

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 1 区分

【発行日】平成 24 年 8 月 30 日 (2012.8.30)

【公表番号】特表 2011-527661 (P2011-527661A)

【公表日】平成 23 年 11 月 4 日 (2011.11.4)

【年通号数】公開・登録公報 2011-044

【出願番号】特願 2011-517422 (P2011-517422)

【国際特許分類】

C 03 C 21/00 (2006.01)

C 03 C 3/083 (2006.01)

C 03 C 3/091 (2006.01)

【F I】

C 03 C 21/00 1 0 1

C 03 C 3/083

C 03 C 3/091

【手続補正書】

【提出日】平成 24 年 7 月 9 日 (2012.7.9)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の詳細な説明】

【発明の名称】民生用途のための圧縮面を有するガラス

【関連出願の相互参照】

【0001】

本願は、2008 年 7 月 11 日出願の米国仮特許出願第 61 / 079, 995 号の利益を主張する。

【技術分野】

【0002】

本開示は、強化ガラスに関する。さらに詳細には、本開示は、イオン交換によるガラスの化学的強化に関する。さらに具体的には、本開示は、多重的イオン交換処理によるガラスの化学的強化に関する。

【背景技術】

【0003】

ガラスは、イオン交換法によって化学的に強化されうる。この方法では、典型的にはガラスを熔融塩浴に浸漬することによって、ガラスの表面またはその近くの領域に存在する金属イオンが、より大きい金属イオンに交換される。より大きいイオンがガラス内に存在することで、表面近くの領域に圧縮応力が生じ、ガラスが強化される。引張応力は、圧縮応力とのバランスを保つために、ガラスの中央領域内に誘起される。引張応力が過剰の場合には、ガラスは壊れやすくなる、すなわち、多数の薄片へとエネルギー的に砕けるか、または、ひび割れ、すなわち、ガラスを貫通しない亀裂を生じる。

【0004】

化学的に強化されたガラスは、最近、携帯電話、メディア・プレーヤー、および他の機器などの携帯機器、ならびに透明性、高い強度および摩耗抵抗を必要とする他の用途での使用が確認されている。しかしながら、これらの用途では、衝撃に対して壊れやすい、またはひび割れしやすいガラスは望ましくない。

【発明の概要】

## 【課題を解決するための手段】

## 【0005】

衝撃力または接触力に晒されたときに壊れやすい性質を示さない強化ガラス、およびガラスを化学的に強化する方法が提供される。ガラスは、多重のイオン交換処理に晒されることによって強化される。多重のイオン交換処理は、強化層の所定の深さにおいて圧縮応力の極大値を提供し、ガラスの表面またはその近くに第2の極大値を提供する。

## 【0006】

したがって、本開示の1つの態様は、強化ガラスを提供することである。ガラスは、ガラスの表面から層の所定の深さまで、および中央引張領域にまで及び、圧縮応力下にある外側領域と、約2.8 MPa・cmから約3.2 MPa・cmの値以下の合成中心張力下にある中央引張領域とを有する。

## 【0007】

本開示の第2の態様は、壊れやすい性質を実質的に有しないガラスの製造方法を提供することである。本方法は、

表面を有するガラスを提供する工程と、

外側領域に圧縮応力を生じて前記ガラスを強化する工程と、  
を有してなり、

ここで、前記外側領域が前記表面から、層の所定の深さにまで及び、

前記圧縮応力が、前記ガラスの中央引張領域に、約2.8 MPa・cmから約3.2 MPa・cmの値以下の合成中心張力を生じる。

## 【0008】

本発明のこれら及び他の態様、利点、および特徴は、以下の詳細な説明、添付の図面、および添付の特許請求の範囲から明らかとなるであろう。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0009】

【図1】壊れやすいガラスシートおよび壊れにくいガラスシートを示す写真。

【図2】ガラスシートの略図。

【図3】単一、二重、および三重のイオン交換を受けたアルカリアルミノケイ酸塩ガラスサンプルに関する、深さの関数としての酸化カリウム濃度のプロット。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0010】

以下の説明では、同様の参照文字は、図面に示す幾つかの図全体を通じて、同様の、または対応する部分を指す。他に特に規定されない限り、「上部」、「底部」、「外側」、「内側」などの用語は便宜のための言葉であって、限定的な用語と解釈されるべきではないこともまた理解されたい。加えて、ある群が、複数の要素およびそれらの組合せの群のうち少なくとも1つを含むと記載される場合には常に、その群が、個別にまたは互いに組み合わせて記載されるさまざまなそれらの要素からなりうる、または本質的になりうるということが理解されよう。同様に、ある群が、複数の要素またはそれらの組合せの群のうち少なくとも1つからなると記載される場合には常に、その群が、個別にまたは互いに組み合わせて、記載されるさまざまなそれらの要素からなりうるということが理解されよう。他に特に規定されない限り、数値の範囲は、列挙される場合には、その範囲の上限値および下限値の両方、ならびに、それらの間の部分的な範囲を含む。

