(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
2022年8月18日(18.08.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/172813 A1

(51) 国際特許分類:
*C03B 17/06* (2006.01) *C03C 3/093* (2006.01)
*C03C 3/083* (2006.01) *C03C 3/097* (2006.01)
*C03C 3/085* (2006.01) *C03C 21/00* (2006.01)
*C03C 3/091* (2006.01) *G09F 9/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/003882

(22) 国際出願日： 2022年2月1日(01.02.2022)

(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 2021-019754 2021年2月10日(10.02.2021) JP

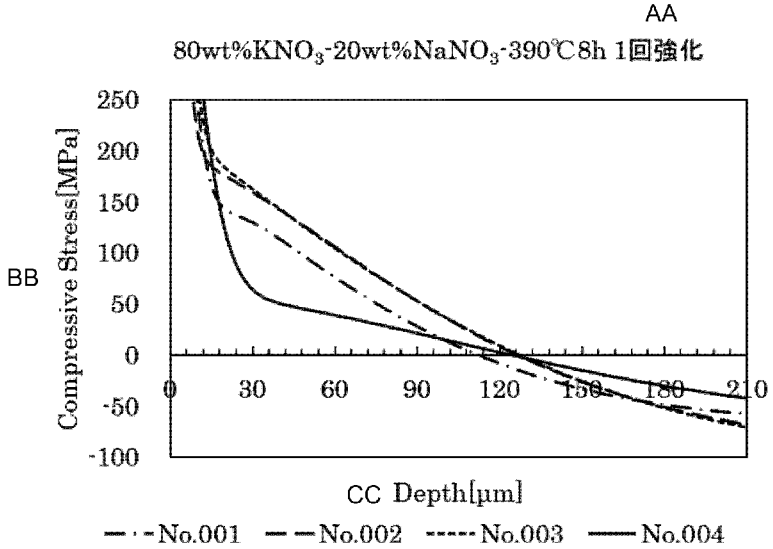
(71) 出願人: 日本電気硝子株式会社(**NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐二丁目7番1号 Shiga (JP).

(72) 発明者: 結城 健(**YUKI Ken**); 〒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, IT, 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,

(54) **Title:** STRENGTHENED GLASS SHEET AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称： 強化ガラス板及びその製造方法




AA Strengthened once
BB Compressive stress [MPa]
CC Depth [μm]

(57) **Abstract:** Provided are a strengthened glass sheet that has a lower softening point than preexisting lithium aluminosilicate glass, has superior hot-bending moldability, and does not readily break when dropped, as well as a manufacturing method therefor. This strengthened glass sheet is characterized in that the glass composition, by mol%, is $SiO_2$ 45$O_3$]≥1.1.

(57) 要約：従来のリチウムアルミノシリケートガラスよりも軟化点が低く、熱曲げ成形性に優れており、且つ落下時に破損し難い強化ガラス板及びその製造方法を提供する。 本発明の強化ガラス板は、ガラス組成として、モル%で、ＳｉＯ$_2$ ４５Ｏ$_3$]≧１．１であることを特徴とする。

WO 2022/172813 A1

［続葉有］

QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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 ： 強化ガラス板及びその製造方法

## 技術分野

[0001]　本発明は、強化ガラス板及びその製造方法に関し、特に携帯電話、デジタルカメラ、ＰＤＡ（携帯端末）等のタッチパネルディスプレイのカバーガラスに好適な強化ガラス板及びその製造方法に関する。

## 背景技術

[0002]　携帯電話、デジタルカメラ、ＰＤＡ（携帯端末）等の用途には、タッチパネルディスプレイのカバーガラスとして、イオン交換処理された強化ガラス板が用いられている（特許文献１、非特許文献１参照）。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0003] 特許文献1：特開２００６－８３０４５号公報

特許文献2：特表２０１６－５２４５８１号公報

特許文献3：特表２０１１－５１０９０３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]　ところで、スマートフォンを誤って路面等に落とすと、カバーガラスが破損して、スマートフォンを使用できなくなることがある。よって、このような事態を回避するために、強化ガラス板の強度を高めることが重要となる。

[0006]　強化ガラス板の強度を高める方法として、応力深さを深くすることが有用である。詳述すると、スマートフォンの落下時にカバーガラスが路面と衝突すると、路面の突起物や砂粒が、カバーガラスに貫入し引っ張り応力層に達して、破損に至る。そこで、圧縮応力層の応力深さを深くすると、路面の突

起物や砂粒が引っ張り応力層まで到達し難くなり、カバーガラスの破損確率を低下させることが可能になる。

[0007] また、近年、３Ｄ曲面ディスプレイを搭載したスマートフォンがトレンドになりつつあり、３Ｄ曲面カバーガラスの需要が高まっている。３Ｄ曲面カバーガラスは、カーボン金型による熱曲げ成形により作製されることが多い。そして、ガラスの軟化点が低い程、熱曲げ成形し易く、生産効率を高めることができる。

[0008] リチウムアルミノシリケートガラスは、深い応力深さを得る上で有利である。特に、$NaNO_3$を含む溶融塩中に、リチウムアルミノシリケートガラスからなる強化用ガラス板を浸漬し、ガラス中のＬｉイオンと溶融塩中のＮａイオンをイオン交換すると、深い応力深さを有する強化ガラス板を得ることができる。更に、リチウムアルミノシリケートガラスは、ガラス組成中に$Li_2O$を多く含むため、軟化点を低下し得るという特徴がある。

[0009] しかし、従来のリチウムアルミノシリケートガラスでは、軟化点を低くするようにガラス組成を設計すると、圧縮応力層の圧縮応力値が小さくなり過ぎて、強化ガラス板の強度が低下する虞があった。

[0010] 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、従来のリチウムアルミノシリケートガラスよりも軟化点が低く、熱曲げ成形性に優れており、且つ落下時に破損し難い強化ガラス板及びその製造方法を提供することである。

## 課題を解決するための手段

[0011] 本発明者等が種々の検討を行った結果、ガラス組成を所定範囲に規制することにより、上記技術的課題を解決し得ることを見出し、本発明として提案するものである。すなわち、本発明の強化ガラス板は、ガラス組成として、モル％で、$SiO_2$ ４５～７０％、$Al_2O_3$ ９～２５％、$B_2O_3$ ０～１０％、$Li_2O$ ４～１５％、$Na_2O$ １～２１％、$K_2O$ ０～１０％、ＭｇＯ ０．０３～１０％、ＺｎＯ ０～１０％、$P_2O_5$ ０～１５％、$SnO_2$ ０．００１～０．３０％を含有し、[$Li_2O$]＋[$Na_2O$]＋[$K_2O$

]≧１５％であり、且つ（[Ｌｉ$_2$Ｏ]＋[Ｎａ$_2$Ｏ]＋[Ｋ$_2$Ｏ]＋[ＺｎＯ]）／[Ａｌ$_2$Ｏ$_3$]≧１．１であることを特徴とする。ここで、[Ｌｉ$_2$Ｏ]は、Ｌｉ$_2$Ｏのモル％含有量を指す。[Ｎａ$_2$Ｏ]は、Ｎａ$_2$Ｏのモル％含有量を指す。[Ｋ$_2$Ｏ]は、Ｋ$_2$Ｏのモル％含有量を指す。[ＺｎＯ]は、ＺｎＯのモル％含有量を指す。[Ａｌ$_2$Ｏ$_3$]は、Ａｌ$_2$Ｏ$_3$のモル％含有量を指す。[Ｌｉ$_2$Ｏ]＋[Ｎａ$_2$Ｏ]＋[Ｋ$_2$Ｏ]は、Ｌｉ$_2$Ｏ、Ｎａ$_2$Ｏ及びＫ$_2$Ｏの含有量の合計を指す。（[ＺｎＯ]+[Ｌｉ$_2$Ｏ]＋[Ｎａ$_2$Ｏ]＋[Ｋ$_2$Ｏ]）／[Ａｌ$_2$Ｏ$_3$]は、Ｌｉ$_2$Ｏ、Ｎａ$_2$Ｏ、Ｋ$_2$Ｏ及びＺｎＯの含有量の合計を、Ａｌ$_2$Ｏ$_3$の含有量で除した値を指す。

[0012] また、本発明の強化ガラス板は、ＺｎＯの含有量が１．５モル％以上であることが好ましい。

[0013] また、本発明の強化ガラス板は、Ｃｌの含有量が０．０２モル％以上であることが好ましい。

[0014] また、本発明の強化ガラス板は軟化点が９００℃以下であることを特徴とする。ここで、「軟化点」は、ＡＳＴＭ　Ｃ３３８の方法に基づいて測定した値を指す。

[0015] また、本発明の強化ガラス板は、圧縮応力層の最表面の圧縮応力値が２００～１２００ＭＰａであり、且つ深さ３０μｍにおける圧縮応力値が７０～５００ＭＰａであることが好ましい。

[0016] また、本発明の強化ガラス板は、圧縮応力層の応力深さが５０～２００μｍであることが好ましい。ここで、「最表面の圧縮応力値」と「応力深さ」は、例えば、散乱光光弾性応力計ＳＬＰ－１０００（株式会社折原製作所製）を用いて観察される位相差分布曲線から測定した値を指す。そして、応力深さは、応力値がゼロになる深さを指す。なお、応力特性の算出に当たり、各測定試料の屈折率を１．５１、光学弾性定数を２９．０[（ｎｍ／ｃｍ）／ＭＰａ]とする。

[0017] また、本発明の強化ガラス板は、高温粘度$10^{2.5}$ｄＰａ・ｓにおける温度が１６００℃以下であることが好ましい。ここで、「高温粘度$10^{2.5}$ｄＰａ

・ｓにおける温度」は、例えば、白金球引き上げ法で測定することができる。

[0018] また、本発明の強化ガラス板は、板厚方向の中央部にオーバーフロー合流面を有すること、つまりオーバーフローダウンドロー法で成形されてなるが好ましい。ここで、「オーバーフローダウンドロー法」は、成形体耐火物の両側から溶融ガラスを溢れさせて、溢れた溶融ガラスを成形体耐火物の下端で合流させながら、下方に延伸成形してガラス板を製造する方法である。オーバーフローダウンドロー法で成形されたガラスは、溶融ガラスの合流によって生じる合わせ面（＝合流面）が、ガラス断面板厚方向の中央部に現れ易い。

