

(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
2018年9月7日(07.09.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/159386 A1

- (51) 国際特許分類:
C03C 3/085 (2006.01) C03C 3/087 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/006000
- (22) 国際出願日: 2018年2月20日(20.02.2018)
- (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 2017-036368 2017年2月28日(28.02.2017) JP
- (71) 出願人: 日本電気硝子株式会社(NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐二丁目7番1号 Shiga (JP).
- (72) 発明者: 村田 哲哉 (MURATA Tetsuya); 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐二丁目7番1号 日本電気硝子株式会社内 Shiga (JP). 中根 慎護(NAKANE Shingo); 〒5208639 滋賀県大津市

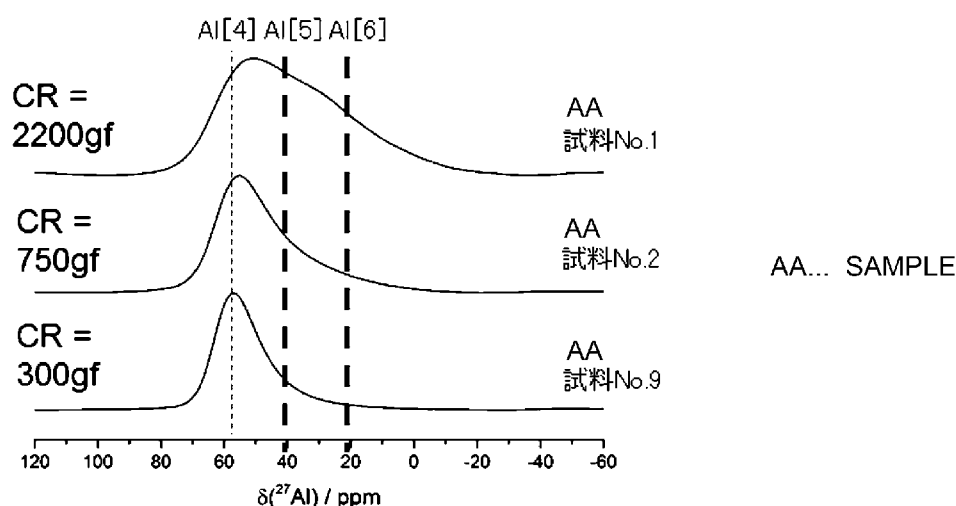
晴嵐二丁目7番1号 日本電気硝子株式会社内 Shiga (JP). 加藤 嘉成(KATO Yoshinari); 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐二丁目7番1号 日本電気硝子株式会社内 Shiga (JP).

- (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,

(54) Title: ALUMINOSILICATE GLASS

(54) 発明の名称: アルミノケイ酸塩ガラス

[図1]



(57) Abstract: This aluminosilicate glass according to the present invention is characterized by containing at least one component selected from the group consisting of Li₂O, Na₂O, K₂O, MgO, CaO, SrO, and BaO, wherein 5-coordinate Al and/or 6-coordinate Al is included in the glass network.

(57) 要約: 本発明のアルミノケイ酸塩ガラスは、Li₂O、Na₂O、K₂O、MgO、CaO、SrO、BaOの群から選ばれる成分の内、少なくとも1成分を含み、ガラスネットワーク中に5配位のAl及び/又は6配位のAlを含むことを特徴とする。

[続葉有]

MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称： アルミノケイ酸塩ガラス

技術分野

[0001] 本発明は、アルミノケイ酸塩ガラスに関し、特に表面にイオン交換による圧縮応力層を形成しなくても、表面傷が付き難く、また衝撃等によりクラックが進展し難いアルミノケイ酸塩ガラスに関する。

背景技術

[0002] スマートフォン、PDA等のデバイスは、益々普及する傾向にある。これらの用途には、タッチパネルディスプレイを保護するためにカバーガラスが用いられている。これらの用途のカバーガラスには、衝撃等により破損し難いこと等が求められる。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2006-83045号公報

非特許文献

[0004] 非特許文献1：泉谷徹郎等、「新しいガラスとその物性」、初版、株式会社経営システム研究所、1984年8月20日、p. 451-498

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] ガラスは脆性材料であり、ガラス内にはクラックが潜在的に存在することが知られている。そして、そのクラックに衝撃や熱応力により引っ張り応力が加わると、クラックが進展し、ガラスが破損する虞がある。特に、カバーガラスの用途の場合、衝撃等によるクラックの進展は問題視される。

[0006] この問題を解決するための方法として、イオン交換処理により、表面に圧縮応力層を形成して、表面傷を付き難くすると共に、脆さを改善してクラックの進展を防止する方法が知られている（特許文献1、非特許文献1参照）。

