

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6080279号  
(P6080279)

(45) 発行日 平成29年2月15日(2017.2.15)

(24) 登録日 平成29年1月27日(2017.1.27)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>CO3C</b>	<b>27/12</b>	<b>(2006.01)</b>	CO3C 27/12 Z
<b>CO3C</b>	<b>21/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO3C 21/00 I O 1
<b>B32B</b>	<b>17/10</b>	<b>(2006.01)</b>	B32B 17/10
<b>CO3C</b>	<b>15/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO3C 15/00 B

請求項の数 16 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2015-533246 (P2015-533246)	(73) 特許権者	397068274
(86) (22) 出願日	平成25年9月23日(2013.9.23)		コーニング インコーポレイテッド
(65) 公表番号	特表2015-534536 (P2015-534536A)		アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148
(43) 公表日	平成27年12月3日(2015.12.3)		31 コーニング リヴァーフロント プ
(86) 国際出願番号	PCT/US2013/061164		ラザ 1
(87) 国際公開番号	W02014/052229	(74) 代理人	100073184
(87) 国際公開日	平成26年4月3日(2014.4.3)		弁理士 柳田 征史
審査請求日	平成27年6月1日(2015.6.1)	(74) 代理人	100090468
(31) 優先権主張番号	13/626, 958		弁理士 佐久間 剛
(32) 優先日	平成24年9月26日(2012.9.26)	(72) 発明者	サイテス, ジェフリー スコット
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148
(31) 優先権主張番号	13/926, 461		45 ホースヘッズ チェルシー ドライ
(32) 優先日	平成25年6月25日(2013.6.25)		ヴ 22
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イオン交換ガラスを製造する方法および結果として得られた装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

積層構造において、

第1のガラス層、

第2のガラス層、および

前記第1と第2のガラス層の間にある少なくとも1つの高分子中間膜、  
を有し、前記第1のガラス層が、250MPaと350MPaの間の表面圧縮応力および60μm  
超の圧縮応力の層の深さ(DOL)を有する薄い化学強化ガラスから構成され、前記第2のガラス層が、250MPaと350MPaの間の表面圧縮応力および60μm  
超の圧縮応力のDOLを有する薄い化学強化ガラスから構成され、前記第1または第2のガラス層が、48MPa未満の中央張力(CT)を有する積層構  
造。

【請求項2】

前記第1および第2のガラス層の前記表面圧縮応力の各々が300MPaである、請求  
項1記載の積層構造。

【請求項3】

前記第1および第2のガラス層の厚さが、1.5mm以下の厚さ、1.0mm以下の厚  
さ、0.7mm以下の厚さ、0.5mm以下の厚さ、0.5mmから1.0mmの範囲内  
の厚さ、および0.5mmから0.7mmの厚さからなる群より選択される、請求項1記

20

載の積層構造。

【請求項 4】

前記第 1 および第 2 のガラス層の厚さが異なる、請求項 1 記載の積層構造。

【請求項 5】

前記中間膜に隣接した前記第 1 のガラス層の表面が酸エッチングされている、請求項 1 記載の積層構造。

【請求項 6】

前記中間膜の反対の前記第 2 のガラス層の表面が酸エッチングされている、請求項 1 記載の積層構造。

【請求項 7】

前記高分子中間膜が、ポリビニルブチラール (PVB)、ポリカーボネート、遮音 PVB、エチレン酢酸ビニル (EVA)、熱可塑性ポリウレタン (TPU)、イオノマー、熱可塑性材料、およびそれらの組合せからなる群より選択される材料から構成されている、請求項 1 記載の積層構造。

【請求項 8】

前記中間膜の厚さが 0.8 mm である、請求項 1 記載の積層構造。

【請求項 9】

方法において、

ガラス板を溶融塩浴中に、その表面に近接する該ガラス板内のイオンが、前記溶融塩浴からのより大きいイオンと交換されるように、第 1 の期間に 亘り 1 つ の第 1 の温度で浸漬することによって、イオン交換プロセスを行い、それによって、

(i) 前記ガラス板の表面での初期圧縮応力 (iCS)、(ii) 前記ガラス板内への圧縮層の初期深さ (iDOL)、および (iii) 前記ガラス板内の初期中央張力 (iCT) を生じる工程、および

前記イオン交換プロセスが完了した後、前記初期圧縮応力 (iCS)、前記圧縮層の初期深さ (iDOL)、および前記初期中央張力 (iCT) の少なくとも 1 つが、最終圧縮応力 (fCS) が 250 MPa 以上 350 MPa 以下、圧縮層の最終深さ (fDOL) が 80 μm 以上、および最終中央張力 (fCT) が 48 MPa 未満に変更されるように、第 2 の期間に 亘り 1 つ の第 2 の温度に前記ガラス板を昇温させることによって、ガラス板をアニールする工程、

を有してなる方法。

【請求項 10】

前記イオン交換プロセス中に、(i) 前記溶融塩浴が  $\text{KNO}_3$  を含むこと、(ii) 前記 1 つ の第 1 の温度が 370 ~ 500 の範囲内にあること、および (iii) 前記第 1 の期間が 4 ~ 24 時間 の範囲内にあること、の少なくとも 1 つである、請求項 9 記載の方法。