[0019] また、本発明の強化ガラス板は、タッチパネルディスプレイのカバーガラスに用いることが好ましい。

[0020] また、本発明の強化ガラス板は、$Fe_2O_3$の含有量が０．００１～０．１モル％であることが好ましい。

[0021] また、本発明の強化ガラス板は、$TiO_2$の含有量が０．００１～０．１モル％であることが好ましい。

[0022] また、本発明の強化ガラス板は、厚み方向の応力プロファイルが、少なくとも第１ピーク、第２ピーク、第１ボトム、第２ボトムを有することが好ましい。なお、本発明における第１ピーク、第２ピーク、第１ボトム、第２ボトムとは以下のように定義される。図１は強化ガラス板における、圧縮応力を正の数、引張応力を負の数として表面から深さ方向に応力を測定して得られた応力プロファイルの概略図であり、図２は図１に示した応力プロファイルにおける低圧縮応力領域の拡大図である。ここで、表面において圧縮応力が最大値となるａを第１ピーク、第１ピークから深さ方向に漸減して応力が極小値となるｂを第１ボトム、第1ボトムから深さ方向に漸増して圧縮応力が極大値となるｃを第２ピーク、第２ピークから深さ方向に漸減して引張応力が最小値となるｄを第２ボトムとする。

[0023] また、本発明の強化ガラス板は、厚み方向の応力プロファイルが、屈曲点

を有することが好ましい。

[0024] また、本発明の強化ガラス板の製造方法は、ガラス組成として、モル％で、$SiO_2$ ４５～７０％、$Al_2O_3$ ９～２５％、$B_2O_3$ ０～１０％、$Li_2O$ ４～１５％、$Na_2O$ １～２１％、$K_2O$ ０～１０％、MgO ０．０３～１０％、ZnO ０～１０％、$P_2O_5$ ０～１５％、$SnO_2$ ０．００１～０．３０％を含有し、[$Li_2O$] ＋ [$Na_2O$] ＋ [$K_2O$] ≧１５％であり、且つ（[$Li_2O$] ＋ [$Na_2O$] ＋ [$K_2O$] ＋[ZnO]）／[$Al_2O_3$]≧１．１である強化用ガラス板を用意する準備工程と、該強化用ガラス板に対して、イオン交換処理を行い、表面に圧縮応力層を有する強化ガラス板を得るイオン交換工程と、を備えることを特徴とする。

[0025] また、本発明の強化ガラス板の製造方法は、イオン交換処理に$KNO_3$と$NaNO_3$の混合溶融塩を用いることが好ましい。

[0026] また、本発明の強化ガラス板の製造方法は、イオン交換処理の回数が１回であることが好ましい。

[0027] 本発明の強化用ガラス板は、イオン交換可能な強化用ガラス板において、ガラス組成として、モル％で、$SiO_2$ ４５～７０％、$Al_2O_3$ ９～２５％、$B_2O_3$ ０～１０％、$Li_2O$ ４～１５％、$Na_2O$ １～２１％、$K_2O$ ０～１０％、MgO ０．０３～１０％、ZnO ０～１０％、$P_2O_5$ ０～１５％、$SnO_2$ ０．００１～０．３０％を含有し、[$Li_2O$] ＋ [$Na_2O$] ＋ [$K_2O$] ≧１５％であり、且つ（[$Li_2O$] ＋ [$Na_2O$] ＋ [$K_2O$] ＋[ZnO]）／[$Al_2O_3$]≧１．１であることを特徴とする。

## 図面の簡単な説明

[0028] [図1]第１ピークａ、第１ボトムｂ、第２ピークｃ、第２ボトムｄを有する応力プロファイルを例示する説明図である。

[図2]図１に示した応力プロファイルにおける低圧縮応力領域を拡大した説明図である。

[図3]屈曲点を有する応力プロファイルを例示する説明図である。

[図4]実施例の欄に示した試料Ｎｏ．０００１～０００４の応力プロファイル

である。

## 発明を実施するための形態

[0029] 本発明の強化ガラス板（強化用ガラス板）は、ガラス組成として、モル％で、$SiO_2$ ４５～７０％、$Al_2O_3$ ９～２５％、$B_2O_3$ ０～１０％、$Li_2O$ ４～１５％、$Na_2O$ １～２１％、$K_2O$ ０～１０％、ＭｇＯ ０．０３～１０％、ＺｎＯ ０～１０％、$P_2O_5$ ０～１５％、$SnO_2$ ０．００１～０．３０％を含有し、$[Li_2O]+[Na_2O]+[K_2O] \geqq 15$％であり、且つ $([Li_2O]+[Na_2O]+[K_2O]+[ZnO])/[Al_2O_3] \geqq 1.1$である。各成分の含有範囲を限定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、特に断りがない限り、モル％を指す。

[0030] $SiO_2$は、ガラスのネットワークを形成する成分である。$SiO_2$の含有量が少な過ぎると、ガラス化し難くなり、また熱膨張係数が高くなり過ぎて、耐熱衝撃性が低下し易くなる。よって、$SiO_2$の好適な下限範囲は４５％以上、５０％以上、５５％以上、５７％以上、５８％以上、５８．５％以上、５９％以上、６０％以上、特に６１％以上である。一方、$SiO_2$の含有量が多過ぎると、溶融性や成形性が低下し易くなり、また熱膨張係数が低くなり過ぎて、周辺材料の熱膨張係数に整合させ難くなる。よって、$SiO_2$の好適な上限範囲は７０％以下、６９．５％以下、６９％以下、６８．５％以下、６８％以下、６７．５％以下、６７％以下、６６．５％以下、６６％以下、６５．５％以下、６５％以下、６４．５％以下、６４％以下、６３．５％以下、６３％以下、６２．５％以下、特に６２％以下である。

[0031] $Al_2O_3$は、イオン交換性能を高める成分であり、また歪点、ヤング率、破壊靭性、ビッカース硬度を高める成分である。よって、$Al_2O_3$の好適な下限範囲は９％以上、９．２％以上、９．４％以上、９．５％以上、９．８％以上、１０．０％以上、１０．３％以上、１０．５％以上、１０．８％以上、１１％以上、１１．２％以上、１１．４％以上、１１．６％以上、１１．８％以上、１２％以上、１２．５％以上、１３％以上、１３．５％以上、

１４％以上、１４．４％以上、１５％以上、１５．３％以上、１５．６％以上、１６％以上、１６．５％以上、１７％以上、１７．２％以上、１７．５％以上、１７．８％以上、１８％以上、１８％超、１８．３％以上、特に１８．５％以上、１８．６％以上、１８．７％以上、１８．８％以上である。一方、$Al_2O_3$の含有量が多過ぎると、高温粘度が上昇して、溶融性や成形性が低下し易くなる。またガラスに失透結晶が析出し易くなって、オーバーフローダウンドロー法等で板状に成形し難くなる。特に、成形体耐火物としてアルミナ系耐火物を用いて、オーバーフローダウンドロー法で板状に成形する場合、アルミナ系耐火物との界面にスピネルの失透結晶が析出し易くなる。更に耐酸性も低下し、酸処理工程に適用し難くなる。よって、$Al_2O_3$の好適な上限範囲は２５％以下、２１％以下、２０．５％以下、２０％以下、１９．９％以下、１９．５％以下、１９．０％以下、特に１８．９％以下である。イオン交換性能への影響の大きい$Al_2O_3$の含有量を好適な範囲にすれば、第１ピーク、第２ピーク、第１ボトム、第２ボトムを有するプロファイルを形成し易くなる。

[0032] $B_2O_3$は、高温粘度や密度を低下させると共に、ガラスを安定化させて、結晶を析出させ難くし、液相温度を低下させる成分である。さらには陽イオンによる酸素電子の拘束力を高め、ガラスの塩基度を下げる成分である。$B_2O_3$の含有量が少な過ぎると、ガラス中に含まれるＬｉイオンと溶融塩中のＮａイオンのイオン交換における応力深さが深くなりすぎて、結果として圧縮応力層の圧縮応力値（$CS_{Na}$）が小さくなり易い。また、ガラスが不安定になり、耐失透性が低下する虞もある。また、ガラスの塩基度が大きくなり過ぎて、清澄剤の反応による$O_2$放出量が少なくなり、発泡性が低下して、板状成形した際にガラス中に泡が残る虞がある。よって、$B_2O_3$の好適な下限範囲は０％以上、０．１０％以上、０．１２％以上、０．１５％以上、０．１８％以上、０．２０％以上、０．２３％以上、０．２５％以上、０．２７％以上、０．３０％以上、０．３５％以上、０．３８％以上、０．４％以上、０．４２％以上、０．４５％以上、０．５％以上、０．６％以上、０．７％

以上、０．８％以上、０．９％以上、特に１％以上である。一方、$B_2O_3$の含有量が多過ぎると、応力深さが浅くなる虞がある。特にガラス中に含まれるＮａイオンと溶融塩中のＫイオンのイオン交換の効率が低下し易くなり、圧縮応力層の応力深さ（$DOL_ZERO_K$）が小さくなり易い。よって、$B_2O_3$の好適な上限範囲は１０％以下、９．５％以下、９％以下、８．５％以下、８％以下、７．５％以下、７％以下、６％以下、５．５％以下、５％以下、４％以下、３．８％以下、３．５％以下、３．３％以下、３．２％以下、３．１％以下、３％以下、２．９％以下、２．８％以下、２．５％以下、特に２．０％以下である。$B_2O_3$の含有量を好適な範囲にすれば、第１ピーク、第２ピーク、第１ボトム、第２ボトムを有するプロファイルを形成し易くなる。

[0033] $Li_2O$は、イオン交換成分であり、特にガラス中に含まれるＬｉイオンと溶融塩中のＮａイオンをイオン交換して、深い応力深さを得るために必須の成分である。また、$Li_2O$は、高温粘度を低下させて、溶融性や成形性を高める成分であると共に、ヤング率を高める成分である。よって、$Li_2O$の好適な下限範囲は４％以上、４．２％以上、４．３％以上、４．４％以上、４．５％以上、４．７％以上、４．９％以上、５％以上、５．２％以上、５．５％以上、６．５％以上、７％以上、７．３％以上、７．５％以上、７．８％以上、特に８％以上である。よって、$Li_2O$の好適な上限範囲は１５％以下、１３％以下、１２％以下、１１．５％以下、１１％以下、１０．５％以下、１０％未満、特に９．９％以下、９％以下、８．９％以下である。