[0007] しかし、イオン交換処理は、高温のイオン交換溶液に、ガラスを長時間浸漬させる工程であるため、ガラスの製造コストを高騰させる。

[0008] そこで、本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、その技術的課題は、表面にイオン交換による圧縮応力層を形成しなくても、表面傷が付き難く、また衝撃等によりクラックが進展し難いガラスを創案することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者等は、アルミノケイ酸塩ガラスのガラスネットワーク中に高配位の Al を導入すると、表面にイオン交換による圧縮応力層を形成しなくても、表面傷が付き難く、また衝撃等によりクラックが進展し難くなること、具体的にはブリトルネスが低下し、ビッカース硬度、破壊靱性 K_{1c} 、ヤング率、クラック抵抗等が向上することを見出し、本発明として提案するものである。すなわち、本発明のアルミノケイ酸塩ガラスは、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO の群から選ばれる成分の内、少なくとも1成分を含み、ガラスネットワーク中に5配位の Al 及び／又は6配位の Al を含むことを特徴とする。

[0010] 本発明のアルミノケイ酸塩ガラスは、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO の群から選ばれる成分の内、少なくとも1成分を含む。 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO は、ガラスネットワークを修飾する作用を有し、一般的には網目修飾酸化物と称されている。

[0011] 本発明者等の調査によると、表面傷の付き易さ、クラックの発生確率、クラックの進展速度は、後述のビッカース硬度、破壊靱性 K_{1c} 、ブリトルネス、ヤング率、クラック抵抗を測定することで評価することが可能であり、これらの特性は、ガラスネットワーク中の Al の配位数と相関関係がある。そして、ガラスネットワーク中に5配位の Al 及び／又は6配位の Al を導入すると、ブリトルネスを低下させつつ、ビッカース硬度、破壊靱性 K_{1c} 、ヤング率、クラック抵抗を高めることができる。

[0012] アルミノケイ酸塩ガラスにおいて、ガラスネットワーク中の Al は、通常

、4配位であるが、イオン強度（field strength）が高い網目修飾酸化物（特にMgO）等を適正に導入すれば、ガラスネットワーク中に5配位のAl及び／又は6配位のAlを効率良く導入することができる。

[0013] また、本発明のアルミノケイ酸塩ガラスは、 $(5\text{配位のAl} + 6\text{配位のAl}) / (4\text{配位のAl} + 5\text{配位のAl} + 6\text{配位のAl})$ が0.01以上であることが好ましい。ここで、「4配位のAl」の割合は、核磁気共鳴法（NMR）で測定可能である（5配位のAl、6配位のAlも同様）。また「 $(5\text{配位のAl} + 6\text{配位のAl}) / (4\text{配位のAl} + 5\text{配位のAl} + 6\text{配位のAl})$ 」は、5配位のAlと6配位のAlの合計割合を、4配位のAl、5配位のAl及び6配位のAlの合計割合（つまりAlの全配位数の合計割合）で割った値である。

[0014] また、本発明のアルミノケイ酸塩ガラスは、 $(5\text{配位のAl} + 6\text{配位のAl}) / (4\text{配位のAl} + 5\text{配位のAl} + 6\text{配位のAl})$ が0.03以上であることが好ましい。

[0015] また、本発明のアルミノケイ酸塩ガラスは、ガラス組成として、モル％で、 SiO_2 40～80％、 Al_2O_3 5～40％、 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ 1～40％、 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 0～40％、 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ 0～40％を含有することが好ましい。このようにすれば、板状成形に適した液相粘度を付与し易くなる。ここで、「 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ 」は、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 CaO 、 SrO 及び BaO の含量を指す。「 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 」は、 Li_2O 、 Na_2O 及び K_2O の含量を指す。「 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ 」は、 MgO 、 CaO 、 SrO 及び BaO の含量を指す。

[0016] また、本発明のアルミノケイ酸塩ガラスは、ガラス組成中の Al_2O_3 の含有量が $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ の含有量以上であり、且つ MgO の含有量が10モル％以上であることが好ましい。本発明者等の調査によると、 Al_2O_3 の含有量をアルカリ土類金属酸化物の含有量より多く導入し、且

フイオン強度 (field strength) が高いMgOを10モル%以上導入すると、 $[AlO_4]^-$ の電荷が補償され難くなるため、ガラスネットワーク中に高配位のAlを効率良く導入することが可能になる。結果として、ブリトルネスが大幅に低下し、またビッカース硬度、破壊靱性 K_{Ic} 、ヤング率、クラック抵抗が大幅に向上する。

