

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-509579

(P2017-509579A)

(43) 公表日 平成29年4月6日 (2017. 4. 6)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C03C 3/085 (2006.01)	C O 3 C 3/085	4 G O 6 2
C03C 3/087 (2006.01)	C O 3 C 3/087	
C03C 3/091 (2006.01)	C O 3 C 3/091	
C03B 17/06 (2006.01)	C O 3 B 17/06	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 54 頁)

(21) 出願番号	特願2016-558623 (P2016-558623)	(71) 出願人	397068274 コーニング インコーポレイテッド アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148 31 コーニング リヴァーフロント プ ラザ 1
(86) (22) 出願日	平成27年3月25日 (2015. 3. 25)	(74) 代理人	100073184 弁理士 柳田 征史
(85) 翻訳文提出日	平成28年11月22日 (2016. 11. 22)	(74) 代理人	100090468 弁理士 佐久間 剛
(86) 国際出願番号	PCT/US2015/022413	(72) 発明者	クリアリー, トーマス マイケル アメリカ合衆国 ニューヨーク州 149 03 エルマイラ サバーバン ドライヴ 69
(87) 国際公開番号	W02015/148618		
(87) 国際公開日	平成27年10月1日 (2015. 10. 1)		
(31) 優先権主張番号	61/970, 972		
(32) 優先日	平成26年3月27日 (2014. 3. 27)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガラス物品

(57) 【要約】

ガラス物品は、ガラスコア層と、上記ガラスコア層に隣接するガラスクラッド層とを含む。上記コア層の熱膨張係数 (CTE) は、上記クラッド層のCTEより大きい。上記コア層はある引張応力を有し、上記クラッド層はある圧縮応力を有する。ガラス物品の残留強度は、1 mLの粒度90のSiC粒子を用いて、上記ガラス物品の外側表面を、ある研磨圧において5秒間研磨した後に決定される強度であり、研磨圧5 psi (約34 kPa) における残留強度に対する、研磨圧25 psi (約170 kPa) における残留強度の比率は、少なくとも約0.3である。

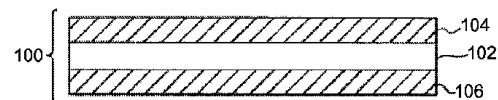


FIG. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ガラスコア層；及び

前記コア層に隣接するガラスクラッド層

を備える、ガラス物品であって、

前記コア層の熱膨張係数（CTE）は、前記クラッド層のCTEより大きく、前記コア層はある引張応力を備え、前記クラッド層はある圧縮応力を備え、

前記ガラス物品の残留強度は、1 mLの粒度90のSiC粒子を用いて、前記ガラス物品の外側表面を、ある研磨圧において5秒間研磨した後に決定される強度であり、

研磨圧5 psi（約34 kPa）における前記残留強度に対する、研磨圧25 psi（約170 kPa）における前記残留強度の比率は、少なくとも約0.3である、ガラス物品。

10

【請求項 2】

前記ガラス物品のヌープ引掻き閾値は、少なくとも約5 Nであること；又は

前記ガラス物品の押込み閾値は、少なくとも約20 Nであること

のうちの少なくとも1つを満たす、請求項1に記載のガラス物品。

【請求項 3】

ガラスコア層であって、約50モル％～約80モル％のSiO₂、約5モル％～約20モル％のAl₂O₃及び約1モル％～約8モル％のMgOを含む、ガラスコア層；並びに

前記コア層に隣接するガラスクラッド層であって、約60モル％～約70モル％のSiO₂、約6モル％～約18モル％のAl₂O₃、約4モル％～約21モル％のB₂O₃、約0.2モル％～約5モル％のMgO及び約3モル％～約12モル％のCaOを含む、ガラスクラッド層

20

を備える、ガラス物品であって、

前記ガラス物品のヌープ引掻き閾値は少なくとも約5 Nであり、前記ガラス物品の押込み閾値は少なくとも約20 Nである、ガラス物品。

【請求項 4】

前記コア層は、約3モル％～約11モル％のB₂O₃を含むこと；

前記コア層は、約0.01モル％～約8モル％のCaOを含むこと；

前記コア層は、約3モル％～約7モル％のSrOを含むこと；又は

前記コア層は、約0.01モル％～約0.1モル％のBaOを含むこと

30

のうちの少なくとも1つを満たす、請求項3に記載のガラス物品。

【請求項 5】

前記クラッド層は、約0.2モル％～約3モル％のSrOを含むこと；又は

前記クラッド層は、約0.01モル％～約2モル％のBaOを含むこと

のうちの少なくとも1つを満たす、請求項3または4に記載のガラス物品。

【請求項 6】

前記ガラス物品は、積層ガラスシートを備え、

前記クラッド層は、第1のクラッド層及び第2のクラッド層を備え、

前記コア層は、前記第1のクラッド層と前記第2のクラッド層との間に配置される、請求項1～5のいずれか1項に記載のガラス物品。

40

【請求項 7】

前記ガラス物品のヌープ引掻き閾値は、少なくとも約10 Nであり、

前記ガラス物品の押込み閾値は、少なくとも約30 Nであり、

前記ガラス物品の圧縮応力は、最大約500 MPaである、請求項1～6のいずれか1項に記載のガラス物品。

【請求項 8】

前記クラッド層は、アルカリ金属を実質的に含まない、請求項1～7のいずれか1項に記載のガラス物品。

【請求項 9】

50

前記ガラス物品は、前記ガラス物品の厚さに沿った、少なくとも1つの弾性特性の勾配を備え、

前記少なくとも1つの弾性特性は、ヤング率、剪断弾性率又はポアソン比のうちの少なくとも1つを含む、請求項1～8のいずれか1項に記載のガラス物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示はガラス物品に関し、より詳細には、複数のガラス層を備える積層ガラス物品、及び上記積層ガラス物品を形成するための方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ガラス物品は、例えば自動車用窓ガラス、建築用パネル、電気製品並びに（例えばスマートフォン、タブレット、ラップトップコンピュータ及びモニタといったタッチスクリーンデバイスのための）カバーガラスを含む、広範な製品において使用できる。使用中、ガラス物品の表面に比較的大きな傷が導入される場合がある。例えば200 μ m以上の深さの傷が、自動車のフロントガラスの表面に導入されたことが観察されている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

従って、高い引掻き耐性を有すること、及びガラス物品の表面に比較的大きな傷が導入された後でさえもガラス物品の強度を保持することが、ガラス物品に関して望ましい。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本出願において開示されるのは、ガラスコア層と、上記ガラスコア層に隣接するガラスクラッド層とを備える、ガラス物品である。上記コア層の熱膨張係数（CTE）は、上記クラッド層のCTEより大きい。上記コア層はある引張応力を備え、上記クラッド層はある圧縮応力を備える。ガラス物品の残留強度は、1mLの粒度90のSiC粒子を用いて、上記ガラス物品の外側表面を、ある研磨圧において5秒間研磨した後に決定される強度であり、研磨圧5psi（約34kPa）における残留強度に対する、研磨圧25psi（約170kPa）における残留強度の比率は、少なくとも約0.3である。

【0005】

また本出願において開示されるのは、ガラスコア層と、上記ガラスコア層に隣接するガラスクラッド層とを備えるガラス物品を形成するステップを含む方法である。上記コア層と上記クラッド層との間の熱膨張係数（CTE）の不一致、及び上記ガラス物品の厚さに対する上記コア層の厚さの比率は、上記ガラス物品のヌープ引掻き閾値が少なくとも約5Nとなり、上記ガラス物品の押込み閾値が少なくとも約20Nとなり、上記クラッド層の圧縮応力が最大約500MPaとなるように選択される。

【0006】

また本出願において開示されるのは、ガラスコア層と、上記ガラスコア層に隣接するガラスクラッド層とを備える、ガラス物品である。上記コア層は、約50モル%～約80モル%のSiO₂、約5モル%～約20モル%のAl₂O₃及び約1モル%～約8モル%のMgOを含む。上記クラッド層は、約60モル%～約70モル%のSiO₂、約6モル%～約18モル%のAl₂O₃、約4モル%～約21モル%のB₂O₃、約0.2モル%～約5モル%のMgO及び約3モル%～約12モル%のCaOを含む。上記ガラス物品のヌープ引掻き閾値は少なくとも約5Nであり、上記ガラス物品の押込み閾値は少なくとも約20Nである。

【0007】

更なる特徴及び利点は、以下の「発明を実施するための形態」に記載され、またその一部は、「発明を実施するための形態」から当業者には容易に明らかとなり、又は以下の「発明を実施するための形態」、請求項及び添付の図面を含む本出願に記載の実施形態を実

10

20

30

40

50

施することによって認識されるだろう。

【0008】

以上の「発明の概要」及び以下の「発明を実施するための形態」はいずれも単なる例であり、請求項の性質及び特徴を理解するための概観又は枠組みを提供することを意図したものであることを理解されたい。添付の図面は更なる理解を提供するために含まれているものであり、本明細書に組み込まれて本明細書の一部を構成する。図面は1つ又は複数の実施形態を図示しており、本説明と併せて様々な実施形態の原理及び動作を説明する役割を果たす。

【図面の簡単な説明】

【0009】

10

【図1】ガラス物品の例示的な一実施形態の断面図

【図2】ガラス物品を形成するために使用できる越流分配器の例示的な一実施形態の断面図

【図3】実施例1に従って形成された積層ガラスシート、及び比較例1に従って形成された非強化ガラスシートに関する、残留強度：研磨圧を示すグラフ

【図4】実施例2に従って形成された積層ガラスシート、及び比較例2に従って形成されたイオン交換ガラスシートに関する、残留強度：研磨圧を示すグラフ

【図5】実施例2に従って形成された積層ガラスシート、及び比較例3に従って形成されたイオン交換ガラスシートに関する、残留強度：研磨圧を示すグラフ

【図6】実施例3に従って形成された積層ガラスシート、比較例1に従って形成された非強化ガラスシート、及び比較例3に従って形成されたイオン交換ガラスシートに関する、残留強度：研磨圧を示すグラフ

20

【図7】実施例3に従って形成された積層ガラスシート、及び比較例4に従って形成された熱強化ガラスシートに関する、（破断までの荷重として与えられる）残留強度：勾配付きヌープ引掻き荷重を示すグラフ

【図8】実施例3に従って形成された積層ガラスシート、比較例4に従って形成された熱強化ガラスシート、及び比較例5に従って形成された完全強化（fully-tempered）ガラスシートに関する、（破断までの荷重として与えられる）残留強度：勾配付きヌープ引掻き荷重を示すグラフ

【図9】実施例2及び3に従って形成された積層ガラスシート、比較例1に従って形成された非強化ガラスシート、並びに比較例2、3、6及び7に従って形成されたイオン交換ガラスシートの押込み閾値を示すグラフ

30

【図10】実施例4及び5に従って形成された積層ガラスシート、比較例1に従って形成された非強化ガラスシート、並びに比較例2、3、6及び7に従って形成されたイオン交換ガラスシートの押込み閾値を示すグラフ

【図11】実施例2及び3に従って形成された積層ガラスシート、比較例1に従って形成された非強化ガラスシート、並びに比較例2、3、6及び7に従って形成されたイオン交換ガラスシートのヌープ引掻き閾値を示すグラフ

【図12】実施例2及び3に従って形成された積層ガラスシート、比較例1に従って形成された非強化ガラスシート、並びに比較例2、3及び7に従って形成されたイオン交換ガラスシートのビッカース引掻き閾値を示すグラフ

40

【図13】実施例3に従って形成された積層ガラスシート、並びに比較例8及び9に従って形成されたイオン交換ガラスシートの落下閾値を示すグラフ

【発明を実施するための形態】

【0010】

これより、添付の図面に図示された例示的实施形態を詳細に参照する。可能な場合は常に、同一の又は類似の部分の指すために、図面全体を通して同一の参照番号を使用する。図面中の構成部品は必ずしも縮尺が正確ではなく、その代わりに、例示的实施形態の原理を説明するにあたって強調が施されている。

【0011】

50

本明細書中で使用される場合、用語「平均熱膨張係数」は、 $0^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ での所定の材料又は層の平均熱膨張係数を指す。本明細書中で使用される場合、用語「熱膨張係数」は、そうでないことが示されていない限り、この平均熱膨張係数を指す。

【0012】

本明細書に記載のガラス物品の強度は、ASTM C1499-08「周囲温度における先端セラミックの単調等二軸曲げ強さの標準試験方法」に記載されている試験方法に従ったリング-オン-リング荷重を用いて決定される。一般にリング-オン-リング荷重試験方法は、単調一軸荷重下で、同心リング構成によって、周囲温度において、先端脆性材料の等二軸曲げ強さを決定するために使用され、ガラス物品の表面強度を評価するための方法として幅広く受容されている。本明細書に記載のリング-オン-リング荷重の結果は、2インチ（5.08 cm）四方のガラスシート上の直径1インチ（2.54 cm）の支持リング及び直径0.5インチ（1.27 cm）の荷重リングを用いて決定される。リングの接触半径は1.6 mmであり、ヘッド速度は1.2 mm/分である。

10

【0013】

本明細書中で使用される場合、用語「残留強度（retained strength）」は、ガラス物品の外側表面に対して傷が制御下で導入された後に決定されたガラス物品の強度を指す。いくつかの実施形態では、上記傷は、1 mLの粒度90のSiC粒子を用いて、上記ガラス物品の外側表面を、ある研磨圧において5秒間研磨することによって導入される。本明細書では、このような残留強度値は一般に5 psi（約34 kPa）、15 psi（約100 kPa）及び25 psi（約170 kPa）の研磨圧において報告される。他の実施形態では、傷は、勾配付き引掻き荷重を上昇させながら、ヌープダイヤモンドを用いてガラス物品の外側表面を引っ掻くことによって導入される。本明細書では、このような残留強度値は一般に、0～3 N、0～7 N及び0～10 Nの勾配付き引掻き荷重において報告される。

20

【0014】

本明細書中で使用される場合、用語「ヌープ引掻き閾値（Knoop scratch threshold）」は、荷重を上昇させながら、ヌープダイヤモンドを用いてガラス物品の表面を引っ掻くのに応答して、ガラス物品に横割れが最初に観察される荷重を指す。機械式試験器は、横割れの始まりを決定するために、荷重を上昇させながら、ガラス物品を引っ掻くヌープダイヤモンドを保持する。横割れは、ヌープダイヤモンドによって形成された元々の傷又は溝の幅の2倍超の、ガラス物品中の持続した割れによって示される。この試験は、室温及び相対湿度50%で実施される。

30

【0015】

本明細書中で使用される場合、用語「押し込み閾値（indentation threshold）」は、荷重を上昇させながらビッカース圧子を用いたガラス物品の表面の押し込みに応答してガラス物品に割れが最初に観察される荷重を指す。押し込み荷重は、ビッカース圧子を用いて0.2 mm/分の速度でガラス物品の表面に適用され、その後取り外される。最大押し込み荷重は10秒間保持される。押し込み閾値は、10個の窪みの50%が、圧跡の角から発するいずれの数の径方向／中央割れを呈する押し込み荷重として決定される。最大押し込み荷重は、所定のガラス物品に関して押し込み閾値が満たされるまで上昇する。全ての押し込みの測定は、室温及び相対湿度50%で実施される。

40

【0016】

本明細書中で使用される場合、用語「ビッカース引掻き閾値（Vickers scratch threshold）」は、荷重を上昇させながら、ビッカース圧子を用いてガラス物品の表面を引っ掻くのに応答して、ガラス物品に横割れが最初に観察される荷重を指す。この試験手順は、ヌープダイヤモンドをビッカース圧子に置き換える以外は、ヌープ引掻き閾値を決定するために使用される手順と同様である。横割れは、ビッカース圧子によって形成された元々の引っ掻き傷又は溝の幅の2倍超の、ガラス物品中の持続した割れによって示される。

【0017】

50

本明細書中で使用される場合、用語「落下閾値 (drop threshold)」は、高さを上昇させながら、カバーガラスを備える電子デバイスを落下表面に落下させるのに応答して、上記カバーガラスの破断が最初に観察される高さを指す。本明細書に記載の落下閾値の値は、一般に、電子デバイスとしての、カバーガラスが導入された市販のスマートフォンからのケース、及び LeChase A アスファルト落下表面を使用して決定した。

【0018】

様々な実施形態では、ガラス物品は、少なくとも第1の層及び第2の層を備える。例えば上記第1の層はコア層を構成し、上記第2の層は上記コア層に隣接する1つ又は複数のクラッド層を構成する。上記第1の層及び／又は上記第2の層は、ガラス、ガラスセラミックス又はこれらの組み合わせを備えるガラス層である。いくつかの実施形態では、上記第1の層及び／又は上記第2の層は透明ガラス層である。

10

【0019】

図1は、ガラス物品100の例示的な一実施形態の断面図である。いくつかの実施形態では、ガラス物品100は、複数のガラス層を備える積層シートを備える。この積層シートは、図1に示すように略平面とすることができ、又は非平面とすることができる。ガラス物品100は、第1のクラッド層104と第2のクラッド層106との間に配置されるコア層102を備える。いくつかの実施形態では、第1のクラッド層104及び第2のクラッド層106は、図1に示すように外部層である。他の実施形態では、第1のクラッド層及び／又は第2のクラッド層は、コア層と外部層との間に配置される中間層である。

20

【0020】

コア層102は、第1の主表面と、上記第1の主表面に対向する第2の主表面とを備える。いくつかの実施形態では、第1のクラッド層104は、コア層102の第1の主表面に融着される。更に、又はあるいは、第2のクラッド層106は、コア層102の第2の主表面に融着される。このような実施形態では、第1のクラッド層104とコア層102との間、及び／又は第2のクラッド層106とコア層102との間の境界は、例えば接着剤、コーティング層、又は各クラッド層をコア層に接着するために追加若しくは構成される非ガラス材料といった、いずれの結合材料を備えない。従って、第1のクラッド層104及び／又は第2のクラッド層106は、コア層102に直接融着され、又はコア層102に直接隣接する。いくつかの実施形態では、ガラス物品は、コア層と第1のクラッド層との間、及び／又はコア層と第2のクラッド層との間に配置される、1つ又は複数の中間層を備える。例えば上記中間層は、コア層とクラッド層との境界に形成された、中間ガラス層及び／又は拡散層を備える。いくつかの実施形態では、ガラス物品100はガラス-ガラス積層体を備え、このガラス-ガラス積層体において、直接隣接するガラス層の間の境界はガラス-ガラス境界である。

30

【0021】

いくつかの実施形態では、コア層102は第1のガラス組成物を含み、第1のクラッド層104及び／又は第2のクラッド層106は、第1のガラス組成物とは異なる第2のガラス組成物を含む。例えば図1に示す実施形態では、コア層102は第1のガラス組成物を含み、第1のクラッド層104及び第2のクラッド層106はそれぞれ第2のガラス組成物を含む。他の実施形態では、第1のクラッド層は第2のガラス組成物を含み、第2のクラッド層は、第1のガラス組成物及び／又は第2のガラス組成物とは異なる第3のガラス組成物を含む。

40

【0022】

ガラス物品は、例えばフュージョンドロー、ダウンドロー、スロットドロー、アップドロー又はフロートプロセスといった好適なプロセスを用いて形成できる。いくつかの実施形態では、ガラス物品はフュージョンドロープロセスを用いて形成される。図2は、例えばガラス物品100等のガラス物品を形成するために使用できる越流分配器200の例示的な一実施形態の断面図である。越流分配器200は、米国特許第4214886号明細書に記載されているように構成でき、上記特許文献はその全体が参照により本出願に援用

50

される。例えば越流分配器 200 は、下側越流分配器 220 と、上記下側越流分配器の上方に位置決めされた上側越流分配器 240 とを備える。下側越流分配器 220 はトラフ 222 を備える。第 1 のガラス組成物 224 は溶融して、粘性状態でトラフ 222 へと供給される。第 1 のガラス組成物 224 は、以下に更に説明するように、ガラス物品 100 のコア層 102 を形成する。上側越流分配器 240 はトラフ 242 を備える。第 2 のガラス組成物 244 は溶融して、粘性状態でトラフ 242 へと供給される。第 2 のガラス組成物 244 は、以下に更に説明するように、ガラス物品 100 の第 1 のクラッド層 104 及び第 2 のクラッド層 106 を形成する。

【0023】

第 1 のガラス組成物 224 はトラフ 222 を越流して、下側越流分配器 220 の対向する外側形成表面 226 及び 228 へと流れ落ちる。外側形成表面 226 及び 228 は、ドロライン 230 において集束する。下側越流分配器 220 の各外側形成表面 226 及び 228 を流れ落ちる第 1 のガラス組成物の別個の流れは、ドロライン 230 において集束し、ここで上記別個の流れは融着して、ガラス物品 100 のコア層 102 を形成する。

【0024】

第 2 のガラス組成物 244 はトラフ 242 を越流して、上側越流分配器 240 の対向する外側形成表面 246 及び 248 へと流れ落ちる。第 2 のガラス組成物 244 は、上記第 2 のガラス組成物が下側越流分配器 220 の周りを流れて、下側越流分配器の外側形成表面 226 及び 228 を超えて流れる第 1 のガラス組成物に接触するように、上側越流分配器 240 によって外向きに偏向される。第 2 のガラス組成物 244 の別個の流れは、下側越流分配器 220 の外側形成表面 226 及び 228 それぞれを流れ落ちる第 1 のガラス組成物 224 の別個の流れそれぞれと融着する。ドロライン 230 において第 1 のガラス組成物 224 の流れが集束すると、第 2 のガラス組成物 244 は、ガラス物品 100 の第 1 のクラッド層 104 及び第 2 のクラッド層 106 を形成する。

