



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116444162 A

(43) 申请公布日 2023. 07. 18

(21) 申请号 202310409309.5

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2021.08.10

C03C 10/04 (2006.01)

(30) 优先权数据

C03C 10/02 (2006.01)

2020-140347 2020.08.21 JP

C03B 32/02 (2006.01)

2021-090475 2021.05.28 JP

C03C 21/00 (2006.01)

H01L 23/15 (2006.01)

(62) 分案原申请数据

202180006588.X 2021.08.10

(71) 申请人 AGC株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 古田仁美 李清 泽村茂辉

秋叶周作 稻叶诚二

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

专利代理师 杨青 安翔

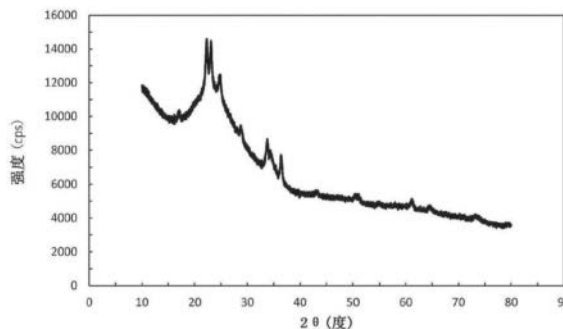
权利要求书3页 说明书26页 附图5页

(54) 发明名称

化学强化玻璃和微晶玻璃以及它们的制造方法

(57) 摘要

本发明涉及化学强化玻璃和微晶玻璃以及它们的制造方法。本发明目的在于提供透明性和化学强化特性优异并且能够在比较低的温度下制造的微晶玻璃以及透明性和强度优异的化学强化玻璃。本发明涉及化学强化玻璃等,所述化学强化玻璃的换算成厚度0.7mm的雾度值为0.5%以下,表面压应力值为400MPa以上,压应力层深度为70 μm以上,并且ST极限为18000MPa·μm~30000MPa·μm,所述化学强化玻璃为含有Li₃PO₄晶体和Li₄SiO₄晶体中的至少一者、或者含有Li₃PO₄和Li₄SiO₄中的任一者的固溶体晶体或两者的固溶体的微晶玻璃。



1. 一种化学强化玻璃,其中,
所述化学强化玻璃的换算成厚度0.7mm的雾度值为0.5%以下,
所述化学强化玻璃的表面压应力值为400MPa以上,
所述化学强化玻璃的压应力层深度为70 μm 以上,并且
通过以下的试验方法求出的所述化学强化玻璃的ST极限为18000MPa $\cdot\mu\text{m}$ ~
30000MPa $\cdot\mu\text{m}$,

所述化学强化玻璃为含有 Li_3PO_4 晶体和 Li_4SiO_4 晶体中的至少一者、或者含有 Li_3PO_4 和 Li_4SiO_4 中的任一者的固溶体晶体或两者的固溶体的微晶玻璃,

以氧化物基准的摩尔%计,化学强化玻璃的基本组成含有:

54%~64%的 SiO_2 、

18%~26%的 Li_2O 、

3%~10%的 Al_2O_3 、

1%~4.5%的 P_2O_5 、

0.5%~小于5%的 ZrO_2 、

3%~8%的 MgO 、

0%~5%的 Y_2O_3 、

0%~10%的 B_2O_3 、

1%~3%的 Na_2O 、

0%~1%的 K_2O 、和

0%~2%的 SnO_2 、

SiO_2 、 Al_2O_3 、 P_2O_5 和 B_2O_3 的总量为63%~70%、

BaO 、 SrO 、 MgO 、 CaO 和 ZnO 的合计含量为2%~8%、并且

Na_2O 和 K_2O 的合计含量为1%以上、

(试验方法)

作为试验用玻璃板,准备通过在各种条件下对15mm见方、厚度为0.7mm并且对表面进行了镜面精加工的玻璃板进行了化学强化处理、并且拉应力积分值即ST值不同的多个试验用玻璃板,

使用维氏试验机,通过在试验用玻璃板的中央部分打入前端的角度为90°的金刚石压头而使玻璃板断裂,将碎片的个数作为破碎数量;金刚石压头的打入载荷从1kgf起开始试验,在玻璃板没有破裂的情况下,将打入载荷每次增加1kgf,重复进行试验直至玻璃板破裂,并计数最初破裂时的破碎数量,

将破碎数量相对于试验用玻璃板的ST值进行作图,读取破碎数量为10时的ST值并将其作为ST极限。

2. 如权利要求1所述的化学强化玻璃,其中, ZrO_2 为2%以上。

3. 如权利要求1或2所述的化学强化玻璃,其中,所述化学强化玻璃在50°C~350°C下的平均热膨胀系数为 $80\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ~ $100\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 。

4. 一种半导体支撑基板,其中,所述半导体支撑基板包含权利要求1~3中任一项所述的化学强化玻璃。

5. 一种微晶玻璃,其中,所述微晶玻璃为含有 Li_3PO_4 晶体和 Li_4SiO_4 晶体中的至少一者、

或者含有 Li_3PO_4 和 Li_4SiO_4 中的任一者的固溶体晶体或两者的固溶体的微晶玻璃,以氧化物基准的摩尔%计,所述微晶玻璃含有:

54%~64%的 SiO_2 、

18%~26%的 Li_2O 、

3%~10%的 Al_2O_3 、

1%~4.5%的 P_2O_5 、

0.5%~小于5%的 ZrO_2 、

3%~8%的 MgO 、

0%~5%的 Y_2O_3 、

0%~10%的 B_2O_3 、

1%~3%的 Na_2O 、

0%~1%的 K_2O 、和

0%~2%的 SnO_2 、

SiO_2 、 Al_2O_3 、 P_2O_5 和 B_2O_3 的总量为63%~70%、

BaO 、 SrO 、 MgO 、 CaO 和 ZnO 的合计含量为2%~8%、

Na_2O 和 K_2O 的合计含量为1%以上、

所述微晶玻璃的换算成厚度0.7mm的雾度值为0.5%以下,并且

通过以下的试验方法求出的所述微晶玻璃的ST极限为 $18000\text{MPa} \cdot \mu\text{m}$ 以上、

(试验方法)

作为试验用玻璃板,准备通过在各种条件下对15mm见方、厚度为0.7mm并且对表面进行了镜面精加工的玻璃板进行了化学强化处理、并且拉应力积分值即ST值不同的多个试验用玻璃板、

使用维氏试验机,通过在试验用玻璃板的中央部分打入前端的角度为 90° 的金刚石压头而使玻璃板断裂,将碎片的个数作为破碎数量;金刚石压头的打入载荷从1kgf起开始试验,在玻璃板没有破裂的情况下,将打入载荷每次增加1kgf,重复进行试验直至玻璃板破裂,并计数最初破裂时的破碎数量、

将破碎数量相对于试验用玻璃板的ST值进行作图,读取破碎数量为10时的ST值并将其作为ST极限。

6.如权利要求5所述的微晶玻璃,其中, ZrO_2 为2%以上。

7.一种微晶玻璃的制造方法,其中,进行将玻璃保持在 450°C 以上且 800°C 以下的温度下的热处理、

以氧化物基准的摩尔%计,所述玻璃含有:

54%~64%的 SiO_2 、

18%~26%的 Li_2O 、

3%~10%的 Al_2O_3 、

1%~4.5%的 P_2O_5 、

0.5%~小于5%的 ZrO_2 、

3%~8%的 MgO 、

0%~5%的 Y_2O_3 、

- 0%~10%的 B_2O_3 、
1%~3%的 Na_2O 、
0%~1%的 K_2O 、和
0%~2%的 SnO_2 ，
 SiO_2 、 Al_2O_3 、 P_2O_5 和 B_2O_3 的总量为63%~70%，
 BaO 、 SrO 、 MgO 、 CaO 和 ZnO 的合计含量为2%~8%，
 Na_2O 和 K_2O 的合计含量为1%以上，且
 Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 的总量相对于 SiO_2 、 Al_2O_3 、 P_2O_5 和 B_2O_3 的总量之比为0.20~0.60。
8. 一种化学强化玻璃物品的制造方法，其中，对包含权利要求5所述的微晶玻璃的物品进行化学强化。
9. 如权利要求5所述的微晶玻璃，其中，所述微晶玻璃在 $50^{\circ}C \sim 350^{\circ}C$ 下的平均热膨胀系数为 $80 \times 10^{-7}/^{\circ}C \sim 100 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ 。
10. 一种半导体支撑基板，其中，所述半导体支撑基板包含权利要求5所述的微晶玻璃。

化学强化玻璃和微晶玻璃以及它们的制造方法

[0001] 本申请是申请日为2021年8月10日、申请号为202180006588.X的中国专利申请的
分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及微晶玻璃和化学强化玻璃以及它们的制造方法。

背景技术

[0003] 化学强化玻璃用于便携式终端的保护玻璃等。化学强化玻璃为如下的玻璃：例如
通过使玻璃与含有碱金属离子的熔融盐接触，从而在玻璃中的碱金属离子与熔融盐中的碱
金属离子之间发生离子交换，在玻璃表面形成了压应力层的玻璃。

[0004] 微晶玻璃是在玻璃中析出了晶体的玻璃，与不含有晶体的非晶玻璃相比，微晶玻
璃较硬，不易损伤。另外，与非晶玻璃相比，能够化学强化的微晶玻璃的所谓的CT极限大，因
此能够在防止破碎的同时具有高强度。但是，与非晶玻璃相比，以往的微晶玻璃的透明性不
充分的情况多。

[0005] 对于化学强化玻璃而言，在表面上形成的压应力越大，强度越高，但是在化学强化
玻璃内部产生抵消所形成的压应力的拉应力(CT)。CT过大时，化学强化玻璃破裂时剧烈地
破碎。能够防止剧烈破碎的临界的拉应力值被称为CT极限。

[0006] 在专利文献1中记载了对微晶玻璃进行离子交换处理而进行化学强化的例子。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1：国际公开第2019/022035号

发明内容

[0010] 发明所要解决的问题

[0011] 在专利文献1中记载的微晶玻璃的透明性和化学强化特性优异，但是有时透明性
不充分。另外，由于玻璃原料的熔融、晶化所需要的热处理温度高，因此在生产率方面存在
担忧。

[0012] 本发明提供透明性和强度优异、还具有大的热膨胀系数的非晶玻璃；透明性和化
学强化特性优异、热膨胀系数大且能够在比较低的温度下制造的微晶玻璃；以及透明性和
强度优异、热膨胀系数大的化学强化玻璃。

[0013] 用于解决问题的手段

[0014] 本发明涉及一种化学强化玻璃，其中，所述化学强化玻璃的换算成厚度0.7mm的雾
度值为0.5%以下，所述化学强化玻璃的表面压应力值为400MPa以上，所述化学强化玻璃的
压应力层深度为70 μ m以上，并且通过以下的试验方法求出的ST极限为18000MPa $\cdot\mu$ m \sim
30000MPa $\cdot\mu$ m，所述化学强化玻璃为含有Li₃PO₄晶体和Li₄SiO₄晶体中的至少一者、或者含
有Li₃PO₄和Li₄SiO₄中的任一者的固溶体晶体或两者的固溶体的微晶玻璃。

[0015] (试验方法)

[0016] 作为试验用玻璃板,准备通过在各种条件下对15mm见方、厚度为0.7mm并且对表面进行了镜面精加工的玻璃板进行了化学强化处理、并且拉应力积分值即ST值不同的多个试验用玻璃板。

[0017] 使用维氏试验机,通过在试验用玻璃板的中央部分打入前端的角度为90°的金刚石压头而使玻璃板断裂,将碎片的个数作为破碎数量。金刚石压头的打入载荷从1kgf起开始试验,在玻璃板没有破裂的情况下,将打入载荷每次增加1kgf,重复进行试验直至玻璃板破裂,并计数最初破裂时的碎片数量。

[0018] 将破碎数量相对于试验用玻璃板的ST值进行作图,读取破碎数量为10时的ST值并将其作为ST极限。

[0019] 本发明涉及一种微晶玻璃,所述微晶玻璃为含有 Li_3PO_4 晶体和 Li_4SiO_4 晶体中的至少一者、或者含有 Li_3PO_4 和 Li_4SiO_4 中的任一者的固溶体晶体或两者的固溶体的微晶玻璃,所述微晶玻璃的换算成厚度0.7mm的雾度值为0.5%以下,并且拉应力积分值ST极限为18000MPa· μm 以上。

[0020] 本发明涉及一种微晶玻璃,其中,以氧化物基准的摩尔%计,所述微晶玻璃含有:

[0021] 40%~70%的 SiO_2 、

[0022] 10%~35%的 Li_2O 、

[0023] 1%~15%的 Al_2O_3 、

[0024] 0.5%~5%的 P_2O_5 、

[0025] 0.5%~5%的 ZrO_2 、

[0026] 0~10%的 B_2O_3 、

[0027] 0~3%的 Na_2O 、

[0028] 0~1%的 K_2O 、和

[0029] 0~4%的 SnO_2 ,并且

[0030] SiO_2 、 Al_2O_3 、 P_2O_5 和 B_2O_3 的总量为60%~80%,且

[0031] Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 的总量相对于 SiO_2 、 Al_2O_3 、 P_2O_5 和 B_2O_3 的总量之比为0.20~0.60,并且以 Li_3PO_4 或 Li_4SiO_4 作为主晶体。