[0017] また、本発明のアルミノケイ酸塩ガラスは、ブリトルネスが $8.1 \mu m^{-0.5}$ 未満であることが好ましい。ここで、「ブリトルネス」は、後述のビッカース硬度を破壊靱性 K_{Ic} で除して求められるものであり、ローン等によって脆さの指標として提案されたものである (B. R. Lawn and D. B. Marshall, J. Am. Ceram. Soc., 62[7-8] 347-350 (1979))。

[0018] また、本発明のアルミノケイ酸塩ガラスは、破壊靱性 K_{Ic} が $0.70 MPa \cdot m^{0.5}$ 以上であることが好ましい。ここで、「破壊靱性 K_{Ic} 」は、日本工業規格JIS R1607「ファインセラミックスの室温破壊じん(靱)性試験方法」で定められる、予き裂導入破壊試験方法 (SEPB法: Single-Edge-Pre-cracked-Beam-Method) で測定した値を指す。

[0019] また、本発明のアルミノケイ酸塩ガラスは、ビッカース硬度が $5.4 GPa$ 以上であることが好ましい。ここで、「ビッカース硬度」は、ビッカース硬度計にて $100 gf$ の荷重でビッカース圧子を押し込むことで測定した値を指す。

[0020] また、本発明のアルミノケイ酸塩ガラスは、ヤング率が $70 GPa$ 以上であることが好ましい。ここで、「ヤング率」は、共振法により測定した値を指す。

[0021] また、本発明のアルミノケイ酸塩ガラスは、クラック抵抗が $500 gf$ 以上であることが好ましい。ここで、「クラック抵抗」は、クラック発生率が 50% となる荷重を指す。「クラック発生率」は、次のようにして測定した値を指す。まず湿度 30% 、温度 $25^\circ C$ に保持された恒温恒湿槽内において

、所定荷重に設定したビッカース圧子をガラス表面（光学研磨面）に 15 秒間打ち込み、その 15 秒後に圧痕の 4 隅から発生するクラックの数をカウント（1 つの圧痕につき最大 4 とする）する。このようにして圧子を 20 回打ち込み、総クラック発生数を求めた後、 $(\text{総クラック発生数} / 80) \times 100$ の式により求める。

[0022] また、本発明のアルミノケイ酸塩ガラスは、板状であることが好ましい。

[0023] また、本発明のアルミノケイ酸塩ガラスは、表面にイオン交換による圧縮応力層を有しないことが好ましい。

[0024] また、本発明のアルミノケイ酸塩ガラスは、カバーガラスに用いることが好ましい。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]試料 No. 1、2、9 のガラスネットワーク中の Al の配位数の割合を示す核磁気共鳴法（NMR）の測定データである。

発明を実施するための形態

[0026] 本発明のアルミノケイ酸塩ガラスは、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO の群から選ばれる成分の内、少なくとも 1 成分を含むが、当然ながら、2 成分以上の成分を含んでもよい。

[0027] 本発明のアルミノケイ酸塩ガラスは、ガラスネットワーク中に 5 配位の Al 及び／又は 6 配位の Al を含み、好ましくはガラスネットワーク中に 5 配位の Al 及び 6 配位の Al を含む。ガラスネットワーク中に 5 配位の Al 及び 6 配位の Al が存在していないと、ブリトルネスが上昇し易くなり、またビッカース硬度、破壊靱性 K_{1c} 、ヤング率、クラック抵抗が低下し易くなる。

[0028] 本発明のアルミノケイ酸塩ガラスは、 $(5 \text{ 配位の Al} + 6 \text{ 配位の Al}) / (4 \text{ 配位の Al} + 5 \text{ 配位の Al} + 6 \text{ 配位の Al})$ が 0.01 以上、0.03 以上、0.05 以上、0.07 以上、特に 0.10～0.70 であることが好ましい。 $(5 \text{ 配位の Al} + 6 \text{ 配位の Al}) / (4 \text{ 配位の Al} + 5 \text{ 配位の Al} + 6 \text{ 配位の Al})$ が小さ過ぎると、ブリトルネスが上昇し易くなり、また

ビッカース硬度、破壊靱性 K_{1c} 、ヤング率、クラック抵抗が低下し易くなる。

[0029] 本発明のアルミノケイ酸塩ガラスは、ガラス組成として、モル%で、 SiO_2 40～80%、 Al_2O_3 5～40%、 $Li_2O+Na_2O+K_2O+MgO+CaO+SrO+BaO$ 1～40%、 $Li_2O+Na_2O+K_2O$ 0～40%、 $MgO+CaO+SrO+BaO$ 0～40%を含有することが好ましい。上記のように各成分の含有範囲を規制した理由を下記に示す。なお、各成分の含有範囲の説明において、%表示はモル%を指すものとする。