【0025】

いくつかの実施形態では、粘性状態のコア層 102 の第 1 のガラス組成物 224 は、粘性状態の第 1 のクラッド層 104 及び第 2 のクラッド層 106 の第 2 のガラス組成物 244 と接触して、積層シートを形成する。このような実施形態のうちのいくつかにおいて、積層シートは、図 2 に示すように下側越流分配器 220 のドロライン 230 から離れるように移動するガラスリボンの一部である。上記ガラスリボンは、例えば重力及び／又は牽引ローラを含む好適な手段によって、下側越流分配器 220 から引き出すことができる。上記ガラスリボンは、下側越流分配器 220 から離れるように移動する際に冷却される。上記ガラスリボンは切断され、これによってガラスリボンから積層シートが分離される。従って積層シートはガラスリボンから切り出される。ガラスリボンは、例えばスコリング、屈曲、熱衝撃付与及び／又はレーザ切断といった好適な技術を用いて切断できる。いくつかの実施形態では、ガラス物品 100 は図 1 に示すような積層シートを含む。他の実施形態では、積層シートを（例えば切断又は成型によって）更に加工して、ガラス物品 100 を形成できる。

【0026】

図 1 に示すガラス物品 100 は 3 つの層を備えるが、本開示には他の実施形態も含まれる。他の実施形態では、ガラス物品は、2 つ、4 つ又はそれを超える数の層等の、所与の数の層を有することができる。例えば 2 つの層を備えるガラス物品は、これら 2 つの層が、越流分配器の各ドロラインから離れるように移動する間に接合されるように位置決めされた、2 つの越流分配器を用いて、又は 2 つのガラス組成物が越流分配器の対向する外側形成表面上を流れ、越流分配器のドロラインにおいて集束するように、分割されたトラフを有する、単一の越流分配器を用いて、形成できる。4 つ以上の層を備えるガラス物品は、追加の越流分配器を用いて、及び／又は分割されたトラフを有する越流分配器を用いて、形成できる。このように、所与の数の層を有するガラス物品は、それに対応して越流分配器を改造することによって形成できる。

【0027】

いくつかの実施形態では、ガラス物品100は、少なくとも約0.05mm、少なくとも約0.1mm、少なくとも約0.2mm、又は少なくとも約0.3mmの厚さを備える。更に、又はあるいは、ガラス物品100は、最大約2mm、最大約1.5mm、最大約1mm、最大約0.7mm、又は最大約0.5mmの厚さを備える。いくつかの実施形態では、ガラス物品100の厚さに対するコア層102の厚さの比率は、少なくとも約0.8、少なくとも約0.85、少なくとも約0.9、又は少なくとも約0.95である。いくつかの実施形態では、第2の層（例えば第1のクラッド層104及び第2のクラッド層106それぞれ）の厚さは、約0.01mm～約0.3mmである。

【0028】

いくつかの実施形態では、第1のガラス組成物及び／又は第2のガラス組成物は、本明細書に記載されているように、フュージョンドロープロセスを用いてガラス物品100を形成するために好適な液相粘度を備える。例えば第1の層（例えばコア層102）の第1のガラス組成物は、少なくとも約100kPa・s（10kPa・s）、少なくとも約200kPa・s（20kPa・s）、又は少なくとも約300kPa・s（30kPa・s）の液相粘度を備える。更に、又はあるいは、第1のガラス組成物は、最大約3000kPa・s（300kPa・s）、最大約2500kPa・s（250kPa・s）、最大約1000kPa・s（100kPa・s）、又は最大約800kPa・s（80kPa・s）の液相粘度を備える。更に、又はあるいは、第2の層（例えば第1のクラッド層104及び／又は第2のクラッド層106）の第2のガラス組成物は、少なくとも約50kPa・s（5kPa・s）、少なくとも約100kPa・s（10kPa・s）、又は少なくとも約200kPa・s（20kPa・s）の液相粘度を備える。更に、又はあるいは、第2のガラス組成物は、最大約3000kPa・s（300kPa・s）、最大約2500kPa・s（250kPa・s）、最大約1000kPa・s（100kPa・s）、又は最大約800kPa・s（80kPa・s）の液相粘度を備える。第1のガラス組成物は、第2の層を形成するために越流分配器を超えて第2のガラス組成物を搬送するのを支援できる。従って第2のガラス組成物は、フュージョンドロープロセスを用いて単層シートを形成するために好適であると一般に考えられる液相粘度よりも低い液相粘度を備えることができる。

【0029】

いくつかの実施形態では、ガラス物品100は、強化ガラス物品として構成される。例えばいくつかの実施形態では、第2の層（例えば第1のクラッド層104及び／又は第2のクラッド層106）の第2のガラス組成物は、第1の層（例えばコア層102）の第1のガラス組成物とは異なる平均熱膨張係数（CTE）を備える。例えば、第1のクラッド層104及び第2のクラッド層106は、コア層102より低い平均CTEを有するガラス組成物から形成される。CTEの不一致（即ち第1のクラッド層104及び第2のクラッド層106の平均CTEとコア層102の平均CTEとの間の違い）は、ガラス物品100の冷却時の、クラッド層における圧縮応力の形成、及びコア層における引張応力の形成につながる。様々な実施形態では、第1及び第2のクラッド層はそれぞれ独立して、コア層より高い平均CTE、低い平均CTE又は略同一の平均CTEを有することができる。

【0030】

いくつかの実施形態では、第1の層（例えばコア層102）の平均CTEと第2の層（例えば第1のクラッド層104及び／又は第2のクラッド層106）の平均CTEとは、少なくとも約 $5 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 、少なくとも約 $15 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 、又は少なくとも約 $25 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ だけ異なる。更に、又はあるいは、第1の層の平均CTEと第2の層の平均CTEとは、最大約 $55 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 、最大約 $50 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 、最大約 $40 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 、最大約 $30 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 、最大約 $20 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 、又は最大約 $10 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ しか異ならない。例えばいくつかの実施形態では、第1の層の平均CTEと第2の層の平均CTEとは、約 $5 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ～約 $30 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 又は約 $5 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ～約 $20 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ だけ異なる。いくつかの実施形態では、第2の層の第2のガラス組成物は、最大約 $40 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 、又は最

大約 $35 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ の平均 CTE を備える。更に、又はあるいは、第 2 の層の第 2 のガラス組成物は、少なくとも約 $25 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 、又は少なくとも約 $30 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ の平均 CTE を備える。更に、又はあるいは、第 1 の層の第 1 のガラス組成物は、少なくとも約 $40 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 、少なくとも約 $50 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 、又は少なくとも約 $55 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ の平均 CTE を備える。更に、又はあるいは、第 1 の層の第 1 のガラス組成物は、最大約 $90 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 、最大約 $85 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 、最大約 $80 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 、最大約 $70 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 、又は最大約 $60 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ の平均 CTE を備える。

【0031】

様々な実施形態では、ガラス組成物、及びガラス層の相対厚さは、所望の強度特性を有するガラス物品を達成できるように選択できる。例えばいくつかの実施形態では、第 1 の層（例えばコア層 102）の第 1 のガラス組成物、並びに第 2 の層（例えば第 1 のクラッド層 104 及び／又は第 2 のクラッド層 106）のガラス組成物は、所望の CTE 不一致を達成できるように選択され、第 1 の層及び第 2 の層それぞれの厚さは、上記所望の CTE 不一致と併せて、第 2 の層における所望の圧縮応力、第 1 の層における所望の引張応力、所望の残留強度、及び／又は所望の落下閾値を達成できるように選択される。

【0032】

様々な実施形態では、ガラス組成物、及びガラス層の相対厚さは、所望の表面特性を有するガラス物品を達成できるように選択できる。例えばいくつかの実施形態では、第 1 の層（例えばコア層 102）の第 1 のガラス組成物、第 2 の層（例えば第 1 のクラッド層 104 及び／又は第 2 のクラッド層 106）のガラス組成物、並びに第 1 の層及び第 2 の層それぞれの厚さは、所望のヌープ引掻き閾値及び／又は所望の押込み閾値を有するガラス物品を達成できるように選択される。

【0033】

いくつかの実施形態では、ガラス物品のヌープ引掻き閾値は、少なくとも約 5 N、少なくとも約 10 N、又は少なくとも約 15 N である。更に、又はあるいは、ガラス物品の押込み閾値は、少なくとも約 20 N、少なくとも約 30 N、又は少なくとも約 40 N である。更に、又はあるいは、ガラス物品のビッカース引掻き閾値は、少なくとも約 2 N、少なくとも約 3 N、少なくとも約 5 N、又は少なくとも約 7 N である。更に、又はあるいは、ガラス物品の落下閾値は少なくとも約 100 cm、少なくとも約 140 cm、又は少なくとも約 160 cm である。

【0034】

ガラス物品の強度及び表面特性は、互いに関連し得る。従って、ガラス物品の様々な特性（例えば CTE 不一致、圧縮応力、引張応力、残留強度、落下閾値、ヌープ引掻き閾値、及び／又は押込み閾値）は一般に、互いに独立して調整できず、組み合わせて調整されるか、又は互いにバランスを取ることによって、ガラス物品が製造される。従来の知識は、比較的高い圧縮応力を有するガラス物品は、ヌープ引掻き閾値、押込み閾値及び落下閾値の値が、比較的低い圧縮応力を有するガラス物品よりも高くなることを示唆している。しかしながら、本明細書に記載の様々な特性を適切に選択することによって、比較的低い圧縮応力と共に、改善されたヌープ引掻き閾値、押込み閾値及び／又は落下閾値を有する、ガラス物品の形成を可能とすることができる。これらの改善された特性は、追加の加工（例えばイオン交換処理）なしに、形成されたままの状態のガラス物品に付与できる。例えば、形成されたままの状態のフュージョン成形ガラス積層体は、このフュージョン成形ガラス積層体よりも高い圧縮応力を有するイオン交換ガラス物品に比べて、改善されたヌープ引掻き閾値、押込み閾値及び／又は落下閾値を有することができる。

【0035】

いくつかの実施形態では、クラッド層の圧縮応力は、最大約 800 MPa、最大約 500 MPa、最大約 300 MPa、最大約 200 MPa、最大約 150 MPa、最大約 100 MPa、最大約 50 MPa、又は最大約 40 MPa である。更に、又はあるいは、クラッド層の圧縮応力は、少なくとも約 10 MPa、少なくとも約 20 MPa、少なくとも約

30MPa、少なくとも約50MPa、又は少なくとも約100MPaである。

【0036】

本明細書に記載のガラス物品は、例えば自動車用窓ガラス、建築、電気製品及び消費者用電子機器（例えばカバーガラス）の用途を含む広範な用途において有用となり得る。強度が比較的低いガラス物品は、例えば自動車用途（例えば自動車のフロントガラス）における使用のために有益であり得る。強度が比較的高いガラス物品は、例えばカバーガラス用途（例えばタッチスクリーンデバイス）のために有用であり得る。いくつかの実施形態では、ガラス組成物、及びガラス層の相対厚さは、所定の強度（例えば摩耗しない強度及び／又は残留強度）を有するガラス物品を形成できるよう、本明細書に記載されているように選択される。従ってガラス物品の強度を、ガラス組成物及びガラス層の相対厚さを操作することによって制御して、所望の用途に好適なガラス物品を形成する。

10

【0037】

様々な用途において、様々な程度の表面研磨又は表面損傷に応答して、ガラス物品の強度が略一定に保たれると有益であり得る。換言すれば、ガラス物品の強度を、表面研磨又は表面損傷に対して比較的非感受性とするとは有益であり得る。従って、ガラス物品の使用中にガラス物品の表面に様々な量の損傷が引き起こされた後でさえも、ガラス物品の強度を、ガラス物品の寿命にわたって略一定に保つことができる。ガラス物品の強度は、ガラス物品の寿命中、所定の強度又は所定の強度付近に保つことができる。

【0038】

いくつかの実施形態では、研磨圧5psi（約34kPa）におけるガラス物品の残留強度に対する、研磨圧25psi（約170kPa）におけるガラス物品の残留強度の比率は、少なくとも約0.3、少なくとも約0.4、少なくとも約0.5、少なくとも約0.6、少なくとも約0.7、少なくとも約0.8、又は少なくとも約0.9である。更に、又はあるいは、0～3Nの勾配付きヌープ引掻き荷重におけるガラス物品の残留強度に対する、0～10Nの勾配付きヌープ引掻き荷重におけるガラス物品の残留強度の比率は、少なくとも約0.3、少なくとも約0.4、少なくとも約0.5、少なくとも約0.6、少なくとも約0.7、少なくとも約0.8、又は少なくとも約0.9である。更に、又はあるいは、研磨圧5psi（約34kPa）における残留強度及び研磨圧25psi（約170kPa）における残留強度はそれぞれ、少なくとも約80MPa、少なくとも約90MPa、又は少なくとも約100MPaである。更に、又はあるいは、研磨圧5psi（約34kPa）における残留強度及び研磨圧25psi（約170kPa）における残留強度はそれぞれ、最大約375MPa、最大約350MPa、又は最大約300MPaである。

20

30

【0039】

いくつかの実施形態では、ガラス物品は、弾性特性勾配を備える。従ってガラス物品の1つ又は複数の弾性特性は、ガラス物品の厚さに沿って変動する。例えば、ガラス物品のヤング率、剪断弾性率又はポアソン比のうちの1つ又は複数の弾性特性は、ガラス物品の厚さ方向に変動する。この弾性特性勾配は、例えば、異なるガラス層が異なる弾性特性を有すること、及び／又は隣接するガラス層間の相互拡散によって形成され得る。いくつかの実施形態では、弾性特性勾配は、ガラス物品の第1の層と第2の層との間の境界（例えばクラッド／コア境界）における弾性特性の段階的变化を含む。例えば、第1の層の少なくとも1つの弾性特性は、第2の層の対応する弾性特性とは異なる。他の実施形態では、弾性特性勾配は、少なくとも1つの弾性特性が、ガラス物品の厚さ方向に沿った第1の位置における第1の値から、ガラス物品の厚さ方向に沿った第2の位置における第2の値へと変化する、漸進的変動を含む。例えば第2の層の少なくとも1つの弾性特性は、コア層から離れてガラス物品の表面へと向う方向に減少する。弾性特性勾配は、ガラス物品の損傷耐性を増強できる。例えば勾配領域は、ガラス物品の損傷耐性を増強するために、窪みのサイズ（例えば数十マイクロメートル）とすることができる。

40

【0040】

第1の層（例えばコア層102）の第1のガラス組成物、並びに第2の層（例えば第1

50

のクラッド層 104 及び／又は第 2 のクラッド層 106) の第 2 のガラス組成物は、本明細書に記載の所望の特性を有するガラス物品を形成できる好適なガラス組成物を含むことができる。例示的な第 1 の (コア) ガラス組成物、及び例示的な第 2 の (クラッド) ガラス組成物を、それぞれ表 1 及び 2 に示す。種々の成分の量は、表 1 及び 2 において、酸化物ベースのモル%として与えられている。

【0041】

いくつかの実施形態では、第 1 のガラス組成物は、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 及びこれらの組み合わせからなるグループから選択される、ガラスネットワーク構成材を含む。例えば第 1 のガラス組成物は、少なくとも約 50 モル%の SiO_2 、少なくとも約 55 モル%の SiO_2 、少なくとも約 60 モル%の SiO_2 、又は少なくとも約 65 モル%の SiO_2 を含む。更に、又はあるいは、第 1 のガラス組成物は、最大約 80 モル%の SiO_2 、最大約 70 モル%の SiO_2 、最大約 68 モル%の SiO_2 、又は最大約 60 モル%の SiO_2 を含む。更に、又はあるいは、第 1 のガラス組成物は、少なくとも約 5 モル%の Al_2O_3 、少なくとも約 9 モル%の Al_2O_3 、又は少なくとも約 12 モル%の Al_2O_3 を含む。更に、又はあるいは、第 1 のガラス組成物は、最大約 20 モル%の Al_2O_3 、最大約 17 モル%の Al_2O_3 、又は最大約 11 モル%の Al_2O_3 を含む。更に、又はあるいは、第 1 のガラス組成物は、少なくとも約 3 モル%の B_2O_3 、少なくとも約 6 モル%の B_2O_3 、又は少なくとも約 7 モル%の B_2O_3 を含む。更に、又はあるいは、第 1 のガラス組成物は、最大約 11 モル%の B_2O_3 、最大約 8 モル%の B_2O_3 、又は最大約 4 モル%の B_2O_3 を含む。いくつかの実施形態では、第 1 のガラス組成物は B_2O_3 を実質的に含まない。例えば第 1 のガラス組成物は、最大約 0.1 モルの B_2O_3 を含む。

【0042】

いくつかの実施形態では、第 1 のガラス組成物は、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 及びこれらの組み合わせからなる群から選択されるアルカリ金属酸化物を含む。例えば、第 1 のガラス組成物は、少なくとも約 0.05 モル%の Na_2O 、少なくとも約 10 モル%の Na_2O 、又は少なくとも約 13 モル%の Na_2O を含む。更に、又はあるいは、第 1 のガラス組成物は、最大約 16 モル%の Na_2O 、最大約 14 モル%の Na_2O 、最大約 2 モル%の Na_2O 、又は最大約 0.1 モル%の Na_2O を含む。更に、又はあるいは、第 1 のガラス組成物は、少なくとも約 0.01 モル%の K_2O 、少なくとも約 2 モル%の K_2O 、又は少なくとも約 8 モル%の K_2O を含む。更に、又はあるいは、第 1 のガラス組成物は、最大約 15 モル%の K_2O 、最大約 9 モル%の K_2O 、最大約 6 モル%の K_2O 、又は最大約 0.1 モル%の K_2O を含む。

【0043】

いくつかの実施形態では、第 1 のガラス組成物は、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 及びこれらの組み合わせからなる群から選択されるアルカリ土類酸化物を含む。例えば、第 1 のガラス組成物は、少なくとも約 1 モル%の MgO 、少なくとも約 2 モル%の MgO 、少なくとも約 3 モル%の MgO 、又は少なくとも約 4 モル%の MgO を含む。更に、又はあるいは、第 1 のガラス組成物は、最大約 8 モル%の MgO 、最大約 4 モル%の MgO 、又は最大約 3 モル%の MgO を含む。更に、又はあるいは、第 1 のガラス組成物は、少なくとも約 0.01 モル%の CaO 、少なくとも約 2 モル%の CaO 、少なくとも約 4 モル%の CaO 、少なくとも約 5 モル%の CaO 、又は少なくとも約 6 モル%の CaO を含む。更に、又はあるいは、第 1 のガラス組成物は、最大約 8 モル%の CaO 、最大約 7 モル%の CaO 、最大約 0.1 モル%の CaO 、又は最大約 0.01 モル%の CaO を含む。更に、又はあるいは、第 1 のガラス組成物は、少なくとも約 3 モル%の SrO 、少なくとも約 4 モル%の SrO 、少なくとも約 5 モル%の SrO 、又は少なくとも約 6 モル%の SrO を含む。更に、又はあるいは、第 1 のガラス組成物は、最大約 7 モル%の SrO 、最大約 6 モル%の SrO 、又は最大約 5 モル%の SrO を含む。更に、又はあるいは、第 1 のガラス組成物は、少なくとも約 0.01 モル%の BaO 、少なくとも約 0.02 モル%の BaO 、又は少なくとも約 0.07 モル%の BaO を含む。更に、又はあるいは、第 1

のガラス組成物は、最大約 0.1 モル%の BaO、最大約 0.09 モル%の BaO、最大約 0.05 モル%の BaO、又は最大約 0.01 モル%の BaO を含む。いくつかの実施形態では、第 1 のガラス組成物は SrO を実質的に含まない。例えば、第 1 のガラス組成物は、最大約 0.1 モル%の SrO を含む。

【0044】

いくつかの実施形態では、第 1 のガラス組成物は、例えば SnO₂、Sb₂O₃、As₂O₃、Ce₂O₃、（例えば KCl 若しくは NaCl 由来の）Cl、ZrO₂、又は Fe₂O₃ を含む、1 つ又は複数の追加の成分を含む。

【0045】

いくつかの実施形態では、第 2 のガラス組成物は SiO₂、Al₂O₃、B₂O₃ 及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、ガラスネットワーク構成材を含む。例えば、第 2 のガラス組成物は、少なくとも約 60 モル%の SiO₂、少なくとも約 62 モル%の SiO₂、又は少なくとも約 67 モル%の SiO₂ を含む。更に、又はあるいは、第 2 のガラス組成物は、最大約 70 モル%の SiO₂、最大約 68 モル%の SiO₂、最大約 65 モル%の SiO₂、又は最大約 63 モル%の SiO₂ を含む。更に、又はあるいは、第 2 のガラス組成物は、少なくとも約 6 モル%の Al₂O₃、少なくとも約 10 モル%の Al₂O₃、又は少なくとも約 12 モル%の Al₂O₃ を含む。更に、又はあるいは、第 2 のガラス組成物は、最大約 18 モル%の Al₂O₃、最大約 13 モル%の Al₂O₃、又は最大約 8 モル%の Al₂O₃ を含む。更に、又はあるいは、第 2 のガラス組成物は、少なくとも約 4 モル%の B₂O₃、少なくとも約 6 モル%の B₂O₃、少なくとも約 9 モル%の B₂O₃、又は少なくとも約 16 モル%の B₂O₃ を含む。更に、又はあるいは、第 2 のガラス組成物は、最大約 21 モル%の B₂O₃、最大約 18 モル%の B₂O₃、又は最大約 11 モル%の B₂O₃ を含む。

