정화 유리가 리튬 다이실리케이트계의 결정을 함유하는 것은, XRD 패턴에 있어서, (130), (040), (111)면에 귀속되는 피크가 2 θ =23 내지 25° 사이에 존재하는 것으로부터 확인할 수 있다.
- [0189] 제1 실시 형태에 관한 결정화 유리는, 버질라이트형 결정 및 그 고용체 결정의 적어도 한쪽을 포함한다. 버질라이트형 결정은, 조성이 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ 으로 표시되는 육방정형의 결정이다. 버질라이트형 결정 및 그 고용체 결정이란, 완전한 버질라이트($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$), 결합을 포함하는 버질라이트 및 이종 원소가 고용된 버질라이트 등을 포함하고, 더 구체적으로는, 육방정형의 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ 의 Li 사이트에 Na 및 K, 그리고 2가의 양이온 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 이상이 치환된 것이나, Al 사이트 및 Si 사이트의 적어도 한쪽에 3가의 양이온이 치환된 것을 포함한다. 이하, 「버질라이트형 결정 및 그 고용체 결정의 적어도 한쪽」을, 「버질라이트계의 결정」이라고 하는 경우가 있다.

- [0190] 본 발명자들은, 결정화 유리가 리튬 다이실리케이트계의 결정과 함께 버질라이트계의 결정을 포함함으로써, 결정화 유리의 파괴 인성값 K_{IC} 를 비교적 높게 하면서, 또한 헤이즈값을 비교적 작게 할 수 있는 것을 발견했다. 이 이유로서는, 리튬 다이실리케이트계의 결정은 결정화 유리의 파괴 인성값 K_{IC} 를 높이기 쉬운 것, 또한 버질라이트계의 결정 생성에 의한 리튬 다이실리케이트상과의 굴절률 매칭 등에 의해 헤이즈가 억제되는 것이 생각된다. 즉 제1 실시 형태에 관한 결정화 유리는, 리튬 다이실리케이트계의 결정 및 버질라이트계의 결정을 포함함으로써, 낙하 시의 강도와 투명성의 양쪽이 우수하다.
- [0191] 제1 실시 형태에 관한 결정화 유리에 있어서의 버질라이트계의 결정의 함유량은, 결정 석출에 의해 고인성화하는 관점에서 18몰% 이상이 바람직하고, 21몰% 이상이 보다 더 바람직하고, 24몰% 이상이 특히 바람직하다. 한편, 리튬 다이실리케이트와의 상보 생성의 관점에서는, 이러한 함유량은 36몰% 이하가 바람직하고, 32몰% 이하가 보다 더 바람직하고, 28몰% 이하가 특히 바람직하다.
- [0192] 결정화 유리가 버질라이트계의 결정을 함유하는 것은, XRD 패턴에 있어서, (101)면에 귀속되는 피크가 $2\theta=25.7^\circ$ 내지 25.9° 사이에 존재하는 점에서 확인할 수 있다.
- [0193] 제1 실시 형태에 관한 결정화 유리는, 고인성이고 또한 저헤이즈로 하는 관점에서 리튬 다이실리케이트계의 결정과 버질라이트계의 결정을 합계로 54몰% 이상 포함하는 것이 바람직하다. 리튬 다이실리케이트계의 결정과 버질라이트계의 결정의 합계의 함유량은, 63몰% 이상이 보다 바람직하고, 72몰% 이상이 특히 바람직하고, 81몰% 이상이 한층 바람직하다. 상기 합계의 함유량은, 잔존 유리도 포함한 성형성이나 화학 강화의 관점에서 95몰% 이하가 바람직하고, 93몰% 이하가 보다 바람직하고, 91몰% 이하가 보다 더 바람직하고, 90몰% 이하가 특히 바람직하다.
- [0194] 제1 실시 형태에 관한 결정화 유리는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에 있어서, 리튬 다이실리케이트계의 결정 및 버질라이트계의 결정 이외의 결정(다른 결정)을 임의로 함유해도 된다. 단, 다른 결정으로서 β 스포듀민계의 결정을 포함하는 경우에 대해서는, 제2 실시 형태로서 후술한다. 전술한 다른 결정으로서, 페타라이트, 유크립타이트, 인산리튬으로부터 선택되는 적어도 하나의 결정을 함유해도 된다.
- [0195] 다른 결정으로서, 예를 들어 ZrO_2 , ZnO 등을 베이스로 한 혼정 화합물을 들 수 있다.
- [0196] 제1 실시 형태에 관한 결정화 유리가 다른 결정을 함유하는 경우, 그 바람직한 함유량은, 구체적으로는 예를 들어, 결정의 종류마다 각각, 헤이즈값을 억제하는 관점에서 5몰% 이하가 바람직하고, 4몰% 이하가 보다 바람직하고, 3몰% 이하가 보다 더 바람직하고, 2몰% 이하가 특히 바람직하다. 다른 결정의 함유량은, 핵 형성의 관점에서, 결정의 종류마다 각각 0몰% 이상이 바람직하지만, 핵 형성종으로서만의 기능을 가질 정도의 함유량이 바람직하고, 가능한 한 주결정 석출량을 증가시키는 것이 바람직하다.
- [0197] 또한, 다른 결정의 합계의 함유량은, 헤이즈 억제의 관점에서 5몰% 이하가 바람직하고, 4몰% 이하가 보다 바람직하고, 3몰% 이하가 보다 더 바람직하고, 2몰% 이하가 특히 바람직하다. 다른 결정의 합계의 함유량은, 핵 형성의 관점에서, 0몰% 이상이 바람직하지만, 핵 형성종으로서만의 기능을 가질 정도의 함유량이 바람직하고, 가능한 한 주결정 석출량을 증가시키는 것이 바람직하다.
- [0198] 제1 실시 형태에 관한 결정화 유리의 결정화도는, 고인성으로 하는 관점에서 56몰% 이상이 바람직하고, 65몰% 이상이 보다 바람직하고, 74몰% 이상이 보다 더 바람직하고, 83몰% 이상이 특히 바람직하다. 결정화도는, 잔존 유리상에 의한 성형성의 관점에서 97몰% 이하가 바람직하고, 95몰% 이하가 보다 바람직하고, 93몰% 이하가 보다 더 바람직하고, 92몰% 이하가 특히 바람직하다. 결정화도는, 결정화 유리에 있어서의 각 결정의 석출 비율의 합계이고, 리튬 다이실리케이트계의 결정, 버질라이트계의 결정 및 다른 결정의 함유 비율의 합계이다.
- [0199] 제1 실시 형태에 관한 결정화 유리는 잔존 유리상을 포함한다. 잔존 유리상이란, 결정화 유리에 있어서의 비정 질상이다. 제1 실시 형태에 관한 결정화 유리에 있어서, 잔존 유리상의 비율은 44몰% 이하가 바람직하고, 35몰% 이하가 보다 바람직하고, 26몰% 이하가 보다 더 바람직하고, 17몰% 이하가 특히 바람직하다. 잔존 유리상의 비율은, 성형성을 향상시키는 관점에서 3몰% 이상이 바람직하고, 5몰% 이상이 보다 바람직하고, 7몰% 이상이 보다 더 바람직하고, 8몰% 이상이 특히 바람직하다. 여기서, 본 명세서에 있어서, 잔존 유리상의 비율이란, 결정화 유리 전체를 100몰%라고 하고, 그 조성과 온도에서 석출되는 결정이 화학량론 조성으로 석출되어 있다고 보고, 결정 물 분율이 최대가 되는 비율을 고려하여, 그러한 결정 물 분율을 100몰%로부터 뺀 값을 말한다.
- [0200] 제1 실시 형태에 관한 결정화 유리에 있어서, 석출 결정의 평균 입경은, 투명성을 향상시키는 관점에서 80nm 이

하가 바람직하고, 70nm 이하가 보다 바람직하고, 60nm 이하가 더욱 바람직하고, 50nm 이하가 보다 더 바람직하고, 40nm 이하가 특히 바람직하고, 30nm 이하가 가장 바람직하다. 석출 결정의 평균 입경은, 강도를 높게 하기 위해, 예를 들어 5nm 이상이 바람직하고, 6nm 이상이 보다 바람직하고, 7nm 이상이 보다 더 바람직하고, 8nm 이상이 특히 바람직하고, 9nm 이상이 한층 바람직하고, 10nm 이상이 가장 바람직하다. 석출 결정의 평균 입경은, 투과형 전자 현미경(TEM) 상으로부터 구해진다. 석출 결정의 평균 입경은, 주사형 전자 현미경(SEM) 상으로부터 추정할 수 있다.

[0201] (제2 실시 형태)

[0202] 제2 실시 형태에 관한 결정화 유리는, 리튬 다이실리케이트형 결정 및 그 고용체 결정의 적어도 한쪽, β 스포듀민형 결정 및 그 고용체 결정의 적어도 한쪽, 그리고 잔존 유리상을 포함한다.

[0203] 제2 실시 형태에 관한 결정화 유리는, 리튬 다이실리케이트형 결정 및 그 고용체 결정의 적어도 한쪽을 포함한다. 리튬 다이실리케이트형 결정은, 조성이 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 으로 표시되는 결정이다. 리튬 다이실리케이트형 결정 및 그 고용체 결정이란, 완전한 리튬 다이실리케이트($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), 결합을 포함하는 리튬 다이실리케이트 및 이종 원소가 고용된 리튬 다이실리케이트 등을 포함한다. 이하, 「리튬 다이실리케이트형 결정 및 그 고용체 결정의 적어도 한쪽」을 「리튬 다이실리케이트계의 결정」이라고 하는 경우가 있다.

[0204] 제2 실시 형태에 관한 결정화 유리가 리튬 다이실리케이트계의 결정을 함유함으로써, 결정화 유리의 파괴 인성값 K_{IC} 를 높일 수 있고, 이에 의해 낙하 시의 강도를 향상시킬 수 있다. 제2 실시 형태에 관한 결정화 유리에 있어서의 리튬 다이실리케이트계의 결정의 함유량은, 파괴 인성값 K_{IC} 를 향상시키는 관점에서 36몰% 이상이 바람직하고, 42몰% 이상이 보다 더 바람직하고, 48몰% 이상이 특히 바람직하다. 한편, 화학 강화의 관점에서는, 이러한 함유량은 63몰% 이하가 바람직하고, 56몰% 이하가 특히 바람직하다.

[0205] 결정화 유리가 리튬 다이실리케이트계의 결정을 함유하는 것은, 제1 실시 형태에 있어서의 방법과 마찬가지로 방법으로 확인할 수 있다.

[0206] 제2 실시 형태에 관한 결정화 유리는, β 스포듀민형 결정 및 그 고용체 결정의 적어도 한쪽을 포함한다. β 스포듀민형 결정은, 조성이 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ 으로 표시되는 정방정형의 결정이다. β 스포듀민형 결정 및 그 고용체 결정이란, 완전한 β 스포듀민($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$), 결합을 포함하는 β 스포듀민 및 이종 원소가 고용된 β 스포듀민 등을 포함하고, 더 구체적으로는, 정방정형의 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ 의 Li 사이트에 Na 및 K, 그리고 2가의 양이온 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 이상이 치환된 것이나, Al 사이트 및 Si 사이트의 적어도 한쪽에 3가의 양이온이 치환된 것을 포함한다. 이하, 「 β 스포듀민형 결정 및 그 고용체 결정의 적어도 한쪽」을, 「 β 스포듀민계의 결정」이라고 하는 경우가 있다.

[0207] 본 발명자들은, 결정화 유리가 리튬 다이실리케이트계의 결정과 함께 β 스포듀민계의 결정을 포함함으로써, 결정화 유리의 파괴 인성값 K_{IC} 를 비교적 높게 하면서, 또한 헤이즈값을 비교적 작게 할 수 있는 것을 발견했다. 이 이유로서는, 리튬 다이실리케이트계의 결정은 결정화 유리의 파괴 인성값 K_{IC} 를 높이기 쉬운 것, 또한 β 스포듀민계의 결정 생성에 의한 리튬 다이실리케이트상과의 굴절률 매칭 등에 의해 헤이즈가 억제되는 것이 생각된다. 즉 제2 실시 형태에 관한 결정화 유리는, 리튬 다이실리케이트계의 결정 및 β 스포듀민계의 결정을 포함함으로써, 낙하 시의 강도와 투명성의 양쪽이 우수하다. 또한, β 스포듀민계의 결정은, 결정화 유리의 화학 강화 특성을 더 우수한 것으로 하기 쉽다. 따라서, 제2 실시 형태에 관한 결정화 유리는, 낙하 시의 강도와 투명성의 양쪽이 우수하고, 또한 화학 강화 특성도 더 우수하다. 또한, 여기서 화학 강화 특성이 우수하다는 것은, 화학 강화 처리에 의해 표면과 내부에서 압축 응력차를 발생시켜, 강도를 높이기 쉽다는 것을 말한다.

[0208] β 스포듀민계의 결정과, 상술한 버질라이트계의 결정은, 조성이 동일하고 상이한 결정종의 관계에 있다. 그리고, 버질라이트계의 결정은, β 스포듀민계의 결정의 전구체로서 석출할 수 있는 결정종이다. 따라서, 제2 실시 형태에 관한 결정화 유리는, 리튬 다이실리케이트계의 결정 및 β 스포듀민계의 결정에 더하여 버질라이트계의 결정을 더 포함하고 있어도 된다. 이 경우, 제2 실시 형태에 관한 결정화 유리는, 동시에 제1 실시 형태에 관한 결정화 유리일 수도 있다.

[0209] 제2 실시 형태에 관한 결정화 유리에 있어서의 β 스포듀민계의 결정의 함유량은, 결정 석출에 의해 고인성화하는 관점, 화학 강화 특성을 향상시키는 관점에서 18몰% 이상이 바람직하고, 21몰% 이상이 보다 더 바람직하고, 24몰% 이상이 특히 바람직하다. 한편, 리튬 다이실리케이트와의 상보 생성의 관점에서는, 이러한

함유량은 36몰% 이하가 바람직하고, 32몰% 이하가 보다 더 바람직하고, 28몰% 이하가 특히 바람직하다.