[0030] SiO_2 は、ガラスネットワークを形成する成分である。 SiO_2 の含有量は、好ましくは40～80%、50～80%、55～75%、特に60～70%である。 SiO_2 の含有量が少な過ぎると、ガラス化し難くなり、耐水性や耐候性が低下し易くなる。一方、 SiO_2 の含有量が多過ぎると、熔融性や成形性が低下し易くなる。

[0031] Al_2O_3 は、ガラスネットワーク中に高配位数のAlを導入し、ブリトルネスを低下させると共に、ビッカース硬度、破壊靱性 K_{1c} 、ヤング率、クラック抵抗を高めるための成分である。また耐候性を高める成分である。 Al_2O_3 の含有量は、好ましくは5～40%、10～30%、15～25%、特に20～23%である。 Al_2O_3 の含有量が少な過ぎると、ブリトルネスが上昇し易くなり、また耐候性、ビッカース硬度、破壊靱性 K_{1c} 、ヤング率、クラック抵抗が低下し易くなる。一方、 Al_2O_3 の含有量が多過ぎると、熔融性、成形性及び耐失透性が低下し易くなる。

[0032] Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 CaO 、 SrO 及び BaO は、網目修飾酸化物であり、また熔融性、成形性及び熱加工性を高める成分である。これらの成分の含量は1～40%、5～35%、10～30%、特に15～25%である。これらの成分の含量が多過ぎると、耐失透性が低下し易くなる。

[0033] Li_2O 、 Na_2O 及び K_2O は、高温粘度を低下させて、熔融性、成形性及び熱加工性を高める成分である。 Li_2O 、 Na_2O 及び K_2O の含量は、好ま

しくは0～40%、0～30%、0～20%、0～10%、特に0～5%である。 Li_2O 、 Na_2O 及び K_2O のそれぞれの含有量は、好ましくは0～30%、0～20%、0～10%、0～5%、特に0～1%である。 Li_2O 、 Na_2O 及び K_2O の含有量が多過ぎると、 Li_2O 、 Na_2O 及び K_2O のイオン強度が低いため、ガラスネットワーク中に高配位のAlを導入し難くなる。結果として、ブリトルネスが上昇し易くなり、またビッカース硬度、破壊靱性 K_{1c} 、ヤング率、クラック抵抗が低下し易くなる。

[0034] MgO は、イオン半径が小さく、イオン強度が高いため、ブリトルネスを低下させると共に、ビッカース硬度、破壊靱性 K_{1c} 、ヤング率、クラック抵抗を高めるために有効な成分であり、また高温粘度を低下させて、熔融性、成形性及び熱加工性を高める成分である。 MgO の含有量は、好ましくは0～40%、3～35%、5～30%、特に10～25%である。 MgO の含有量が多過ぎると、耐失透性が低下し易くなる。

[0035] CaO 、 SrO 及び BaO は、高温粘度を低下させて、熔融性、成形性及び熱加工性を高める成分である。 CaO 、 SrO 及び BaO の含量は、好ましくは0～15%、0～10%、特に0～5%である。 CaO 、 SrO 及び BaO のそれぞれの含有量は、好ましくは0～12%、0～5%、特に0～2%である。 CaO 、 SrO 及び BaO の含有量が多過ぎると、耐失透性が低下し易くなる。また SrO 及び BaO の含有量が多過ぎると、 SrO 及び BaO のイオン強度が低いため、ガラスネットワーク中に高配位のAlを導入し難くなる。結果として、ブリトルネスが上昇し易くなり、またビッカース硬度、破壊靱性 K_{1c} 、ヤング率、クラック抵抗が低下し易くなる。

[0036] Al_2O_3 の含有量は、 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ の含有量より多いことが好ましく、 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ の含有量より5%以上多いことがより好ましく、 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ の含有量より10%以上多いことが更に好ましい。 Al_2O_3 の含有量が $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ の含有量より少ないと、ガラスネットワーク中に高配位のAlを導入し難くなる。

