

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年10月1日(01.10.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/147092 A1

- (51) 国際特許分類:
C03C 3/087 (2006.01) C03C 21/00 (2006.01)
C03C 3/091 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/059221
- (22) 国際出願日: 2015年3月25日(25.03.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-070098 2014年3月28日(28.03.2014) JP
- (71) 出願人: 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 宮坂 順子(MIYASAKA Junko); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 大原 盛輝(OHARA Seiki); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 山崎 秀司(YAMAZAKI Shuji); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 秋葉 周作(AKIBA Shusaku); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所, 外 (EIKOH PATENT FIRM, P.C. et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング10階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, 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, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー

[続葉有]

(54) Title: GLASS FOR CHEMICAL STRENGTHENING, CHEMICALLY STRENGTHENED GLASS, AND METHOD FOR MANUFACTURING CHEMICALLY STRENGTHENED GLASS

(54) 発明の名称: 化学強化用ガラス及び化学強化ガラス並びに化学強化ガラスの製造方法

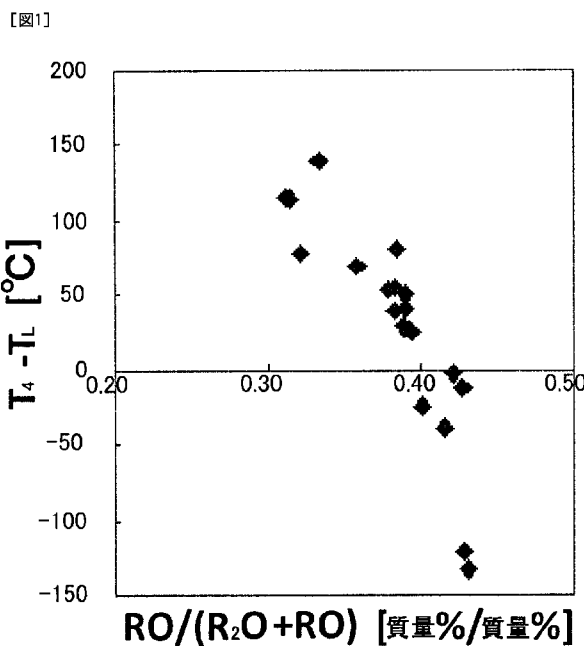


FIG. 1:
AA [mass%/mass%]

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide glass for chemical strengthening, with which improved strength as compared with conventional soda lime silicate glass is possible despite a chemical strengthening process identical to the conventional one, and which moreover has good devitrification characteristics; chemically strengthened glass employing the same; and method for manufacturing the same. Chemically strengthened glass having the specific glass composition indicated in the description of the present application is provided.

(57) 要約: 本発明は、従来と同じ化学強化処理を施しても従来のソーダ石灰シリケートガラスより強度を向上させることが可能で、かつ失透特性が良好な化学強化用ガラス及びそれを用いた化学強化ガラス並びにその製造方法を提供することを目的とし、本願明細書に記載の特定のガラス組成を有する化学強化用ガラスを提供する。

WO 2015/147092 A1

ロシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

化学強化用ガラス及び化学強化ガラス並びに化学強化ガラスの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、タブレットPC、ノートPC、スマートフォン及び電子書籍リーダー等の情報機器に備えられたタッチパネルディスプレイのカバーガラス及びタッチセンサーガラス、液晶テレビ及びPCモニタ等のカバーガラス、自動車インパネ等のカバーガラス、太陽電池用カバーガラス、並びにビルや住宅の窓に用いられる複層ガラス等に用いられる化学強化ガラスの素板ガラスとして好適な化学強化用ガラス及びそれを用いた化学強化ガラス並びにその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、情報機器は、タブレットPC、スマートフォン及び電子書籍リーダー等に見られるようにタッチパネルディスプレイを備えるものが主流となっている。タッチパネルディスプレイは、ディスプレイ用ガラス基板の上にタッチセンサーガラスとカバーガラスを重ねた構造を有している。また、OGS (One · glass · solution) と呼ばれるタッチセンサーガラスとカバーガラスを一体化した構成のものもある。

[0003] タッチセンサーガラス、カバーガラス及びOGSのガラスのいずれのガラスも薄く高強度であることが求められており、イオン交換で化学強化処理を施した化学強化ガラスが用いられている。

[0004] これらの化学強化ガラスの強化特性は、一般に、表面圧縮応力 (CS ; Compressive stress) と圧縮応力深さ (DOL ; Depth of layer) で表現されている。通常のソーダライムシリケートガラスを素板ガラスとして化学強化処理を施した場合、一般的にはCSが500~600MPa、DOLが6~10 μ mとなる化学強化ガラスが得られる。

- [0005] また、強度向上のためイオン交換しやすい組成のアルミノシリケートガラスが提案されており、アルミノシリケートガラスを素板ガラスとして同じ化学強化処理を施した場合、CSが700～850MPa、DOLが20～100 μ mとなる化学強化ガラスが得られる。
- [0006] しかしながら、アルミノシリケートガラスは、イオン交換速度は速いが粘性が高いため、生産性が悪く、コストが高くなるという問題があった。
- [0007] 一方、ソーダライムシリケートガラスは、アルミノシリケートガラスに比べて安価である。しかしながら、従来のソーダライムガラスの化学強化ガラスでは、イオン交換速度が遅いため、近年求められているようなガラス強度レベルにCSを向上させることが困難であった。そのため、ソーダライムシリケートガラスを使用した化学強化ガラスでガラス強度を向上させることが可能な化学強化処理方法が提案されている（例えば、特許文献1）。
- [0008] また、化学強化処理において、イオン交換を効率的に行うには、MgOを含有させることが効果的である。MgOは、アルカリ土類金属酸化物（RO）の成分の中では、アルカリイオン交換を促進する効果が最も大きいことが知られている（例えば、特許文献2）。特許文献2は、MgOが液相温度 T_L 、すなわち失透温度を上昇させる作用を有しているため、これを補うためにSrOを含ませたガラス組成を開示している。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：国際公開第2013/47676号
特許文献2：日本国特開2013-193877号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0010] しかしながら、SrOはイオン交換を阻害する成分であり、イオン交換性能の向上と失透特性の向上を両立させた組成としては必ずしも十分なものではなかった。