[0034] $Na_2O$は、イオン交換成分であり、また高温粘度を低下させて、溶融性や成形性を高める成分である。また$Na_2O$は、耐失透性を高める成分であり、特にアルミナ系耐火物との反応で生じる失透を抑制する成分である。よって、$Na_2O$の好適な下限範囲は１％以上、２％以上、３％以上、４％以上、５％以上、６％以上、７％以上、７．５％以上、８％以上、８．５％以上、８．８％以上、特に９％以上である。一方、$Na_2O$の含有量が多過ぎると、熱膨張係数が高くなり過ぎて、耐熱衝撃性が低下し易くなる。またガラス組成

の成分バランスが崩れて、かえって耐失透性が低下する場合がある。よって、$Na_2O$の好適な上限範囲は２１％以下、２０％以下、１９％以下、特に１８％以下、１５％以下、１３％以下、１１％以下、特に１０％以下である。

[0035] $K_2O$は、高温粘度を低下させて、溶融性や成形性を高める成分である。しかし、$K_2O$の含有量が多過ぎると、熱膨張係数が高くなり過ぎて、耐熱衝撃性が低下し易くなる。また最表面の圧縮応力値が低下し易くなる。よって、$K_2O$の好適な上限範囲は１０％以下、７％以下、６％以下、５％以下、４％以下、３％以下、２％以下、１．５％以下、１％以下、１％未満、０．５％以下、特に０．１％未満である。なお、応力深さを深くする観点を重視すると、$K_2O$の好適な下限範囲は０％以上、０．０１％以上、０．０２％以上、０．０３％以上、０．０５％以上、０．０８％以上、０．１％以上、０．３％以上、特に０．５％以上である。

[0036] ＭｇＯは、高温粘度を低下させて、溶融性や成形性を高めたり、歪点やビッカース硬度を高める成分であり、アルカリ土類金属酸化物の中では、イオン交換性能を高める効果が大きい成分である。しかし、ＭｇＯの含有量が多過ぎると、耐失透性が低下し易くなり、特にアルミナ系耐火物との反応で生じる失透を抑制し難くなる。よって、ＭｇＯの好適な含有量は０．０３～１０％、０．０５～７％、０．１～５％、０．１～６％、０．２～５．５％、０．５～５％、０．７～４．５％、特に１．０～４．０％である。

[0037] ＺｎＯは、イオン交換性能を高める成分であり、特に最表面の圧縮応力値を高める効果が大きい成分である。また低温粘性を大きく低下させずに、高温粘性を低下させる成分である。ＺｎＯの好適な下限範囲は０％以上、０．１％以上、０．３％以上、０．５％以上、０．７％以上、１％以上、１．１％以上、１．５％以上、１．８％以上、２．０％以上、２．５％以上、３．０％以上、３．１％以上、３．２％以上、特に３．５％以上である。一方、ＺｎＯの含有量が多過ぎると、ガラスが分相したり、耐失透性が低下したり、密度が高くなったり、応力深さが浅くなる傾向がある。よって、ＺｎＯの好適な上限範囲は１０％以下、８％以下、７％以下、６％以下、５．５％以

下、５．２％以下、５％以下、４．５％以下、特に４％以下である。

[0038] $P_2O_5$は、イオン交換性能を高める成分であり、特に応力深さを深くする成分である。更に耐酸性も向上させる成分である。さらには陽イオンによる酸素電子の拘束力を高め、ガラスの塩基度を下げる成分である。$P_2O_5$の含有量が少な過ぎると、イオン交換性能を十分に発揮できない虞が生じる。特にガラス中に含まれるＮａイオンと溶融塩中のＫイオンのイオン交換の効率が低下し易くなり、圧縮応力層の応力深さ（$DOL_ZERO_K$）が小さくなり易い。また、ガラスが不安定になり、耐失透性が低下する虞もある。また、ガラスの塩基度が大きくなり過ぎて、清澄剤の反応による$O_2$放出量が少なくなり、発泡性が低下して、板状成形した際にガラス中に泡が残る虞がある。よって、$P_2O_5$の好適な下限範囲は０％以上、０．０１％以上、０．０２％以上、０．０３％以上、０．０５％以上、０．１％以上、０．４％以上、０．７％以上、１％以上、１．２％以上、１．４％以上、１．６％以上、２％以上、２．３％以上、２．５％以上、２．６％以上、２．７％以上、２．８％以上、２．９％以上、３．０％以上、３．２％以上、３．５％以上、３．８％以上、３．９％以上、４．０％以上、４．１％以上、４．２％以上、４．３％以上、４．４％以上、４．５％以上、特に４．６％以上である。一方、$P_2O_5$の含有量が多過ぎると、ガラスが分相したり、耐水性が低下し易くなる。また、ガラス中に含まれるＬｉイオンと溶融塩中のＮａイオンのイオン交換における応力深さが深くなりすぎて、結果として圧縮応力層の圧縮応力値（$CS_{Na}$）が小さくなり易い。よって、$P_2O_5$の好適な上限範囲は１５％以下、１０％以下、８％以下、７％以下、６％以下、５％以下、４．９％以下、４．８％以下である。$P_2O_5$の含有量を好適な範囲にすれば、非単調のプロファイルを形成し易くなる。

[0039] $SnO_2$は、清澄剤であるとともに、イオン交換性能を高める成分であるが、その含有量が多過ぎると、耐失透性が低下し易くなる。よって、$SnO_2$は好適な下限範囲は０．００１％以上、０．００２％以上、０．００５％以上、０．００７％以上、特に０．０１０％以上であり、好適な上限範囲は０．

３０％以下、０．２７％以下、０．２５％以下、０．２０％以下、０．１８％以下、０．１５％以下、０．１２％以下、０．１０％以下、０．０９％以下、０．０８％以下、０．０７％以下、０．０６％以下、０．０５％以下、０．０４７％以下、０．０４５％以下、０．０４２％以下、０．０４０％以下、０．０３８％以下、０．０３５％以下、０．０３２％以下、０．０３０％以下、０．０２５％以下、０．０２０％以下、特に０．０１５％以下である。

[0040] ［$Li_2O$］＋［$Na_2O$］＋［$K_2O$］の含有量は、好ましくは１５％以上、１５．２％１５．４％以上、１５．５％以上、１５．８％以上、１６％以上、１６．５％以上、１７％以上、１７．５％以上、１８％以上、１８．５％以上、１９％以上、１９．５％以上、２０％以上、２０．５％以上、２１％以上、特に２２％以上である。［$Li_2O$］＋［$Na_2O$］＋［$K_2O$］の含有量が少な過ぎると、イオン交換の効率が低下し易く、低い軟化点になり難い。一方、［$Li_2O$］＋［$Na_2O$］＋［$K_2O$］の含有量が多過ぎると、耐薬品性が低下する虞がある。［$Li_2O$］＋［$Na_2O$］＋［$K_2O$］の含有量は、好ましくは３０％以下、２８％以下、２５％以下、２４％以下、特に２３％以下である。

[0041] モル比（［$Li_2O$］＋［$Na_2O$］＋［$K_2O$］＋［ZnO］）／［$Al_2O_3$］は、好ましくは１．１以上、１．２以上、１．３以上、１．４以上、特に１．５以上である。モル比（［ZnO］+［$Li_2O$］＋［$Na_2O$］＋［$K_2O$］）／［$Al_2O_3$］が小さ過ぎると、イオン交換の効率が低下し易く、低い軟化点になり難い。一方、モル比（［ZnO］+［$Li_2O$］＋［$Na_2O$］＋［$K_2O$］）／［$Al_2O_3$］が大き過ぎても、イオン交換の効率が低下し易くなる。よって、モル比（［ZnO］+［$Li_2O$］＋［$Na_2O$］＋［$K_2O$］）／［$Al_2O_3$］は、好ましくは２．５以下、２．４以下、２．３以下、２．２以下、２．１以下、２以下、１．８以下、特に１．６以下である。

[0042] モル比（［$Li_2O$］＋［$Na_2O$］＋［$K_2O$］）／［$Al_2O_3$］は、好ましくは０．７～２．０、０．７５～１．２、０．８～１．５、０．８３～１．

２、また好ましくは０．８４以上、０．８５以上、０．８６以上、０．８７以上、０．８８以上、０．９以上、０．９５以上、０．９８以上、１．０以上、１．１以上、１．２以上、特に１．３以上である。モル比（[$Li_2O$]＋[$Na_2O$]＋[$K_2O$]）／[$Al_2O_3$]が小さ過ぎると、イオン交換の効率が低下し易くなる。一方、モル比（[$Li_2O$]＋[$Na_2O$]＋[$K_2O$]）／[$Al_2O_3$]が大き過ぎても、イオン交換の効率が低下し易くなる。モル比（[$Li_2O$]＋[$Na_2O$]＋[$K_2O$]）／[$Al_2O_3$]は、好ましくは２．０以下、１．８以下、１．７以下、１．６以下、１．５以下、１．４以下、１．３以下、１．２以下、１．１以下、１．０以下、特に０．９５以下である。なお、「（[$Li_2O$]＋[$Na_2O$]＋[$K_2O$]）／[$Al_2O_3$]」は、$Li_2O$、$Na_2O$及び$K_2O$の含有量の合計を、$Al_2O_3$の含有量で除した値を指す。

[0043] モル比[MgO]／[$Al_2O_3$]は、好ましくは０．４０以下、０．３５以下、０．３０以下、０．２５以下、０．２０以下、０．１９以下、０．１８以下、０．１７以下、０．１６以下、０．１５以下、０．１２以下、特に０．１０以下である。モル比が大き過ぎると成形体（特にアルミナ成形体）と高温で接触した際に反応ブツを生じ易くなり、板状成形したガラスの品位が低下する虞がある。一方、モル比[MgO]／[$Al_2O_3$]の下限は特に限定されないが、実質的には、０．０１以上、０．０２以上、０．０３以上、０．０４以上、特に０．０５以上である。なお、「[MgO]／[$Al_2O_3$]」は、MgOの含有量を$Al_2O_3$の含有量で除した値を指す。