【0046】

いくつかの実施形態では、第 2 のガラス組成物は、Li₂O、Na₂O、K₂O 及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、アルカリ金属酸化物を含む。例えば、第 2 のガラス組成物は、約 0 モル%～約 0.1 モル%の Na₂O、又は約 0 モル%～約 0.06 モル%の Na₂O を含む。更に、又はあるいは、第 2 のガラス組成物は、約 0 モル%～約 0.05 モル%の K₂O、又は約 0 モル%～約 0.03 モル%の K₂O を含む。いくつかの実施形態では、第 2 のガラス組成物はアルカリ金属を実質的に含まない。例えば、第 2 のガラス組成物は、最大約 0.1 モル%のアルカリ金属酸化物を含む。他の実施形態では、第 2 のガラス組成物は、約 5 モル%～約 10 モル%のアルカリ金属酸化物を含む。

【0047】

いくつかの実施形態では、第 2 のガラス組成物は、MgO、CaO、SrO、BaO 及びこれらの組み合わせからなる群から選択されるアルカリ土類酸化物を含む。例えば、第 2 のガラス組成物は、少なくとも約 0.2 モル%の MgO、少なくとも約 1 モル%の MgO、又は少なくとも約 3 モル%の MgO を含む。更に、又はあるいは、第 2 のガラス組成物は、最大約 5 モル%の MgO、最大約 4 モル%の MgO、最大約 2 モル%の MgO、又は最大約 0.5 モル%の MgO を含む。更に、又はあるいは、第 2 のガラス組成物は、少なくとも約 3 モル%の CaO、少なくとも約 4 モル%の CaO、少なくとも約 5 モル%の CaO、又は少なくとも約 8 モル%の CaO を含む。更に、又はあるいは、第 2 のガラス組成物は、最大約 12 モル%の CaO、最大約 9 モル%の CaO、最大約 8 モル%の CaO、又は最大約 5 モル%の CaO を含む。更に、又はあるいは、第 2 のガラス組成物は、少なくとも約 0.2 モル%の SrO、少なくとも約 1 モル%の SrO、又は少なくとも約 2 モル%の SrO を含む。更に、又はあるいは、第 2 のガラス組成物は、最大約 3 モル%の SrO、最大約 2 モル%の SrO、又は最大約 1 モル%の SrO を含む。更に、又はあるいは、第 2 のガラス組成物は、少なくとも約 0.01 モル%の BaO、少なくとも約 0.02 モル%の BaO、又は少なくとも約 1 モル%の BaO を含む。更に、又はあるいは、第 2 のガラス組成物は、最大約 2 モル%の BaO、最大約 0.5 モル%の BaO、最大約 0.03 モル%の BaO、最大約 0.02 モル%の BaO、又は最大約 0.01 モル%

の BaO を含む。いくつかの実施形態では、第 2 のガラス組成物は、約 3 モル % の～約 16 モル % のアルカリ土類酸化物を含む。

【0048】

いくつかの実施形態では、第 2 のガラス組成物は、例えば SnO_2 、 Sb_2O_3 、 As_2O_3 、 Ce_2O_3 、（例えば KCl 若しくは NaCl 由来の）Cl、 ZrO_2 、又は Fe_2O_3 を含む、1 つ又は複数の追加の成分を含む。

【0049】

【表 1-1】

表 1：例示的な第 1 の（コア）ガラス組成物

	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7
SiO_2	61.97	66.54	63.46	69.05	56.12	59.05	56.24
Al_2O_3	10.89	10.03	9.56	10.2	16.73	15.1	14.38
B_2O_3	10.09	6	7.09		10.5	6.26	7.16
Na_2O	0.07	0.09	0.09	15.13	0.064	0.086	0.084
K_2O	2.17	5.79	5.79		3.084	8.059	8.042
MgO	6.16	1.9	2.49	5.49	3.74	1.13	1.48
CaO	5.45	6.23	7.41		4.61	5.16	6.13
SrO	3.09	3.28	3.95		4.83	5.02	6.04
BaO	0.03	0.04	0.04		0.08	0.08	0.1
SnO_2	0.04	0.07	0.07	0.13	0.092	0.151	0.164
ZrO_2	0.01	0.02	0.03		0.023	0.032	0.051
Fe_2O_3	0.01	0.01	0.01		0.033	0.031	0.032
As_2O_3					0.0002	0.0002	0.0002

【0050】

10

20

30

【表 1 - 2】

表 1 : 例示的な第 1 の (コア) ガラス組成物 (続き)

	1-8	1-9	1-10	1-11
SiO ₂	67.45	69.17	68.84	69.86
Al ₂ O ₃	12.69	8.53	10.63	10.99
B ₂ O ₃	3.67			
Na ₂ O	13.67	13.94	14.86	11.74
K ₂ O	0.02	1.17	0.02	4.07
MgO	2.36	6.45	5.43	2.87
CaO	0.03	0.54	0.04	
SrO				
BaO				0.1
SnO ₂	0.09	0.19	0.17	0.45
ZrO ₂	0.01			
Fe ₂ O ₃	0.01			
As ₂ O ₃				

10

20

【 0 0 5 1 】

【表 2 - 1】

表 2 : 例示的な第 2 の (クラッド) ガラス組成物

	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7
SiO ₂	69.44	67.55	62.93	64.59	60.48	62.39	67.29
Al ₂ O ₃	12.36	11	10.74	7.38	11.55	17.21	6.47
B ₂ O ₃	4.35	9.83	13.16	16.45	17.6	10.5	20.99
Na ₂ O					0.05		
K ₂ O					0.022		
MgO	4.01	2.26	3.58	2.21	1.38	1.41	0.35
CaO	5.98	8.73	7.32	8.14	7.01	7.51	4.49
SrO	1.73	0.52	2.17	1.11	1.86	0.83	0.29
BaO	1.98		0.01	0.01	0.02		0.01
SnO ₂	0.1	0.07	0.07	0.06	0.208	0.16	0.05
ZrO ₂	0.03	0.02			0.14		0.05
Fe ₂ O ₃	0.02	0.01	0.01	0.01	0.039		0.01
As ₂ O ₃					0.0004		

30

40

【 0 0 5 2 】

【表 2 - 2】

表 2：例示的な第 2 の（クラッド）ガラス組成物（続き）

	2-8
SiO ₂	60.19
Al ₂ O ₃	11.66
B ₂ O ₃	17.75
Na ₂ O	
K ₂ O	
MgO	1.38
CaO	7.07
SrO	1.79
BaO	
SnO ₂	0.16
ZrO ₂	
Fe ₂ O ₃	
As ₂ O ₃	

10

20

【0053】

本明細書に記載のガラス物品は、例えば：LCD 及び LED ディスプレイ、コンピュータモニタ並びに現金自動預払機（ATM）を含む消費者用若しくは市販の電子デバイスにおけるカバーガラス若しくはガラス背面用途；例えば携帯電話、パーソナルメディアプレーヤ及びタブレットコンピュータを含む携帯用電子デバイスのためのタッチスクリーン若しくはタッチセンサ用途；例えば半導体ウエハを含む集積回路用途；光電池用途；建築用ガラス用途；自動車若しくは車両用ガラス用途；又は市販の若しくは家庭用電気製品用途を含む、広範な用途に使用できる。

30

【実施例】

【0054】

以下の実施例によって、様々な実施形態を更に明確化する。

【0055】

実施例 1

図 1 に示す全体的構造を有する積層ガラスシートを、フュージョンドロープロセスを用いて形成した。コア層は、 $43.9 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ の平均 CTE を有する例示的玻璃組成物 1 - 5 から形成した。第 1 及び第 2 のクラッド層は、 $35.6 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ の平均 CTE を有する例示的玻璃組成物 2 - 5 から形成した。ガラスシートの厚さは 1.5 mm であった。コア層の厚さは約 1.125 mm であり、各クラッド層の厚さは約 0.1875 mm であった。ガラスシートの表面圧縮は 35 MPa であった。

40

【0056】

実施例 2

図 1 に示す全体的構造を有する積層ガラスシートを、フュージョンドロープロセスを用いて形成した。コア層は、 $43.9 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ の平均 CTE を有する例示的玻璃組成物 1 - 5 から形成した。第 1 及び第 2 のクラッド層は、 $35.6 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ の平均 CTE を有する例示的玻璃組成物 2 - 5 から形成した。ガラスシートの厚さは 0.5 mm であった。コア層の厚さは約 0.375 mm であり、各クラッド層の厚さは約 0.

50

0.625であった。ガラスシートの表面圧縮は35MPaであった。

【0057】

実施例3

図1に示す全体的構造を有する積層ガラスシートを、フュージョンドロープロセスを用いて形成した。コア層は、 $54.9 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ の平均CTEを有する例示的ガラス組成物1-7から形成した。第1及び第2のクラッド層は、 $35.6 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ の平均CTEを有する例示的ガラス組成物2-5から形成した。ガラスシートの厚さは1mmであった。コア層の厚さは約0.9mmであり、各クラッド層の厚さは約0.05mmであった。ガラスシートの表面圧縮は150MPaであった。

【0058】

10

実施例4

図1に示す全体的構造を有する積層ガラスシートを、フュージョンドロープロセスを用いて形成した。コア層は、 $59.8 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ の平均CTEを有する例示的ガラス組成物1-6から形成した。第1及び第2のクラッド層は、 $31.7 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ の平均CTEを有する例示的ガラス組成物2-6から形成した。ガラスシートの厚さは0.7mmであった。コア層の厚さは約0.6mmであり、各クラッド層の厚さは約0.05mmであった。ガラスシートの表面圧縮は190MPaであった。

【0059】

実施例5

図1に示す全体的構造を有する積層ガラスシートを、フュージョンドロープロセスを用いて形成した。コア層は、 $74.6 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ の平均CTEを有する例示的ガラス組成物1-8から形成した。第1及び第2のクラッド層は、 $30.9 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ の平均CTEを有する例示的ガラス組成物2-7から形成した。ガラスシートの厚さは0.7mmであった。コア層の厚さは約0.612mmであり、各クラッド層の厚さは約0.044mmであった。ガラスシートの表面圧縮は190MPaであった。

20

【0060】

実施例6

図1に示す全体的構造を有する積層ガラスシートを、フュージョンドロープロセスを用いて形成した。コア層は、約 $85 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ の平均CTEを有する例示的ガラス組成物1-11から形成した。第1及び第2のクラッド層は、約 $35 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ の平均CTEを有する例示的ガラス組成物2-8から形成した。ガラスシートの厚さは0.7mmであった。コア層の厚さは約0.594mmであり、各クラッド層の厚さは約0.053mmであった。ガラスシートの表面圧縮は300MPaであった。

30

【0061】

比較例1

非強化単層ガラスシートを、ボロアルミノシリケートガラスから形成した。ガラスシートの厚さは1.5mmであった。

【0062】

比較例2

単層ガラスシートを、ソーダライムガラスから形成した。ガラスシートの厚さは0.7mmであった。ガラスシートをイオン交換プロセスに供した。イオン交換したガラスシートの表面圧縮は534MPaであり、層深さ(DOL)は0.012mmであった。

40

【0063】

比較例3

単層ガラスシートを、イオン交換可能なガラスから形成した。ガラスシートの厚さは0.7mmであった。ガラスシートをイオン交換プロセスに供した。イオン交換したガラスシートの表面圧縮は855MPaであり、DOLは0.042mmであった。

【0064】

比較例4

単層ガラスシートを、ソーダライムガラスから形成した。ガラスシートの厚さは1.9

50

mmであった。ガラスシートを熱強化プロセスに供した。熱強化したガラスシートの表面圧縮は430MPaであり、DOLは0.38mmであった。

【0065】

比較例5

単層ガラスシートを、ソーダライムガラスから形成した。ガラスシートの厚さは3.9mmであった。ガラスシートを強化(tempering)プロセスに供して、完全強化ガラスシートを形成した。

【0066】

比較例6

単層ガラスシートを、イオン交換可能なガラスから形成した。ガラスシートの厚さは0.7mmであった。ガラスシートをイオン交換プロセスに供した。イオン交換したガラスシートの表面圧縮は769MPaであり、DOLは0.041mmであった。

【0067】

比較例7

単層ガラスシートを、イオン交換可能なガラスから形成した。ガラスシートの厚さは0.7mmであった。ガラスシートをイオン交換プロセスに供した。イオン交換したガラスシートの表面圧縮は915MPaであり、DOLは0.04mmであった。

【0068】

比較例8

単層ガラスシートを、イオン交換可能なガラスから形成した。ガラスシートの厚さは1mmであった。ガラスシートをイオン交換プロセスに供した。イオン交換したガラスシートの表面圧縮は906MPaであり、DOLは0.079mmであった。

【0069】

比較例9

単層ガラスシートを、イオン交換可能なガラスから形成した。ガラスシートの厚さは1mmであった。ガラスシートをイオン交換プロセスに供した。イオン交換したガラスシートの表面圧縮は373MPaであり、DOLは0.114mmであった。

【0070】

図3～12は、本明細書に記載の実施例及び比較例の様々な特性を示す。図3～10及び12では、各実施例又は比較例の複数の試料に関して決定されたデータポイントの範囲を示す。様々な特性に関して本明細書で報告されている値は、平均値として与えられる。従って、所与の実施例又は比較例の残留強度、押込み閾値、ヌープ引掻き閾値、ビッカース引掻き閾値、及び落下閾値の値は、本明細書では、当該実施例又は比較例に関して決定された平均値として報告されている。

【0071】

実施例1及び比較例1に従って形成されたガラスシートの表面を、1mLの粒度90のSiC粒子を用いて、研磨圧5psi(約34kPa)、15psi(約100kPa)及び25psi(約170kPa)において5秒間研磨した。上記様々な研磨圧における残留強度を図3に示す。

【0072】

図3に示すように、積層ガラスシートは、非強化ガラスシートに比べて、幅広い損傷条件にわたって、その強度をより多く保持した。積層ガラスシートの残留強度は、研磨圧5psi(約34kPa)における約88MPaから、研磨圧25psi(約170kPa)における約83MPaへと低下した。従って、研磨圧5psi(約34kPa)における残留強度に対する、研磨圧25psi(約170kPa)における残留強度の比率は、約0.9であった。非強化ガラスシートの残留強度は、研磨圧5psi(約34kPa)における約55MPaから、研磨圧25psi(約170kPa)における約46MPaへと低下した。従って、研磨圧5psi(約34kPa)における残留強度に対する、研磨圧25psi(約170kPa)における残留強度の比率は、約0.8であった。

【0073】

実施例 2 及び比較例 2 に従って形成されたガラスシートの表面を、1 mL の粒度 90 の SiC 粒子を用いて、研磨圧 5 psi (約 34 kPa)、15 psi (約 100 kPa) 及び 25 psi (約 170 kPa) において 5 秒間研磨した。上記様々な研磨圧における残留強度を図 4 に示す。

【0074】

図 4 に示すように、積層ガラスシートは、イオン交換ソーダライムガラスシートに比べて、幅広い損傷条件にわたって、その強度をより多く保持した。積層ガラスシートの残留強度は、研磨圧 5 psi (約 34 kPa) における約 88 MPa から、研磨圧 25 psi (約 170 kPa) における約 83 MPa へと低下した。従って、研磨圧 5 psi (約 34 kPa) における残留強度に対する、研磨圧 25 psi (約 170 kPa) における残留強度の比率は、約 0.9 であった。イオン交換ソーダライムガラスシートの残留強度は、研磨圧 5 psi (約 34 kPa) における約 77 MPa から、研磨圧 25 psi (約 170 kPa) における約 56 MPa へと低下した。従って、研磨圧 5 psi (約 34 kPa) における残留強度に対する、研磨圧 25 psi (約 170 kPa) における残留強度の比率は、約 0.7 であった。イオン交換ソーダライムガラスシートの圧縮応力 (534 MPa) は、積層ガラスシートの圧縮応力 (35 MPa) よりも有意に大きい、イオン交換ソーダライムガラスシートの強度は、積層ガラスシートに比べて損傷レベルが上昇した結果として、より急峻に低下した。

【0075】

実施例 2 及び比較例 3 に従って形成されたガラスシートの表面を、1 mL の粒度 90 の SiC 粒子を用いて、研磨圧 5 psi (約 34 kPa)、15 psi (約 100 kPa) 及び 25 psi (約 170 kPa) において 5 秒間研磨した。上記様々な研磨圧における残留強度を図 5 に示す。

【0076】

図 5 に示すように、積層ガラスシートは、イオン交換ガラスシートに比べて、幅広い損傷条件にわたって、その強度をより多く保持した。積層ガラスシートの残留強度は、研磨圧 5 psi (約 34 kPa) における約 88 MPa から、研磨圧 25 psi (約 170 kPa) における約 83 MPa へと低下した。従って、研磨圧 5 psi (約 34 kPa) における残留強度に対する、研磨圧 25 psi (約 170 kPa) における残留強度の比率は、約 0.9 であった。イオン交換ガラスシートの残留強度は、研磨圧 5 psi (約 34 kPa) における約 395 MPa から、研磨圧 25 psi (約 170 kPa) における約 53 MPa へと低下した。従って、研磨圧 5 psi (約 34 kPa) における残留強度に対する、研磨圧 25 psi (約 170 kPa) における残留強度の比率は、約 0.1 であった。イオン交換ガラスシートの圧縮応力 (855 MPa) は、積層ガラスシートの圧縮応力 (35 MPa) よりも有意に大きい、イオン交換ガラスシートの強度は、積層ガラスシートに比べて損傷レベルが上昇した結果として、より急峻に低下した。

【0077】

実施例 3、実施例 4、実施例 5、実施例 6、比較例 1 及び比較例 3 に従って形成されたガラスシートの表面を、1 mL の粒度 90 の SiC 粒子を用いて、研磨圧 5 psi (約 34 kPa)、15 psi (約 100 kPa) 及び 25 psi (約 170 kPa) において 5 秒間研磨した。上記様々な研磨圧における残留強度を図 6 に示す。

【0078】

図 6 に示すように、実施例 3～6 の積層ガラスシートは、比較例 1 の非強化ガラスシートに比べて高い圧縮応力を有していたものの、幅広い損傷条件にわたって、その強度をより多く保持した。様々な研磨圧における実施例 3 の積層ガラスシートの平均強度は、約 171 MPa であった。様々な研磨圧における実施例 4 の積層ガラスシートの平均強度は、約 220 MPa であった。様々な研磨圧における実施例 5 の積層ガラスシートの平均強度は、約 220 MPa であった。様々な研磨圧における実施例 6 の積層ガラスシートの平均強度は、約 300 MPa であった。これらとは対照的に、様々な研磨圧における上記非強化ガラスシートの平均強度は、約 49 MPa であった。

【0079】

図6に示すように、実施例3～6の積層ガラスシートは、イオン交換ガラスシートに比べて、幅広い損傷条件にわたって、その強度をより多く保持した。実施例3の積層ガラスシートの残留強度は、研磨圧5 psi (約34 kPa)における約208 MPaから、研磨圧25 psi (約170 kPa)における約117 MPaへと低下した。従って、研磨圧5 psi (約34 kPa)における残留強度に対する、研磨圧25 psi (約170 kPa)における残留強度の比率は、約0.6であった。実施例4の積層ガラスシートの残留強度は、研磨圧5 psi (約34 kPa)における約250 MPaから、研磨圧25 psi (約170 kPa)における約200 MPaへと低下した。従って、研磨圧5 psi (約34 kPa)における残留強度に対する、研磨圧25 psi (約170 kPa)における残留強度の比率は、約0.8であった。実施例5の積層ガラスシートの残留強度は、研磨圧5 psi (約34 kPa)における約270 MPaから、研磨圧25 psi (約170 kPa)における約117 MPaへと低下した。従って、研磨圧5 psi (約34 kPa)における残留強度に対する、研磨圧25 psi (約170 kPa)における残留強度の比率は、約0.4であった。実施例6の積層ガラスシートの残留強度は、研磨圧5 psi (約34 kPa)における約305 MPaから、研磨圧25 psi (約170 kPa)における約300 MPaへと低下した。従って、研磨圧5 psi (約34 kPa)における残留強度に対する、研磨圧25 psi (約170 kPa)における残留強度の比率は、約0.98であった。イオン交換ガラスシートの残留強度は、研磨圧5 psi (約34 kPa)における約395 MPaから、研磨圧25 psi (約170 kPa)における約53 MPaへと低下した。従って、研磨圧5 psi (約34 kPa)における残留強度に対する、研磨圧25 psi (約170 kPa)における残留強度の比率は、約0.1であった。実施例3のイオン交換ガラスシートは、様々な研磨圧において、上記積層ガラスシート(171 MPa)と同等の平均強度(178 MPa)を有していたが、イオン交換ガラスシートの強度は、積層ガラスシートに比べて損傷レベルが上昇した結果として、より急峻に低下した。イオン交換ガラスシートの強度はまた、実施例4～6の積層ガラスシートに比べて損傷レベルが上昇した結果として、より急峻に低下した。

【0080】

実施例3及び比較例4に従って形成されたガラスシートの表面を、0～3 N、0～7 N及び0～10 Nのように引掻き荷重を上昇させながら、引っ掻いた。上記様々な勾配付き引掻き荷重における残留強度を図7に示す。図7の残留強度は、リング-オン-リング試験方法を用いて決定された、破断までの荷重として与えられている。