[0011] 本発明は、従来と同じ化学強化処理を施しても従来のソーダライムシリケートガラスより強度を向上させることが可能で、かつ失透特性が良好な化学強化用ガラス及びそれを用いた化学強化ガラス並びにその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、特定のガラス組成とすることにより、従来のソーダライムシリケートガラスより化学強化特性が良好であり、かつ、失透特性が向上し、かつ従来のソーダライムシリケートガラス並みの粘性で生産性に優れた化学強化用ガラスが得られることを見出し、本発明を完成させた。

[0013] すなわち、本発明は以下の通りである。

酸化物基準の質量百分率表示で SiO_2 を60～72%、 Al_2O_3 を4.4～10%、 MgO を5～10.9%、 CaO を0.1～5%、 Na_2O を14～19%、 K_2O を0～3%を含有し、 RO が7%以上11%以下（ RO はアルカリ土類金属酸化物、すなわち、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO の和を示す。）、および、 $\text{RO} / (\text{RO} + \text{R}_2\text{O})$ が0.20以上、0.42以下（ R_2O はアルカリ金属酸化物の和を示す。）である化学強化用ガラス。

発明の効果

[0014] 本発明の化学強化用ガラスは、特定の組成を有し、特に、 Al_2O_3 、 CaO 及び MgO の含有量、並びに RO 及び $\text{RO} / (\text{RO} + \text{R}_2\text{O})$ が特定範囲であることにより、従来のソーダライムシリケートガラスよりも化学強化時に強化が入りやすく、失透特性が良好であり、かつ従来のソーダライムシリケートガラス並みの粘性で生産性に優れた化学強化ガラスを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]図1は、化学強化用ガラスの $\text{RO} / (\text{RO} + \text{R}_2\text{O})$ の値と $T_4 - T_L$ の値の相関関係を示す図である。

発明を実施するための形態

[0016] <化学強化用ガラス>

以下に本発明の一実施形態について説明する。本実施形態の化学強化用ガラスは、酸化物基準の質量百分率表示で SiO_2 を60～72%、 Al_2O_3 を4.4～10%、 MgO を5～10.9%、 CaO を0.1～5%、 Na_2O を14～19%、 K_2O を0～3%を含有し、 RO が7%以上11%以下、および、 $\text{RO}/(\text{RO}+\text{R}_2\text{O})$ が0.20以上、0.42以下であることを特徴とする。ここで、「化学強化用ガラス」とは、イオン交換可能なガラスであり、化学強化処理に適したガラスを指す。

[0017] 本実施形態の化学強化用ガラスにおいて、ガラス組成を前記範囲に限定した理由を以下に説明する。

[0018] SiO_2 は、ガラス微細構造の中で網目構造を形成する成分として知られており、ガラスを構成する主要成分である。 SiO_2 の含有量は、60%以上であり、好ましくは62%以上、より好ましくは63%以上、さらに好ましくは64%以上である。また、 SiO_2 の含有量は、72%以下であり、好ましくは70%以下、より好ましくは69%以下である。 SiO_2 の含有量が60%以上であるとガラスとしての安定性及び耐候性の点で優位である。一方、 SiO_2 の含有量が72%以下であると溶解性及び成形性の点で優位である。

[0019] Al_2O_3 は化学強化におけるイオン交換性能を向上させる作用があり、特にCSを向上する作用が大きい。ガラスの耐候性を向上する成分としても知られている。また、フロート成形時にボトム面からの錫の浸入を抑制する作用がある。 Al_2O_3 の含有量は、1%以上であり、好ましくは3%以上、より好ましくは4%以上、さらに好ましくは4.4%以上、特に好ましくは5%以上である。また、 Al_2O_3 の含有量は、10%以下であり、より好ましくは9%以下、さらに好ましくは8%以下、特に好ましくは7%以下である。

[0020] Al_2O_3 の含有量が1%以上であると、イオン交換により、所望のCS値が得られ、また、錫の浸入を抑制する効果が得られる。一方、 Al_2O_3 の含有量が10%以下であると、ガラスの粘性が高い場合でも失透温度が大きく

は上昇しないため、ソーダ石灰ガラス生産ラインでの溶解、成形の点で優位である。

[0021] MgOは、ガラスを安定化させる成分であり、必須である。MgOの含有量は、5%以上、好ましくは6%以上、より好ましくは7%以上、さらに好ましくは8%以上である。また、MgOの含有量は、12%以下であり、好ましくは10.9%以下、より好ましくは10%以下、さらに好ましくは9%以下である。MgOの含有量が5%以上であると、ガラスの耐薬品性が良好になる。高温での溶解性が良好になり、失透が起こり難くなる。一方、MgOの含有量が12%以下であると、失透の起こりにくさが維持され、十分なイオン交換速度が得られる。