[0032] 本发明涉及一种微晶玻璃的制造方法,其中,进行将玻璃保持在450°C以上且800°C以下的温度下的热处理,

[0033] 以氧化物基准的摩尔%计,所述玻璃含有:

[0034] 40%~70%的 SiO_2 、

[0035] 10%~35%的 Li_2O 、

[0036] 1%~15%的 Al_2O_3 、

[0037] 0.5%~5%的 P_2O_5 、

[0038] 0.5%~5%的 ZrO_2 、

[0039] 0~10%的 B_2O_3 、

[0040] 0~3%的 Na_2O 、

[0041] 0~1%的 K_2O 、和

[0042] 0~4%的 SnO_2 ,并且

- [0043] SiO_2 、 Al_2O_3 、 P_2O_5 和 B_2O_3 的总量为60%~80%，且
- [0044] Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 的总量相对于 SiO_2 、 Al_2O_3 、 P_2O_5 和 B_2O_3 的总量之比为0.20~0.60。
- [0045] 另外，本发明提供一种半导体支撑基板，其中，所述半导体支撑基板包含上述非晶玻璃、微晶玻璃或化学强化玻璃。
- [0046] 发明效果
- [0047] 本发明能够得到透明性和强度优异、并且还具有大的热膨胀系数的非晶玻璃。另外，本发明提供透明性和化学强化特性优异、热膨胀系数大的微晶玻璃。另外，本发明提供透明性和强度优异、热膨胀系数大的化学强化玻璃。

附图说明

- [0048] 图1为表示微晶玻璃的X射线衍射的结果的图。
- [0049] 图2为表示化学强化玻璃的应力分布的图。
- [0050] 图3为表示微晶玻璃的截面FE-SEM图像的图。在图中，白色箭头表示析出晶体的例子。
- [0051] 图4为在利用DCDC法得到的断裂韧性值 K_{Ic} 的测定中使用的样品的说明图。
- [0052] 图5为表示在利用DCDC法得到的断裂韧性值 K_{Ic} 的测定中使用的应力扩大系数 K_1 (单位： $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)与裂纹扩展速度 v (单位： m/s)的关系的 K_1 - v 曲线的图。
- [0053] 图6(A)和图6(B)表示与半导体基板贴合的本发明的一个方式的支撑玻璃，图6(A)表示贴合前的剖视图，图6(B)表示贴合后的剖视图。
- [0054] 图7表示本发明的一个方式的层叠基板的剖视图。

具体实施方式

- [0055] 在本说明书中，只要没有特别说明，则表示数值范围的“~”以包含在其前后记载的数值作为下限值和上限值的含义使用。
- [0056] 在本说明书中，“非晶玻璃”是指通过后述的粉末X射线衍射法未观察到表示晶体的衍射峰的非晶玻璃。“微晶玻璃”是对“非晶玻璃”进行加热处理而析出了晶体的玻璃，其含有晶体。在本说明书中，有时将“非晶玻璃”和“微晶玻璃”统称为“玻璃”。另外，有时将通过加热处理而成为微晶玻璃的非晶玻璃称为“微晶玻璃的基质玻璃”。
- [0057] 在本说明书中，对于粉末X射线衍射测定，例如使用 $\text{CuK}\alpha$ 射线测定 2θ 为 $10^\circ \sim 80^\circ$ 的范围，在出现衍射峰的情况下，通过哈纳瓦尔(Hanawalt)法鉴定析出的晶体。另外，将通过该方法鉴定的晶体中的由包含积分强度最高的峰的峰组鉴定的晶体作为主晶体。作为测定装置，例如可以使用日本理学公司制造的Smart Lab。
- [0058] 以下，“化学强化玻璃”是指实施化学强化处理后的玻璃，“化学强化用玻璃”是指实施化学强化处理前的玻璃。
- [0059] 在本说明书中，只要没有特别说明，则玻璃组成以氧化物基准的摩尔%计，并且将摩尔%简称为“%”。
- [0060] 另外，在本说明书中，“实质上不含有”是指为原材料等中所含的杂质水平以下，即不是有意地加入。具体而言，例如小于0.1%。
- [0061] 在本说明书中，“应力分布”是指将从玻璃表面起算的深度作为变量来表示压应力

值的分布。在应力分布中,拉应力表示为负的压应力。

[0062] “压应力值(CS)”可以通过将玻璃的截面制成薄片并利用双折射成像系统对该薄片化的样品进行分析来测定。双折射成像系统双折射率应力计为使用偏振光显微镜和液晶补偿器等测定由应力产生的延迟的大小的装置,例如为CRi公司制造的双折射成像系统Abrio-IM。

[0063] 另外,有时也可以利用散射光弹性进行测定。在该方法中,可以使光从玻璃的表面入射并分析其散射光的偏振光来测定CS。作为利用散射光弹性的应力测定器,例如有折原制作所制造的散射光弹性应力计SLP-2000。

[0064] 在本说明书中,“压应力层深度(DOL)”为压应力值为零处的深度。以下,有时将表面压应力值记载为 CS_0 ,将深度 $50\mu\text{m}$ 处的压应力值记载为 CS_{50} 。另外,“内部拉应力(CT)”是指板厚 t 的 $1/2$ 的深度处的拉应力值。

[0065] “拉应力积分值(ST值)”是指拉应力(负的压应力)相对于从DOL到板厚 t 的 $1/2$ 的深度的样品深度的面积积分。在化学强化玻璃中,当玻璃中的ST值达到某阈值以上时,在断裂时破碎数量急剧增加。将该阈值称为“ST极限”。

[0066] 在本说明书中,“ST极限”通过以下的方法测定。

[0067] (ST极限的测定方法)

[0068] 作为试验用玻璃板,准备通过在各种条件下对 15mm 见方、厚度为 0.7mm 并且对表面进行了镜面精加工的玻璃板进行化学强化处理、并且ST值不同的多个试验用玻璃板。

[0069] 使用维氏试验机,通过在试验用玻璃板的中央部分打入前端的角度为 90° 的金刚石压头而使玻璃板断裂,将碎片的个数作为破碎数量。金刚石压头的打入载荷从 1kgf 起开始试验,在玻璃板没有破裂的情况下,将打入载荷每次增加 1kgf ,重复进行试验直至玻璃板破裂,并计数最初破裂时的碎片数量。

[0070] 将破碎数量相对于试验用玻璃板的ST值进行作图,读取破碎数量为10时的ST值并将其作为ST极限。

[0071] 在本说明书中,“光透射率”是指波长 $380\text{nm}\sim 780\text{nm}$ 的光的平均透射率。另外,“雾度值”使用卤素灯C光源,根据JIS K7136:2000进行测定。

[0072] 在本说明书中,“断裂韧性值 Kc ”为利用在JIS R1607:2015中规定的IF法得到的值。

[0073] 在本说明书中,“断裂韧性值 $K1c$ ”通过DCDC法[参考文献:M.Y.He,M.R.Turner and A.G.Evans,Acta Metall.Mater.43(1995)3453.]进行测定。具体而言,使用图4所示的形状的样品和SHIMADZU Autograph AGS-X5KN,测定如图5所示的、表示应力扩大系数 $K1$ (单位: $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)与裂纹扩展速度 v (单位: m/s)的关系的 $K1-v$ 曲线,对所得到的区域(Region)III的数据利用一阶方程进行回归、外推,将 0.1m/s 的应力扩大系数 $K1$ 作为断裂韧性值 $K1c$ 。

[0074] 在本说明书中,“半导体”有时不仅指硅等的半导体晶片(チップ)或半导体芯片,还指包含芯片、布线层和封装树脂的复合体。

[0075] 在本说明书中,裂纹产生载荷(CIL)是指,使用前端部的角度为 136° 的维氏压头在厚度为 0.7mm 以上的镜面精加工表面上形成压痕时的裂纹产生率为50%的维氏压头的压痕载荷。

[0076] (CIL的测定方法)

[0077] 准备对两个面进行了镜面研磨的、厚度为0.7mm的板状的玻璃。利用维氏硬度试验机压入维氏压头15秒,然后取下维氏压头,在15秒后从压痕的角部观测产生多少条裂纹。测定按照10gf、25gf、50gf、100gf、200gf、300gf、500gf的维氏压头的压痕载荷,分别对10张玻璃进行,按照各载荷计算出产生的裂纹条数的平均值。使用S型函数对载荷与裂纹条数的关系进行回归计算,将裂纹条数为2条的载荷作为CIL(gf)。需要说明的是,测定的气氛条件为气温25℃、露点-40℃。

[0078] <化学强化玻璃>

[0079] 本发明的化学强化玻璃(以下,也简称为本强化玻璃)典型而言为板状的玻璃物品,可以为平板状,也可以为曲面状。另外,也可以具有厚度不同的部分。另外,本发明的化学强化玻璃为含有 Li_3PO_4 晶体和 Li_4SiO_4 晶体中的至少一者、或者含有 Li_3PO_4 和 Li_4SiO_4 中的任一者的固溶体晶体或两者的固溶体的微晶玻璃。对于含有 Li_3PO_4 晶体和 Li_4SiO_4 晶体中的至少一者、或者含有 Li_3PO_4 和 Li_4SiO_4 中的任一者的固溶体晶体或两者的固溶体的微晶玻璃,将在后面进行说明。

[0080] 在本化学强化玻璃为板状的情况下的厚度(t)优选为3mm以下,更优选如下逐步为2mm以下、1.6mm以下、1.1mm以下、0.9mm以下、0.8mm以下、0.7mm以下。另外,为了得到由化学强化处理得到的足够的强度,该厚度(t)优选为0.3mm以上,更优选为0.4mm以上,进一步优选为0.5mm以上。

[0081] 本强化玻璃的换算成厚度0.7mm的雾度值优选为0.5%以下。本化学强化玻璃的雾度值、光透射率与化学强化前的微晶玻璃基本相同,因此在微晶玻璃的项中进行说明。

[0082] 当本强化玻璃的表面压应力值(CS_0)为400MPa以上时,不易因翘曲等变形而破裂,因此是优选的。 CS_0 更优选为500MPa以上,进一步优选为600MPa以上。 CS_0 越大,强度越高,但 CS_0 过大时,在破裂的情况下有可能产生剧烈地破碎,因此 CS_0 优选为1200MPa以下,更优选为1000MPa以下。

[0083] 当本强化玻璃的DOL为70 μm 以上时,即使在表面产生损伤也不易破裂,因此是优选的。DOL更优选为80 μm 以上,进一步优选为90 μm 以上,特别优选为100 μm 以上。DOL越大,即使产生损伤也越不易破裂,但在化学强化玻璃中,由于在内部产生与表面附近形成的压应力相应的拉应力,因此不能极端地增大。在厚度t的情况下,DOL优选为t/4以下,更优选为t/5以下。为了缩短化学强化所需要的时间,DOL优选为200 μm 以下,更优选为180 μm 以下。

[0084] 当本强化玻璃的CT为110MPa以下时,在化学强化玻璃断裂时抑制碎片的飞散,因此是优选的。CT更优选为100MPa以下,进一步优选为90MPa以下。另一方面,当减小CT时,表面压应力减小,具有难以得到足够的强度的倾向。因此,CT优选为50MPa以上,更优选为55MPa以上,进一步优选为60MPa以上。

[0085] 为了提高耐下落强度,本强化玻璃的ST值优选为18000MPa $\cdot\mu\text{m}$ 以上,更优选为20000MPa $\cdot\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为22000MPa $\cdot\mu\text{m}$ 以上,最优选为24000MPa $\cdot\mu\text{m}$ 以上。另一方面,当ST值过大时,在破碎时玻璃片飞散,因此优选为30000MPa $\cdot\mu\text{m}$ 以下,更优选为29000MPa $\cdot\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为28000MPa $\cdot\mu\text{m}$ 以下,最优选为27000MPa $\cdot\mu\text{m}$ 以下。

[0086] 以氧化物基准的摩尔%计,本强化玻璃的基本组成优选含有:

[0087] 40%~70%的 SiO_2 、

[0088] 10%~35%的 Li_2O 、和

[0089] 1%~15%的 Al_2O_3 。

[0090] 另外,以氧化物基准的摩尔%计,本强化玻璃的基本组成更优选含有:

[0091] 40%~70%的 SiO_2 、

[0092] 10%~35%的 Li_2O 、

[0093] 1%~15%的 Al_2O_3 、

[0094] 0.5%~5%的 P_2O_5 、

[0095] 0.5%~5%的 ZrO_2 、

[0096] 0~10%的 B_2O_3 、

[0097] 0~3%的 Na_2O 、

[0098] 0~1%的 K_2O 、和

[0099] 0~4%的 SnO_2 ,并且

[0100] SiO_2 、 Al_2O_3 、 P_2O_5 和 B_2O_3 的总量为60%~80%。

[0101] 或者,以氧化物基准的摩尔%计,本强化玻璃的基本组成更优选含有:

[0102] 50%~70%的 SiO_2 、

[0103] 15%~30%的 Li_2O 、

[0104] 1%~10%的 Al_2O_3 、

[0105] 0.5%~5%的 P_2O_5 、

[0106] 0.5%~8%的 ZrO_2 、

[0107] 0.1%~10%的 MgO 、

[0108] 0~5%的 Y_2O_3 、

[0109] 0~10%的 B_2O_3 、

[0110] 0~3%的 Na_2O 、

[0111] 0~1%的 K_2O 、和

[0112] 0~2%的 SnO_2 。

[0113] 在此,“化学强化玻璃的基本组成”是指化学强化前的微晶玻璃的组成。关于该组成,将在后面说明。本强化玻璃的组成除了进行了极端的离子交换处理的情况以外,整体上具有与强化前的微晶玻璃类似的组成。特别是,除了进行了极端的离子交换处理的情况以外,从玻璃表面起算的最深的部分的组成与强化前的微晶玻璃的组成相同。

[0114] 除了后述的半导体支撑基板以外,本强化玻璃作为在手机、智能手机等移动设备等电子设备中使用的保护玻璃也是有用的。此外,对于不易携带为目的的电视机、电脑、触控面板等电子设备的保护玻璃、电梯壁面、房屋或大厦等建筑物的壁面(全屏显示器)也是有用的。另外,对于窗玻璃等的建筑用材料、桌面、汽车或飞机等的内装等或它们的保护玻璃、以及具有曲面形状的壳体等也是有用的。另外,强化前的微晶玻璃、晶化前的非晶玻璃作为半导体支撑基板用途也是有用的。

[0115] 该半导体支撑基板是指在半导体封装的领域中使用的基板。在半导体封装的领域中,在制造中,晶片级封装(WLP)或面板级封装(PLP)等技术受到注目(参照旭硝子研究报告67(2017))。该技术例如是在玻璃基板上放置硅芯片并通过利用密封树脂进行模制而进行密封的技术。

[0116] 在此情况下,有时在制造工序的途中将支撑基板剥离来使用。作为支撑基板,广泛

使用玻璃基板。由于玻璃基板是透明的,因此可以照射激光束进行剥离。要求用作支撑基板的玻璃基板利用与半导体的热膨胀匹配来降低翘曲。此外,还要求在封装工序中不易破损、在破损的情况下碎片不会飞散。

[0117] <微晶玻璃>

[0118] 本微晶玻璃优选含有 Li_3PO_4 晶体和 Li_4SiO_4 晶体中的至少一者。通过将 these 晶体作为主晶体,光透射率提高,雾度减小。

[0119] 本微晶玻璃可以含有 Li_3PO_4 晶体和 Li_4SiO_4 晶体这两者。可以含有任一者作为主晶体。可以将 Li_3PO_4 和 Li_4SiO_4 的固溶体晶体作为主晶体。另外,可以将 Li_3PO_4 和 Li_4SiO_4 中的任一者的固溶体晶体作为主晶体。

[0120] 需要说明的是, Li_2SiO_3 晶体的耐化学品性不优异,因此优选不含有 Li_2SiO_3 晶体。

[0121] 由于 Li_3PO_4 晶体和 Li_4SiO_4 晶体的晶体结构类似,因此有时难以通过粉末X射线衍射测定进行判别。即,在测定粉末X射线衍射时,均在 $2\theta = 16.9^\circ$ 、 22.3° 、 23.1° 、 33.9° 附近出现衍射峰。由于也存在晶体量少的情况、发生取向的情况,因此有时不能确认强度低的峰、特定晶面的峰。另外,在两种晶体固溶的情况下, 2θ 有时会偏移约 1° 的峰位。

[0122] 在 $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$ 的范围内测定X射线衍射时,优选本微晶玻璃的最强的衍射峰出现在 $22.3^\circ \pm 0.2^\circ$ 或 $23.1^\circ \pm 0.2^\circ$ 。

[0123] 为了提高机械强度,本微晶玻璃的晶化率优选为5%以上,更优选为10%以上,进一步优选为15%以上,特别优选为20%以上。为了提高透明性,晶化率优选为70%以下,更优选为60%以下,进一步优选为50%以下。从容易进行加热弯曲成型等观点考虑,晶化率小也是优异的。

[0124] 为了提高强度,本微晶玻璃的析出晶体的平均粒径优选为5nm以上,特别优选为10nm以上。为了提高透明性,平均粒径优选为80nm以下,更优选为60nm以下,进一步优选为50nm以下,特别优选为40nm以下,最优选为30nm以下。析出晶体的平均粒径可以由透射型电子显微镜(TEM)图像或FE-SEM图像求出。

[0125] 本微晶玻璃为板状的情况下的厚度(t)优选为3mm以下,更优选如下逐步为2mm以下、1.6mm以下、1.1mm以下、0.9mm以下、0.8mm以下、0.7mm以下。另外,为了得到由化学强化处理带来的足够的强度,该厚度(t)优选为0.3mm以上,更优选为0.4mm以上,进一步优选为0.5mm以上。

[0126] 在厚度为0.7mm的情况下,本微晶玻璃的光透射率为85%以上,因此在用于便携式显示器的保护玻璃的情况下,容易看到显示器的图像。光透射率优选为88%以上,更优选为90%以上。光透射率越高越优选,但通常为91%以下。在厚度为0.7mm的情况下,90%的光透射率是与普通的非晶玻璃同等的光透射率。

[0127] 需要说明的是,在实际的厚度不是0.7mm的情况下,基于测定值,可以根据朗伯-比尔定律(Lambert-Beerlaw)计算出0.7mm的情况下的光透射率。另外,在板厚t大于0.7mm的情况下,可以通过研磨、蚀刻等将板厚调节至0.7mm并进行测定。

[0128] 另外,在厚度为0.7mm的情况下,雾度值为0.5%以下,优选为0.3%以下,更优选为0.2%以下,进一步优选为0.15%以下,特别优选为0.1%以下,最优选为0.08%以下,极其优选为0.05%以下。雾度值越小越优选,但通常为0.01%以上。在厚度为0.7mm的情况下,0.02%的雾度值是与普通的非晶玻璃同等的雾度值。

[0129] 需要说明的是,在板厚 t [mm]的微晶玻璃的全光线可见光透射率为 $100 \times T$ [%]、雾度值为 $100 \times H$ [%]的情况下,通过引用朗伯-比尔定律,使用常数 α ,可以记载为 $T = (1-R)^2 \times \exp(-\alpha t)$ 。使用该常数 α ,成为 $dH/dt \propto \exp(-\alpha t) \times (1-H)$ 。

[0130] 即,由于可以认为雾度值随着板厚增加而增加与内部直线透射率成比例的量,因此0.7mm的情况下的雾度值 $H_{0.7}$ 可以通过下式求出。

$$[0131] \quad H_{0.7} = 100 \times \left[1 - (1-H)^{\left\{ \frac{((1-R)^2 - T_{0.7})}{(1-R)^2 - T} \right\}} \right] \quad [\%]$$

[0132] 另外,在板厚 t 大于0.7mm的情况下,可以通过研磨、蚀刻等将板厚调节至0.7mm并进行测定。

[0133] 本微晶玻璃的ST极限优选为 $18000 \text{MPa} \cdot \mu\text{m}$ 以上。为了通过化学强化提高耐下落强度,该ST极限更优选为 $19000 \text{MPa} \cdot \mu\text{m}$ 以上,进一步优选为 $20000 \text{MPa} \cdot \mu\text{m}$ 以上。本微晶玻璃由于ST极限大,因此通过化学强化而成为高强度且不易破碎。ST极限越大越优选,但通常为 $30000 \text{MPa} \cdot \mu\text{m}$ 以下。

[0134] 本微晶玻璃为通过对后面说明的非晶玻璃进行加热处理并晶化而得到。

[0135] 以氧化物基准的摩尔%计,本微晶玻璃优选含有:

[0136] 40%~70%的 SiO_2 、

[0137] 10%~35%的 Li_2O 、

[0138] 1%~15%的 Al_2O_3 、

[0139] 0.5%~5%的 P_2O_5 、

[0140] 0.5%~5%的 ZrO_2 、

[0141] 0~10%的 B_2O_3 、

[0142] 0~3%的 Na_2O 、

[0143] 0~1%的 K_2O 、和

[0144] 0~4%的 SnO_2 。在本说明书中,将所述组成的微晶玻璃也称为“本微晶玻璃A”。

[0145] 或者,以氧化物基准的摩尔%计,本微晶玻璃优选含有:

[0146] 50%~70%的 SiO_2 、

[0147] 15%~30%的 Li_2O 、

[0148] 1%~10%的 Al_2O_3 、

[0149] 0.5%~5%的 P_2O_5 、

[0150] 0.5%~8%的 ZrO_2 、

[0151] 0.1%~10%的 MgO 、

[0152] 0~5%的 Y_2O_3 、

[0153] 0~10%的 B_2O_3 、

[0154] 0~3%的 Na_2O 、

[0155] 0~1%的 K_2O 、和

[0156] 0~2%的 SnO_2 。在本说明书中,将所述组成的微晶玻璃也称为“本微晶玻璃B”。

[0157] 另外,以氧化物基准的摩尔%计,优选本微晶玻璃中 SiO_2 、 Al_2O_3 、 P_2O_5 和 B_2O_3 的总量为60%~80%。 SiO_2 、 Al_2O_3 、 P_2O_5 和 B_2O_3 为玻璃的网络形成成分(以下,也简称为NWF)。由于这些NWF的总量多,因此玻璃的强度提高。由此增大微晶玻璃的断裂韧性值,因此NWF的总量优

选为60%以上,更优选为63%以上,特别优选为65%以上。但是,NWF过多的玻璃由于熔融温度提高等而制造变得困难,因此优选为80%以下,更优选为75%,更优选为70%以下。

[0158] 本微晶玻璃的 Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 的总量相对于NWF、即 SiO_2 、 Al_2O_3 、 P_2O_5 和 B_2O_3 的总量之比优选为0.20~0.60。作为半导体支撑基板用途来说,如果 Al_2O_3 相对于 Li_2O 的含量之比 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{O}$ 的比例相对于NWF的总量为0.0029~0.0075,则能够在保持适合作为树脂成分多的半导体封装的支撑基板的热膨胀系数的同时提高杨氏模量,并且能够降低封装工序中的翘曲。作为下限,优选为0.0031以上,更优选为0.0032以上,作为上限,优选为0.0064以下,更优选为0.0051以下。作为提高杨氏模量的成分, Al_2O_3 最有效,但除此之外,还可以列举: MgO 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 Ga_2O_3 、 BeO 、 TiO_2 、 Ta_2O_5 。

[0159] Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 为网络修饰成分,降低它们相对于NWF的比率会增加网络中的间隙,因此提高耐冲击性。因此, Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 的总量相对于NWF、即 SiO_2 、 Al_2O_3 、 P_2O_5 和 B_2O_3 的总量之比优选为0.60以下,更优选为0.55以下,特别优选为0.50以下。另一方面,这些成分在进行化学强化时必不可少的成分,因此为了提高化学强化特性, Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 的总量相对于NWF、即 SiO_2 、 Al_2O_3 、 P_2O_5 和 B_2O_3 的总量之比优选为0.20以上,更优选为0.25以上,特别优选为0.30以上。

[0160] 以下,对该玻璃组成进行说明。

[0161] 在本非晶玻璃中, SiO_2 是形成玻璃的网络结构的成分。另外, SiO_2 是提高化学耐久性的成分, SiO_2 的含量优选为40%以上。 SiO_2 的含量更优选为45%以上,进一步优选为50%以上,特别优选为52%以上,极其优选为54%以上。另一方面,为了改善熔融性, SiO_2 的含量优选为70%以下,更优选为68%以下,进一步优选为66%以下,特别优选为64%以下。

[0162] Al_2O_3 为增大由化学强化产生的表面压应力的成分,是必不可少的。 Al_2O_3 的含量优选为1%以上,更优选为2%以上,进一步优选如下依次为3%以上、5%以上、5.5%以上、6%以上,特别优选为6.5%以上,最优选为7%以上。另一方面,为了不使玻璃的失透温度变得过高, Al_2O_3 的含量优选为15%以下,更优选为12%以下,进一步优选为10%以下,特别优选为9%以下,最优选为8%以下。

[0163] Li_2O 为通过离子交换形成表面压应力的成分,是主晶体的构成成分,因此是必不可少的。 Li_2O 的含量优选为10%以上,更优选为14%以上,更优选为15%以上,进一步优选为18%以上,特别优选为20%以上,最优选为22%以上。另一方面,为了使玻璃稳定, Li_2O 的含量优选为35%以下,更优选为32%以下,进一步优选为30%以下,特别优选为28%以下,最优选为26%以下。

[0164] Na_2O 为提高玻璃的熔融性的成分。 Na_2O 不是必不可少的,但在含有 Na_2O 的情况下 Na_2O 的含量优选为0.5%以上,更优选为1%以上,特别优选为2%以上。 Na_2O 过多时,不易析出晶体、或者化学强化特性降低,因此 Na_2O 的含量优选为3%以下,更优选为2.5%以下,进一步优选为2%以下,特别优选为1.5%以下。