【0081】

図7に示すように、積層ガラスシートは、熱強化ガラスシートに比べて、幅広い損傷条件にわたって、その強度をより多く保持した。積層ガラスシートの残留強度は、勾配付きヌープ引掻き荷重0～3 Nにおける約245 kgf (約2402.6 N)から、勾配付きヌープ引掻き荷重0～10 Nにおける約205 kgf (約2010.4 N)へと低下した。従って、勾配付きヌープ引掻き荷重0～3 Nにおける残留強度に対する、勾配付きヌープ引掻き荷重0～10 Nにおける残留強度の比率は、約0.8であった。熱強化ガラスシートの残留強度は、勾配付きヌープ引掻き荷重0～3 Nにおける約152 kgf (約1490.6 N)から、勾配付きヌープ引掻き荷重0～10 Nにおける約46 kgf (約451.1 N)へと低下した。従って、勾配付きヌープ引掻き荷重0～3 Nにおける残留強度に対する、引掻き荷重0～10 Nにおける残留強度の比率は、約0.3であった。熱強化ガラスシートは積層ガラスシートの約2倍の厚さを有するが、熱強化ガラスシートに比べて、この比較的薄い積層ガラスシートは、様々な引掻き荷重条件においてその強度をより多く保持し、これは、積層ガラスが比較的小さい厚さで大きな傷に耐えることができることを示唆している。これにより、均一な残留強度で薄型ガラス物品を製造でき、これは例えば自動車用途及び／又はカバーガラス用途における使用のための計量ガラスシートの製造のために有益となり得る。

【0082】

実施例 3、比較例 4 及び比較例 5 に従って形成されたガラスシートの表面を、0～3 N、0～7 N 及び 0～10 N のように引掻き荷重を上昇させながら、引っ掻いた。上記様々な勾配付き引掻き荷重における残留強度を図 8 に示す。

【0083】

図 8 に示すように、積層ガラスシートは、熱強化ガラスシート及び完全強化ガラスシートの両方に比べて、幅広い損傷条件にわたって、その強度をより多く保持した。積層ガラスシートの残留強度は、勾配付きヌープ引掻き荷重 0～3 N における約 668 MPa から、勾配付きヌープ引掻き荷重 0～10 N における約 603 MPa へと低下した。従って、引掻き荷重 0～3 N における残留強度に対する、引掻き荷重 0～10 N における残留強度の比率は、約 0.9 であった。熱強化ガラスシートの残留強度は、勾配付きヌープ引掻き荷重 0～3 N における約 168 MPa から、勾配付きヌープ引掻き荷重 0～10 N における約 52 MPa へと低下した。従って、引掻き荷重 0～3 N における残留強度に対する、引掻き荷重 0～10 N における残留強度の比率は、約 0.3 であった。完全強化ガラスシートの残留強度は、勾配付きヌープ引掻き荷重 0～3 N における約 195 MPa から、勾配付きヌープ引掻き荷重 0～10 N における約 151 MPa へと低下した。従って、引掻き荷重 0～3 N における残留強度に対する、引掻き荷重 0～10 N における残留強度の比率は、約 0.8 であった。熱強化ガラスシート及び完全強化はいずれも積層ガラスシートより有意に厚いが、熱強化ガラスシート及び完全強化ガラスシートに比べて、この比較的薄い積層ガラスシートは、様々な引掻き荷重条件においてその強度をより多く保持し、これは更に、積層ガラスが比較的小さい厚さで大きな傷に耐えることができることを示唆している。

【0084】

図 9 は、実施例 2、実施例 3、比較例 1、比較例 2、比較例 3、比較例 6 及び比較例 7 に従って形成されたガラスシートの押込み閾値を示す。同様に図 10 は、実施例 4、実施例 5、比較例 1、比較例 2、比較例 3、比較例 6 及び比較例 7 に従って形成されたガラスシートの押込み閾値を示す。実施例 2、実施例 3、実施例 4 及び実施例 5 の積層ガラスシートは、比較例 3、比較例 6 及び比較例 7 のイオン交換ガラスシートの DOL と同様のクラッド層寸法を有し、積層ガラスの圧縮応力は大幅に低い。従って、従来の知識は、積層ガラスシートがイオン交換ガラスシートに比べてはるかに低い押込み閾値を有することになることを示唆している。しかしながら図 9 に示すように、実施例 3 の積層ガラスシートは、積層ガラスシートの比較的低い圧縮応力にも関わらず、比較例 6 の押込み閾値（55 N）と同等の押込み閾値（50 N）を有する。同様に図 10 に示すように、実施例 4 の積層ガラスシートは、比較例 6 の押込み閾値（55 N）より高い押込み閾値（80 N）を有し、また実施例 5 の積層ガラスシートは、積層ガラスシートの比較例低い圧縮応力値にも関わらず、比較例 6 の押込み閾値（55 N）及び比較例 7 の押込み閾値（95 N）より高い押込み閾値（150 N）を有する。

【0085】

図 11 は、実施例 2、実施例 3、比較例 1、比較例 2、比較例 3、比較例 6 及び比較例 7 に従って形成されたガラスシートのヌープ引掻き閾値を示す。押込み閾値と同様に、従来の知識は、（例えば積層ガラスシートの比較的低い圧縮応力の結果として）積層ガラスシートがイオン交換ガラスシートに比べてはるかに低いヌープ引掻き閾値を有することになることを示唆している。しかしながら図 11 に示すように、実施例 2 の積層ガラスシートは、比較例 6 のヌープ引掻き閾値（5 N）及び比較例 7 のヌープ引掻き閾値（4 N）より高いヌープ引掻き閾値（7 N）を有し、また実施例 3 の積層ガラスシートは、積層ガラスシートの比較的低い圧縮応力にも関わらず、比較例 3 のヌープ引掻き閾値（11 N）、比較例 6 のヌープ引掻き閾値（5 N）及び比較例 4 のヌープ引掻き閾値（4 N）より高いヌープ引掻き閾値（15 N）を有する。図 11 には図示されていないが、実施例 4 に従って形成された積層ガラスシートのヌープ引掻き閾値は、（約 15 N～約 20 N の範囲の個々の試料内において）約 18 N である。

【0086】

理論によって束縛されることを望むものではないが、積層ガラスシートの予想外に高い押込み及びヌープ引掻き閾値は、（イオン交換ガラスシートの誤差関数応力プロファイルとは対照的な）積層ガラスシートの段階的な応力プロファイルと、積層ガラスシートの、イオン交換ガラスシートと比べて比較的低い圧縮応力の大きさとの組み合わせの結果であり得ると考えられる。例えば、比較的低い圧縮応力は、積層ガラスシートの予想外に高いヌープ引掻き閾値に寄与し得る。というのは、比較的高い圧縮応力は、ガラス物品内の横割れの形成を促進し、破断を引き起こし得る。

【0087】

図12は、実施例2、実施例3、比較例1、比較例2、比較例3及び比較例7に従って形成されたガラスシートのビッカース引掻き閾値を示す。押込み閾値及びヌープ引掻き閾値と同様に、従来 of 知識は、（例えば積層ガラスシートの比較的低い圧縮応力の結果として）積層ガラスシートがイオン交換ガラスシートに比べてはるかに低いビッカース引掻き閾値を有することになることを示唆している。しかしながら図12に示すように、実施例2の積層ガラスシートは、比較例1のビッカース引掻き閾値（3N）と略同一の、並びに比較例2のビッカース引掻き閾値（1N）、比較例3のビッカース引掻き閾値（1N）及び比較例7のビッカース引掻き閾値（1N）より高いビッカース引掻き閾値（3N）を有する。実施例3の積層ガラスシートは、比較例1のビッカース引掻き閾値（3N）、比較例2のビッカース引掻き閾値（1N）、比較例3のビッカース引掻き閾値（1N）及び比較例7のビッカース引掻き閾値（1N）より高いビッカース引掻き閾値（7N）を有する。従って、実施例2及び実施例3は、積層ガラスシートの比較的低い圧縮応力にも関わらず、予想外に高いビッカース引掻き閾値を有する。

【0088】

図13は、実施例3、比較例8及び比較例9に従って形成されたガラスシートの落下閾値を示す。最大落下高さは210cmであった。210cmにおいて示されているデータポイントは、最大落下高さからの落下に耐えた。図13に示す信頼区間は、平均に関する95%信頼区間である。従来 of 知識は、積層ガラスシートが、（例えば積層ガラスシートの比較的低い圧縮応力の結果として）イオン交換ガラスシートに比べて更に小さい落下閾値を有すること示唆している。しかしながら、図13に示すように、実施例3の積層ガラスシートは、比較例8の落下閾値（168cm）と略同一の、及び比較例9の落下閾値（92cm）より大きい落下閾値（164cm）を有する。従って実施例3は、積層ガラスシートの比較的低い圧縮応力にも関わらず、予想外に高い落下閾値を有する。

【0089】

本発明の精神又は範囲から逸脱することなく、様々な修正例及び変形例を作成できることは、当業者には明らかであろう。従って本発明は、添付の請求項及びその均等物以外に照らして制限されることはない。

【0090】

以下、本発明の好ましい実施形態を項分け記載する。

【0091】

実施形態1

ガラスコア層；及び

上記コア層に隣接するガラスクラッド層を備える、ガラス物品であって、

上記コア層の熱膨張係数（CTE）は、上記クラッド層のCTEより大きく、上記コア層はある引張応力を備え、上記クラッド層はある圧縮応力を備え、

上記ガラス物品の残留強度は、1mLの粒度90のSiC粒子を用いて、上記ガラス物品の外側表面を、ある研磨圧において5秒間研磨した後に決定される強度であり、

研磨圧5psi（約34kPa）における上記残留強度に対する、研磨圧25psi（約170kPa）における上記残留強度の比率は、少なくとも約0.3である、ガラス物品。

【0092】

実施形態 2

上記ガラス物品のヌープ引掻き閾値は、少なくとも約 5 N である、実施形態 1 に記載のガラス物品。

【0093】

実施形態 3

上記ガラス物品の押込み閾値は、少なくとも約 20 N である、実施形態 1 又は実施形態 2 に記載のガラス物品。

【0094】

実施形態 4

上記ガラス物品の厚さは、約 0.2 mm～約 2 mm である、実施形態 1～3 のいずれか 1 つに記載のガラス物品。 10

【0095】

実施形態 5

上記ガラス物品の上記厚さに対する上記コア層の厚さの比率は、少なくとも約 0.8 である、実施形態 4 に記載のガラス物品。

【0096】

実施形態 6

上記ガラス物品は、積層ガラスシートを備え、

上記クラッド層は、第 1 のクラッド層及び第 2 のクラッド層を備え、

上記コア層は、上記第 1 のクラッド層と上記第 2 のクラッド層との間に配置される、実施形態 1～5 のいずれか 1 つに記載のガラス物品。 20

【0097】

実施形態 7

上記ガラス物品のヌープ引掻き閾値は、少なくとも約 10 N であり、

上記ガラス物品の押込み閾値は、少なくとも約 30 N であり、

上記ガラス物品の圧縮応力は、最大約 500 MPa である、実施形態 1～6 のいずれか 1 つに記載のガラス物品。

【0098】

実施形態 8

上記ガラス層の上記圧縮応力は、約 20 MPa～約 300 MPa である、実施形態 7 に記載のガラス物品。 30

【0099】

実施形態 9

研磨圧 5 psi (約 34 kPa) における残留強度及び研磨圧 25 psi (約 170 kPa) における残留強度はそれぞれ、約 80 MPa～約 375 MPa である、実施形態 1～8 のいずれか 1 つに記載のガラス物品。

【0100】

実施形態 10

上記クラッド層は、アルカリ金属を実質的に含まない、実施形態 1～9 のいずれか 1 つに記載のガラス物品。 40

【0101】

実施形態 11

上記ガラス物品は、上記ガラス物品の厚さに沿った、少なくとも 1 つの弾性特性の勾配を備える、実施形態 1～10 のいずれか 1 つに記載のガラス物品。

【0102】

実施形態 12

上記クラッド層は、上記少なくとも 1 つの弾性特性における上記勾配を備える、実施形態 11 に記載のガラス物品。

【0103】

実施形態 13

上記コア層と上記クラッド層との境界は、上記少なくとも 1 つの弾性特性における上記勾配を備える、実施形態 11 に記載のガラス物品。

【0104】

実施形態 14

上記少なくとも 1 つの弾性特性は、ヤング率、剪断弾性率又はポアソン比のうちの少なくとも 1 つを含む、実施形態 11～13 のいずれか 1 つに記載のガラス物品。

【0105】

実施形態 15

ガラスコア層と、上記ガラスコア層に隣接するガラスクラッド層とを備えるガラス物品を形成するステップを含む、方法であって、

上記ガラス物品は、上記ガラス物品のヌープ引掻き閾値が少なくとも約 5 N となり、上記ガラス物品の押込み閾値が少なくとも約 20 N となり、上記クラッド層の圧縮応力が最大約 500 MPa となるような、上記コア層と上記クラッド層との間の熱膨張係数 (CTE) の不一致、及び上記ガラス物品の厚さに対する上記コア層の厚さの比率を備える、方法。

【0106】

実施形態 16

上記ガラス物品の上記厚さに対する上記コア層の上記厚さの上記比率は、少なくとも約 0.8 である、実施形態 15 に記載の方法。

【0107】

実施形態 17

上記ガラス物品の残留強度は、1 mL の粒度 90 の SiC 粒子を用いて、上記ガラス物品の外側表面を、ある研磨圧において 5 秒間研磨した後に決定される強度であり、

研磨圧 5 psi (約 34 kPa) における上記残留強度に対する、研磨圧 25 psi (約 170 kPa) における上記残留強度の比率は、少なくとも約 0.3 である、実施形態 15 又は実施形態 16 に記載の方法。

【0108】

実施形態 18

研磨圧 5 psi (約 34 kPa) における上記残留強度に対する、研磨圧 25 psi (約 170 kPa) における上記残留強度の比率は、少なくとも約 0.75 である、実施形態 17 に記載の方法。

【0109】

実施形態 19

上記ガラス物品は積層ガラスシートを備え、

上記ガラス物品を形成する上記ステップは、フュージョンドロープロセスを用いて上記ガラス物品を形成するステップを含む、実施形態 15～18 のいずれか 1 つに記載の方法。

【0110】

実施形態 20

ガラスコア層であって、約 50 モル%～約 80 モル%の SiO_2 、約 5 モル%～約 20 モル%の Al_2O_3 及び約 1 モル%～約 8 モル%の MgO を含む、ガラスコア層；並びに

上記コア層に隣接するガラスクラッド層であって、約 60 モル%～約 70 モル%の SiO_2 、約 6 モル%～約 18 モル%の Al_2O_3 、約 4 モル%～約 21 モル%の B_2O_3 、約 0.2 モル%～約 5 モル%の MgO 及び約 3 モル%～約 12 モル%の CaO を含む、ガラスクラッド層

を備える、ガラス物品であって、

上記ガラス物品のヌープ引掻き閾値は少なくとも約 5 N であり、上記ガラス物品の押込み閾値は少なくとも約 20 N である、ガラス物品。

【0111】

実施形態 21

10

20

30

40

50

上記コア層は更に、約 3 モル %～約 11 モル %の B_2O_3 を含む、実施形態 20 に記載のガラス物品。

【0112】

実施形態 22

上記コア層は更に、約 0.01 モル %～約 8 モル %の CaO を含む、実施形態 20 又は実施形態 21 に記載のガラス物品。

【0113】

実施形態 23

上記コア層は更に、約 3 モル %～約 7 モル %の SrO を含む、実施形態 20～22 のいずれか 1 つに記載のガラス物品。

10

【0114】

実施形態 24

上記コア層は更に、約 0.01 モル %～約 0.1 モル %の BaO を含む、実施形態 20～23 のいずれか 1 つに記載のガラス物品。

【0115】

実施形態 25

上記クラッド層は更に、約 0.2 モル %～約 3 モル %の SrO を含む、実施形態 20～24 のいずれか 1 つに記載のガラス物品。

【0116】

実施形態 26

上記クラッド層は更に、約 0.01 モル %～約 2 モル %の BaO を含む、実施形態 20～25 のいずれか 1 つに記載のガラス物品。

20

【0117】

実施形態 27

上記コア層は、少なくとも約 $40 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ の熱膨張係数 (CTE) を備える、実施形態 20～26 のいずれか 1 つに記載のガラス物品。

【0118】

実施形態 28

上記クラッド層は、少なくとも約 $40 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ の CTE を備える、実施形態 20～27 のいずれか 1 つに記載のガラス物品。

30

【0119】

実施形態 29

上記コア層の上記 CTE と上記クラッド層の上記 CTE とは、少なくとも約 $5 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ だけ異なる、実施形態 27 又は実施形態 28 に記載のガラス物品。

【0120】

実施形態 30

上記コア層の上記 CTE と上記クラッド層の上記 CTE とは、最大約 $55 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ しか異ならない、実施形態 27～29 のいずれか 1 つに記載のガラス物品。

【0121】

実施形態 31

上記クラッド層は、アルカリ金属を実質的に含まない、実施形態 20～30 のいずれか 1 つに記載のガラス物品。

40

【0122】

実施形態 32

上記ガラス物品の厚さは、約 0.2 mm～約 2 mm であり、

上記ガラス物品の上記厚さに対する上記コア層の厚さの比率は、少なくとも約 0.8 である、実施形態 20～31 のいずれか 1 つに記載のガラス物品。

【0123】

実施形態 33

上記コア層はある引張応力を備え、

50

上記クラッド層は、最大約 500 MPa の圧縮応力を備える、実施形態 20～32 のいずれか 1 つに記載のガラス物品。

【0124】

実施形態 34

LCD 及び LED ディスプレイ、コンピュータモニタ、現金自動預払機 (ATM) を含む消費者用若しくは市販の電子デバイスにおけるカバーガラス若しくはガラス背面用途；

携帯電話、パーソナルメディアプレーヤ及びタブレットコンピュータを含む携帯用電子デバイスのためのタッチスクリーン若しくはタッチセンサ用途；

半導体ウエハを含む集積回路用途；

光電池用途；

10

建築用ガラス用途；

自動車若しくは車両用ガラス用途；又は

市販の若しくは家庭用電気製品用途

のための、実施形態 1～14 又は 20～33 のいずれか 1 つに記載のガラス物品の使用。

【符号の説明】

【0125】

100 ガラス物品

102 コア層

104 第 1 のクラッド層

106 第 2 のクラッド層

20

200 越流分配器

220 下側越流分配器

222 トラフ

224 第 1 のガラス組成物

226 外側形成表面

228 外側形成表面

230 ドローライン

240 上側越流分配器

242 トラフ

244 第 2 のガラス組成物

30

246 外側形成表面

248 外側形成表面

【図 1】

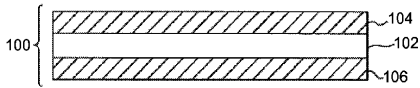


FIG. 1

【図 2】

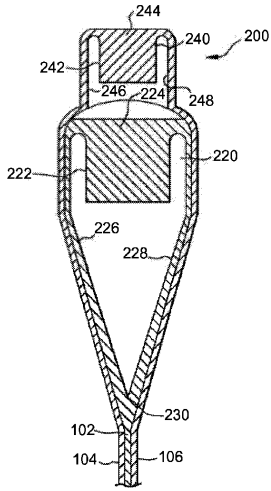
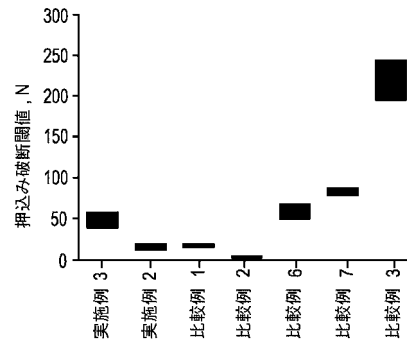
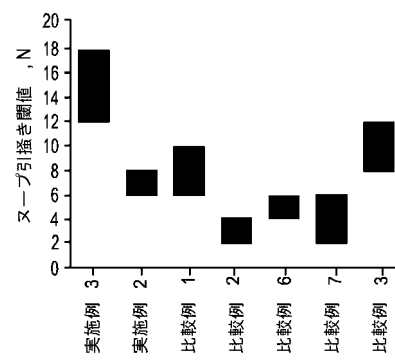