[0022] CaOはガラスを安定化させる成分であり、必須である。CaOはアルカリイオンの交換を阻害する傾向があるため、DOLを大きくしたい場合は含有量を減らすことが好ましい。CaOの含有量は0.1%以上、好ましくは0.5%以上、より好ましくは0.8%以上である。CaOを含有する場合の量は、5%以下であり、好ましくは4%以下、より好ましくは3%以下である。CaOの含有量が5%以下であると、十分なイオン交換速度が保たれ、所望のDOLが得られる。

一方、耐薬品性を向上させるためには、0.5%以上、好ましくは1%以上、より好ましくは2%以上、さらに好ましくは3%以上含有することが好ましい。

[0023] Na₂Oはイオン交換により表面圧縮応力層を形成させる必須成分であり、CSの低下を抑制しつつDOLを深くする作用がある。またガラスの高温粘性と失透温度を下げ、ガラスの溶解性、成形性を向上させる成分である。Na₂Oの含有量は、13%以上であり、好ましくは14%以上、より好ましくは15%以上である。また、Na₂Oの含有量は、19%以下であり、好ましくは18%以下、より好ましくは17%以下である。

[0024] Na₂Oの含有量が13%以上であると、イオン交換により所望の表面圧縮応力層を形成することができる。一方、Na₂Oの含有量が19%以下である

と、十分な耐候性が得られる。

[0025] K_2O は必須ではないが、イオン交換速度を増大しDOLを深くする効果があるため含有してもよい。一方、 K_2O が多くなりすぎると十分なCSが得られなくなる。 K_2O を含有する場合の量は、5%以下であり、好ましくは3%以下、より好ましくは2%以下、さらに好ましくは1%以下である。 K_2O の含有量が5%以下であると、十分なCSが得られる。

[0026] SrO は必須ではないが、失透特性を向上する効果があるため、含有してもよい。一方、 SrO が多くなりすぎると十分なDOLが得られなくなる。 SrO を含有する場合の量は3%以下であり、好ましくは2%以下、より好ましくは1%未満である。 SrO の含有量が3%以下であると十分なDOLが得られる。

[0027] BaO は必須ではないが、失透特性を向上する効果があるため、含有してもよい。一方、 BaO が多くなりすぎると十分なDOLが得られなくなる。 BaO を含有する場合の量は2%以下であり、好ましくは1%以下である。 BaO の含有量が2%以下であると十分なDOLが得られる。

[0028] RO（ここでROはアルカリ土類金属酸化物、すなわち、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO の和）は、溶融性を向上させる成分であるとともに、 T_g と歪点の調節に有効な成分である。ROの含有量は好ましくは5.1%以上であり、より好ましくは7%以上であり、さらに好ましくは8%以上であり、最も好ましくは9%以上である。また、好ましくは11%以下であり、より好ましくは10.5%以下であり、さらに好ましくは10.3%以下である。ROが5.1%以上であることにより溶解性を向上することができる。また、ROが11%以下であることにより失透特性を向上することができる。

[0029] 本願の発明者は、失透特性と $RO / (RO + R_2O)$ （ここで R_2O はアルカリ金属酸化物の和）の相関性を解析した結果、図1に示すような相関関係にあることを見出した。図1の T_4 とは粘性が $10^4 \text{ dP} \cdot \text{s}$ となる温度、 T_L とは失透温度を示すので、 $T_4 - T_L$ は失透特性を示す。

- [0030] ガラス成形を行う場合は、 $T_4 - T_L$ は -50°C 以上であることが好ましく、 -30°C 以上であることがより好ましく、 -10°C 以上であることがさらに好ましい。特に、フロート法などで失透の可能性なしに製造するためには、 0°C 以上であることが好ましく、 10°C 以上であることがより好ましく、 20°C 以上であることがさらに好ましい。
- [0031] 図1に示すように、 $RO / (RO + R_2O)$ の値が 0.42 を超えると、 $T_4 - T_L$ は 0°C 未満となり、失透しやすくなる。したがって、本発明の化学強化ガラスにおいて、 $RO / (RO + R_2O)$ の値が 0.42 以下であり、好ましくは 0.41 以下であり、より好ましくは 0.40 以下であり、さらに好ましくは 0.39 以下である。また、 $RO / (RO + R_2O)$ の値は、 0.20 以上であり、好ましくは 0.25 以上であり、より好ましくは 0.30 以上、最も好ましくは 0.35 以上である。 $RO / (RO + R_2O)$ の値が 0.20 以上であると、熱膨張係数(CTE)を低く抑えることができる。
- [0032] 熱衝撃に対する耐性を高くするため、CTEは $150 \times 10^{-7}^\circ\text{C}^{-1}$ 以下であることが好ましく、 $120 \times 10^{-7}^\circ\text{C}^{-1}$ 以下であることがより好ましく、 $100 \times 10^{-7}^\circ\text{C}^{-1}$ 以下であることがさらに好ましい。
- [0033] 高温粘性はガラス製造の指標となる物性値であり、ガラスの溶解温度の指標として粘度が $10^2 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度(T_2)を設定した。 T_2 は、原料の溶解性と製造設備の寿命や製造コストのバランスの観点から 1550°C 以下が好ましく、 1530°C 以下がより好ましく、 1510°C 以下がさらに好ましい。
- [0034] 成形を行う温度の指標として、粘度が $10^4 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度(T_4)を設定した。フロート法による成形では、 T_4 は、失透温度 T_L よりも高いと、成形する際に失透が生じにくくなるため、 T_4 は高い方がよい。 1000°C 以上が好ましく、 1020°C 以上がより好ましく、 1040°C 以上がさらに好ましく、 1060°C 以上が最も好ましい。一方、高過ぎるとフロートバスの寿命を短くし、製造コストの上昇となるので好ましくない。 T_4 は 1130°C 以下が好ましく、 1110°C 以下がより好ましく、 1090°C 以下がさら