- [0210] 결정화 유리가 β 스포듀민계의 결정을 함유하는 것은, XRD 패턴에 있어서, (102)면에 귀속되는 피크가 $2\theta = 22.5^\circ$ 내지 23.3° 사이에 존재하는 것으로부터 확인할 수 있다.
- [0211] 제2 실시 형태에 관한 결정화 유리에 있어서의 버질라이트계의 결정의 함유량은 β 스포듀민계 결정 생성량과 관련된다. 또한 β 스포듀민계 결정을 포함함으로써 화학 강화 특성을 향상시키는 관점에서, 버질라이트계의 결정의 함유량은 13몰% 이상이 바람직하고, 15몰% 이상이 더욱 바람직하고, 18몰% 이상이 특히 바람직하다. 한편, 헤이즈를 저감시키는 관점에서는 36몰% 이하가 바람직하고, 30몰% 이하가 보다 더 바람직하고, 27몰% 이하가 특히 바람직하다.
- [0212] 결정화 유리가 버질라이트계의 결정을 함유하는 것은, 제1 실시 형태에 있어서의 방법과 마찬가지로 방법으로 확인할 수 있다.
- [0213] 제2 실시 형태에 관한 결정화 유리는, 결정 석출에 의해 고인성화되는 관점, 화학 강화 특성을 향상시키는 관점에서, β 스포듀민계의 결정 및 버질라이트계의 결정을 합계로 11몰% 이상 포함하는 것이 바람직하다. β 스포듀민계와 버질라이트계의 결정의 합계의 함유량은, 13몰% 이상이 보다 더 바람직하고, 15몰% 이상이 특히 바람직하고, 17몰% 이상이 한층 바람직하다. 합계의 함유량은, 헤이즈 저감의 관점에서 36몰% 이하가 바람직하고, 34몰% 이하가 보다 바람직하고, 32몰% 이하가 보다 더 바람직하고, 30몰% 이하가 특히 바람직하다.
- [0214] 제2 실시 형태에 관한 결정화 유리는, 화학 강화되기 쉽고 고인성인 재료를 얻는 관점에서 리튬 다이실리케이트계의 결정, β 스포듀민계의 결정 및 버질라이트계의 결정을 합계로 54몰% 이상 포함하는 것이 바람직하다. 리튬 다이실리케이트계의 결정과 β 스포듀민계의 결정의 합계의 함유량은, 63몰% 이상이 보다 더 바람직하고, 72몰% 이상이 특히 바람직하고, 81몰% 이상이 한층 바람직하다. 합계의 함유량은, 잔존 유리도 포함한 성형성이나 화학 강화 특성의 관점에서 95몰% 이하가 바람직하고, 93몰% 이하가 보다 바람직하고, 91몰% 이하가 보다 더 바람직하고, 90몰% 이하가 특히 바람직하다.
- [0215] 제2 실시 형태에 관한 결정화 유리는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에 있어서, 리튬 다이실리케이트계의 결정, β 스포듀민계의 결정 및 버질라이트계의 결정 이외의 결정(다른 결정)을 임의로 함유해도 된다. 전술한 다른 결정으로서, 페타라이트, 유크립타이트, 인산리튬으로부터 선택되는 적어도 하나의 결정을 함유해도 된다.
- [0216] 다른 결정으로서, 예를 들어 ZrO_2 , ZnO 등을 베이스로 한 혼정 화합물을 들 수 있다.
- [0217] 제2 실시 형태에 관한 결정화 유리가 다른 결정을 함유하는 경우, 그 바람직한 함유량은, 구체적으로는 예를 들어, 결정의 종류마다 각각, 헤이즈 억제에 관점에서 5몰% 이하가 바람직하고, 4몰% 이하가 보다 바람직하고, 3몰% 이하가 보다 더 바람직하고, 2몰% 이하가 특히 바람직하다. 다른 결정의 함유량은, 핵 형성의 관점에서, 결정의 종류마다 각각 0몰% 이상이 바람직하지만, 핵 형성종으로서만의 기능을 가질 수 있는 한 주 결정 석출량을 증가시킨 편이 바람직하다.
- [0218] 또한, 다른 결정의 합계의 함유량은, 헤이즈 억제에 관점에서 5몰% 이하가 바람직하고, 4몰% 이하가 보다 바람직하고, 3몰% 이하가 보다 더 바람직하고, 2몰% 이하가 특히 바람직하다. 다른 결정의 합계의 함유량은, 핵 형성의 관점에서, 0몰% 이상이 바람직하지만, 핵 형성종으로서만의 기능을 가질 정도의 함유량이 바람직하고, 가능한 한 주결정 석출량을 증가시키는 것이 바람직하다.
- [0219] 제2 실시 형태에 관한 결정화 유리의 결정화도는, 파괴 인성과 화학 강화의 용이함을 양립시키는 관점에서 56몰% 이상이 바람직하고, 65몰% 이상이 보다 바람직하고, 74몰% 이상이 보다 더 바람직하고, 83몰% 이상이 특히 바람직하다. 결정화도는, 잔존 유리상에 의한 성형성의 관점에서 97몰% 이하가 바람직하고, 95몰% 이하가 보다 바람직하고, 93몰% 이하가 보다 더 바람직하고, 92몰% 이하가 특히 바람직하다. 결정화도는, 결정화 유리에 있어서의 각 결정의 석출 비율의 합계이고, 리튬 다이실리케이트계의 결정, β 스포듀민계의 결정, 버질라이트계의 결정 및 다른 결정의 함유 비율의 합계이다.
- [0220] 제2 실시 형태에 관한 결정화 유리는 잔존 유리상을 포함한다. 제2 실시 형태에 관한 결정화 유리에 있어서, 잔존 유리상의 비율은 44몰% 이하가 바람직하고, 35몰% 이하가 보다 바람직하고, 26몰% 이하가 보다 더 바람직하고, 17몰% 이하가 특히 바람직하다. 잔존 유리상의 비율은, 성형성의 관점에서 3몰% 이상이 바람직하고, 5몰% 이상이 보다 바람직하고, 7몰% 이상이 보다 더 바람직하고, 8몰% 이상이 특히 바람직하다. 잔존 유리상의 정의는 제1 실시 형태와 마찬가지로, 그 비율은 제1 실시 형태에 있어서의 방법과 마찬가지로

구해진다.

[0221] 제2 실시 형태에 관한 결정화 유리에 있어서, 석출 결정의 평균 입경은, 투명성을 향상시키는 관점에서 80nm 이하가 바람직하고, 70nm 이하가 보다 바람직하고, 60nm 이하가 더욱 바람직하고, 50nm 이하가 보다 더 바람직하고, 40nm 이하가 특히 바람직하고, 30nm 이하가 가장 바람직하다. 석출 결정의 평균 입경은, 강도를 높게 하기 위해, 예를 들어 5nm 이상이 바람직하고, 6nm 이상이 보다 바람직하고, 7nm 이상이 보다 더 바람직하고, 8nm 이상이 특히 바람직하고, 9nm 이상이 한층 바람직하고, 10nm 이상이 가장 바람직하다. 석출 결정의 평균 입경은, 투과형 전자 현미경(TEM) 상으로부터 구해진다. 석출 결정의 평균 입경은, 주사형 전자 현미경(SEM) 상으로부터 추정할 수 있다.

[0222] (파괴 인성값 K_{IC})

[0223] 제1 실시 형태에 관한 결정화 유리는, 파괴 인성값 K_{IC} 가 $1.0\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 이상이다. 파괴 인성값 K_{IC} 가 비교적 큰 점에서, 크랙 진전이 억제되기 때문에, 본 실시 형태에 관한 결정화 유리는 낙하 시의 강도가 우수하다. 제1 실시 형태에 관한 결정화 유리는, 파괴 인성값 K_{IC} 는 $1.1\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 이상인 것이 보다 바람직하고, $1.2\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 이상이 더욱 바람직하다.

[0224] 제2 실시 형태에 관한 결정화 유리는, 파괴 인성값 K_{IC} 가 $1.2\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 이상이다. 파괴 인성값 K_{IC} 가 비교적 큰 점에서, 크랙 진전이 억제되기 때문에, 본 실시 형태에 관한 결정화 유리는 낙하 시의 강도가 우수하다. 제2 실시 형태에 관한 결정화 유리는, 파괴 인성값 K_{IC} 는 $1.1\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 이상인 것이 보다 바람직하고, $1.2\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 이상이 더욱 바람직하다.

[0225] 파괴 인성값 K_{IC} 의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 $1.4\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 이하여도 된다.

[0226] 파괴 인성값 K_{IC} 를 상기 범위로 하는 방법으로서, 예를 들어 결정화 유리가 포함하는 결정종을 상술한 것으로 하는 것을 들 수 있고, 바람직하게는 결정화도를 비교적 높이는 것, 유리 조성을 후술하는 바람직한 범위로 하는 것, 결정 비율을 조정하는 것 등을 들 수 있다. 본 명세서에 있어서 파괴 인성값 K_{IC} 란, DCDC(Double Cleavage Drilled Compression)법(Acta metall. mater. Vol.43, pp.3453-3458, 1995), 또는 JIS R1607에 규정되는 SEPB법에 의해 측정되는 값을 말한다. DCDC법은, SEPB법에 비해 더 정확하게 파괴 인성값 K_{IC} 가 구해지기 때문에, 파괴 인성값 K_{IC} 는 DCDC법에 의해 측정되는 값인 것이 보다 바람직하다.

[0227] DCDC법에 의해 파괴 인성값을 측정하는 경우, 더 구체적으로는, M. Y. He, M.R. Turner and A.G. Evans, Acta Metall. Mater. 43(1995)3453.에 기재된 방법을 참고로, DCDC법에 의해, 도 1에 나타나는 형상의 샘플 및 SHIMADZU 오토그래프 AGS-X5KN을 사용하여, 특히 더의 진전의 모습을, 고속 카메라를 사용하여 측정함으로써 실시된다. 더 구체적으로는, 9mm 이상의 장거리를 속도 변화하면서 진전하는 균열을 촬영하기 위해, Region III 중에서 균열이 $1 \times 10^{-4} \text{m/s}$ 이상의 고속으로 진전하는 영역에 있어서는, 상기 고속 카메라를 $500\mu\text{m/s}$ 이상의 속도로 균열에 추종시켜, 촬영을 실시하고, $1 \times 10^{-4} \text{m/s}$ 미만의 저속으로 균열이 진전하는 영역에 있어서는, 균열하는 카메라 속도로 촬영한다. 또한, 카메라는 크랙 진전 속도를 충분히 평가 가능한 단시간의 간격으로 노광한다. 상기 방법에 의해 균열의 진전 거동을 촬영함으로써, 도 2에 나타난 바와 같은, 응력 확대 계수 K_I (단위: $\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$)와 크랙 진전 속도 v (단위: m/s)의 관계를 나타내는 K_I - v 곡선을 측정하고, 얻어진 Region III의 데이터를 1차식으로 회귀, 외삽하고, 0.1m/s 의 응력 확대 계수 K_I 를 파괴 인성값 K_{IC} 로 한다. 단, 후술하는 바와 같이, K_I - v 곡선이 Region III에 있어서 굴곡점을 갖는 경우에는, Region III-2의 데이터를 1차식으로 회귀, 외삽하고, 0.1m/s 의 응력 확대 계수 K_I 를 파괴 인성값 K_{IC} 로 한다.

[0228] 또한, 도 2에 나타난 바와 같이, K_I - v 곡선은 크랙 진전 속도 v 가 작은 영역부터 Region I, Region II 및 Region III을 갖는다. K_I - v 곡선에 있어서의 Region I이란 결함 개열 반응에 의한 크랙의 완전한 성장 영역을 말하고, Region II란 물이나 기타의 분자가 크랙 전선(前線)에서 반응을 수반하는 크랙 성장 영역을 말하고, Region III이란, 크랙 진전 속도가 가속하여 불안정 파괴로 이행하는 영역을 말한다(입문 유리의 파괴학, 요시

다, NewGlass지(2008.9), 열간 금형 재료의 피로 균열 진전성, 야마다, 도요타 주켄 R&D 리뷰 Vol27, (1992.12)).

[0229] (K_I - v 곡선)

[0230] 또한, 본 발명자들은, 본 실시 형태에 관한 결정화 유리가, K_I - v 곡선의 RegionIII에 특이한 굴곡을 갖는 것을 더불어 발견했다.

[0231] 즉, 본 실시 형태에 관한 결정화 유리에 대하여 응력 확대 계수 K_I (단위: $\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$)와 크랙 진전 속도 v (단위: m/s)의 관계를 나타내는 K_I - v 곡선을 측정했을 때에, K_I - v 곡선은 Region III에 있어서 굴곡점을 갖는 것이 바람직하다.

[0232] 도 3은, 후술하는 실시예인 예 3의 결정화 유리의 K_I - v 곡선에 대하여, RegionIII을 나타내는 도면이다. 도 2와 도 3을 비교하여 명확한 바와 같이, 도 2에 예시된 바와 같은, 유리 등의 재료에 대하여 측정되는 일반적인 K_I - v 곡선의 Region III은 굴곡을 갖지 않는 것에 비해, 본 실시 형태에 관한 결정화 유리에 대하여 측정되는 K_I - v 곡선은 Region III에 굴곡점을 갖는 것을 알 수 있다. 여기서, Region III에 굴곡점을 갖는다는 것은, 어느 K_I 의 값의 전후에서 v 를 가장 잘 표시할 수 있는 K_I 의 역승값이 변화되는 것을 말하고, 예를 들어 도 3에 있어서의 굴곡점은, y 축을, 밑을 10으로 한 대수 플롯으로 했을 때의 식 「 $y=8E-218e^{416.96x}$ 」와 식 「 $y=4E-37e^{64.125x}$ 」의 교점이다.

[0233] 이 굴곡은, 어느 크랙 진전 속도가 되면 크랙 진전이 내부 결정 혹은 잔존 유리 조직에 포획되어, 크랙 진전의 최선단부의 움직임이 조직 구조에 포박됨으로써, 크랙 진전 속도의 증가율이 감소된 것이라고 생각된다. 그리고, 본 실시 형태에 관한 결정화 유리가, K_I - v 곡선의 Region III에 굴곡을 갖는 것은, 상술한 바와 같이 본 실시 형태에 관한 결정화 유리가 비교적 큰 파괴 인성값 K_{IC} 를 갖는 것에 기여하고 있다고 생각된다.

[0234] 또한, Region III에 있어서의 굴곡을 경계로 크랙 진전 속도 v 가 작은 영역을 Region III-1, 크랙 진전 속도 v 가 큰 영역을 Region III-2라고 하고, 크랙 진전 속도 v 를 응력 확대 계수 K_I 에 대하여 지수 함수로 피팅했을 때에, Region III-1측에서의 지수 함수의 역승($x_{\text{RegionIII-1}}$)과 상기 Region III-2측의 지수 함수의 역승($x_{\text{RegionIII-2}}$)의 비($x_{\text{RegionIII-2}}/x_{\text{regionIII-1}}$)가 0.25 미만인 것이 바람직하다.

[0235] 크랙 진전 속도(m/s)가 응력 확대 계수($\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$)에 대하여 지수 함수로 피팅할 수 있다고 보고, Region III-1측에서의 지수 함수의 역승($x_{\text{RegionIII-1}}$)과 Region III-2측의 지수 함수의 역승($x_{\text{RegionIII-2}}$)을 산출하면, 이것들은 각각 RegionIII-1, Region III-2에서의 크랙 전진 속도의 정도를 나타내는 지표가 된다고 생각된다. 그 때문에, $x_{\text{RegionIII-2}}/x_{\text{regionIII-1}}$ 이라고 하는 파라미터를 고려하면, 이것은 재료 조직의 크랙 진전의 정도를 나타내는 지표라고 생각할 수 있다. 이 비가 작을수록, 고속의 크랙 진전 영역에서 크랙의 진전에 필요한 에너지가 커지고, 파괴 인성이 증강되는 것을 나타내고 있다. 이러한 관점에서, 비($x_{\text{RegionIII-2}}/x_{\text{regionIII-1}}$)가 0.25 미만인 것이 바람직하고, 0.20 이하가 보다 바람직하다. 비($x_{\text{RegionIII-2}}/x_{\text{regionIII-1}}$)의 하한은 특별히 제한되지 않지만, 균일한 파괴 과정을 달성하는 관점에서, 0.01 이상인 것이 바람직하다.

[0236] 또한, 본 실시 형태의 일 양태로서, 결정을 함유하는 결정화 유리이며, 해당 결정화 유리에 대하여 응력 확대 계수 K_I (단위: $\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$)와 크랙 진전 속도 v (단위: m/s)의 관계를 나타내는 K_I - v 곡선을 측정했을 때에, 해당 K_I - v 곡선은, 해당 크랙 진전 속도 v 가 작은 영역부터 Region I, Region II 및 Region III을 갖고, 해당 K_I - v 곡선은 해당 Region III에 있어서 굴곡점을 갖고, 해당 Region III에 있어서의 해당 굴곡점을 경계로 해당 크랙 진전 속도 v 가 작은 영역을 Region III-1, 해당 크랙 진전 속도 v 가 큰 영역을 Region III-2라고 하고, 해당 크랙 진전 속도 v 를 해당 응력 확대 계수 K_I 에 대하여 지수 함수로 피팅했을 때에, 해당 Region III-1측에서의 지수 함수의 지수의 값($x_{\text{RegionIII-1}}$)과 해당 Region III-2측의 지수 함수의 지수의 값($x_{\text{RegionIII-2}}$)의 비($x_{\text{RegionIII-2}}/x_{\text{regionIII-1}}$)가 0.25 미만인, 결정화 유리를 들 수 있다.

[0237] 또한, K_I - v 곡선에 대하여 상술한 특징을 갖추는 결정화 유리를 화학 강화하여, 표면에 압축 응력층을 갖고, K_I -

v 곡선에 대하여 상술한 특징을 갖추는 결정화 유리인 화학 강화 유리를 얻어도 된다.