[0165] K_2O 与 Na_2O 同样是降低玻璃的熔融温度的成分,可以含有 K_2O 。在含有 K_2O 的情况下 K_2O 的含量优选为0.5%以上,更优选为0.8%以上,进一步优选为1%以上。当 K_2O 过多时,化学强化特性降低、或者化学耐久性降低,因此 K_2O 含量优选为1%以下,更优选为0.8%以下,进一步优选为0.6%以下,特别优选为0.5%以下,最优选为0.4%以下。

[0166] 为了提高玻璃原料的熔融性, Na_2O 和 K_2O 的合计含量 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 优选为1%以上,更优

选为2%以上。

[0167] 另外,当 K_2O 含量相对于 Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 的合计含量(以下称为 R_2O)之比 K_2O/R_2O 为0.2以下时,能够提高化学强化特性,并且能够提高化学耐久性,因此是优选的。 K_2O/R_2O 更优选为0.15以下,进一步优选为0.10以下。

[0168] 需要说明的是, R_2O 优选为10%以上,更优选为15%以上,进一步优选为20%以上。另外, R_2O 优选为29%以下,更优选为26%以下。

[0169] P_2O_5 为 Li_3PO_4 晶体的构成成分,是必不可少的。为了促进晶化, P_2O_5 的含量优选为0.5%以上,更优选为1%以上,进一步优选为1.5%以上,特别优选为2%以上,极其优选为2.5%以上。另一方面,当 P_2O_5 含量过多时,在熔融时容易分相,另外耐酸性显著降低,因此 P_2O_5 的含量优选为5%以下,更优选为4.8%以下,进一步优选为4.5%以下,特别优选为4.2%以下。

[0170] ZrO_2 为提高机械强度和化学耐久性的成分,为了显著地提高CS,优选含有 ZrO_2 。 ZrO_2 的含量优选为0.5%以上,更优选为1%以上,进一步优选为1.5%以上,特别优选为2%以上,最优选为2.5%以上。另一方面,为了抑制熔融时的失透, ZrO_2 优选为8%以下,更优选为7.5%以下,进一步优选为7%以下,特别优选为6%以下。当 ZrO_2 的含量过多时,由于失透温度的升高,粘性降低。为了抑制因所述粘性降低而导致成型性变差,在成型粘性低的情况下, ZrO_2 的含量优选为5%以下,更优选为4.5%以下,进一步优选为3.5%以下。

[0171] 另外,为了提高化学耐久性, ZrO_2/R_2O 优选为0.02以上,更优选为0.03以上,进一步优选为0.04以上,特别优选为0.1以上,最优选为0.15以上。为了提高晶化后的透明性, ZrO_2/R_2O 优选为0.6以下,更优选为0.5以下,进一步优选为0.4以下,特别优选为0.3以下。

[0172] MgO 为使玻璃稳定化的成分,也是提高机械强度和耐化学品性的成分,因此在 Al_2O_3 含量比较少等情况下,优选含有 MgO 。 MgO 的含量优选为1%以上,更优选为2%以上,进一步优选为3%以上,特别优选为4%以上。另一方面,当过量添加 MgO 时,玻璃的粘性降低,容易引起失透或分相,因此 MgO 的含量优选为10%以下,更优选为9%以下,进一步优选为8%以下,特别优选为7%以下。

[0173] TiO_2 为能够促进晶化的成分,可以含有 TiO_2 。 TiO_2 不是必不可少的,但在含有 TiO_2 的情况下 TiO_2 的含量优选为0.2%以上,更优选为0.5%以上。另一方面,为了抑制熔融时的失透, TiO_2 的含量优选为4%以下,更优选为2%以下,进一步优选为1%以下。

[0174] SnO_2 具有促进晶核生成的作用,可以含有 SnO_2 。 SnO_2 不是必不可少的,但在含有 SnO_2 的情况下 SnO_2 的含量优选为0.5%以上,更优选为1%以上,进一步优选为1.5%以上,特别优选为2%以上。另一方面,为了抑制熔融时的失透, SnO_2 的含量优选为4%以下,更优选为3.5%以下,进一步优选为3%以下,特别优选为2.5%以下。

[0175] Y_2O_3 为具有在化学强化玻璃断裂时使碎片不易飞散的效果的成分,可以含有 Y_2O_3 。 Y_2O_3 的含量优选为1%以上,更优选为1.5%以上,进一步优选为2%以上,特别优选为2.5%以上,极其优选为3%以上。另一方面,为了抑制熔融时的失透, Y_2O_3 的含量优选为5%以下,更优选为4%以下。

[0176] B_2O_3 为提高化学强化用玻璃或化学强化玻璃的耐崩裂性并且提高熔融性的成分,可以含有 B_2O_3 。为了提高熔融性,在含有 B_2O_3 的情况下 B_2O_3 的含量优选为0.5%以上,更优选为1%以上,进一步优选为2%以上。另一方面,当 B_2O_3 的含量过多时,在熔融时产生波筋、或

者容易分相,化学强化用玻璃的品质容易降低,因此 B_2O_3 的含量优选为10%以下。 B_2O_3 的含量更优选为8%以下,进一步优选为6%以下,特别优选为4%以下。

[0177] BaO 、 SrO 、 MgO 、 CaO 和 ZnO 均为提高玻璃的熔融性的成分,可以含有 BaO 、 SrO 、 MgO 、 CaO 和 ZnO 。在含有这些成分的情况下, BaO 、 SrO 、 MgO 、 CaO 和 ZnO 的合计含量(以下记为 $BaO+SrO+MgO+CaO+ZnO$)优选为0.5%以上,更优选为1%以上,进一步优选为1.5%以上,特别优选为2%以上。另一方面,为了降低离子交换速度, $BaO+SrO+MgO+CaO+ZnO$ 优选为8%以下,更优选为6%以下,进一步优选为5%以下,特别优选为4%以下。

[0178] 其中,为了提高残留玻璃的折射率而接近析出晶相从而提高微晶玻璃的光透射率、降低雾度值,可以含有 BaO 、 SrO 、 ZnO 。在此情况下, BaO 、 SrO 和 ZnO 的合计含量(以下记为 $BaO+SrO+ZnO$)优选为0.3%以上,更优选为0.5%以上,进一步优选为0.7%以上,特别优选为1%以上。另一方面,这些成分有时降低离子交换速度。为了改善化学强化特性, $BaO+SrO+ZnO$ 优选为2.5%以下,更优选为2%以下,进一步优选为1.7%以下,特别优选为1.5%以下。

[0179] La_2O_3 、 Nb_2O_5 和 Ta_2O_5 均为在化学强化玻璃断裂时使碎片不易飞散的成分,为了提高折射率,可以含有 La_2O_3 、 Nb_2O_5 和 Ta_2O_5 。在含有这些成分的情况下, La_2O_3 、 Nb_2O_5 和 Ta_2O_5 的合计含量(以下记为 $La_2O_3+Nb_2O_5+Ta_2O_5$)优选为0.5%以上,更优选为1%以上,进一步优选为1.5%以上,特别优选为2%以上。另外,为了在熔融时使玻璃不易失透, $La_2O_3+Nb_2O_5+Ta_2O_5$ 优选为4%以下,更优选为3%以下,进一步优选为2%以下,特别优选为1%以下。

[0180] 另外,可以含有 CeO_2 。 CeO_2 有时通过将玻璃氧化来抑制着色。在含有 CeO_2 的情况下 CeO_2 的含量优选为0.03%以上,更优选为0.05%以上,进一步优选为0.07%以上。为了提高透明性, CeO_2 的含量优选为1.5%以下,更优选为1.0%以下。

[0181] 在将强化玻璃着色而使用时,可以在不阻碍实现所期望的化学强化特性的范围内添加着色成分。作为着色成分,例如可以列举 Co_3O_4 、 MnO_2 、 Fe_2O_3 、 NiO 、 CuO 、 Cr_2O_3 、 V_2O_5 、 Bi_2O_3 、 SeO_2 、 Er_2O_3 、 Nd_2O_3 。

[0182] 着色成分的含量优选合计为1%以下的范围。在想要进一步提高玻璃的可见光透射率的情况下,优选实质上不含有这些成分。

[0183] 为了提高针对紫外光的照射的耐候性,可以添加 HfO_2 、 Nb_2O_5 、 Ti_2O_3 。在以提高对紫外光照射的耐候性的目的而添加的情况下,为了抑制对其它特性的影响, HfO_2 、 Nb_2O_5 和 Ti_2O_3 的合计含量优选为1%以下,进一步优选为0.5%以下,更优选为0.1%以下。

[0184] 另外,可以适当含有 SO_3 、氯化物、氟化物作为玻璃熔融时的澄清剂等。当作为澄清剂发挥功能的成分的合计含量过量添加时,对强化特性、晶化行为产生影响,因此以氧化物基准的质量%计,优选为2%以下,更优选为1%以下,进一步优选为0.5%以下。对下限没有特别限制,典型而言,以氧化物基准的质量%计,优选合计为0.05%以上。

[0185] 当在使用 SO_3 作为澄清剂的情况下 SO_3 的含量过少时,观察不到效果,因此以氧化物基准的质量%计, SO_3 的含量优选为0.01%以上,更优选为0.05%以上,进一步优选为0.1%以上。另外,以氧化物基准的质量%计,在使用 SO_3 作为澄清剂的情况下 SO_3 的含量优选为1%以下,更优选为0.8%以下,进一步优选为0.6%以下。

[0186] 当在使用 Cl 作为澄清剂的情况下 Cl 的含量过量添加时,对强化特性等物性产生影响,因此以氧化物基准的质量%计, Cl 的含量优选为1%以下,更优选为0.8%以下,进一步优选为0.6%以下。另外,当在使用 Cl 作为澄清剂的情况下 Cl 的含量过少时,观察不到效果,

因此以氧化物基准的质量%计,C1的含量优选为0.05%以上,更优选为0.1%以上,进一步优选为0.2%以上。

[0187] 当使用SnO₂作为澄清剂的情况下SnO₂的含量过量添加时,对晶化行为产生影响,因此以氧化物基准的质量%计,SnO₂的含量优选为1%以下,更优选为0.5%以下,进一步优选为0.3%以下。另外,当使用SnO₂作为澄清剂的情况下SnO₂的含量过少时,观察不到效果,因此以氧化物基准的质量%计,SnO₂的含量优选为0.02%以上,更优选为0.05%以上,进一步优选为0.1%以上。

[0188] 优选不含有As₂O₃。在含有Sb₂O₃的情况下,优选为0.3%以下,更优选为0.1%以下,最优选不含有。

[0189] 本微晶玻璃的断裂韧性值高,即使通过化学强化形成大的压应力,也不易产生剧烈的断裂。当本微晶玻璃的断裂韧性值优选为0.81MPa·m^{1/2}以上、更优选为0.83MPa·m^{1/2}以上、进一步优选为0.85MPa·m^{1/2}以上时,能够得到耐冲击性高的玻璃。对本微晶玻璃的断裂韧性值的上限没有特别限制,典型而言为1.5MPa·m^{1/2}以下。

[0190] 为了抑制化学强化处理时的翘曲,本微晶玻璃的杨氏模量优选为80GPa以上,更优选为85GPa以上,进一步优选为90GPa以上,特别优选为95GPa以上。本微晶玻璃有时在进行研磨后使用。为了容易进行研磨,杨氏模量优选为130GPa以下,更优选为120GPa以下,进一步优选为110GPa以下。

[0191] 另外,如果非晶玻璃的杨氏模量为80GPa以上,则即使在非晶玻璃的状态下也能够抑制翘曲,因此适合用作半导体用支撑基板。优选为85GPa以上,更优选为90GPa以上,进一步优选为95GPa以上。为了容易进行研磨,杨氏模量优选为130GPa以下,更优选为120GPa以下,进一步优选为110GPa以下。

[0192] 从抑制下落时的裂纹产生的观点考虑,本微晶玻璃的裂纹条数为2条的压痕载荷值(CIL)优选为50gf以上,更优选为100gf以上,进一步优选为150gf以上,最优选为200gf以上。

[0193] <非晶玻璃>

[0194] 本微晶玻璃可以通过对以下说明的非晶玻璃(本发明的非晶玻璃)进行加热处理而得到。本发明的非晶玻璃的组成与上述的本微晶玻璃的组成相同。

[0195] 以氧化物基准的摩尔%计,本发明的非晶玻璃(以下,也简称为本非晶玻璃)优选含有40%~70%的SiO₂、10%~35%的Li₂O和1%~15%的Al₂O₃。

[0196] 作为本非晶玻璃的优选组成,例如可以列举如下组成:以氧化物基准的摩尔%计,含有40%~70%的SiO₂、10%~35%的Li₂O、1%~15%的Al₂O₃、0.5%~5%的P₂O₅、0.5%~5%的ZrO₂、0~10%的B₂O₃、0~3%的Na₂O、0~1%的K₂O和0~4%的SnO₂。

[0197] 或者,作为本非晶玻璃的优选组成,例如可以列举如下组成:以氧化物基准的摩尔%计,含有50%~70%的SiO₂、15%~30%的Li₂O、1%~10%的Al₂O₃、0.5%~5%的P₂O₅、0.5%~8%的ZrO₂、0.1%~10%的MgO、0~5%的Y₂O₃、0~10%的B₂O₃、0~3%的Na₂O、0~1%的K₂O和0~2%的SnO₂。