に好ましい。

- [0035] この他、ガラスの溶融の清澄剤として、硫酸塩、塩化物、フッ化物などを適宜含有してもよい。本発明のガラスは本質的に以上で説明した成分からなるが、本発明の目的を損なわない範囲でその他の成分を含有してもよい。そのような成分を含有する場合、それら成分の含有量の合計は4%以下であることが好ましく、より好ましくは1%以下、典型的には0.5%以下である。以下、上記その他成分について例示的に説明する。
- [0036] B_2O_3 は高温での溶融性またはガラス強度の向上のために、4%以下の範囲で含有してもよい。好ましくは1%以下である。一般的には、 Na_2O または K_2O のアルカリ成分と B_2O_3 を同時に含有すると揮散が激しくなり、煉瓦を著しく浸食するので、 B_2O_3 は実質的に含有しないことが好ましい。
- [0037] Fe_2O_3 は、自然界及び生産ラインのあらゆるところに存在するため、その含有量をゼロにすることが極めて困難な成分である。酸化状態にある Fe_2O_3 が黄色の着色原因となり、還元状態にある FeO が青色の着色原因となることが知られており、両者のバランスでガラスは緑色に着色することが知られている。 Fe_2O_3 の含有量は典型的には0.005%以上であり、着色を抑えるためには1%以下、より好ましくは0.2%以下であることが好ましい。 Fe_2O_3 が1%以下であることによって、ガラスが着色することを回避できる。
- [0038] TiO_2 は、天然原料中に多く存在し、黄色の着色源となることが知られている。 TiO_2 を含有する場合の量は、1%以下であることが好ましく、より好ましくは0.5%以下、さらに好ましくは0.2%以下である。 TiO_2 の含有量が1%以下であることでガラスが黄色味を帯びる現象を回避できる。
- [0039] ZnO はガラスの高温での溶融性を向上するために、たとえば2%まで含有してもよい。しかし、フロート法で製造する場合には、フロートバスで還元され製品欠点となるので含有しないことが好ましい。
- [0040] ZrO_2 はCSの向上のために、4%以下の濃度で含有してもよい。 ZrO_2 を含有する場合の量は2%以下が好ましく、1%以下がより好ましい。 Zr

O₂が4%で以下であることで失透温度の上昇を回避できる。

[0041] Li₂OはT_gを低くして応力緩和を起しやすくし、その結果安定した表面圧縮応力層を得られなくする成分であるので含有しないことが好ましく、含有する場合であってもその含有量は1%未満であることが好ましく、より好ましくは0.1%以下、特に好ましくは0.01%未満である。

[0042] 本実施形態の化学強化用ガラスは、通常、板形状をしているが、平板でも曲げ加工を施したガラス板でもよい。本実施形態の化学強化用ガラスは、フロート法、フュージョン法、スロットダウンドロー法など、既知のガラス成形方法によって平板形状に成形されたガラス板である。

[0043] 本実施形態の化学強化用ガラスは、既存の成形法で成形可能な寸法を有する。すなわち、フロート法で成形すれば、フロート成形幅の連続したリボン状のガラスが得られる。また、本実施形態の化学強化用ガラスは、最終的には使用目的に適した大きさに切断される。

[0044] すなわち、タブレットPCまたはスマートフォン等のディスプレイの大きさであったり、ビルまたは住宅の窓ガラスの大きさとなる。本実施形態のガラスは、一般的には矩形に切断されているが、円形または多角形などの他の形状でも問題なく、穴あけ加工を施したガラスも含まれる。

[0045] <化学強化処理>

化学強化処理は、従来公知の方法によって行うことができる。また、化学強化処理の前に、用途に応じた形状加工、例えば、切断、端面加工及び穴あけ加工などの機械的加工を行うことが好ましい。

[0046] 化学強化処理により、大きなイオン半径のアルカリ金属イオン（典型的には、Kイオン）を含むアルカリ金属塩（例えば、硝酸カリウム塩）の融液に浸漬などによって、ガラス基板を接触させることにより、ガラス基板中の小さなイオン半径の金属イオン（典型的には、Naイオン）が大きなイオン半径の金属イオンと置換される。

[0047] 化学強化処理は、例えば、330～550℃の硝酸カリウム溶融塩中にガラス板を5分～20時間浸漬することによって行うことができる。イオン交

換条件は、ガラスの粘度特性や、用途、板厚、ガラス内部の引っ張り応力等を考慮して最適な条件を選択すればよい。

[0048] イオン交換処理を行うための溶融塩としては、例えば、硝酸カリウム塩、硫酸カリウム塩、及び塩化カリウム塩等のアルカリ硝酸塩、アルカリ硫酸塩及びアルカリ塩化物塩などが挙げられる。これらの溶融塩は単独で用いてもよいし、複数種を組み合わせて用いてもよい。また、化学強化特性を調整するために、ナトリウムを含む塩を混ぜてもよい。