- [0238] 파괴 인성값 K_{IC} 를 산출하는 방법으로서 DCDC(Double Cleavage Drilled Compression)법(Acta metall.mater. Vol.43, pp.3453-3458, 1995)을 사용하는 경우, 그밖에 하기 조건에서 파괴에 대한 지표를 산출할 수 있다. 균열의 진전의 모습을, 고속 카메라를 사용하여 측정함으로써 실시된다. 더 구체적으로는, 9mm 이상의 장거리를 속도 변화시키면서 진전하는 균열을 촬영하기 위해, Region III의 내 균열이 1×10^{-4} m/s 이상의 고속으로 진전하는 영역에 있어서는, 상기 고속 카메라를 500 μ m/s 이상의 속도로 균열에 추종시켜, 촬영을 실시한다.
- [0239] RegionIII-2의 영역의 KI-v 곡선에 대하여, 지수 함수의 역승은, 파괴 인성값 K_{IC} 의 값의 주요인인 재료 고유값을 나타내고 있다고 생각된다. 그 때문에, x_RegionIII-2의 파라미터 자체가 더 크랙 진전의 저항력이 되는 지배적인 인자가 된다고 생각된다. 이러한 관점에서, x_RegionIII-2(단위: MPa⁻¹·m^{-0.5}), 즉 1×10^{-4} m/s 내지 1×10^{-1} m/s 사이의 크랙 진전 속도 v를 KI에 대하여 e를 밑으로 하는 지수 함수로 피팅했을 때에 지수 내의 응력 확대 계수에 대한 계수값(MPa⁻¹·m^{-0.5})은 130 미만인 바람직하고, 120 미만인 보다 바람직하고, 이하의 순으로 110 미만, 100 미만, 90 미만이 가장 바람직하다.
- [0240] 또한, 본 실시 형태의 일 양태로서, 결정화 유리에 대하여 응력 확대 계수 K_I (단위: MPa·m^{0.5})와 크랙 진전 속도 v(단위: m/s)의 관계를 나타내는 KI-v 곡선을 측정했을 때에, 1×10^{-4} m/s 내지 1×10^{-1} m/s 사이의 크랙 진전 속도 v를 K_I 에 대하여 e를 밑으로 하는 지수 함수로 피팅했을 때에 지수 내의 응력 확대 계수에 대한 계수값이 130(MPa⁻¹·m^{-0.5}) 미만이고, 두께 0.7mm 환산의 헤이즈값이 2.0% 미만인, 결정화 유리를 들 수 있다.
- [0241] (헤이즈값)
- [0242] 제1 실시 형태에 관한 결정화 유리는, 두께 0.7mm 환산의 헤이즈값이 0.8% 이하이다. 이에 의해, 제1 실시 형태에 관한 결정화 유리는 투명성이 우수하다. 제1 실시 형태에 관한 결정화 유리는, 0.7% 이하가 보다 바람직하고, 0.6% 이하가 더욱 바람직하고, 0.5% 이하가 보다 더 바람직하고, 0.3% 이하가 특히 바람직하고, 0.2% 이하가 특히 더 바람직하고, 0.15% 이하가 가장 바람직하다.
- [0243] 제2 실시 형태에 관한 결정화 유리는, 두께 0.7mm 환산의 헤이즈값이 2.0% 이하이다. 이에 의해, 제2 실시 형태에 관한 결정화 유리는 투명성이 우수하다. 제2 실시 형태에 관한 결정화 유리는, 해당 헤이즈값은 1.8% 이하가 바람직하고, 1.6% 이하가 보다 바람직하고, 이하의 순으로, 1.4% 이하, 1.2% 이하, 1.0% 이하, 0.8% 이하, 0.7% 이하, 0.6% 이하가 더욱 바람직하고, 0.5% 이하가 보다 더 바람직하고, 0.3% 이하가 특히 바람직하고, 0.2% 이하가 특히 더 바람직하고, 0.15% 이하가 가장 바람직하다.
- [0244] 헤이즈값의 하한은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 0.1% 이상이어도 된다. 헤이즈값을 상기 범위로 하는 방법으로서, 예를 들어 결정화 유리가 포함하는 결정종을 상술한 것으로 하는 것을 들 수 있고, 바람직하게는 결정의 생성 조건을 조정하는 것, 잔존 유리 성분을 조정하는 것 등을 들 수 있다. 헤이즈값은 JIS K7136(2000년)에 따라 측정되는 값이다.
- [0245] 또한, 판 두께 t[mm]의 결정화 유리의, 전광선 가시광 투과율이 $100 \times T[\%]$, 편면의 표면 반사율이 $100 \times R[\%]$ 인 경우, 램버트-비어의 법칙(Lambert-Beer law)을 원용함으로써, 상수 α 를 사용하여, $T=(1-R)^2 \times \exp(-\alpha t)$ 의 관계가 있다.
- [0246] 여기서부터 α 를 R, T, t로 나타내고, t=0.7mm라고 하면, R은 판 두께에 따라 변화되지 않으므로, 0.7mm 환산의 전광선 가시광 투과율 $T_{0.7}$ 은 $T_{0.7}=100 \times T^{0.7/t} / (1-R)^{(1.4/t-2)}[\%]$ 라고 계산할 수 있다. 단 X^Y 는 X^Y 를 나타낸다.
- [0247] 그리고, 판 두께 t[mm]의 결정화 유리의 전광선 가시광 투과율이 $100 \times T[\%]$, 헤이즈값이 $100 \times H[\%]$ 인 경우, 램버트-비어의 법칙을 원용함으로써, 상술한 상수 α 를 사용하여,
- [0248] $dH/dt \propto \exp(-\alpha t) \times (1-H)$
- [0249] 라고 나타낼 수 있다.
- [0250] 즉, 헤이즈값은, 판 두께가 증가할 때마다 내부 직선 투과율에 비례한 만큼 증가한다고 생각되므로, 0.7mm인 경

우의 헤이즈값 $H_{0.7}$ 은, 이하의 식으로 구해진다. 단, 「 X^Y 」는 「 X^Y 」를 나타낸다.

[0251] $H_{0.7}=100\times[1-(1-H)^{\{(1-R)^2-T_{0.7}/((1-R)^2-T)\}}][\%]$

[0252] 또한, 판 두께 t 가 0.7mm보다도 큰 유리의 경우에는, 연마나 에칭 등으로 판 두께를 0.7mm로 조정하고, 헤이즈 값을 실제로 측정해도 된다.

[0253] (결정화 유리의 조성)

[0254] 본 실시 형태에 관한 결정화 유리의 조성은, 후술하는 제조 방법에 있어서의 결정화 전의 비정질 유리의 유리 조성, 즉 결정화 유리의 모유리의 조성과 동일하다. 따라서, 본 실시 형태에 관한 결정화 유리의 조성, 결정화 유리의 모유리의 유리 조성에서, 그것들의 바람직한 형태는 동일하다. 여기서, 본 명세서에 있어서의 결정화 유리의 조성이란, 결정화 유리의 결정상과 비정질상의 조성을 합계한 조성을 가리킨다. 또한, 결정화 유리의 조성은, 결정화 유리에 대하여 용점 이상의 온도에서 열처리를 행하고, 유리화한 것을 분석함으로써 구해진다. 분석의 방법으로는 형광 X선 분석법을 들 수 있다.

[0255] 본 실시 형태에 관한 결정화 유리의 조성은 특별히 한정되지 않지만, 바람직한 양태의 일례는 이하와 같다. 조성에 있어서, 필수가 아닌 성분의 바람직한 함유량의 하한은 0%이다.

[0256] 본 실시 형태에 관한 결정화 유리는 SiO_2 , Al_2O_3 및 Li_2O 를 함유하는 리튬알루미늄노실리케이트 유리이다. 리튬알루미늄노실리케이트 유리는, 가장 이온 반경이 작은 알칼리 이온인 리튬 이온을 함유하고 있으므로, 다양한 용융염을 사용하여 이온 교환하는 화학 강화 처리에 의해, 바람직한 응력 프로파일을 갖는 화학 강화 유리를 얻기 쉽다.

[0257] SiO_2 는, 리튬 다이실리케이트계의 결정, 버질라이트계의 결정 및 β 스포듀민계의 결정을 구성하는 성분이고, 필수 성분이다. SiO_2 는, 유리의 네트워크를 구성하는 성분이고, 화학적 내구성을 높이는 성분이기도 하다. SiO_2 의 함유량은, 리튬 다이실리케이트계의 결정, 그리고 버질라이트계의 결정 및 β 스포듀민계의 결정의 적어도 한쪽을 석출시키는 관점, 화학적 내구성을 향상시키는 관점에서 65% 이상이 바람직하고, 66% 이상이 보다 바람직하고, 67% 이상이 보다 더 바람직하고, 68% 이상이 특히 바람직하다. SiO_2 의 함유량은, 유리 제조 시의 용융성을 양호하게 하기 위해서는, 75% 이하가 바람직하고, 74% 이하가 보다 바람직하고, 73% 이하가 보다 더 바람직하고, 72% 이하가 특히 바람직하다.

[0258] Li_2O 은, 리튬 다이실리케이트계의 결정, 버질라이트계의 결정 및 β 스포듀민계의 결정을 구성하는 성분이고, 필수 성분이다. Li_2O 은, 이온 교환에 의해 표면 압축 응력을 형성시키는 성분이고, 유리의 용융성을 향상시키는 성분이기도 하다. 결정화 유리가 Li_2O 을 함유함으로써, 유리 표면의 Li 이온을 Na 이온으로 이온 교환하고, 추가로 Na 이온을 K 이온으로 이온 교환하는 방법으로, 표면 압축 응력 및 압축 응력층이 모두 큰 응력 프로파일이 얻어진다. Li_2O 의 함유량은, 리튬 다이실리케이트계의 결정, 그리고 버질라이트계의 결정 및 β 스포듀민계의 결정의 적어도 한쪽을 석출시키는 관점, 화학 강화에 의해 강도를 향상시키는 관점에서 23% 이상이 바람직하고, 23.5% 이상이 보다 바람직하고, 24% 이상이 특히 바람직하다. 한편, 유리를 안정되게 하기 위해, Li_2O 의 함유량은, 25% 이하가 바람직하고, 24.9% 이하가 특히 바람직하다.

[0259] Al_2O_3 은, 버질라이트계의 결정 및 β 스포듀민계의 결정을 구성하는 성분이고, 필수 성분이다. Al_2O_3 은, 화학 강화 시의 이온 교환 성능을 향상시켜, 강화 후의 표면 압축 응력을 크게 하는 관점에서 유효한 성분이다. Al_2O_3 은, 화학적 내구성을 향상시키는 성분이기도 하다. Al_2O_3 의 함유량은, 버질라이트계의 결정 및 β 스포듀민계의 결정의 적어도 한쪽을 석출시키기 위해, 또한 화학적 내구성이나 화학 강화 특성을 향상시키기 위해, 4% 이상이 바람직하고, 4.5% 이상이 보다 바람직하다. Al_2O_3 의 함유량은, 리튬 다이실리케이트 석출의 관점에서 8% 이하가 바람직하고, 7% 이하가 보다 바람직하고, 6.5% 이하가 보다 더 바람직하고, 6% 이하가 특히 바람직하다.

[0260] Li_2O 과 Al_2O_3 의 합계의 함유량은, 생성되는 결정을 적절하게 조정하는 관점에서 27% 이상이 바람직하고, 28% 이상이 보다 바람직하고, 29% 이상이 보다 더 바람직하고, 29.5% 이상이 특히 바람직하다. Li_2O 과 Al_2O_3 의 합계의 함유량은, 생성 결정과 잔존 유리상 조정의 관점에서 33% 이하가 바람직하고, 32% 이하가 보다 바람직

고, 31% 이하가 보다 더 바람직하고, 30.5% 이하가 특히 바람직하다.

[0261] Li_2O 의 함유량에 대한 Al_2O_3 의 함유량의 비($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{O}$)는 석출되는 결정의 비율에 영향을 미칠 수 있다. 즉, ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{O}$)의 값이 비교적 크면, 리튬 다이실리케이트계의 결정에 대한, 버질라이트계의 결정 및 β 스포듀민계의 결정의 적어도 한쪽의 석출 비율의 비율이 커지는 경향이 있다. 그 때문에, 각 결정의 석출 비율을 상술한 바람직한 범위로 하는 관점에서, ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{O}$)은 0.15 이상이 바람직하고, 0.20 이상이 보다 바람직하다. 마찬가지로의 관점에서, ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{O}$)은 0.50 이하가 바람직하고, 0.36 이하가 보다 바람직하다.

[0262] P_2O_5 은, 리튬 다이실리케이트계의 결정의 결정핵이 되는 성분이다. P_2O_5 의 함유량은, 리튬 다이실리케이트계의 결정을 석출시키는 관점에서 0.5% 이상이 바람직하고, 0.7% 이상이 보다 바람직하고, 1.0% 이상이 보다 더 바람직하다. P_2O_5 의 함유량은, 내산성을 높게 하는 관점에서 2.5% 이하가 바람직하고, 2.0% 이하가 보다 바람직하고, 1.8% 이하가 보다 더 바람직하고, 1.6% 이하가 특히 바람직하다. 또한, P_2O_5 은, 리튬 다이실리케이트계의 결정뿐만 아니라, 버질라이트계의 결정 및 β 스포듀민계의 결정의 적어도 한쪽의 결정의 석출에도 영향을 미칠 수 있다. 이것은, P_2O_5 이 이들 결정의 결정핵으로도 될 수 있는 것이나, 리튬 다이실리케이트형 결정의 생성에 의해 변화된 잔존 유리가 이들 결정의 생성에 영향을 미칠 수 있는 것이 생각되기 때문이다.

[0263] ZrO_2 은, 화학 강화 유리의 표면 압축 응력을 증대시킬 수 있는 성분이고, 핵 형성제로도 될 수 있는 성분이다. 본 실시 형태에 관한 결정화 유리는, ZrO_2 을 0.6% 이상 함유하는 것이 바람직하고, 0.7% 이상이 보다 바람직하고, 0.8% 이상이 더욱 바람직하다. ZrO_2 의 함유량은, 헤이즈 억제제의 관점에서 2% 이하가 바람직하고, 1.5% 이하가 보다 바람직하고, 1.3% 이하가 보다 더 바람직하고, 1.1% 이하가 특히 바람직하다.

[0264] B_2O_3 는, 필수 성분은 아니지만, 유리의 취성을 작게 하고 내크랙성을 향상시키며, β 스포듀민계의 결정을 석출하기 쉽게 할 수 있는 성분이다. 본 실시 형태에 관한 결정화 유리는 B_2O_3 를 함유해도 된다. 본 실시 형태에 관한 결정화 유리가 B_2O_3 를 함유하는 경우의 함유량은 0.2% 이상이 바람직하고, 0.3% 이상이 보다 바람직하다. B_2O_3 의 함유량은, 내산성을 높게 하는 관점에서 1% 이하가 바람직하고, 0.7% 이하가 보다 바람직하다. 본 실시 형태에 관한 결정화 유리는, 헤이즈 저감의 관점에서는, B_2O_3 를 실질적으로 함유하지 않는 것이 가장 바람직하다.

[0265] Na_2O 및 K_2O 은, 모두 필수 성분은 아니지만, 유리의 용융성을 향상시키는 성분이고, 이온 교환 성능을 향상시키는 성분이기도 하다. 본 실시 형태에 관한 결정화 유리는, 이러한 효과를 얻기 위해 Na_2O 및 K_2O 의 적어도 한쪽을 함유해도 된다. Na_2O 및 K_2O 의 합계의 함유량은, 유리의 용융성을 향상시키는 관점, 이온 교환 성능을 향상시키는 관점에서 0% 이상이 바람직하고, 0.5% 이상이 보다 바람직하고, 0.7% 이상이 더욱 바람직하다. 한편, Na_2O 및 K_2O 의 합계의 함유량은, 화학 강화 특성 및 화학적 내구성의 저하의 억제와 헤이즈를 억제하는 관점에서 3% 이하가 바람직하고, 1% 이하가 보다 바람직하다.

[0266] Na_2O 은, 칼륨염을 사용하는 화학 강화 처리에 있어서 표면 압축 응력층을 형성시키는 성분이고, 또한 유리의 용융성을 향상시킬 수 있는 성분이다. 본 실시 형태에 관한 결정화 유리가 Na_2O 을 함유하는 경우의 함유량은, 0% 이상이 바람직하고, 0.5% 이상이 보다 바람직하다. 한편, Na_2O 의 함유량이 너무 많으면 화학 강화에 의해, 표면으로부터 비교적 깊은 부분의 압축 응력을 높게 하기 어려워지는 경우가 있다. 또한, 헤이즈가 비교적 높아지는 경우가 있다. 이러한 관점에서는, Na_2O 의 함유량은 1.5% 이하가 바람직하고, 1% 이하가 보다 바람직하다.

[0267] K_2O 은, 유리의 용융성을 향상시키는 성분이고, 이온 교환 성능을 향상시키는 성분이기도 하다. 본 실시 형태에 관한 결정화 유리가 K_2O 을 함유하는 경우의 함유량은, 그 효과를 얻는 관점에서 0% 이상이 바람직하고, 0.1% 이상이 보다 바람직하다. K_2O 의 함유량은, 화학 강화 특성 및 화학적 내구성의 저하를 억제하는 관점에서 1% 이하가 바람직하고, 헤이즈를 억제하는 관점에서는 K_2O 을 함유하지 않는 것이 바람직하다.

[0268] ZnO 은, 필수 성분은 아니지만, 유리의 용융성을 향상시킬 수 있는 성분이다. 본 실시 형태에 관한 결정화 유리

는 ZnO를 함유해도 된다. 본 실시 형태에 관한 결정화 유리가 ZnO를 함유하는 경우의 ZnO의 함유량은 0.1% 이상이 바람직하고, 0.2% 이상이 보다 바람직하다. ZnO의 함유량은, 내후성을 향상시키는 관점에서 1% 이하가 바람직하고, 0.7% 이하가 보다 바람직하고, 0.5% 이하가 보다 더 바람직하다.