- [0037] モル比 $\text{MgO} / (\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO})$ は、ブリトルネスを低下させつつ、ビッカース硬度、破壊靱性 K_{1c} 、ヤング率、クラック抵抗を高める観点から、0.5以上、0.7以上、0.8以上、特に0.9以上が好ましい。なお、「 $\text{MgO} / (\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO})$ 」は、 MgO の含有量を MgO 、 CaO 、 SrO 及び BaO の合量で割った値である。
- [0038] 上記成分以外にも、例えば以下の成分を添加してもよい。
- [0039] B_2O_3 は、ガラスネットワークを形成する成分であり、またクラック抵抗を高める成分である。しかし、 B_2O_3 の含有量が多過ぎると、歪点や耐候性が低下し易くなる。よって、 B_2O_3 の含有量は、好ましくは0～20%、0～10%、0～5%、特に0～1%である。
- [0040] TiO_2 は、耐候性を高める成分であるが、ガラスを着色させる成分である。よって、 TiO_2 の含有量は、好ましくは0～0.5%、特に0～0.1%未満である。
- [0041] ZrO_2 は、耐候性を高める成分であるが、耐失透性を低下させる成分である。よって、 ZrO_2 の含有量は、好ましくは0～0.5%、特に0～0.1%未満である。
- [0042] 清澄剤として、 SnO_2 、 Cl 、 SO_3 、 CeO_2 の群（好ましくは SnO_2 、 SO_3 の群）から選択された一種又は二種以上を0.05～0.5%添加してもよい。
- [0043] Fe_2O_3 は、ガラス原料に不純物として不可避免的に混入する成分であり、着色成分である。よって、 Fe_2O_3 の含有量は、好ましくは0.5%以下、特に0.01～0.07%である。
- [0044] V_2O_5 、 Cr_2O_3 、 CoO_3 及び NiO は、着色成分である。よって、 V_2O_5 、 Cr_2O_3 、 CoO_3 及び NiO のそれぞれの含有量は、好ましくは0.1%以下、特に0.01%未満である。
- [0045] 環境的配慮から、ガラス組成として、実質的に As_2O_3 、 Sb_2O_3 、 PbO 、 Bi_2O_3 及び F を含有しないことが好ましい。ここで、「実質的に～を

含有しない」とは、ガラス成分として積極的に明示の成分を添加しないものの、不純物として混入する場合を許容する趣旨であり、具体的には、明示の成分の含有量が0.05%未満であることを指す。

[0046] 本発明のアルミノケイ酸塩ガラスは、以下の特性を有することが好ましい。

[0047] ビッカース硬度は、好ましくは5.4 GPa以上、5.7 GPa以上、6.0 GPa以上、6.3 GPa以上、6.6 GPa以上、特に6.9 GPa以上である。ビッカース硬度が低過ぎると、表面傷が付き易くなる。

[0048] 破壊靱性 K_{Ic} は、好ましくは0.70 MPa $\cdot$ m^{0.5}以上、0.75 MPa $\cdot$ m^{0.5}以上、0.80 MPa $\cdot$ m^{0.5}以上、0.85 MPa $\cdot$ m^{0.5}以上、特に0.90 MPa $\cdot$ m^{0.5}以上である。破壊靱性 K_{Ic} が低過ぎると、クラックが進展し易くなり、ガラスが破損し易くなる。

[0049] ブリトルネスは、好ましくは8.1 μ m^{-0.5}未満、7.8 μ m^{-0.5}未満、7.6 μ m^{-0.5}未満、7.3 μ m^{-0.5}未満、7.0 μ m^{-0.5}未満、特に6.7 μ m^{-0.5}以下である。ブリトルネスが高過ぎると、ガラスが脆くなって、表面傷が付き易くなる。

[0050] ヤング率は、好ましくは70 GPa以上、75 GPa以上、80 GPa以上、85 GPa以上、90 GPa以上、特に95 GPa以上である。ヤング率が低過ぎると、ガラスの平均結合強度が低くなって、クラックが進展し易くなる。

[0051] クラック抵抗は、好ましくは500 gf以上であり、好ましくは700 gf以上、1000 gf以上、1400 gf以上、1700 gf以上、特に2000～5000 gfである。クラック抵抗が低過ぎると、衝撃や熱応力により引っ張り応力が加わると、衝撃等により、潜在的に存在するクラックが進展し、ガラスが破損し易くなる。

[0052] 結晶化度は、好ましくは30%以下、より好ましくは10%以下、特に好ましくは1%未満、つまり非晶質ガラスである。結晶化度が高過ぎると、ガラスを曲げ加工し難くなる。

[0053] 本発明のアルミノケイ酸塩ガラスは、表面にイオン交換による圧縮応力層を有していないことが好ましい。これにより、イオン交換処理が不要になり、ガラスの製造コストを低廉化することができる。

[0054] 以下のようにして、本発明のアルミノケイ酸塩ガラスを作製することができる。

[0055] まず所定のガラス組成になるように調合したガラス原料を連続溶融炉に投入して、1500～1700℃で加熱溶融し、清澄、攪拌した後、成形装置に供給して板状に成形し、徐冷することにより、アルミノケイ酸塩ガラスを作製することができる。