[0049] 本発明において、化学強化処理の処理条件は、特に限定されず、ガラスの特性及び溶融塩等を考慮して最適な条件を選択すればよい。

[0050] <化学強化ガラス>

本発明の化学強化用ガラスを化学強化して得られる化学強化ガラス（以下、本発明の化学強化ガラスともいう。）は、イオン交換処理によって表面に圧縮応力層を備える。表面圧縮応力は300MPa以上であることが好ましく、500MPa以上であることがより好ましい。

[0051] また、化学強化ガラスの使用時に表面圧縮応力層の深さを超える傷がつくとガラスの破壊につながるため、表面圧縮応力層は深い方が好ましく、10 μ m以上であることが好ましく、12 μ m以上であることが好ましく、さらに好ましくは14 μ m以上である。また、化学強化処理後の切断を可能とするためには、40 μ m以下が好ましく、30 μ m以下がより好ましい。

[0052] なお、本発明の化学強化ガラスの表面圧縮応力層の深さ及び表面圧縮応力値は、表面応力計（例えば、折原製作所製FSM-6000）等を用いて測定することができる。

[0053] 本発明の化学強化ガラスは、ナトリウムイオン、銀イオン、カリウムイオン、セシウムイオン及びルビジウムイオンからなる群から選ばれる少なくとも1種を表面に有することが好ましい。このことにより、表面に圧縮応力が誘起されガラスが高強度化される。また、銀イオンを表面に有することで、抗菌性を付与することができる。

[0054] 本発明の化学強化用ガラスを化学強化することにより、化学強化ガラス製

品を得ることができる。化学強化ガラス製品としては、ディスプレイ装置などのカバーガラス並びにディスプレイのガラス基板が挙げられる。

[0055] 本発明の化学強化ガラスの用途は、特段限定されない。高い機械的強度を有することから、落下による衝撃や、他の物質との接触が予想される箇所への使用に好適である。

[0056] 具体的には、例えば、携帯電話機（スマートフォン等の多機能情報端末を含む。）、PHS、PDA、タブレット型端末、ノート型パーソナルコンピュータ、ゲーム機、携帯音楽・動画プレーヤー、電子ブック、電子端末、時計、カメラまたはGPS等のディスプレイ部分用のカバーガラス、及びこれらの機器のタッチパネル操作モニターのタッチセンサーガラス、電子レンジ、オーブントースター等の調理器のカバーガラス、電磁調理器等のトッププレート、メーター、ゲージ等の計器類のカバーガラス並びにコピー機またはスキャナ等の読み取り部分用のガラス板等の機械または機器類の保護用途がある。

[0057] また、例えば、ビル、住宅、車両、船舶、航空機等の窓用ガラス、家庭用または産業用の照明機器、信号、誘導灯、電光掲示板のカバーガラス、ショーケース及び防弾ガラス等の用途が挙げられる。太陽電池保護用のカバーガラス及び太陽電池の発電効率を高めるための集光用のガラス材の用途が挙げられる。

[0058] また、例えば、水槽、皿やコップ等の食器、びん又はまな板等の各種の調理器具、食器棚、冷蔵庫の棚板及び壁、屋根または仕切り等の建材としての用途が挙げられる。

[0059] これらの用途に加え、化学強化処理を終えて製造される化学強化ガラスは、液晶、プラズマ、有機EL等の各種画像表示装置に組み込まれるディスプレイ用ガラス材として最適である。

実施例

[0060] 以下に本発明の実施例について具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

[0061] [化学強化用ガラスの作成]

表1及び表2の例1～23についてSiO₂からK₂Oまでの欄に質量百分率表示で示す組成になるように、酸化物、水酸化物、炭酸塩または硝酸塩等一般に使用されているガラス原料を適宜選択し、ガラスとして900gとなるように秤量した。ついで、混合した原料を白金製るつぼに入れ、1600℃の抵抗加熱式電気炉に投入し、4時間溶融し、脱泡、均質化した。

[0062] 得られた溶融ガラスを型材に流し込み、T_g+30℃の温度で1時間保持した後、1℃/分の速度で室温まで冷却し、ガラスブロックを得た。このガラスブロックを切断、研削し、最後に両面を鏡面に加工して、サイズが20mm×20mm、厚みが1mmである板状ガラス（化学強化用ガラス）を得た。このガラスの比重、T_g、T₂、T₄、T_L及びCTEを測定した。その結果を表1及び表2に示す。

[0063] 得られた化学強化用ガラスを425℃の97.8%KNO₃、2.2%NaN₃溶融塩中に2時間30分浸漬して化学強化処理することにより化学強化ガラスを得た。化学強化処理後の各ガラスについて、CS及びDOLを測定した。その結果を表1及び表2に示す。

[0064] [評価方法]

(1) 比重

比重はアルキメデス法で測定した。表1及び表2中のカッコ内の数値は、計算値を示す。計算値については、比重の測定値とガラス組成から線形回帰式を作成して、計算により求めた。

(2) ガラス転移点 (T_g)

ガラス転移点はTMAにより測定した。表1及び表2中のカッコ内の数値は、計算値を示す。計算値については、T_gの測定値とガラス組成から線形回帰式を作成して、計算により求めた。

(3) 高温粘性

粘度が10²dPa·sとなる温度(T₂)、粘度が10⁴dPa·sとなる温度(T₄)は回転式粘度計を用いて測定した。表1及び表2中のカッコ内の

数値は、計算値を示す。計算値については、 T_2 及び T_4 の測定値とガラス組成から線形回帰式を作成して、計算により求めた。

(4) CTE

CTEはJIS R 1618:2002に基づき、ガラス転移点(T_g)の測定と同時に熱膨張計(ブルカー・エイックスエス社製、TD5000SA)を用いて $5^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で測定し $50\sim 350^\circ\text{C}$ の平均線熱膨張係数を求めた。表1及び表2中のカッコ内の数値は、計算値を示す。計算値については、CTEの測定値とガラス組成から線形回帰式を作成して、計算により求めた。