[0198] 本非晶玻璃的SiO₂、Al₂O₃、P₂O₅和B₂O₃的总量优选为60%~80%。另外,Li₂O、Na₂O和K₂O的总量相对于SiO₂、Al₂O₃、P₂O₅和B₂O₃的总量之比优选为0.20~0.60。

[0199] 为了在化学强化时不引起结构松弛,本非晶玻璃的玻璃化转变温度T_g优选为400

℃以上,更优选为450℃以上,进一步优选为500℃以上。另外,本非晶玻璃的玻璃化转变温度 T_g 优选为650℃以下,更优选为600℃以下。

[0200] 由将本非晶玻璃粉碎并使用差示扫描量热计得到的DSC曲线求出的玻璃化转变温度(T_g)与在该DSC曲线中在最低温度区域出现的晶化开始温度(T_x)之差(T_x-T_g)优选为50℃以上,更优选为60℃以上,进一步优选为70℃以上,特别优选为80℃以上。当(T_x-T_g)大时,容易对微晶玻璃进行再加热而进行弯曲加工等。

[0201] 本非晶玻璃在50℃~350℃下的平均热膨胀系数优选为 $70 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以上,更优选为 $75 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以上,最优选为 $80 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以上。

[0202] 当热膨胀系数过大时,在化学强化的过程中可能因热膨胀差而产生破裂,因此优选为 $120 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以下,更优选为 $110 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以下,进一步优选为 $100 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以下。

[0203] 另外,当是这样的热膨胀系数时,适合作为树脂成分多的半导体封装的支撑基板。

[0204] <化学强化玻璃的制造方法>

[0205] 本发明的化学强化玻璃通过对微晶玻璃进行化学强化处理而制造。该微晶玻璃通过对前述的非晶玻璃进行加热处理而晶化的方法制造。

[0206] (非晶玻璃的制造)

[0207] 非晶玻璃例如可以通过以下的方法制造。需要说明的是,以下记载的制造方法为制造板状的化学强化玻璃的情况下的例子。

[0208] 调配玻璃原料以得到优选组成的玻璃,在玻璃熔窑中进行加热熔融。然后,通过鼓泡、搅拌、添加澄清剂等使熔融玻璃均质化,通过公知的成型法成型为规定厚度的玻璃板,并进行缓慢冷却。或者,可以通过如下方法成形为板状:将熔融玻璃成形为块状,并进行缓慢冷却,然后进行切割。

[0209] (晶化处理)

[0210] 对通过上述操作步骤得到的非晶玻璃进行加热处理(例如,优选为450℃以上且800℃以下)而得到微晶玻璃。

[0211] 加热处理可以通过如下的两步加热处理进行:从室温升温至第一处理温度并保持一定时间,然后在温度高于第一处理温度的第二处理温度下保持一定时间。或者,加热处理也可以通过如下的一步加热处理进行:保持在特定的处理温度下,然后冷却至室温。

[0212] 在利用两步加热处理的情况下,第一处理温度优选为对于该玻璃组成而言晶体成核速度增大的温度区域,第二处理温度优选为对于该玻璃组成而言晶体生长速度增大的温度区域。另外,对于第一处理温度下的保持时间,优选长时间保持以使得生成足够数量的晶核。通过生成大量晶核,各晶体的尺寸减小,从而得到透明性高的微晶玻璃。

[0213] 在利用两步处理的情况下,可以列举:例如在450℃~700℃的第一处理温度下保持1小时~6小时,然后例如在600℃~800℃的第二处理温度下保持1小时~6小时。在利用一步处理的情况下,例如可以列举在500℃~800℃下保持1小时~6小时。

[0214] 可以将熔融玻璃均质化,成型为规定厚度的玻璃板,或者将熔融玻璃成型为块状,接着连续地进行晶化处理。

[0215] 在对板状的玻璃进行加热处理的情况下,作为支撑板,例如可以列举:碳化硅板、氮化硅板、SiN板、氧化铝板、莫来石堇青石板、莫来石板、微晶玻璃板等。另外,为了减少热处理时的温度不均,优选热导率大的材质。支撑板的热导率优选为 $2\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 以上,更优选

为20W/(m·K)以上,进一步优选为40W/(m·K)以上。

[0216] 为了防止玻璃与支撑板粘着,可以使用脱模剂。作为脱模剂,例如可以列举:氧化铝布、玻璃布。另外,例如可以列举:粉状的氮化硼、氧化铝、矿物等。粉状的脱模剂可以与溶剂混合并通过喷雾等进行涂布。在使用颗粒状的脱模剂的情况下,平均粒径优选为80 μm 以下,更优选为50 μm 以下,进一步优选为30 μm 以下。

[0217] 在对玻璃进行热处理的情况下,为了提高操作效率,可以进行层叠。在进行层叠的情况下,优选在玻璃与玻璃之间使用脱模剂。另外,可以在玻璃与玻璃之间放置支撑板。

[0218] 根据需要对通过上述操作步骤得到的微晶玻璃进行磨削和研磨处理,从而形成微晶玻璃板。在将微晶玻璃板切割为规定的形状和尺寸或者对其进行倒角加工的情况下,如果在实施化学强化处理之前进行切割、倒角加工,则通过之后的化学强化处理在端面也形成压应力层,因此是优选的。

[0219] (化学强化处理)

[0220] 化学强化处理为如下处理:通过浸渍在含有离子半径大的金属离子(典型地为Na离子或K离子)的金属盐(例如,硝酸钾)的熔融液中等方法,使玻璃与金属盐接触,由此使玻璃中的离子半径小的金属离子(典型地为Na离子或Li离子)与离子半径大的金属离子(典型地,对于Li离子而言为Na离子或K离子,对于Na离子而言为K离子)置换。

[0221] 为了加快化学强化处理的速度,优选利用将玻璃中的Li离子与Na离子进行交换的“Li-Na交换”。另外,为了通过离子交换而形成大的压应力,优选利用将玻璃中的Na离子与K离子进行交换的“Na-K交换”。

[0222] 作为用于进行化学强化处理的熔融盐,例如可以列举:硝酸盐、硫酸盐、碳酸盐、氯化物等。其中,作为硝酸盐,例如可以列举:硝酸锂、硝酸钠、硝酸钾、硝酸铯、硝酸银等。作为硫酸盐,例如可以列举:硫酸锂、硫酸钠、硫酸钾、硫酸铯、硫酸银等。作为碳酸盐,例如可以列举:碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾等。作为氯化物,例如可以列举:氯化锂、氯化钠、氯化钾、氯化铯、氯化银等。这些熔融盐可以单独使用,也可以组合使用多种。

[0223] 关于化学强化处理的处理条件,可以考虑玻璃组成、熔融盐的种类等而选择时间和温度等。例如可以列举:优选在450 $^{\circ}\text{C}$ 以下对本微晶玻璃进行优选1小时以下的化学强化处理。具体而言,例如可以列举:优选在450 $^{\circ}\text{C}$ 的含有0.3质量%的Li和99.7质量的%Na的熔融盐(例如,硝酸锂和硝酸钠的混合盐)中优选浸渍约0.5小时的处理。

[0224] 化学强化处理例如可以以如下的方式利用两步离子交换。首先,优选在约350 $^{\circ}\text{C}$ ~约500 $^{\circ}\text{C}$ 的包含Na离子的金属盐(例如,硝酸钠)中将本微晶玻璃优选浸渍约0.1小时~约10小时。由此,产生微晶玻璃中的Li离子与金属盐中的Na离子的离子交换,能够形成比较深的压应力层。

[0225] 接着,优选在约350 $^{\circ}\text{C}$ ~约500 $^{\circ}\text{C}$ 的包含K离子的金属盐(例如,硝酸钾)中优选浸渍约0.1小时~约10小时。由此,在由之前的处理形成的压应力层的例如深度约10 μm 以内的部分产生大的压应力。根据这样的两步处理,容易得到表面压应力值大的应力分布。

[0226] <半导体支撑基板>

[0227] 对本发明的半导体支撑基板(以下,有时也记载为支撑玻璃)进行说明。本发明的半导体支撑基板包含本发明的非晶玻璃、微晶玻璃。为了提高强度,更优选包含本发明的强化玻璃。

[0228] 本非晶玻璃、微晶玻璃或本强化玻璃的热膨胀系数大,因此适合于扇出型封装的支撑基板。在扇出型封装中,根据半导体芯片与树脂成分的比率,形成各种平均热膨胀率的封装体,但是近年来,有时要求提高模制树脂的流动性、减少填充不良,因此大多使用树脂成分多、平均热膨胀率高的封装体。

[0229] 图6(A)和图6(B)为与半导体基板贴合的支撑玻璃的剖视图的一例。图6(A)所示的支撑玻璃G1经由剥离层20(也可以起到接合层的作用)例如在200°C~400°C的温度下半与半导体基板10贴合,从而得到图6(B)所示的层叠基板30。作为半导体基板10,例如可以使用原尺寸的半导体晶片、半导体芯片、将半导体芯片用树脂进行了模制而得到的基板、形成有元件的晶片等。剥离层20例如是能够耐受200°C~400°C的温度的树脂。

[0230] 本支撑基板与半导体基板贴合而使用。例如,可以用于扇出型晶片级封装用支撑玻璃、利用晶片级封装有效地使元件小型化的MEMS、CMOS和CIS等图像传感器用支撑玻璃、具有通孔的支撑玻璃(玻璃中介层;GIP)、以及半导体背面研磨用支撑玻璃等。本支撑玻璃特别适合作为扇出型晶片级和面板级封装用支撑玻璃。

[0231] 图7为将本支撑玻璃用作扇出型晶片级封装用支撑基板的层叠基板的剖视图的一例。

[0232] 在扇出型晶片级封装中,例如在200°C~400°C的温度下,经由树脂等剥离层50(也可以起到接合层的作用)而使支撑玻璃G2和半导体基板40层叠。此外,通过利用树脂60包埋半导体基板40而得到层叠基板70。然后,例如使紫外线通过支撑玻璃G2对剥离层50进行激光照射,从而将支撑玻璃G2与用树脂60包埋的半导体基板40剥离。支撑玻璃G2可以再利用。用树脂60包埋的半导体基板40通过铜线等进行布线。另外,也可以在剥离层上预先进行铜线等的布线。需要说明的是,也可以将用树脂60包埋半导体芯片而得到的基板作为半导体基板。

[0233] 本支撑基板由于光透射率高,因此能够有效地利用能量大的可见光激光、紫外线激光作为在剥离中使用的激光。

[0234] [实施例]

[0235] 以下,通过实施例对本发明进行说明,但本发明不限于此。

[0236] [实验例1]

[0237] <非晶玻璃的制作和评价>

[0238] 调配玻璃原料以得到表1~2中以氧化物基准的摩尔%计的玻璃组成,以得到800g的玻璃的方式进行称量。接着,将混合后的玻璃原料放入铂坩锅中,投入到1600°C的电炉中并熔融约5小时,进行脱泡并进行均质化。

[0239] 将所得到的熔融玻璃倒入模具中,在玻璃化转变温度的温度下保持1小时,然后以0.5°C/分钟的速度冷却至室温,从而得到了玻璃块。使用所得到的块的一部分,对非晶玻璃的玻璃化转变温度、比重、杨氏模量、断裂韧性值、热膨胀系数进行了评价,将所得到的结果示于表1~2中。

[0240] 表中的空白栏表示未评价。表中的R₂O表示Li₂O、Na₂O和K₂O的合计含量,NWF表示SiO₂、Al₂O₃、P₂O₅和B₂O₃的合计含量。

[0241] G3~G8、G11、G13、G14为本发明的非晶玻璃的例子,G1、G2、G9、G10、G12、G15、G16为比较例。

- [0242] (比重 ρ)
- [0243] 利用阿基米德法进行测定。
- [0244] (玻璃化转变温度 T_g)
- [0245] 使用玛瑙研钵将玻璃粉碎,将约80mg的粉末放入铂池中,将升温速度设定为10/分钟,从室温升温至1100℃,同时使用差示扫描量热计(Bruker公司制造;DSC3300SA)测定DSC曲线,求出玻璃化转变温度 T_g 。
- [0246] 或者,基于JIS R1618:2002,使用热膨胀计(Bruker AXS公司制造;TD5000SA),将升温速度设定为10℃/分钟,得到热膨胀曲线,根据所得到的热膨胀曲线求出玻璃化转变温度 T_g [单位:℃]和热膨胀系数[单位:1/K]。
- [0247] (雾度值)
- [0248] 使用雾度计(须贺试验机制造;HZ-V3)测定卤素灯C光源下的雾度值[单位:%]。
- [0249] (杨氏模量 E)
- [0250] 利用超声脉冲法(JIS R1602)进行测定。
- [0251] (断裂韧性值 K_{Ic})
- [0252] 根据JIS R1607:2015,利用IF法进行测定。

[0253]

表 1(摩尔%)