[0269] SnO₂은, 필수 성분은 아니지만, 용해 온도를 낮추고, 유리의 미세 기포를 취할 수 있는 성분이다. 본 실시 형태에 관한 결정화 유리는 SnO₂를 함유해도 된다. 본 실시 형태에 관한 결정화 유리가 SnO₂를 함유하는 경우의 SnO₂의 함유량은 0.1% 이상이 바람직하고, 0.5% 이상이 보다 바람직하다. SnO₂의 함유량은, 착색을 저감시키는 관점에서 1% 이하가 바람직하고, 0.9% 이하가 보다 바람직하다.

[0270] 본 실시 형태에 관한 결정화 유리에 있어서, Li₂O, Al₂O₃ 및 SiO₂의 몰 비율의 합에 대하여, P₂O₅, ZrO₂, B₂O₃, Na₂O, K₂O, ZnO 및 SnO₂의 몰 비율의 합이 5% 이하인 것이 바람직하다. 이것은, 본 실시 형태에 관한 결정화 유리에 있어서, 리튬 다이실리케이트계의 결정, 버질라이트계의 결정 및 β 스포듀민계의 결정을 구성하는 성분, 즉 Li₂O, Al₂O₃ 및 SiO₂의 합계의 비율이 비교적 많은 것을 의미한다. 이에 의해, 리튬 다이실리케이트계의 결정, 그리고 버질라이트계의 결정 및 β 스포듀민계의 결정의 적어도 한쪽을 포함하는 결정화 유리를 더 얻기 쉬워지고, 또한 이들 결정의 석출 비율을 많게 할 수 있고, 결정화도도 향상되기 쉽다. Li₂O, Al₂O₃ 및 SiO₂의 몰 비율의 합에 대하여, P₂O₅, ZrO₂, B₂O₃, Na₂O, K₂O, ZnO 및 SnO₂의 몰 비율의 합은 4% 이하가 보다 바람직하고, 3% 이하가 더욱 바람직하다. 한편, 핵 형성의 관점에서 상기 비율은 0.7% 이상이 바람직하다.

[0271] Nb₂O₅, Ta₂O₅, Gd₂O₃ 및 CeO₂은, 각각 유리의 솔라리제이션을 억제하는 성분이고, 용융성을 개선하는 성분이다. 본 실시 형태에 관한 결정화 유리는 이들 성분 중 적어도 1종 이상을 함유해도 된다. 본 실시 형태에 관한 결정화 유리가 이들 성분을 함유하는 경우의 합계의 함유량은, 바람직하게는 0.03% 이상, 보다 바람직하게는 0.1% 이상, 보다 더 바람직하게는 0.3% 이상, 특히 바람직하게는 0.5% 이상, 한층 바람직하게는 0.8% 이상, 가장 바람직하게는 1% 이상이다. 한편, 이들 함유량이 너무 많으면 화학 강화 처리 시에 압축 응력값을 크게 하기 어려워진다. 이러한 관점에서는, 이들 성분의 합계의 함유량은 바람직하게는 3% 이하이고, 보다 바람직하게는 2.5% 이하이고, 보다 더 바람직하게는 2% 이하이고, 특히 바람직하게는 1.5% 이하이고, 한층 바람직하게는 1% 이하이고, 가장 바람직하게는 0.5% 이하이다.

[0272] Fe₂O₃은 열선을 흡수하므로 유리의 용해성을 향상시킬 수 있는 성분이다. 대형의 용해 가마를 사용하여 유리를 대량 생산하는 경우에는, 본 실시 형태에 관한 결정화 유리는 Fe₂O₃를 함유하는 것이 바람직하다. 그 경우의 Fe₂O₃의 함유량은 산화물 기준의 중량%에 있어서, 바람직하게는 0.002% 이상, 보다 바람직하게는 0.003% 이상, 보다 더 바람직하게는 0.005% 이상, 특히 바람직하게는 0.007% 이상, 한층 바람직하게는 0.008% 이상, 가장 바람직하게는 0.01% 이상이다. 한편, Fe₂O₃은 과잉으로 함유하면 착색이 발생하므로, 그 함유량은 유리의 투명성을 높이는 관점에서, 산화물 기준의 중량%에 있어서, 0.3% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.04% 이하, 보다 더 바람직하게는 0.03% 이하, 특히 바람직하게는 0.025% 이하, 한층 바람직하게는 0.02% 이하, 가장 바람직하게는 0.015% 이하이다.

[0273] 또한, 여기서는 유리 중의 철산화물을 모두 Fe₂O₃로서 설명했지만, 실제로는, 산화 상태의 Fe(III)과 환원 상태의 Fe(II)이 혼재되어 있는 것이 보통이다. 이 중 Fe(III)은 황색의 착색을 발생시키고, Fe(II)은 청색의 착색을 발생시키고, 양자의 밸런스로 유리에 녹색의 착색이 발생한다.

[0274] 또한, 본 실시 형태에 관한 결정화 유리는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에 있어서 착색 성분을 함유해도 된다. 착색 성분으로서, 예를 들어 Co₃O₄, MnO₂, NiO, CuO, Cr₂O₃, V₂O₅, Bi₂O₃, SeO₂, CeO₂, Er₂O₃, Nd₂O₃ 등을 적합한 것으로서 들 수 있다.

[0275] 착색 성분의 함유량은, 산화물 기준의 백분율 표시로, 합계로 5% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 4% 이하이고, 보다 더 바람직하게는 3% 이하이고, 특히 바람직하게는 2% 이하이고, 한층 바람직하게는 1% 이하이다. 유리의 투과율을 높게 하고자 하는 경우에는, 이들 성분은 실질적으로 함유하지 않는 것이 바람직하다.

[0276] 유리의 용융 시의 청정제 등으로서, SO₃, 염화물, 불화물 등을 적절히 함유해도 된다. As₂O₃은 함유하지 않는 것이 바람직하다. Sb₂O₃을 함유하는 경우에는, 그 함유량은 0.3% 이하가 바람직하고, 0.1% 이하가 보다 바람직하고, 함유하지 않는 것이 가장 바람직하다.

- [0277] 본 실시 형태에 관한 결정화 유리(결정화 유리의 모유리)의 바람직한 조성의 구체예로서, 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 이하를 들 수 있다.
- [0278] 모유리의 조성이, 산화물 기준의 몰 백분율 표시로,
- [0279] SiO_2 를 65 내지 75%,
- [0280] Li_2O 을 23 내지 25%,
- [0281] Al_2O_3 을 4 내지 8%,
- [0282] P_2O_5 을 0.5 내지 2.5%,
- [0283] ZrO_2 을 0.6 내지 2%,
- [0284] B_2O_3 를 0 내지 1%,
- [0285] Na_2O 을 0 내지 1.5%,
- [0286] K_2O 을 0 내지 1%,
- [0287] ZnO 을 0 내지 1%,
- [0288] SnO_2 을 0 내지 1% 포함하는 결정화 유리.
- [0289] 모유리의 조성이, 산화물 기준의 몰 백분율 표시로,
- [0290] SiO_2 를 65 내지 75%,
- [0291] Li_2O 을 23 내지 25%,
- [0292] Al_2O_3 을 4 내지 8%,
- [0293] P_2O_5 을 0.5 내지 2.5%,
- [0294] ZrO_2 을 0.6 내지 2%,
- [0295] B_2O_3 를 0 내지 1%,
- [0296] Na_2O 을 0 내지 1.5%,
- [0297] K_2O 을 0 내지 1%,
- [0298] ZnO 을 0 내지 1%,
- [0299] SnO_2 을 0 내지 1% 포함하고,
- [0300] Li_2O , Al_2O_3 및 SiO_2 의 몰 비율의 합에 대하여, P_2O_5 , ZrO_2 , B_2O_3 , Na_2O , K_2O , ZnO 및 SnO_2 의 몰 비율의 합이 5% 이하인, 결정화 유리.
- [0301] 모유리의 조성이, 산화물 기준의 몰 백분율 표시로,
- [0302] SiO_2 를 65 내지 75%,
- [0303] Li_2O 을 23 내지 25%,
- [0304] Al_2O_3 을 4 내지 8%,
- [0305] P_2O_5 을 0.7 내지 2.5%,
- [0306] ZrO_2 을 0.6 내지 1.1%,

- [0307] B_2O_3 를 0 내지 1%,
- [0308] Na_2O 을 0 내지 1.5%,
- [0309] K_2O 을 0 내지 1%,
- [0310] ZnO 을 0 내지 1%,
- [0311] SnO_2 을 0 내지 1% 포함하고,
- [0312] Li_2O , Al_2O_3 및 SiO_2 의 몰 비율의 합에 대하여, P_2O_5 , ZrO_2 , B_2O_3 , Na_2O , K_2O , ZnO 및 SnO_2 의 몰 비율의 합이 4% 이하인, 결정화 유리.
- [0313] (물성)
- [0314] 본 실시 형태에 관한 결정화 유리의 영률은, 화학 강화 시의 강화에 의한 힘을 억제하기 위해, 또한 파괴 인성을 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 100GPa 이상, 보다 바람직하게는 102GPa 이상, 보다 더 바람직하게는 105GPa 이상이다. 영률의 상한값은 특별히 한정되지 않지만, 영률은 예를 들어 120GPa 이하여도 된다. 영률은, 예를 들어 초음파법에 의해 측정할 수 있다.
- [0315] 본 실시 형태에 관한 결정화 유리의 모유리(비정질 유리)에 있어서의 유리 전이 온도는, 결정화 유리의 제조 프로세스에서의 취급 용이함의 관점에서 400℃ 이상이 바람직하다. 한편, 유리 전이 온도는, 냉각 프로세스의 간편화의 관점에서 600℃ 이하가 바람직하다. 유리 전이 온도는, 예를 들어 시차 주사 열량계에 의해 측정되는 DSC 곡선으로부터 구해진다.
- [0316] 결정화 유리의 모유리(비정질 유리)에 있어서의 실투 온도는, 모유리 제작의 간편함의 관점에서 1200℃ 이하가 바람직하고, 1150℃ 이하가 보다 바람직하다. 실투 온도의 하한값은 특별히 한정되지 않지만, 실투 온도는, 예를 들어 1000℃ 이상이어도 된다. 유리의 실투 온도란, 백금제의 접시에 분쇄된 유리 입자를 넣고, 일정 온도로 제어된 전기로 중에서 17시간 열처리를 행하고, 열처리 후의 시료의 광학 현미경 관찰에 의해, 유리의 표면 및 내부에 결정이 석출되는 최고 온도와 결정이 석출되지 않는 최저 온도의 평균값이다.
- [0317] 결정화 유리의 모유리(비정질 유리)의 실투 점성 η [dPa·s]에 대하여, $\log \eta$ 의 값은, 연속 제조 용이함의 관점에서 2.5 이상이 바람직하고, 3.0 이상이 보다 바람직하다. $\log \eta$ 의 상한값은 특별히 한정되지 않지만, $\log \eta$ 는, 예를 들어 4 이하여도 된다. 본 명세서에 있어서의 실투 점성 η 란, 실투 온도에 있어서의 점성값이고, 원통 회전법에 의해 구해진다.
- [0318] (형상)
- [0319] 본 실시 형태에 관한 결정화 유리의 형상은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 판상이 바람직하다. 본 실시 형태에 관한 결정화 유리가 판상(유리판)인 경우, 그 판 두께(t)는 화학 강화의 효과를 높이는 관점에서, 예를 들어 2mm 이하이고, 바람직하게는 1.5mm 이하이고, 보다 바람직하게는 1mm 이하이고, 더욱 바람직하게는 0.9mm 이하이고, 특히 바람직하게는 0.8mm 이하이고, 한층 바람직하게는 0.7mm 이하이고, 가장 바람직하게는 0.6mm 이하이다. 또한, 당해 판 두께는, 화학 강화 처리에 의한 충분한 강도 향상의 효과를 얻는 관점에서는, 예를 들어 0.1mm 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.2mm 이상이고, 더욱 바람직하게는 0.3mm 이상이고, 보다 더 바람직하게는 0.35mm 이상이고, 특히 바람직하게는 0.4mm 이상이고, 특히 더 바람직하게는 0.5mm 이상이다.
- [0320] 본 실시 형태에 관한 결정화 유리의 형상은, 적용되는 제품이나 용도 등에 따라, 판상 이외여도 된다. 또한 유리판은, 외주의 두께가 다른 테두리 형상 등을 갖고 있어도 된다. 또한, 유리판의 형태는 이것에 한정되지 않고, 예를 들어 2개의 주면은 서로 평행이 아니어도 된다. 또한, 2개의 주면의 한쪽 또는 양쪽의 전부 또는 일부가 곡면이어도 된다. 더 구체적으로는, 유리판은, 예를 들어 힘이 없는 평판상의 유리판이어도 되고, 또한 만곡된 표면을 갖는 곡면 유리판이어도 된다.
- [0321] (화학 강화 유리)
- [0322] 본 실시 형태에 관한 화학 강화 유리는, 상술한 본 실시 형태에 관한 결정화 유리를 화학 강화하여 얻어진다. 즉, 본 실시 형태에 관한 화학 강화 유리의 조성은, 상술한 본 실시 형태에 관한 결정화 유리의 조성과 마찬가지로, 바람직한 조성 범위도 마찬가지로이다.
- [0323] 화학 강화 유리가, 예를 들어 판상인 경우, 두께 방향의 표층과 중심에서 알칼리 금속 원소의 함유 비율이 다르

다. 한편, 극단적인 이온 교환 처리가 된 경우를 제외하고, 화학 강화 유리의 표면으로부터 가장 깊은 부분에 있어서의 유리 조성은, 화학 강화 유리의 모조성과 동일하다. 화학 강화 유리가 판상인 경우, 유리 표면으로부터 가장 깊은 부분이란, 예를 들어 판 두께 t 의 $1/2$ 의 깊이이다.

[0324] 본 실시 형태에 관한 결정화 유리를 화학 강화함으로써, 강도를 향상시킬 수 있다. 그리고, 본 실시 형태에 관한 화학 강화 유리가 함유하는 결정 및 그 함유량은, 극단적인 이온 교환 처리 등이 이루어진 경우를 제외하고, 본 실시 형태에 관한 결정화 유리와 마찬가지로, 즉, 본 실시 형태에 관한 화학 강화 유리는 본 실시 형태에 관한 결정화 유리 및 마찬가지로의 이유로 낙하 시의 강도 및 투명성이 우수하다. 또한, 파괴 인성값 K_{IC} 가 비교적 큰 것과, 화학 강화된 유리인 것은, 모두 화학 강화 유리의 강도의 향상에 기여하는 것이다. 그러나, 파괴 인성값 K_{IC} 가 비교적 높은 유리는 벌크 전체의 강도가 강하고, 화학 강화된 유리는 깨짐의 기점이 되는 표면 부근의 강도에 대한 기여가 크다는 점에서, 양자는 다르다. 본 실시 형태에 관한 화학 강화 유리는, 파괴 인성값이 비교적 높고, 또한 화학 강화되어 있으므로, 이들 특성을 모두 구비한, 강도가 더 우수한 화학 강화 유리이다.

[0325] 본 실시 형태에 관한 화학 강화 유리로서, 예를 들어 이하의 제3 실시 형태에 관한 화학 강화 유리 및 제4 실시 형태에 관한 화학 강화 유리가 예시된다.

[0326] 제3 실시 형태에 관한 화학 강화 유리는, 표면에 압축 응력층을 갖는 화학 강화 유리이며, 표면 압축 응력값 CS가 150MPa 이상이고, 리튬 다이실리케이트형 결정 및 그 고용체 결정의 적어도 한쪽, 버질라이트형 결정 및 그 고용체 결정의 적어도 한쪽, 그리고 잔존 유리상을 포함하고, 파괴 인성값 K_{IC} 가 $1.0\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 이상이고, 두께 0.7 mm 환산의 헤이즈값이 0.8% 이하이고, 결정화 유리이다. 즉, 상기 화학 강화 유리는, 제1 실시 형태에 관한 결정화 유리인 화학 강화 유리이다.

[0327] 제4 실시 형태에 관한 화학 강화 유리는, 표면에 압축 응력층을 갖는 화학 강화 유리이며, 표면 압축 응력값 CS가 100MPa 이상이고, 리튬 다이실리케이트형 결정 및 그 고용체 결정의 적어도 한쪽, β 스포듀민형 결정 및 그 고용체 결정의 적어도 한쪽, 그리고 잔존 유리상을 포함하고, 파괴 인성값 K_{IC} 가 $1.2\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 이상이고, 두께 0.7 mm 환산의 헤이즈값이 2.0% 이하이고, 결정화 유리이다. 즉, 상기 화학 강화 유리는, 제2 실시 형태에 관한 결정화 유리인 화학 강화 유리이다.

