

(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
2021年1月21日(21.01.2021)



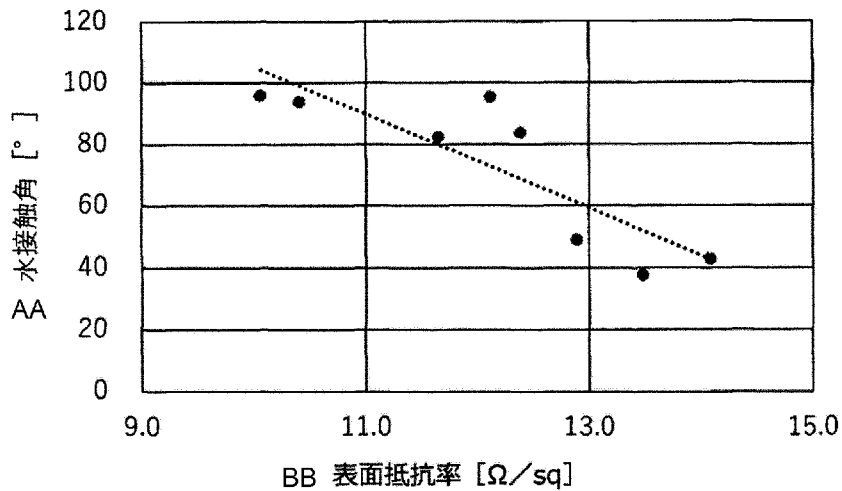
(10) 国際公開番号

WO 2021/010376 A1

- (51) 国際特許分類:
C03C 3/083 (2006.01) *C03C 17/30* (2006.01)
C03C 3/085 (2006.01) *C03C 21/00* (2006.01)
C03C 3/087 (2006.01) *G09F 9/00* (2006.01)
C03C 3/095 (2006.01) *G02F 1/1333* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/027254
- (22) 国際出願日: 2020年7月13日(13.07.2020)
- (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 2019-132124 2019年7月17日(17.07.2019) JP
 特願 2020-006948 2020年1月20日(20.01.2020) JP
- (71) 出願人: A G C 株式会社 (AGC INC.) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 前田 枝里子 (MAEDA Eriko); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 今北 健二 (IMAKITA Kenji); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 金原 一樹 (KANEHARA Kazuki); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 箕輪 明久 (MINOWA Akihisa); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所 (EIKOH PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区

(54) Title: GLASS, CHEMICALLY STRENGTHENED GLASS, AND COVER GLASS

(54) 発明の名称: ガラス、化学強化ガラスおよびカバーガラス



AA Water contact angle [°]
BB Surface resistance [Ω/sq]

(57) Abstract: The present invention relates to a glass wherein the included quantities of SiO₂, Al₂O₃, and Li₂O, the total included quantity of Na₂O and/or K₂O, the ratio of the included quantity of Li₂O to the total quantity of Li₂O, Na₂O, and K₂O, and the total included quantity of MgO, CaO, SrO, BaO, and ZnO are within specific ranges.

(57) 要約: 本発明は、SiO₂、Al₂O₃、Li₂Oの含有量、Na₂OおよびK₂Oのいずれか1種以上の合計含有量、Li₂O、Na₂OおよびK₂Oの総量に対するLi₂O含有量の比、MgO、CaO、SrO、BaOおよびZnOの合計含有量が特定範囲であるガラスに関する。

[続葉有]



WO 2021/010376 A1

西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イースト
ビルディング10階 Tokyo (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, 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, 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： ガラス、化学強化ガラスおよびカバーガラス

技術分野

[0001] 本発明は、ガラス、化学強化ガラスおよびカバーガラスに関する。

背景技術

[0002] 近年、携帯電話、スマートフォン、タブレット端末等のディスプレイ装置の保護ならびに美観を高める目的で、化学強化ガラスからなるカバーガラスが用いられている。

[0003] 化学強化ガラスにおいては、表面圧縮応力（値）（CS）や圧縮応力層深さ（DOL）が大きくなるほど強度が高くなる傾向がある。一方で、表面圧縮応力との均衡を保つように、ガラス内部には内部引張応力（CT）が発生するので、CSやDOLが大きいほどCTが大きくなる。CTが大きいガラスが割れるときには、破片数が多くなり、破片が飛散する危険性が大きくなる。

[0004] 特許文献1には、2段階の化学強化処理によって、折れ曲がった線で表される応力プロファイルを形成することで内部引張応力（CT）を抑制しながら表面圧縮応力（CS）を大きくできることが記載されている。

[0005] また、特許文献2には2段階の化学強化処理により、比較的大きい表面圧縮応力と圧縮応力層深さが得られるリチウムアルミノシリケートガラスが開示されている。リチウムアルミノシリケートガラスは、ナトリウム塩とカリウム塩とを用いる2段階の化学強化処理によって、CTを抑制しつつ、CSおよびDOLをともに大きくできる。

[0006] 一方、スマートフォン等に用いられるタッチパネルは、使用時に人間の指が触れるため、指紋、等による汚れが付着しやすい。またタッチパネルを指で操作する際の操作性も求められる。特許文献3には、防汚性と指滑り性を向上するコーティングとして含フッ素有機ケイ素化合物を用いることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：米国特許出願公開第2015/0259244号明細書
特許文献2：日本国特表2013-520388号公報
特許文献3：日本国特開2000-144097号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] リチウムアルミノシリケートガラスは、ガラスの製造工程において、または、得られたガラスを曲げ成形等する工程において、失透しやすい傾向がある。
- [0009] また、リチウムアルミノシリケートガラスにイオン交換処理を施した化学強化ガラスは、防汚性と指滑り性を向上させる層（以下、防汚層）が剥離しやすい場合があった。
- [0010] 本発明は、製造特性に優れ、防汚層の剥離を抑制するガラスを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0011] 本発明者等は、リチウムアルミノシリケートガラスについて検討し、製造特性に優れるガラス組成の特徴を見出した。また、防汚層の剥離について検討した結果、ガラスの表面抵抗率が低いほど剥離が抑制される傾向を見出した。また、化学強化されたガラスにおいては、ホッピング周波数が大きいほど剥離が抑制される傾向を見出した。ホッピング周波数は、ガラス中で電荷キャリアのホッピング振動により電気電導が生じる場合の振動の周波数である。これらの知見に基づき、本発明を完成させた。
- [0012] 本発明は、酸化物基準のモル百分率表示で、
SiO₂を60～75%、
Al₂O₃を8～20%、
Li₂Oを5～16%、

Na_2O および K_2O のいずれか1種以上を合計2～15%含有し、
 Li_2O 、 Na_2O および K_2O の総量に対する Li_2O 含有量の比 P_{Li} が0.40以上であり、
 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO および ZnO の含有量の合計が0～10%であるガラスを提供する。

- [0013] また、表面圧縮応力値が600MPa以上であり、
母ガラス組成が酸化物基準のモル百分率表示で、
 SiO_2 を60～75%、
 Al_2O_3 を8～20%、
 Li_2O を5～16%、
 Na_2O および K_2O のいずれか1種以上を合計で2～15%含有し、
 Li_2O 、 Na_2O および K_2O の総量に対する Li_2O 含有量の比 P_{Li} が0.40以上であり、
 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO および ZnO の含有量の合計が0～10%、かつ
ホッピング周波数が $10^{2.8}\text{Hz}$ 以上である化学強化ガラスを提供する。

- [0014] また、前記化学強化ガラスを含むカバーガラスを提供する。

発明の効果

- [0015] 本発明によれば、失透が生じにくく、かつ、大きな表面圧縮応力値（CS）と大きな圧縮応力層深さ（DOL）を有し、防汚層等の有機物層が剥がれにくい化学強化ガラスが提供できる。

図面の簡単な説明

- [0016] [図1]図1は、化学強化していないガラスの表面抵抗率と、防汚層を形成して一定の条件で摩耗した後の水滴の接触角との関係を示す図である。
[図2]図2は、化学強化したガラスの表面抵抗率と、防汚層を形成して一定の条件で摩耗した後の水滴の接触角との関係を示す図である。
[図3]図3は、化学強化したガラスのホッピング周波数と、防汚層を形成して一定の条件で摩耗した後の水滴の接触角との関係を示す図である。

[図4]図4は、表面抵抗率を測定するための電極パターンの概略平面図である。

[図5]図5は、実施例において表面抵抗率の測定に用いた電極パターンの概略平面図を示す。図5において、各幅の長さを示す数値の単位はいずれもmmである。

[図6]図6は、インピーダンス測定に用いる電極パターンの概略図である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下に、本発明のガラスについて詳細に説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、任意に変形して実施できる。

[0018] 本明細書において、「化学強化ガラス」は、化学強化処理を施した後のガラスを指す。また、「化学強化用ガラス」は、化学強化処理を施す前のガラスを指す。

[0019] 本明細書において化学強化用ガラスのガラス組成を、化学強化ガラスの母ガラス組成ということがある。化学強化ガラスでは通常、ガラス表面部分にイオン交換による圧縮応力層が形成されるので、イオン交換されていない部分のガラス組成は化学強化ガラスの母ガラス組成と一致する。

[0020] 本明細書において、ガラス組成は酸化物基準のモル百分率表示で示し、モル%を単に%と記載することがある。また、数値範囲を示す「～」とは、その前後に記載された数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。

[0021] ガラス組成において「実質的に含有しない」とは、原材料等に含まれる不可避の不純物を除いて含有しない、すなわち、意図的に含有させたものではないことを意味する。具体的には、着色成分以外の成分については、たとえば、0.1モル%未満である。

[0022] 本明細書において「応力プロファイル」は、ガラス表面からの深さを変数として圧縮応力値を表したパターンである。負の圧縮応力値は、引張応力を意味する。

[0023] 本明細書において「応力プロファイル」の測定は、光導波表面応力計と散

乱光光弾性応力計とを組み合わせる方法で測定できる。

[0024] 光導波表面応力計は、短時間で正確にガラスの応力を測定できる。光導波表面応力計としては、たとえば折原製作所製 F S M - 6 0 0 0 がある。しかし、光導波表面応力計は原理的に、試料表面から内部に向かって屈折率が低くなる場合にしか応力を測定できない。化学強化ガラスにおいてガラス内部のナトリウムイオンを外部のカリウムイオンで置換して得られた層は、試料表面から内部に向かって屈折率が低くなるので光導波表面応力計で応力を測定できる。しかし、ガラス内部のリチウムイオンを外部のナトリウムイオンで置換して得られた層の応力は、光導波表面応力計では正しく測定できない。

[0025] 散乱光光弾性応力計を用いる方法は、屈折率分布に関係なく応力を測定できる。散乱光光弾性応力計としては、例えば、折原製作所製 S L P 1 0 0 0 がある。しかし、散乱光光弾性応力計は表面散乱の影響を受けやすく、表面付近の応力を正確に測定できない場合がある。

上記理由により、光導波表面応力計と散乱光光弾性応力計の2種類の測定装置を組み合わせることで正確な応力測定が可能になる。

[0026] <ガラス>

<<組成>>

本実施形態に係るガラス（以下「本ガラス」ということがある）は、酸化物基準のモル百分率表示で、

S i O₂を60～75%、

A l₂O₃を8～20%、

L i₂Oを5～16%、含有するリチウムアルミノシリケートガラスが好ましい。

[0027] 以下、好ましいガラス組成について説明する。

[0028] S i O₂はガラスのネットワークを構成する成分である。また、化学的耐久性を上げる成分であり、ガラス表面に傷がついた時のクラックの発生を低減させる成分である。

- [0029] SiO_2 の含有量は、好ましくは60%以上、さらに好ましくは63%以上、特に好ましくは65%以上である。一方、溶融性をよくする観点から、 SiO_2 の含有量は好ましくは75%以下、より好ましくは72%以下、さらに好ましくは70%以下、特に好ましくは68%以下である。
- [0030] Al_2O_3 は化学強化の際のイオン交換性能を向上させ、強化後の表面圧縮応力を大きくする成分である。
- [0031] Al_2O_3 の含有量は好ましくは8%以上、より好ましくは9%以上、さらに好ましくは10%以上、よりさらに好ましくは11%以上、特に好ましくは12%以上である。一方、 Al_2O_3 の含有量が多すぎると溶融中に結晶が成長しやすくなり、失透欠点による歩留まり低下が生じやすい。また、ガラスの高温粘性が増大し溶融しにくくなる。 Al_2O_3 の含有量は、20%以下が好ましく、より好ましくは18%以下、さらに好ましくは16%以下である。
- [0032] SiO_2 と Al_2O_3 とは、いずれもガラスの構造を安定にする成分である。脆性を低くするためには合計の含有量は好ましくは65%以上、より好ましくは70%以上、さらに好ましくは75%以上である。
- [0033] SiO_2 と Al_2O_3 とは、いずれもガラスの溶融温度を高くする傾向がある。そこで、溶融しやすくするためには、その合計の含有量は好ましくは90%以下、より好ましくは87%以下、さらに好ましくは85%以下、特に好ましくは82%以下である。
- [0034] Li_2O は、イオン交換により表面圧縮応力を形成させる成分であり、ガラスの溶融性を向上させる成分である。化学強化ガラスが Li_2O を含有することにより、ガラス表面の Li イオンを外部の Na イオンとイオン交換し、さらに Na イオンを外部の K イオンとイオン交換する方法で、表面圧縮応力および圧縮応力層がともに大きな応力プロファイルが得られる。好ましい応力プロファイルを得やすい観点から、 Li_2O の含有量は、好ましくは5%以上、より好ましくは7%以上、さらに好ましくは9%以上、特に好ましくは10%以上、最も好ましくは11%以上である。