## 【0011】

一般に、図面を参照すると、図面は、本開示の特定の実施の形態を説明する目的のためであって、本開示または添付の特許請求の範囲に限定することは意図されていないことが理解されよう。図面は、必ずしも一定縮尺で記載される必要はなく、図面の特定の特徴および特定の図は、明確さおよび簡潔さの利益のために、縮尺を誇張して、または概略的に示す場合がある。

## 【0012】

衝撃の際に、民生用の携帯用電子機器などの消費者製品に用いられるガラス、すなわち

、カバープレート、ディスプレイ・ウィンドウなどは、壊れやすくないことが望ましい；すなわち、物体による衝撃またはガラスを壊すのに十分な力で固体表面が打撃される際に、ガラスが複数の（３つ以上の）小さい断片（例えば 1 mm）に壊れないことが望ましい。これらの用途に用いられるガラスは、衝撃の際に「ひび割れ」ないことも望ましい；すなわち、ガラスが亀裂しても、その亀裂がガラスの厚さを貫通しないことが望ましい。

#### 【 0 0 1 3 】

本明細書では「壊れやすい」および「壊れやすさ」という用語は、物体による点衝撃または、ガラスプレートを複数の小片へと砕くのに十分な力を伴った固体表面への落下を受ける場合に、ガラスにおける分岐した多重亀裂（すなわち、初期亀裂から分岐した、５本を超える多重亀裂）、元の位置から２インチ（約 5 cm）以上離れた断片の放出、プレート 1 cm<sup>2</sup>あたりの破片が約 5 つより多い破碎密度（fragmentation density）、またはこれら３つの条件の任意の組合せを有する、ガラスプレートすなわちシートのエネルギー的破壊のことをいう。逆に、ガラスプレートが、物体による点衝撃を受けるか、または、ガラスプレートを砕くのに十分な力を伴った固体表面への落下を受ける際に、ガラスが壊れないか、または、元の位置から２インチ未満の距離に断片が放出されると共に、初期亀裂から分岐した５本未満の多重亀裂を伴って壊れる場合には、そのガラスは壊れにくいと見なされる。

#### 【 0 0 1 4 】

0.5 mmの厚さを有する 5 cm × 5 cmのガラスプレートに観察される、壊れやすい性質および壊れにくい性質の例を図 1 に示す。ガラスプレート a では、複数の小さい断片が２インチを超えて放出され、初期亀裂から大きい亀裂が分岐して小さい断片を生じることからも明らかなように、壊れやすい性質を示す。対照的に、ガラスプレート b、c、および d は壊れやすい性質を示さなかった。これらの場合、ガラスプレートは、元の位置から２インチ離れた位置への強力な放出を伴わず、少数の大きい断片へと壊れる（「X」は破碎する前のガラスプレートのほぼ中心である）。ガラスプレート b は、分岐する亀裂を伴わずに壊れて２つの大きい断片を生じ；ガラスプレート c は、初期亀裂から分岐した２本の亀裂を伴って４つの断片に壊れ、ガラスプレート d も、初期亀裂から分岐した２本の亀裂を伴って４つの断片へと壊れた。

#### 【 0 0 1 5 】

圧縮応力の量および、ガラスの表面近くの領域（すなわち、表面から 10 μm 以内）全体にわたる圧縮応力の分布、ガラスの中心領域全体にわたる関連する引張応力、およびガラスの過剰な応力下で壊れやすくなる傾向は、直接的に関連することが望ましい。さらには、損傷抵抗は、圧縮下において、層の厚さと直接的に対応する傾向にあることから、応力と脆性（frangibility）との関係性、特に、典型的には 50 μm 以上の深さ（層の深さ）を有する圧縮層を有するガラスについての応力と脆性との関係性が求められる。特定の実施の形態では、この関係性はアルミノケイ酸塩ガラスについて求められ、2007 年 5 月 22 日出願の同一の発明の名称を有する米国仮特許出願第 60 / 930, 808 号明細書の優先権を主張する、Adam James Ellisonらによる「カバープレートのためのダウンドロー可能な、化学的に強化されたガラス（Dawn-Drawable, Chemically Strengthened Glass for Cover Plate）」という発明の名称で 2007 年 7 月 31 日出願の米国特許出願第 11 / 888, 213 号明細書；2007 年 11 月 29 日出願の同一の発明の名称を有する米国仮特許出願第 61 / 004, 677 号明細書の優先権を主張する、Matthew John Dejnekaらによる「強靱性および引っかかり抵抗性が改善されたガラス（Glasses Having Improved Toughness and Scratch Resistance）」という発明の名称で 2008 年 11 月 25 日出願の米国特許出願第 12 / 277, 573 号明細書；2008 年 2 月 26 日出願の同一の発明の名称を有する米国仮特許出願第 61 / 067, 130 号明細書の優先権を主張する、Matthew John Dejnekaらによる「ケイ酸塩ガラス用の清澄剤（Fining Agents for Silicate Glasses）」という発明の名称で 2009 年 2 月 25 日出願の米国特許出願第 12 / 392, 577 号明細書；および、2008 年 2 月 29 日出願の同一の発明の名称を有する米国仮特許出願第 61 / 067, 732 号明細書の優先権を主張する、Matthew