[0328] 본 실시 형태에 관한 화학 강화 유리의 조성은, 산화물 기준의 몰 백분율 표시로,

[0329] SiO₂를 65 내지 75%,

[0330] Li_2O 을 23 내지 25%,

[0331] Al_2O_3 을 4 내지 8%,

[0332] P_2O_5 을 0.5 내지 2.5%,

[0333] ZrO_2 을 0.6 내지 2%,

[0334] B₂O₃를 0 내지 1%,

[0335] Na_2O 을 0 내지 1.5%,

[0336] K₂O을 0 내지 1%,

[0337] ZnO를 0 내지 1%,

[0338] SnO₂을 0 내지 1% 포함하고,

[0339] Li_2O , Al_2O_3 및 SiO_2 의 몰 비율의 합에 대하여, P_2O_5 , ZrO_2 , B_2O_3 , Na_2O , K_2O , ZnO 및 SnO_2 의 몰 비율의 합이 5% 이하인 것이 바람직하다. 화학 강화 유리의 조성의 보다 바람직한 범위는, 상술한 결정화 유리 또는 결정화 유리의 모유리의 조성의 바람직한 범위와 마찬가지로이다.

[0340] 제3 실시 형태에 관한 화학 강화 유리는, 표면 압축 응력값 CS가 150MPa 이상이고, 160MPa 이상이 보다 바람직하고, 170MPa 이상이 더욱 바람직하고, 180MPa 이상이 보다 더 바람직하다.

- [0341] 제4 실시 형태에 관한 화학 강화 유리는, 표면 압축 응력값 CS가 100MPa 이상이고, 140MPa 이상이 바람직하고, 150MPa 이상이 보다 바람직하고, 160MPa 이상이 더욱 바람직하고, 170MPa 이상이 보다 더 바람직하다.
- [0342] 표면 압축 응력값 CS의 상한값은 특별히 한정되지 않지만, 표면 압축 응력값 CS는, 예를 들어 1400MPa 이하여도 된다.
- [0343] 본 실시 형태에 관한 화학 강화 유리의 응력 프로파일에 있어서, 표면으로부터의 깊이 50 μ m에 있어서의 압축 응력값 CS₅₀은 40MPa 이상이 바람직하고, 50MPa 이상이 보다 더 바람직하다. CS₅₀이 큰 것으로 인해 화학 강화 유리가 낙하하는 것 등에 의해 흠집이 생겼을 때 깨지기 어려워진다. CS₅₀의 상한값은 특별히 한정되지 않지만, CS₅₀은 예를 들어 150MPa 이하여도 된다.
- [0344] 본 실시 형태에 관한 화학 강화 유리의 내부 인장 응력값 CT는 40MPa 이상이 바람직하고, 50MPa 이상이 보다 더 바람직하다. CT가 상기 값 이상인 것에 의해, 표면 부근의 압축 응력이 커지고, 강도가 높아진다. 본 발명의 효과를 발휘하는 범위에 있어서, CT의 상한값은 특별히 한정되지 않지만, CT는 예를 들어 150MPa 이하가 바람직하고, 120MPa 이하가 더욱 바람직하다.
- [0345] 본 실시 형태에 관한 화학 강화 유리의 압축 응력층 깊이 DOL은, 두께 t(mm)에 비하여 너무 크면 CT가 너무 커지는 경우가 있으므로 0.3t 이하가 바람직하다. 또한, 강도를 향상시키는 관점에서, DOL은 0.1t 이상인 것이 바람직하고, 0.2t 이상이 보다 바람직하다. 또한 본 실시 형태에 관한 화학 강화 유리의 바람직한 판 두께(t)나 바람직한 형상은 상술한 본 실시 형태에 관한 결정화 유리의 바람직한 판 두께(t)나 형상과 마찬가지로이다.
- [0346] <결정화 유리 및 화학 강화 유리의 제조 방법>
- [0347] 본 실시 형태에 관한 화학 강화 유리는, 상술한 본 실시 형태에 관한 결정화 유리를 화학 강화 처리하여 제조할 수 있다. 또한, 본 실시 형태에 관한 결정화 유리는, 비정질 유리(결정화 유리의 모유리)를 가열 처리하고 결정화하여 제조할 수 있다.
- [0348] (비정질 유리의 제조)
- [0349] 비정질 유리는, 예를 들어 이하의 방법으로 제조할 수 있다. 또한, 이하에 기재하는 제조 방법은, 판상의 결정화 유리 및 화학 강화 유리를 제조하는 경우의 예이다.
- [0350] 바람직한 조성의 유리가 얻어지도록 유리 원료를 조합하고, 유리 용융 가마에서 가열 용융한다. 그 후, 버블링, 교반, 청정제의 첨가 등에 의해 용융 유리를 균질화하고, 공지된 성형법에 의해 소정의 두께의 유리판으로 성형하고, 서랭한다. 또는, 용융 유리를 블록상으로 성형하고, 서랭한 후에 절단하는 방법으로 판상으로 성형해도 된다. 또한, 비정질 유리 제작 시에 핵 형성이 일어나지 않도록, 유리 전이점보다도 수십도 낮은 온도에서 서랭하는 것이 바람직하다. 또한, 표면에 가공 등으로 흠집이 생기면, 흠집이 기점이 되어 표면 결정화를 야기하기 때문에, 최대한 표면에 흠집이 생기지 않도록 처리를 하는 것이 바람직하다.
- [0351] 여기서, 비정질 유리의 바람직한 유리 조성은, 상술한 결정화 유리 또는 결정화 유리의 모유리의 바람직한 조성 과 마찬가지로이다.
- [0352] (결정화 처리)
- [0353] 상기 수순으로 얻어진 비정질 유리를 가열 처리(열처리)함으로써 결정화 유리가 얻어진다.
- [0354] 열처리의 방법은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 다음의 방법이 바람직하다.
- [0355] 열처리는, 복수 단계의 열처리를 포함하고, 상기 복수 단계의 열처리는, 1단계째의 열처리로서 500 내지 540℃에서 10분 내지 24시간 유지하는 것과, 최종 단계의 열처리로서 730℃ 내지 860℃에서 10분 내지 24시간 유지하는 것을 포함하고, 각 단계의 열처리에 있어서의 승온 속도 및 강온 속도가 5 내지 120℃/분인 것이 바람직하다. 또한, 복수 단계의 열처리란, 소정의 온도역에서 소정 시간 유지하는 것을, 온도역 등을 변화시켜 복수회 행하는 열처리를 말한다.
- [0356] 즉, 열처리는, 적어도 2단계의 열처리를 포함하는 것이 바람직하고, 헤이즈 역제의 관점에서, 3단계인 것이 보다 바람직하다.
- [0357] 복수 단계의 열처리에 있어서, 1단계째의 열처리는 500 내지 540℃에서 10분 내지 24시간 유지하는 열처리인 것이 바람직하다. 1단계째의 열처리의 온도역은, 그 유리 조성에 있어서 결정핵 생성 속도가 커지는 온도역이 바

람직하다. 또한, 1단계제의 열처리의 유지 시간은, 충분한 수의 결정핵이 생성되도록 비교적 긴 시간이 바람직하다. 다수의 결정핵이 생성됨으로써, 각 결정의 크기가 작아져, 투명성이 높은 결정화 유리를 얻기 쉽다.

[0358] 이러한 관점에서, 1단계제의 열처리의 온도역은 500 내지 540℃가 바람직하고, 520 내지 540℃가 보다 바람직하다.

[0359] 또한, 1단계제의 열처리의 유지 시간은 10분 내지 24시간이 바람직하고, 2 내지 10시간이 보다 바람직하다.

[0360] 복수 단계의 열처리에 있어서, 최종 단계의 열처리는 730℃ 내지 800℃ 미만에서 2 내지 8시간, 또는 830℃ 내지 860℃에서 10분 내지 60분 유지하는 열처리인 것이 바람직하다. 최종 단계의 열처리의 온도역은, 그 유리 조성에 있어서 결정핵 생성 속도가 커지는 온도역이 바람직하다. 그리고, 본 발명자들에 의하면, 최종 단계의 열처리에 있어서, 온도역이 800℃ 이상이고 또한 비교적 장시간의 열처리를 행하는 경우, β 스포듀민이 생성되기 쉬워지지만, 그것과 함께 헤이즈가 커지는 경향이 있는 것을 알 수 있었다. 이러한 관점에서는, 최종 단계의 열처리는 730℃ 내지 800℃ 미만에서 2 내지 8시간이 바람직하다. 한편, 온도역이 800℃ 이상이라도, 비교적 단시간의 열처리라면, β 스포듀민이 생성되기 쉬워지지만, 헤이즈의 상승은 억제되는 것을 알 수 있었다. 이 경우, 최종 단계의 열처리는 830℃ 내지 860℃에서 10분 내지 60분 유지하는 열처리가 바람직하다. 따라서, 상기한 바와 같이 최종 단계의 열처리는 730℃ 내지 800℃ 미만에서 2 내지 8시간, 또는 830℃ 내지 860℃에서 10분 내지 60분 유지하는 열처리인 것이 바람직하다.

[0361] 최종 단계의 열처리가 730℃ 내지 800℃ 미만에서 2 내지 8시간 유지하는 열처리인 경우, 온도역은 760℃ 내지 790℃가 더욱 바람직하고, 유지 시간은 1시간 내지 6시간이 보다 바람직하다.

[0362] 최종 단계의 열처리가 830℃ 내지 860℃에서 10분 내지 60분 유지하는 열처리인 경우, 온도역은 840℃ 내지 850℃가 더욱 바람직하고, 유지 시간은 15분 내지 40분이 보다 바람직하다.

[0363] 열처리가 3단계 이상의 열처리를 포함하는 경우, 즉 1단계제와 최종 단계 사이에 추가로 열처리를 포함하는 경우, 당해 열처리는 전구체 결정을 생성하는 관점에서, 540℃ 내지 650℃에서 10분 내지 24시간 유지하는 열처리인 것이 바람직하고, 580℃ 내지 630℃에서 30분 내지 6시간 유지하는 열처리인 것이 보다 바람직하다.

[0364] 각 단계의 열처리에 있어서의 승온 속도 및 강온 속도는 5 내지 120℃/분인 것이 바람직하다. 승온 속도 및 강온 속도가 5℃/분 이상인 것에 의해, 재료 내에서의 결정 생성 속도에 대한 추종을 할 수 있기 때문에 바람직하다. 한편, 승온 속도 및 강온 속도가 120℃/분 이하인 것에 의해, 재료의 변형을 억제할 수 있기 때문에 바람직하다.

[0365] 여기서, 특히, 제2 실시 형태에 관한 결정화 유리를 제조하는 경우에 있어서, 최종 단계의 열처리 온도역까지 승온할 때의 승온 속도는 비교적 큰 것이 바람직하고, 구체적으로는 50 내지 120℃/분이 바람직하다. 이에 의해, 투명성을 유지하면서, 결정화 유리에 β 스포듀민계의 결정을 석출시키기 쉽다. 그 이유는, 조직 형상의 큰 변화를 억제하면서 β 스포듀민계의 결정을 생성시키기 때문이라고 생각된다. 또한, 최종 단계의 열처리를 830℃ 내지 860℃에서 10분 내지 60분 유지하는 열처리로 하고, 또한 최종 단계의 열처리 온도역까지 승온할 때의 승온 속도를 50 내지 120℃/분으로 하는 것이, 헤이즈를 억제하면서 β 스포듀민계의 결정을 석출시키는 관점에서 보다 바람직하다.

[0366] 또한, 결정화의 형태로서는, 광산란의 원인이 되는 석출 결정의 배향을 방지하는 관점에서 체적 결정화가 바람직하다. 예를 들어, 얻어진 결정화 유리를 광학 현미경에 의해 관찰했을 때에, 유리와 공기 계면으로부터 연속적인 조직 형성을 하고 있던 경우에는 결정화의 형태가 표면 결정화로, 표면 결정화가 보이지 않고 결정화되어 있는 경우에는 체적 결정화로 판단할 수 있다. 결정화의 형태가 체적 결정화인 결정화 유리를 얻기 위해서는, 상술한 조성이나 열처리와 같은 조건을 바람직한 범위로 조정하는 것을 생각할 수 있다.

[0367] 용융 유리를 균질화하고, 소정의 두께의 유리판으로 성형하거나, 또는 용융 유리를 블록상으로 성형하고, 계속해서, 연속적으로 결정화 처리를 행해도 된다.

[0368] 판상의 유리를 가열 처리하는 경우, 세터판으로서, 예를 들어 탄화규소판, 질화규소판, SiN판, 알루미늄판, 멀라이트코디라이트판, 멀라이트판, 결정화 유리판 등을 들 수 있다. 또한, 열 처리 시의 온도 불균일을 저감시키기 위해 열전도율이 큰 재질이 바람직하다. 세터판의 열전도율은, 바람직하게는 2W/(m·K) 이상이고, 보다 바람직하게는 20W/(m·K) 이상이고, 더욱 바람직하게는 40W/(m·K) 이상이다.

[0369] 유리가 세터판과 고착을 방지하기 위해 이형제를 사용할 수 있다. 이형제로서는, 예를 들어 알루미늄나 크로스, 유리 크로스를 들 수 있다. 또한, 예를 들어 분상의 질화붕소, 알루미늄나, 광물 등을 들 수 있다. 분상의 이형

제는 용제와 섞어 스프레이 등으로 도포해도 된다. 입자상의 것을 사용하는 경우, 평균 입경은 $80\mu\text{m}$ 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 $50\mu\text{m}$ 이하, 더욱 바람직하게는 $30\mu\text{m}$ 이하이다.

[0370] 유리를 열 처리하는 경우, 작업 효율을 높이기 위해 적층해도 된다. 적층하는 경우에는, 유리 and 유리 사이에 이형제를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 유리 and 유리 사이에 세터판을 두어도 된다.

[0371] 상기 수순으로 얻어진 결정화 유리를 필요에 따라 연삭 및 연마 처리하여, 결정화 유리판을 형성한다. 결정화 유리판을 소정의 형상 및 크기로 절단하거나, 모따기 가공을 행하거나 하는 경우, 화학 강화 처리를 실시하기 전에, 절단이나 모따기 가공을 행하면, 그 후의 화학 강화 처리에 의해 단부면에도 압축 응력층이 형성되기 때문에, 바람직하다.

[0372] (화학 강화 처리)

[0373] 화학 강화 처리는, 큰 이온 반경의 금속 이온을 포함하는 금속염(예를 들어, 질산칼륨)의 용액에 침지하는 등의 방법으로, 유리를 금속염에 접촉시킴으로써, 유리 중의 작은 이온 반경의 금속 이온을 큰 이온 반경의 금속 이온과 치환시키는 처리이다. 여기서, 작은 이온 반경의 금속 이온이란, 전형적으로는, Na 이온 또는 Li 이온이다. 큰 이온 반경의 금속 이온이란, 전형적으로는, Na 이온 또는 K 이온이고, 더 구체적으로는, Li 이온에 대해서는 Na 이온 또는 K 이온이고, Na 이온에 대해서는 K 이온이다.

[0374] 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.

[0375] 화학 강화 처리를 행하기 위한 용융염으로서는, 예를 들어 질산염, 황산염, 탄산염, 염화물 등을 들 수 있다. 이 중 질산염으로서는, 예를 들어 질산리튬, 질산나트륨, 질산칼륨, 질산세슘, 질산은 등을 들 수 있다. 황산염으로서는, 예를 들어 황산리튬, 황산나트륨, 황산칼륨, 황산세슘, 황산은 등을 들 수 있다. 탄산염으로서는, 예를 들어 탄산리튬, 탄산나트륨, 탄산칼륨 등을 들 수 있다. 염화물로서는, 예를 들어 염화리튬, 염화나트륨, 염화칼륨, 염화세슘, 염화은 등을 들 수 있다. 이들 용융염은 단독으로 사용해도 되고, 복수종을 조합하여 사용해도 된다.

[0376] 화학 강화 처리의 처리 조건은, 유리 조성이나 용융염의 종류 등을 고려하여 시간 및 온도 등을 선택할 수 있다. 예를 들어, 본 실시 형태에 관한 결정화 유리를 바람직하게는 450°C 이하에서 바람직하게는 20시간 이하, 화학 강화 처리하는 것이 바람직하다.

[0377] 화학 강화 처리는, 예를 들어 다음과 같이 2단계의 이온 교환에 의해서도 된다. 먼저, 본 실시 형태에 관한 결정화 유리를 바람직하게는 350 내지 500°C 정도의 Na 이온을 포함하는 금속염(예를 들어, 질산나트륨)에 바람직하게는 0.1 내지 10시간 정도 침지한다. 이에 의해 결정화 유리 중의 Li 이온과 금속염 중의 Na 이온의 이온 교환이 발생하여, 비교적 깊은 압축 응력층을 형성할 수 있다.