FIG. 2

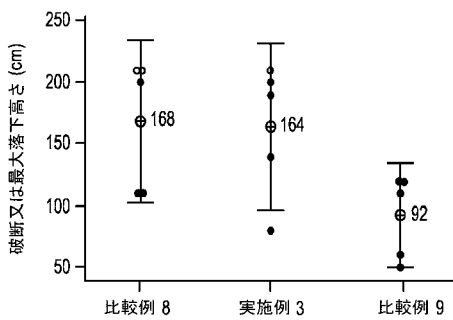
【図 9】



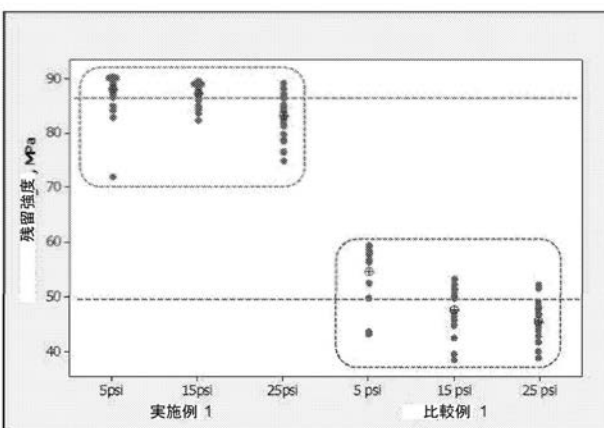
【図 11】



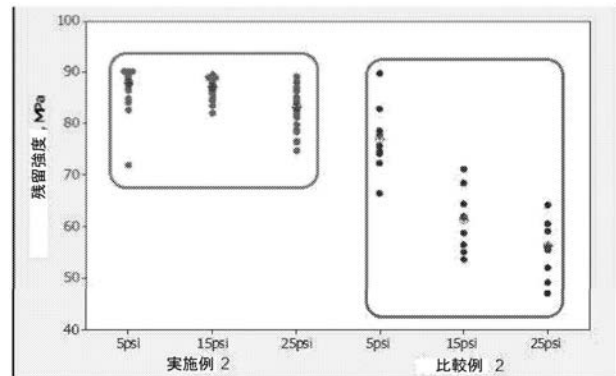
【図 13】



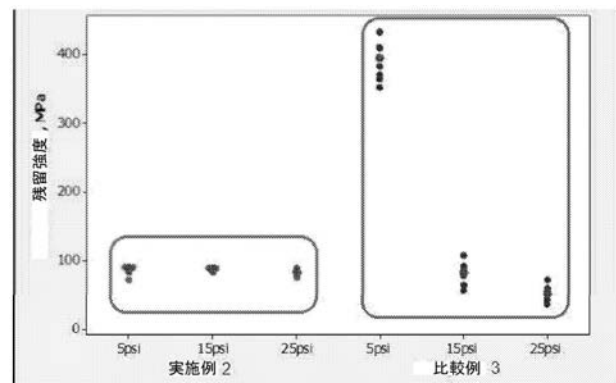
【図 3】



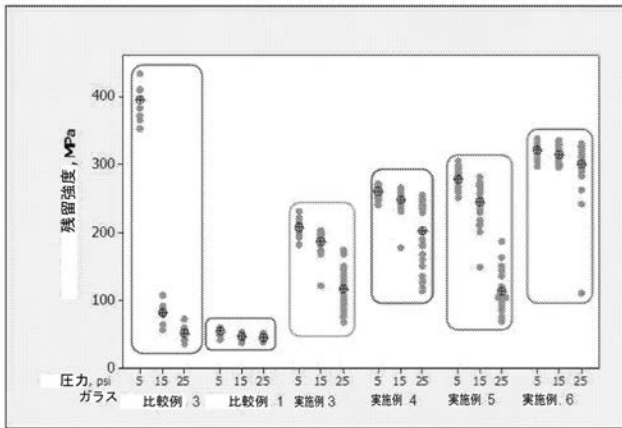
【図 4】



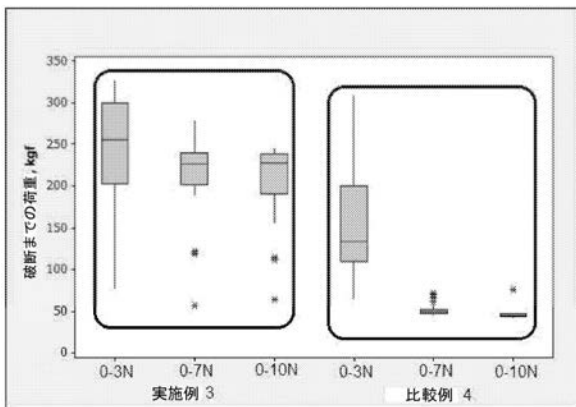
【図 5】



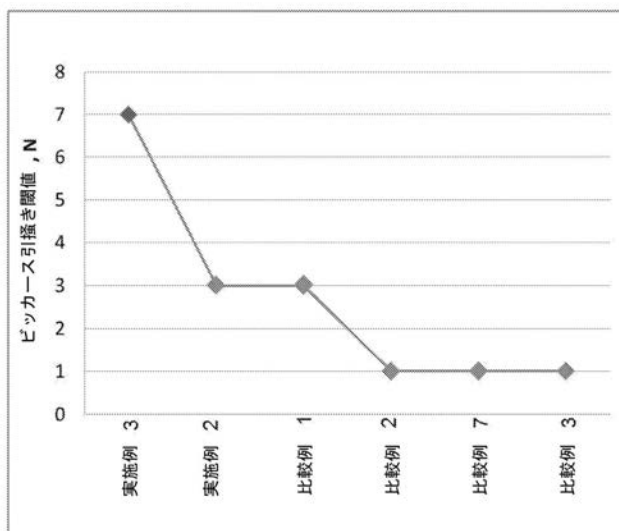
【図 6】



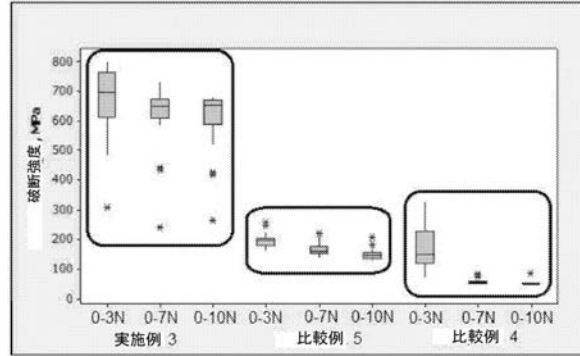
【図 7】



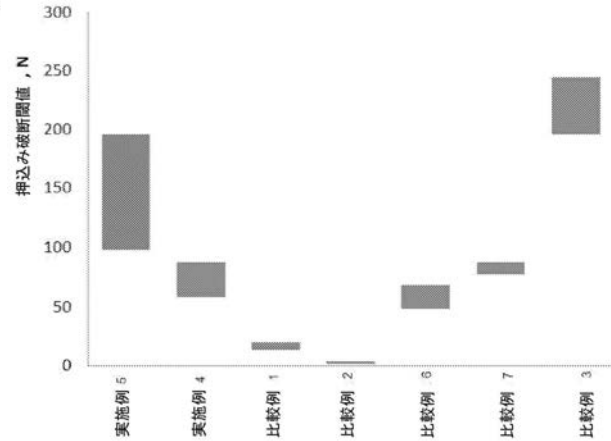
【図 12】



【図 8】



【図 10】



【手続補正書】

【提出日】平成28年12月7日(2016.12.7)

【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】

【優先権】

【0001】

本出願は、2014年3月27日出願の米国特許出願第61/970972号に対する優先権の利益を主張するものであり、上記特許出願の内容は、その全体が参照により本出願に援用される。

【技術分野】

【0002】

本開示はガラス物品に関し、より詳細には、複数のガラス層を備える積層ガラス物品、及び上記積層ガラス物品を形成するための方法に関する。

【背景技術】

【0003】

ガラス物品は、例えば自動車用窓ガラス、建築用パネル、電気製品並びに（例えばスマートフォン、タブレット、ラップトップコンピュータ及びモニタといったタッチスクリーンデバイスのための）カバーガラスを含む、広範な製品において使用できる。使用中、ガラス物品の表面に比較的大きな傷が導入される場合がある。例えば200 μ m以上の深さの傷が、自動車のフロントガラスの表面に導入されたことが観察されている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

従って、高い引掻き耐性を有すること、及びガラス物品の表面に比較的大きな傷が導入された後でさえもガラス物品の強度を保持することが、ガラス物品に関して望ましい。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本出願において開示されるのは、ガラスコア層と、上記ガラスコア層に隣接するガラスクラッド層とを備える、ガラス物品である。上記コア層の熱膨張係数（CTE）は、上記クラッド層のCTEより大きい。上記コア層はある引張応力を備え、上記クラッド層はある圧縮応力を備える。ガラス物品の残留強度は、1mLの粒度90のSiC粒子を用いて、上記ガラス物品の外側表面を、ある研磨圧において5秒間研磨した後に決定される強度であり、研磨圧5psi（約34kPa）における残留強度に対する、研磨圧25psi（約170kPa）における残留強度の比率は、少なくとも約0.3である。

【0006】

また本出願において開示されるのは、ガラスコア層と、上記ガラスコア層に隣接するガラスクラッド層とを備えるガラス物品を形成するステップを含む方法である。上記コア層と上記クラッド層との間の熱膨張係数（CTE）の不一致、及び上記ガラス物品の厚さに対する上記コア層の厚さの比率は、上記ガラス物品のヌープ引掻き閾値が少なくとも約5Nとなり、上記ガラス物品の押込み閾値が少なくとも約20Nとなり、上記クラッド層の圧縮応力が最大約500MPaとなるように選択される。

【0007】

また本出願において開示されるのは、ガラスコア層と、上記ガラスコア層に隣接するガラスクラッド層とを備える、ガラス物品である。上記コア層は、約50モル%～約80モル%のSiO₂、約5モル%～約20モル%のAl₂O₃及び約1モル%～約8モル%のMgOを含む。上記クラッド層は、約60モル%～約70モル%のSiO₂、約6モル%

～約 18 モル % の Al_2O_3 、約 4 モル %～約 21 モル % の B_2O_3 、約 0.2 モル %～約 5 モル % の MgO 及び約 3 モル %～約 12 モル % の CaO を含む。上記ガラス物品のヌープ引掻き閾値は少なくとも約 5 N であり、上記ガラス物品の押込み閾値は少なくとも約 20 N である。

【0008】

更なる特徴及び利点は、以下の「発明を実施するための形態」に記載され、またその一部は、「発明を実施するための形態」から当業者には容易に明らかとなり、又は以下の「発明を実施するための形態」、請求項及び添付の図面を含む本出願に記載の実施形態を実施することによって認識されるだろう。

【0009】

以上の「発明の概要」及び以下の「発明を実施するための形態」はいずれも単なる例であり、請求項の性質及び特徴を理解するための概観又は枠組みを提供することを意図したものであることを理解されたい。添付の図面は更なる理解を提供するために含まれているものであり、本明細書に組み込まれて本明細書の一部を構成する。図面は 1 つ又は複数の実施形態を図示しており、本説明と併せて様々な実施形態の原理及び動作を説明する役割を果たす。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図 1】ガラス物品の例示的な一実施形態の断面図

【図 2】ガラス物品を形成するために使用できる越流分配器の例示的な一実施形態の断面図

【図 3】実施例 1 に従って形成された積層ガラスシート、及び比較例 1 に従って形成された非強化ガラスシートに関する、残留強度：研磨圧を示すグラフ

【図 4】実施例 2 に従って形成された積層ガラスシート、及び比較例 2 に従って形成されたイオン交換ガラスシートに関する、残留強度：研磨圧を示すグラフ

【図 5】実施例 2 に従って形成された積層ガラスシート、及び比較例 3 に従って形成されたイオン交換ガラスシートに関する、残留強度：研磨圧を示すグラフ

【図 6】実施例 3 に従って形成された積層ガラスシート、比較例 1 に従って形成された非強化ガラスシート、及び比較例 3 に従って形成されたイオン交換ガラスシートに関する、残留強度：研磨圧を示すグラフ

【図 7】実施例 3 に従って形成された積層ガラスシート、及び比較例 4 に従って形成された熱強化ガラスシートに関する、（破断までの荷重として与えられる）残留強度：勾配付きヌープ引掻き荷重を示すグラフ

【図 8】実施例 3 に従って形成された積層ガラスシート、比較例 4 に従って形成された熱強化ガラスシート、及び比較例 5 に従って形成された完全強化（fully-tempered）ガラスシートに関する、（破断までの荷重として与えられる）残留強度：勾配付きヌープ引掻き荷重を示すグラフ

【図 9】実施例 2 及び 3 に従って形成された積層ガラスシート、比較例 1 に従って形成された非強化ガラスシート、並びに比較例 2、3、6 及び 7 に従って形成されたイオン交換ガラスシートの押込み閾値を示すグラフ

【図 10】実施例 4 及び 5 に従って形成された積層ガラスシート、比較例 1 に従って形成された非強化ガラスシート、並びに比較例 2、3、6 及び 7 に従って形成されたイオン交換ガラスシートの押込み閾値を示すグラフ

【図 11】実施例 2 及び 3 に従って形成された積層ガラスシート、比較例 1 に従って形成された非強化ガラスシート、並びに比較例 2、3、6 及び 7 に従って形成されたイオン交換ガラスシートのヌープ引掻き閾値を示すグラフ

【図 12】実施例 2 及び 3 に従って形成された積層ガラスシート、比較例 1 に従って形成された非強化ガラスシート、並びに比較例 2、3 及び 7 に従って形成されたイオン交換ガラスシートのビッカース引掻き閾値を示すグラフ

【図 13】実施例 3 に従って形成された積層ガラスシート、並びに比較例 8 及び 9 に従っ

て形成されたイオン交換ガラスシートの落下閾値を示すグラフ

【発明を実施するための形態】

【0011】

これより、添付の図面に図示された例示的实施形態を詳細に参照する。可能な場合は常に、同一の又は類似の部分の指すために、図面全体を通して同一の参照番号を使用する。図面中の構成部品は必ずしも縮尺が正確ではなく、その代わりに、例示的实施形態の原理を説明するにあたって強調が施されている。

【0012】

本明細書中で使用される場合、用語「平均熱膨張係数」は、 0°C ～ 300°C での所定の材料又は層の平均熱膨張係数を指す。本明細書中で使用される場合、用語「熱膨張係数」は、そうでないことが示されていない限り、この平均熱膨張係数を指す。

【0013】

本明細書に記載のガラス物品の強度は、ASTM C1499-08「周囲温度における先端セラミックの単調等二軸曲げ強さの標準試験方法」に記載されている試験方法に従ったリング-オン-リング荷重を用いて決定される。一般にリング-オン-リング荷重試験方法は、単調一軸荷重下で、同心リング構成によって、周囲温度において、先端脆性材料の等二軸曲げ強さを決定するために使用され、ガラス物品の表面強度を評価するための方法として幅広く受容されている。本明細書に記載のリング-オン-リング荷重の結果は、2インチ（5.08 cm）四方のガラスシート上の直径1インチ（2.54 cm）の支持リング及び直径0.5インチ（1.27 cm）の荷重リングを用いて決定される。リングの接触半径は1.6 mmであり、ヘッド速度は1.2 mm/分である。

【0014】

本明細書中で使用される場合、用語「残留強度（retained strength）」は、ガラス物品の外側表面に対して傷が制御下で導入された後に決定されたガラス物品の強度を指す。いくつかの実施形態では、上記傷は、1 mLの粒度90のSiC粒子を用いて、上記ガラス物品の外側表面を、ある研磨圧において5秒間研磨することによって導入される。本明細書では、このような残留強度値は一般に5 psi（約34 kPa）、15 psi（約100 kPa）及び25 psi（約170 kPa）の研磨圧において報告される。他の実施形態では、傷は、勾配付き引掻き荷重を上昇させながら、ヌープダイヤモンドを用いてガラス物品の外側表面を引っ掻くことによって導入される。本明細書では、このような残留強度値は一般に、0～3 N、0～7 N及び0～10 Nの勾配付き引掻き荷重において報告される。

【0015】

本明細書中で使用される場合、用語「ヌープ引掻き閾値（Knoop scratch threshold）」は、荷重を上昇させながら、ヌープダイヤモンドを用いてガラス物品の表面を引っ掻くのに応答して、ガラス物品に横割れが最初に観察される荷重を指す。機械式試験器は、横割れの始まりを決定するために、荷重を上昇させながら、ガラス物品を引っ掻くヌープダイヤモンドを保持する。横割れは、ヌープダイヤモンドによって形成された元々の傷又は溝の幅の2倍超の、ガラス物品中の持続した割れによって示される。この試験は、室温及び相対湿度50%で実施される。

【0016】

本明細書中で使用される場合、用語「押込み閾値（indentation threshold）」は、荷重を上昇させながらビッカース圧子を用いたガラス物品の表面の押込みに応答してガラス物品に割れが最初に観察される荷重を指す。押込み荷重は、ビッカース圧子を用いて0.2 mm/分の速度でガラス物品の表面に適用され、その後取り外される。最大押込み荷重は10秒間保持される。押込み閾値は、10個の窪みの50%が、圧跡の角から発するいずれの数の径方向/中央割れを呈する押込み荷重として決定される。最大押込み荷重は、所定のガラス物品に関して押込み閾値が満たされるまで上昇する。全ての押込みの測定は、室温及び相対湿度50%で実施される。

【0017】

本明細書中で使用される場合、用語「ビッカース引掻き閾値（Vickers scratch threshold）」は、荷重を上昇させながら、ビッカース圧子を用いてガラス物品の表面を引っ掻くのに応答して、ガラス物品に横割れが最初に観察される荷重を指す。この試験手順は、スूपダイヤモンドをビッカース圧子に置き換える以外は、スूप引掻き閾値を決定するために使用される手順と同様である。横割れは、ビッカース圧子によって形成された元々の引っ掻き傷又は溝の幅の2倍超の、ガラス物品中の持続した割れによって示される。

【0018】

本明細書中で使用される場合、用語「落下閾値（drop threshold）」は、高さを上昇させながら、カバーガラスを備える電子デバイスを落下表面に落下させるのに応答して、上記カバーガラスの破断が最初に観察される高さを指す。本明細書に記載の落下閾値の値は、一般に、電子デバイスとしての、カバーガラスが導入された市販のスマートフォンからのケース、及びLeChase Aアスファルト落下表面を使用して決定した。

【0019】

様々な実施形態では、ガラス物品は、少なくとも第1の層及び第2の層を備える。例えば上記第1の層はコア層を構成し、上記第2の層は上記コア層に隣接する1つ又は複数のクラッド層を構成する。上記第1の層及び／又は上記第2の層は、ガラス、ガラスセラミック又はこれらの組み合わせを備えるガラス層である。いくつかの実施形態では、上記第1の層及び／又は上記第2の層は透明ガラス層である。

【0020】

図1は、ガラス物品100の例示的な一実施形態の断面図である。いくつかの実施形態では、ガラス物品100は、複数のガラス層を備える積層シートを備える。この積層シートは、図1に示すように略平面とすることができ、又は非平面とすることができる。ガラス物品100は、第1のクラッド層104と第2のクラッド層106との間に配置されるコア層102を備える。いくつかの実施形態では、第1のクラッド層104及び第2のクラッド層106は、図1に示すように外部層である。他の実施形態では、第1のクラッド層及び／又は第2のクラッド層は、コア層と外部層との間に配置される中間層である。

【0021】

コア層102は、第1の主表面と、上記第1の主表面に対向する第2の主表面とを備える。いくつかの実施形態では、第1のクラッド層104は、コア層102の第1の主表面に融着される。更に、又はあるいは、第2のクラッド層106は、コア層102の第2の主表面に融着される。このような実施形態では、第1のクラッド層104とコア層102との間、及び／又は第2のクラッド層106とコア層102との間の境界は、例えば接着剤、コーティング層、又は各クラッド層をコア層に接着するために追加若しくは構成される非ガラス材料といった、いずれの結合材料を備えない。従って、第1のクラッド層104及び／又は第2のクラッド層106は、コア層102に直接融着され、又はコア層102に直接隣接する。いくつかの実施形態では、ガラス物品は、コア層と第1のクラッド層との間、及び／又はコア層と第2のクラッド層との間に配置される、1つ又は複数の中間層を備える。例えば上記中間層は、コア層とクラッド層との境界に形成された、中間ガラス層及び／又は拡散層を備える。いくつかの実施形態では、ガラス物品100はガラス-ガラス積層体を備え、このガラス-ガラス積層体において、直接隣接するガラス層の間の境界はガラス-ガラス境界である。

【0022】

いくつかの実施形態では、コア層102は第1のガラス組成物を含み、第1のクラッド層104及び／又は第2のクラッド層106は、第1のガラス組成物とは異なる第2のガラス組成物を含む。例えば図1に示す実施形態では、コア層102は第1のガラス組成物を含み、第1のクラッド層104及び第2のクラッド層106はそれぞれ第2のガラス組成物を含む。他の実施形態では、第1のクラッド層は第2のガラス組成物を含み、第2のクラッド層は、第1のガラス組成物及び／又は第2のガラス組成物とは異なる第3のガラ

ス組成物を含む。

【0023】

ガラス物品は、例えばフュージョンドロー、ダウンドロー、スロットドロー、アップドロー又はフロートプロセスといった好適なプロセスを用いて形成できる。いくつかの実施形態では、ガラス物品はフュージョンドロープロセスを用いて形成される。図2は、例えばガラス物品100等のガラス物品を形成するために使用できる越流分配器200の例示的な一実施形態の断面図である。越流分配器200は、米国特許第4214886号明細書に記載されているように構成でき、上記特許文献はその全体が参照により本出願に援用される。例えば越流分配器200は、下側越流分配器220と、上記下側越流分配器の上方に位置決めされた上側越流分配器240とを備える。下側越流分配器220はトラフ222を備える。第1のガラス組成物224は溶融して、粘性状態でトラフ222へと供給される。第1のガラス組成物224は、以下に更に説明するように、ガラス物品100のコア層102を形成する。上側越流分配器240はトラフ242を備える。第2のガラス組成物244は溶融して、粘性状態でトラフ242へと供給される。第2のガラス組成物244は、以下に更に説明するように、ガラス物品100の第1のクラッド層104及び第2のクラッド層106を形成する。

【0024】

第1のガラス組成物224はトラフ222を越流して、下側越流分配器220の対向する外側形成表面226及び228へと流れ落ちる。外側形成表面226及び228は、ドロライン230において集束する。下側越流分配器220の各外側形成表面226及び228を流れ落ちる第1のガラス組成物の別個の流れは、ドロライン230において集束し、ここで上記別個の流れは融着して、ガラス物品100のコア層102を形成する。

【0025】

第2のガラス組成物244はトラフ242を越流して、上側越流分配器240の対向する外側形成表面246及び248へと流れ落ちる。第2のガラス組成物244は、上記第2のガラス組成物が下側越流分配器220の周りを流れて、下側越流分配器の外側形成表面226及び228を超えて流れる第1のガラス組成物に接触するように、上側越流分配器240によって外向きに偏向される。第2のガラス組成物244の別個の流れは、下側越流分配器220の外側形成表面226及び228それぞれを流れ落ちる第1のガラス組成物224の別個の流れそれぞれと融着する。ドロライン230において第1のガラス組成物224の流れが集束すると、第2のガラス組成物244は、ガラス物品100の第1のクラッド層104及び第2のクラッド層106を形成する。