John Dejnekaらによる「イオン交換した急冷ガラス (Ion Exchanged, Fast Cooled Glasses)」という発明の名称で2009年2月26日出願の米国特許出願第12/393,241号明細書に記載されるものなどが挙げられる。上記参照した特許出願の内容は、参照することによってその全体が本明細書に援用される。

#### 【0016】

本明細書には強化ガラスが開示される。1つの実施の形態では、ガラスは、約0.5～3mmの範囲の厚さを有する、プレート、平面シート、または3次元の曲面物体またはシートの形状をしている。ガラスシートの断面の略図を図2に示す。ガラス100は、圧縮応力が表面110またはその近くで生じるような工程に晒され、ここで、前記表面自体が少なくともある程度の圧縮応力下にある。1つの実施の形態では、圧縮応力は少なくとも200MPaである。圧縮を受ける層の深さ(「層深度」または「DOL」)120は少なくとも約50μmである。

#### 【0017】

表面110近くの圧縮応力は、ガラス内の力のバランスを取るために、中央領域130に引張応力を誘起する。合成中心張力(ICT)は、応力プロファイルの引張部分全体にわたる応力の合成によって得られる。ICTは、ガラス100の全厚、圧縮応力層の深さ(「層の深度」または「DL」)、および圧縮応力層の形状またはプロファイルに関連している。ICTとは、引張応力の平均値に、表面に対して垂直方向における引張応力領域の長さを乗じた値であり、本明細書ではMPa・cmで表す。力のバランスにより、合成された表面圧縮はICTと全く同一の大きさであるが、全てを合成した応力はゼロでなければならないことから、反対(負)の符号を有する。ガラスの一部に破壊を生じるのに十分な点衝撃に晒す際にガラスを壊れにくくするため、張力下における中央領域130の体積の合成値は、約2.8MPa・cmから約3.2MPa・cm以下であり、一部の実施の形態では、約3.0MPa・cm以下である。

#### 【0018】

1つの実施の形態では、アルカリアルミノケイ酸塩ガラスは、60～70mol%のSiO<sub>2</sub>；6～14mol%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>；0～15mol%のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>；0～15mol%のLi<sub>2</sub>O；0～20mol%のNa<sub>2</sub>O；0～10mol%のK<sub>2</sub>O；0～8mol%のMgO；0～10mol%のCaO；0～5mol%のZrO<sub>2</sub>；0～1mol%のSnO<sub>2</sub>；0～1mol%のCeO<sub>2</sub>；50ppm未満のAs<sub>2</sub>O<sub>3</sub>；および50ppm未満のSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含むか、本質的にこれらで構成されるか、あるいはこれらで構成され、ここで、12mol% Li<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O 20mol%、かつ、0mol% MgO+CaO 10mol%である。別の実施の形態では、アルカリアルミノケイ酸塩ガラスは、64mol% SiO<sub>2</sub> 68mol%；12mol% Na<sub>2</sub>O 16mol%；8mol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 12mol%；0mol% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3mol%；2mol% K<sub>2</sub>O 5mol%；4mol% MgO 6mol%；および0mol% CaO 5mol%を含むか、本質的にこれらで構成されるか、あるいはこれらで構成され、ここで、66mol% SiO<sub>2</sub>+B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+CaO 69mol%；Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O+B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+MgO+CaO+SrO>10mol%；5mol% MgO+CaO+SrO 8mol%；(Na<sub>2</sub>O+B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2mol%；2mol% Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6mol%；および4mol% (Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10mol%である。アルカリアルミノケイ酸塩ガラスは、一部の実施の形態では実質的にリチウムを含まず、また他の実施の形態では、アルカリアルミノケイ酸塩ガラスは、ヒ素、アンチモン、およびバリウムのうち少なくとも1つを実質的に含まない。他の実施の形態では、アルカリアルミノケイ酸塩ガラスは、フュージョンドロー法、スロットドロー法、および再ドロー法など当技術分野で周知の技術によってダウンドロー可能であるが、これらに限定されない。