[0044] モル比([$SiO_2$]＋[$B_2O_3$]＋[$P_2O_5$])／((１００×[$SnO_2$])×([$Li_2O$]＋[$Na_2O$]＋[$K_2O$]＋[MgO]＋[CaO]＋[BaO]＋[SrO]＋[ZnO]＋[$Al_2O_3$]))の範囲を規制すると、清澄性を高めつつ、耐失透性を高めることができる。モル比([$SiO_2$]＋[$B_2O_3$]＋[$P_2O_5$])／((１００×[$SnO_2$])×([$Li_2O$]＋[$Na_2O$]＋[$K_2O$]＋[MgO]＋[CaO]＋[BaO]＋[SrO]＋[ZnO]＋[$Al_2O_3$]))は、好ましくは０．１５以上、０．２０以上、０．２２

以上、０．２５以上、０．２６以上、０．２７以上、０．３０以上、０．３３以上、０．３５以上、０．３７以上、０．３８以上、０．３９以上、０．４０以上、０．４１以上、０．４２以上、０．４３以上、０．４４以上、０．４５以上、０．４８以上、０．５０以上、０．５１以上、０．５２以上、０．５３以上、０．５４以上、特に０．５５以上である。モル比([$SiO_2$]＋[$B_2O_3$]＋[$P_2O_5$])／((１００×[$SnO_2$])×([$Li_2O$]＋[$Na_2O$]＋[$K_2O$]＋[ＭｇＯ]＋[ＣａＯ]＋[ＢａＯ]＋[ＳｒＯ]＋[ＺｎＯ]＋[$Al_2O_3$]))が小さ過ぎると、$SnO_2$ブツが析出し易くなる。更に溶融、成形時に清澄剤から放出される酸素が少なくなり、板状成形した際にガラス中に泡が残存し易くなる。モル比([$SiO_2$]＋[$B_2O_3$]＋[$P_2O_5$])／((１００×[$SnO_2$])×([$Li_2O$]＋[$Na_2O$]＋[$K_2O$]＋[ＭｇＯ]＋[ＣａＯ]＋[ＢａＯ]＋[ＳｒＯ]＋[ＺｎＯ]＋[$Al_2O_3$]))の上限は特に限定されないが、好ましくは４．０以下、３．０以下、２．０以下、１．８以下、１．５以下、１．２以下、１．０以下、０．９０以下、０．８０以下、特に０．７０以下である。なお、「([$SiO_2$]＋[$B_2O_3$]＋[$P_2O_5$])／((１００×[$SnO_2$])×([$Al_2O_3$]+[$Li_2O$]＋[$Na_2O$]＋[$K_2O$]＋[ＭｇＯ]＋[ＣａＯ]＋[ＢａＯ]＋[ＳｒＯ]＋[ＺｎＯ]))」は、$SiO_2$、$B_2O_3$及び$P_2O_5$の合量を、$SnO_2$の含有量の１００倍と$Al_2O_3$、$Li_2O$、$Na_2O$、$K_2O$、ＭｇＯ、ＣａＯ、ＢａＯ、ＳｒＯ及びＺｎＯの合量とを乗じた値で、除したものである。

[0045] モル比[$Li_2O$]／([$Na_2O$]＋[$K_2O$])は、好ましくは０．４～１．０、０．５～０．９、特に０．６～０．８である。モル比[$Li_2O$]／([$Na_2O$]＋[$K_2O$])が小さ過ぎると、イオン交換性能を十分に発揮できない虞が生じる。特にガラス中に含まれるＬｉイオンと溶融塩中のＮａイオンのイオン交換の効率が低下し易くなる。一方、モル比[$Li_2O$]／([$Na_2O$]＋[$K_2O$])が大き過ぎると、ガラスに失透結晶が析出し易くなって、オーバーフローダウンドロー法等で板状に成形し難くなる。なお、「[$Li_2O$]／([$Na_2O$]＋[$K_2O$])」は、$Li_2O$の含有量を$Na_2O$と$K_2O$の

合量で除した値を指す。

[0046] ＣｌはＳｎ$O_2$との併用により、ガラス中の泡径が拡大し易くなり、清澄効果を発揮し易くなる。一方でその含有量が多過ぎると、環境や設備に悪影響を与える成分である。よって、Ｃｌの好適な下限範囲は０．００１％以上、０．００５％以上、０．００８％以上、０．０１０％以上、０．０１５％以上、０．０１８％以上、０．０１９％以上、０．０２０％以上、０．０２１％以上、０．０２２％以上、０．０２３％以上、０．０２４％以上、０．０２５％以上、０．０２７％以上、０．０３０％以上、０．０３５％以上、０．０４０％以上、０．０５０％以上、０．０７０％以上、０．０９０％以上、特に０．１００％以上であり、好適な上限範囲は０．３％以下、０．２％以下、０．１７％以下、０．１５％以下、特に０．１２％以下である。

[0047] （[Ｓｉ$O_2$]＋１．２×[$P_2O_5$]－３×[Ａｌ$_2O_3$]－[$B_2O_3$]－２×[Ｌｉ$_2$Ｏ]－１．５×[Ｎａ$_2$Ｏ]－[$K_2O$]）は、好ましくは－４０％以上、－３０％以上、－２５％以上、－２４％以上、－２３％以上、－２２％以上、－２１％以上、－２０％以上、－１９％以上、特に－１８％以上である。（[Ｓｉ$O_2$]＋１．２×[$P_2O_5$]－３×[Ａｌ$_2O_3$]－[$B_2O_3$]－２×[Ｌｉ$_2$Ｏ]－１．５×[Ｎａ$_2$Ｏ]－[$K_2O$]）が小さ過ぎると、耐酸性が低下し易くなる。一方、（[Ｓｉ$O_2$]＋１．２×[$P_2O_5$]－３×[Ａｌ$_2O_3$]－[$B_2O_3$]－２×[Ｌｉ$_2$Ｏ]－１．５×[Ｎａ$_2$Ｏ]－[$K_2O$]）が大き過ぎると、イオン交換性能を十分に発揮できない虞が生じる。よって、（[Ｓｉ$O_2$]＋１．２×[$P_2O_5$]－３×[Ａｌ$_2O_3$]－[$B_2O_3$]－２×[Ｌｉ$_2$Ｏ]－１．５×[Ｎａ$_2$Ｏ]－[$K_2O$]）は、好ましくは３０％以下、２０％以下、１５モル％以下、１０％以下、５％以下、特に０％以下である。なお、「（[Ｓｉ$O_2$]＋１．２×[$P_2O_5$]－３×[Ａｌ$_2O_3$]－[$B_2O_3$]－２×[Ｌｉ$_2$Ｏ]－１．５×[Ｎａ$_2$Ｏ]－[$K_2O$]）」は、Ｓｉ$O_2$の含有量とＰ$_2O_5$の含有量の１．５倍との合量から、Ａｌ$_2O_3$の含有量の３倍、$B_2O_3$の含有量、Ｌｉ$_2$Ｏの含有量の２倍、Ｎａ$_2$Ｏの含有量の１．５倍、$K_2O$の含有量の合量を減じたものである。

[0048] 上記成分以外にも、例えば以下の成分を添加してもよい。

[0049] ＣａＯは、他の成分と比較して、耐失透性の低下を伴うことなく、高温粘度を低下させて、溶融性や成形性を高めたり、歪点やビッカース硬度を高める成分である。しかし、ＣａＯの含有量が多過ぎると、イオン交換性能が低下したり、イオン交換処理時にイオン交換溶液を劣化させる虞がある。よって、ＣａＯの好適な上限範囲は６％以下、５％以下、４％以下、３．５％以下、３％以下、２％以下、１％以下、１％未満、０．７％以下、０．５％以下、０．３％以下、０．１％以下、０．０５％以下、特に０．０１％以下である。

[0050] ＳｒＯとＢａＯは、高温粘度を低下させて、溶融性や成形性を高めたり、歪点やヤング率を高める成分であるが、それらの含有量が多過ぎると、イオン交換反応が阻害され易くなることに加えて、密度や熱膨張係数が不当に高くなったり、ガラスが失透し易くなる。よって、ＳｒＯとＢａＯの好適な含有量は、それぞれ０～２％、０～１．５％、０～１％、０～０．５％、０～０．１％、特に０～０．１％未満である。

[0051] $ZrO_2$は、ビッカース硬度を高める成分であると共に、液相粘度付近の粘性や歪点を高める成分であるが、その含有量が多過ぎると、耐失透性が著しく低下する虞がある。よって、$ZrO_2$の好適な含有量は０～３％、０～１．５％、０～１％、特に０～０．１％である。

[0052] $TiO_2$は、イオン交換性能を高める成分であり、また高温粘度を低下させる成分であるが、その含有量が多過ぎると、透明性や耐失透性が低下し易くなる。よって、$TiO_2$の好適な含有量は０～３％、０～１．５％、０～１％、０～０．１％、特に０．００１～０．１モル％である。

[0053] 清澄剤として、$SO_3$及び／又は$CeO_2$を０．００１～１％添加してもよい。

[0054] $Fe_2O_3$は、原料から不可避的に混入する不純物である。$Fe_2O_3$の好適な含有量は１０００ｐｐｍ未満（０．１％未満）、８００ｐｐｍ未満、６００ｐｐｍ未満、４００ｐｐｍ未満、特に３００ｐｐｍ未満である。$Fe_2O_3$

の含有量が多過ぎると、カバーガラスの透過率が低下し易くなる。

一方、下限範囲は、１０ｐｐｍ以上、２０ｐｐｍ以上、３０ｐｐｍ以上、５０ｐｐｍ以上、８０ｐｐｍ以上、１００ｐｐｍ以上である。$Fe_2O_3$の含有量が少な過ぎると、高純度原料を使用する為、原料コストが高騰し、製品を安価に製造できなくなる。

[0055] $Nd_2O_3$、$La_2O_3$、$Y_2O_3$、$Nb_2O_5$、$Ta_2O_5$，$Hf_2O_3$等の希土類酸化物は、ヤング率を高める成分である。しかし、原料コストが高く、また多量に添加すると、耐失透性が低下し易くなる。よって、希土類酸化物の好適な含有量は５％以下、４％以下、３％以下、２％以下、１％以下、０．５％以下、特に０．１モル％以下である。

[0056] 本発明の強化ガラス板（強化用ガラス板）は、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、及びＦを含有しないことが好ましい。また、環境的配慮から、実質的に$Bi_2O_3$を含有しないことも好ましい。「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、不純物レベルの添加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％未満の場合を指す。