	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8
SiO ₂	50.0	51.2	55.0	59.5	52.5	50.0	57.0	54.5
Al ₂ O ₃	5.0	5.0	5.4	5.8	7.9	10.4	8.3	10.8
P ₂ O ₅	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
B ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Li ₂ O	34.1	34.1	30.0	25.0	30.0	30.0	25.0	25.0
Na ₂ O	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
K ₂ O	1.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ZrO ₂	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
SnO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Y ₂ O ₃	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
R ₂ O	37.1	35.9	31.8	26.8	31.8	31.8	26.8	26.8
NWF	57	59	63	68	63	63	68	68
R ₂ O/(SiO ₂ +Al ₂ O ₃)	0.67	0.64	0.53	0.41	0.53	0.53	0.41	0.41
R ₂ O/NWF	0.65	0.61	0.51	0.40	0.51	0.51	0.40	0.40
(Al ₂ O ₃ /Li ₂ O)/NWF	0.0026	0.0025	0.0029	0.0034	0.0042	0.0055	0.0049	0.0064
ρ(g/cm ³)	2.60		2.60	2.58	2.61	2.60	2.59	2.59
Tg	494	494	504	537	514	535	542	562
雾度(%)	0.02	0.02	0.05	0.03	0.11	0.12	0.12	0.1
E(GPa)	92		95	93	96	95	93	93
Kc(MPa·m ^{1/2})			0.85	1.01	0.87	0.91	1.00	1.00
CTE(10 ⁻⁷ °C ⁻¹)	124	117						

特性

[0254]

表 2(摩尔%)

	G9	G10	G11	G12	G13	G14	G15	G16
SiO ₂	51.4	50.3	58.2	56.9	57.5	56.2	53.6	53.6
Al ₂ O ₃	13.2	12.9	5.7	5.6	5.6	5.5	5.2	5.2
P ₂ O ₅	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
B ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	3.0	5.0	5.0	8.0
Li ₂ O	25.0	24.2	24.4	23.9	24.2	23.6	22.5	22.5
Na ₂ O	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
K ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ZrO ₂	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	1.5
SnO ₂	1.0	3.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Y ₂ O ₃	1.0	1.0	3.0	5.0	1.0	1.0	5.0	5.0
R ₂ O	26.8	26.0	26.2	25.7	26.0	25.4	24.3	24.3
NWF	67	65	66	65	68	69	66	69
R ₂ O/(SiO ₂ +Al ₂ O ₃)	0.42	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41
R ₂ O/NWF	0.40	0.40	0.40	0.40	0.38	0.37	0.37	0.35
(Al ₂ O ₃ /Li ₂ O)/NWF	0.0079	0.0081	0.0035	0.0036	0.0034	0.0034	0.0035	0.0034
p(g/cm ³)	2.63	2.71	2.68	2.80	2.56	2.56	2.77	2.70
Tg	585	608	548	572	516	503	538	516
雾度(%)	0.03	0.10	0.02	0.03	0.12	0.05	0.06	0.05
E(GPa)	95	99	95	99	94	95	97	94
Kc(MPa·m ^{1/2})	1.00	1.00	0.93	0.91	0.90	0.88	0.92	0.88
特性								

[0255] <晶化处理和微晶玻璃的评价>

[0256] 将所得到的玻璃块加工成50mm×50mm×1.5mm,然后在表3~4中记载的条件下进行热处理而得到了微晶玻璃。表中的晶化条件一栏中,上排为成核处理条件,下排为晶体生长处理条件,例如在上排记载为550℃2小时、在下排记载为730℃2小时的情况下,表示在550℃下保持2小时,然后在730℃下保持2小时。

[0257] 在晶化处理中确认了脱模剂的效果。当在氧化铝板的支撑板上不使用脱模剂对G13的玻璃进行热处理时,玻璃粘着在支撑板上。在使用氮化硼作为脱模剂时,玻璃与支撑板没有粘着,得到了微晶玻璃。在使用氧化铝布、氧化铝片、氧化铝粒子、玻璃布、滑石作为脱模剂的情况下,均没有发生玻璃与支撑板的粘着,且得到了微晶玻璃。

[0258] 使用氧化铝片作为脱模剂,并且使用SiC板、氧化铝板、莫来石堇青石板、莫来石板作为支撑板,对G13的玻璃进行热处理,结果均得到了微晶玻璃。

[0259] 例4、5、7、9、12~14为实施例,例1~3、6、8、10、11为比较例。

[0260] 对所得到的微晶玻璃进行加工并进行镜面研磨,从而得到了厚度 t 为0.7mm的微晶玻璃板。另外,制作了用于测定热膨胀系数的棒状试样。将残留的微晶玻璃的一部分粉碎,用于析出晶体的分析。将微晶玻璃的评价结果示于表3~4中。空白栏表示未评价。

[0261] (X射线衍射:析出晶体)

[0262] 在以下的条件下测定粉末X射线衍射,鉴定了析出晶体。

[0263] 测定装置:日本理学公司制造,Smart Lab

[0264] 使用的X射线:CuK α 射线

[0265] 测定范围: $2\theta=10^{\circ}\sim 80^{\circ}$

[0266] 速度: 1° /分钟

[0267] 步距: 0.01°

[0268] 将检测到的主晶体示于表3~4的晶体一栏中。 Li_3PO_4 和 Li_4SiO_4 难以通过粉末X射线衍射进行判别,因此同时记载了两者。在图1中示出通过X射线衍射对例4的微晶玻璃进行测定而得到的结果。

[0269] (雾度值)

[0270] 使用雾度计(须贺试验机制造;HZ-V3)测定卤素灯C光源下的雾度值[单位:%]。

[0271] (CIL)

[0272] 准备对两个面进行了镜面研磨的、厚度为0.7mm的板状的玻璃。利用维氏硬度试验机压入维氏压头(前端部的角度为 136°)15秒,然后取下维氏压头,在15秒后观测压痕附近。在观测中,研究了从压痕的角部产生多少条裂纹。测定按照10gf、25gf、50gf、100gf、200gf、300gf、500gf的维氏压头的压痕载荷,分别对10张玻璃进行。按照各载荷计算出产生的裂纹条数的平均值。使用S型函数对载荷与裂纹条数的关系进行回归计算。根据回归计算结果,将裂纹条数为2条的载荷作为上述压痕载荷值(gf)。需要说明的是,测定的气氛条件为气温 25°C 、露点 -40°C 。

[0273] (ST极限)

[0274] 作为试验用玻璃板,准备了通过在各种条件下对15mm见方、厚度为0.7mm并且对表面进行了镜面精加工的玻璃板进行了化学强化处理、并且ST值不同的多个试验用玻璃板。

[0275] 使用维氏试验机,通过在试验用玻璃板的中央部分打入前端的角度为 90° 的金刚石压头而使玻璃板断裂,将碎片的个数作为破碎数量。金刚石压头的打入载荷从1kgf起开始试验,在玻璃板没有破裂的情况下,每次增加1kgf的打入载荷,重复进行试验直至玻璃板破裂,并计数最初破裂时的破碎数量。

[0276] 将破碎数量相对于试验用玻璃板的ST值进行作图,读取破碎数量为10时的ST值并将其作为ST极限。

[0277]

表 3

	例 1	例 2	例 3	例 4	例 5	例 6	例 7	例 8	例 9	例 10
玻璃	G1	G2	G3	G4	G5	G5	G6	G6	G7	G8
热处理条件	550°C2 小时 730°C2 小时	550°C2 小时 710°C2 小时	620°C2 小时 700°C2 小时	640°C2 小时 740°C2 小时	630°C2 小时 740°C2 小时	630°C2 小时 800°C2 小时	640°C2 小时 720°C2 小时	640°C2 小时 820°C2 小时	640°C2 小时 760°C2 小时	670°C2 小时 700°C2 小时
晶体	Li ₂ SiO ₃	Li ₂ SiO ₃	Li ₂ SiO ₃	Li ₃ PO ₄ Li ₄ SiO ₄	Li ₃ PO ₄ Li ₄ SiO ₄	Li ₅ AlSi ₂ O ₈	Li ₃ PO ₄ Li ₄ SiO ₄	LiAlSiO ₄	Li ₃ PO ₄ Li ₄ SiO ₄	LiAlSiO ₄
ρ(g/cm ³)	2.65		2.62	2.59	2.62	2.63	2.65	2.65	2.60	2.63
雾度(%)	0.08	0.08	0.21	0.02	0.02	0.1	0.05	0.15	0.05	0.12
E(GPa)	104		99	96	99	99	103	102	97	98
Kc(MPa·m ^{1/2})	0.80		0.81	0.92		0.83		0.82	0.93	0.86
CIL(gf)	25		76	264		85			242	209
ST 极限(MPa·μm)	22000		22000	22000	23000	22000	22000	20000		22000

[0278]

表 4

	例 11	例 12	例 13	例 14
玻璃	G9	G11	G13	G14
热处理条件	640°C 2 小时 720°C 2 小时	720°C 2 小时 780°C 0.5 小时	640°C 2 小时 740°C 2 小时	610°C 2 小时 720°C 2 小时
晶体	LAS 体系	Li ₃ PO ₄ Li ₄ SiO ₄	Li ₃ PO ₄ Li ₄ SiO ₄	Li ₃ PO ₄ Li ₄ SiO ₄
[0279] ρ(g/cm ³)	2.68	2.69	2.56	2.57
雾度(%)	0.66	0.03	0.07	0.09
E(GPa)	105	99	95	95
K _c (MPa·m ^{1/2})	0.86	0.84	0.88	0.87
CIL(gf)				
ST 极限(MPa·μm)		22000	24000	27000

[0280] 表3和4中示出的例5和例6的G5的热处理条件不同,例7和例8的G6的热处理条件不同。由例5与例6的比较和例7与例8的比较可知,对于本发明的微晶玻璃,即使是相同的组成,通过改变热处理温度,析出的晶体发生改变而显示出不同的雾度。本发明的微晶玻璃通过析出Li₃PO₄或Li₄SiO₄,雾度减小,显示出具有优异的透明性。

[0281] <化学强化处理和强化玻璃的评价>

[0282] 通过以下的方法对例4和例14的微晶玻璃进行化学强化,分别作为例15和例16。例15和例16为实施例。使用含有0.3质量%的硝酸锂和99.7质量%的硝酸钠的熔融盐作为强化盐,在450°C下保持30分钟而进行离子交换处理,从而得到了化学强化玻璃。使用折原制作所制造的散射光弹性应力计SLP-2000对所得到的化学强化玻璃测定应力分布。将结果示于表5中。在表5中,将玻璃G4的微晶玻璃表示为GC4,将玻璃G14的微晶玻璃表示为GC14。另外,在图2中示出对例4的微晶玻璃进行了化学强化后的化学强化玻璃S1的应力分布。

[0283] 表5

		例 15	例 16
微晶玻璃		GC4	GC14
[0284] 化学强化条件	强化盐	0.3 质量%Li 99.7 质量%Na	0.3 质量%Li 99.7 质量%Na
	温度	450°C	450°C
	保持时间	0.5 小时	0.5 小时
晶体		Li ₃ PO ₄ Li ₄ SiO ₄	Li ₃ PO ₄ Li ₄ SiO ₄
CS ₀ (MPa)		809	488
DOL (μm)		74	144

[0285] 如表5所示,本发明的化学强化玻璃的透明性和强度优异。

[0286] [实验例2]

[0287] <非晶玻璃的制作和评价>

[0288] 与实验例1同样地操作,制作在表6示出的以氧化物基准的摩尔%计的玻璃组成的非晶玻璃,评价其特性。断裂韧性值K_{1c}通过下述方法进行评价。将结果示于表6中。

[0289] (断裂韧性值K_{1c})

[0290] 利用DCDC法测定断裂韧性值K_{1c}(单位:MPa·m^{1/2})。参考在M.Y.He, M.R.Turner and A.G.Evans, Acta Metall. Mater. 43(1995) 3453. 中记载的方法,通过DCDC法并且使用图4所示形状样品以及SHIMADZU Autograph AGS-X5KN,测定如图5所示的、表示应力扩大系数K₁(单位:MPa·m^{1/2})与裂纹扩展速度v(单位:m/s)的关系的K₁-v曲线,对所得到的区域

(Region) III的数据利用一阶方程进行回归、外推,将0.1m/s的应力扩大系数K1作为断裂韧性值K1c。

[0291]

表 6(摩尔%)

	G17	G18	G19	G20	G21	G22	G23	G24	G25	G26	G27	G28
SiO ₂	62	66.75	61	61	61	61	61	57	63	63	64	63
Al ₂ O ₃	3	1.5	3	5	7	5	5	7	5	5	5	5
Li ₂ O	25	25	25	23	21	21	19	21	19	18	17	18
Na ₂ O	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	1
K ₂ O	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
CaO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
P ₂ O ₅	2	1.75	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
B ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MgO	5	0	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ZrO ₂	1	1	1	1	1	3	5	5	3	4	4	4
Y ₂ O ₃	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
总计	100	100	100	100	100	100	100	100	100.000	100.000	100.000	100.000
p(g/cm ³)			2.49	2.49	2.49	2.56	2.63	2.63			2.57	2.57
Tg(°C)	449	468	471	480	525	513	552					
雾度(%)	0.03	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
E(GPa)	88		92	92	92	90	95	95			93	95
Kc(MPa·m ^{1/2})			1	1	1	0.98	0.99	0.91				
K1c(MPa·m ^{1/2})						0.85						
CTE(10 ⁻⁷ /°C ⁻¹)	102		105		92	90	84					