#### 【0019】

1つの特定の実施の形態では、アルカリアルミノケイ酸塩ガラスは、次の組成：66.7mol%のSiO<sub>2</sub>；10～5mol%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>；0.64mol%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>；13.8mol%Na<sub>2</sub>O；2.06mol%K<sub>2</sub>O；5.50mol%MgO；0.46mo

1%のCaO；0.0～1mol%のZrO<sub>2</sub>；0.34mol%As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>；および0.007mol%のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を有する。別の特定の実施の形態では、アルカリアルミノケイ酸塩ガラスは、次の組成：66.4mol%のSiO<sub>2</sub>；10.3mol%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>；0.60mol%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>；4.0mol%Na<sub>2</sub>O；2.10mol%K<sub>2</sub>O；5.76mol%MgO；0.58mol%のCaO；0.0～1mol%のZrO<sub>2</sub>；0.21mol%のSnO<sub>2</sub>；および0.007mol%のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を有する。

#### 【0020】

ガラスの表面110またはその近く（すなわち、表面から10μm以内）に、層の深さにまで及ぶ圧縮応力を生じさせるために用いる方法は、複数の（または多重的な）強化ステップを有してなる。多重的な強化ステップは、互いに連続して、かつ互いに別々に行われる。別の実施の形態では、連続的な強化ステップの合間に、アニーリング、洗浄、予熱などの追加のステップの少なくとも1つが行われうる。第3の実施の形態では、強化ステップは、イオン交換ステップなどの当技術分野で周知の化学的強化ステップを含むが、これらに限定されない。1つの実施の形態では、強化ステップはイオン交換ステップであり、ここで、最初にガラス自体にアルカリ金属イオンが含まれているガラスは、ガラス中に存在するアルカリ金属イオンよりも大きいアルカリ金属イオンを含む一連の塩浴に浸漬される。1つの実施の形態では、連続的な塩浴は、互いに異なる組成を有する。あるいは、連続的な塩浴は、本質的に同一の組成を有していてもよい。本明細書では「塩浴」および「浴」という用語は、イオン交換に使用するための浴のことをいい、当技術分野で周知の熔融塩浴が挙げられるが、これに限定されない。ガラスの表面領域における小さいイオンは、浴中のより大きいイオンに交換される。1つの非限定的な例では、ガラスの表面領域のナトリウムイオンが、溶融物中のカリウムイオンに交換される。表面領域の部分を占拠する、より大きいイオンの存在により、ガラスの表面領域に圧縮応力が生じる。表面領域に圧縮応力が存在することにより、ガラス内の力のバランスを取るため、ガラスの中心または内部の領域に、対応する引張または中心張力が生じる。

#### 【0021】

多重的な強化ステップの非限定的な例では、ガラスシートは、第1の温度における第1の塩浴中に第1の期間の間、浸漬される。第1の塩浴は、第1の組成（例えば、異なる塩の組合せまたは単一の塩）を有する。期間の終了時点で、ガラスシートは第1の塩浴から取り出される。次に、ガラスプレートは、第2の温度における第2の塩浴中に第2の期間の間、浸漬される。第2の塩浴は、第1の塩浴とは異なる組成を有する。第1の塩浴への浸漬と第2の塩浴への浸漬の間に、ガラスシートを洗浄（浴の二次汚染を防ぐため）、アニーリング、または第2の浴に浸漬する際の熱衝撃を防ぐために予熱してもよい。上記例は、ガラス強化のための2つのイオン交換方法の使用について説明しているが、これらの方法は、ガラスにおける、所望のレベルまたはプロファイルの圧縮応力を達成するために、いくつでも使用して差し支えないことが理解されよう。

#### 【0022】

本明細書に記載の方法、およびそれらの方法によって生成するガラスは、幾つかの利点を有する。壊れにくいガラスを達成するため、高い表面圧縮応力と、脆性限界のほんの少し手前の合成中心張力の組合せが好ましい。表面に多大な圧縮応力を印加するイオン交換法に晒されるガラスは、比較的浅い層深度を有しなければ、壊れやすくなってしまいうのに対し、壊れやすくせず、に相当な層深度を生じるイオン交換法に晒されるガラスは、表面に小さい圧縮応力を有する。

#### 【0023】

脆性限界または閾値を超えない限り、表面近くの圧縮応力プロファイルは複雑であって差し支えない。これは、最も典型的な市販のイオン交換ガラスの、典型的な単一イオン交換のプロファイルを頼りにするのではなく、むしろ、特定の用途のための特定のプロファイルを調整するための手段を提供する。ガラスがアニーリングまたはドローされたか否かにかかわらず、同一の脆性限界が適用される；すなわち、ガラスの熱履歴にかかわらず、単一の測定基準が適用される。