[0057] 本発明の強化ガラス板（強化用ガラス板）は、以下の特性を有することが好ましい。

[0058] 密度は、好ましくは２．５５ｇ／$cm_3$以下、２．５３ｇ／$cm_3$以下、２．５０ｇ／$cm_3$以下、２．４９ｇ／$cm_3$以下、２．４８ｇ／$cm_3$以下、２．４５ｇ／$cm_3$以下、特に２．３５～２．４４ｇ／$cm_3$である。密度が低い程、強化ガラス板を軽量化することができる。

[0059] ３０～３８０℃における熱膨張係数は、好ましくは１５０×$10^{-7}$／℃以下、１００×$10^{-7}$／℃以下、特に５０～９５×$10^{-7}$／℃である。なお、「３０～３８０℃における熱膨張係数」は、ディラトメーターを用いて、平均熱膨張係数を測定した値を指す。

[0060] 軟化点は、好ましくは９５０℃以下、９４０℃以下、９３０℃以下、９２０℃以下、９１０℃以下、９００℃以下、８９０℃以下、８８０℃以下、８

７０℃以下、８６０℃以下、８５０℃以下、８４０℃以下、８３０℃以下、８２０℃以下、８１０℃以下、特に８００～７００℃である。

[0061] 高温粘度$10^{2.5}$ｄＰａ・ｓにおける温度は、好ましくは１６８０℃以下、１６７０℃以下、１６６０℃以下、１６５０℃以下、１６４０℃以下、１６３０℃以下、１６２０℃以下、１６００℃以下、１５５０℃以下、１５２０℃以下、１５００℃以下、特に１３００～１４９０℃が好ましい。高温粘度$10^{2.5}$ｄＰａ・ｓにおける温度が高過ぎると、溶融性や成形性が低下して、溶融ガラスを板状に成形し難くなる。

[0062] 液相粘度は、好ましくは$10^{3.74}$ｄＰａ・ｓ以上、$10^{4.5}$ｄＰａ・ｓ以上、$10^{4.8}$ｄＰａ・ｓ以上、$10^{4.9}$ｄＰａ・ｓ以上、$10^{5.0}$ｄＰａ・ｓ以上、$10^{5.1}$ｄＰａ・ｓ以上、$10^{5.2}$ｄＰａ・ｓ以上、$10^{5.3}$ｄＰａ・ｓ以上、$10^{5.4}$ｄＰａ・ｓ以上、特に$10^{5.5}$ｄＰａ・ｓ以上である。なお、液相粘度が高い程、耐失透性が向上し、成形時に失透ブツが発生し難くなる。ここで、「液相粘度」とは、液相温度における粘度を白金球引き上げ法で測定した値を指す。「液相温度」とは、標準篩３０メッシュ（５００μｍ）を通過し、５０メッシュ（３００μｍ）に残るガラス粉末を白金ボートに入れて、温度勾配炉中に２４時間保持した後、白金ボートを取り出し、顕微鏡観察により、ガラス内部に失透（失透ブツ）が認められた最も高い温度とする。

[0063] ヤング率は、好ましくは７０ＧＰａ以上、７４ＧＰａ以上、７５～１００ＧＰａ、特に７６～９０ＧＰａである。ヤング率が低いと、板厚が薄い場合に、カバーガラスが撓み易くなる。なお、「ヤング率」は、周知の共振法で算出可能である。

[0064] 本発明の強化ガラス板は、表面に圧縮応力層を有している。最表面の圧縮応力値（ＣＳ）は、好ましくは１６５ＭＰａ以上、２００ＭＰａ以上、２２０ＭＰａ以上、２５０ＭＰａ以上、２８０ＭＰａ以上、３００ＭＰａ以上、３１０ＭＰａ以上、３２０ＭＰａ以上、３３０ＭＰａ以上、３４０ＭＰａ以上、３５０ＭＰａ以上、３６０ＭＰａ以上、３７０ＭＰａ以上、３８０ＭＰ

ａ以上、３９０ＭＰａ以上、特に４００ＭＰａ以上である。最表面の圧縮応力値が大きい程、ビッカース硬度が高くなる。一方、表面に極端に大きな圧縮応力が形成されると、強化ガラス板に内在する引っ張り応力が極端に高くなり、またイオン交換処理前後の寸法変化が大きくなる虞がある。このため、最表面の圧縮応力値は、好ましくは１２００ＭＰａ以下、１１００ＭＰａ以下、１０００ＭＰａ以下、９００ＭＰａ以下、７００ＭＰａ以下、６８０ＭＰａ以下、６５０ＭＰａ以下、特に６００ＭＰａ以下である。なお、イオン交換時間を短くしたり、イオン交換溶液の温度を下げたりすれば、最表面の圧縮応力値が大きくなる傾向がある。

[0065] 最表面からの深さ３０μｍにおける圧縮応力値（$CS_{30}$）は、好ましくは７０ＭＰａ以上、８０ＭＰａ以上、９０ＭＰａ以上、１００ＭＰａ以上、１１０ＭＰａ以上、１２０ＭＰａ以上、１３０ＭＰａ以上、１４０ＭＰａ以上、１５０ＭＰａ以上、特に１６０ＭＰａ以上である。深さ３０μｍにおける圧縮応力値が大きい程、強度が高くなる。一方、深さ３０μｍに極端に大きな圧縮応力が形成されると、強化ガラス板に内在する引っ張り応力が極端に高くなり、またイオン交換処理前後の寸法変化が大きくなる虞がある。このため、深さ３０μｍにおける圧縮応力値は、好ましくは４００ＭＰａ以下、３５０ＭＰａ以下、３００ＭＰａ以下、２５０ＭＰａ以下、２３０ＭＰａ以下、２２０ＭＰａ以下、２１０ＭＰａ以下、特に２００ＭＰａ以下である。

[0066] 応力深さ（ＤＯＣ）は、好ましくは５０μｍ以上、６０μｍ以上、８０μｍ以上、１００μｍ以上、特に１２０μｍ以上である。応力深さが深い程、スマートフォンを落下させた際に、路面の突起物や砂粒が引っ張り応力層まで到達し難くなり、カバーガラスの破損確率を低下させることが可能になる。一方、応力深さが深過ぎると、イオン交換処理前後で寸法変化が大きくなる虞がある。更に最表面の圧縮応力値が低下する傾向がある。よって、応力深さは、好ましくは２００μｍ以下、１８０μｍ以下、１５０μｍ以下、特に１４０μｍ以下である。なお、イオン交換時間を長くしたり、イオン交換溶液の温度を上げれたりすれば、応力深さが深くなる傾向がある。

[0067] 応力深さ（ＤＯＣ）は、強化ガラス板の厚みをｔとした場合、好ましくは０．１・ｔ以上、０．１５・ｔ以上、特に０．２・ｔ以上である。上限は０．２５・ｔ以下が好ましい。

[0068] 内部の引っ張り応力値（ＣＴ）は、好ましくは１００ＭＰａ以下、特に８０ＭＰａ以下である。内部の引っ張り応力値が大き過ぎると、点衝突により強化ガラス板が自己破壊する虞がある。

[0069] 本発明の強化ガラス板において、板厚は、好ましくは２．０ｍｍ以下、１．５ｍｍ以下、１．３ｍｍ以下、１．１ｍｍ以下、１．０ｍｍ以下、０．９ｍｍ以下、特に０．８ｍｍ以下である。板厚が小さい程、強化ガラス板の質量を低下させることができる。一方、板厚が薄過ぎると、所望の機械的強度を得難くなる。よって、板厚は、好ましくは０．１ｍｍ以上、０．２ｍｍ以上、０．３ｍｍ以上、０．４ｍｍ以上、０．５ｍｍ以上、０．６ｍｍ以上、特に０．７ｍｍ以上である。

[0070] 本発明の強化ガラス板の製造方法は、ガラス組成として、モル％で、$SiO_2$ ４５～７０％、$Al_2O_3$ ９～２５％、$B_2O_3$ ０～１０％、$Li_2O$ ４～１５％、$Na_2O$ １～２１％、$K_2O$ ０～１０％、ＭｇＯ ０．０３～１０％、ＺｎＯ ０～１０％、$P_2O_5$ ０～１５％、$SnO_2$ ０．００１～０．３０％を含有し、$[Li_2O]+[Na_2O]+[K_2O] \geqq 15\%$であり、且つ$([Li_2O]+[Na_2O]+[K_2O]+[ZnO])/[Al_2O_3] \geqq 1.1$である強化用ガラス板を用意する準備工程と、該強化用ガラス板に対して、イオン交換処理を行い、表面に圧縮応力層を有する強化ガラス板を得るイオン交換工程と、を備えることを特徴とする。なお、本発明の強化ガラス板の製造方法は、複数回のイオン交換処理が行われている場合のみならず、１回だけイオン交換処理が行われている場合も包含するものとする。

[0071] 強化用ガラスを製造する方法は、例えば、以下の通りである。まず所望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、１４００～１７００℃で加熱溶融し、清澄した後、溶融ガラスを成形装置に供給した上で板状に成形し、冷却することが好ましい。板状に成形した後に、所

定寸法に切断加工する方法は、周知の方法を採用することができる。

[0072] 溶融ガラスを板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が好ましい。オーバーフローダウンドロー法では、ガラス板の表面となるべき面は成形体耐火物の表面に接触せず、自由表面の状態で板状に成形される。このため、未研磨でありながら、表面品位が良好なガラス板を安価に製造することができる。更に、オーバーフローダウンドロー法では、成形体耐火物として、アルミナ系耐火物やジルコニア系耐火物が使用される。そして、本発明の強化ガラス板（強化用ガラス板）は、アルミナ系耐火物やジルコニア系耐火物（特にアルミナ系耐火物）との適合性が良好であるため、これらの耐火物と反応して泡やブツ等を発生させ難い性質を有する。

[0073] オーバーフローダウンドロー法以外にも、種々の成形方法を採用することができる。例えば、フロート法、ダウンドロー法（スロットダウンドロー法、リドロー法等）、ロールアウト法、プレス法等の成形方法を採用することができる。