- [0035] 一方、 Li_2O の含有量が多すぎるとガラス成形中の結晶成長速度が大きくなり、失透による品質の低下が生じやすくなる。 Li_2O の含有量は、好ましくは20%以下、より好ましくは16%以下、さらに好ましくは14%以下、特に好ましくは12%以下である。
- [0036] Na_2O および K_2O は、いずれも必須ではないが、ガラスの溶融性を向上させ、ガラス成形中の結晶成長速度を小さくする成分である。またイオン交換性能を向上させるためにも少量含有することが好ましい。
- [0037] Na_2O は、カリウム塩を用いる化学強化処理において表面圧縮応力層を形成させる成分であり、またガラスの粘性を下げる成分である。その効果を得るために、 Na_2O の含有量は、1%以上が好ましく、より好ましくは2%以上、さらに好ましくは3%以上、よりさらに好ましくは4%以上、特に好ましくは5%以上である。一方、ナトリウム塩による強化処理において表面圧縮応力(CS)が低下するのを避ける観点から、 Na_2O の含有量は10%以下が好ましく、8%以下がより好ましく、6%以下がさらに好ましく、5%以下が特に好ましい。
- [0038] K_2O は、イオン交換性能を向上させる等の目的で含有させてもよい。 K_2O を含有させる場合の含有量は、0.1%以上が好ましく、より好ましくは0.15%以上、特に好ましくは0.2%以上である。失透を効果的に防止するためには0.5%以上が好ましく、1.2%以上がより好ましい。一方、 K_2O が多すぎるとガラスの脆性が低下しやすい。また、化学強化の効率が低下する場合がある。 K_2O の含有量は、5%以下が好ましく、3%以下がより好ましく、1%以下がさらに好ましく、0.5%以下が特に好ましい。
- [0039] Na_2O および K_2O の含有量の合計 ($[\text{Na}_2\text{O}] + [\text{K}_2\text{O}]$) は2~15%が好ましく、3%以上がより好ましく、4%以上がさらに好ましい。一方、含有量の合計は10%以下がより好ましく、8%以下がさらに好ましく、6%以下がよりさらに好ましく、5%以下がことさらに好ましく、4%以下が特に好ましい。
- [0040] また Na_2O 含有量が K_2O 含有量より大きいことが好ましい。 K_2O は表面

抵抗率を大きくしやすい。

[0041] $P_{Li} = [Li_2O] / ([Li_2O] + [Na_2O] + [K_2O])$ で表される含有量の比は、表面抵抗率を低くするため好ましくは0.40以上であり、より好ましくは0.50以上、さらに好ましくは0.60以上である。一方、ガラス熔融中に失透が生じるのを抑制するために、上記比は、好ましくは0.90以下であり、特に好ましくは0.80以下である。

[0042] $P_{Na} = [Na_2O] / ([Li_2O] + [Na_2O] + [K_2O])$ で表される含有量の比は、失透を抑制するために0.1以上が好ましく、0.2以上がより好ましい。表面抵抗率を下げるために、上記比は、好ましくは0.5以下であり、より好ましくは0.4以下である。

[0043] $P_K = [K_2O] / ([Li_2O] + [Na_2O] + [K_2O])$ で表される含有量の比は、表面抵抗率を下げるために、好ましくは0.3以下であり、より好ましくは0.2以下である。上記比の下限は特に限定されず、0であってもよい。

[0044] また、 $([Al_2O_3] + [Li_2O]) / ([Na_2O] + [K_2O] + [MgO] + [CaO] + [SrO] + [BaO] + [ZnO] + [ZrO_2] + [Y_2O_3])$ で表される含有量の比は、失透結晶の成長速度を小さくする観点から5以下が好ましく、4以下がより好ましく、3.5以下がさらに好ましく、3以下が特に好ましい。

[0045] 表面抵抗率を低くする観点から、 $[Al_2O_3] / ([Li_2O] + [Na_2O] + [K_2O])$ で表される含有量の比は0.6以上が好ましく、0.7以上がより好ましく、0.8以上がさらに好ましい。一方、失透特性を良くするために、上記比は、2以下が好ましく、1.5以下がより好ましく、1.2以下がさらに好ましい。

[0046] ナトリウム塩を用いる化学強化処理における表面圧縮応力を増大させる観点から、 $([Al_2O_3] + [Li_2O]) / ([Na_2O] + [K_2O] + [MgO] + [CaO] + [SrO] + [BaO] + [ZnO] + [ZrO_2] + [Y_2O_3])$ で表される含有量の比は1以上が好ましく、1.5以上がより

好ましく、2以上がさらに好ましい。

[0047] MgOは、溶解時の粘性を下げる等のために含有してもよい。MgOの含有量は、好ましくは1%以上、より好ましくは2%以上、さらに好ましくは3%以上である。一方、MgOの含有量が多すぎると化学強化処理時に圧縮応力層を大きくしにくくなる。MgOの含有量は好ましくは10%以下であり、さらに好ましくは8%以下であり、特に好ましくは6%以下である。

[0048] MgOを含有する場合、SiO₂およびAl₂O₃との合計の含有量 [SiO₂] + [Al₂O₃] + [MgO] は、ガラス製造時の粘性を調整するために好ましくは85%以下であり、より好ましくは83%以下であり、さらに好ましくは82%以下である。

[0049] 一方、ガラスの脆性を低くするためには、上記合計の含有量は、好ましくは70%以上であり、より好ましくは73%以上であり、さらに好ましくは75%以上である。

[0050] MgO、CaO、SrO、BaOおよびZnOはいずれも必須ではないが、ガラスの安定性を高める観点から、含有してよい。これらの含有量の合計 [MgO] + [CaO] + [SrO] + [BaO] + [ZnO] は、好ましくは0.1%以上であり、0.2%以上がより好ましい。ガラスの脆性をよくするためには、10%以下が好ましく、5%以下がより好ましく、3%以下がさらに好ましく、1%未満がよりさらに好ましい。

[0051] ガラスの安定性を高くするためにはMgOおよびCaOの少なくとも一方を含有することがより好ましく、MgOを含有することがさらに好ましい。MgOとCaOの合計の含有量は、好ましくは0.1%以上、より好ましくは0.5%以上、さらに好ましくは1.0%以上である。化学強化特定を高くするためには、MgOおよびCaOの合計の含有量は3%以下が好ましく、2%以下がより好ましい。

[0052] ZnO、SrOおよびBaOは化学強化特性を悪化させる傾向があるので、化学強化しやすくするためには、それらの含有量の合計 [ZnO] + [SrO] + [BaO] は1.5%以下が好ましく、1.0%以下がより好まし

く、0.5%以下がさらに好ましい。また、ガラスの脆性をよくするためには、 $[ZnO] + [SrO] + [BaO]$ は、1%未満が好ましい。上記含有量の合計の下限は特に限定されず、含有しなくてもよい。

[0053] CaOは、ガラスの溶融性を向上させる成分であり、含有させてもよい。CaOを含有させる場合の含有量は、好ましくは0.1%以上であり、より好ましくは0.15%以上であり、さらに好ましくは0.5%以上である。一方、CaOの含有量が過剰であると化学強化処理時に圧縮応力値を大きくしにくくなる。CaOの含有量は好ましくは5%以下であり、より好ましくは3%以下であり、さらに好ましくは1%以下であり、よりさらに好ましくは0.5%以下である。

[0054] SrOは、ガラスの溶融性を向上させる成分であり、含有させてもよい。SrOを含有させる場合の含有量は、好ましくは0.1%以上であり、より好ましくは0.15%以上であり、さらに好ましくは0.5%以上である。一方、SrOの含有量が過剰であると化学強化処理時に圧縮応力値を大きくしにくくなる。SrOの含有量は好ましくは3%以下であり、より好ましくは2%以下であり、さらに好ましくは1%以下であり、特に好ましくは0.5%以下である。

[0055] BaOは、ガラスの溶融性を向上させる成分であり、含有させてもよい。BaOを含有させる場合の含有量は、好ましくは0.1%以上であり、より好ましくは0.15%以上であり、さらに好ましくは0.5%以上である。一方、BaOの含有量が過剰であると化学強化処理時に圧縮応力値を大きくしにくくなる。BaOの含有量は好ましくは3%以下であり、より好ましくは2%以下であり、さらに好ましくは1%以下であり、特に好ましくは0.5%以下である。

[0056] ZnOは、ガラスの溶融性を向上させる成分であり、含有させてもよい。ZnOを含有させる場合の含有量は、好ましくは0.1%以上であり、より好ましくは0.15%以上であり、さらに好ましくは0.5%以上である。一方、ZnOの含有量が過剰であると化学強化処理時に圧縮応力値を大きく

しにくくなる。ZnOの含有量は好ましくは3%以下であり、より好ましくは2%以下であり、さらに好ましくは1%以下であり、特に好ましくは0.5%以下である。

[0057] ZrO₂は含有させなくともよいが、化学強化ガラスの表面圧縮応力を増大させる観点から含有することが好ましい。ZrO₂の含有量は、好ましくは0.1%以上、より好ましくは0.15%以上、さらに好ましくは0.2%以上、よりさらに好ましくは0.25%以上、特に好ましくは0.3%以上である。一方、ZrO₂の含有量が多すぎると失透欠点が発生しやすくなり、化学強化処理時に圧縮応力値を大きくしにくくなる。ZrO₂の含有量は好ましくは2%以下であり、より好ましくは1.5%以下であり、さらに好ましくは1%以下であり、特に好ましくは0.8%以下である。

[0058] Y₂O₃は必須ではないが、化学強化ガラスの表面圧縮応力を増大させつつ、結晶成長速度を小さくするために、含有することが好ましい。

また、破壊靱性値を大きくするためには、Y₂O₃、La₂O₃およびZrO₂のいずれか1種以上を合計で0.2%以上含有することが好ましい。Y₂O₃、La₂O₃およびZrO₂の合計の含有量は、0.5%以上が好ましく、1.0%以上がより好ましく、1.5%以上がさらに好ましい。また、液相温度を下げ、失透を抑制するためには、合計の含有量は8%以下が好ましく、6%以下がより好ましく、5%以下がさらに好ましく、4%以下がよりさらに好ましい。

[0059] 失透を抑制する、すなわち液相温度を下げるためには、Y₂O₃およびLa₂O₃の合計がZrO₂の含有量より大きいことが好ましく、Y₂O₃の含有量がZrO₂の含有量より大きいことがより好ましい。

[0060] Y₂O₃の含有量は、好ましくは0.1%以上、より好ましくは0.2%以上、さらに好ましくは0.5%以上、特に好ましくは1%以上である。一方、多すぎると化学強化処理時に圧縮応力層を大きくしにくくなる。Y₂O₃の含有量は好ましくは5%以下、より好ましくは3%以下、さらに好ましくは2%以下、特に好ましくは1.5%以下である。

- [0061] La_2O_3 は、必須ではないが、 Y_2O_3 と同様の理由で含有できる。 La_2O_3 は、好ましくは0.1%以上、より好ましくは0.2%以上、さらに好ましくは0.5%以上、特に好ましくは0.8%以上である。一方、多すぎると化学強化処理時に圧縮応力層を大きくしにくくなるので、 La_2O_3 は好ましくは5%以下、より好ましくは3%以下、さらに好ましくは2%以下、特に好ましくは1.5%以下である。
- [0062] TiO_2 は、ガラスのソラリゼーションを抑制する効果が高い成分であり、含有させてもよい。 TiO_2 を含有させる場合の含有量は、好ましくは0.02%以上であり、より好ましくは0.03%以上、さらに好ましくは0.04%以上であり、よりさらに好ましくは0.05%以上であり、特に好ましくは0.06%以上である。一方、失透が発生して化学強化ガラスの品質が低下するのを防ぐ観点から、 TiO_2 の含有量は1%以下が好ましく、より好ましくは0.5%以下、さらに好ましくは0.25%以下である。
- [0063] B_2O_3 は必須ではないが、ガラスの脆性を小さくし耐クラック性を向上させる目的で、または、ガラスの溶融性を向上させる目的で含有してもよい。脆性を小さくするためには、 B_2O_3 の含有量は、好ましくは0.5%以上、より好ましくは1%以上、さらに好ましくは2%以上である。一方、 B_2O_3 の含有量が多すぎると耐酸性が悪化しやすいため10%以下が好ましい。 B_2O_3 の含有量は、より好ましくは6%以下、さらに好ましくは4%以下、特に好ましくは2%以下である。溶融時に脈理の発生を防止する観点から実質的に含有しないことがより好ましい。
- [0064] P_2O_5 は必須ではないが、化学強化時の圧縮応力層を大きくする目的で含有してもよい。 P_2O_5 を含有させる場合の含有量は、好ましくは0.5%以上、好ましくは1%以上、さらに好ましくは2%以上である。一方、耐酸性を高くする観点から P_2O_5 の含有量は6%以下が好ましく、より好ましくは4%以下、さらに好ましくは2%以下である。溶融時に脈理が発生することを防止する観点から、実質的に含有しないことがより好ましい。
- [0065] B_2O_3 と P_2O_5 の含有量の合計は0~10%が好ましく、1%以上がより

好ましく、2%以上がさらに好ましい。B₂O₃とP₂O₅の含有量の合計は6%以下がより好ましく、4%以下がさらに好ましい。

[0066] Nb₂O₅、Ta₂O₅、Gd₂O₃、CeO₂は、ガラスのソラリゼーションを抑制する効果があり、熔融性を改善する成分であり、含有させてもよい。これらの成分を含有させる場合のそれぞれの含有量は、好ましくは0.03%以上、より好ましくは0.1%以上、さらに好ましくは0.5%以上、よりさらに好ましくは0.8%以上、特に好ましくは1%以上である。一方、これらの含有量が多すぎると化学強化処理時に圧縮応力値を大きくしにくくなることから、好ましくは3%以下であり、より好ましくは2%以下であり、さらに好ましくは1%以下であり、特に好ましくは0.5%以下である。

[0067] Fe₂O₃は熱線を吸収するのでガラスの溶解性を向上させる効果があり、大型の溶解窯を用いてガラスを大量生産する場合には、含有することが好ましい。その場合の含有量は酸化物基準の重量%表示において、好ましくは0.002%以上、より好ましくは0.005%以上、さらに好ましくは0.007%以上、特に好ましくは0.01%以上である。一方、Fe₂O₃は過剰に含有すると着色が生じるので、その含有量はガラスの透明性を高める観点から、酸化物基準の重量%表示において、0.3%以下が好ましく、より好ましくは0.04%以下、さらに好ましくは0.025%以下、特に好ましくは0.015%以下である。