## 【 0 0 2 4 】

イオン交換またはその後の応力緩和をもたらすアニーリング・ステップの間の、イオン交換法におけるアルカリ金属イオンの分布および、より高い温度への曝露は、両方とも、当技術分野で周知の方法によって容易にモデル化することができる。得られた応力プロファイルは、アルカリ金属の濃度プロファイルに厳密に従うことから、合成中心張力自体の上限値は、すべての許容されるイオン交換プロファイルをマップ化するための制限として用いることができる。

## 【 0 0 2 5 】

さまざまな工程条件についての I C T を得るために用いるモデルには、拡散および応力の標準記述を使用する。相互拡散率（すなわち、カリウム（K）とナトリウム（Na）のそれぞれ反対方向への動きに関連した有効拡散率）は、既知の工程条件から得られる濃度プロファイルの電子マイクロプローブ測定を用いて適合される。これらの値は、当技術分野で周知のように、温度の逆数におけるアレニウスの傾向に従う。拡散計算の境界条件は、塩浴の組成およびガラスの出発組成に基づいている。拡散率、ガラスプレートの厚さの形状、および塩浴の組成を所与として、得られる一次元拡散方程式の解は、例えば、J. C rank による「拡散の数学（The Mathematics of Diffusion）」第 2 版（1975 年）に与えられた方針通りに進む。よって、応力は、処理段階の完了後、例えば A. K. Varshneya による「無機ガラスの基礎（Fundamentals of Inorganic Glasses）」第 2 版（2006 年）に記載されるように、ガラス中の  $K^+$  イオンの濃度に比例する。力平衡に従うためには、得られる応力曲線が合成されてゼロになるように、ある定数を減じることが必要である。より高い温度では、ガラスにおける応力緩和の影響が重要になり始める。応力緩和は、引き伸ばされた指数および、既知の工程条件について測定された応力を再現するように適合化した温度依存性の緩和時間を有する、引き伸ばされた指数関数の形式で含まれる。ガラスにおける応力緩和についての引き伸ばされた指数関数の使用は、例えば G. W. Scherer による「ガラスおよび複合材料における応力緩和（Relaxation in Glass and Composites）」（1992 年）に見られるように、当技術分野で周知である。モデルは、予測される濃度プロファイルを電子マイクロプローブによる濃度の直接測定と比較することによって、および、利用可能な場合には、圧縮応力および層深度の直接測定との比較によって試験した。

## 【 0 0 2 6 】

次の近似組成：66 mol % の  $SiO_2$ ；14 mol %  $Na_2O$ ；10 mol %  $Al_2O_3$ ；0.59 mol %  $B_2O_3$ ；2.45 mol %  $K_2O$ ；5.7 mol % の  $MgO$ ；0.57 mol % の  $CaO$ ；0.18 mol % の  $SnO_2$ ；および 0.02 mol % の  $ZrO_2$  を有するアルカリアルミノケイ酸塩ガラスは、本明細書に記載の多重的なイオン交換法を使用して強化されうるアルミノケイ酸塩ガラスの非限定的な例である。このガラス中のナトリウムは、カリウム、ルビジウム、またはセシウムと交換されて、表面近くの圧縮応力の高い領域、および、ガラス部分の内部または中央領域の中心張力下にある領域を生じうる。他に特に規定されない限り、明細書における「リチウム」、「ナトリウム」、「カリウム」、「セシウム」、および「ルビジウム」の用語の使用は、これらのアルカリ金属それぞれの一価の陽イオンのことをいうものと理解されたい。ルビジウムおよびセシウムが用いられる場合、それらは、ガラス中のカリウムイオンおよびナトリウムイオンと交換されうる。1 つの実施の形態では、ナトリウムおよびカリウムの一部または全部が、ガラス中、リチウムに置換される。次に、リチウムは、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、またはセシウムと交換されて、高い表面圧縮応力、および、張力下にある内部体積が得られうる。表面圧縮応力を生じさせるためには（張力とは対照的に）、ガラス中の 1 つ以上のイオンは、より高い原子番号を有する、塩溶液中のイオンで交換されなければならない、例えば、カリウムは、ガラス中のナトリウムと置換され、ルビジウムはガラス中のカリウムと置換され、ナトリウムはガラス中のリチウムと置換される。

## 【 0 0 2 7 】

1 つの実施の形態では、損傷抵抗は、表面に高い圧縮応力を保持しつつ、表面下に少な

くとも1つの圧縮応力の最大値、すなわち「ピーク」を提供することによって達成される。イオン交換は、アルカリ金属の段階的な濃度プロファイルを生じる。このプロファイルは、異なるガラス部分間に内部界面を有しないにもかかわらず、薄層としての効果を有する。したがって、イオン交換によって導入された圧縮応力のピークは、ガラスが落下または衝撃を受ける状況において、利益をもたらすであろうことが予想される。