[0074] 溶融ガラスの成形時に、溶融ガラスの徐冷点から歪点の間の温度域を３℃／分以上、且つ１０００℃／分未満の冷却速度で冷却することが好ましく、その冷却速度の下限範囲は、好ましくは１０℃／分以上、２０℃／分以上、３０℃／分以上、特に５０℃／分以上であり、上限範囲は、好ましくは１０００℃／分未満、５００℃／分未満、特に３００℃／分未満である。冷却速度を速過ぎると、ガラスの構造が粗になり、イオン交換処理後にビッカース硬度を高めることが困難になる。一方、冷却速度が遅過ぎると、ガラス板の生産効率が低下してしまう。

[0075] 本発明の強化ガラス板の製造方法では、複数回のイオン交換処理を行うことができる。複数回のイオン交換処理として、$KNO_3$溶融塩及び又は$NaNO_3$溶融塩を含む溶融塩に浸漬させるイオン交換処理を行った後、$NaNO_3$溶融塩を含む溶融塩に浸漬させるイオン交換処理を行うことが好ましい。このようにすれば、深い応力深さを確保しながら、最表面の圧縮応力値を高めることができる。

[0076] 特に、本発明の強化ガラス板の製造方法では、$NaNO_3$溶融塩又は$NaNO_3$と$KNO_3$混合溶融塩に浸漬させるイオン交換処理（第１のイオン交換工程）を行った後、$KNO_3$と$LiNO_3$混合溶融塩に浸漬させるイオン交換処理（第２のイオン交換工程）を行うことが好ましい。このようにすれば、上述した図１に示す非単調の応力プロファイル、つまり少なくとも第１ピーク、第１ボトム、第２ピーク、第２ボトムを有する応力プロファイルを形成することができる。結果として、スマートフォンを落下させた際のカバーガラスの破損確率を大幅に低下させることが可能になる。

[0077] 第１のイオン交換工程では、ガラス中に含まれるＬｉイオンと溶融塩中のＮａイオンがイオン交換し、$NaNO_3$と$KNO_3$混合溶融塩を用いる場合、更にガラス中に含まれるＮａイオンと溶融塩中のＫイオンがイオン交換する。ここで、ガラス中に含まれるＬｉイオンと溶融塩中のＮａイオンのイオン交換は、ガラス中に含まれるＮａイオンと溶融塩中のＫイオンのイオン交換よりもスピードが速く、イオン交換の効率が高い。第２のイオン交換工程では、ガラス表面近傍（最表面から板厚の２０％までの浅い領域）におけるＮａイオンと溶融塩中のＬｉイオンがイオン交換し、加えてガラス表面近傍（最表面から板厚の２０％までの浅い領域）におけるＮａイオンと溶融塩中のＫイオンがイオン交換する。すなわち、第２のイオン交換工程では、ガラス表面近傍におけるＮａイオンを離脱させつつ、イオン半径の大きいＫイオンを導入することができる。結果として、深い応力深さを維持しながら、最表面の圧縮応力値を高めることができる。

[0078] 第１のイオン交換工程では、溶融塩の温度は３６０～４００℃が好ましく、イオン交換時間は３０分～６時間が好ましい。第２のイオン交換工程では、イオン交換溶液の温度は３７０～４００℃が好ましく、イオン交換時間は１５分～３時間が好ましい。

[0079] 非単調の応力プロファイルを形成する上で、第１のイオン交換工程で用いる$NaNO_3$と$KNO_3$混合溶融塩では、$NaNO_3$の濃度が$KNO_3$の濃度よりも高いことが好ましく、第２のイオン交換工程で用いる$KNO_3$と$LiNO$

$_3$混合溶融塩では、ＫＮＯ$_3$の濃度がＬｉＮＯ$_3$の濃度よりも高いことが好ましい。

[0080] 第１のイオン交換工程で用いるＮａＮＯ$_3$とＫＮＯ$_3$混合溶融塩において、ＫＮＯ$_3$の濃度は、好ましくは０質量％以上、０．５質量％以上、１質量％以上、５質量％以上、７質量％以上、１０質量％以上、１５質量％以上、特に２０～９０質量％である。ＫＮＯ$_3$の濃度が高過ぎると、ガラス中に含まれるＬｉイオンと溶融塩中のＮａイオンがイオン交換する際に形成される圧縮応力値が低下し過ぎる虞がある。また、ＫＮＯ$_3$の濃度が低過ぎると、表面応力計ＦＳＭ－６０００による応力測定が困難になる虞がある。

[0081] 第２のイオン交換工程で用いるＫＮＯ$_3$とＬｉＮＯ$_3$混合溶融塩において、ＬｉＮＯ$_3$の濃度は、好ましくは０超～５質量％、０超～３質量％、０超～２質量％、特に０．１～１質量％である。ＬｉＮＯ$_3$の濃度が低過ぎると、ガラス表面近傍におけるＮａイオンが離脱し難くなる。一方、ＬｉＮＯ$_3$の濃度が高過ぎると、ガラス表面近傍におけるＮａイオンと溶融塩中のＫイオンのイオン交換によって形成される圧縮応力値が低下し過ぎる虞がある。

[0082] また、本発明の強化ガラス板の製造方法では、ＮａＮＯ$_3$とＫＮＯ$_3$混合溶融塩に浸漬させるイオン交換処理を用いることもできる。このイオン交換処理を１回行うと、屈曲点（図３のｅ）を有する応力プロファイルを効率良く形成することができる。屈曲点を有する応力プロファイルになると、表面の圧縮応力が高く、且つ応力深さが深いガラスを得易くなる。なお、屈曲点は、例えば、応力プロファイルが二本の直線からなる折れ線により近似できる場合において、上記二本の直線の交点（折れ線の屈曲している点）の深さにおける応力プロファイル上の点として求めることができる。直線の近似は、例えば最小二乗法等の周知の手法を用いることができる。

[0083] なお、屈曲点の深さは、表面から２０μｍより浅い（表面寄りの）位置、より好ましくは１８μｍより浅い位置であることが好ましい。屈曲点における圧縮応力は８０ＭＰａ以上、特に１００ＭＰａ以上が好ましい。

## 実施例 1

[0084] 以下、実施例に基づいて、本発明を説明する。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。

[0085] 表１は、本発明の実施例（試料Ｎｏ．００１～００３、００５～００８）および比較例（試料Ｎｏ．００４）のガラス組成とガラス特性を示している。なお、表中で「Ｎ．Ａ．」は未測定を意味しており、（Ｌｉ＋Ｎａ＋Ｋ＋Ｚｎ）／ＡｌはモルＬ比（[$Li_2O$]＋[$Na_2O$]＋[$K_2O$]＋[ＺｎＯ]）／[$Al_2O_3$]を意味しており、Ｌｉ＋Ｎａ＋Ｋは、（[$Li_2O$]＋[$Na_2O$]＋[$K_2O$]]の合量を意味している。

[0086] [表1]

| | No.001 | No.002 | No.003 | No.004 | No.005 | No.006 | No.007 | No.008 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 成分 | mol% | mol% | mol% | mol% | mol% | mol% | mol% | mol% |
| $SiO_2$ | 59.94 | 59.39 | 59.39 | 60.29 | 63.03 | 63.03 | 63.03 | 68.15 |
| $Al_2O_3$ | 15.81 | 15.81 | 16.88 | 18.80 | 13.81 | 15.81 | 13.81 | 9.44 |
| $B_2O_3$ | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.10 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| $Li_2O$ | 7.34 | 8.41 | 7.34 | 7.20 | 6.34 | 4.34 | 4.34 | 8.05 |
| $Na_2O$ | 12.10 | 12.10 | 12.10 | 8.10 | 11.10 | 11.10 | 11.10 | 8.28 |
| $K_2O$ | 1.50 | 0.00 | 0.00 | 0.45 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 2.02 |
| MgO | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 0.50 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 |
| ZnO | 1.16 | 2.14 | 2.14 | 0.00 | 3.16 | 3.16 | 5.16 | 3.97 |
| $SnO_2$ | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.16 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 |
| $Fe_2O_3$ | 0.002 | 0.002 | 0.002 | 0.002 | 0.002 | 0.002 | 0.002 | 0.002 |
| $TiO_2$ | 0.002 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.002 | 0.002 | 0.001 | 0.002 |
| $P_2O_5$ | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 4.30 | 2.47 | 2.47 | 2.47 | 0.00 |
| Cl | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| Li+Na+K | 20.94 | 20.51 | 19.44 | 15.75 | 17.44 | 15.44 | 15.44 | 18.35 |
| (Li+Na+K+Zn)/Al | 1.40 | 1.43 | 1.28 | 0.84 | 1.49 | 1.18 | 1.49 | 2.36 |
| $\rho$(g/cm$^3$) | 2.483 | 2.497 | 2.497 | 2.407 | 2.466 | 2.466 | 2.497 | 2.486 |
| $\alpha_{30\text{-}380℃}$($\times10^{-7}$/℃) | 97.4 | 92.1 | 89.6 | 74.8 | 83.6 | 77.2 | 76.3 | 89.4 |
| Ts (℃) | 768 | 771 | 809 | 926 | 838 | 894 | 850 | 744 |
| $10^{2.5}$dPa·s(℃) | 1461 | 1424 | 1462 | 1579 | 1538 | 1597 | 1558 | 1441 |
| E(GPa) | 80 | 82 | 82 | 76 | 76 | 75 | 75 | 78 |
| $CS_{Na}$(MPa) | 333 | 397 | 367 | 260 | N.A. | N.A. | N.A. | N.A. |
| $DOL_ZERO_{Na}$($\mu$m) | 75.4 | 89.2 | 100.5 | 125.8 | N.A. | N.A. | N.A. | N.A. |

[0087] 次のようにして表中の各試料を作製した。まず表中のガラス組成になるよ

うに、ガラス原料を調合し、白金ポットを用いて１６００℃で２１時間溶融した。続いて、得られた溶融ガラスをカーボン板の上に流し出して、平板形状に成形した後、徐冷点から歪点の間の温度域を３℃／分で冷却し、ガラス板（強化用ガラス板）を得た。得られたガラス板について、板厚が１．５ｍｍになるように表面を光学研磨した後、種々の特性を評価した。

[0088] 密度（ρ）は、周知のアルキメデス法によって測定した値である。

[0089] ３０～３８０℃における熱膨張係数（$\alpha_{30\text{-}380℃}$）は、ディラトメーターを用いて、平均熱膨張係数を測定した値である。