[0378] 이어서, 바람직하게는 350 내지 500°C 정도의 K 이온을 포함하는 금속염(예를 들어, 질산칼륨)에 바람직하게는 0.1 내지 10시간 정도 침지한다. 이에 의해, 앞의 처리에서 형성된 압축 응력층의, 예를 들어 깊이 $10\mu\text{m}$ 정도 이내의 부분에, 큰 압축 응력이 발생한다. 이러한 2단계의 처리에 의하면, 표면 압축 응력값이 큰 응력 프로파일이 얻어지기 쉽다.

[0379] (용도)

[0380] 본 실시 형태에 관한 결정화 유리 및 본 실시 형태에 관한 화학 강화 유리는, 낙하 시의 강도와 투명성의 양쪽이 우수하다는 점에서, 전자 디바이스에 사용되는 커버 유리나 회로 기판으로서 유용하다. 본 실시 형태에 관한 결정화 유리 및 본 실시 형태에 관한 화학 강화 유리는, 휴대 전화, 스마트폰, 휴대 정보 단말기(PDA), 태블릿 단말기 등의 모바일 기기 등에 사용되는 커버 유리로서, 특히 유용하다. 또한, 휴대를 목적으로 하지 않는, 텔레비전(TV), 퍼스널 컴퓨터(PC), 터치 패널 등의 디스플레이 장치의 커버 유리, 엘리베이터 벽면, 가옥이나 빌딩 등의 건축물의 벽면(전체면 디스플레이), 창 유리 등의 건축용 자재, 테이블톱, 자동차나 비행기 등의 내장 등이나 그것들의 커버 유리로서, 또한 굽힘 가공이나 성형에 의해 판상이 아닌 곡면 형상을 갖는 하우징 등의 용도로도 유용하다.

[0381] 실시예

[0382] 이하에 실시예를 들어, 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이것들에 한정되지 않는다.

- [0383] 표 1, 표 2에 산화물 기준의 몰 백분율 표시로 나타낸 조성이 되도록, 유리 원료를 조합하여, 유리로서 400g이 되도록 칭량했다. 이어서, 혼합한 원료를 백금 도가니에 넣고, 1500℃ 내지 1700℃의 전기로에 투입하여 3시간 정도 용융하고, 탈포하고, 균질화했다.
- [0384] 얻어진 용융 유리를 금속형에 유입시키고, 유리 전이점보다 50℃ 정도 낮은 온도로 1시간 유지한 후, 0.5℃/분의 속도로 실온까지 냉각하여, 유리 블록을 얻었다. 얻어진 유리 블록을 절단하고, 연삭하고, 마지막으로 양면을 경면 연마하여, 두께가 2mm인 유리판을 얻었다(비정질 유리 0 내지 비정질 유리 12).
- [0385] 표 1, 표 2에 비정질 유리 0 내지 비정질 유리 12의 조성과 각 비정질 유리의 유리 전이 온도, 실투 온도 및 실투 점성 η ($\log \eta$)를 나타낸다. 각 물성의 측정 방법은 다음과 같다. 또한, 표 1, 2의 공란은 당해 물성을 미측정한 것을 나타낸다.
- [0386] (유리 전이 온도)
- [0387] 유리 전이 온도는, 마노 유발을 사용하여 비정질 유리를 분쇄하고, 약 80mg의 분말을 백금 셀에 넣고 승온 속도를 10℃/분으로 하여 실온으로부터 1100℃까지 승온하면서, 시차 주사 열량계(브루커사제; DSC3300SA)를 사용하여 DSC 곡선을 측정하는 방법에 의해 구했다.
- [0388] (실투 온도)
- [0389] 백금제의 접시에 분쇄된 유리 입자를 넣고, 일정 온도로 제어된 전기로 중에서 17시간 열처리를 행하였다. 열처리 후의 시료의 광학 현미경 관찰에 의해, 유리의 표면 및 내부에 결정이 석출되는 최고 온도와 결정이 석출되지 않는 최저 온도의 평균값을 실투 온도로서 구했다.
- [0390] (실투 점성 η)
- [0391] 실투 점성 η 는 회전 원통법에 의해 측정했다.

표 1

조성 비율 (mol%)	비정질 유리 0	비정질 유리 1	비정질 유리 2	비정질 유리 3	비정질 유리 4	비정질 유리 5	비정질 유리 6
SiO ₂	68.6	68.3	68.3	68.3	68.4	68.3	70.0
Al ₂ O ₃	4.4	4.4	4.9	5.4	4.9	4.9	4.5
Li ₂ O	25.0	24.9	24.4	23.9	24.4	21.5	25.5
ZrO ₂	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.0
TiO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
SnO ₂	0.0	0.5	0.5	0.5	0.0	0.5	0.0
P ₂ O ₅	1.0	1.0	1.0	1.0	1.1	1.0	0.0
B ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ZnO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	0.0
Na ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.9	0.0
Li ₂ O+Al ₂ O ₃	29.4	29.3	29.3	29.3	29.3	26.3	30.0
Al ₂ O ₃ /Li ₂ O	0.18	0.18	0.20	0.22	0.20	0.23	0.18
(P ₂ O ₅ +ZrO ₂ +B ₂ O ₃ +Na ₂ O+K ₂ O+ZnO+SnO ₂) / (Li ₂ O+Al ₂ O ₃ +SiO ₂)	2.0%	2.5%	2.5%	2.5%	2.4%	5.7%	0.0%
유리 전이 온도 (°C)			480				
선평 온도 (°C)		1060					
선평 점정 온도 (°C)		3.3					

표 2

조성 비율 (mol%)	비정질 유리 7	비정질 유리 8	비정질 유리 9	비정질 유리 10	비정질 유리 11	비정질 유리 12
SiO ₂	64.1	64.1	68.6	68.6	70.0	67.9
Al ₂ O ₃	4.3	4.3	4.9	4.9	10.0	6.8
Li ₂ O	27.7	27.7	24.5	24.5	20.0	22.3
ZrO ₂	0.0	3.8	0.5	0.5	0.0	1.0
TiO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
SnO ₂	3.8	0.0	0.5	0.5	0.0	1.0
P ₂ O ₅	0.0	0.0	1.0	1.0	0.0	1.0
B ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0
ZnO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Na ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Li ₂ O+Al ₂ O ₃	32.1	32.1	29.4	29.4	30.0	29.1
Al ₂ O ₃ /Li ₂ O	0.16	0.16	0.20	0.20	0.50	0.30
(P ₂ O ₅ +ZrO ₂ +B ₂ O ₃ +Na ₂ O+K ₂ O+ZnO+SnO ₂) / (Li ₂ O+Al ₂ O ₃ +SiO ₂)	4.0%	4.0%	2.0%	2.1%	0.0%	3.1%
유리 전이 온도 (°C)						
선평 온도 (°C)						
선평 점성 10 g η						

[0393]

[0394]

얻어진 비정질 유리에 대하여, 열처리를 행하여, 예 1 내지 예 23의 결정화 유리를 얻었다. 즉, 표 3 내지 6에 나타내는 각 번호의 비정질 유리에 대하여, 「열처리 조건」에 기재된 조건에서 열처리를 행함으로써, 결정화 유리를 얻었다. 예를 들어, 예 1의 결정화 유리에 있어서의 「열처리 조건」의 열의 기재는, 1단계재의 열처리로서, 승온 속도 10℃/min으로 540℃로 승온하고, 540℃에서 4시간 유지하고, 2단계재의 열처리로서, 승온 속도 10℃/min으로 600℃로 승온하고, 600℃에서 4시간 유지하고, 3단계재의 열처리로서, 승온 속도 10℃/min으로 780℃로 승온하고, 780℃에서 4시간 유지한 것을 의미한다.

[0395]

얻어진 결정화 유리로부터 표 3 내지 6에 기재된 물성을 얻었다. 예 1 내지 5와 예 8 내지 15의 결정화 유리는 실시예이고, 예 6, 7, 16 내지 23의 결정화 유리는 비교예이다.

[0396]

이하에 각 물성의 측정 방법을 나타낸다.

- [0397] (결정화 유리의 PXRD 측정)
- [0398] 얻어진 결정화 유리에 대하여, 하기 수순으로 PXRD 측정을 행하고, 결정종의 동정을 행하였다.
- [0399] (PXRD 측정 샘플 제작 조건)
- [0400] SPDR법에 제공한 결정화 유리판을 마노 유발 및 마노 유봉을 사용하여 분쇄하여 PXRD 측정용 분말을 얻었다.
- [0401] (PXRD 측정 조건)
- [0402] 이하의 조건에서 분말 X선 회절을 측정하고, 석출 결정을 동정했다.
- [0403] 결정종의 동정에는 ICSD 무기 결정 구조 데이터베이스 및 ICDD 분말 회절 데이터베이스에 수록되어 있는 회절 피크 패턴을 사용했다.
- [0404] 측정 장치: 가부시키가이샤 리가쿠제 SmartLab
- [0405] 측정 방법: 집중법
- [0406] 관 전압: 45kV
- [0407] 관 전류: 200mA
- [0408] 사용 X선: CuK α 선
- [0409] 측정 범위: $2\theta=10^\circ$ 내지 80°
- [0410] 스피드: 10° /분
- [0411] 스텝: 0.02°
- [0412] (결정 및 잔존 유리상의 함유량)
- [0413] 결정화 유리에 있어서의 각 결정의 함유량(비율)은 결정화 유리 전체를 100몰%라고 하고, 그 조성과 온도에서 석출되는 결정이 화학량론 조성으로 석출되어 있다고 보고, 결정 물 분율이 최대가 되는 비율을 고려했을 때의 각 결정의 결정 물 분율이라고 했다. 또한, 이러한 각 결정의 결정 물 분율의 합계를 100몰%로부터 뺀 값을 잔존 유리상의 비율이라고 했다. 또한, 예 14에 있어서는, 버질라이트계의 결정과 β 스포듀민계의 결정의 함유량은 이것들의 합계량으로서 나타냈다.
- [0414] (결정화의 형태)
- [0415] 결정화의 형태는, 광학 현미경에 의해 특정했다. 광학 현미경에 의해 관찰했을 때에, 재료와 공기 계면으로부터 연속적인 결정성 조직 형성이 관찰된 경우에는 표면 결정화, 표면 결정화가 보이지 않고 X선 회절에서 결정 피크가 보인 경우에는 체적 결정화라고 했다.
- [0416] (헤이즈값 · 외관)
- [0417] 결정화 유리에 대하여, 헤이즈 미터(스가 시켄키제; HZ-V3)를 사용하여, C 광원에서의 헤이즈값[단위: %]을 측정했다. 또한, 결정화 유리의 외관을 눈으로 보아 확인했다.
- [0418] (영률 E)
- [0419] 유리의 영률은 초음파법으로 측정했다.
- [0420] (파괴 인성값 K_{IC})
- [0421] 파괴 인성값 K_{IC} [단위: $\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$]는, SEPB법 또는 DCDC법에 의해 측정했다. SEPB법에 의한 측정은, JIS R1607에 준거하는 방법으로 실시했다.
- [0422] 또한, DCDC법에 의한 측정은 다음과 같이 행하였다. M. Y. He, M.R. Turner and A.G. Evans, Acta Metall. Mater. 43(1995)3453.에 기재된 방법을 참고로, DCDC법에 의해, 도 1에 나타나는 형상의 샘플 및 SHIMADZU 오토그래프 AGS-X5KN을 사용하여, 도 2에 나타낸 바와 같은, 응력 확대 계수 K_I (단위: $\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$)와 크랙 진전 속도 v (단위: m/s)의 관계를 나타내는 K_I - v 곡선을 측정하고, 얻어진 RegionIII의 데이터를 1차식으로 회귀, 외삽하

고, 0.1m/s의 응력 확대 계수 K_I 를 파괴 인성값 K_{IC} 라고 했다. 상대 습도는 1% 이하의 조건에서 측정했다.

[0423]

상술한 바와 같이, 본 실시 형태에 관한 결정화 유리에 있어서, K_I -v 곡선의 RegionIII에 특이한 굴곡이 보였다. 도 3은, 예 3의 결정화 유리에 대하여, K_I -v 곡선의 Region III을 나타내는 도면이다. K_I -v 곡선에 있어서의 굴곡점을 경계로 크랙 진전 속도 v가 작은 영역을 Region III-1, 크랙 진전 속도 v가 큰 영역을 Region III-2라고 하고, 크랙 진전 속도 v를 응력 확대 계수 K_I 에 대하여 지수 함수로 피팅했다. 도 3에서는, Region III-1측의 지수 함수의 지수의 값($x_{\text{RegionIII-1}}$)은 $416.96x$ 이고, Region III-2측의 지수 함수의 지수의 값($x_{\text{RegionIII-2}}$)은 $64.125x$ 이다. 따라서, 이것들의 비($x_{\text{RegionIII-2}}/x_{\text{regionIII-1}}$)는 0.15이다. 이러한 K_I -v 곡선의 RegionIII의 특이한 굴곡은, 예 3 이외의 실시예(예 8)에 있어서도 확인되고, 어느 예에 대해서도 비($x_{\text{RegionIII-2}}/x_{\text{regionIII-1}}$)는 0.25 미만이었다.

표 3

		예 1	예 2	예 3	예 4	예 5	예 6
비정질 유리		0	1	1	1	1	1
열처리 조건		540°C 4시간 (10°C/min) 600°C 4시간 (10°C/min) 780°C 4시간 (10°C/min)	500°C 4시간 (10°C/min) 600°C 4시간 (10°C/min) 780°C 4시간 (10°C/min)	540°C 4시간 (10°C/min) 600°C 4시간 (10°C/min) 780°C 4시간 (10°C/min)	500°C 4시간 (10°C/min) 600°C 4시간 (10°C/min) 780°C 4시간 (10°C/min)	540°C 24시간 (10°C/min) 600°C 4시간 (10°C/min) 780°C 4시간 (10°C/min)	540°C 4시간 (10°C/min) 600°C 4시간 (10°C/min) 800°C 4시간 (10°C/min)
결정화의 형태		제적 결정화	제적 결정화	제적 결정화	제적 결정화	제적 결정화	제적 결정화
K_{IC} (GPa)		-	1.28	1.28	-	-	-
K_{IC} (SEPB법)		-	1.28	1.28	-	-	-
헤이즈/외관		0.41%/무색 투명	0.17%/약간 유백색 투명	0.58%/약간 유백색 투명	0.67%/약간 유백색 투명	0.61%/약간 유백색 투명	3.39%/약간 유백색 투명
식출 결정		$Li_2Si_2O_5$ LiAlSi ₂ O ₆ (비질라이트)	$Li_2Si_2O_5$ LiAlSi ₂ O ₆ (비질라이트)	$Li_2Si_2O_5$ LiAlSi ₂ O ₆ (비질라이트)	$Li_2Si_2O_5$ LiAlSi ₂ O ₆ (비질라이트)	$Li_2Si_2O_5$ LiAlSi ₂ O ₆ (비질라이트)	$Li_2Si_2O_5$ LiAlSi ₂ O ₆ (비질라이트)
최대 석출 결정량 비율	비질라이트/트세르의 결정	61.8mol%	61.5mol%	61.5mol%	61.5mol%	61.5mol%	61.5mol%
	β -소도유민석의 결정	26.5mol%	26.3mol%	26.3mol%	26.3mol%	26.3mol%	26.3mol%
Li ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ 계 최대 석출 결정의 경우의 건조 성분		12.7mol%	12.5mol%	12.5mol%	12.5mol%	12.5mol%	12.5mol%
영률 (GPa)		107.7	-	108	-	-	-

[0424]

표 4

비정질 유리		예7	예8	예9	예10	예11	예12
결정화의 형태		제1 결정화	제1 결정화	제1 결정화	제1 결정화	제1 결정화	제1 결정화
$K_{\text{D}}(\text{DSC법})$		-	1.24	-	-	-	-
$K_{\text{D}}(\text{SFPR법})$		-	1.24	1.20	1.17	-	-
헤이즈/외관		2.65%/4시간 유백의 투명	0.35%/무색 투명	0.28%/무색 투명	0.09%/무색 투명	0.17%/무색 투명	0.19%/무색 투명
열적 특성	열적 결정	Li_2SiO_3 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ (예열처리됨)	Li_2SiO_3 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ (예열처리됨)	Li_2SiO_3 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ (예열처리됨)	Li_2SiO_3 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ (예열처리됨)	Li_2SiO_3 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ (예열처리됨)	Li_2SiO_3 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ (예열처리됨)
	리튬다이산화제이트트제의 결정	58.5mol%	58.5mol%	52.7mol%	-	58.6mol%	58.6mol%
	비정질리튬제이트트제의 결정	20.3mol%	20.3mol%	35.1mol%	-	25.3mol%	29.3mol%
비율	β 스토폴리머제의 결정	-	-	-	-	-	-
	$\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{SiO}_2$ 계 열적 특성 결정의 경우의 경우의 경우 성분	12.5mol%	12.5mol%	12.5mol%	12.4mol%	12.4mol%	12.4mol%
영률 (GPa)		-	107.3	105.8	-	-	107
KCN-곡선 그래프 전선 속도 대역폭의 지수 함수 계수($\text{MPa}^{-1} \cdot \text{m}^{-0.5}$)		-	76±24	-	-	-	-