[0056] アルミノケイ酸塩ガラスは、種々の形状に成形されるが、カバーガラス等に適用する場合、平板形状に成形すること、つまりガラス板に成形することが好ましい。平板形状に成形する方法として、オーバーフローダウンドロー法を採用することが好ましい。オーバーフローダウンドロー法は、表面が未研磨の状態で、表面平滑性に優れたガラス板を大量に作製し得ると共に、大型のガラス板も容易に作製し得る方法である。なお、表面が未研磨であると、ガラス板の製造コストを低廉化することができる。

[0057] オーバーフローダウンドロー法以外にも、フロート法又はロールアウト法でガラス板を成形することも好ましい。特に、フロート法は、大型のガラス板を安価に作製し得る方法である。

[0058] ガラス板は、必要に応じて、面取り加工されていることが好ましい。その場合、＃800のメタルボンド砥石等により、C面取り加工を行うことが好ましい。このようにすれば、端面強度を高めることができる。必要に応じて、ガラス板の端面をエッチングして、端面に存在するクラックソースを低減することも好ましい。

実施例

[0059] 以下、実施例に基づいて、本発明を詳細に説明する。なお、以下の実施例は単なる例示である。本発明は以下の実施例に何ら限定されない。

[0060] 表1は、本発明の実施例（試料No. 1～8）と比較例（試料No. 9、

10)を示している。

[0061] [表1]

(mol%)	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10
SiO ₂	60	60	71.25	67.5	52.5	67.5	50	50	60	70
Al ₂ O ₃	20	20	23.75	22.5	17.5	22.5	30	30	20	10
Na ₂ O	0	10	0	0	0	10	0	20	20	20
MgO	20	10	5	10	30	0	20	0	0	0
4配位Al(%)	95	95	50	79	93	97	80	95	100	100
5配位Al(%)	5	5	38	17	3	3	15	5	0	0
6配位Al(%)	0	0	12	4	4	0	5	0	0	0
(5Al+6Al) /(4Al+5Al+6Al)	0.05	0.05	0.50	0.21	0.07	0.03	0.20	0.05	0.00	0.00
Hv (GPa)	6.9	6.0	未測定	6.7	7.0	5.8	未測定	未測定	5.6	未測定
K _{1c} (MPa・m ^{0.5})	1.0	0.8	未測定	1.0	1.0	0.9	未測定	未測定	0.7	未測定
B (μm ^{-0.5})	6.9	7.5	未測定	6.7	7.0	6.9	未測定	未測定	8.3	未測定
ヤング率 (GPa)	101	84	未測定	96	105	80	未測定	78.5	68	67.2
剛性率 (GPa)	41	35	未測定	40	42	33	未測定	32.4	29	28.1
ポアソン比	0.23	0.21	未測定	0.21	0.25	0.20	未測定	0.21	0.19	0.19
クラック抵抗(gf)	2200	750	3325	4250	800	900	2150	900	300	250

[0062] 次のようにしてガラス板を作製した。表1に記載のアルミノケイ酸塩ガラスが得られるように、ガラス原料を調合した。次に、調合済みのガラスバッチを連続溶融炉に投入し、1600℃で20時間溶融した後、清澄、攪拌して、均質な溶融ガラスを得た上で、平板形状に成形した。得られたガラス板について、Alの配位数、ビッカース硬度Hv、破壊靱性K_{1c}、ブリトルネスB、ヤング率、剛性率、ポアソン比及びクラック抵抗を評価した。

[0063] Alの配位数は、核磁気共鳴法(NMR)で測定したものである。²⁷Al NMRスペクトルは、BRUKER製の核磁気共鳴分光計を使用した。測定に際し、使用磁場を11.7T、共振周波数を500MHzとし、0.5μsのパルス励起を用いて測定し、遅れ速度を1s~2sとした。なお、「(5Al+6Al)/(4Al+5Al+6Al)」は、(5配位のAl+6配位のAl)/(4配位のAl+5配位のAl+6配位のAl)を表している。

[0064] ビッカース硬度Hvは、ビッカース硬度計にて100gfの荷重でビッカ

ース圧子を押し込むことで測定した値である。

[0065] 破壊靱性 K_{IC} は、日本工業規格 J I S R 1 6 0 7 「ファインセラミックスの室温破壊じん（靱）性試験方法」で定められる、予き裂導入破壊試験方法（SEPB法：Single-Edge-Pre-cracked-Beam-Method）で測定した値である。

[0066] ブリトルネス B は、ローン等によって脆さの指標として提案されたものであり（B. R. Lawn and D. B. Marshall, J. Am. Ceram. Soc., 62[7-8] 347-350 (1979)）、ビッカース硬度を破壊靱性 K_{IC} で除して求められる値である。