(5) 失透温度(T_L)

失透温度は、ガラスを乳鉢で2mm程度のガラス粒に粉碎し、このガラス粒を白金ボートに並べて置き、温度傾斜炉中において 5°C 刻みで24時間熱処理した。結晶が析出しているガラス粒の温度の最高値を失透温度とした。

(6) 表面圧縮応力(CS)及び圧縮応力層深さ(DOL)

表面圧縮応力及び圧縮応力層深さは、折原製作所社製表面応力計FSM-6000にて測定した。表1及び表2中のカッコ内の数値は、計算値を示す。計算値については、CS及びDOLの測定値とガラス組成から線形回帰式を作成して、計算により求めた。

[0065]

[表1]

(質量%)	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9	例10	例11	例12
SiO ₂	65.6	64.3	64.1	66.8	67.2	68.1	67.9	68.5	67.0	67.0	68.0	67.8
Al ₂ O ₃	5.3	7.8	7.8	5.6	7.5	6.7	5.9	5.9	6.9	7.4	5.9	5.9
MgO	9.4	5.5	5.6	7.3	5.5	6.7	8.0	8.0	8.0	8.0	9.0	8.2
CaO	1.0	2.6	2.3	1.0	3.5	2.9	2.0	2.0	2.0	2.0	1.0	2.0
SrO	0.0	0.0	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
BaO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ZrO ₂	1.9	2.0	2.0	2.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Na ₂ O	16.8	15.8	15.9	16.6	16.2	15.7	16.1	15.6	16.1	15.6	16.1	16.1
K ₂ O	0.0	2.0	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CS(MPa)	844	771	745	800	749	751	743	758	779	794	761.3	(742)
DOL(μ m)	12.0	17.9	18.5	15.6	14.0	13.5	14.1	13.6	13.9	13.4	15.1	(13.3)
比重	(2.506)	(2.512)	(2.514)	2.500	(2.478)	(2.469)	(2.468)	2.469	2.476	2.476	2.469	2.478
T _g (°C)	582.9	563	563	582	567	574	570	572	578	584	580	569
T ₂ (°C)	(1456)	(1496)	(1493)	1501	1505	1507	1472	(1496)	1496	1504	1492	(1480)
T ₄ (°C)	(1069)	(1086)	(1084)	1100	1080	1084	1061	(1080)	1086	1091	1085	(1069)
CTE(10 ⁻⁷ °C ⁻¹)	90.8	101.2	97.4	90.7	93.1	89.8	93.1	91.0	90.0	90.3	93.0	92.7
T ₁ (°C)	1030	970	970	960	1010	1030	980	1030	1030	1050	1030	1040
T ₄ -T ₁ (°C)	39	116	114	140	70	54	81	50	56	41	55	29
RO/(RO+R ₂ O)	0.38	0.31	0.31	0.33	0.36	0.38	0.38	0.39	0.38	0.39	0.38	0.39
RO	10.4	8.1	8.2	8.3	9.1	9.5	10.1	10.0	10.0	10.0	10.0	10.3

[0066] [表2]

(質量%)	例13	例14	例15	例16	例17	例18	例19	例20	例21	例22	例23
SiO ₂	67.7	67.4	68.2	67.9	66.7	67.0	62.3	62.3	71.8	68.3	60.9
Al ₂ O ₃	5.9	5.9	4.4	1.0	5.8	5.8	7.1	7.0	1.9	5.0	12.8
MgO	7.7	6.7	7.7	9.0	3.8	5.3	11.9	12.4	4.6	4.1	6.7
CaO	2.7	4.0	3.6	1.0	8.0	6.0	0.8	0.4	7.8	7.0	0.1
SrO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4	0.4	0.0	0.0	0.2
BaO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2
ZrO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0
Na ₂ O	16.0	16.0	14.6	16.1	15.8	15.9	16.7	17.5	13.3	15.0	12.2
K ₂ O	0.0	0.0	1.0	5.0	0.0	0.0	0.9	0.0	0.3	0.1	5.9
CS(MPa)	(738)	(730)	(696)	(545)	(707)	(719)	787	817	542	634	717
DOL(μm)	(12.6)	(11.3)	(11.3)	(19.9)	(7.3)	(9.2)	11.5	11.3	6.0	9.0	33.2
比重	2.482	2.490	2.482	2.478	2.521	2.505	(2.519)	(2.518)	2.493	2.501	2.48
T _g (°C)	569	564	556	513	564	562	576	580.7	557	556	604
T ₂ (°C)	(1475)	(1464)	1488	(1370)	(1434)	(1449)	1415	1396	1447	1455	1601
T ₄ (°C)	(1064)	(1055)	1057	(978)	(1028)	(1042)	1039	1026	1039	1042	1176
CTE(10 ⁻⁷ °C ⁻¹)	92.2	93.1	92.5	113.8	94.8	(95.0)	98.0	95.8	88.0	92.0	98.0
T ₁ (°C)	1040	1080	1060	900	1040	1080	1160	1160	1030	1015	1154
T ₄ -T ₁ (°C)	24	-25	-3	78	-12	-38	-122	-134	9	27	22
RO/(RO+R ₂ O)	0.39	0.40	0.42	0.32	0.43	0.42	0.43	0.43	0.48	0.42	0.28
RO	10.4	10.8	11.4	10.0	11.8	11.3	13.2	13.2	12.4	11.1	7.2