[0068] なお、ここではガラス中の鉄酸化物をすべてFe₂O₃として説明したが、実際には、酸化状態のFe(III)と還元状態のFe(II)が混在しているのが普通である。このうちFe(III)は黄色の着色を生じ、Fe(II)は青色の着色を生じ、両者のバランスでガラスに緑色の着色が生じる。

[0069] さらに、所望の化学強化特性の達成を阻害しない範囲において他の着色成分を添加してもよい。他の着色成分としては、例えば、Co₃O₄、MnO₂、NiO、CuO、Cr₂O₃、V₂O₅、Bi₂O₃、SeO₂、CeO₂、Er₂O₃、Nd₂O₃等が好適なものとして挙げられる。

[0070] Fe_2O_3 を含む着色成分の含有量は、酸化物基準のモル百分率表示で、合計で5%以下が好ましい。5%を超えるとガラスが失透しやすくなる場合がある。着色成分の含有量は好ましくは3%以下、さらに好ましくは1%以下である。ガラスの透過率を高くしたい場合は、これらの成分は実質的に含有しないことが好ましい。

[0071] ガラスの溶融の際の清澄剤等として、 SO_3 、塩化物、フッ化物などを適宜含有してもよい。 As_2O_3 は含有しないことが好ましい。 Sb_2O_3 を含有する場合は、0.3%以下が好ましく、0.1%以下がより好ましく、含有しないことが最も好ましい。

[0072] 本ガラスは、各成分の含有量（モル%）を用いた以下の式で求められるパラメータXが0.70以上であると激しい破壊が生じにくいので好ましい。Xはより好ましくは0.75以上、さらに好ましくは0.80以上、特に好ましくは0.83以上である。また、通常は1.5以下である。

$$X = 0.00866 \times [\text{SiO}_2] + 0.00724 \times [\text{Al}_2\text{O}_3] + 0.00526 \times [\text{MgO}] + 0.00444 \times [\text{CaO}] + 0.00797 \times [\text{ZnO}] + 0.0122 \times [\text{ZrO}_2] + 0.0172 \times [\text{Y}_2\text{O}_3] + 0.009 \times [\text{Li}_2\text{O}] + 0.00163 \times [\text{Na}_2\text{O}] - 0.00384 \times [\text{K}_2\text{O}]$$

[0073] <<防汚層の剥離耐性>>

本発明者らは、化学強化ガラス表面に防汚層として、含フッ素有機化合物からなる層を形成した場合の防汚層の剥離耐性について検討した。その結果、化学強化ガラスの表面抵抗率と防汚層の剥離耐性に相関があることを見出した。

[0074] 防汚層の剥離耐性は、ガラス表面に防汚層を形成した後、「消しゴム摩擦摩耗」を施してから水滴の接触角を測定する方法で評価できる。消しゴム摩擦摩耗後の水接触角が大きいほど、防汚層の機能が保たれており、剥離耐性が優れているといえる。

[0075] 防汚層の剥離耐性は、具体的には例えば以下の方法で消しゴム摩擦摩耗し

た後に水滴の接触角を測定して評価できる。

(消しゴム摩擦摩耗)

直径6 mmの円筒形の消しゴムを摩耗試験器に取り付け、荷重1 kg f、ストローク幅40 mm、速度40 rpm、25℃、50%RHの条件で防汚層の表面を7500回摩擦し、摩耗させる。

(水接触角測定)

消しゴム摩擦摩耗後の表面Naに、約1 μLの純水の水滴を着滴させ、接触角計を用いて、水のガラスに対する接触角、すなわち水接触角を測定する。摩擦摩耗後の水接触角が大きいほど、防汚層の剥離耐性が優れるといえる。

[0076] 図1は、化学強化されていないガラス板について、後述の方法で測定した表面抵抗率と前述の方法で消しゴム摩擦摩耗後に測定した水接触角との関係を示す図である。図1から、表面抵抗率が小さいほど、水接触角は大きく、防汚層の剥離耐性が優れる傾向があることがわかる。

[0077] <<ホッピング周波数>>

図2は、化学強化されているガラスについて、同様に表面抵抗率と、防汚層の剥離耐性、すなわち密着性の関係を示す図である。図1と同様に表面抵抗率が小さいほど、水接触角は大きく、防汚層の密着性が優れる傾向がみられる。ただし、表面抵抗率と防汚層の密着性との相関は、化学強化されていないガラスほど明確ではない。

[0078] これについて本発明者らは以下のように考えた。

防汚層の密着性はガラスの帯電特性に依存し、ガラスの帯電特性はガラス表面からの電荷の移動しやすさ、言い換えればガラス表面の電気伝導度に依存する。ガラスの表面抵抗率、すなわち電気伝導度はガラス表面に存在するアルカリ成分の種類と量に依存する。

[0079] 一方で防汚層の密着性やガラスの帯電特性は、ガラス表面の電気伝導度だけでなく、ガラス内部の電気伝導度の影響も受ける。化学強化されたガラスにおいては、イオン交換処理の影響でガラス表面に存在するアルカリ成分と

、ガラス内部に存在するアルカリ成分とが異なっている。そのため、ガラスの表面と内部で電気伝導度が異なり、ガラスの表面抵抗率と防汚層の剥離耐性との相関が弱くなる。

また、防汚層の密着性は、消しゴム摩擦摩耗試験で評価されることが多い。消しゴムで摩擦する際に生じる帯電は、直流より交流による評価が適切であると思われる。

[0080] そこで本発明者らは、防汚層の密着性を考えるためには、直流の表面抵抗値よりも、交流回路におけるキャパシタンス素子のアドミタンスモデルを検討し、ガラスの複素アドミタンスを考察すべきであると考えた。

[0081] イオン伝導性材料に関する、複素アドミタンス $Y^*(\omega)$ は、周波数 ω の変数として、Almond-West の式と呼ばれる以下のモデル式が知られている（参考文献：Journal of Materials Science vol.19, 1984: 3236-3248）。

[0082] [数1]

$$Y^*(\omega) = A_1\omega^{n_1} + A_2\omega^{n_2} + i(B_1\omega^{n_1} + B_2\omega^{n_2}) + i\omega C_m \quad (13)$$

[0083] ここで、 A_1 、 B_1 、 A_2 、 B_2 は以下の通りである。

[0084] [数2]

$$A_1 = K\omega_p^{1-n_1} \quad (14)$$

$$B_1 = A_1 \tan(n_1\pi/2) \quad (15)$$

$$A_2 = K\omega_p^{1-n_2} \quad (16)$$

$$B_2 = A_2 \tan(n_2\pi/2) \quad (17)$$

[0085] 本発明者らは、この関係式から以下のように考察した。

[0086] ガラスの複素アドミタンスは定数 K 、 n_1 、 n_2 、 C_∞ およびホッピング周波数 ω_p で表される。したがってガラスの帯電特性は、ホッピング周波数に依存し、ホッピング周波数を大きくすれば帯電しにくくなると考えられる。

[0087] インピーダンスアナライザを用いてガラス板の複素アドミタンスを測定し、前述の式(13)(Almond-Westの式)でフィッティングすることで、ホッピング周波数を求められる。

[0088] 図3は、化学強化されたガラスについて、後述の方法で測定したホッピング周波数と前述の方法で測定した消しゴム摩擦摩耗後の水接触角との関係を示す図である。図3から、ホッピング周波数が大きいほど、水接触角も大きく、防汚層の剥離耐性が優れる傾向があることがわかる。

なお、化学強化されていないガラスについては、表面抵抗率とホッピング周波数との間に線形の関係があるのでホッピング周波数と防汚層の剥離耐性との間に相関がある。

[0089] 本ガラスを化学強化して得られる本実施形態に係る化学強化ガラス(以下、本化学強化ガラスとも略す。)は、以下の方法で測定されるホッピング周波数が $10^{2.8}$ Hz以上、好ましくは $10^{3.0}$ Hz以上、より好ましくは $10^{3.5}$ Hz以上であると、帯電しにくい。しかしホッピング周波数が大きすぎるガラスは失透しやすかったり、破壊靱性値が小さかったりする傾向がある。本化学強化ガラスのホッピング周波数は、 $10^{6.0}$ Hz以下が好ましく、 $10^{5.5}$ Hz以下がより好ましく、 $10^{5.0}$ Hz以下がさらに好ましい。(ホッピング周波数の測定方法)

ガラス板を $50\text{ mm} \times 50\text{ mm} \times 0.7\text{ mm}$ の板状に加工し、一方の表面に図6に示す電極パターンを形成する。

インピーダンスアナライザを用いて $20\text{ MHz} \sim 2\text{ MHz}$ におけるインピーダンスを測定し、複素アドミタンスを求める。

[0090] <<エントロピー関数>>

本発明者らはまた、化学強化されていないガラスについて、表面抵抗率がエントロピー関数 S に依存することを見出した。本ガラスは以下で表される

エントロピー関数Sの値（S値とも略す。）が小さいので、表面抵抗率が小さく、防汚層の剥離耐性に優れる。

$$[0091] \quad S = -P_{Li} \times \log(P_{Li}) - P_{Na} \times \log(P_{Na}) - P_K \times \log(P_K)$$

ここで $P_{Li} = [Li_2O] / ([Li_2O] + [Na_2O] + [K_2O])$

$P_{Na} = [Na_2O] / ([Li_2O] + [Na_2O] + [K_2O])$

$P_K = [K_2O] / ([Li_2O] + [Na_2O] + [K_2O])$

ただし $[Li_2O]$ 、 $[Na_2O]$ および $[K_2O]$ はそれぞれ Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O の酸化物基準のモル%表示による含有量である。なお、以下において他の成分についても同様に表記することがある。

[0092] 本ガラスのS値は、0.37以下が好ましく、0.35以下がより好ましく、0.3以下がさらに好ましく、0.28以下がさらに好ましい。また、下限は特に限定されないが、通常0.15以上である。

本ガラスの化学強化後のガラスは、その母ガラス組成のS値が、上記本ガラスのS値の範囲を満たすことが好ましい。

[0093] <<表面抵抗率>>

本ガラスの未強化時のガラスの50℃における表面抵抗率は、ガラス表面の帯電量を小さくするために、 $10^{13} \Omega / sq$ 以下が好ましく、より好ましくは $10^{12.5} \Omega / sq$ 以下、さらに好ましくは $10^{12} \Omega / sq$ 以下である。一方、帯電量が小さいガラスは製造時の失透特性が悪い傾向があるため、本ガラスの50℃における表面抵抗率は、例えば $10^8 \Omega / sq$ 以上が好ましく、より好ましくは $10^{8.5} \Omega / sq$ 以上、さらに好ましくは $10^9 \Omega / sq$ 以上である。

[0094] 本ガラスの化学強化後のガラスの50℃における表面抵抗率は、ガラス表面の帯電量を小さくするために、 $10^{15} \Omega / sq$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $10^{14.5} \Omega / sq$ 以下、さらに好ましくは $10^{14} \Omega / sq$ 以下、特に好ましくは $10^{13.5} \Omega / sq$ 以下、最も好ましくは $10^{13} \Omega / sq$ 以下である。表面抵抗率は、例えば $10^8 \Omega / sq$ 以上、好ましくは 10^8 .

$5 \Omega / \text{sq}$ 以上、さらに好ましくは $10^9 \Omega / \text{sq}$ 以上、特に好ましくは $10^{10.5} \Omega / \text{sq}$ 以上、最も好ましくは $10^{11} \Omega / \text{sq}$ 以上である。

[0095] 表面抵抗率は実施例において後述する方法で測定できる。表面抵抗率の測定に用いる楕型電極1の概略平面図を図4に示す。図4において、楕型電極1は、第1楕型電極11と第2楕型電極12が楕形状の歯の部分で互い違いに組み合うように対向配置された形状を有する。

[0096] 表面抵抗率 ρ は、楕型電極を用いて測定される電流値 I と電圧 V から $R = V / I$ として求められる抵抗値 R と、電極係数 r とから $\rho = R \times r$ として求められる。電極係数 r は各辺の電極の長さ W_1 と電極間の長さ W_2 の比から算出される。図4の楕型電極1について、電極係数は $r = (W_3 / W_2) \times 8 + (W_1 / W_4) \times 7$ で算出される。楕型電極1の電極係数 r は、たとえば100~130である。

[0097] 楕型電極1を構成する金属は、たとえば、白金、アルミニウム、金などの電気抵抗の小さい材料を用いる。楕型電極1を構成する金属としては、白金が好ましい。楕型電極1は、例えば、電気絶縁性の基板を準備し、該基板上に、スパッタリング、真空蒸着、めっき等の手段により、楕型電極を構成する金属の膜を形成する。

[0098] <<破壊靱性値>>

本ガラスの破壊靱性値 K_{1c} は $0.70 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $0.75 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上、さらに好ましくは $0.80 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上、特に好ましくは $0.83 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上である。また、破壊靱性値は通常、 $2.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以下であり、典型的には $1.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以下である。破壊靱性値が大きいことにより、化学強化によって大きな表面圧縮応力をガラス中に導入しても、激しい破砕が生じにくい。

[0099] 破壊靱性値は、例えば、DCDC法 (Acta metall. mater. Vol. 43, pp. 3453-3458, 1995) を用いて測定できる。