[0067] ヤング率と剛性率は、共振法により測定した値であり、ポアソン比は、ヤング率と剛性率から算出した値である。

[0068] クラック抵抗は、クラック発生率が50%となる荷重である。クラック発生率は、次のようにして測定した値である。まず湿度30%、温度25℃に保持された恒温恒湿槽内において、所定荷重に設定したビッカース圧子をガラス表面（光学研磨面）に15秒間打ち込み、その15秒後に圧痕の4隅から発生するクラックの数をカウント（1つの圧痕につき最大4とする）する。このようにして圧子を20回打ち込み、総クラック発生数を求めた後、（総クラック発生数／80）×100の式により求める。

[0069] 図1は、試料No. 1、2、9のガラスネットワーク中のAlの配位数の割合を示す核磁気共鳴法（NMR）の測定データである。

[0070] 表1、図1から分かるように、試料No. 1～8は、ガラスネットワーク中に5配位のAl及び／又は6配位のAlが存在しているため、破壊靱性 K_{IC} 、ビッカース硬度 H_v 、ヤング率、クラック抵抗が高く、ブリトルネス B が低かった。一方、試料No. 9、10は、ガラスネットワーク中に5配位のAl及び6配位のAlが存在していないため、破壊靱性 K_{IC} 、ビッカース硬度 H_v 、ヤング率、クラック抵抗が低く、ブリトルネス B が高かった。

産業上の利用可能性

[0071] 本発明のアルミノケイ酸塩ガラスは、スマートフォンのカバーガラスに好

適であるが、それ以外にも、CSP、CCD、CIS等のイメージセンサー用基板やカバーガラス、窓ガラス、自動車のフロントガラス、ドアガラス、医薬品用管ガラス、耐熱食器等に適用可能である。

請求の範囲

- [請求項1] Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO の群から選ばれる成分の内、少なくとも1成分を含み、ガラスネットワーク中に5配位のAl及び／又は6配位のAlを含むことを特徴とするアルミノケイ酸塩ガラス。
- [請求項2] $(5\text{配位のAl} + 6\text{配位のAl}) / (4\text{配位のAl} + 5\text{配位のAl} + 6\text{配位のAl})$ が0.01以上であることを特徴とする請求項1に記載のアルミノケイ酸塩ガラス。
- [請求項3] $(5\text{配位のAl} + 6\text{配位のAl}) / (4\text{配位のAl} + 5\text{配位のAl} + 6\text{配位のAl})$ が0.03以上であることを特徴とする請求項1に記載のアルミノケイ酸塩ガラス。
- [請求項4] ガラス組成として、モル％で、 SiO_2 40～80％、 Al_2O_3 5～40％、 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ 1～40％、 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 0～40％、 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ 0～40％を含有することを特徴とする請求項1～3の何れかに記載のアルミノケイ酸塩ガラス。
- [請求項5] ガラス組成中の Al_2O_3 の含有量がMgOの含有量以上であり、且つMgOの含有量が10モル％以上であることを特徴とする請求項4に記載のアルミノケイ酸塩ガラス。
- [請求項6] ブリトルネスが $8.1 \mu\text{m}^{-0.5}$ 以下であることを特徴とする請求項1～5の何れかに記載のアルミノケイ酸塩ガラス。
- [請求項7] ピッカース硬度が5.0 GPa以上であることを特徴とする請求項1～6の何れかに記載のアルミノケイ酸塩ガラス。
- [請求項8] 破壊靱性 K_{1c} が $0.60 \text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 以上であることを特徴とする請求項1～7の何れかに記載のアルミノケイ酸塩ガラス。
- [請求項9] ヤング率が60 GPa以上であることを特徴とする請求項1～8の何れかに記載のアルミノケイ酸塩ガラス。
- [請求項10] クラック抵抗が500 gf以上であることを特徴とする請求項1～