【0026】

いくつかの実施形態では、粘性状態のコア層102の第1のガラス組成物224は、粘性状態の第1のクラッド層104及び第2のクラッド層106の第2のガラス組成物244と接触して、積層シートを形成する。このような実施形態のうちのいくつかにおいて、積層シートは、図2に示すように下側越流分配器220のドロライン230から離れるように移動するガラスリボンの一部である。上記ガラスリボンは、例えば重力及び／又は牽引ローラを含む好適な手段によって、下側越流分配器220から引き出すことができる。上記ガラスリボンは、下側越流分配器220から離れるように移動する際に冷却される。上記ガラスリボンは切断され、これによってガラスリボンから積層シートが分離される。従って積層シートはガラスリボンから切り出される。ガラスリボンは、例えばスコ어링、屈曲、熱衝撃付与及び／又はレーザ切断といった好適な技術を用いて切断できる。いくつかの実施形態では、ガラス物品100は図1に示すような積層シートを含む。他の実施形態では、積層シートを（例えば切断又は成型によって）更に加工して、ガラス物品100を形成できる。

【0027】

図1に示すガラス物品100は3つの層を備えるが、本開示には他の実施形態も含まれる。他の実施形態では、ガラス物品は、2つ、4つ又はそれを超える数の層等の、所与の数の層を有することができる。例えば2つの層を備えるガラス物品は、これら2つの層が

、越流分配器の各ドロラインから離れるように移動する間に接合されるように位置決めされた、2つの越流分配器を用いて、又は2つのガラス組成物が越流分配器の対向する外側形成表面上を流れ、越流分配器のドロラインにおいて集束するように、分割されたトラフを有する、単一の越流分配器を用いて、形成できる。4つ以上の層を備えるガラス物品は、追加の越流分配器を用いて、及び／又は分割されたトラフを有する越流分配器を用いて、形成できる。このように、所与の数の層を有するガラス物品は、それに対応して越流分配器を改造することによって形成できる。

【0028】

いくつかの実施形態では、ガラス物品100は、少なくとも約0.05mm、少なくとも約0.1mm、少なくとも約0.2mm、又は少なくとも約0.3mmの厚さを備える。更に、又はあるいは、ガラス物品100は、最大約2mm、最大約1.5mm、最大約1mm、最大約0.7mm、又は最大約0.5mmの厚さを備える。いくつかの実施形態では、ガラス物品100の厚さに対するコア層102の厚さの比率は、少なくとも約0.8、少なくとも約0.85、少なくとも約0.9、又は少なくとも約0.95である。いくつかの実施形態では、第2の層（例えば第1のクラッド層104及び第2のクラッド層106それぞれ）の厚さは、約0.01mm～約0.3mmである。

【0029】

いくつかの実施形態では、第1のガラス組成物及び／又は第2のガラス組成物は、本明細書に記載されているように、フュージョンドロッププロセスを用いてガラス物品100を形成するために好適な液相粘度を備える。例えば第1の層（例えばコア層102）の第1のガラス組成物は、少なくとも約100kP（10kPa・s）、少なくとも約200kP（20kPa・s）、又は少なくとも約300kP（30kPa・s）の液相粘度を備える。更に、又はあるいは、第1のガラス組成物は、最大約3000kP（300kPa・s）、最大約2500kP（250kPa・s）、最大約1000kP（100kPa・s）、又は最大約800kP（80kPa・s）の液相粘度を備える。更に、又はあるいは、第2の層（例えば第1のクラッド層104及び／又は第2のクラッド層106）の第2のガラス組成物は、少なくとも約50kP（5kPa・s）、少なくとも約100kP（10kPa・s）、又は少なくとも約200kP（20kPa・s）の液相粘度を備える。更に、又はあるいは、第2のガラス組成物は、最大約3000kP（300kPa・s）、最大約2500kP（250kPa・s）、最大約1000kP（100kPa・s）、又は最大約800kP（80kPa・s）の液相粘度を備える。第1のガラス組成物は、第2の層を形成するために越流分配器を超えて第2のガラス組成物を搬送するのを支援できる。従って第2のガラス組成物は、フュージョンドロッププロセスを用いて単層シートを形成するために好適であると一般に考えられる液相粘度よりも低い液相粘度を備えることができる。

【0030】

いくつかの実施形態では、ガラス物品100は、強化ガラス物品として構成される。例えばいくつかの実施形態では、第2の層（例えば第1のクラッド層104及び／又は第2のクラッド層106）の第2のガラス組成物は、第1の層（例えばコア層102）の第1のガラス組成物とは異なる平均熱膨張係数（CTE）を備える。例えば、第1のクラッド層104及び第2のクラッド層106は、コア層102より低い平均CTEを有するガラス組成物から形成される。CTEの不一致（即ち第1のクラッド層104及び第2のクラッド層106の平均CTEとコア層102の平均CTEとの間の違い）は、ガラス物品100の冷却時の、クラッド層における圧縮応力の形成、及びコア層における引張応力の形成につながる。様々な実施形態では、第1及び第2のクラッド層はそれぞれ独立して、コア層より高い平均CTE、低い平均CTE又は略同一の平均CTEを有することができる。

【0031】

いくつかの実施形態では、第1の層（例えばコア層102）の平均CTEと第2の層（例えば第1のクラッド層104及び／又は第2のクラッド層106）の平均CTEとは、

少なくとも約 $5 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 、少なくとも約 $15 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 、又は少なくとも約 $25 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ だけ異なる。更に、又はあるいは、第1の層の平均CTEと第2の層の平均CTEとは、最大約 $55 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 、最大約 $50 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 、最大約 $40 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 、最大約 $30 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 、最大約 $20 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 、又は最大約 $10 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ しか異ならない。例えばいくつかの実施形態では、第1の層の平均CTEと第2の層の平均CTEとは、約 $5 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ～ 約 $30 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 又は約 $5 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ～ 約 $20 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ だけ異なる。いくつかの実施形態では、第2の層の第2のガラス組成物は、最大約 $40 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 、又は最大約 $35 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ の平均CTEを備える。更に、又はあるいは、第2の層の第2のガラス組成物は、少なくとも約 $25 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 、又は少なくとも約 $30 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ の平均CTEを備える。更に、又はあるいは、第1の層の第1のガラス組成物は、少なくとも約 $40 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 、少なくとも約 $50 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 、又は少なくとも約 $55 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ の平均CTEを備える。更に、又はあるいは、第1の層の第1のガラス組成物は、最大約 $90 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 、最大約 $85 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 、最大約 $80 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 、最大約 $70 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 、又は最大約 $60 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ の平均CTEを備える。

【0032】

様々な実施形態では、ガラス組成物、及びガラス層の相対厚さは、所望の強度特性を有するガラス物品を達成できるように選択できる。例えばいくつかの実施形態では、第1の層（例えばコア層102）の第1のガラス組成物、並びに第2の層（例えば第1のクラッド層104及び／又は第2のクラッド層106）のガラス組成物は、所望のCTE不一致を達成できるように選択され、第1の層及び第2の層それぞれの厚さは、上記所望のCTE不一致と併せて、第2の層における所望の圧縮応力、第1の層における所望の引張応力、所望の残留強度、及び／又は所望の落下閾値を達成できるように選択される。

【0033】

様々な実施形態では、ガラス組成物、及びガラス層の相対厚さは、所望の表面特性を有するガラス物品を達成できるように選択できる。例えばいくつかの実施形態では、第1の層（例えばコア層102）の第1のガラス組成物、第2の層（例えば第1のクラッド層104及び／又は第2のクラッド層106）のガラス組成物、並びに第1の層及び第2の層それぞれの厚さは、所望のヌープ引掻き閾値及び／又は所望の押込み閾値を有するガラス物品を達成できるように選択される。

【0034】

いくつかの実施形態では、ガラス物品のヌープ引掻き閾値は、少なくとも約5N、少なくとも約10N、又は少なくとも約15Nである。更に、又はあるいは、ガラス物品の押込み閾値は、少なくとも約20N、少なくとも約30N、又は少なくとも約40Nである。更に、又はあるいは、ガラス物品のビッカース引掻き閾値は、少なくとも約2N、少なくとも約3N、少なくとも約5N、又は少なくとも約7Nである。更に、又はあるいは、ガラス物品の落下閾値は少なくとも約100cm、少なくとも約140cm、又は少なくとも約160cmである。

【0035】

ガラス物品の強度及び表面特性は、互いに関連し得る。従って、ガラス物品の様々な特性（例えばCTE不一致、圧縮応力、引張応力、残留強度、落下閾値、ヌープ引掻き閾値、及び／又は押込み閾値）は一般に、互いに独立して調整できず、組み合わせて調整されるか、又は互いにバランスを取ることによって、ガラス物品が製造される。従来の知識は、比較的高い圧縮応力を有するガラス物品は、ヌープ引掻き閾値、押込み閾値及び落下閾値の値が、比較的低い圧縮応力を有するガラス物品よりも高くなることを示唆している。しかしながら、本明細書に記載の様々な特性を適切に選択することによって、比較的低い圧縮応力と共に、改善されたヌープ引掻き閾値、押込み閾値及び／又は落下閾値を有する、ガラス物品の形成を可能とすることができる。これらの改善された特性は、追加の加工（例えばイオン交換処理）なしに、形成されたままの状態のガラス物品に付与できる。例

えば、形成されたままの状態のフュージョン成形ガラス積層体は、このフュージョン成形ガラス積層体よりも高い圧縮応力を有するイオン交換ガラス物品に比べて、改善されたヌープ引掻き閾値、押込み閾値及び／又は落下閾値を有することができる。

【0036】

いくつかの実施形態では、クラッド層の圧縮応力は、最大約800MPa、最大約500MPa、最大約300MPa、最大約200MPa、最大約150MPa、最大約100MPa、最大約50MPa、又は最大約40MPaである。更に、又はあるいは、クラッド層の圧縮応力は、少なくとも約10MPa、少なくとも約20MPa、少なくとも約30MPa、少なくとも約50MPa、又は少なくとも約100MPaである。

【0037】

本明細書に記載のガラス物品は、例えば自動車用窓ガラス、建築、電気製品及び消費者用電子機器（例えばカバーガラス）の用途を含む広範な用途において有用となり得る。強度が比較的低いガラス物品は、例えば自動車用途（例えば自動車のフロントガラス）における使用のために有益であり得る。強度が比較的高いガラス物品は、例えばカバーガラス用途（例えばタッチスクリーンデバイス）のために有用であり得る。いくつかの実施形態では、ガラス組成物、及びガラス層の相対厚さは、所定の強度（例えば摩耗しない強度及び／又は残留強度）を有するガラス物品を形成できるよう、本明細書に記載されているように選択される。従ってガラス物品の強度を、ガラス組成物及びガラス層の相対厚さを操作することによって制御して、所望の用途に好適なガラス物品を形成する。

【0038】

様々な用途において、様々な程度の表面研磨又は表面損傷に応答して、ガラス物品の強度が略一定に保たれると有益であり得る。換言すれば、ガラス物品の強度を、表面研磨又は表面損傷に対して比較的非感受性とするとは有益であり得る。従って、ガラス物品の使用中にガラス物品の表面に様々な量の損傷が引き起こされた後でさえも、ガラス物品の強度を、ガラス物品の寿命にわたって略一定に保つことができる。ガラス物品の強度は、ガラス物品の寿命中、所定の強度又は所定の強度付近に保つことができる。

【0039】

いくつかの実施形態では、研磨圧5psi（約34kPa）におけるガラス物品の残留強度に対する、研磨圧25psi（約170kPa）におけるガラス物品の残留強度の比率は、少なくとも約0.3、少なくとも約0.4、少なくとも約0.5、少なくとも約0.6、少なくとも約0.7、少なくとも約0.8、又は少なくとも約0.9である。更に、又はあるいは、0～3Nの勾配付きヌープ引掻き荷重におけるガラス物品の残留強度に対する、0～10Nの勾配付きヌープ引掻き荷重におけるガラス物品の残留強度の比率は、少なくとも約0.3、少なくとも約0.4、少なくとも約0.5、少なくとも約0.6、少なくとも約0.7、少なくとも約0.8、又は少なくとも約0.9である。更に、又はあるいは、研磨圧5psi（約34kPa）における残留強度及び研磨圧25psi（約170kPa）における残留強度はそれぞれ、少なくとも約80MPa、少なくとも約90MPa、又は少なくとも約100MPaである。更に、又はあるいは、研磨圧5psi（約34kPa）における残留強度及び研磨圧25psi（約170kPa）における残留強度はそれぞれ、最大約375MPa、最大約350MPa、又は最大約300MPaである。

【0040】

いくつかの実施形態では、ガラス物品は、弾性特性勾配を備える。従ってガラス物品の1つ又は複数の弾性特性は、ガラス物品の厚さに沿って変動する。例えば、ガラス物品のヤング率、剪断弾性率又はポアソン比のうちの1つ又は複数の弾性特性は、ガラス物品の厚さ方向に変動する。この弾性特性勾配は、例えば、異なるガラス層が異なる弾性特性を有すること、及び／又は隣接するガラス層間の相互拡散によって形成され得る。いくつかの実施形態では、弾性特性勾配は、ガラス物品の第1の層と第2の層との間の境界（例えばクラッド／コア境界）における弾性特性の段階的变化を含む。例えば、第1の層の少なくとも1つの弾性特性は、第2の層の対応する弾性特性とは異なる。他の実施形態では、弾性特性勾

配は、少なくとも1つの弾性特性が、ガラス物品の厚さ方向に沿った第1の位置における第1の値から、ガラス物品の厚さ方向に沿った第2の位置における第2の値へと変化する、漸進的変動を含む。例えば第2の層の少なくとも1つの弾性特性は、コア層から離れてガラス物品の表面へと向う方向に減少する。弾性特性勾配は、ガラス物品の損傷耐性を増強できる。例えば勾配領域は、ガラス物品の損傷耐性を増強するために、窪みのサイズ（例えば数十マイクロメートル）とすることができる。

【0041】

第1の層（例えばコア層102）の第1のガラス組成物、並びに第2の層（例えば第1のクラッド層104及び／又は第2のクラッド層106）の第2のガラス組成物は、本明細書に記載の所望の特性を有するガラス物品を形成できる好適なガラス組成物を含むことができる。例示的な第1の（コア）ガラス組成物、及び例示的な第2の（クラッド）ガラス組成物を、それぞれ表1及び2に示す。種々の成分の量は、表1及び2において、酸化物ベースのモル％として与えられている。

【0042】

いくつかの実施形態では、第1のガラス組成物は、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 及びこれらの組み合わせからなるグループから選択される、ガラスネットワーク構成材を含む。例えば第1のガラス組成物は、少なくとも約50モル％の SiO_2 、少なくとも約55モル％の SiO_2 、少なくとも約60モル％の SiO_2 、又は少なくとも約65モル％の SiO_2 を含む。更に、又はあるいは、第1のガラス組成物は、最大約80モル％の SiO_2 、最大約70モル％の SiO_2 、最大約68モル％の SiO_2 、又は最大約60モル％の SiO_2 を含む。更に、又はあるいは、第1のガラス組成物は、少なくとも約5モル％の Al_2O_3 、少なくとも約9モル％の Al_2O_3 、又は少なくとも約12モル％の Al_2O_3 を含む。更に、又はあるいは、第1のガラス組成物は、最大約20モル％の Al_2O_3 、最大約17モル％の Al_2O_3 、又は最大約11モル％の Al_2O_3 を含む。更に、又はあるいは、第1のガラス組成物は、少なくとも約3モル％の B_2O_3 、少なくとも約6モル％の B_2O_3 、又は少なくとも約7モル％の B_2O_3 を含む。更に、又はあるいは、第1のガラス組成物は、最大約11モル％の B_2O_3 、最大約8モル％の B_2O_3 、又は最大約4モル％の B_2O_3 を含む。いくつかの実施形態では、第1のガラス組成物は B_2O_3 を実質的に含まない。例えば第1のガラス組成物は、最大約0.1モルの B_2O_3 を含む。

【0043】

いくつかの実施形態では、第1のガラス組成物は、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 及びこれらの組み合わせからなる群から選択されるアルカリ金属酸化物を含む。例えば、第1のガラス組成物は、少なくとも約0.05モル％の Na_2O 、少なくとも約10モル％の Na_2O 、又は少なくとも約13モル％の Na_2O を含む。更に、又はあるいは、第1のガラス組成物は、最大約16モル％の Na_2O 、最大約14モル％の Na_2O 、最大約2モル％の Na_2O 、又は最大約0.1モル％の Na_2O を含む。更に、又はあるいは、第1のガラス組成物は、少なくとも約0.01モル％の K_2O 、少なくとも約2モル％の K_2O 、又は少なくとも約8モル％の K_2O を含む。更に、又はあるいは、第1のガラス組成物は、最大約15モル％の K_2O 、最大約9モル％の K_2O 、最大約6モル％の K_2O 、又は最大約0.1モル％の K_2O を含む。

【0044】

いくつかの実施形態では、第1のガラス組成物は、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 及びこれらの組み合わせからなる群から選択されるアルカリ土類酸化物を含む。例えば、第1のガラス組成物は、少なくとも約1モル％の MgO 、少なくとも約2モル％の MgO 、少なくとも約3モル％の MgO 、又は少なくとも約4モル％の MgO を含む。更に、又はあるいは、第1のガラス組成物は、最大約8モル％の MgO 、最大約4モル％の MgO 、又は最大約3モル％の MgO を含む。更に、又はあるいは、第1のガラス組成物は、少なくとも約0.01モル％の CaO 、少なくとも約2モル％の CaO 、少なくとも約4モル％の CaO 、少なくとも約5モル％の CaO 、又は少なくとも約6モル％の CaO を含む。

。更に、又はあるいは、第1のガラス組成物は、最大約8モル%のCaO、最大約7モル%のCaO、最大約0.1モル%のCaO、又は最大約0.01モル%のCaOを含む。更に、又はあるいは、第1のガラス組成物は、少なくとも約3モル%のSrO、少なくとも約4モル%のSrO、少なくとも約5モル%のSrO、又は少なくとも約6モル%のSrOを含む。更に、又はあるいは、第1のガラス組成物は、最大約7モル%のSrO、最大約6モル%のSrO、又は最大約5モル%のSrOを含む。更に、又はあるいは、第1のガラス組成物は、少なくとも約0.01モル%のBaO、少なくとも約0.02モル%のBaO、又は少なくとも約0.07モル%のBaOを含む。更に、又はあるいは、第1のガラス組成物は、最大約0.1モル%のBaO、最大約0.09モル%のBaO、最大約0.05モル%のBaO、又は最大約0.01モル%のBaOを含む。いくつかの実施形態では、第1のガラス組成物はSrOを実質的に含まない。例えば、第1のガラス組成物は、最大約0.1モル%のSrOを含む。

【0045】

いくつかの実施形態では、第1のガラス組成物は、例えばSnO₂、Sb₂O₃、As₂O₃、Ce₂O₃、（例えばKCl若しくはNaCl由来の）Cl、ZrO₂、又はFe₂O₃を含む、1つ又は複数の追加の成分を含む。

【0046】

いくつかの実施形態では、第2のガラス組成物はSiO₂、Al₂O₃、B₂O₃及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、ガラスネットワーク構成材を含む。例えば、第2のガラス組成物は、少なくとも約60モル%のSiO₂、少なくとも約62モル%のSiO₂、又は少なくとも約67モル%のSiO₂を含む。更に、又はあるいは、第2のガラス組成物は、最大約70モル%のSiO₂、最大約68モル%のSiO₂、最大約65モル%のSiO₂、又は最大約63モル%のSiO₂を含む。更に、又はあるいは、第2のガラス組成物は、少なくとも約6モル%のAl₂O₃、少なくとも約10モル%のAl₂O₃、又は少なくとも約12モル%のAl₂O₃を含む。更に、又はあるいは、第2のガラス組成物は、最大約18モル%のAl₂O₃、最大約13モル%のAl₂O₃、又は最大約8モル%のAl₂O₃を含む。更に、又はあるいは、第2のガラス組成物は、少なくとも約4モル%のB₂O₃、少なくとも約6モル%のB₂O₃、少なくとも約9モル%のB₂O₃、又は少なくとも約16モル%のB₂O₃を含む。更に、又はあるいは、第2のガラス組成物は、最大約21モル%のB₂O₃、最大約18モル%のB₂O₃、又は最大約11モル%のB₂O₃を含む。

【0047】

いくつかの実施形態では、第2のガラス組成物は、Li₂O、Na₂O、K₂O及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、アルカリ金属酸化物を含む。例えば、第2のガラス組成物は、約0モル%～約0.1モル%のNa₂O、又は約0モル%～約0.06モル%のNa₂Oを含む。更に、又はあるいは、第2のガラス組成物は、約0モル%～約0.05モル%のK₂O、又は約0モル%～約0.03モル%のK₂Oを含む。いくつかの実施形態では、第2のガラス組成物はアルカリ金属を実質的に含まない。例えば、第2のガラス組成物は、最大約0.1モル%のアルカリ金属酸化物を含む。他の実施形態では、第2のガラス組成物は、約5モル%～約10モル%のアルカリ金属酸化物を含む。