【0028】

単一イオン交換（表1および2におけるIX1）および二重イオン交換（表1および2におけるIX2）を使用したガラスについて得られた応力プロファイルを表1に記載する。二重および三重イオン交換（表2におけるIX3）を使用したガラスについて得られた応力プロファイルを表2に記載する。表示したプロセスに晒された、異なる厚さ（表1および2におけるL）のガラスサンプル（近似組成：66.18mol%のSiO<sub>2</sub>；14.00mol%Na<sub>2</sub>O；10.29mol%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>；0.59mol%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>；2.45mol%K<sub>2</sub>O；5.71mol%MgO；0.57mol%CaO；0.18mol%のSnO<sub>2</sub>；および0.02mol%のZrO<sub>2</sub>）について実験を行った。強化プロセスの完了後に各サンプルを破壊することによって、先に定義した脆性を評価した（試験しなかった実施例14および15を除く）。約3未満の合成圧縮張力（ICT）を有するサンプルは壊れにくい、約3を超えるICT値を有するものは壊れやすかった。表1および2に示す、ICT値および脆性の検査結果は、壊れにくい性質から壊れやすい性質への推移は、完全にシャープではないが、ほぼ、ICTが約2.8MPa・cm～約3.2MPa・cmの領域に生じることを示している。層の深さ（DOL：表面から、応力が信号を変更する位置までの距離として定義される）、CS（表面における圧縮応力）およびICTの値は、本明細書に先に記載したモデル計算を使用して得られる。DOLおよびCSの表の値は、測定値と同様である。しかしながら、ICTを計算するためには、拡散/応力モデルを使用して、十分な応力プロファイルについての詳細な形状を提供する必要がある。層の深さ全体にわたる実際の応力プロファイルを測定するために機器類が利用可能な場合には、ICTは、モデルの必要性なしに応力プロファイルから直接計算して差し支えない。いずれの場合にも、ICTは、壊れにくい性質および/または壊れやすい性質を予測するための手段としての役割をする。

【表 1】

表1. 単一および二重イオン交換を用いて得られたガラスの応力プロファイル

実施例	L[cm]	IX1 時間 [時間]	IX1 T[°C]	IX1 塩	アニール時間 [時間]	アニール T [°C]	IX2 時間	IX2 T[°C]	IX2 塩	DOL[μm]	CS[MPa]	ICT[MPa*cm]	壊れやすいか?
1	0.197	8.5	410	KNO3	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	50	-793	2.6	No
2	0.197	7.5	410	KNO3	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	47	-796	2.4	No
3	0.128	12	410	KNO3	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	47	-773	2.9	No
4	0.158	12	410	KNO3	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	56	-778	3	Yes
5	0.197	16	410	KNO3	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	66	-770	3.4	Yes
6	0.197	12	410	KNO3	10	480	15	410	KNO3	60	-718	3	No
7	0.197	7.5	410	KNO3	45	480	15	410	KNO3	59	-649	2.5	No
8	0.197	16	430	KNO3	10	480	10	430	KNO3	82	-715	4.4	Yes
9	0.197	16	430	KNO3	10	480	30	430	KNO3	83	-735	4.4	Yes
10	0.197	16	430	KNO3	10	480	60	430	80/20*	87	-240	3.8	No

n.a. = 非適用; サンプルはこのステップに供されていない。

80/20 = 80重量%のNaNO<sub>3</sub>および20重量%のKNO<sub>3</sub>。



【表 2】

表2. 二重および三重イオン交換を用いて得られたガラスの応力プロファイル

実施例	L[cm]	IX1 時間 [時間]	IX1 T[°C]	IX1 塩	IX2 浸漬時間 [分]	IX2 T[°C]	IX2 塩	IX3 時間	IX3 T[°C]	IX3 塩	DOL[μm]	CS[MPa]	ICT[MPa*cm]	壊れやすいか?
11	0.197	18	410	KNO3	100	410	80/20	10	410	KNO3	73	-557	3.2	No
12	0.197	18	410	KNO3	100	410	80/20	40	410	KNO3	74	-602	3.3	Yes
13	0.197	18	410	KNO3	300	410	80/20	40	410	KNO3	81	-546	3	Yes
14	0.197	18	410	KNO3	100	410	NaNO3	n.a.	n.a.	n.a.	74	-172	3	試験せず
15	0.197	18	410	KNO3	200	410	NaNO3	n.a.	n.a.	n.a.	78	-134	2.7	試験せず