[0090] 高温粘度$10^{2.5}$ｄＰａ・ｓにおける温度（$10^{2.5}$ｄＰａ・ｓ）は、白金球引き上げ法で測定した値である。

[0091] 軟化点（Ｔｓ）は、ＡＳＴＭ　Ｃ３３８の方法に基づいて測定した値である。

[0092] ヤング率（Ｅ）は、ＪＩＳ　Ｒ１６０２-１９９５「ファインセラミックスの弾性率試験方法」に準拠した方法で算出したものである。

[0093] 続いて、３８０℃の$NaNO_3$溶融塩中に、各ガラス板を１時間浸漬することにより、イオン交換処理を行い、強化ガラス板を得た後、ガラス表面を洗浄した上で、散乱光光弾性応力計ＳＬＰ－１０００（株式会社折原製作所製）を用いて観察される位相差分布曲線から最表面の圧縮応力値（$CS_{Na}$）と応力深さ（$DOL_ZERO_{Na}$）を算出した。ここで、$DOL_ZERO_{Na}$は、応力値がゼロになる深さである。なお、応力特性の算出に当たり、各試料の屈折率を１．５１、光学弾性定数を２９．０［（ｎｍ／ｃｍ）／ＭＰａ］とした。

[0094] 表１から明らかなように、試料Ｎｏ．００１～００３及びＮｏ．００５～００８は、$[Li_2O]+[Na_2O]+[K_2O]$の含有量及びモル比（$[ZnO]+[Li_2O]+[Na_2O]+[K_2O])/[Al_2O_3]$が適正であるため、軟化点が低く、且つ$NaNO_3$溶融塩でイオン交換処理した場合の最表面の圧縮応力層の圧縮応力値（$CS_{Na}$）が大きかった。よって、試料Ｎｏ．００１～００３及びＮｏ．００５～００８は、曲げ成形し易く、且つ圧縮応力

を高めることができる。一方、試料Ｎｏ．００４は、モル比（[ＺｎＯ]＋[$Li_2O$]＋[$Na_2O$]＋[$K_2O$]）／[$Al_2O_3$]が過少であるため、軟化点が高く、且つ$NaNO_3$溶融塩でイオン交換処理した場合の最表面の圧縮応力層の圧縮応力値（$CS_{Na}$）が小さかった。

## 実施例 2

[0095] まず表１の試料Ｎｏ．００１～Ｎｏ．００４のガラス組成になるように、ガラス原料を調合し、白金ポットを用いて１６００℃で２１時間溶融した。続いて、得られた溶融ガラスをカーボン板の上に流し出して、平板形状に成形した後、徐冷点から歪点の間の温度域を３℃／分で冷却し、ガラス板（強化用ガラス板）を得た。得られたガラス板は板厚０．７ｍｍになるように表面を光学研磨した。

[0096] 得られた強化用ガラス板を３９０℃の$KNO_3$と$NaNO_3$混合溶融塩中（８０質量％$KNO_3$、２０質量％$NaNO_3$）に８時間浸漬することによりイオン交換処理を行った。更に、得られた強化ガラス板の表面を洗浄した上で、散乱光光弾性応力計ＳＬＰ－１０００（株式会社折原製作所製）及び表面応力計ＦＳＭ－６０００（株式会社折原製作所製）を用いて強化ガラス板の応力プロファイルを測定したところ、何れも図３のような屈曲点を有する応力プロファイルが得られた。

[0097] 表２は、各試料の応力プロファイルの最表面の圧縮応力値(ＣＳ)、応力深さ(ＤＯＣ)、深さ３０μｍにおける圧縮応力値($CS_{30}$)、内部の引っ張り応力値（ＣＴ）を示している。また、図４は、屈曲点を有する各試料の応力プロファイルを示している。

[0098] [表2]

| 応力プロファイル | No.001 | No.002 | No.003 | No.004 |
|---|---|---|---|---|
| CS(MPa) | 665 | 789 | 802 | 625 |
| DOC(μm) | 112 | 127 | 127 | 125 |
| $CS_{30}$(MPa) | 130 | 159 | 162 | 64 |
| CT(MPa) | 64.8 | 88.2 | 96.9 | - |

[0099] 表２、図４から明らかなように、試料Ｎｏ．００１～Ｎｏ．００４による応力プロファイルにおけるＣＳ$_{30}$は１２０ＭＰａであり、強度が向上していると考えられる。一方、試料Ｎｏ．００４による応力プロファイルのＣＳ$_{30}$は１００ＭＰａ未満と低かった。

## 産業上の利用可能性

[0100] 本発明の強化ガラス板は、携帯電話、デジタルカメラ、ＰＤＡ（携帯端末）等のタッチパネルディスプレイのカバーガラスとして好適である。また、本発明の強化ガラス板は、これらの用途以外にも、高い機械的強度が要求される用途、例えば窓ガラス、磁気ディスク用基板、フラットパネルディスプレイ用基板、フレキシブルディスプレイ用基板、太陽電池用カバーガラス、固体撮像素子用カバーガラス、車載用カバーガラスへの応用が期待される。

# 請求の範囲

[請求項1] 表面に圧縮応力層を有する強化ガラスにおいて、ガラス組成として、モル%で、$SiO_2$ ４５～７０%、$Al_2O_3$ ９～２５%、$B_2O_3$ ０～１０%、$Li_2O$ ４～１５%、$Na_2O$ １～２１%、$K_2O$ ０～１０%、MgO ０．０３～１０%、ZnO ０～１０%、$P_2O_5$ ０～１５%、$SnO_2$ ０．００１～０．３０%を含有し、$[Li_2O]+[Na_2O]+[K_2O] \geqq 15\%$であり、且つ$([Li_2O]+[Na_2O]+[K_2O]+[ZnO])/[Al_2O_3] \geqq 1.1$であることを特徴とする強化ガラス板。

[請求項2] ZnOの含有量が１．５モル%以上であることを特徴とする請求項１に記載の強化ガラス板。

[請求項3] Clの含有量が０．０２モル%以上であることを特徴とする請求項１又は２に記載の強化ガラス板。

[請求項4] 軟化点が９００℃以下であることを特徴とする請求項１～３の何れか一項に記載の強化ガラス板。

[請求項5] 圧縮応力層の最表面の圧縮応力値が２００～１２００MPaであり、且つ深さ３０μmにおける圧縮応力値が７０～４００MPaであることを特徴とする請求項１～４の何れか一項に記載の強化ガラス板。

[請求項6] 圧縮応力層の応力深さが５０～２００μmであることを特徴とする請求項１～５の何れか一項に記載の強化ガラス板。

[請求項7] 高温粘度$10^{2.5}$dPa・sにおける温度が１６００℃以下であることを特徴とする請求項１～６の何れか一項に記載の強化ガラス板。

[請求項8] 板厚方向の中央部にオーバーフロー合流面を有することを特徴とする請求項１～７の何れか一項に記載の強化ガラス板。

[請求項9] タッチパネルディスプレイのカバーガラスに用いることを特徴とする請求項１～８の何れか一項に記載の強化ガラス板。

[請求項10] $Fe_2O_3$の含有量が０．００１～０．１モル%であることを特徴とする請求項１～９の何れか一項に記載の強化ガラス板。

[請求項11] $TiO_2$の含有量が０．００１～０．１モル％であることを特徴とする請求項１～１０の何れか一項に記載の強化ガラス板。

[請求項12] 厚み方向の応力プロファイルが、少なくとも第１ピーク、第２ピーク、第１ボトム、第２ボトムを有することを特徴とする請求項１～１１の何れか一項に記載の強化ガラス板。

[請求項13] 厚み方向の応力プロファイルが、屈曲点を有することを特徴とする請求項１～１２の何れか一項に記載の強化ガラス板。

[請求項14] ガラス組成として、モル％で、$SiO_2$ ４５～７０％、$Al_2O_3$ ９～２５％、$B_2O_3$ ０～１０％、$Li_2O$ ４～１５％、$Na_2O$ １～２１％、$K_2O$ ０～１０％、MgO ０．０３～１０％、ZnO ０～１０％、$P_2O_5$ ０～１５％、$SnO_2$ ０．００１～０．３０％を含有し、[$Li_2O$]＋[$Na_2O$]＋[$K_2O$]≧１５％であり、且つ（[$Li_2O$]＋[$Na_2O$]＋[$K_2O$]＋[ZnO]）／[$Al_2O_3$]≧１．１であることを特徴とする強化用ガラス板を用意する準備工程と、該強化用ガラス板に対して、イオン交換処理を行い、表面に圧縮応力層を有する強化ガラス板を得るイオン交換工程と、を備えることを特徴とする強化ガラス板の製造方法。

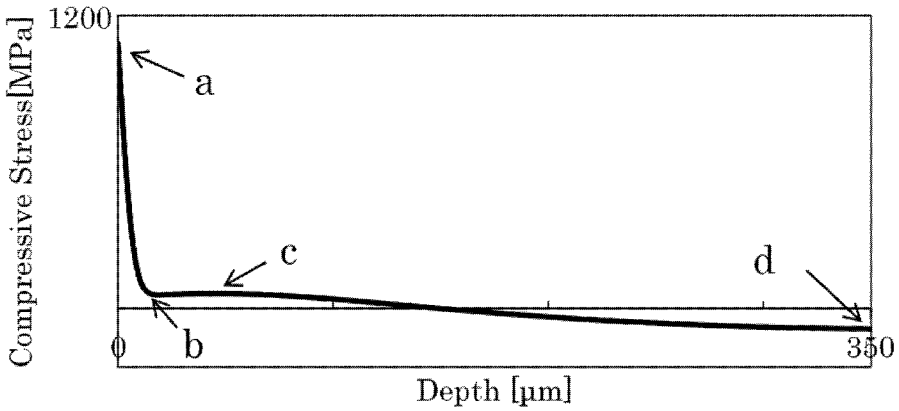
[請求項15] イオン交換処理に$KNO_3$と$NaNO_3$の混合溶融塩を用いることを特徴とする請求項１４に記載の強化ガラス板の製造方法。