[0067] 表1及び表2中、例1～16が実施例、例17～23が比較例である。

表 1 及び表 2 に示す結果から以下の考察が得られた。

- [0068] 各実施例で調整した本発明の化学強化用ガラスは、特に Al_2O_3 、 CaO 及び MgO の含有量、並びに RO 及び $RO / (RO + R_2O)$ が特定範囲であることにより、化学強化による DOL 値を効果的に向上させることができ、 $T_4 - T_L$ が高く、失透特性を向上させることができることが分かる。
- [0069] これに対し、比較例の例 17、18、21 及び 22 の化学強化用ガラスは、 MgO が少なく、 CaO が多い組成となっている。このため、例 17、18、21 及び 22 の化学強化用ガラスを化学強化処理した化学強化ガラスは、 DOL が低く、化学強化により強化が入りにくいガラスであることが分かる。
- [0070] 比較例の例 19 及び 20 の化学強化用ガラスは、 $RO / (RO + R_2O)$ の値が、いずれも 0.43 であり、0.42 を超えている。このため、例 19 及び 20 の化学強化用ガラスの $T_4 - T_L$ の値は、例 19 が $-122^\circ C$ 、例 20 が $-134^\circ C$ でいずれも $0^\circ C$ 未満となっており、失透特性が悪かった。
- [0071] 比較例の例 23 の化学強化用ガラスは、 Al_2O_3 の含有量が、12.8% であり、10% を超えている。このため、例 23 の化学強化用ガラスの T_2 は、 $1601^\circ C$ と高い値を示し、粘性が高くなっている。
- [0072] また、実施例の例 15 及び比較例の例 17～22 の化学強化用ガラスは、 $RO / (RO + R_2O)$ が 0.41 より大きく、 $RO / (RO + R_2O)$ が 0.40 より小さい実施例の例 1～11 と比較して、 $T_4 - T_L$ の値が低かったことから、 $RO / (RO + R_2O)$ の値は、0.40 以下がより好ましい。
- [0073] さらに、実施例の例 15 及び比較例の例 17～22 の化学強化用ガラスは、 RO が 11% を超えており、 RO が 11% 以下である実施例の例 1～11 と比較して、 $T_4 - T_L$ の値が低かったことから、 RO は 11% 以下とすることがより好ましい。

産業上の利用可能性

- [0074] 本発明の化学強化用ガラスを化学強化処理にすることにより得られる本発明の化学強化ガラスは、ディスプレイ装置、特にタッチパネルディスプレイ

のカバーガラスなどに利用できる。また、ビル住宅用の複層ガラスや太陽電池基板などにも利用することができる。

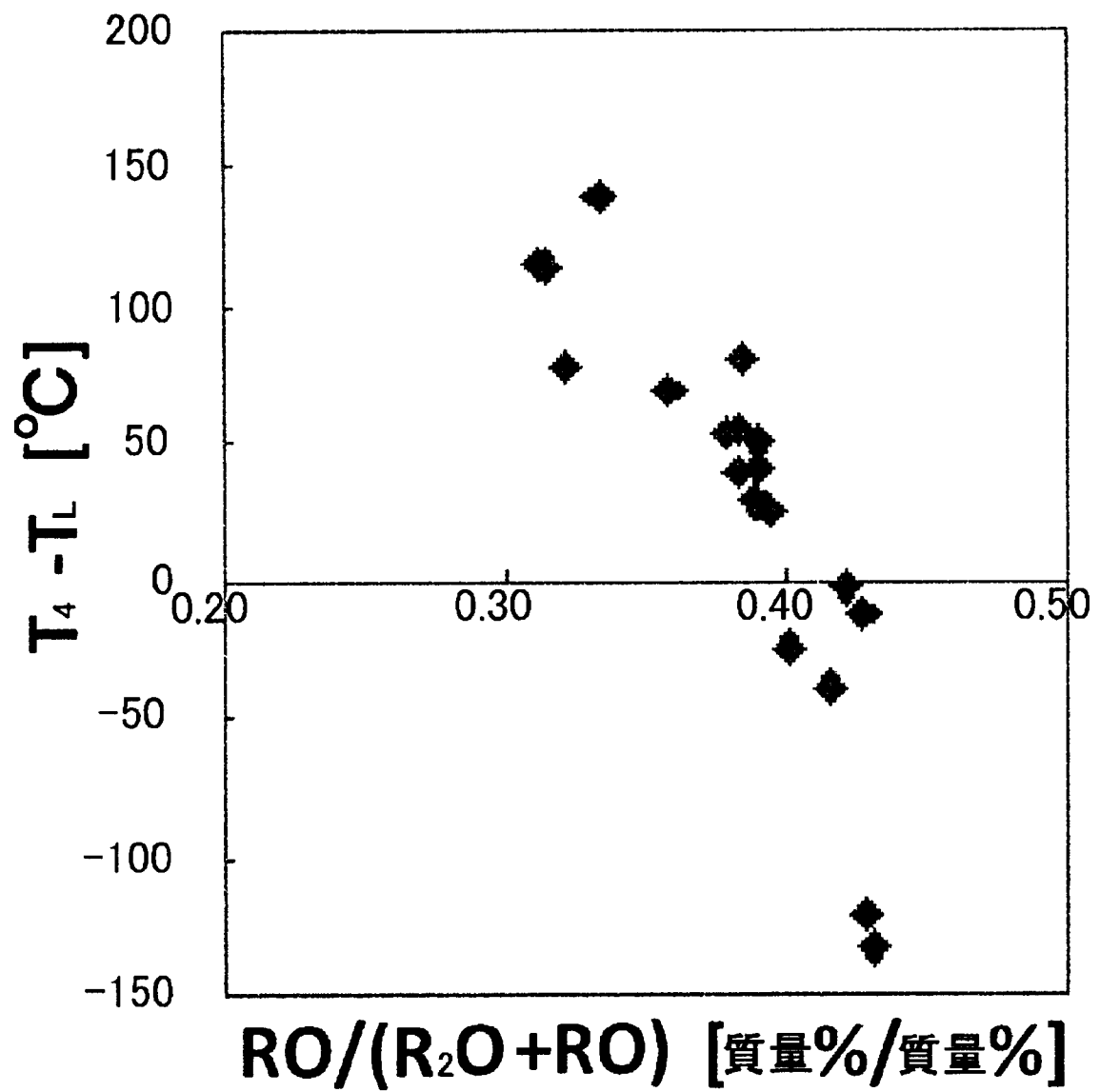
[0075] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更および変形が可能であることは、当業者にとって明らかである。なお本出願は、2014年3月28日付で出願された日本特許出願（特願2014-070098）に基づいており、その全体が引用により援用される。