- [0100] 本ガラスの β -OH値は 0.1 mm^{-1} 以上が好ましく、 0.15 mm^{-1} 以上がより好ましく、 0.2 mm^{-1} 以上がさらに好ましく、 0.22 mm^{-1} 以上が特に好ましく、 0.25 mm^{-1} 以上が最も好ましい。
- [0101] β -OH値はガラス中の水分量の指標である。 β -OH値が大きいガラスは軟化点が低くなり曲げ加工しやすくなる傾向がある。一方、ガラスの化学強化による強度向上の観点からは、ガラスの β -OH値が大きくなると、化学強化処理後の表面圧縮応力(CS)の値が小さくなり、強度向上が困難になる。そのために、 β -OH値は、 0.5 mm^{-1} 以下が好ましく、 0.4 mm^{-1} 以下がより好ましく、 0.3 mm^{-1} 以下がさらに好ましい。
- [0102] 本ガラスのヤング率は、ガラスが破砕しにくい点から 80 GPa 以上が好ましく、より好ましくは 82 GPa 以上、さらに好ましくは 84 GPa 以上、特に好ましくは 85 GPa 以上である。ヤング率の上限は特に限定されるものではないが、ヤング率が高いガラスは耐酸性が低くなる場合があるので、例えば 110 GPa 以下、好ましくは 100 GPa 以下、より好ましくは 90 GPa 以下である。ヤング率は、たとえば超音波パルス法により測定できる。
- [0103] 本ガラスの密度は、製品の重さを軽くするために、好ましくは 3.0 g/cm^3 以下、より好ましくは 2.8 g/cm^3 以下、さらに好ましくは 2.6 g/cm^3 以下、特に好ましくは 2.55 g/cm^3 以下である。密度の下限は特に限定されるものではないが、密度の小さいガラスは耐酸性などが低い傾向があるので、例えば 2.3 g/cm^3 以上、好ましくは 2.4 g/cm^3 以上、特に好ましくは 2.45 g/cm^3 以上である。
- [0104] 本ガラスの屈折率は、可視光の表面反射を下げる観点から、好ましくは 1.6 以下、より好ましくは 1.58 以下、さらに好ましくは 1.56 以下、特に好ましくは 1.54 以下である。屈折率の下限は特に限定されるものではないが、屈折率が小さいガラスは耐酸性が低い傾向があるので、例えば 1.5 以上であり、好ましくは 1.51 以上、より好ましくは 1.52 以上である。

- [0105] 本ガラスの光弾性定数は、光学ひずみを低減する観点から、好ましくは33 nm/cm/MPa以下、より好ましくは32 nm/cm/MPa以下、さらに好ましくは31 nm/cm/MPa以下、特に好ましくは30 nm/cm/MPa以下である。また、光弾性定数が小さいガラスは耐酸性が低い傾向があるので、本ガラスの光弾性定数は、例えば24 nm/cm/MPa以上、より好ましくは25 nm/cm/MPa以上、さらに好ましくは26 nm/cm/MPa以上である。
- [0106] 本ガラスの50～350℃の平均線熱膨張係数（熱膨張係数）は、化学強化後の反りを低減する観点から、好ましくは $95 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下、より好ましくは $90 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下、さらに好ましくは $88 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下、特に好ましくは $86 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下、最も好ましくは $84 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下である。熱膨張係数の下限は特に限定されるものではないが、熱膨張係数が小さいガラスは、溶融しにくい場合があるので、本ガラスの50～350℃の平均線熱膨張係数（熱膨張係数）は、例えば、 $60 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以上、好ましくは $70 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以上、より好ましくは $74 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以上、さらに好ましくは $76 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以上である。
- [0107] ガラス転移点（ T_g ）は、化学強化後の反りを低減する観点から、好ましくは500℃以上、より好ましくは520℃以上、さらに好ましくは540℃以上である。フロート成形しやすい点では、好ましくは750℃以下、より好ましくは700℃以下、さらに好ましくは650℃以下、特に好ましくは600℃以下、最も好ましくは580℃以下である。
- [0108] 粘度が $10^2 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度（ T_2 ）は1750℃以下が好ましく、1700℃以下がより好ましく、1675℃以下がよりさらに好ましく、特に好ましくは1650℃以下である。温度（ T_2 ）はガラスの溶解温度の目安となる温度であり、 T_2 が低いほどガラスを製造しやすい傾向がある。 T_2 の下限は特に限定されるものではないが、 T_2 が低いガラスはガラス転移点が低くなりすぎる傾向があるので、 T_2 は通常1400℃以上、好ましくは1450℃以上である。

- [0109] また、粘度が $10^4 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度（ T_4 ）は 1350°C 以下が好ましく、 1300°C 以下がより好ましく、 1250°C 以下がさらに好ましく、 1150°C 以下が特に好ましい。温度（ T_4 ）はガラスを板状に成形する温度の目安となる温度であり、 T_4 が高いガラスは成形設備への負荷が高くなる傾向がある。 T_4 の下限は特に限定されるものではないが、 T_4 が低いガラスは、ガラス転移点が低くなりすぎる傾向があるので、 T_4 は、通常 900°C 以上、好ましくは 950°C 以上、より好ましくは 1000°C 以上である。
- [0110] 本ガラスの失透温度は、粘度が $10^4 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度（ T_4 ）より 120°C 高い温度以下であるとフロート法による成形時に失透が生じにくいので好ましい。失透温度は、より好ましくは T_4 より 100°C 高い温度以下、さらに好ましくは T_4 より 50°C 高い温度以下、特に好ましくは T_4 以下である。
- [0111] 本ガラスの軟化点は 850°C 以下が好ましく、 820°C 以下がより好ましく、 790°C 以下がさらに好ましい。ガラスの軟化点が低いほど、曲げ成形における熱処理温度が低くなり、消費エネルギーが小さくなるのに加え、設備の負荷も小さくなるからである。曲げ成形温度を低くする観点から、軟化点は低いほど好ましいが、通常のガラスでは 700°C 以上である。軟化点が低すぎるガラスは、化学強化処理の際に導入する応力が緩和しやすく低強度になりやすい傾向にあることから、軟化点は 700°C 以上が好ましい。より好ましくは 720°C 以上、さらに好ましくは 740°C 以上である。軟化点は J I S R 3 1 0 3 - 1 : 2 0 0 1 に記載の繊維引き伸ばし法で測定できる。
- [0112] 本ガラスは、以下の測定方法で測定される結晶化ピーク温度が、軟化点 -100°C より高いことが好ましい。また、結晶化ピークが認められないことがより好ましい。
- [0113] 結晶化ピーク温度は、約 70 mg のガラスを砕いて、メノウ乳鉢ですりつぶし、昇温速度を $10^\circ\text{C}/\text{分}$ として室温から 1000°C まで示差走査熱量計

(DSC)を用いて測定する。

[0114] 本実施形態に係るガラスは、通常の方法で製造できる。例えば、ガラスの各成分の原料を調合し、ガラス溶融窯で加熱溶融する。その後、公知の方法によりガラスを均質化し、ガラス板等の所望の形状に成形し、徐冷する。

[0115] ガラス板の成形法としては、例えば、フロート法、プレス法、フュージョン法及びダウンドロー法が挙げられる。特に、大量生産に適したフロート法が好ましい。また、フロート法以外の連続成形法、たとえば、フュージョン法およびダウンドロー法も好ましい。

[0116] その後、成形したガラスを必要に応じて研削および研磨処理して、ガラス基板を形成する。なお、ガラス基板を所定の形状及びサイズに切断したり、ガラス基板の面取り加工を行う場合、後述する化学強化処理を施す前に、ガラス基板の切断や面取り加工を行えば、その後の化学強化処理によって端面にも圧縮応力層が形成されることから、好ましい。

[0117] <化学強化ガラス>

本化学強化ガラスは、母ガラス組成が前述のガラスのガラス組成と等しい。本化学強化ガラスは、表面圧縮応力値が600MPa以上であることが好ましく、より好ましくは700MPa以上、さらに好ましくは800MPa以上である。

[0118] 本化学強化ガラスは、得られたガラス板に化学強化処理を施した後、洗浄および乾燥することにより、製造できる。

[0119] 化学強化処理は、公知の方法によって行える。化学強化処理においては、大きなイオン半径の金属イオン（典型的には、Kイオン）を含む金属塩（例えば、硝酸カリウム）の融液に、浸漬などによってガラス板を接触させる。これにより、ガラス板中の小さなイオン半径の金属イオン（典型的には、NaイオンまたはLiイオン）が大きなイオン半径の金属イオン（典型的には、Naイオンに対してはKイオン、Liイオンに対してはNaイオンやKイオン）と置換される。

[0120] 化学強化処理、すなわちイオン交換処理は、例えば、360～600℃に

加熱された硝酸カリウム等の熔融塩中に、ガラス板を0.1～500時間浸漬することによって行える。なお、熔融塩の加熱温度としては、375℃以上が好ましく、また、500℃以下が好ましい。熔融塩中へのガラス板の浸漬時間は、0.3時間以上が好ましく、また、200時間以下が好ましい。

[0121] 化学強化処理を行うための熔融塩としては、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩、塩化物などが挙げられる。このうち硝酸塩としては、硝酸リチウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸セシウム、硝酸銀などが挙げられる。硫酸塩としては、硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸セシウム、硫酸銀などが挙げられる。炭酸塩としては、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどが挙げられる。塩化物としては、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化セシウム、塩化銀などが挙げられる。これらの熔融塩は単独で用いてもよいし、複数種を組み合わせて用いてもよい。

[0122] 本実施形態において、化学強化処理の処理条件は、ガラスの特性・組成や熔融塩の種類、ならびに、最終的に得られる化学強化ガラスに所望される表面圧縮応力や圧縮応力層の深さ等の化学強化特性などを考慮して、適切な条件を選択すればよい。

[0123] また、本実施形態においては、化学強化処理を一回のみ行ってもよく、あるいは2以上の異なる条件で複数回の化学強化処理（多段強化）を行ってもよい。ここで、例えば、1段階目の化学強化処理として、DOLが大きくCSが相対的に小さくなる条件で化学強化処理を行う。その後、2段階目の化学強化処理として、DOLが小さくCSが相対的に高くなる条件で化学強化処理を行うと、化学強化ガラスの最表面のCSを高めつつ、内部引張応力面積（ S_t ）を抑制でき、内部引張応力（ C_T ）を低く抑えられる。

[0124] 本化学強化ガラスは、表面の少なくとも一部分に含フッ素有機化合物からなる層を設けることが好ましい。フッ素を含有する有機化合物層を設けることで、防汚性と指滑り性が向上する。フッ素を含有する有機化合物としては、たとえばパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物がある。また、上記有機化合物層の厚みは0.1nm以上が好ましく、また、1000

n mm以下が好ましい。

[0125] 本ガラスが板状のガラス板である場合、その板厚（t）は、化学強化の効果が高くする観点から、例えば2 mm以下であり、好ましくは1.5 mm以下であり、より好ましくは1 mm以下であり、さらに好ましくは0.9 mm以下であり、特に好ましくは0.8 mm以下であり、最も好ましくは0.7 mm以下である。また、当該板厚は、化学強化処理による十分な強度向上の効果を得る観点からは、例えば0.1 mm以上であり、好ましくは0.2 mm以上であり、より好ましくは0.4 mm以上であり、さらに好ましくは0.5 mm以上である。

[0126] 本ガラスの形状は、適用される製品や用途等に応じて、板状以外の形状でもよい。またガラス板は、外周の厚みが異なる縁取り形状などでもよい。また、ガラス板の形態はこれに限定されず、例えば2つの主面は互いに平行でなくともよく、また、2つの主面の一方又は両方の、全部又は一部が曲面であってもよい。より具体的には、ガラス板は、例えば、反りの無い平板状のガラス板であってもよく、また、湾曲した表面を有する曲面ガラス板であってもよい。

[0127] 本ガラスやそれを化学強化した本化学強化ガラスは、例えばカバーガラスとして有用である。また、携帯電話、スマートフォン、携帯情報端末（PDA）、タブレット端末等のモバイル機器等に用いられるカバーガラスとして、特に有用である。さらに、携帯を目的としない、テレビ（TV）、パーソナルコンピュータ（PC）、タッチパネル等のディスプレイ装置のカバーガラス、エレベータ壁面、家屋やビル等の建築物の壁面（全面ディスプレイ）、窓ガラス等の建築用資材、テーブルトップ、自動車や飛行機等の内装等やそれらのカバーガラスとして、また曲げ加工や成形により板状でない曲面形状を有する筐体等の用途にも有用である。

実施例

[0128] 以下、本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。G1～G44、G49～G66は実施例、G45～G4

8は比較例である。また、S1～S7、S9～S14、S17～S22は実施例、S8、S15及びS16は比較例である。なお、表中の各測定結果について、「-」は未評価であることを表す。

[0129] (化学強化用ガラス及び化学強化ガラスの作製)

表1～表5中に示される酸化物基準のモル百分率表示の各ガラス組成となるようにガラス板を白金るつぼ溶融にて作製した。酸化物、水酸化物、炭酸塩または硝酸塩等一般に使用されているガラス原料を適宜選択し、ガラスとして1000gになるように秤量した。次いで、混合した原料を白金るつぼに入れ、1500～1700℃の抵抗加熱式電気炉に投入して3時間程度溶融し、脱泡、均質化した。得られた溶融ガラスを型材に流し込み、ガラス転移点+50℃の温度において1時間保持した後、0.5℃/分の速度で室温まで冷却し、ガラスブロックを得た。得られたガラスブロックを切断、研削し、最後に両面を鏡面に加工して、縦50mm×横50mm×板厚0.7mmの板状ガラスとし、化学強化用ガラスを得た。

[0130] 得られた化学強化用ガラスの物性を以下のようにして評価した。結果は表1～表5に示す。表1～表5において、太字かつ斜字で表した数値はガラス組成から算出した推定値である。

[0131] <エントロピー関数>

Li_2O 、 Na_2O 及び K_2O の含有量を用いて、エントロピー関数S値を算出した。

[0132] <密度>

密度は液中ひょう量法(JIS Z8807:2012 固体の密度及び比重の測定方法)にて測定した値とガラス組成とから算出した。単位は g/cm^3 であり、表中「d」で表す。

[0133] <ヤング率>

化学強化前のガラスについて、超音波パルス法(JIS R1602:1995)によりヤング率(E)(単位;GPa)を測定した。

[0134] <平均線熱膨張係数 α およびガラス転移点(Tg)>

温度50～350℃における平均線膨張係数 (α_{50-350}) (単位; 10^{-7} /℃) およびガラス転移点は、JIS R3102:1995『ガラスの平均線膨張係数の試験方法』の方法に準じて測定した値とガラス組成とから算出した。それぞれ、表中「 α 」、「Tg」で表す