[請求項16] イオン交換処理の回数が１回であることを特徴とする請求項１４又は１５に記載の強化ガラス板の製造方法。

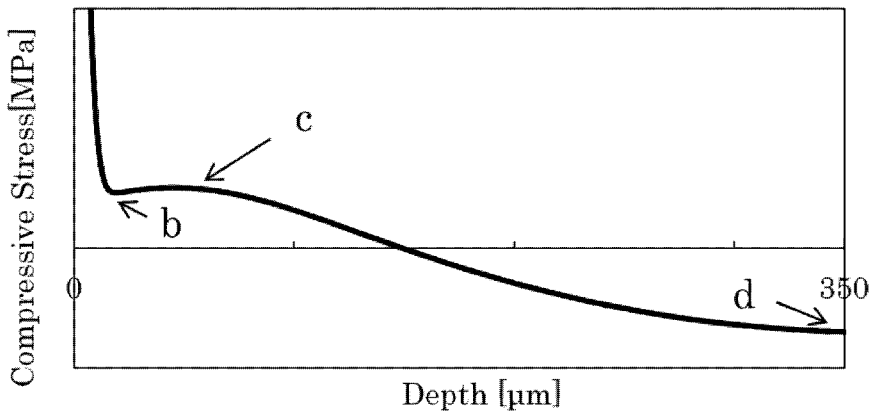
[請求項17] イオン交換可能な強化用ガラス板において、ガラス組成として、モル％で、$SiO_2$ ４５～７０％、$Al_2O_3$ ９～２５％、$B_2O_3$ ０～１０％、$Li_2O$ ４～１５％、$Na_2O$ １～２１％、$K_2O$ ０～１０％、MgO ０．０３～１０％、ZnO ０～１０％、$P_2O_5$ ０～１５％、$SnO_2$ ０．００１～０．３０％を含有し、[$Li_2O$]＋[$Na_2O$]＋[$K_2O$]≧１５％であり、且つ（[$Li_2O$]＋[$Na_2O$]＋[$K_2O$]＋[ZnO]）／[$Al_2O_3$]≧１．１で

あることを特徴とする強化用ガラス板。

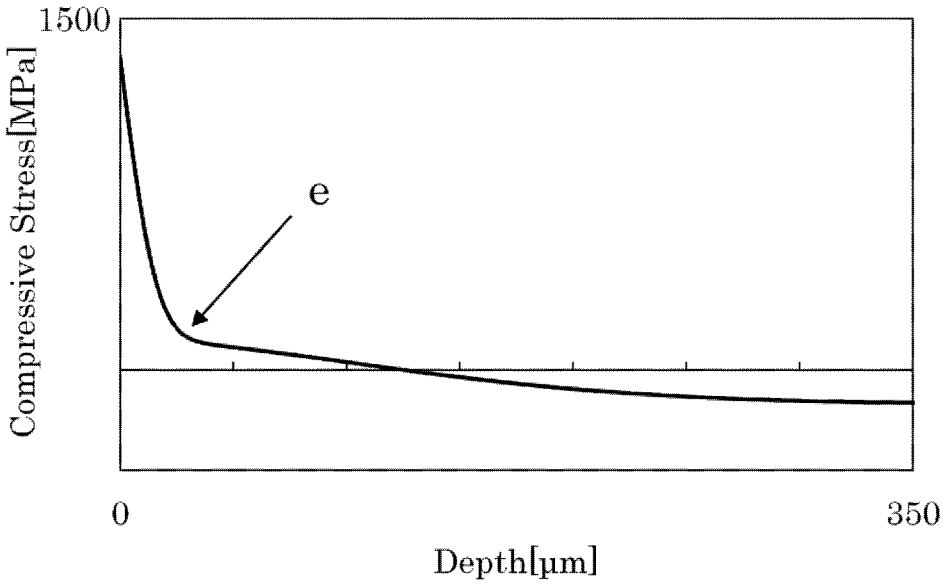
[図1]


1200
Compressive Stress[MPa]
a
c
d
0
b
350
Depth [μm]

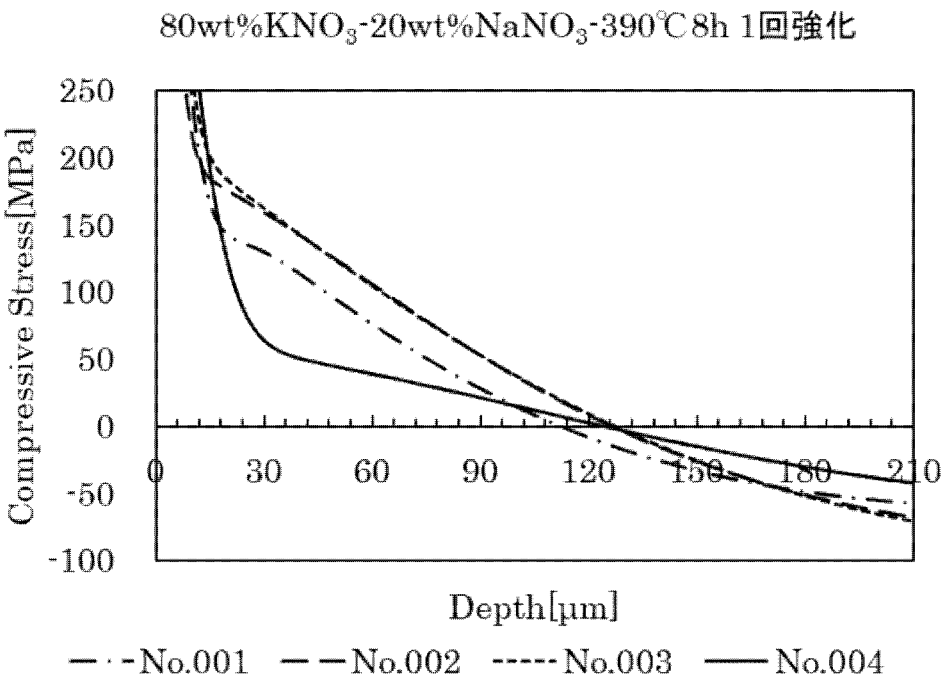
[図2]


Compressive Stress[MPa]
c
b
0
d
350
Depth [μm]

[図3]


1500
Compressive Stress[MPa]
e
0
350
Depth[μm]

[図4]


80wt%KNO3-20wt%NaNO3-390℃8h 1回強化
Compressive Stress[MPa]
250
200
150
100
50
0
-50
-100
0
30
60
90
120
150
180
210
Depth[μm]
No.001
No.002
No.003
No.004

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
**PCT/JP2022/003882**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

***C03B 17/06***(2006.01)i; ***C03C 3/083***(2006.01)i; ***C03C 3/085***(2006.01)i; ***C03C 3/091***(2006.01)i; ***C03C 3/093***(2006.01)i; ***C03C 3/097***(2006.01)i; ***C03C 21/00***(2006.01)i; ***G09F 9/00***(2006.01)i

FI: C03C21/00 101; C03C3/091; C03C3/085; C03C3/093; C03C3/083; C03B17/06; C03C3/097; G09F9/00 302; G09F9/00 366A

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)

C03B17/06; C03C3/083; C03C3/085; C03C3/091; C03C3/093; C03C3/097; C03C21/00; G09F9/00

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 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| Y | JP 2014-40353 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO.) 06 March 2014 (2014-03-06) paragraphs [0001], [0040], [0048] | 1-10, 12-17 |
| A | | 11 |
| Y | JP 2013-249222 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO.) 12 December 2013 (2013-12-12) paragraphs [0001], [0036], [0041] | 1-10, 12-17 |
| A | | 11 |
| Y | JP 2008-1590 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO.) 10 January 2008 (2008-01-10) paragraphs [0044], [0052], [0053] | 1-17 |
| Y | Methods for improving the mechanical properties of oxide glasses. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, 1989, 24/12, 4177-4208 in particular, table 6, glass number 42, 43 | 1-17 |

☐ 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 | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| **22 March 2022** | **12 April 2022** |
| Name and mailing address of the ISA/JP<br>**Japan Patent Office (ISA/JP)**<br>**3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915**<br>**Japan** | Authorized officer<br><br>Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**
**Information on patent family members**

International application No.
**PCT/JP2022/003882**

| Patent document cited in search report | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date (day/month/year) |
|---|---|---|---|
| JP 2014-40353 A | 06 March 2014 | (Family: none) | |
| JP 2013-249222 A | 12 December 2013 | (Family: none) | |
| JP 2008-1590 A | 10 January 2008 | US 2008/0020919 A1<br>paragraphs [0049], [0057], [0058]<br>WO 2007/138986 A1<br>CN 101454252 A | |

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/003882

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C03B 17/06(2006.01)i; C03C 3/083(2006.01)i; C03C 3/085(2006.01)i; C03C 3/091(2006.01)i; C03C 3/093(2006.01)i; C03C 3/097(2006.01)i; C03C 21/00(2006.01)i; G09F 9/00(2006.01)i
FI: C03C21/00 101; C03C3/091; C03C3/085; C03C3/093; C03C3/083; C03B17/06; C03C3/097; G09F9/00 302; G09F9/00 366A

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））

C03B17/06; C03C3/083; C03C3/085; C03C3/091; C03C3/093; C03C3/097; C03C21/00; G09F9/00

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 | １９７１－２０２２年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０２２年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０２２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）

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 |
|---|---|---|
| Y | JP 2014-40353 A (日本電気硝子株式会社) 06.03.2014 (2014-03-06)<br>[0001], [0040], [0048] | 1-10, 12-17 |
| A | | 11 |
| Y | JP 2013-249222 A (日本電気硝子株式会社) 12.12.2013 (2013-12-12)<br>[0001], [0036], [0041] | 1-10, 12-17 |
| A | | 11 |
| Y | JP 2008-1590 A (日本電気硝子株式会社) 10.01.2008 (2008-01-10)<br>[0044], [0052], [0053] | 1-17 |
| Y | Methods for improving the mechanical properties of oxide glasses, JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, 1989, 24/12, 4177-4208<br>特に、Table6のGlass number 42, 43 | 1-17 |

☐ 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抵触するものではなく、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 | 国際調査報告の発送日 |
|---|---|
| 22.03.2022 | 12.04.2022 |

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
山田　貴之 4T 4425
電話番号 03-3581-1101 内線 3416

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2022/003882

| 引用文献 | 公表日 | パテントファミリー文献 | 公表日 |
|---|---|---|---|
| JP 2014-40353 A | 06.03.2014 | （ファミリーなし） | |
| JP 2013-249222 A | 12.12.2013 | （ファミリーなし） | |
| JP 2008-1590 A | 10.01.2008 | US 2008/0020919 A1<br>[0049], [0057], [0058]<br>WO 2007/138986 A1<br>CN 101454252 A | |