請求の範囲

- [請求項1] 酸化物基準の質量百分率表示で SiO_2 を60～72%、 Al_2O_3 を4.4～10%、 MgO を5～10.9%、 CaO を0.1～5%、 Na_2O を14～19%、 K_2O を0～3%を含有し、 RO が7%以上11%以下（ RO はアルカリ土類金属酸化物、すなわち、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO の和を示す。）、および、 $\text{RO}/(\text{RO}+\text{R}_2\text{O})$ が0.20以上、0.42以下（ R_2O はアルカリ金属酸化物の和を示す。）である化学強化用ガラス。
- [請求項2] $\text{RO}/(\text{RO}+\text{R}_2\text{O})$ が0.40以下である請求項1に記載の化学強化用ガラス。
- [請求項3] Al_2O_3 を5%以上含有する請求項1又は2に記載の化学強化用ガラス。
- [請求項4] MgO を6%以上含有する請求項1～3のいずれか1項に記載の化学強化用ガラス。
- [請求項5] MgO を10%以下含有する請求項1～4のいずれか1項に記載の化学強化用ガラス。
- [請求項6] B_2O_3 を0～4%、 Fe_2O_3 を0～1%、 TiO_2 を0～1%を含有する請求項1～5のいずれか1項に記載の化学強化用ガラス。
- [請求項7] 粘度が $10^2 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度（ T_2 ）が 1550°C 以下である請求項1～6のいずれか1項に記載の化学強化用ガラス。
- [請求項8] フロート法により成形される請求項1～7のいずれか1項に記載の化学強化用ガラス。
- [請求項9] 請求項1～8のいずれか1項に記載の化学強化用ガラスを化学強化処理して得られる化学強化ガラス。
- [請求項10] 表面圧縮応力が 300 MPa 以上である請求項9に記載の化学強化ガラス。
- [請求項11] 圧縮応力深さが $10 \mu\text{m}$ 以上である請求項9又は10に記載の化学強化ガラス。

[請求項12] 請求項1～8のいずれか1項に記載の化学強化用ガラスをイオン交換処理する化学強化工程を含む化学強化ガラスの製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/059221

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C03C3/087(2006.01)i, C03C3/091(2006.01)i, C03C21/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C03C1/00-14/00, C03C21/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2013-193887 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 30 September 2013 (30.09.2013), claims; example 8 (Family: none)	1-12
X	JP 2014-506553 A (Kornerstone Materials Technology Co., Ltd.), 17 March 2014 (17.03.2014), claims; example 2 & US 2013/0302618 A1 & WO 2012/101221 A1	1-12
X	JP 2012-500177 A (Corning Inc.), 05 January 2012 (05.01.2012), claims; example 4 & US 2010/0047521 A1 & WO 2010/021746 A1	1-12

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

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 20 May 2015 (20.05.15)	Date of mailing of the international search report 02 June 2015 (02.06.15)
---	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/059221

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2011-148685 A (AvanStrate Inc.), 04 August 2011 (04.08.2011), claims; example 3 & WO 2011/077734 A	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C03C3/087(2006.01)i, C03C3/091(2006.01)i, C03C21/00(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C03C1/00-14/00, C03C21/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) INTERGLAD		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2013-193887 A (日本板硝子株式会社) 2013. 09. 30, 特許請求の範囲、実施例 8 等 (ファミリーなし)	1-12
X	JP 2014-506553 A (コーナーストーン マテリアルズ テクノロジ ー シーオー., エルティエディー) 2014. 03. 17, 特許請求の範囲、実施例 2 等 & US 2013/0302618 A1 & WO 2012/101221 A1	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> C 欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 20. 05. 2015	国際調査報告の発送日 02. 06. 2015	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号	特許庁審査官 (権限のある職員) 山崎 直也 電話番号 03-3581-1101 内線 3465	4 T 3 2 3 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2012-500177 A (コーニング インコーポレイテッド) 2012.01.05, 特許請求の範囲、実施例4等 & US 2010/0047521 A1 & WO 2010/021746 A1	1-12
X	JP 2011-148685 A (Avanstrate株式会社) 2011.08.04, 特許請求の範囲、実施例3等 & WO 2011/077734 A	1-12