【0048】

いくつかの実施形態では、第2のガラス組成物は、MgO、CaO、SrO、BaO及びこれらの組み合わせからなる群から選択されるアルカリ土類酸化物を含む。例えば、第2のガラス組成物は、少なくとも約0.2モル%のMgO、少なくとも約1モル%のMgO、又は少なくとも約3モル%のMgOを含む。更に、又はあるいは、第2のガラス組成物は、最大約5モル%のMgO、最大約4モル%のMgO、最大約2モル%のMgO、又は最大約0.5モル%のMgOを含む。更に、又はあるいは、第2のガラス組成物は、少なくとも約3モル%のCaO、少なくとも約4モル%のCaO、少なくとも約5モル%のCaO、又は少なくとも約8モル%のCaOを含む。更に、又はあるいは、第2のガラス組成物は、最大約12モル%のCaO、最大約9モル%のCaO、最大約8モル%のCa

O、又は最大約5モル%のCaOを含む。更に、又はあるいは、第2のガラス組成物は、少なくとも約0.2モル%のSrO、少なくとも約1モル%のSrO、又は少なくとも約2モル%のSrOを含む。更に、又はあるいは、第2のガラス組成物は、最大約3モル%のSrO、最大約2モル%のSrO、又は最大約1モル%のSrOを含む。更に、又はあるいは、第2のガラス組成物は、少なくとも約0.01モル%のBaO、少なくとも約0.02モル%のBaO、又は少なくとも約1モル%のBaOを含む。更に、又はあるいは、第2のガラス組成物は、最大約2モル%のBaO、最大約0.5モル%のBaO、最大約0.03モル%のBaO、最大約0.02モル%のBaO、又は最大約0.01モル%のBaOを含む。いくつかの実施形態では、第2のガラス組成物は、約3モル%の～約16モル%のアルカリ土類酸化物を含む。

【0049】

いくつかの実施形態では、第2のガラス組成物は、例えばSnO₂、Sb₂O₃、As₂O₃、Ce₂O₃、（例えばKCl若しくはNaCl由来の）Cl、ZrO₂、又はFe₂O₃を含む、1つ又は複数の追加の成分を含む。

【0050】

【表1-1】

表1：例示的な第1の（コア）ガラス組成物

	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7
SiO ₂	61.97	66.54	63.46	69.05	56.12	59.05	56.24
Al ₂ O ₃	10.89	10.03	9.56	10.2	16.73	15.1	14.38
B ₂ O ₃	10.09	6	7.09		10.5	6.26	7.16
Na ₂ O	0.07	0.09	0.09	15.13	0.064	0.086	0.084
K ₂ O	2.17	5.79	5.79		3.084	8.059	8.042
MgO	6.16	1.9	2.49	5.49	3.74	1.13	1.48
CaO	5.45	6.23	7.41		4.61	5.16	6.13
SrO	3.09	3.28	3.95		4.83	5.02	6.04
BaO	0.03	0.04	0.04		0.08	0.08	0.1
SnO ₂	0.04	0.07	0.07	0.13	0.092	0.151	0.164
ZrO ₂	0.01	0.02	0.03		0.023	0.032	0.051
Fe ₂ O ₃	0.01	0.01	0.01		0.033	0.031	0.032
As ₂ O ₃					0.0002	0.0002	0.0002

【0051】

【表 1 - 2】

表 1 : 例示的な第 1 の (コア) ガラス組成物 (続き)

	1-8	1-9	1-10	1-11
SiO ₂	67.45	69.17	68.84	69.86
Al ₂ O ₃	12.69	8.53	10.63	10.99
B ₂ O ₃	3.67			
Na ₂ O	13.67	13.94	14.86	11.74
K ₂ O	0.02	1.17	0.02	4.07
MgO	2.36	6.45	5.43	2.87
CaO	0.03	0.54	0.04	
SrO				
BaO				0.1
SnO ₂	0.09	0.19	0.17	0.45
ZrO ₂	0.01			
Fe ₂ O ₃	0.01			
As ₂ O ₃				

【 0 0 5 2 】

【表 2 - 1】

表 2 : 例示的な第 2 の (クラッド) ガラス組成物

	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7
SiO ₂	69.44	67.55	62.93	64.59	60.48	62.39	67.29
Al ₂ O ₃	12.36	11	10.74	7.38	11.55	17.21	6.47
B ₂ O ₃	4.35	9.83	13.16	16.45	17.6	10.5	20.99
Na ₂ O					0.05		
K ₂ O					0.022		
MgO	4.01	2.26	3.58	2.21	1.38	1.41	0.35
CaO	5.98	8.73	7.32	8.14	7.01	7.51	4.49
SrO	1.73	0.52	2.17	1.11	1.86	0.83	0.29
BaO	1.98		0.01	0.01	0.02		0.01
SnO ₂	0.1	0.07	0.07	0.06	0.208	0.16	0.05
ZrO ₂	0.03	0.02			0.14		0.05
Fe ₂ O ₃	0.02	0.01	0.01	0.01	0.039		0.01
As ₂ O ₃					0.0004		

【 0 0 5 3 】

【表 2 - 2】

表 2：例示的な第 2 の（クラッド）ガラス組成物（続き）

	2-8
SiO ₂	60.19
Al ₂ O ₃	11.66
B ₂ O ₃	17.75
Na ₂ O	
K ₂ O	
MgO	1.38
CaO	7.07
SrO	1.79
BaO	
SnO ₂	0.16
ZrO ₂	
Fe ₂ O ₃	
As ₂ O ₃	

【0054】

本明細書に記載のガラス物品は、例えば：LCD 及び LED ディスプレイ、コンピュータモニタ並びに現金自動預払機（ATM）を含む消費者用若しくは市販の電子デバイスにおけるカバーガラス若しくはガラス背面用途；例えば携帯電話、パーソナルメディアプレーヤ及びタブレットコンピュータを含む携帯用電子デバイスのためのタッチスクリーン若しくはタッチセンサ用途；例えば半導体ウエハを含む集積回路用途；光電池用途；建築用ガラス用途；自動車若しくは車両用ガラス用途；又は市販の若しくは家庭用電気製品用途を含む、広範な用途に使用できる。

【実施例】

【0055】

以下の実施例によって、様々な実施形態を更に明確化する。

【0056】

実施例 1

図 1 に示す全体的構造を有する積層ガラスシートを、フュージョンドロープロセスを用いて形成した。コア層は、 $43.9 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ の平均 CTE を有する例示的ガラス組成物 1 - 5 から形成した。第 1 及び第 2 のクラッド層は、 $35.6 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ の平均 CTE を有する例示的ガラス組成物 2 - 5 から形成した。ガラスシートの厚さは 1.5 mm であった。コア層の厚さは約 1.125 mm であり、各クラッド層の厚さは約 0.1875 mm であった。ガラスシートの表面圧縮は 35 MPa であった。

【0057】

実施例 2

図 1 に示す全体的構造を有する積層ガラスシートを、フュージョンドロープロセスを用いて形成した。コア層は、 $43.9 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ の平均 CTE を有する例示的ガラス組成物 1 - 5 から形成した。第 1 及び第 2 のクラッド層は、 $35.6 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ の平均 CTE を有する例示的ガラス組成物 2 - 5 から形成した。ガラスシートの厚さは 0.5 mm であった。コア層の厚さは約 0.375 mm であり、各クラッド層の厚さは約 0.

0.625であった。ガラスシートの表面圧縮は35MPaであった。

【0058】

実施例3

図1に示す全体的構造を有する積層ガラスシートを、フュージョンドロープロセスを用いて形成した。コア層は、 $54.9 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ の平均CTEを有する例示的ガラス組成物1-7から形成した。第1及び第2のクラッド層は、 $35.6 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ の平均CTEを有する例示的ガラス組成物2-5から形成した。ガラスシートの厚さは1mmであった。コア層の厚さは約0.9mmであり、各クラッド層の厚さは約0.05mmであった。ガラスシートの表面圧縮は150MPaであった。

【0059】

実施例4

図1に示す全体的構造を有する積層ガラスシートを、フュージョンドロープロセスを用いて形成した。コア層は、 $59.8 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ の平均CTEを有する例示的ガラス組成物1-6から形成した。第1及び第2のクラッド層は、 $31.7 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ の平均CTEを有する例示的ガラス組成物2-6から形成した。ガラスシートの厚さは0.7mmであった。コア層の厚さは約0.6mmであり、各クラッド層の厚さは約0.05mmであった。ガラスシートの表面圧縮は190MPaであった。

【0060】

実施例5

図1に示す全体的構造を有する積層ガラスシートを、フュージョンドロープロセスを用いて形成した。コア層は、 $74.6 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ の平均CTEを有する例示的ガラス組成物1-8から形成した。第1及び第2のクラッド層は、 $30.9 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ の平均CTEを有する例示的ガラス組成物2-7から形成した。ガラスシートの厚さは0.7mmであった。コア層の厚さは約0.612mmであり、各クラッド層の厚さは約0.044mmであった。ガラスシートの表面圧縮は190MPaであった。

【0061】

実施例6

図1に示す全体的構造を有する積層ガラスシートを、フュージョンドロープロセスを用いて形成した。コア層は、約 $85 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ の平均CTEを有する例示的ガラス組成物1-11から形成した。第1及び第2のクラッド層は、約 $35 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ の平均CTEを有する例示的ガラス組成物2-8から形成した。ガラスシートの厚さは0.7mmであった。コア層の厚さは約0.594mmであり、各クラッド層の厚さは約0.053mmであった。ガラスシートの表面圧縮は300MPaであった。

【0062】

比較例1

非強化単層ガラスシートを、ボロアルミノシリケートガラスから形成した。ガラスシートの厚さは1.5mmであった。

【0063】

比較例2

単層ガラスシートを、ソーダライムガラスから形成した。ガラスシートの厚さは0.7mmであった。ガラスシートをイオン交換プロセスに供した。イオン交換したガラスシートの表面圧縮は534MPaであり、層深さ(DOL)は0.012mmであった。

【0064】

比較例3

単層ガラスシートを、イオン交換可能なガラスから形成した。ガラスシートの厚さは0.7mmであった。ガラスシートをイオン交換プロセスに供した。イオン交換したガラスシートの表面圧縮は855MPaであり、DOLは0.042mmであった。

【0065】

比較例4

単層ガラスシートを、ソーダライムガラスから形成した。ガラスシートの厚さは1.9

mmであった。ガラスシートを熱強化プロセスに供した。熱強化したガラスシートの表面圧縮は430MPaであり、DOLは0.38mmであった。

【0066】

比較例5

単層ガラスシートを、ソーダライムガラスから形成した。ガラスシートの厚さは3.9mmであった。ガラスシートを強化(tempering)プロセスに供して、完全強化ガラスシートを形成した。

【0067】

比較例6

単層ガラスシートを、イオン交換可能なガラスから形成した。ガラスシートの厚さは0.7mmであった。ガラスシートをイオン交換プロセスに供した。イオン交換したガラスシートの表面圧縮は769MPaであり、DOLは0.041mmであった。

【0068】

比較例7

単層ガラスシートを、イオン交換可能なガラスから形成した。ガラスシートの厚さは0.7mmであった。ガラスシートをイオン交換プロセスに供した。イオン交換したガラスシートの表面圧縮は915MPaであり、DOLは0.04mmであった。

【0069】

比較例8

単層ガラスシートを、イオン交換可能なガラスから形成した。ガラスシートの厚さは1mmであった。ガラスシートをイオン交換プロセスに供した。イオン交換したガラスシートの表面圧縮は906MPaであり、DOLは0.079mmであった。

【0070】

比較例9

単層ガラスシートを、イオン交換可能なガラスから形成した。ガラスシートの厚さは1mmであった。ガラスシートをイオン交換プロセスに供した。イオン交換したガラスシートの表面圧縮は373MPaであり、DOLは0.114mmであった。

【0071】

図3～12は、本明細書に記載の実施例及び比較例の様々な特性を示す。図3～10及び12では、各実施例又は比較例の複数の試料に関して決定されたデータポイントの範囲を示す。様々な特性に関して本明細書で報告されている値は、平均値として与えられる。従って、所与の実施例又は比較例の残留強度、押込み閾値、ヌープ引掻き閾値、ビッカース引掻き閾値、及び落下閾値の値は、本明細書では、当該実施例又は比較例に関して決定された平均値として報告されている。

【0072】

実施例1及び比較例1に従って形成されたガラスシートの表面を、1mLの粒度90のSiC粒子を用いて、研磨圧5psi(約34kPa)、15psi(約100kPa)及び25psi(約170kPa)において5秒間研磨した。上記様々な研磨圧における残留強度を図3に示す。

【0073】

図3に示すように、積層ガラスシートは、非強化ガラスシートに比べて、幅広い損傷条件にわたって、その強度をより多く保持した。積層ガラスシートの残留強度は、研磨圧5psi(約34kPa)における約88MPaから、研磨圧25psi(約170kPa)における約83MPaへと低下した。従って、研磨圧5psi(約34kPa)における残留強度に対する、研磨圧25psi(約170kPa)における残留強度の比率は、約0.9であった。非強化ガラスシートの残留強度は、研磨圧5psi(約34kPa)における約55MPaから、研磨圧25psi(約170kPa)における約46MPaへと低下した。従って、研磨圧5psi(約34kPa)における残留強度に対する、研磨圧25psi(約170kPa)における残留強度の比率は、約0.8であった。

【0074】

実施例 2 及び比較例 2 に従って形成されたガラスシートの表面を、1 mL の粒度 90 の SiC 粒子を用いて、研磨圧 5 psi (約 34 kPa)、15 psi (約 100 kPa) 及び 25 psi (約 170 kPa) において 5 秒間研磨した。上記様々な研磨圧における残留強度を図 4 に示す。

【0075】

図 4 に示すように、積層ガラスシートは、イオン交換ソーダライムガラスシートに比べて、幅広い損傷条件にわたって、その強度をより多く保持した。積層ガラスシートの残留強度は、研磨圧 5 psi (約 34 kPa) における約 88 MPa から、研磨圧 25 psi (約 170 kPa) における約 83 MPa へと低下した。従って、研磨圧 5 psi (約 34 kPa) における残留強度に対する、研磨圧 25 psi (約 170 kPa) における残留強度の比率は、約 0.9 であった。イオン交換ソーダライムガラスシートの残留強度は、研磨圧 5 psi (約 34 kPa) における約 77 MPa から、研磨圧 25 psi (約 170 kPa) における約 56 MPa へと低下した。従って、研磨圧 5 psi (約 34 kPa) における残留強度に対する、研磨圧 25 psi (約 170 kPa) における残留強度の比率は、約 0.7 であった。イオン交換ソーダライムガラスシートの圧縮応力 (534 MPa) は、積層ガラスシートの圧縮応力 (35 MPa) よりも有意に大きい、イオン交換ソーダライムガラスシートの強度は、積層ガラスシートに比べて損傷レベルが上昇した結果として、より急峻に低下した。

【0076】

実施例 2 及び比較例 3 に従って形成されたガラスシートの表面を、1 mL の粒度 90 の SiC 粒子を用いて、研磨圧 5 psi (約 34 kPa)、15 psi (約 100 kPa) 及び 25 psi (約 170 kPa) において 5 秒間研磨した。上記様々な研磨圧における残留強度を図 5 に示す。

【0077】

図 5 に示すように、積層ガラスシートは、イオン交換ガラスシートに比べて、幅広い損傷条件にわたって、その強度をより多く保持した。積層ガラスシートの残留強度は、研磨圧 5 psi (約 34 kPa) における約 88 MPa から、研磨圧 25 psi (約 170 kPa) における約 83 MPa へと低下した。従って、研磨圧 5 psi (約 34 kPa) における残留強度に対する、研磨圧 25 psi (約 170 kPa) における残留強度の比率は、約 0.9 であった。イオン交換ガラスシートの残留強度は、研磨圧 5 psi (約 34 kPa) における約 395 MPa から、研磨圧 25 psi (約 170 kPa) における約 53 MPa へと低下した。従って、研磨圧 5 psi (約 34 kPa) における残留強度に対する、研磨圧 25 psi (約 170 kPa) における残留強度の比率は、約 0.1 であった。イオン交換ガラスシートの圧縮応力 (855 MPa) は、積層ガラスシートの圧縮応力 (35 MPa) よりも有意に大きい、イオン交換ガラスシートの強度は、積層ガラスシートに比べて損傷レベルが上昇した結果として、より急峻に低下した。

【0078】

実施例 3、実施例 4、実施例 5、実施例 6、比較例 1 及び比較例 3 に従って形成されたガラスシートの表面を、1 mL の粒度 90 の SiC 粒子を用いて、研磨圧 5 psi (約 34 kPa)、15 psi (約 100 kPa) 及び 25 psi (約 170 kPa) において 5 秒間研磨した。上記様々な研磨圧における残留強度を図 6 に示す。

【0079】

図 6 に示すように、実施例 3～6 の積層ガラスシートは、比較例 1 の非強化ガラスシートに比べて高い圧縮応力を有していたものの、幅広い損傷条件にわたって、その強度をより多く保持した。様々な研磨圧における実施例 3 の積層ガラスシートの平均強度は、約 171 MPa であった。様々な研磨圧における実施例 4 の積層ガラスシートの平均強度は、約 220 MPa であった。様々な研磨圧における実施例 5 の積層ガラスシートの平均強度は、約 220 MPa であった。様々な研磨圧における実施例 6 の積層ガラスシートの平均強度は、約 300 MPa であった。これらとは対照的に、様々な研磨圧における上記非強化ガラスシートの平均強度は、約 49 MPa であった。

【0080】

図6に示すように、実施例3～6の積層ガラスシートは、イオン交換ガラスシートに比べて、幅広い損傷条件にわたって、その強度をより多く保持した。実施例3の積層ガラスシートの残留強度は、研磨圧5 psi（約34 kPa）における約208 MPaから、研磨圧25 psi（約170 kPa）における約117 MPaへと低下した。従って、研磨圧5 psi（約34 kPa）における残留強度に対する、研磨圧25 psi（約170 kPa）における残留強度の比率は、約0.6であった。実施例4の積層ガラスシートの残留強度は、研磨圧5 psi（約34 kPa）における約250 MPaから、研磨圧25 psi（約170 kPa）における約200 MPaへと低下した。従って、研磨圧5 psi（約34 kPa）における残留強度に対する、研磨圧25 psi（約170 kPa）における残留強度の比率は、約0.8であった。実施例5の積層ガラスシートの残留強度は、研磨圧5 psi（約34 kPa）における約270 MPaから、研磨圧25 psi（約170 kPa）における約117 MPaへと低下した。従って、研磨圧5 psi（約34 kPa）における残留強度に対する、研磨圧25 psi（約170 kPa）における残留強度の比率は、約0.4であった。実施例6の積層ガラスシートの残留強度は、研磨圧5 psi（約34 kPa）における約305 MPaから、研磨圧25 psi（約170 kPa）における約300 MPaへと低下した。従って、研磨圧5 psi（約34 kPa）における残留強度に対する、研磨圧25 psi（約170 kPa）における残留強度の比率は、約0.98であった。イオン交換ガラスシートの残留強度は、研磨圧5 psi（約34 kPa）における約395 MPaから、研磨圧25 psi（約170 kPa）における約53 MPaへと低下した。従って、研磨圧5 psi（約34 kPa）における残留強度に対する、研磨圧25 psi（約170 kPa）における残留強度の比率は、約0.1であった。実施例3のイオン交換ガラスシートは、様々な研磨圧において、上記積層ガラスシート（171 MPa）と同等の平均強度（178 MPa）を有していたが、イオン交換ガラスシートの強度は、積層ガラスシートに比べて損傷レベルが上昇した結果として、より急峻に低下した。イオン交換ガラスシートの強度はまた、実施例4～6の積層ガラスシートに比べて損傷レベルが上昇した結果として、より急峻に低下した。

【0081】

実施例3及び比較例4に従って形成されたガラスシートの表面を、0～3 N、0～7 N及び0～10 Nのように引掻き荷重を上昇させながら、引っ掻いた。上記様々な勾配付き引掻き荷重における残留強度を図7に示す。図7の残留強度は、リング-オン-リング試験方法を用いて決定された、破断までの荷重として与えられている。

【0082】

図7に示すように、積層ガラスシートは、熱強化ガラスシートに比べて、幅広い損傷条件にわたって、その強度をより多く保持した。積層ガラスシートの残留強度は、勾配付きヌープ引掻き荷重0～3 Nにおける約245 kgf（約2402.6 N）から、勾配付きヌープ引掻き荷重0～10 Nにおける約205 kgf（約2010.4 N）へと低下した。従って、勾配付きヌープ引掻き荷重0～3 Nにおける残留強度に対する、勾配付きヌープ引掻き荷重0～10 Nにおける残留強度の比率は、約0.8であった。熱強化ガラスシートの残留強度は、勾配付きヌープ引掻き荷重0～3 Nにおける約152 kgf（約1490.6 N）から、勾配付きヌープ引掻き荷重0～10 Nにおける約46 kgf（約451.1 N）へと低下した。従って、勾配付きヌープ引掻き荷重0～3 Nにおける残留強度に対する、引掻き荷重0～10 Nにおける残留強度の比率は、約0.3であった。熱強化ガラスシートは積層ガラスシートの約2倍の厚さを有するが、熱強化ガラスシートに比べて、この比較的薄い積層ガラスシートは、様々な引掻き荷重条件においてその強度をより多く保持し、これは、積層ガラスが比較的小さい厚さで大きな傷に耐えることができることを示唆している。これにより、均一な残留強度で薄型ガラス物品を製造でき、これは例えば自動車用途及び／又はカバーガラス用途における使用のための計量ガラスシートの製造のために有益となり得る。