[0135] <T2、T4>

化学強化前のガラスについて、回転粘度計 (ASTM C 965-96 に準ずる) により粘度が 10^2 dPa·s となる温度 T2 および 10^4 dPa·s となる温度 T4 を測定した値とガラス組成とから算出した。それぞれ、表中「 $T \log \eta = 2$ 」、「 $T \log \eta = 4$ 」で表す。

[0136] <破壊靱性値 K1c>

化学強化前のガラスの破壊靱性値 K1c はオートグラフ (SHIMADZU 社製、AGS-X) と観察用のカメラを用いた DCDC 法 (Acta Metall. mater. Vol. 43, pp. 3453-3458, 1995) に基づいて測定した。また、推定値は、測定により得られた値とガラス組成とから算出した。

[0137] <失透成長速度>

失透現象によって生じる結晶の成長速度を、以下の手順で測定した。

ガラス片を乳鉢で粉碎して分級し、3.35mmメッシュの篩を通過し、2.36mmメッシュの篩を通過しなかったガラス粒子をイオン交換水で洗浄し、乾燥したものを試験に用いた。

[0138] 多数の凹部を有する細長い白金セルの個々の凹部にガラス粒子を1個のせ、1000～1100℃の電気炉内にてガラス粒子の表面が溶けて平滑になるまで加熱した。

[0139] 次いで、そのガラスを、所定の温度に保った温度傾斜炉中に投入し、一定時間 (t 時間とする)、熱処理を行った後、室温に取り出して急冷した。この方法によれば、温度傾斜炉内に細長い容器を設置して同時に多数のガラス粒子を加熱処理できる。

[0140] 熱処理後のガラスを、偏光顕微鏡 (ニコン社製: ECLIPSE LV1

00ND)で観察し、観察された結晶のうち、最大の大きさのものの直径($L \mu\text{m}$ とする)を測定した。接眼レンズ10倍、対物レンズ5倍~100倍、透過光、偏光観察の条件で観察した。失透で生じた結晶は等方的に成長すると考えてよいので、失透(結晶)成長速度は $L / (2t)$ [単位: $\mu\text{m} / \text{h}$]である。

[0141] ただし、測定する結晶は、容器との界面から析出していない結晶を選択した。金属界面における失透成長はガラス内部やガラス-雰囲気界面で起こる一般的な失透成長挙動とは異なる傾向にあるからである。

[0142] <液相温度>

白金皿に粉碎されたガラス粒子を入れ、一定温度に制御された電気炉中で17時間熱処理を行った。熱処理後のガラスを偏光顕微鏡で観察し、失透の有無を評価方法で失透温度を見積もった。たとえば表中、「1325-1350」と記載した場合、1325°Cで熱処理すると失透したが1350°Cの熱処理では失透しなかったことを意味する。この場合、失透温度は1325°C以上1350°C未満である。

[0143] <表面抵抗率>

(基板洗浄)

メタ珪酸ナトリウム九水和物4質量%、ポリオキシエチレンアルキルエーテル20質量%と純水を混ぜたアルカリ洗剤でガラス基板を5分洗浄後、中性洗剤で5分洗浄し、室温、50°C、65°Cの純水でそれぞれ5分洗浄し、65°Cの熱風を6分間当て基板表面を乾燥させる。

[0144] (測定準備)

ガラス基板(50mm×50mm)の表面にマグネトロンスパッタコーター(Quorum Technologies社製 Q300TT)を用いて、Ar雰囲気下でPt膜を30nm成膜し、図5に示す楕型の電極パターンを作製した。図5において、各幅の長さを示す数値の単位はいずれもmmである。

[0145] (測定)

測定はデジタル超高抵抗／微少電流計（ADVANTEST R830A ULTRA HIGH RESISTANCE METER）を用いて実施した。

[0146] 銅基板上にガラス板を設置し、得られた電極に銅線をつないだ後、50℃まで加熱し、温度が安定するまで30分間静置した。温度安定後、50Vの電圧をかけて電圧が安定するまで3分おき、電流測定を開始し、3分後の電流値を読み取って、前述の関係式から表面抵抗率（ Ω/sq ）を算出した。表には表面抵抗率の対数表示で記載した。

[0147] <ホッピング周波数>

ガラス基板（50mm×50mm×0.7mm）の表面に内径38mm、外径40mm、幅1mmのリングを載せてスパッタする方法で図6に示す電極パターン形状を形成し、前述の方法で、インピーダンスアナライザ（キースイト・テクノロジー社製プレジジョンLCRメータE4980Aおよび16451B誘電体テストフィクスチャ、付属電極A）を用いて複素アドミタンスを測定した。得られた複素アドミタンスの値をAlmond-westの式でフィッティングし、ホッピング周波数（Hz）を算出した。

本実施例ではK、 n_1 、 n_2 、 C_∞ はガラス板の厚さによってほぼ一定の値と仮定して、 $K=-11.214$ 、 $n_1=0.995$ 、 $n_2=0.576$ 、 $C_\infty=20.726$ としてAlmond-westの式と得られた複素アドミタンスとからホッピング周波数 ω_p を算出した。表にはホッピング周波数 ω_p の対数表示で記載した。

[0148] <防汚層剥離耐性>

ガラス板（5cm×5cm）の表面に、以下の手順で防汚層を形成し、消しゴム摩擦摩耗をおこなった後、水接触角を測定した。

[0149] （防汚層の形成）

水洗いしたガラス板をさらにプラズマ洗浄してから、フッ素を含有する有機化合物（ダイキン社製 UD-509）を、抵抗加熱による真空蒸着法を用いて蒸着した。成膜時の真空チャンバー内の圧力は $3.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$ と

し、蒸着出力は 318.5 kA/m^2 で300秒間蒸着した。得られた防汚層の厚さは15nmであった。

[0150] (消しゴム摩擦摩耗試験)

平面摩耗試験器(3連式)(大栄科学精器製作所製、装置名:PA-300A)を用いて、荷重1kgf、ストローク幅40mm、速度40rpm、25℃、50%RHの条件で防汚層表面を直径6mmの消しゴム(WOOLIN社製 ピンクペンシル)により7500回摩擦し、摩耗させた。その後、防汚層表面の水接触角を測定した。

[0151] (水接触角測定)

防汚層の表面上に、約 $1 \mu\text{L}$ の純水の水滴を着滴させ、接触角計を用いて、水の接触角(°)を測定した。

[0152] $\langle \beta\text{-OH} \rangle$

化学強化前のガラスの水分量の指標として、 $\beta\text{-OH}$ の値をFT-IR分光装置(ThermoFisher Scientific社製、Nicolet iS10)を用いて測定した。

[0153]

[表1]

表 1

(mol%)	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8	G9	G10
SiO ₂	63.7	68.0	64.7	64.7	63.7	63.7	66.7	65.2	67.7	66.2
Al ₂ O ₃	16.0	13.0	16.0	16.0	16.0	16.0	14.0	14.0	13.0	14.0
Li ₂ O	11.0	11.5	10.5	10.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	10.0
Na ₂ O	4.0	4.8	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	6.0	6.0	5.0
K ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Y ₂ O ₃	4.0	2.0	3.7	4.5	2.5	3.0	2.0	2.5	1.0	3.0
ZrO ₂	1.0	0.5	0.8	1.0	2.5	2.0	2.0	1.0	1.0	1.5
TiO ₂	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CeO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MgO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CaO	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
SrO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
BaO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ZnO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
La ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
B ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
P ₂ O ₅	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Na ₂ O+K ₂ O	4.0	4.8	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	6.0	6.0	5.0
P _{Li} (Li ₂ O/R ₂ O)	0.73	0.71	0.72	0.71	0.73	0.73	0.73	0.65	0.65	0.67
Y ₂ O ₃ +ZrO ₂	5.0	2.5	4.5	5.5	5.0	5.0	4.0	3.5	2.0	4.5
エントロピー関数	0.25	0.26	0.26	0.26	0.25	0.25	0.25	0.28	0.28	0.28
<i>d</i>	2.69	2.54	2.66	2.73	2.64	2.65	2.58	2.59	2.49	2.63
<i>a</i>	71	72	69	69	68	69	67	77	74	70
<i>T_g</i>	715	616	719	750	705	710	667	640	597	685
<i>E</i>	98	90	97	100	96	97	92	92	87	94
<i>Tlogη=2</i>	1641	1653	1670	1673	1660	1653	1672	1620	1658	1661
<i>Tlogη=4</i>	1210	1179	1230	1242	1238	1229	1226	1169	1183	1217
<i>K1c</i>	0.85	0.83	0.85	0.86	0.83	0.84	0.83	0.83	0.81	0.84
表面抵抗率 (Ω/sq) の対数	12.0	12.1	12.0	12.2	12.2	12.1	12.1	12.3	12.4	12.2
強化後表面抵抗率 (Ω/sq) の対数	—	13.8	—	—	—	—	—	—	—	—
ホッピング周波数の対 数 logωp	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
防汚層剥離耐性・ 接触角 (°)	—	102	—	—	—	—	—	—	—	—
失透成長速度 (μm/hour)	4294	4000	4348	3772	2869	3344	2849	2612	2331	2517
液相温度(°C)	1325- 1350	1275- 1300	—	—	—	—	—	—	1275以 下	—
β-OH (mm ⁻¹)	—	0.24	—	—	—	—	—	—	—	—

[0154]

[表2]

表2

(mol%)	G11	G12	G13	G14	G15	G16	G17	G18	G19	G20
SiO ₂	66.2	68.7	68.7	68.0	65.0	65.0	68.0	67.0	67.0	68.0
Al ₂ O ₃	14.5	11.2	12.8	14.0	14.0	14.0	13.5	14.0	14.0	13.0
Li ₂ O	10.0	11.0	11.0	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	9.0
Na ₂ O	5.0	4.0	4.0	4.8	7.8	4.8	4.8	4.8	4.8	7.3
K ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Y ₂ O ₃	3.0	4.0	0.8	2.0	2.0	2.0	2.5	2.0	2.0	2.0
ZrO ₂	1.0	0.8	2.4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
TiO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CeO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0
MgO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CaO	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
SrO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
BaO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ZnO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
La ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0
B ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
P ₂ O ₅	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Na ₂ O+K ₂ O	5.0	4.0	4.0	4.8	7.8	4.8	4.8	4.8	4.8	7.3
P _{Li} (Li ₂ O/R ₂ O)	0.67	0.73	0.73	0.69	0.57	0.69	0.69	0.69	0.69	0.55
Y ₂ O ₃ +ZrO ₂	4.0	4.8	3.2	2.5	2.5	2.5	3.0	2.5	2.5	2.5
エントロピー関数	0.28	0.25	0.25	0.27	0.30	0.27	0.27	0.27	0.27	0.30
<i>d</i>	2.62	2.65	2.50	2.53	2.56	2.56	2.56	—	—	2.54
<i>a</i>	70	70	65	70	82	72	70	—	—	76
<i>T_g</i>	685	665	632	648	609	644	653	—	—	628
<i>E</i>	94	94	88	90	89	92	91	—	—	88
<i>Tlogη=2</i>	1671	1620	1694	1693	1615	1626	1676	—	—	1677
<i>Tlogη=4</i>	1220	1165	1234	1220	1151	1183	1207	—	—	1201
<i>K1c</i>	0.84	0.86	0.83	0.83	0.81	0.82	0.84	—	—	0.82
表面抵抗率 (Ω/sq) の対数	12.2	12.2	12.2	12.0	12.7	12.4	12.1	11.7	11.7	12.4
ホッピング周波数 の対数 logωp	—	4.4	—	—	—	—	—	—	—	—
防汚層剥離耐性・ 接触角 (°)	—	95	—	—	—	—	—	—	—	—
失透成長速度 (μm/hour)	3091	3368	2165	3665	1822	3399	3567	4176	4176	1525
液相温度(°C)	1325- 1350	1350°C 以上	—	1300- 1325	1250- 1275	1250- 1275	—	1275- 1300	1250- 1275	—
β-OH(mm ⁻¹)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

[0155]

[表3]

表3

(mol%)	G21	G22	G23	G24	G25	G26	G27	G28	G29	G30	G31	G32	G33	G34
SiO ₂	68.0	67.7	68.9	69.2	68.0	68.0	68.2	67.7	69.6	67.0	68.4	67.4	67.9	67.7
Al ₂ O ₃	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.2	13.0	12.5	14.0	12.5	12.5	13.0	13.0
Li ₂ O	13.5	11.0	11.5	10.7	9.2	10.7	12.0	11.5	13.3	8.2	12.2	12.9	11.5	11.5
Na ₂ O	2.8	4.3	4.8	4.4	3.8	2.3	3.9	4.8	3.0	8.1	5.1	5.4	4.8	4.8
K ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.3
Y ₂ O ₃	2.0	2.0	1.3	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.3	2.0	1.3	1.3	2.0	2.0
ZrO ₂	0.5	0.5	0.3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.3	0.5	0.3	0.3	0.5	0.5
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	0.0	1.5	0.0	0.0	3.3	3.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CaO	0.2	0.0	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.0	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
SrO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
BaO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ZnO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
La ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
B ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
P ₂ O ₅	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Nb ₂ O ₅ +K ₂ O	2.8	4.3	4.8	4.4	3.8	2.3	3.9	5.1	3.0	8.1	5.1	5.4	4.9	5.1
P _{Li} (Li ₂ O/R ₂ O)	0.83	0.72	0.71	0.71	0.71	0.82	0.75	0.69	0.82	0.50	0.71	0.71	0.70	0.69
Y ₂ O ₃ +ZrO ₂	2.5	2.5	1.6	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	1.6	2.5	1.6	1.6	2.5	2.5
インジウム-関数	0.20	0.26	0.26	0.26	0.26	0.20	0.24	0.27	0.21	0.30	0.26	0.26	0.28	0.30
<i>d</i>	2.53	2.54	2.48	2.53	2.55	2.54	2.53	2.53	2.47	2.55	2.49	2.49	2.53	2.53
<i>a</i>	70	70	71	68	64	62	70	75	69	77	75	78	73	74
Tg	615	635	605	639	666	662	627	615	595	642	583	568	620	618
E	91	90	87	89	91	92	90	89	88	88	87	87	89	89
Tlogη=2	1633	1656	1676	1693	1687	1673	1659	1645	1661	1690	1640	1607	1651	1648
Tlogη=4	1161	1192	1190	1214	1234	1220	1186	1172	1172	1217	1155	1126	1178	1175
KIc	0.85	0.83	0.83	0.84	0.83	0.84	0.84	0.83	0.84	0.81	0.83	0.83	0.83	0.83
表面抵抗率 (Ω/sq) の対数	11.8	12.1	12.0	12.1	12.3	12.1	11.8	12.1	11.8	12.4	12.3	12.4	12.3	12.5
ホビング周波数の対数 logωp	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
防汚層剥離耐性・接触角 (°)	-	-	-	-	-	-	105	101	107	-	-	-	92	89
失速成長速度(μm/hour)	5231	3607	3765	3644	3454	4690	4276	3900	4990	1098	3624	3620	3551	3366
液相温度(°C)	-	-	-	-	-	-	-	1250-1260	-	-	-	-	-	-
β-OH(mm ⁻¹)	-	-	-	-	-	-	-	0.30	-	-	-	-	-	-