표 5

비경질 유리		예13	예14	예15	예16	예17	예18
		4	4	1	5	6	7
열처리 조건	540°C 4시간 (10°C/min) 540°C 4시간 (10°C/min) 780°C 4시간 (10°C/min)	540°C 4시간 (10°C/min) 540°C 4시간 (10°C/min) 780°C 8시간 (10°C/min)	540°C 4시간 (10°C/min) 540°C 4시간 (10°C/min) 780°C 8시간 (10°C/min)	540°C 4시간 (10°C/min) 500°C 4시간 (10°C/min) 780°C 4시간 (10°C/min) 850°C 20분 (약10°C/min)	540°C 4시간 (10°C/min) 600°C 4시간 (10°C/min) 780°C 4시간 (10°C/min)	540°C 4시간 (10°C/min) 600°C 4시간 (10°C/min) 780°C 4시간 (10°C/min)	540°C 4시간 (10°C/min) 600°C 4시간 (10°C/min) 780°C 4시간 (10°C/min)
	제1경질화	제1경질화	제1경질화	제1경질화	제1경질화	표면 경질화	표면 경질화(내부는 유리)
	K ₂ (CO ₃)염	-	-	-	-	-	-
	K ₂ (SEPB)염	-	-	-	-	-	-
	제1조/제1관	0.18%/무색 투명	0.38%/무색 투명	1.78%/약간 양백색 투명	-/황색의 백탁	-/무색 투명	-/약간 백탁
석출 결정	Li ₂ SiO ₃ Li ₄ (SiO ₃) ₂ (예를들어)	Li ₂ SiO ₃ Li ₄ (SiO ₃) ₂ (예를들어)	Li ₂ SiO ₃ Li ₄ (SiO ₃) ₂ (예를들어)	Li ₂ SiO ₃ Li ₄ (SiO ₃) ₂ (예를들어) Li ₄ (SiO ₃) ₂ (스프루민)	Li ₂ SiO ₃	-	Li ₂ SiO ₃ Li ₄ (SiO ₃) ₂ (예를들어)
	리튬다이스ilik레이트계의 결정	58.6mol%	58.6mol%	61.2mol%	-	63mol%	-
	비정질리튬이트레이트의 결정	29.3mol%	29.3mol%	26.3mol%	-	27mol%	-
	β-스프루민계의 결정	-	-	-	-	-	-
비율	Li ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ 계 외의 석출 결정의 경유의 잔존 성분	12.4mol%	12.4mol%	12.2mol%	-	0mol%	-
	영률 (GPa)	-	-	-	-	-	-
XCV 곡선 곡면 전진 속도 1μm/초의 지수 함수 계수(MPa ⁻¹ ·m ^{-0.5})		-	-	-	-	-	-

표 6

비정질 유리		예19 8	예20 9	예21 10	예22 11	예23 12
열처리 조건	열처리 조건	540°C 4시간 (10°C/min) 600°C 4시간 (10°C/min) 780°C 4시간 (10°C/min)	540°C 4시간 (10°C/min) 600°C 4시간 (10°C/min) 780°C 4시간 (10°C/min)	540°C 4시간 (10°C/min) 600°C 4시간 (10°C/min) 740°C 4시간 (10°C/min)	- 830°C 4시간 (10°C/min)	540°C 4시간 (10°C/min) 600°C 4시간 (10°C/min) 740°C 4시간 (10°C/min)
	결정화의 열	표면 결정화 (내부는 유리)	체적 결정화	체적 결정화	체적 결정화	체적 결정화
	K ₂ CO ₃ (용액)	-	-	-	-	-
	K ₂ (SEPB 용액) 헤이즈/외관	- -/약간 백탁	-	- -/백색	- -/백색	- -/백색
식출 결정	식출 결정	Li ₂ SiO ₃ LiAlSi ₃ O ₈ (비정질)	Li ₂ SiO ₃ LiAlSi ₃ O ₈ (비정질)	Li ₂ SiO ₃ LiAlSi ₃ O ₈ (β 스포우민)	LiAlSi ₃ O ₈ (β 스포우민)	-
	리튬다이실리케이트계의 결정	-	-	61.5mol%	-	-
	버질라이트계의 결정	-	-	26.3mol%	60mol%	-
	β 스포우민계의 결정	-	-	12.5mol%	40mol%	-
L ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ 계 최대 식출 결정의 경우의 잔류 성분		-	-	102.4	-	-
평균 (G P 3)		-	-			
10 ⁻⁴ mol/cm ² 크랙 길이 속도 대당의 리튬 함유 계수 (MFPg ⁻¹ ·m ^{-0.5})						

[0427]

[0428]

표 2의 결과로부터, 실시예인 예 1 내지 5, 예 8 내지 14에서는, 헤이즈가 저감된 결정화 유리가 얻어진 것을 알 수 있다. 또한, P₂O₅을 도입함으로써 표면 결정화로부터 체적 결정화가 야기되어 있는 것을 알 수 있다. 또한, 결정화 유리의 모유리에 있어서, Al₂O₃ 리치이고 Li₂O 푸어이면 리튬 다이실리케이트형 결정량이 저감되고, 버질라이트형 결정이 증가하는 경향이 있는 것이 시사된다. 도 4에 나타내는 예 3, 8, 9의 X선 회절 측정 결과를 나타내는 도면으로부터도, 이 경향을 확인할 수 있다.

[0429]

(열처리 조건에 의한 헤이즈값의 비교)

[0430]

각종 비정질 유리에 대하여 상이한 복수의 열처리 조건에서 열처리를 행하고, 각각의 열처리에 있어서 결정화 유리를 얻고, 각 결정화 유리의 헤이즈값을 상술과 마찬가지로의 방법으로 측정했다. 결과를 표 7에 나타낸다. 표 7에 있어서, 예를 들어 「비정질 유리 1」의 열에는, 비정질 유리 1을 각 열처리 조건에서 처리하여 얻어진

결정화 유리의 헤이즈값(%)을 각각 나타낸다.

표 7

열처리 조건/비정질 유리	비정질 유리 9	비정질 유리 1	비정질 유리 2	비정질 유리 3	비정질 유리 4	비정질 유리 10
조건 1 540°C 4h 600°C 4h 780°C 4h	0.47	0.58	0.38	0.33	0.14	배색화 β 스포듀민 생성
조건 2 540°C 4h 600°C 4h 780°C 4h 850°C 20min		1.78 일부 β 스포듀민 생성				
조건 3 540°C 4h 600°C 8h 780°C 4h		0.5				
조건 4 540°C 4h 600°C 4h 800°C 4h		3.4 일부 β 스포듀민 생성	4.37 일부 β 스포듀민 생성	6.86 일부 β 스포듀민 생성		
조건 5 760°C 6h	6.31					
조건 6 830°C 6h	69.76 일부 β 스포듀민 생성					

표 7의 결과로부터, β 스포듀민은 800°C 이상에서 더 생성하기 쉬운 경향이 있는 것, 또한 생성과 함께 헤이즈가 커지는 경향이 있는 것을 알 수 있었다. 한편, 850°C에서 비교적 단시간 유지하는 열처리를 한 조건 2에서는 β 스포듀민이 생성되지만, 헤이즈의 상승은 비교적 낮은 것이 확인되었다.

(화학 강화 특성)

예 3, 8, 9의 각 결정화 유리에 대하여, 다른 조건에서 화학 강화 처리를 행한 결과를 비교했다. 결과를 도 5에 나타낸다. 도 5의 (a)는 각 결정화 유리를 질산나트륨 100%의 염에 380°C에서 4시간 침지했을 때의 응력 프로파일을 나타내는 도면이다. (b)는 각 결정화 유리를 질산나트륨 100%의 염에 450°C에서 4시간 침지했을 때의 응력 프로파일을 나타내는 도면이다. (c)는 각 결정화 유리를 질산나트륨 100%의 염에 380°C에서 8시간

침지했을 때의 응력 프로파일을 나타내는 도면이다. (d)는 각 결정화 유리를 질산나트륨 100%의 염에 450℃에서 8시간 침지했을 때의 응력 프로파일을 나타내는 도면이다. 또한, 응력 프로파일은, 산란광 광탄성 응력계(유겐가이샤 오리하라 세이사쿠쇼제 SLP-1000)에 의해 측정했다. 또한, 도 5의 각 응력 프로파일의 횡축은 표면으로부터의 깊이(μm)를 나타내고, 종축은 압축 응력값(MPa)을 나타낸다.

- [0435] 도 5의 결과로부터, 실시예인 예 3, 8, 9의 결정화 유리는, 화학 강화에 의해 우수한 강도가 얻어지는 것이 확인되었다. 또한, 380℃ 처리에서는 조성에 의한 압축 응력의 대소 관계는 처리 시간을 연장시켜도 유지되는 경향이 있기는 하지만, 450℃ 처리에서는 처리 시간과 함께 표면은 완화되는 경향이 있지만 DOL은 증가하는 경향이 있는 것이 확인되었다.
- [0436] 이상 설명한 바와 같이, 본 명세서에는 다음의 사항이 개시되어 있다.
- [0437] 1. 리튬 다이실리케이트형 결정 및 그 고용체 결정의 적어도 한쪽, 버질라이트형 결정 및 그 고용체 결정의 적어도 한쪽, 그리고 잔존 유리상을 포함하고,
- [0438] 파괴 인성값 K_{IC} 가 $1.0\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 이상이고,
- [0439] 두께 0.7mm 환산의 헤이즈값이 0.8% 이하인, 결정화 유리.
- [0440] 2. 리튬 다이실리케이트형 결정 및 그 고용체 결정의 적어도 한쪽, β 스포듀민형 결정 및 그 고용체 결정의 적어도 한쪽, 그리고 잔존 유리상을 포함하고,
- [0441] 파괴 인성값 K_{IC} 가 $1.2\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 이상이고,
- [0442] 두께 0.7mm 환산의 헤이즈값이 2.0% 이하인, 결정화 유리.
- [0443] 3. 상기 결정화 유리에 대하여 응력 확대 계수 K_I (단위: $\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$)와 크랙 진전 속도 v (단위: m/s)의 관계를 나타내는 K_I - v 곡선을 측정했을 때에,
- [0444] 상기 K_I - v 곡선은, 상기 크랙 진전 속도 v 가 작은 영역부터 Region I, Region II 및 Region III을 갖고,
- [0445] 상기 K_I - v 곡선은 상기 Region III에 있어서 굴곡점을 갖고,
- [0446] 상기 Region III에 있어서의 상기 굴곡점을 경계로 상기 크랙 진전 속도 v 가 작은 영역을 Region III-1, 상기 크랙 진전 속도 v 가 큰 영역을 Region III-2라고 하고, 상기 크랙 진전 속도 v 를 상기 응력 확대 계수 K_I 에 대하여 지수 함수로 피팅했을 때에,
- [0447] 상기 Region III-1측에서의 지수 함수의 지수의 값($x_{\text{RegionIII-1}}$)과 상기 Region III-2측의 지수 함수의 지수의 값($x_{\text{RegionIII-2}}$)의 비($x_{\text{RegionIII-2}}/x_{\text{RegionIII-1}}$)가 0.25 미만인, 상기 1 또는 2에 기재된 결정화 유리.
- [0448] 4. 표면에 압축 응력층을 갖는 화학 강화 유리이며, 상기 3에 기재된 결정화 유리인, 화학 강화 유리.
- [0449] 5. 모유리의 조성이, 산화물 기준의 몰 백분율 표시로,
- [0450] SiO_2 를 65 내지 75%,
- [0451] Li_2O 를 23 내지 25%,
- [0452] Al_2O_3 를 4 내지 8%,
- [0453] P_2O_5 를 0.5 내지 2.5%,
- [0454] ZrO_2 를 0.6 내지 2%,
- [0455] B_2O_3 를 0 내지 1%,
- [0456] Na_2O 를 0 내지 1.5%,

- [0457] K_2O 을 0 내지 1%,
- [0458] ZnO 을 0 내지 1%,
- [0459] SnO_2 을 0 내지 1% 포함하고,
- [0460] Li_2O , Al_2O_3 및 SiO_2 의 몰 비율의 합에 대하여, P_2O_5 , ZrO_2 , B_2O_3 , Na_2O , K_2O , ZnO 및 SnO_2 의 몰 비율의 합이 5% 이하인, 상기 1 내지 3의 어느 하나에 기재된 결정화 유리.
- [0461] 6. 모유리의 조성인, 산화물 기준의 몰 백분율 표시로,
- [0462] SiO_2 를 65 내지 75%,
- [0463] Li_2O 을 23 내지 25%,
- [0464] Al_2O_3 을 4 내지 8%,
- [0465] P_2O_5 을 0.7 내지 2.5%,
- [0466] ZrO_2 을 0.6 내지 1.1%,
- [0467] B_2O_3 를 0 내지 1%,
- [0468] Na_2O 을 0 내지 1.5%,
- [0469] K_2O 을 0 내지 1%,
- [0470] ZnO 을 0 내지 1%,
- [0471] SnO_2 을 0 내지 1% 포함하고,
- [0472] Li_2O , Al_2O_3 및 SiO_2 의 몰 비율의 합에 대하여, P_2O_5 , ZrO_2 , B_2O_3 , Na_2O , K_2O , ZnO 및 SnO_2 의 몰 비율의 합이 4% 이하인, 상기 1 내지 3 또는 5의 어느 하나에 기재된 결정화 유리.
- [0473] 7. 상기 모유리의 조성인, 산화물 기준의 몰 백분율 표시로, B_2O_3 를 실질적으로 함유하지 않는, 상기 1 내지 3 또는 5 혹은 6의 어느 하나에 기재된 결정화 유리.
- [0474] 8. 표면에 압축 응력층을 갖는 화학 강화 유리이며,
- [0475] 표면 압축 응력값 CS가 150MPa 이상이고,
- [0476] 리튬 다이실리케이트형 결정 및 그 고용체 결정의 적어도 한쪽, 버질라이트형 결정 및 그 고용체 결정의 적어도 한쪽, 그리고 잔존 유리상을 포함하고,
- [0477] 파괴 인성값 K_{IC} 가 $1.0MPa \cdot m^{0.5}$ 이상이고,
- [0478] 두께 0.7mm 환산의 헤이즈값이 0.8% 이하이고,
- [0479] 결정화 유리인 화학 강화 유리.
- [0480] 9. 표면에 압축 응력층을 갖는 화학 강화 유리이며,
- [0481] 표면 압축 응력값 CS가 100MPa 이상이고,
- [0482] 리튬 다이실리케이트형 결정 및 그 고용체 결정의 적어도 한쪽, β 스포듀민형 결정 및 그 고용체 결정의 적어도 한쪽, 그리고 잔존 유리상을 포함하고,
- [0483] 파괴 인성값 K_{IC} 가 $1.2MPa \cdot m^{0.5}$ 이상이고,
- [0484] 두께 0.7mm 환산의 헤이즈값이 2.0% 이하이고,

- [0485] 결정화 유리인 화학 강화 유리.
- [0486] 10. 상기 화학 강화 유리의 조성성이, 산화물 기준의 몰 백분율 표시로,
- [0487] SiO_2 를 65 내지 75%,
- [0488] Li_2O 을 23 내지 25%,
- [0489] Al_2O_3 을 4 내지 8%,
- [0490] P_2O_5 을 0.5 내지 2.5%,
- [0491] ZrO_2 을 0.6 내지 2%,
- [0492] B_2O_3 를 0 내지 1%,
- [0493] Na_2O 을 0 내지 1.5%,
- [0494] K_2O 을 0 내지 1%,
- [0495] ZnO 을 0 내지 1%,
- [0496] SnO_2 을 0 내지 1% 포함하고,
- [0497] Li_2O , Al_2O_3 및 SiO_2 의 몰 비율의 합에 대하여, P_2O_5 , ZrO_2 , B_2O_3 , Na_2O , K_2O , ZnO 및 SnO_2 의 몰 비율의 합이 5% 이하인, 상기 8 또는 9에 기재된 화학 강화 유리.
- [0498] 11. 상기 1 내지 3 또는 5 내지 7의 어느 하나에 기재된 결정화 유리의 제조 방법이며,
- [0499] 산화물 기준의 몰 백분율 표시로,
- [0500] SiO_2 를 65 내지 75%,
- [0501] Li_2O 을 23 내지 25%,
- [0502] Al_2O_3 을 4 내지 8%,
- [0503] P_2O_5 을 0.5 내지 2.5%,
- [0504] ZrO_2 을 0.6 내지 2%,
- [0505] B_2O_3 를 0 내지 1%,
- [0506] Na_2O 을 0 내지 1.5%,
- [0507] K_2O 을 0 내지 1%,
- [0508] ZnO 을 0 내지 1%,
- [0509] SnO_2 을 0 내지 1% 포함하고,
- [0510] Li_2O , Al_2O_3 및 SiO_2 의 몰 비율의 합에 대하여, P_2O_5 , ZrO_2 , B_2O_3 , Na_2O , K_2O , ZnO 및 SnO_2 의 몰 비율의 합이 5% 이하인 비정질 유리를 열처리하는 것을 포함하고,
- [0511] 상기 열처리는 복수 단계의 열처리를 포함하고,
- [0512] 상기 복수 단계의 열처리는, 1단계째의 열처리로서 500 내지 540℃에서 10분 내지 24시간 유지하는 것과, 최종 단계의 열처리로서 700℃ 내지 850℃ 미만에서 2 내지 8시간, 또는 830℃ 내지 860℃에서 10분 내지 60분 유지하는 것을 포함하고,
- [0513] 각 단계의 열처리에 있어서의 승온 속도 및 강온 속도가 5 내지 120℃/분인, 상기 1 또는 2에 기재된 결정화 유

리의 제조 방법.