[0292] <晶化处理和微晶玻璃的评价>

[0293] 与实验例1同样地操作而得到微晶玻璃,评价其特性。但是,对于X射线衍射,根据

下述条件进行评价。

[0294] (X射线衍射:析出晶体)

[0295] 在以下的条件下测定粉末X射线衍射,鉴定析出晶体。

[0296] 测定装置:日本理学公司制造,Smart Lab

[0297] 使用的X射线:CuK α 射线

[0298] 测定范围: $2\theta=10^{\circ}\sim 80^{\circ}$

[0299] 速度: $10^{\circ}/分$

[0300] 步距: 0.02°

[0301] 将结果示于表7中。在表7中,例18~27为实施例,例17为比较例。

[0302]

表7

	例17	例18	例19	例20	例21	例22	例23	例24	例25	例26	例27
玻璃	G17	G19	G20	G21	G22	G23	G24	G25	G26	G27	G28
热处理条件	550℃2小时 650℃2小时	500℃2小时 630℃2小时	550℃2小时 630℃2小时	550℃2小时 650℃2小时	550℃2小时 750℃2小时	650℃2小时 780℃2小时	550℃2小时 710℃2小时	550℃2小时 670℃2小时	550℃2小时 760℃2小时	550℃2小时 690℃2小时	550℃2小时 750℃2小时
晶体	Li ₂ SiO ₃	Li ₃ PO ₄	Li ₃ PO ₄	Li ₃ PO ₄	Li ₃ PO ₄	Li ₃ PO ₄	Li ₃ PO ₄				
p(g/cm ³)		2.5	2.49	2.49	2.56	2.62	2.63				
雾度(%)		0.09	0.02	0.03	0.03	0.03	0.02	0.04	0.03	0.09	0.03
E(GPa)		93	94	95	95	98	97				
K _c (MPa·m ^{1/2})		0.81	0.79	0.9	0.95	0.91	0.86				
CIL(gf)											
ST 极限(MPa·um)					23000						
K1c(MPa·m ^{1/2})					0.88						

[0303] 如表7所示,本发明的玻璃的雾度值小,具有优异的透明性。

[0304] 对表3的例2和表7的例21的耐化学品性进行评价。在室温下在pH1的HCl中浸渍1分

钟,然后在65℃的pH12.5的NaOH中浸渍6分钟。然后测定雾度和透射率,结果例2的雾度升高至0.73%,550nm的透射率降低了4.8%。另一方面,在例21中可知,雾度为0.03%,几乎没有变化,550nm的透射率仅降低了0.7%。可知,与析出了Li₂SiO₃晶体的例2相比,析出了Li₃PO₄晶体的例21的耐化学品性优异。

[0305] [实验例3]

[0306] <非晶玻璃的制作和评价>

[0307] 与实施例1同样地操作,制作在表8中以氧化物基准的摩尔%计的玻璃组成的非晶玻璃,评价其特性。但是,作为澄清剂添加的SO₃、Cl、SnO₂以质量%计。将结果示于表8中。

[0308] 表8

摩尔%	G29	G30	G31	G32	G33	G34
SiO ₂	61	61	61	61	61	61
Al ₂ O ₃	5	5	5	5	5	5
Li ₂ O	21	21	21	21	21	21
Na ₂ O	2	2	2	2	2	2
K ₂ O	0	0	0	0	0	0
CaO	0	0	0	0	0	0
P ₂ O ₅	2	2	2	2	2	2
B ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0
MgO	5	5	5	5	5	5
ZrO ₂	3	3	3	3	3	3
Y ₂ O ₃	1	1	1	1	1	1
SO ₃ (重量%)	0.3	0.3	0	0	0	0
Cl(重量%)	0	0	1	1	0.5	1
SnO ₂ (重量%)	0.05	0.1	0.05	0.1	0	0
ρ(g/cm ³)	2.56	2.56	2.56	2.56	2.56	2.56
Tg(°C)	513					
雾度(%)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
E(GPa)	90	90	90	90	90	90
Kc(MPa·m ^{1/2})	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95
K1c(MPa·m ^{1/2})	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85

[0309] <晶化处理和微晶玻璃的评价>

[0310] 与实施例1同样地操作而得到微晶玻璃,评价其特性。将结果示于表9中。在表9中,例28~例33均为实施例。

[0311] 表9

	例 28	例 29	例 30	例 31	例 32	例 33
玻璃	G29	G30	G31	G32	G33	G34
热处理条件	550℃2 小时 750℃2 小时	550℃2 小时 750℃2 小时	550℃2 小时 750℃2 小时	550℃2 小时 750℃2 小时	550℃2 小时 750℃2 小时	550℃2 小时 750℃2 小时
晶体	Li ₃ PO ₄	Li ₃ PO ₄	Li ₃ PO ₄	Li ₃ PO ₄	Li ₃ PO ₄	Li ₃ PO ₄
ρ(g/cm ³)						
雾度(%)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
E(GPa)	95	95	95	95	95	95
Kc(MPa·m ^{1/2})	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95
CIL(gf)						
K1c(MPa·m ^{1/2})	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88

[0312] 如表9所示,可知对于本发明的玻璃,即使单独或组合添加澄清剂SO₃、Cl、SnO₂也会不影响光学特性和机械特性。

[0315] 在表10中示出非晶玻璃和本发明的玻璃的研磨速率。例34为比较例，例4和例21为实施例。

[0316] 表10

[0317]

摩尔%	例 34	例 4	例 21
玻璃	G35	G4	G22
SiO ₂	66.2	59.5	61.0
Al ₂ O ₃	11.2	5.8	5.0
Li ₂ O	10.4	25.0	21.0
Na ₂ O	5.6	1.8	2.0
K ₂ O	1.5	0.0	0.0
CaO	0.2	0.0	0.0
P ₂ O ₅	0	2.3	2.0
B ₂ O ₃	0	0.0	0.0
MgO	3.1	0.0	5.0
ZrO ₂	1.3	4.5	3.0
Y ₂ O ₃	0.5	1.0	1.0
热处理条件	—	640℃2 小时 740℃2 小时	550℃2 小时 750℃2 小时
晶体	—	Li ₃ PO ₄ Li ₄ SiO ₄	Li ₃ PO ₄
ρ(g/cm ³)	2.49	2.59	2.56
雾度(%)	0.02	0.02	0.03
E(GPa)	86	96	95
Kc(MPa·m ^{1/2})		0.92	0.95
研磨速率(μm/分钟)	0.45	0.5	0.71

[0318] 如表10所示,可知本发明的玻璃的晶化后的研磨速率比普通的非晶玻璃大,加工性优异。

[0319] 图3为例21的剖面FE-SEM图像。在图3中,用白色箭头表示析出晶体的例子。可知,在以下的条件下测定析出晶体的尺寸,结果为20nm~50nm。由于晶体尺寸小,因此不易受到散射的影响,光学特性优异。

[0320] 装置:利用JEOL制造的JSM-7800F Prime进行了测定。

[0321] 测定条件:

[0322] Vacc:5kV,Coating:W,UED图像

[0323] 在里德伯尔德分析中,在析出晶体为Li_{6.5}(Si,P)O₈的情况下,结晶度为18.2%,晶体粒径为15nm。

[0324] 虽然参照特定的实施方式详细地对本发明进行了说明,但是可以在不脱离本发明的精神和范围的情况下进行各种变更、修正,这对于本领域技术人员而言是显而易见的。需要说明的是,本申请基于在2020年8月21日申请的日本专利申请(日本特愿2020-140347)和在2021年5月28日申请的日本专利申请(日本特愿2021-090475),这些申请的全文以引用的形式并入本文。另外,在此引用的全部参考整体并入本文。