[0156]

[表4]

表4

	G35	G36	G37	G38	G39	G40	G41	G42	G43	G44	G45	G46	G47	G48
(mol%)														
SiO ₂	68.9	68.9	69.4	68.2	67.7	69.4	69.4	69.4	69.4	72.2	66.2	63.0	53.6	64.0
Al ₂ O ₃	12.5	12.5	12.0	12.9	13.4	12.5	12.5	12.5	12.5	10.0	11.2	16.0	32.1	12.0
Li ₂ O	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	12.0	10.4	6.3	10.7	16.0
Na ₂ O	4.8	5.3	5.3	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	5.5	5.6	11.0	0.0	0.0
K ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.3	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.5	0.0	0.0	0.0
Y ₂ O ₃	1.8	1.3	1.3	1.3	1.3	1.6	1.5	1.2	1.1	0.0	0.5	0.0	3.6	0.0
ZrO ₂	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.0	0.0	0.3	0.5	0.0	1.3	0.0	0.0	2
TiO ₂	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.12	0.12	0.03	0.12	0.12	0.00	0.00	0.00
MgO	0.0	0.0	0.0	0.6	0.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.1	0.0	0.0	6
CaO	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.0	0.0	0.0
SrO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
BaO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ZnO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.1	0.0	0.0
La ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
B ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
P ₂ O ₅	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.5	0.0	0.0
Na ₂ O+K ₂ O	4.8	5.3	5.3	5.0	5.0	4.8	4.8	4.8	4.8	5.5	7.1	11.0	0.0	0.0
P _{Li} (Li ₂ O/R ₂ O)	0.71	0.68	0.68	0.70	0.70	0.71	0.71	0.71	0.71	0.69	0.59	0.36	1.00	1.00
Y ₂ O ₃ +ZrO ₂	2.1	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.5	1.5	1.6	0.0	1.8	0.0	3.6	2.0
I>NDIC-関数	0.26	0.27	0.27	0.27	0.27	0.26	0.26	0.26	0.26	0.27	0.38	0.29	0	0
d	2.51	2.49	2.48	2.49	2.49	2.49	2.49	2.48	2.48	2.38	2.49	2.44	2.72	2.48
a	72	74	74	73	73	72	72	72	71	74	79	82	-	64.9
Tg	608	590	585	598	603	600	594	591	595	517	559	628	-	569
E	88	87	86	87	88	87	87	87	87	81	85	79	105	91.6
Tlogη=2	1659	1660	1658	1659	1662	1669	1670	1674	1675	1664	1600	1676	-	1517
Tlogη=4	1177	1173	1169	1179	1183	1179	1179	1185	1188	1148	1146	1203	-	1103
K1c	0.83	0.83	0.83	0.82	0.82	0.83	0.83	0.83	0.83	0.82	0.79	0.74	0.97	0.84
表面抵抗率 (Ω/sq) の対数	12.2	12.3	12.3	12.4	12.4	12.2	12.1	12.2	12.2	12.3	13.6	11.7	10.0	10.9
強化後表面抵抗率 (Ω/sq) の対数	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	14.2	13.4	-	-
ホウタンが周波数の対数 logωp	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.7	5.0	-	-
防汚層剥離耐性・接触角 (°)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	71	104	-	-
失透成長速度 (μm/hour)	3645	3336	3220	3416	3532	3931	3976	3692	3456	3052	400	1849	11003	5317
液相温度(°C)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1100-	1120-	1030-	1550°C	1340-
β-OH(mm ⁻¹)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1150	1130	1040	以上	1360
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.30	-	-	-

[0157]

[表5]

表 5

(mol%)	G49	G50	G51	G52	G53	G54	G55	G56	G57	G58	G59	G60	G61	G62	G63	G64	G65	G66
SiO ₂	68.7	68.7	69.1	68.9	68.3	68.9	69.0	69.0	69.0	69.0	69.0	69.2	68.3	65.8	69.24	69.1	68.76	68.4
Al ₂ O ₃	12.4	12.9	12.4	12.4	12.4	12.2	12.4	11.8	12.0	12.2	12.4	12.4	10.4	12.4	12.4	12.4	12.4	12.4
Li ₂ O	10.9	11.4	11.5	11.4	12.0	11.2	11.4	11.4	11.4	11.4	11.4	10.6	10.1	11.4	11.5	11.4	11.4	11.3
Na ₂ O	4.6	4.8	4.8	4.8	1.5	4.7	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.7	3.9	4.8	4.8	4.8	4.8	4.7
K ₂ O	0.3	0.3	0.3	0.6	3.0	0.7	0.6	1.2	1.0	0.8	0.6	1.2	1.2	0.3	0.07	0.14	0.29	0.43
Y ₂ O ₃	2.0	0.8	0.8	1.3	1.5	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
ZrO ₂	0.3	0.3	0.3	0.3	0.5	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.4
TiO ₂	0.03	0.12	0.12	0.03	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.115	0.032	0.115	0.032
MgO	0.6	0.6	0.6	0.1	0.6	0.6	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	4.4	3.6	0.2	0.3	0.6	0.9
CaO	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2
SiO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
BaO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ZnO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
La ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
B ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
P ₂ O ₅	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Na ₂ O+K ₂ O	4.9	5.1	5.1	5.4	4.5	5.4	5.4	6.0	5.8	5.6	5.4	5.9	5.0	5.1	4.9	4.9	5.1	5.1
P _{Li} (Li ₂ O/R ₂ O)	0.69	0.69	0.69	0.68	0.73	0.67	0.68	0.66	0.66	0.67	0.68	0.64	0.67	0.69	0.70	0.70	0.69	0.69
Y ₂ O ₃ +ZrO ₂	2.3	1.1	1.1	1.6	2.0	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.7
LiNO ₃ -関数	0.30	0.30	0.30	0.32	0.33	0.33	0.32	0.35	0.34	0.33	0.32	0.36	0.35	0.30	0.26	0.27	0.27	0.27
d	2.53	2.46	2.46	2.48	2.49	2.49	2.49	2.48	2.48	2.48	2.49	2.48	2.50	2.51	2.49	2.48	2.49	2.49
a	72	73	73	74	74	74	74	77	76	75	74	74	72	75	72	72	73	73
Tg	627	587	582	597	600	592	591	577	582	587	591	603	587	590	598	605	595	603
E	89	86	86	86	86	86	86	85	86	86	86	85	87	89	87	87	87	87
Tlogη=2	1662	1675	1671	1664	1671	1663	1667	1654	1658	1663	1667	1687	1621	1593	1671	1666	1660	1652
Tlogη=4	1185	1188	1183	1177	1192	1178	1179	1165	1170	1174	1179	1197	1161	1140	1183	1180	1177	1174
K1c	0.83	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.81	0.81	0.81	0.83	0.83	0.82	0.82
表面抵抗率 (Ω/sq) の対数	12.5	12.7	12.6	12.8	13.4	12.9	12.8	13.2	13.1	12.9	12.8	12.6	13.4	12.9	12.2	12.3	12.6	12.4
強化後表面抵抗率 (Ω/sq) の対数	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	13.3	-	-	-	-	13.5	-
ポリンゲ周波数の対数 logωp	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
防汚層耐蝕性・接触角 (°)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
失透成長速度 (μm/hour)	3291	3369	3297	3020	2668	2818	2978	2285	2516	2747	2978	1600	2025	3057	3512	3457	3200	3072
液相温度 (°C)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1210- 1220	-	-	1230- 1240	1220- 1230	1220- 1230	1210- 1220
β-OH (mm ⁻¹)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.31	-	-	-	-	-	-

[0158] 表1～表5に示すように、実施例のガラスは、未強化時の表面抵抗率が低く、失透特性も良好であった。一方、比較例であるG45は、エンロピー関数が高く、表面抵抗率が高かった。アルカリ総量が多いG46は、K1cが低かった。

[0159] Al_2O_3 が多く、 $Na_2O + K_2O$ が少ない比較例であるG47及びG48は、液相温度が高いとともに、失透成長速度が速く、失透特性が悪いガラスであった。

[0160] <化学強化特性>

一部のガラスについて、表6及び表7に示す条件で化学強化（イオン交換）処理を行った。表中、強化塩が「Na50-K50」とは、Na：Kのモル比が50：50である溶融塩を用いたことを意味する。また、イオン交換2にも記載がある例は、2段階の化学強化処理を行ったことを意味し、空欄である例は1段階の化学強化処理のみ行ったことを意味する。

得られた化学強化ガラスについて、表面圧縮応力（値）（CS）、及び圧縮応力層深さ（DOL）は表面応力計（折原製作所製 表面応力計FSM-6000）によって測定した。内部のCS、DOLは散乱光弾性応力計（SLP-1000）を用いて測定した。表6及び表7において、「CS1」は表層から深さ50 μ mにおける圧縮応力値を、「CS2」は表層のCSを示す。また、「D1」は散乱光弾性応力計で測定されるDOLを、「D2」は表面応力計で測定される圧縮応力層深さであり、カリウムイオンの侵入深さを表す。また、表中の空欄は未測定であることを意味する。

[0161] <表面抵抗率、ホッピング周波数および防汚層の剥離耐性>

化学強化前のガラスと同様の方法で、表面抵抗率、ホッピング周波数および防汚層の剥離耐性を評価した。結果を表6及び表7に示す。表中の空欄は未測定であることを意味する。

[0162]

[表6]

表6

	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
ガラス組成	G2	G12	G27	G28	G29	G30	G31	G32	G33	G34
厚さ t (mm)	0.55	0.7		0.55						
強化塩	Na50-K50	K95-Na4.5-Li0.5	K95-Na4.5-Li0.5	Na50-K50	K95-Na4.5-Li0.5	K95-Na4.5-Li0.5	K95-Na4.5-Li0.5	K95-Na4.5-Li0.5	K95-Na4.5-Li0.5	K95-Na4.5-Li0.5
イオン交換 1	380	400	400	425	400	400	400	400	400	400
温度 (°C)										
処理時間 (h)	2	6	6	3	6	6	6	6	6	6
強化塩	Na1-K99			Na2-K98						
イオン交換 2	450			400						
温度 (°C)										
処理時間 (h)	1			1						
応力	92	126	122	180	123	84	103	102	113	113
フロアイル	110	121	128	110	132	132	133	130	127	126
	1072	1229	906	970	717	1033	720	676	896	887
	5.7	3.6	3.9	5.2	4.1	5.0	4.5	4.5	4.2	4.3
表面抵抗率 (Ω/sq) の対数	13.8	13.9								
ホッピング周波数の対数 logωp	4.04	3.97	4.24	3.99	4.28	3.62	2.92	2.65	3.88	3.72
防汚層剥離耐性・接触角 (°)	89	61	51	68	58	64	55	61	51	74

[0163] [表7]

表7

	S11	S12	S13	S14	S15	S16	S17	S18	S19	S20	S21	S22
ガラス組成	G35	G36	G37	G44	G45	G46	G56	G57	G58	G59	G60	G65
厚さ t (mm)				0.6	0.55							
イオン交換 1	K95- Na4.5- Li0.5	K95- Na4.5- Li0.5	K95- Na4.5- Li0.5	Na100	Na100	K95- Na4.5- Li0.5	K95- Na4.5- Li0.5	K95- Na4.5- Li0.5	K95- Na4.5- Li0.5	K95- Na4.5- Li0.5	K96.5- Na3.5	
温度 (°C)	400	400	400	380	450	400	400	400	400	400	390	390
処理時間 (h)	6	6	6	2	1.5	6	6	6	6	6	4	4
イオン交換 2					Na1-K99							
温度 (°C)					425							
処理時間 (h)					1.5							
応力	106	100	97	61	93		130	101	102	103		
プロファイル	131	134	134	69	107		129	127	129	130		
	826	750	726		90.7		619	701	720	738		
	4.3	4.7	4.7		7.3		3.7	5.3	5.2	5.0		
表面抵抗率 (Ω/sq) の対数					14.2	13.4					13.3	
ホットピグ周波数の対数 logωp	3.88	3.83	3.74		2.52	5.52	3	3.1	3.3	3.6	3.2	3.6
防汚層剥離耐性・接触角 (°)					37.6	82.4						

[0164] Al_2O_3 含有量が少ないG44を用いた比較例であるS14は、化学強化特性が劣り、要求される強度が得られなかった。

[0165] 本発明を詳細に、また特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えられることは当業者にとって明らかである。本出願は2019年7月17日出願の日本特許出願（特願2019-132124）、及び、2020年1月20日出願の日本特許出願（特願2020-006948）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