【0083】

実施例 3、比較例 4 及び比較例 5 に従って形成されたガラスシートの表面を、0～3 N、0～7 N 及び 0～10 N のように引掻き荷重を上昇させながら、引っ掻いた。上記様々な勾配付き引掻き荷重における残留強度を図 8 に示す。

【0084】

図 8 に示すように、積層ガラスシートは、熱強化ガラスシート及び完全強化ガラスシートの両方に比べて、幅広い損傷条件にわたって、その強度をより多く保持した。積層ガラスシートの残留強度は、勾配付きヌープ引掻き荷重 0～3 N における約 668 MPa から、勾配付きヌープ引掻き荷重 0～10 N における約 603 MPa へと低下した。従って、引掻き荷重 0～3 N における残留強度に対する、引掻き荷重 0～10 N における残留強度の比率は、約 0.9 であった。熱強化ガラスシートの残留強度は、勾配付きヌープ引掻き荷重 0～3 N における約 168 MPa から、勾配付きヌープ引掻き荷重 0～10 N における約 52 MPa へと低下した。従って、引掻き荷重 0～3 N における残留強度に対する、引掻き荷重 0～10 N における残留強度の比率は、約 0.3 であった。完全強化ガラスシートの残留強度は、勾配付きヌープ引掻き荷重 0～3 N における約 195 MPa から、勾配付きヌープ引掻き荷重 0～10 N における約 151 MPa へと低下した。従って、引掻き荷重 0～3 N における残留強度に対する、引掻き荷重 0～10 N における残留強度の比率は、約 0.8 であった。熱強化ガラスシート及び完全強化はいずれも積層ガラスシートより有意に厚いが、熱強化ガラスシート及び完全強化ガラスシートに比べて、この比較的薄い積層ガラスシートは、様々な引掻き荷重条件においてその強度をより多く保持し、これは更に、積層ガラスが比較的小さい厚さで大きな傷に耐えることができることを示唆している。

【0085】

図 9 は、実施例 2、実施例 3、比較例 1、比較例 2、比較例 3、比較例 6 及び比較例 7 に従って形成されたガラスシートの押込み閾値を示す。同様に図 10 は、実施例 4、実施例 5、比較例 1、比較例 2、比較例 3、比較例 6 及び比較例 7 に従って形成されたガラスシートの押込み閾値を示す。実施例 2、実施例 3、実施例 4 及び実施例 5 の積層ガラスシートは、比較例 3、比較例 6 及び比較例 7 のイオン交換ガラスシートの DOL と同様のクラッド層寸法を有し、積層ガラスの圧縮応力は大幅に低い。従って、従来の知識は、積層ガラスシートがイオン交換ガラスシートに比べてはるかに低い押込み閾値を有することになることを示唆している。しかしながら図 9 に示すように、実施例 3 の積層ガラスシートは、積層ガラスシートの比較的低い圧縮応力にも関わらず、比較例 6 の押込み閾値（55 N）と同等の押込み閾値（50 N）を有する。同様に図 10 に示すように、実施例 4 の積層ガラスシートは、比較例 6 の押込み閾値（55 N）より高い押込み閾値（80 N）を有し、また実施例 5 の積層ガラスシートは、積層ガラスシートの比較例低い圧縮応力値にも関わらず、比較例 6 の押込み閾値（55 N）及び比較例 7 の押込み閾値（95 N）より高い押込み閾値（150 N）を有する。

【0086】

図 11 は、実施例 2、実施例 3、比較例 1、比較例 2、比較例 3、比較例 6 及び比較例 7 に従って形成されたガラスシートのヌープ引掻き閾値を示す。押込み閾値と同様に、従来の知識は、（例えば積層ガラスシートの比較的低い圧縮応力の結果として）積層ガラスシートがイオン交換ガラスシートに比べてはるかに低いヌープ引掻き閾値を有することになることを示唆している。しかしながら図 11 に示すように、実施例 2 の積層ガラスシートは、比較例 6 のヌープ引掻き閾値（5 N）及び比較例 7 のヌープ引掻き閾値（4 N）より高いヌープ引掻き閾値（7 N）を有し、また実施例 3 の積層ガラスシートは、積層ガラスシートの比較的低い圧縮応力にも関わらず、比較例 3 のヌープ引掻き閾値（11 N）、比較例 6 のヌープ引掻き閾値（5 N）及び比較例 4 のヌープ引掻き閾値（4 N）より高いヌープ引掻き閾値（15 N）を有する。図 11 には図示されていないが、実施例 4 に従って形成された積層ガラスシートのヌープ引掻き閾値は、（約 15 N～約 20 N の範囲の個々の試料内において）約 18 N である。

【0087】

理論によって束縛されることを望むものではないが、積層ガラスシートの予想外に高い押込み及びヌープ引掻き閾値は、（イオン交換ガラスシートの誤差関数応力プロファイルとは対照的な）積層ガラスシートの段階的な応力プロファイルと、積層ガラスシートの、イオン交換ガラスシートと比べて比較的低い圧縮応力の大きさとの組み合わせの結果であり得ると考えられる。例えば、比較的低い圧縮応力は、積層ガラスシートの予想外に高いヌープ引掻き閾値に寄与し得る。というのは、比較的高い圧縮応力は、ガラス物品内の横割れの形成を促進し、破断を引き起こし得る。

【0088】

図12は、実施例2、実施例3、比較例1、比較例2、比較例3及び比較例7に従って形成されたガラスシートのビッカース引掻き閾値を示す。押込み閾値及びヌープ引掻き閾値と同様に、従来 of 知識は、（例えば積層ガラスシートの比較的低い圧縮応力の結果として）積層ガラスシートがイオン交換ガラスシートに比べてはるかに低いビッカース引掻き閾値を有することになることを示唆している。しかしながら図12に示すように、実施例2の積層ガラスシートは、比較例1のビッカース引掻き閾値（3 N）と略同一の、並びに比較例2のビッカース引掻き閾値（1 N）、比較例3のビッカース引掻き閾値（1 N）及び比較例7のビッカース引掻き閾値（1 N）より高いビッカース引掻き閾値（3 N）を有する。実施例3の積層ガラスシートは、比較例1のビッカース引掻き閾値（3 N）、比較例2のビッカース引掻き閾値（1 N）、比較例3のビッカース引掻き閾値（1 N）及び比較例7のビッカース引掻き閾値（1 N）より高いビッカース引掻き閾値（7 N）を有する。従って、実施例2及び実施例3は、積層ガラスシートの比較的低い圧縮応力にも関わらず、予想外に高いビッカース引掻き閾値を有する。

【0089】

図13は、実施例3、比較例8及び比較例9に従って形成されたガラスシートの落下閾値を示す。最大落下高さは210 cmであった。210 cmにおいて示されているデータポイントは、最大落下高さからの落下に耐えた。図13に示す信頼区間は、平均に関する95%信頼区間である。従来 of 知識は、積層ガラスシートが、（例えば積層ガラスシートの比較的低い圧縮応力の結果として）イオン交換ガラスシートに比べて更に小さい落下閾値を有すること示唆している。しかしながら、図13に示すように、実施例3の積層ガラスシートは、比較例8の落下閾値（168 cm）と略同一の、及び比較例9の落下閾値（92 cm）より大きい落下閾値（164 cm）を有する。従って実施例3は、積層ガラスシートの比較的低い圧縮応力にも関わらず、予想外に高い落下閾値を有する。

【0090】

本発明の精神又は範囲から逸脱することなく、様々な修正例及び変形例を作成できることは、当業者には明らかであろう。従って本発明は、添付の請求項及びその均等物以外に照らして制限されることはない。

【0091】

以下、本発明の好ましい実施形態を項分け記載する。

【0092】

実施形態1

ガラスコア層；及び

上記コア層に隣接するガラスクラッド層

を備える、ガラス物品であって、

上記コア層の熱膨張係数（CTE）は、上記クラッド層のCTEより大きく、上記コア層はある引張応力を備え、上記クラッド層はある圧縮応力を備え、

上記ガラス物品の残留強度は、1 mLの粒度90のSiC粒子を用いて、上記ガラス物品の外側表面を、ある研磨圧において5秒間研磨した後に決定される強度であり、

研磨圧5 psi（約34 kPa）における上記残留強度に対する、研磨圧25 psi（約170 kPa）における上記残留強度の比率は、少なくとも約0.3である、ガラス物品。

【0093】

実施形態 2

上記ガラス物品のヌープ引掻き閾値は、少なくとも約 5 N である、実施形態 1 に記載のガラス物品。

【0094】

実施形態 3

上記ガラス物品の押込み閾値は、少なくとも約 20 N である、実施形態 1 又は実施形態 2 に記載のガラス物品。

【0095】

実施形態 4

上記ガラス物品の厚さは、約 0.2 mm～約 2 mm である、実施形態 1～3 のいずれか 1 つに記載のガラス物品。

【0096】

実施形態 5

上記ガラス物品の上記厚さに対する上記コア層の厚さの比率は、少なくとも約 0.8 である、実施形態 4 に記載のガラス物品。

【0097】

実施形態 6

上記ガラス物品は、積層ガラスシートを備え、

上記クラッド層は、第 1 のクラッド層及び第 2 のクラッド層を備え、

上記コア層は、上記第 1 のクラッド層と上記第 2 のクラッド層との間に配置される、実施形態 1～5 のいずれか 1 つに記載のガラス物品。

【0098】

実施形態 7

上記ガラス物品のヌープ引掻き閾値は、少なくとも約 10 N であり、

上記ガラス物品の押込み閾値は、少なくとも約 30 N であり、

上記ガラス物品の圧縮応力は、最大約 500 MPa である、実施形態 1～6 のいずれか 1 つに記載のガラス物品。

【0099】

実施形態 8

上記ガラス層の上記圧縮応力は、約 20 MPa～約 300 MPa である、実施形態 7 に記載のガラス物品。

【0100】

実施形態 9

研磨圧 5 psi (約 34 kPa) における残留強度及び研磨圧 25 psi (約 170 kPa) における残留強度はそれぞれ、約 80 MPa～約 375 MPa である、実施形態 1～8 のいずれか 1 つに記載のガラス物品。

【0101】

実施形態 10

上記クラッド層は、アルカリ金属を実質的に含まない、実施形態 1～9 のいずれか 1 つに記載のガラス物品。

【0102】

実施形態 11

上記ガラス物品は、上記ガラス物品の厚さに沿った、少なくとも 1 つの弾性特性の勾配を備える、実施形態 1～10 のいずれか 1 つに記載のガラス物品。

【0103】

実施形態 12

上記クラッド層は、上記少なくとも 1 つの弾性特性における上記勾配を備える、実施形態 11 に記載のガラス物品。

【0104】

実施形態 13

上記コア層と上記クラッド層との境界は、上記少なくとも 1 つの弾性特性における上記勾配を備える、実施形態 11 に記載のガラス物品。

【0105】

実施形態 14

上記少なくとも 1 つの弾性特性は、ヤング率、剪断弾性率又はポアソン比のうちの少なくとも 1 つを含む、実施形態 11～13 のいずれか 1 つに記載のガラス物品。

【0106】

実施形態 15

ガラスコア層と、上記ガラスコア層に隣接するガラスクラッド層とを備えるガラス物品を形成するステップを含む、方法であって、

上記ガラス物品は、上記ガラス物品のヌープ引掻き閾値が少なくとも約 5 N となり、上記ガラス物品の押込み閾値が少なくとも約 20 N となり、上記クラッド層の圧縮応力が最大約 500 MPa となるような、上記コア層と上記クラッド層との間の熱膨張係数 (CTE) の不一致、及び上記ガラス物品の厚さに対する上記コア層の厚さの比率を備える、方法。

【0107】

実施形態 16

上記ガラス物品の上記厚さに対する上記コア層の上記厚さの上記比率は、少なくとも約 0.8 である、実施形態 15 に記載の方法。

【0108】

実施形態 17

上記ガラス物品の残留強度は、1 mL の粒度 90 の SiC 粒子を用いて、上記ガラス物品の外側表面を、ある研磨圧において 5 秒間研磨した後に決定される強度であり、

研磨圧 5 psi (約 34 kPa) における上記残留強度に対する、研磨圧 25 psi (約 170 kPa) における上記残留強度の比率は、少なくとも約 0.3 である、実施形態 15 又は実施形態 16 に記載の方法。

【0109】

実施形態 18

研磨圧 5 psi (約 34 kPa) における上記残留強度に対する、研磨圧 25 psi (約 170 kPa) における上記残留強度の比率は、少なくとも約 0.75 である、実施形態 17 に記載の方法。

【0110】

実施形態 19

上記ガラス物品は積層ガラスシートを備え、

上記ガラス物品を形成する上記ステップは、フュージョンドロープロセスを用いて上記ガラス物品を形成するステップを含む、実施形態 15～18 のいずれか 1 つに記載の方法。

【0111】

実施形態 20

ガラスコア層であって、約 50 モル%～約 80 モル%の SiO_2 、約 5 モル%～約 20 モル%の Al_2O_3 及び約 1 モル%～約 8 モル%の MgO を含む、ガラスコア層；並びに

上記コア層に隣接するガラスクラッド層であって、約 60 モル%～約 70 モル%の SiO_2 、約 6 モル%～約 18 モル%の Al_2O_3 、約 4 モル%～約 21 モル%の B_2O_3 、約 0.2 モル%～約 5 モル%の MgO 及び約 3 モル%～約 12 モル%の CaO を含む、ガラスクラッド層

を備える、ガラス物品であって、

上記ガラス物品のヌープ引掻き閾値は少なくとも約 5 N であり、上記ガラス物品の押込み閾値は少なくとも約 20 N である、ガラス物品。

【0112】

実施形態 21

上記コア層は更に、約 3 モル %～約 11 モル %の B_2O_3 を含む、実施形態 20 に記載のガラス物品。

【0113】

実施形態 22

上記コア層は更に、約 0.01 モル %～約 8 モル %の CaO を含む、実施形態 20 又は実施形態 21 に記載のガラス物品。

【0114】

実施形態 23

上記コア層は更に、約 3 モル %～約 7 モル %の SrO を含む、実施形態 20～22 のいずれか 1 つに記載のガラス物品。

【0115】

実施形態 24

上記コア層は更に、約 0.01 モル %～約 0.1 モル %の BaO を含む、実施形態 20～23 のいずれか 1 つに記載のガラス物品。

【0116】

実施形態 25

上記クラッド層は更に、約 0.2 モル %～約 3 モル %の SrO を含む、実施形態 20～24 のいずれか 1 つに記載のガラス物品。

【0117】

実施形態 26

上記クラッド層は更に、約 0.01 モル %～約 2 モル %の BaO を含む、実施形態 20～25 のいずれか 1 つに記載のガラス物品。

【0118】

実施形態 27

上記コア層は、少なくとも約 $40 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ の熱膨張係数 (CTE) を備える、実施形態 20～26 のいずれか 1 つに記載のガラス物品。

【0119】

実施形態 28

上記クラッド層は、少なくとも約 $40 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ の CTE を備える、実施形態 20～27 のいずれか 1 つに記載のガラス物品。

【0120】

実施形態 29

上記コア層の上記 CTE と上記クラッド層の上記 CTE とは、少なくとも約 $5 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ だけ異なる、実施形態 27 又は実施形態 28 に記載のガラス物品。

【0121】

実施形態 30

上記コア層の上記 CTE と上記クラッド層の上記 CTE とは、最大約 $55 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ しか異ならない、実施形態 27～29 のいずれか 1 つに記載のガラス物品。

【0122】

実施形態 31

上記クラッド層は、アルカリ金属を実質的に含まない、実施形態 20～30 のいずれか 1 つに記載のガラス物品。

【0123】

実施形態 32

上記ガラス物品の厚さは、約 0.2 mm～約 2 mm であり、

上記ガラス物品の上記厚さに対する上記コア層の厚さの比率は、少なくとも約 0.8 である、実施形態 20～31 のいずれか 1 つに記載のガラス物品。

【0124】

実施形態 33

上記コア層はある引張応力を備え、

上記クラッド層は、最大約 500 MPa の圧縮応力を備える、実施形態 20～32 のいずれか 1 つに記載のガラス物品。

【0125】

実施形態 34

LCD 及び LED ディスプレイ、コンピュータモニタ、現金自動預払機 (ATM) を含む消費者用若しくは市販の電子デバイスにおけるカバーガラス若しくはガラス背面用途；

携帯電話、パーソナルメディアプレーヤ及びタブレットコンピュータを含む携帯用電子デバイスのためのタッチスクリーン若しくはタッチセンサ用途；

半導体ウエハを含む集積回路用途；

光電池用途；

建築用ガラス用途；

自動車若しくは車両用ガラス用途；又は

市販の若しくは家庭用電気製品用途

のための、実施形態 1～14 又は 20～33 のいずれか 1 つに記載のガラス物品の使用。

【符号の説明】

【0126】

- 100 ガラス物品
- 102 コア層
- 104 第 1 のクラッド層
- 106 第 2 のクラッド層
- 200 越流分配器
- 220 下側越流分配器
- 222 トラフ
- 224 第 1 のガラス組成物
- 226 外側形成表面
- 228 外側形成表面
- 230 ドローライン
- 240 上側越流分配器
- 242 トラフ
- 244 第 2 のガラス組成物
- 246 外側形成表面
- 248 外側形成表面

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2015/022413

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C03C3/085 C03C3/087 C03C3/091 C03C3/093 C03C17/02 C03B23/20 ADD. According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C03C C03B B32B Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2011/318555 A1 (BOOKBINDER DANA CRAIG [US] ET AL) 29 December 2011 (2011-12-29) paragraphs [0002] - [0005], [0021] - [0042]; claims 1-19; figures; tables -----	1-34
X	WO 2013/130718 A1 (CORNING INC [US]; MAURO JOHN CHRISTOPHER [US]) 6 September 2013 (2013-09-06)	1-19, 34
Y	paragraphs [0006], [0007], [0030], [0052]; claims 1-32; figures 1, 2; examples; tables 1-3 -----	20-33
X	US 2006/127679 A1 (GULATI SURESH T [US] ET AL) 15 June 2006 (2006-06-15)	1-19, 34
Y	claims 1-36; figures 3-6; examples 1-4 ----- -/--	20-33
☒ 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 "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 11 August 2015		Date of mailing of the international search report 20/08/2015
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Wrba, Jürgen

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2015/022413

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 673 049 A (GIFFEN JAMES W ET AL) 27 June 1972 (1972-06-27)	1-19,34
Y	claims 1-15; figures 1-4; examples; tables I,II	20-33
X	----- WO 2013/016157 A1 (CORNING INC [US]; GALLAGHER MICHAEL T [US]; GULATI SURESH T [US]; KICZ) 31 January 2013 (2013-01-31) paragraphs [0008] - [0027]; claims 1-26; figures 1-5	1-19,34
X,P	----- WO 2015/023525 A1 (CORNING INC [US]) 19 February 2015 (2015-02-19) paragraphs [0015] - [0023]; examples 19,20 -----	1-34

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2015/022413

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2011318555 A1	29-12-2011	CN 102971264 A EP 2588422 A1 JP 2013530123 A KR 20130130678 A SG 186384 A1 TW 201217159 A US 2011318555 A1 WO 2012005941 A1	13-03-2013 08-05-2013 25-07-2013 02-12-2013 30-01-2013 01-05-2012 29-12-2011 12-01-2012
WO 2013130718 A1	06-09-2013	EP 2819961 A1 JP 2015512852 A KR 20140141623 A TW 201335097 A US 2015037553 A1 WO 2013130718 A1	07-01-2015 30-04-2015 10-12-2014 01-09-2013 05-02-2015 06-09-2013
US 2006127679 A1	15-06-2006	CN 101076447 A EP 1836274 A2 EP 2444246 A1 JP 5649267 B2 JP 2008522950 A JP 2015078115 A KR 20070087650 A TW I284091 B US 2006127679 A1 WO 2006065657 A2	21-11-2007 26-09-2007 25-04-2012 07-01-2015 03-07-2008 23-04-2015 28-08-2007 21-07-2007 15-06-2006 22-06-2006
US 3673049 A	27-06-1972	NONE	
WO 2013016157 A1	31-01-2013	CN 103702952 A EP 2736855 A1 JP 2014521582 A KR 20140056291 A TW 201304951 A US 2014141217 A1 WO 2013016157 A1	02-04-2014 04-06-2014 28-08-2014 09-05-2014 01-02-2013 22-05-2014 31-01-2013
WO 2015023525 A1	19-02-2015	TW 201512144 A US 2015051060 A1 WO 2015023525 A1	01-04-2015 19-02-2015 19-02-2015

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 フウ, グアンリー

アメリカ合衆国 ニュージャージー州 07922 パークレー ハイッ リヴァー ベンド ロード 267

(72)発明者 マウロ, ジョン クリストファー

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14830 コーニング スカイライン ドライヴ 10712エイ

(72)発明者 ノニ, ダグラス マイルズ ジュニア

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14845 ホースヘッズ ヒバード ロード 380

(72)発明者 ヴェンカタラマン, ナテサン

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14870 ペインテッド ポスト タラ プレイス 3

F ターム(参考) 4G062 AA01 BB01 CC10 DA06 DA07 DB03 DB04 DC03 DC04 DD00
DE00 DF00 EA01 EB01 EC01 ED02 ED03 EE02 EE03 EE04
EF02 EF03 EG02 EG03 FA01 FA10 FB01 FC01 FD01 FE01
FF01 FG01 FH01 FJ01 FK01 FL01 GA01 GA10 GB01 GC01
GD01 GE01 HH01 HH03 HH05 HH07 HH09 HH11 HH13 HH15
HH17 HH20 JJ01 JJ03 JJ05 JJ07 JJ10 KK01 KK03 KK05
KK07 KK10 MM01 MM23 NN33