12. 상기 1 내지 3 또는 5 내지 7의 어느 하나에 기재된 결정화 유리의 제조 방법이며,

산화물 기준의 몰 백분율 표시로,

SiO₂를 65 내지 75%,

Li₂O를 23 내지 25%,

Al₂O₃을 4 내지 8%,

P₂O₅을 0.5 내지 2.5%,

ZrO₂을 0.6 내지 2%,

B₂O₃를 0 내지 1%,

Na₂O를 0 내지 1.5%,

K₂O를 0 내지 1%,

ZnO를 0 내지 1%,

SnO₂를 0 내지 1% 포함하고,

Li₂O, Al₂O₃ 및 SiO₂의 몰 비율의 합에 대하여, P₂O₅, ZrO₂, B₂O₃, Na₂O, K₂O, ZnO 및 SnO₂의 몰 비율의 합이 5% 이하인 비정질 유리를 열처리하는 것을 포함하고,

상기 열처리는 복수 단계의 열처리를 포함하고,

상기 복수 단계의 열처리는, 1단계째의 열처리로서 500 내지 540℃에서 10분 내지 24시간 유지하는 것과, 최종 단계의 열처리로서 730℃ 내지 800℃ 미만에서 2 내지 8시간, 또는 830℃ 내지 860℃에서 10분 내지 60분 유지하는 것을 포함하고,

각 단계의 열처리에 있어서의 승온 속도 및 강온 속도가 5 내지 120℃/분인, 상기 1 또는 2에 기재된 결정화 유리의 제조 방법.

13. 결정을 함유하는 결정화 유리이며,

상기 결정화 유리에 대하여 응력 확대 계수 K_I (단위: $\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$)와 크랙 진전 속도 v (단위: m/s)의 관계를 나타내는 K_I - v 곡선을 측정했을 때에,

상기 K_I - v 곡선은, 상기 크랙 진전 속도 v 가 작은 영역부터 Region I, Region II 및 Region III을 갖고,

상기 K_I - v 곡선은 상기 Region III에 있어서 굴곡점을 갖고,

상기 Region III에 있어서의 상기 굴곡점을 경계로 상기 크랙 진전 속도 v 가 작은 영역을 Region III-1, 상기 크랙 진전 속도 v 가 큰 영역을 Region III-2라고 하고, 상기 크랙 진전 속도 v 를 상기 응력 확대 계수 K_I 에 대하여 지수 함수로 피팅했을 때에,

상기 Region III-1측에서의 지수 함수의 지수의 값($x_{\text{RegionIII-1}}$)과 상기 Region III-2측의 지수 함수의 지수의 값($x_{\text{RegionIII-2}}$)의 비($x_{\text{RegionIII-2}}/x_{\text{regionIII-1}}$)가 0.25 미만인, 결정화 유리.

14. 모유리의 조성이, 산화물 기준의 몰 백분율 표시로,

SiO₂를 65 내지 75%,

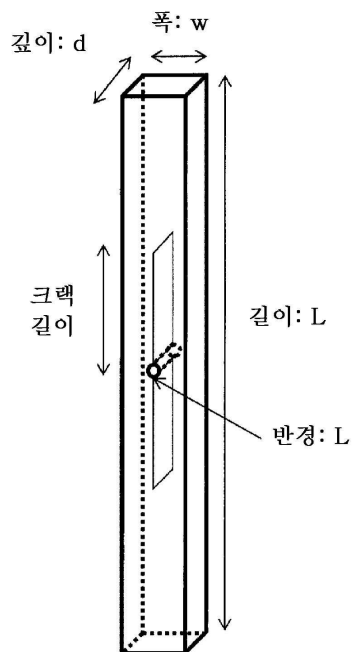
Li₂O를 23 내지 25%,

- [0539] Al_2O_3 을 4 내지 8%,
- [0540] P_2O_5 을 0.5 내지 2.5%,
- [0541] ZrO_2 을 0.6 내지 2%,
- [0542] B_2O_3 를 0 내지 1%,
- [0543] Na_2O 을 0 내지 1.5%,
- [0544] K_2O 을 0 내지 1%,
- [0545] ZnO 을 0 내지 1%,
- [0546] SnO_2 을 0 내지 1% 포함하고,
- [0547] Li_2O , Al_2O_3 및 SiO_2 의 몰 비율의 합에 대하여, P_2O_5 , ZrO_2 , B_2O_3 , Na_2O , K_2O , ZnO 및 SnO_2 의 몰 비율의 합이 5% 이하인, 상기 13에 기재된 결정화 유리.
- [0548] 15. 모유리의 조성이, 산화물 기준의 몰 백분율 표시로,
- [0549] SiO_2 를 65 내지 75%,
- [0550] Li_2O 을 23 내지 25%,
- [0551] Al_2O_3 을 4 내지 8%,
- [0552] P_2O_5 을 0.7 내지 2.5%,
- [0553] ZrO_2 을 0.6 내지 1.1%,
- [0554] B_2O_3 를 0 내지 1%,
- [0555] Na_2O 을 0 내지 1.5%,
- [0556] K_2O 을 0 내지 1%,
- [0557] ZnO 을 0 내지 1%,
- [0558] SnO_2 을 0 내지 1% 포함하고,
- [0559] Li_2O , Al_2O_3 및 SiO_2 의 몰 비율의 합에 대하여, P_2O_5 , ZrO_2 , B_2O_3 , Na_2O , K_2O , ZnO 및 SnO_2 의 몰 비율의 합이 4% 이하인, 상기 13 또는 14에 기재된 결정화 유리.
- [0560] 16. 상기 모유리의 조성이, 산화물 기준의 몰 백분율 표시로, B_2O_3 를 실질적으로 함유하지 않는, 상기 13 내지 15의 어느 하나에 기재된 결정화 유리.
- [0561] 17. 표면에 압축 응력층을 갖는 화학 강화 유리이며, 상기 13 내지 16의 어느 하나에 기재된 결정화 유리인, 화학 강화 유리.
- [0562] 18. 결정화 유리에 대하여 응력 확대 계수 K_I (단위: $MPa \cdot m^{0.5}$)와 크랙 진전 속도 v (단위: m/s)의 관계를 나타내는 K_I - v 곡선을 측정했을 때에,
- [0563] 1×10^{-4} m/s 내지 1×10^{-1} m/s 사이의 크랙 진전 속도 v 를 K_I 에 대하여 e 를 밑으로 하는 지수 함수로 피팅했을 때에 지수 내의 응력 확대 계수에 대한 계수값이 $130(MPa^{-1} \cdot m^{-0.5})$ 미만이고,
- [0564] 두께 0.7mm 환산의 헤이즈값이 2.0% 미만인, 결정화 유리.
- [0565] 19. 표면에 압축 응력층을 갖는 화학 강화 유리이며, 상기 18에 기재된 결정화 유리인, 화학 강화 유리.

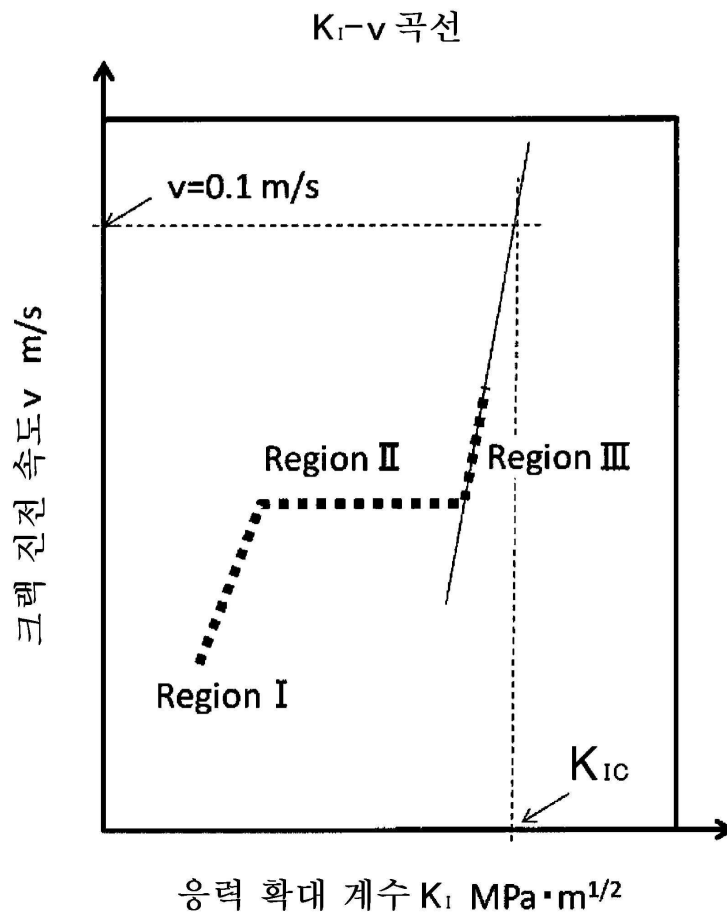
- [0566] 20. 모유리의 조성이, 산화물 기준의 몰 백분율 표시로,
- [0567] SiO_2 를 65 내지 75%,
- [0568] Li_2O 을 23 내지 25%,
- [0569] Al_2O_3 을 4 내지 8%,
- [0570] P_2O_5 을 0.5 내지 2.5%,
- [0571] ZrO_2 을 0.6 내지 2%,
- [0572] B_2O_3 를 0 내지 1%,
- [0573] Na_2O 을 0 내지 1.5%,
- [0574] K_2O 을 0 내지 1%,
- [0575] ZnO 을 0 내지 1%,
- [0576] SnO_2 을 0 내지 1% 포함하고,
- [0577] Li_2O , Al_2O_3 및 SiO_2 의 몰 비율의 합에 대하여, P_2O_5 , ZrO_2 , B_2O_3 , Na_2O , K_2O , ZnO 및 SnO_2 의 몰 비율의 합이 5% 이하인, 상기 18 또는 19에 기재된 결정화 유리.
- [0578] 21. 모유리의 조성이, 산화물 기준의 몰 백분율 표시로,
- [0579] SiO_2 를 65 내지 75%,
- [0580] Li_2O 을 23 내지 25%,
- [0581] Al_2O_3 을 4 내지 8%,
- [0582] P_2O_5 을 0.7 내지 2.5%,
- [0583] ZrO_2 을 0.6 내지 1.1%,
- [0584] B_2O_3 를 0 내지 1%,
- [0585] Na_2O 을 0 내지 1.5%,
- [0586] K_2O 을 0 내지 1%,
- [0587] ZnO 을 0 내지 1%,
- [0588] SnO_2 을 0 내지 1% 포함하고,
- [0589] Li_2O , Al_2O_3 및 SiO_2 의 몰 비율의 합에 대하여, P_2O_5 , ZrO_2 , B_2O_3 , Na_2O , K_2O , ZnO 및 SnO_2 의 몰 비율의 합이 4% 이하인, 상기 18 내지 20의 어느 하나에 기재된 결정화 유리.
- [0590] 22. 상기 모유리의 조성이, 산화물 기준의 몰 백분율 표시로, B_2O_3 를 실질적으로 함유하지 않는, 상기 18 내지 21의 어느 하나에 기재된 결정화 유리.
- [0591] 본 발명을 상세하고 또한 특정한 실시 양태를 참조하여 설명했지만, 본 발명의 정신과 범위를 이탈하지 않고 다양한 변경이나 수정을 추가할 수 있는 것은, 당업자에게 있어서 명확하다. 또한, 본 출원은, 2022년 6월 30일자로 출원된 일본 특허 출원(제2022-106563)에 기초하고 있고, 그 전체가 인용에 의해 원용된다. 또한, 여기에 인용되는 모든 참조는 전체적으로 도입된다.

도면

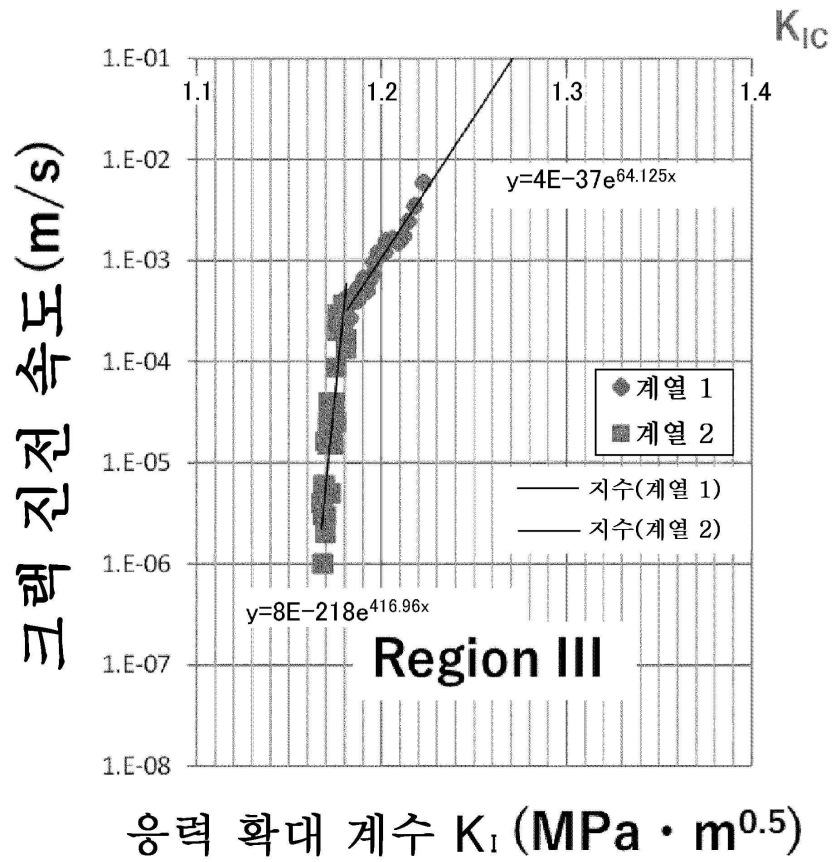
도면1



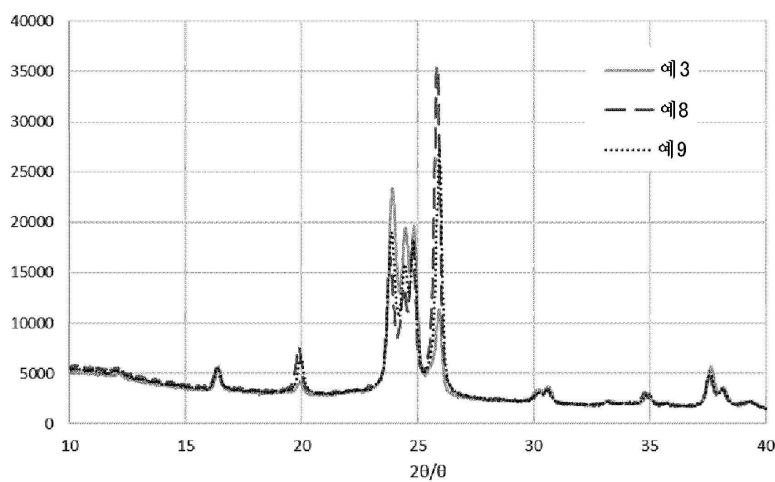
도면2



도면3



도면4



도면5