単一、二重、および三重イオン交換法を受けたサンプルについて得られたイオン交換プロファイルを、深さの関数として図3にプロットした。イオン交換プロファイルは、ガラスサンプルの深さの関数として、電子マイクロプローブ解析によって決定される、カリウム濃度を表している。410 の純 $\text{KNO}_3$ 浴中で8.5時間(図3における1)の単一イオン交換によって得られたイオン交換/酸化カリウム・プロファイルを、2つの多重的なイオン交換の壊れにくいプロファイル、すなわち：410 の純 $\text{KNO}_3$ 浴中で16時間、その後、410 の純 $\text{NaNO}_3$ 浴中で80分間の工程を有する二重イオン交換(図3における2)；および、410 の純 $\text{KNO}_3$ 浴中で16時間、その後、410 の純 $\text{NaNO}_3$ 浴中で3時間、さらにその後、410 の純 $\text{KNO}_3$ 浴中で20分間(表3における実施例10)の工程を有する、三重イオン交換(図3における3)と比較する。ガラスが純 $\text{KNO}_3$ 塩浴に浸漬される時間が延長されると、はるかに深い圧縮応力層を生じる。純 $\text{NaNO}_3$ 浴中での比較的短時間のイオン交換は、非常に大きい応力が表面に集中することから、合成圧縮応力を軽減し、したがって、合成中心張力を低下させる働きをする。例えば三重イオン交換プロファイルなどにおいて、中心張力が十分に低下したら、次に、追加のイオン交換法において表面の近くに追加の圧縮応力を加えることができる。このパターンは、無限に繰り返すことができ、必要に応じて複数の内部ピークを生成し、また、合成中心張力が約2.8 MPa・cmから約3.2 MPa・cmの範囲の値以下、一部の実施の形態では、約3.0 MPa・cm以下である限り、川下用途へのリスクを有しない。

#### 【0030】

合成中心張力を、約3.2～約2.8 MPa・cmの上限値未満、一部の実施の形態では約3.0 MPa・cm未満になるように調整するために、追加のイオン交換ステップまたは中間の加熱処理を用いて差し支えないことが、当業者には理解されよう。加えて、約2.8 MPa・cmから約3.2 MPa・cmまでの脆性限界未満の合成中心張力値を保つために、浴中にナトリウムおよびカリウム塩のさまざまな混合物を使用して差し支えなく、それによって、その後に、上述の実施例4と類似した、高い圧縮応力の薄層を与えることを可能にする。同様に、三重イオン交換の2番目のステップは、このイオン交換が脆性限界を超えないこと、すなわち、ICTが、約2.8 MPa・cmから約3.2 MPa・cmの範囲の値を有すること、および、 $\text{NaNO}_3$ のみを含む浴中のイオン交換に匹敵する大きさの圧縮応力を緩和させないことを条件に、混合塩浴(例えば、 $\text{NaNO}_3$ および $\text{KNO}_3$ )を使用して、圧縮応力の一部を緩和し、より大きい圧縮応力最大値すなわち「ピーク」を圧縮層内に提供して差し支えない。

#### 【0031】

さらには、必要に応じて、複数の圧縮応力最大値すなわち「ピーク」が、異なる深さにおいて達成されてもよい。ガラスが最初にナトリウムではなくリチウムを含むか、あるいは塩浴がナトリウムまたはカリウムではなくルビジウムまたはセシウムを含んでいる場合には、圧縮応力分布は、単一の単純なイオン交換を用いて得られるものとは異なっていて差し支えない。

#### 【0032】

典型的な実施の形態が説明を目的として記載されているが、前述の説明は、本開示または添付の特許請求の範囲の限定と見なされるべきではない。例えば、別の化学的手段または熱的焼戻しなどの他の手段を用いて、ガラスを強化して差し支えない。さらには、ガラスを強化するための異なる手段を互いに組み合わせて用いて、所望のレベルまたはプロファイルの圧縮応力を達成してもよい。1つの代替となる実施の形態では、イオン交換法において、銀などの金属イオンを、アルカリ金属イオンの代わりに、またはアルカリ金属イオンと組み合わせて使用して構わない。したがって、当業者には、本開示または添付の特許請求の範囲の精神および範囲から逸脱することなく、さまざまな変更、適合、および代替手段が想起されうる。

#### 【手続補正2】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

複数のイオン交換浴への連続的な浸漬によって化学的に強化され、  
圧縮応力下で外側領域を有する、  
ガラスであって、  
前記外側領域が、前記ガラスの表面から、所定の層深度、および中央引張領域に及び、  
前記中央引張領域が、約  $2.8 \text{ MPa} \cdot \text{cm}$  から約  $3.2 \text{ MPa} \cdot \text{cm}$  の範囲の値以下の合成中心張力を受ける、  
ガラス。

【請求項 2】

前記ガラスが、前記ガラスを壊すのに十分な点衝撃に晒された場合に、初期亀裂から分岐した 5 本未満の多重亀裂を伴って壊れ、断片が元の位置から 2 インチ未満の距離に放出されることを特徴とする請求項 1 記載のガラス。