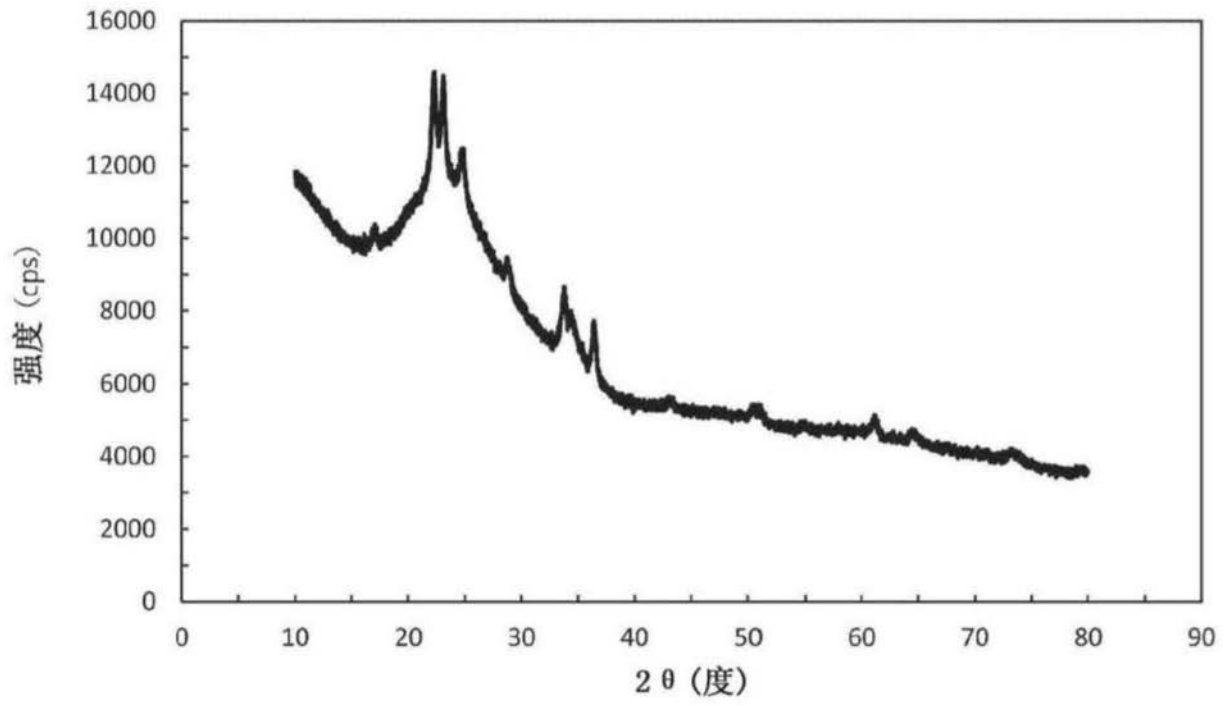


图1

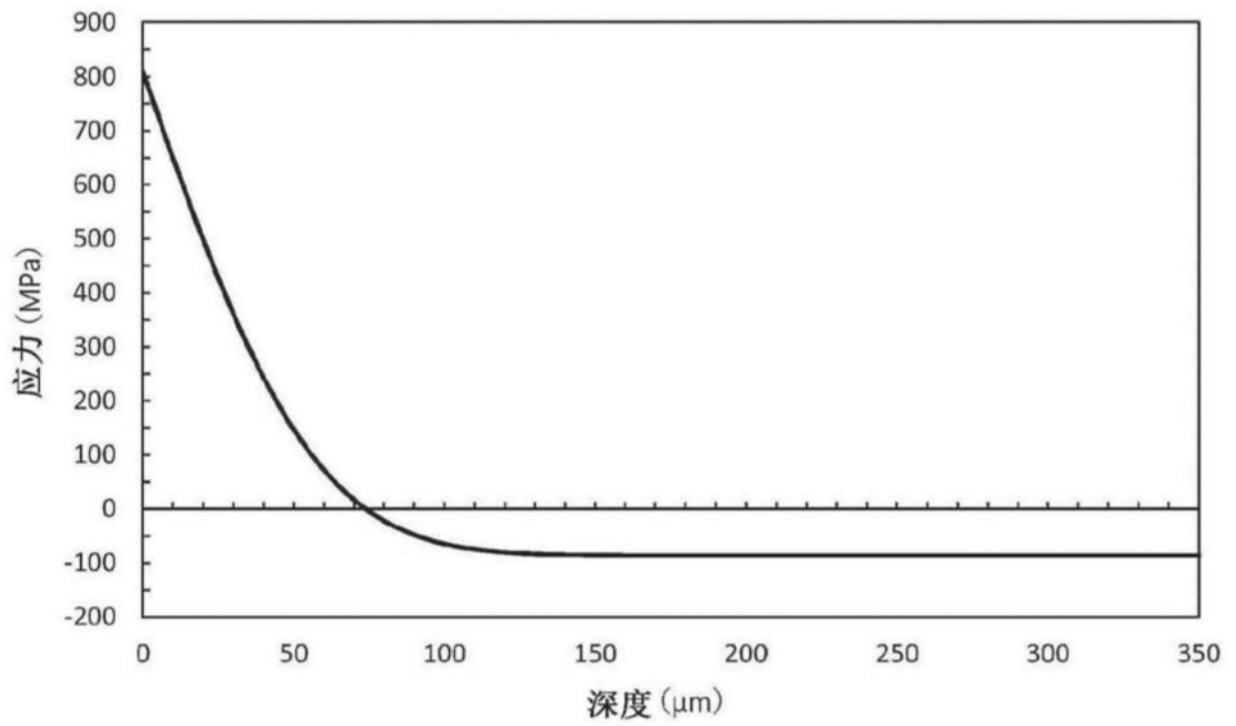


图2

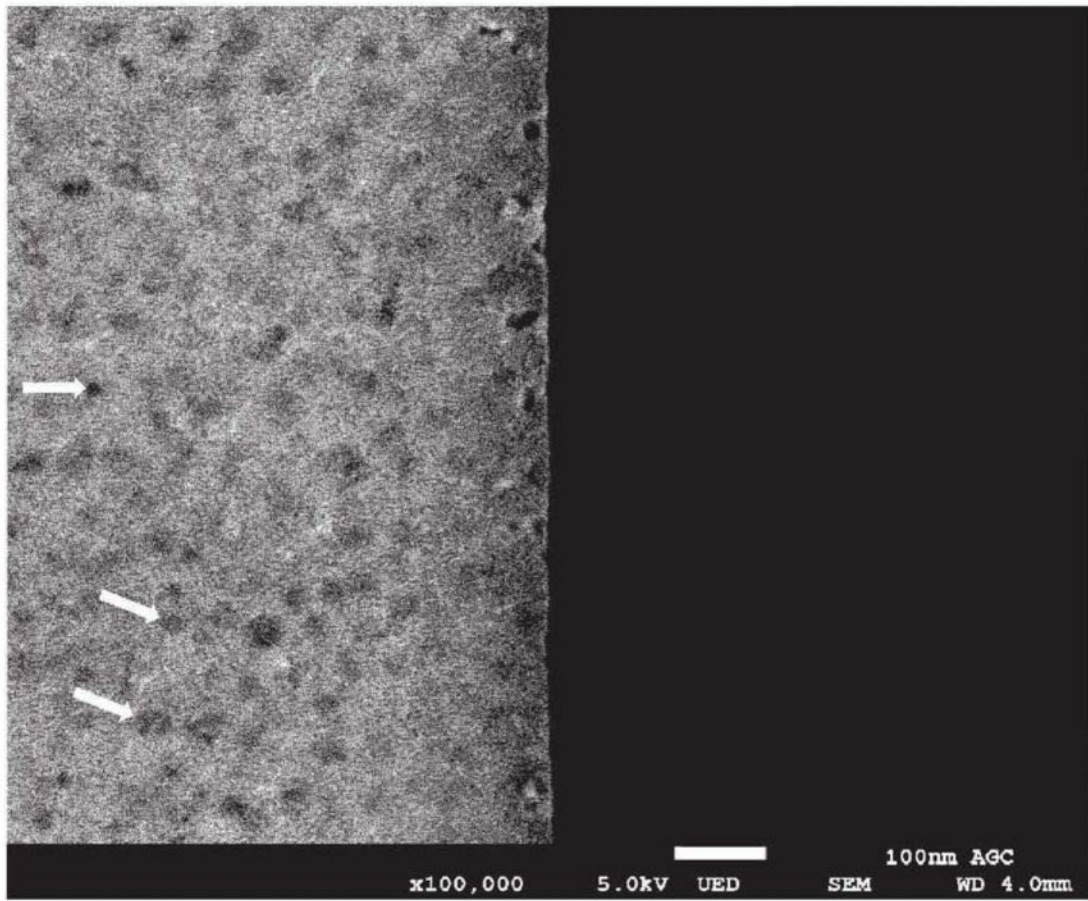


图3

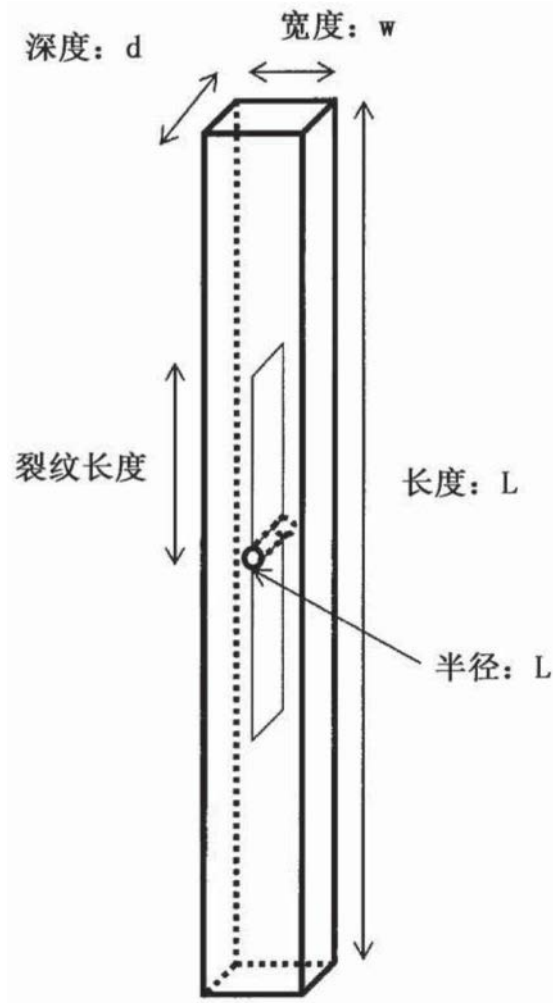


图4

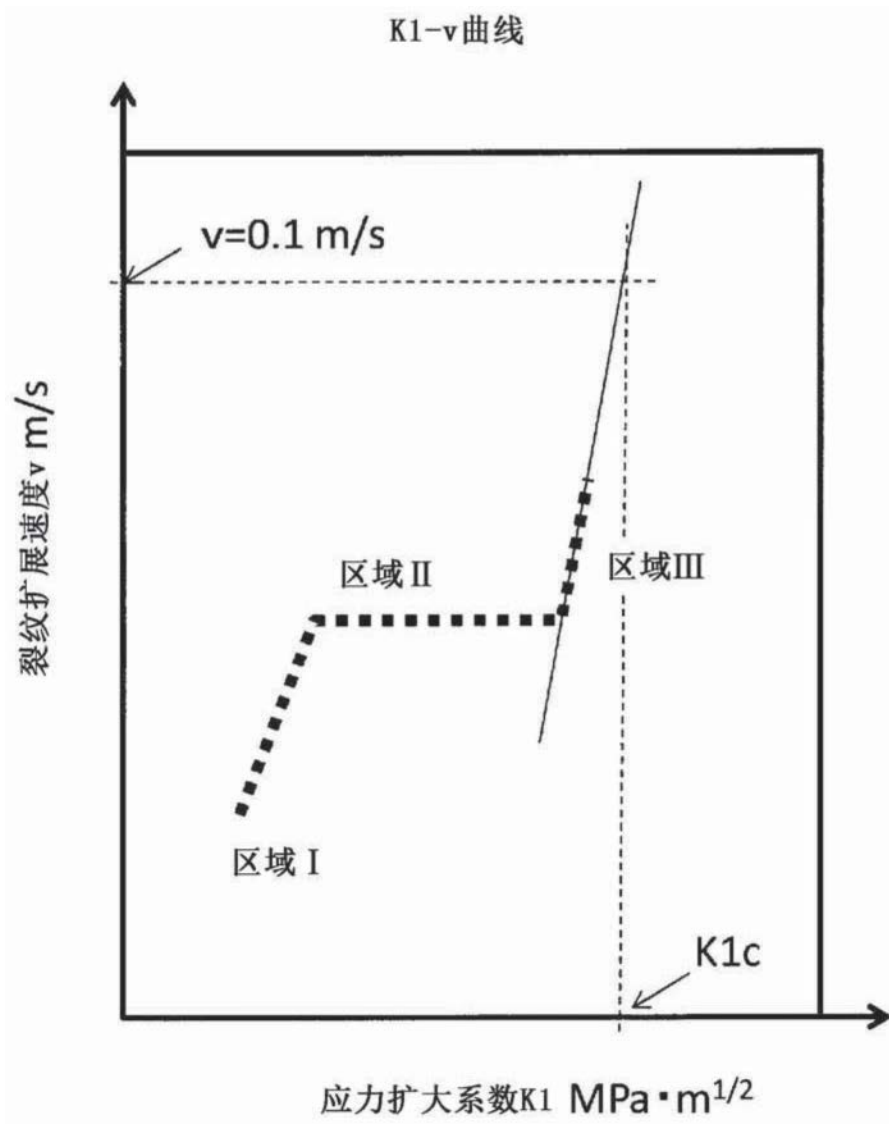


图5

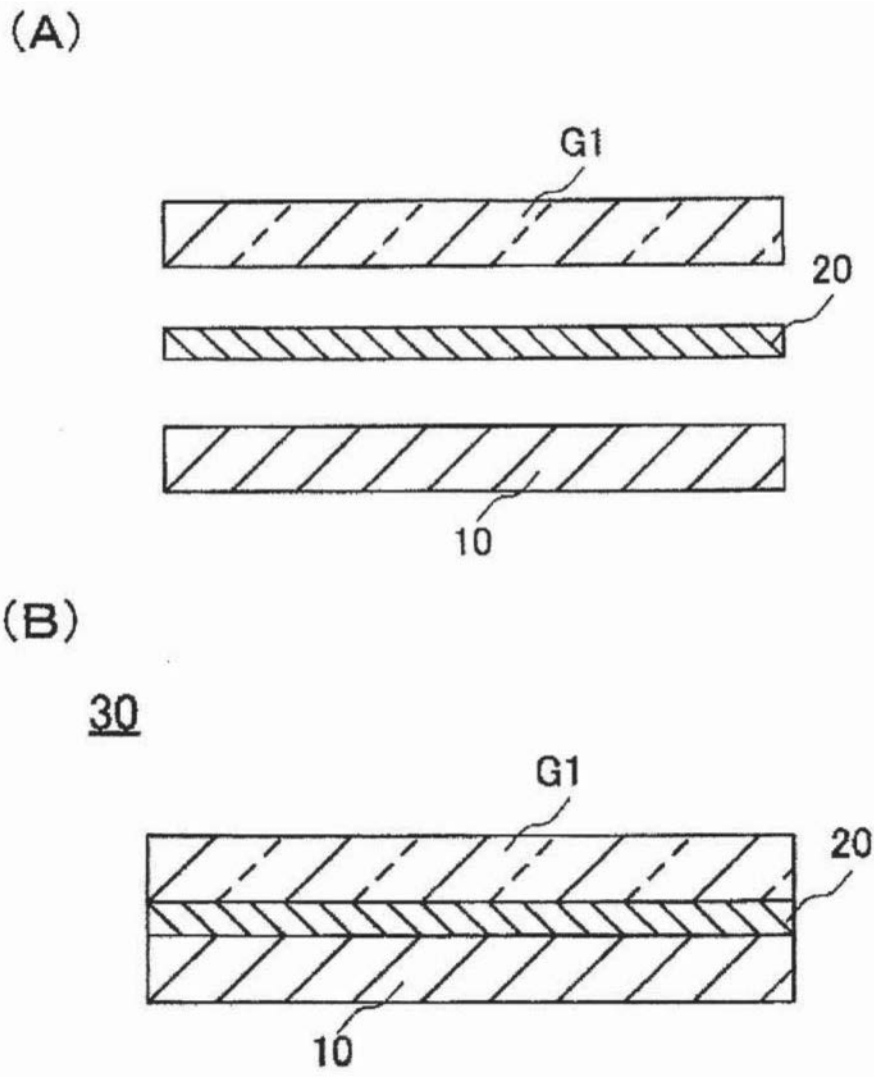


图6

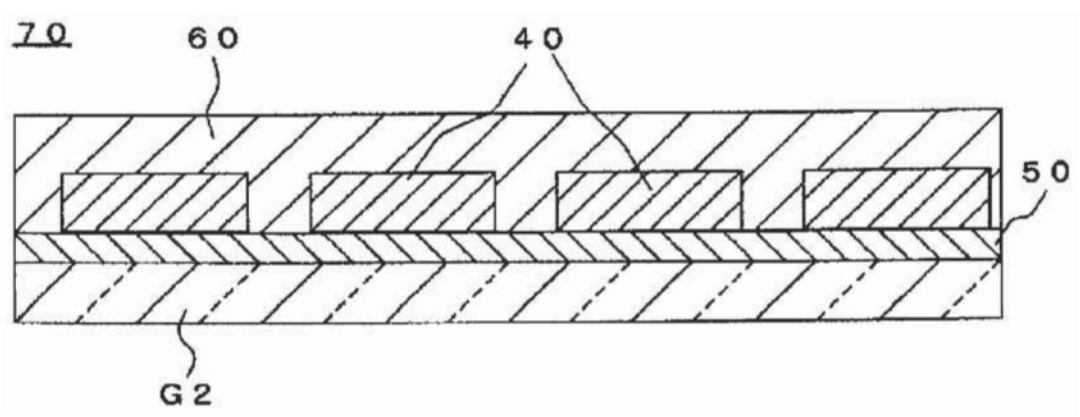


图7