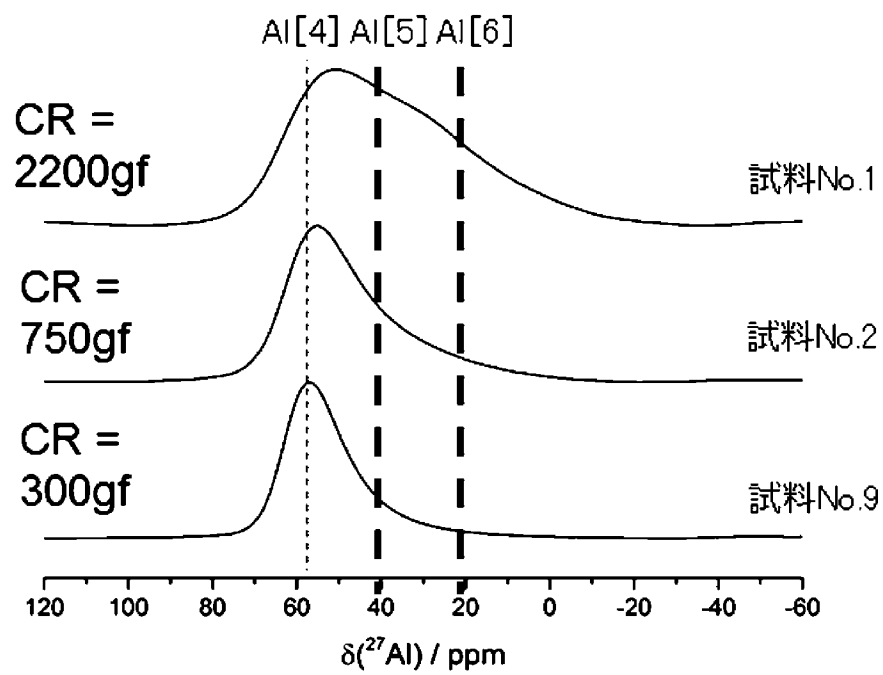
9の何れかに記載のアルミノケイ酸塩ガラス。

[請求項11] 板状であることを特徴とする請求項1～10の何れかに記載のアルミノケイ酸塩ガラス。

[請求項12] 表面にイオン交換による圧縮応力層を有しないことを特徴とする請求項1～11の何れかに記載のアルミノケイ酸塩ガラス。

[請求項13] カバーガラスに用いることを特徴とする請求項1～12の何れかに記載のアルミノケイ酸塩ガラス。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/006000

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C03C3/085 (2006.01) i, C03C3/087 (2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C03C1/00-14/00

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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

INTERGLAD

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	INABA, Seiji, et al., "Young's Modulus and Compositional	1-4, 6-12
Y	Parameters of Oxide Glasses", Journal of the American	13
A	Ceramic Society, December 1999, vol. 82, pp. 3501-3507	5
Y	JP 2010-90026 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) 22 April	13
A	2010, paragraph [0022] & WO 2004/075289 A1 & KR 10-2005- 0103276 A & CN 1748303 A & TW 201118052 A	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 May 2018 (11.05.2018)

Date of mailing of the international search report

22 May 2018 (22.05.2018)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office

3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,

Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/006000

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 61-232245 A (CORNING GLASS WORKS) 16 October 1986, page 5, upper left column, line 13 to upper right column, line 4, table 1 & US 4664473 A, column 4, lines 55-69, table 1 & EP 196389 A1 & KR 10-1990-0000411 B1	1-10, 12 11, 13
X A	AMISTA, P., et al., "Crystallization behaviour in the system MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ ," Journal of Non-Crystalline Solids, 1995, vol. 192 & 193, pp. 529-533	1-12 13
X A	US 4180618 A (CORNING GLASS WORKS) 25 December 1979, column 5, line 19 to column 6, line 3, table 1 (Family: none)	1-12 13
X A	坂村博康, 安井至, 2 価イオンを含むアルカリアルミノケイ酸塩ガラスの内部摩擦, 窯業協会誌, 1985, vol. 93, pp. 781-785, (SAKAMURA, Hiroyasu, YASUI, Itaru, "Internal Friction in Alkali Aluminosilicate Glasses Containing Divalent Ions", Journal of the Ceramic Association, Japan)	1-12 13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C03C3/085(2006.01)i, C03C3/087(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

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

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 Y A	INABA Seiji, et al., Young's Modulus and Compositional Parameters of Oxide Glasses, Journal of the American Ceramic Society, 1999.12, Vol.82, P.3501-3507	1-4, 6-12 13 5
Y A	JP 2010-90026 A（日本電気硝子株式会社）2010.04.22, [0022] & WO 2004/075289 A1 & KR 10-2005-0103276 A & CN 1748303 A & TW 201118052 A	13 1-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「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

の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

11.05.2018

国際調査報告の発送日

22.05.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

飯濱 翔太郎

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

4 T

5571

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 A	JP 61-232245 A (コーニング グラス ワークス) 1986.10.16, 第5頁左上欄第13行-右上欄第4行, 第1表 & US 4664473 A, column4 line55-69, Table1 & EP 196389 A1 & KR 10-1990-0000411 B1	1-10, 12 11, 13
X A	AMISTA P., et al., Crystallization behaviour in the system MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ , Journal of Non-Crystalline Solids, 1995, Vol.192&193, P.529-533	1-12 13
X A	US 4180618 A (Corning Glass Works) 1979.12.25, column5 line19 - column6 line3, Table1 (ファミリーなし)	1-12 13
X A	坂村博康, 安井至, 2価イオンを含むアルカリアルミノケイ酸塩ガ ラスの内部摩擦, 窯業協会誌, 1985, Vol.93, P.781-785	1-12 13