【請求項 3】

前記外側領域が少なくとも  $50 \mu\text{m}$  の層の深さを有し、  
前記圧縮応力が少なくとも約  $200 \text{ MPa}$  である  
ことを特徴とする請求項 1 または 2 記載のガラス。

【請求項 4】

アルカリアルミノケイ酸塩ガラスにおける前記ガラスが、 $60 \sim 70 \text{ mol}\%$  の  $\text{SiO}_2$  ;  $6 \sim 14 \text{ mol}\%$  の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ;  $0 \sim 15 \text{ mol}\%$  の  $\text{B}_2\text{O}_3$  ;  $0 \sim 15 \text{ mol}\%$  の  $\text{Li}_2\text{O}$  ;  $0 \sim 20 \text{ mol}\%$  の  $\text{Na}_2\text{O}$  ;  $0 \sim 10 \text{ mol}\%$  の  $\text{K}_2\text{O}$  ;  $0 \sim 8 \text{ mol}\%$  の  $\text{MgO}$  ;  $0 \sim 10 \text{ mol}\%$  の  $\text{CaO}$  ;  $0 \sim 5 \text{ mol}\%$  の  $\text{ZrO}_2$  ;  $0 \sim 1 \text{ mol}\%$  の  $\text{SnO}_2$  ;  $0 \sim 1 \text{ mol}\%$  の  $\text{CeO}_2$  ;  $50 \text{ ppm}$  未満の  $\text{As}_2\text{O}_3$  ; および  $50 \text{ ppm}$  未満の  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  を含み、

$12 \text{ mol}\%$   $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$   $20 \text{ mol}\%$ 、かつ、 $0 \text{ mol}\%$   $\text{MgO} + \text{CaO}$   $10 \text{ mol}\%$  である

ことを特徴とする請求項 1 ~ 3 いずれか 1 項記載のガラス。

【請求項 5】

前記ガラスが約  $0.5 \text{ mm}$  から約  $5 \text{ mm}$  の範囲の厚さを有することを特徴とする請求項 1 ~ 4 いずれか 1 項記載のガラス。

【請求項 6】

前記表面領域が、第 1 のアルカリ金属の複数のイオンおよび第 2 のアルカリ金属の複数のイオンを含み、

前記第 1 のアルカリ金属のイオンのそれぞれが第 1 のイオン半径を有し、

前記第 2 のアルカリ金属のイオンのそれぞれが第 2 のイオン半径を有し、

ここで、前記第 1 のアルカリ金属が前記第 2 のアルカリ金属とは異なり、

前記第 2 のイオン半径が前記第 1 のイオン半径より大きい

ことを特徴とする請求項 1 ~ 5 いずれか 1 項記載のガラス。

【請求項 7】

ガラスを強化する方法であって、

a . 表面を有するガラスを提供する工程と、

b . 前記ガラスを強化するために、前記ガラスの少なくとも一部を、少なくとも 1 種類のアルカリ金属塩を含む複数のイオン交換浴に連続的に浸漬することによって、外側領域に圧縮応力を生じさせる工程と、  
を有してなり、

前記外側領域が前記表面から層の所定の深さにまで及び、

前記圧縮応力が、前記ガラスの中央引張領域に、約  $2.8 \text{ MPa} \cdot \text{cm}$  から約  $3.2 \text{ M}$

P a · c m の値以下の合成中心張力を生じる、  
ことを特徴とする方法。

【請求項 8】

前記連続的なイオン交換浴が、互いに異なる組成を有することを特徴とする請求項 7 記載の方法。

【請求項 9】

前記複数のイオン交換浴における前記ガラスの連続的な複数の浸漬の合間に、前記ガラスをアニーリングする工程をさらに含むことを特徴とする請求項 7 または 8 記載の方法。

【請求項 10】

前記ガラスが、60～70 mol % の  $\text{SiO}_2$  ; 6～14 mol % の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ; 0～15 mol % の  $\text{B}_2\text{O}_3$  ; 0～15 mol % の  $\text{Li}_2\text{O}$  ; 0～20 mol % の  $\text{Na}_2\text{O}$  ; 0～10 mol % の  $\text{K}_2\text{O}$  ; 0～8 mol % の  $\text{MgO}$  ; 0～10 mol % の  $\text{CaO}$  ; 0～5 mol % の  $\text{ZrO}_2$  ; 0～1 mol % の  $\text{SnO}_2$  ; 0～1 mol % の  $\text{CeO}_2$  ; 50 ppm 未満の  $\text{As}_2\text{O}_3$  ; および 50 ppm 未満の  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  を含む、アルカリアルミノケイ酸塩ガラスであって、

12 mol %  $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  20 mol %、かつ、0 mol %  $\text{MgO} + \text{CaO}$  10 mol % である

ことを特徴とする請求項 7～9 いずれか 1 項記載の方法。