符号の説明

- [0166] 1 櫛型電極
 1 1 第1櫛型電極
 1 2 第2櫛型電極

請求の範囲

- [請求項1] 酸化物基準のモル百分率表示で、
 SiO_2 を60～75%、
 Al_2O_3 を8～20%、
 Li_2O を5～16%、
 Na_2O および K_2O のいずれか1種以上を合計で2～15%含有し、
 Li_2O 、 Na_2O および K_2O の総量に対する Li_2O 含有量の比 P_{Li} が0.40以上であり
 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO および ZnO の含有量の合計が0～10%であるガラス。
- [請求項2] 次式で表されるS値が0.37以下である、請求項1に記載のガラス。

$$S = -P_{\text{Li}} \times \log(P_{\text{Li}}) - P_{\text{Na}} \times \log(P_{\text{Na}}) - P_{\text{K}} \times \log(P_{\text{K}})$$
ここで $P_{\text{Li}} = [\text{Li}_2\text{O}] / ([\text{Li}_2\text{O}] + [\text{Na}_2\text{O}] + [\text{K}_2\text{O}])$
 $P_{\text{Na}} = [\text{Na}_2\text{O}] / ([\text{Li}_2\text{O}] + [\text{Na}_2\text{O}] + [\text{K}_2\text{O}])$
 $P_{\text{K}} = [\text{K}_2\text{O}] / ([\text{Li}_2\text{O}] + [\text{Na}_2\text{O}] + [\text{K}_2\text{O}])$
ただし $[\text{Li}_2\text{O}]$ 、 $[\text{Na}_2\text{O}]$ 、 $[\text{K}_2\text{O}]$ はそれぞれ Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O のモル%表示での含有量を表す。
- [請求項3] 酸化物基準のモル百分率表示で、 Y_2O_3 、 La_2O_3 および ZrO_2 のいずれか1種以上を合計で0.5～8%含有する請求項1または2に記載のガラス。
- [請求項4] 破壊靱性値 K_{1c} が $0.70 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上である請求項1～3のいずれか1項に記載のガラス。
- [請求項5] 酸化物基準のモル百分率表示で、 MgO および CaO の含有量の合

計が0.1～3%である請求項1～4のいずれか1項に記載のガラス。

[請求項6] 酸化物基準のモル百分率表示で、SrO、BaOおよびZnOの含有量の合計が1.5%以下である請求項1～5のいずれか1項に記載のガラス。

[請求項7] 酸化物基準のモル百分率表示で、MgO、CaO、SrO、BaOおよびZnOの含有量の合計が1%未満である請求項1～6のいずれか1項に記載のガラス。

[請求項8] 酸化物基準のモル百分率表示で、K₂Oの含有量が1%以下である請求項1～7のいずれか1項に記載のガラス。

[請求項9] 50℃における表面抵抗率が $10^{13} \Omega / sq$ 以下である請求項1～8のいずれか1項に記載のガラス。

[請求項10] 粘度が $10^2 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度(T₂)が1700℃以下である請求項1～9のいずれか1項に記載のガラス。

[請求項11] 表面圧縮応力値が600MPa以上であり、
母ガラス組成が酸化物基準のモル百分率表示で、
SiO₂を60～75%、
Al₂O₃を8～20%、
Li₂Oを5～16%、
Na₂OおよびK₂Oのいずれか1種以上を合計で2～15%含有し、
Li₂O、Na₂OおよびK₂Oの総量に対するLi₂O含有量の比P_{Li}が0.40以上であり、
MgO、CaO、SrO、BaOおよびZnOの含有量の合計が0～10%、かつ
ホッピング周波数が $10^{2.8} \text{ Hz}$ 以上である化学強化ガラス。

[請求項12] 母ガラス組成について次式で表されるS値が0.37以下である請求項11に記載の化学強化ガラス。

$$S = -P_{Li} \times \log(P_{Li}) - P_{Na} \times \log(P_{Na}) - P_K \times \log(P_K)$$

$$\text{ここで } P_{Li} = [Li_2O] / ([Li_2O] + [Na_2O] + [K_2O])$$

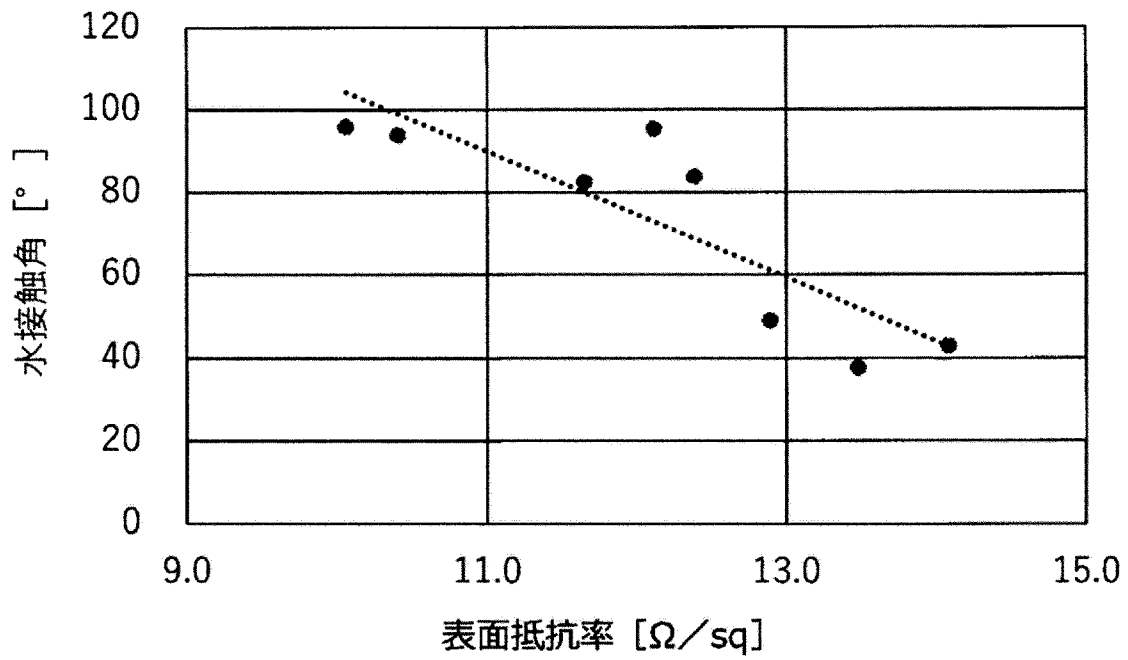
$$P_{Na} = [Na_2O] / ([Li_2O] + [Na_2O] + [K_2O])$$

$$P_K = [K_2O] / ([Li_2O] + [Na_2O] + [K_2O])$$

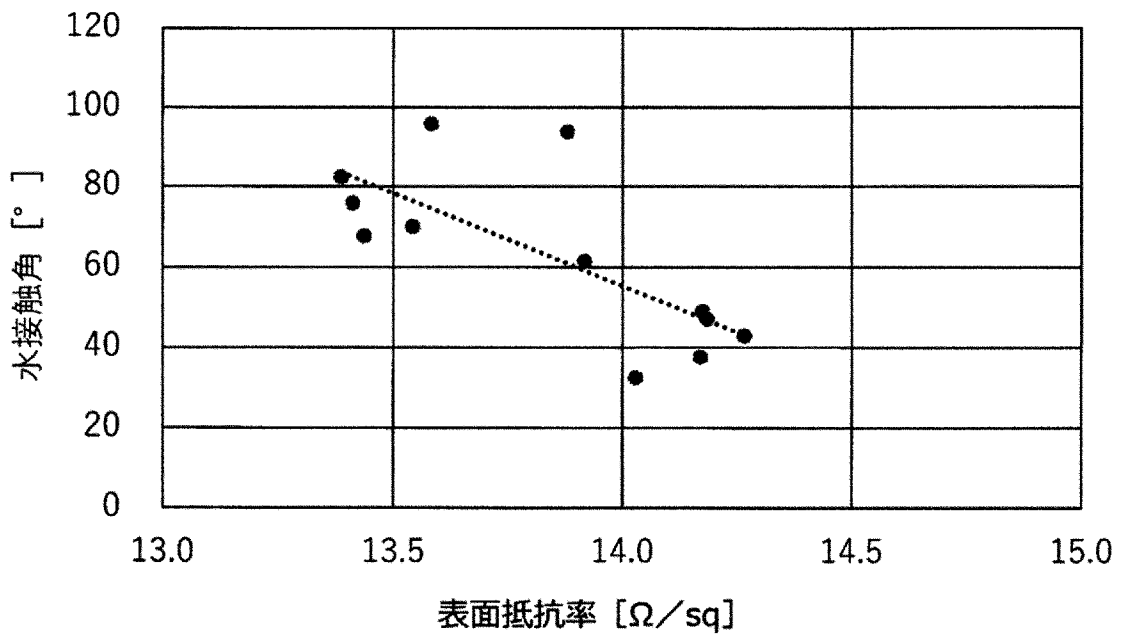
ただし $[Li_2O]$ 、 $[Na_2O]$ 、 $[K_2O]$ はそれぞれ Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O のモル%表示での含有量を表す。

- [請求項13] 酸化物基準のモル百分率表示で、 Y_2O_3 、 La_2O_3 および ZrO_2 のいずれか1種以上を合計で0.5～8%含有する請求項11または12に記載の化学強化ガラス。
- [請求項14] 50℃における表面抵抗率が $10^{15} \Omega / sq$ 以下である請求項11～13のいずれか1項に記載の化学強化ガラス。
- [請求項15] 表面の少なくとも一部分に含フッ素有機化合物からなる層が形成されている請求項11～14のいずれか1項に記載の化学強化ガラス。
- [請求項16] 請求項11～15のいずれか1項に記載の化学強化ガラスを含むカバーガラス。

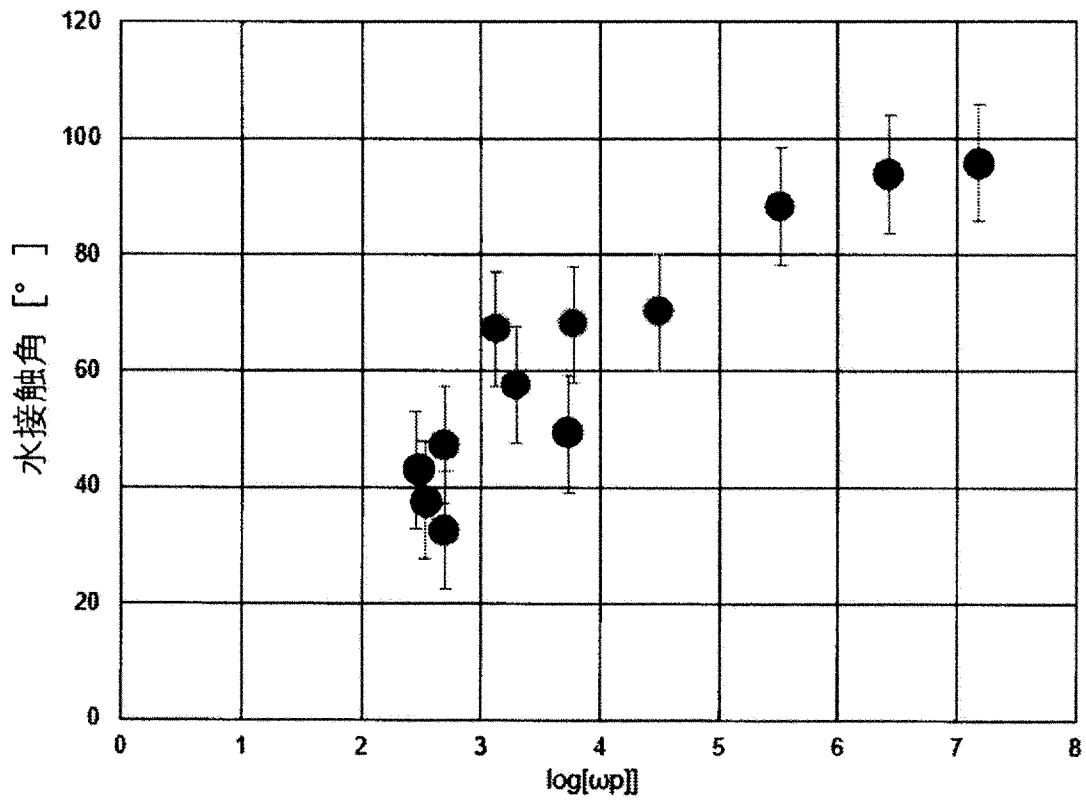
[図1]



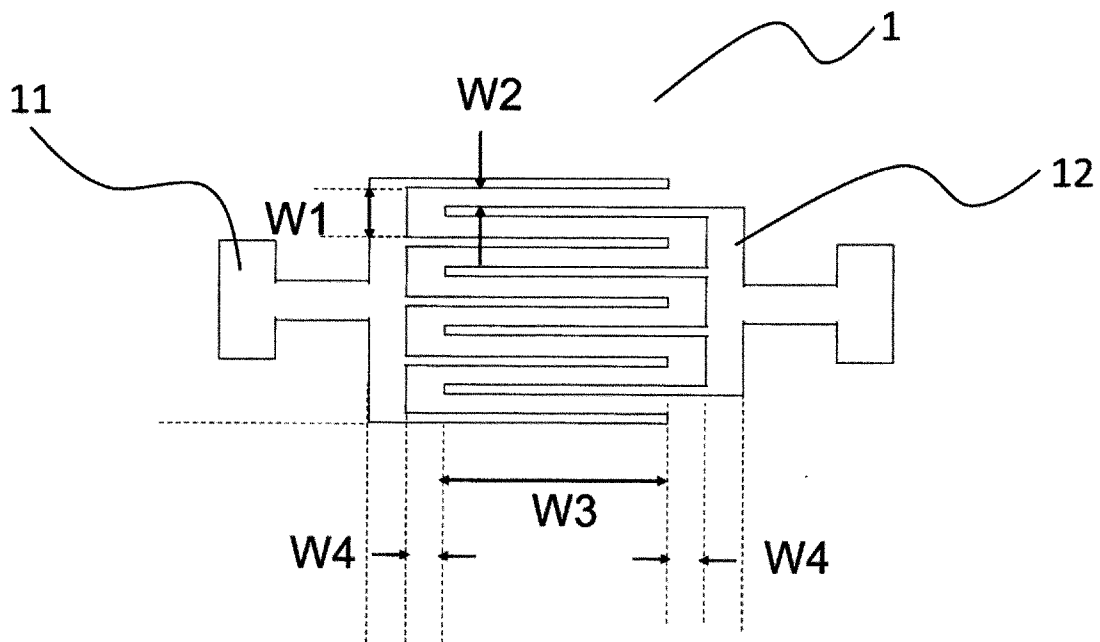
[図2]



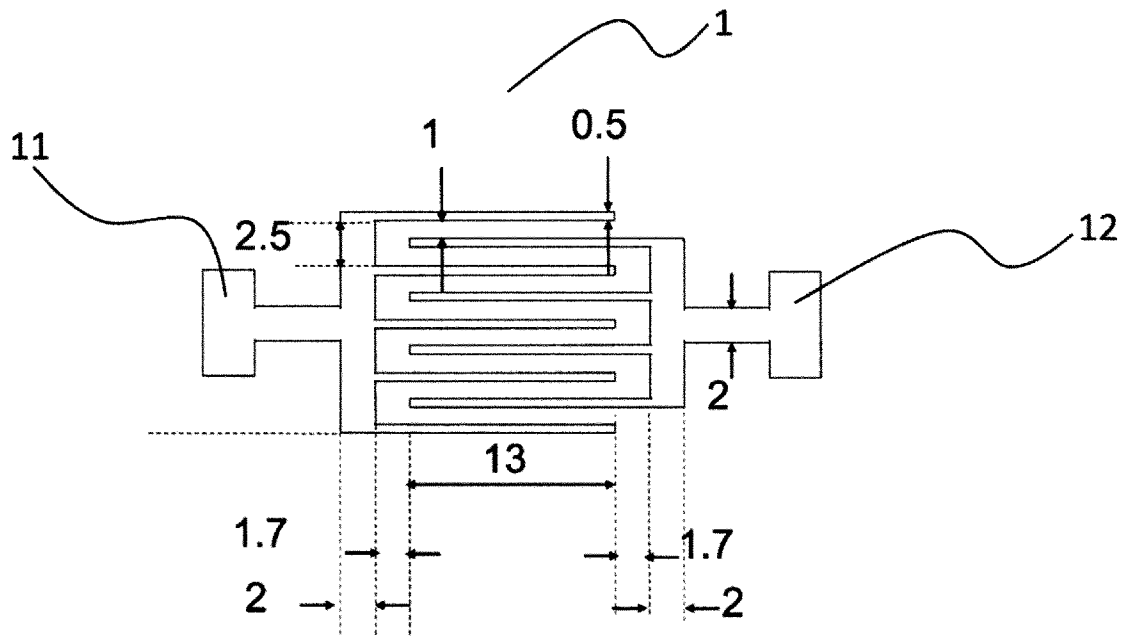
[図3]



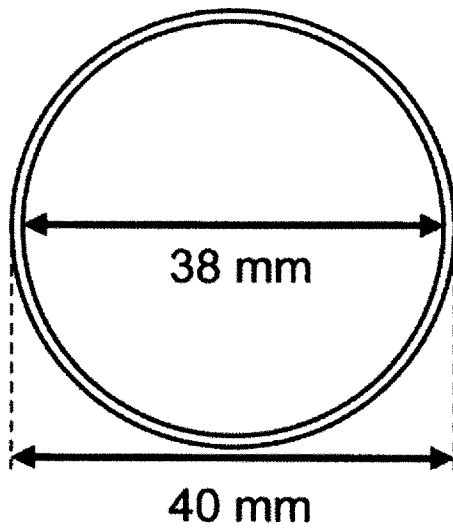
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/027254

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C 3/083(2006.1)i; C03C 3/085(2006.1)i; C03C 3/087(2006.1)i; C03C 3/095(2006.1)i; C03C 17/30(2006.1)i; C03C 21/00(2006.1)i; G09F 9/00(2006.1)i; G02F 1/1333(2006.1)i
 FI: C03C3/087; C03C3/083; C03C3/085; C03C21/00 101; G09F9/00 302; G09F9/00 313; C03C17/30 B; C03C3/095; C03C17/30 Z; G02F1/1333 500

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)

C03C3/083; C03C3/085; C03C3/087; C03C3/095; C03C17/30; C03C21/00; G09F9/00; G02F1/1333

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

INTERGLAD

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2013-520385 A (SCHOTT GLASS TECHNOLOGIES (SUZHOU) CO., LTD.) 06.06.2013 (2013-06-06) paragraph [0061], table 1, examples 1-6, claim 48	1-14, 16 15
X A	JP 2011-123924 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 23.06.2011 (2011-06-23) paragraphs [0084], [0086], table 1, glass substrate 4	1-4, 6-10 5, 11-16
X Y A	JP 2011-136895 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) 14.07.2011 (2011-07-14) paragraphs [0080] [0082]-[0083], [0112], table 1, no. 1, 2	1, 2, 4, 6-12, 14, 16 15 2, 5, 13

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
 23 September 2020 (23.09.2020)

Date of mailing of the international search report
 06 October 2020 (06.10.2020)

Name and mailing address of the ISA/
 Japan Patent Office
 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
 Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer
 Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/027254

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2011-201711 A (HOYA CORP.) 13.10.2011 (2011-10-13) paragraph [0087], table 1, basic compositions 1, 2, 4	1-4, 6-10 5, 11-16
X A	JP 2013-536155 A (CORNING INC.) 19.09.2013 (2013-09-19) paragraph [0016], tables 1-1, 2, 4, 6	1, 2, 4, 6-10 3, 5, 11-16
X	US 2014/0356576 A1 (CORNING INCORPORATED) 04.12.2014 (2014-12-04) paragraph [0074], table I, Sample Numbers 46, 70, table II, Sample Number 95	1-6, 8-10
Y A	JP 2018-189996 A (AGC INC.) 29.11.2018 (2018-11-29) paragraphs [0016], [0029]-[0030], [0043]	15 1-14, 16
A	JP 2019-112303 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) 11.07.2019 (2019-07-11) entire text	1-16
A	WO 2016/195015 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 08.12.2016 (2016-12-08) entire text	1-16
A	JP 63-303831 A (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD.) 12.12.1988 (1988-12-12) entire text	1-16
A	WO 2018/159386 A1 (NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) 07.09.2018 (2018-09-07) entire text	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/027254

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2013-520385 A	06 Jun. 2013	US 2013/0189486 A1 paragraph [0062], table 1, examples 1-6, claim 48 WO 2011/103799 A1 EP 2540682 A1 CN 102167507 A KR 10-2012-0132486 A	
JP 2011-123924 A	23 Jun. 2011	US 2011/0135963 A1 paragraphs [0091], [0093], table 1, glass for substrate 4 (Family: none)	
JP 2011-136895 A	14 Jul. 2011		
JP 2011-201711 A	13 Oct. 2011	US 2013/0034670 A1 paragraph [0124], table 1, basic compositions 1, 2, 4 WO 2011/118524 A1 CN 102811963 A	
JP 2013-536155 A	19 Sep. 2013	US 2012/0052271 A1 paragraph [0018], table 1, no. 2, 4, 6 WO 2012/027660 A1 EP 2609047 A1 TW 201217283 A CN 103068759 A KR 10-2013-0135841 A (Family: none)	
US 2014/0356576 A1	04 Dec. 2014		
JP 2018-189996 A	29 Nov. 2018	US 2018/0052254 A1 paragraphs [0050], [0072]-[0073], [0087]-[0088] WO 2017/086316 A1 TW 201728373 A CN 107533161 A	
JP 2019-112303 A	11 Jul. 2019	WO 2015/152342 A1 whole document CN 106132889 A KR 10-2016-0141737 A	
WO 2016/195015 A1	08 Dec. 2016	US 2018/0088268 A1 whole document TW 201702636 A	
JP 63-303831 A	12 Dec. 1988	(Family: none)	
WO 2018/159386 A1	07 Sep. 2018	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C03C 3/083(2006.01)i; C03C 3/085(2006.01)i; C03C 3/087(2006.01)i; C03C 3/095(2006.01)i; C03C 17/30(2006.01)i; C03C 21/00(2006.01)i; G09F 9/00(2006.01)i; G02F 1/1333(2006.01)i FI: C03C3/087; C03C3/083; C03C3/085; C03C21/00 101; G09F9/00 302; G09F9/00 313; C03C17/30 B; C03C3/095; C03C17/30 Z; G02F1/1333 500</p>																										
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C03C3/083; C03C3/085; C03C3/087; C03C3/095; C03C17/30; C03C21/00; G09F9/00; G02F1/1333</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table> <p>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）</p> <p>INTERGLAD</p>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年																
日本国実用新案公報	1922-1996年																									
日本国公開実用新案公報	1971-2020年																									
日本国実用新案登録公報	1996-2020年																									
日本国登録実用新案公報	1994-2020年																									
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2013-520385 A (ショット グラス テクノロジーズ (スゾウ) カンパニー リミテッド) 06.06.2013 (2013-06-06) 段落 [0061]、表1の実施例1-6、請求項48</td> <td>1-14, 16</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>15</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2011-123924 A (旭硝子株式会社) 23.06.2011 (2011-06-23) 段落 [0084]、[0086]、表1の基板用ガラス4</td> <td>1-4, 6-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>5, 11-16</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2011-136895 A (日本電気硝子株式会社) 14.07.2011 (2011-07-14) 段落 [0080]、[0082] - [0083]、[0112]、表1のNo.1、 2</td> <td>1, 2, 4, 6- 12, 14, 16</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>3, 5, 13</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	JP 2013-520385 A (ショット グラス テクノロジーズ (スゾウ) カンパニー リミテッド) 06.06.2013 (2013-06-06) 段落 [0061]、表1の実施例1-6、請求項48	1-14, 16	Y		15	X	JP 2011-123924 A (旭硝子株式会社) 23.06.2011 (2011-06-23) 段落 [0084]、[0086]、表1の基板用ガラス4	1-4, 6-10	A		5, 11-16	X	JP 2011-136895 A (日本電気硝子株式会社) 14.07.2011 (2011-07-14) 段落 [0080]、[0082] - [0083]、[0112]、表1のNo.1、 2	1, 2, 4, 6- 12, 14, 16	Y		15	A		3, 5, 13
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																								
X	JP 2013-520385 A (ショット グラス テクノロジーズ (スゾウ) カンパニー リミテッド) 06.06.2013 (2013-06-06) 段落 [0061]、表1の実施例1-6、請求項48	1-14, 16																								
Y		15																								
X	JP 2011-123924 A (旭硝子株式会社) 23.06.2011 (2011-06-23) 段落 [0084]、[0086]、表1の基板用ガラス4	1-4, 6-10																								
A		5, 11-16																								
X	JP 2011-136895 A (日本電気硝子株式会社) 14.07.2011 (2011-07-14) 段落 [0080]、[0082] - [0083]、[0112]、表1のNo.1、 2	1, 2, 4, 6- 12, 14, 16																								
Y		15																								
A		3, 5, 13																								
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																										
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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）</td> <td>"&" 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	"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	"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	"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	"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	"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	"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）	"&" 同一パテントファミリー文献	"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													
* 引用文献のカテゴリー	"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																									
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	"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																									
"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	"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																									
"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）	"&" 同一パテントファミリー文献																									
"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																										
<p>国際調査を完了した日</p> <p>23.09.2020</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>06.10.2020</p>																									
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>大塚 晴彦 4T 1784</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3465</p>																									

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2011-201711 A (HOYA株式会社) 13.10.2011 (2011 - 10 - 13) 段落 [0087]、表1の基本組成1、2、4	1-4, 6-10 5, 11-16
X A	JP 2013-536155 A (コーニング インコーポレイテッド) 19.09.2013 (2013 - 09 - 19) 段落 [0016]、表1-1の2、4、6	1, 2, 4, 6-10 3, 5, 11-16
X	US 2014/0356576 A1 (CORNING INCORPORATED) 04.12.2014 (2014 - 12 - 04) 段落 [0074]、TABLE I, Sample Number 46, 70, TABLE II, Sample Number 95	1-6, 8-10
Y A	JP 2018-189996 A (AGC株式会社) 29.11.2018 (2018 - 11 - 29) 段落 [0016]、[0029] - [0030]、[0043]	15 1-14, 16
A	JP 2019-112303 A (日本電気硝子株式会社) 11.07.2019 (2019 - 07 - 11) 全文	1-16
A	WO 2016/195015 A1 (旭硝子株式会社) 08.12.2016 (2016 - 12 - 08) 全文	1-16
A	JP 63-303831 A (日本板硝子株式会社) 12.12.1988 (1988 - 12 - 12) 全文	1-16
A	WO 2018/159386 A1 (日本電気硝子株式会社) 07.09.2018 (2018 - 09 - 07) 全文	1-16

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/JP2020/027254

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2013-520385 A	06.06.2013	US 2013/0189486 A1 paragraph 0062, TABLE 1 Examples 1-6, claim 48 WO 2011/103799 A1 EP 2540682 A1 CN 102167507 A KR 10-2012-0132486 A	
JP 2011-123924 A	23.06.2011	US 2011/0135963 A1 paragraph 0091, 0093, TABLE 1, Glass for Substrate 4	
JP 2011-136895 A	14.07.2011	(ファミリーなし)	
JP 2011-201711 A	13.10.2011	US 2013/0034670 A1 paragraph 0124, TABLE 1, Basic composition 1, 2, 4 WO 2011/118524 A1 CN 102811963 A	
JP 2013-536155 A	19.09.2013	US 2012/0052271 A1 paragraph 0018, TABLE 1, No.2, 4, 6 WO 2012/027660 A1 EP 2609047 A1 TW 201217283 A CN 103068759 A KR 10-2013-0135841 A	
US 2014/0356576 A1	04.12.2014	(ファミリーなし)	
JP 2018-189996 A	29.11.2018	US 2018/0052254 A1 paragraphs 0050, 0072-0073, 0087-0088 WO 2017/086316 A1 TW 201728373 A CN 107533161 A	
JP 2019-112303 A	11.07.2019	WO 2015/152342 A1 whole document CN 106132889 A KR 10-2016-0141737 A	
WO 2016/195015 A1	08.12.2016	US 2018/0088268 A1 whole document TW 201702636 A	
JP 63-303831 A	12.12.1988	(ファミリーなし)	
WO 2018/159386 A1	07.09.2018	(ファミリーなし)	