【請求項 11】

前記アニール工程中に、(i) 該アニール工程が空気環境中で行われること、(ii) 前記 1 つ の第 2 の温度が 400 ~ 550 の範囲内にあること、および (iii) 前記第 2 の期間が 0.5 ~ 24 時間 の範囲内にあること、の少なくとも 1 つである、請求項 9 記載の方法。

【請求項 12】

前記イオン交換プロセス後に、前記初期圧縮応力 (iCS) が所定の値を超え、前記アニール工程後に、前記初期圧縮応力 (iCS) が、前記所定の値以下である最終圧縮応力 (fCS) に低下する、請求項 9 記載の方法。

【請求項 13】

前記イオン交換プロセス後に、前記圧縮層の初期深さ (iDOL) が所定の値未満であり、前記アニール工程後に、前記圧縮層の初期深さ (iDOL) が、前記所定の値以上である圧縮層の最終深さ (fDOL) に上昇する、請求項 9 記載の方法。

【請求項 14】

10

20

30

40

50

前記イオン交換プロセス後に、前記初期中央張力 ( i C T ) が所定の値を超え、前記アニール工程後に、前記初期中央張力 ( i C T ) が、前記所定の値以下である最終中央張力 ( f C T ) に低下する、請求項 9 記載の方法。

【請求項 15】

前記初期圧縮応力 ( i C S ) が 5 0 0 M P a 以上であり、前記最終圧縮応力 ( f C S ) が 3 5 0 M P a 以下である、請求項 9 記載の方法。

【請求項 16】

前記圧縮層の初期深さ ( i D O L ) が 7 5 μ m 以下であり、前記圧縮層の最終深さ ( f D O L ) が 8 0 μ m 以上である、請求項 9 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

10

【優先権】

【0001】

本出願は、2013年6月25日に出願された米国特許出願第13/926461号および2012年9月26日に出願された米国特許出願第13/626958号に優先権の恩恵を主張するものであり、各々の内容が、ここに全て引用される。

【技術分野】

【0002】

ここに開示された実施の形態は、イオン交換ガラス、特に、中程度の圧縮応力、圧縮層の深い深さ、および/または望ましい中央張力の特徴を備えたそのようなガラスを製造する方法に関する。

20

【背景技術】

【0003】

ガラス積層板は、建築用途、並びに自動車、鉄道車両、機関車および飛行機を含む、車両または輸送用途における窓および板ガラスとして使用できる。ガラス積層板は、手すりや階段におけるガラスパネルとして、および壁、柱、エレベータのかご、台所用の器具および他の用途のための装飾パネルまたはカバーとしても、使用できる。ここに用いたように、板ガラスまたは合わせガラス(laminated glass)構造は、窓、パネル、壁、筐体、看板または他の構造の透明、半透明(semi-transparent)、半透明(translucent)または不透明の部材である。建築および/または車両の用途に使用されるよくある板ガラスとしては、透き通った薄い色のついた合わせガラス構造が挙げられる。

30

【0004】

従来の自動車用板ガラス構造物は、ポリビニルブチラル(PVB)中間膜と共に、2mm厚のソーダ石灰ガラスの2層からなるであろう。これらの積層構造物には、低コスト、および自動車用途と他の用途のための十分な耐衝撃性を含む、特定の利点がある。しかしながら、耐衝撃性が限られ、質量が重いために、これらの積層体は、通常、道路沿いの石、破壊者および他の衝撃物が衝突したときのより高い破壊確率およびそれぞれの車両のより低い燃料効率を含む、不十分な性能特徴を示す。

【0005】

強度が重要な用途(上述した自動車用途など)において、従来のガラスの強度は、コーティング、熱的焼き戻し、および化学強化(イオン交換)を含むいくつかの方法によって向上することがある。熱的焼き戻しは、通常、厚い一枚ガラス板に使用され、典型的にガラス全厚の20から25%である、ガラス表面までの厚い圧縮層を形成するという利点を有する。しかしながら、不都合なことに、圧縮応力の大きさは、比較的小さく、典型的に100MPa未満である。さらに、熱的焼き戻しは、約2mm未満などの比較的薄いガラスにとって次第に効果がなくなってくる。

40

【0006】

対照的に、イオン交換(IX)技法は、表面で約1000MPaほども高い高レベルの圧縮応力を処理ガラスに生じることができ、極薄ガラスに適している。しかしながら、不都合なことに、イオン交換は、典型的におよそ数十マイクロメートル程度の比較的浅い圧縮層に限られる。高い圧縮応力により、非常に高い鈍的衝撃抵抗が生じることがあり、こ

50

れでは、怪我を防ぐために特定の衝撃荷重でガラスが破損することが要求される、ECE（国際連合欧州経済委員会）R43頭部衝撃試験(Head Form Impact Test)などの自動車用途の特定の安全基準に合格しないであろう。従来の研究開発の労力は、耐衝撃性を犠牲にして、車両の積層板の制御されたまたは優先的な破壊に焦点を当ててきた。

【0007】

従来の単一工程のイオン交換プロセスでは、深い圧縮層の深さ(DOL)を達成するために長いイオン交換工程が使用されるかもしれないが、そのような長い期間では、ガラスの選択された砕けやすさの限界を超えて中央張力(CT)が上昇し、ガラスが望ましくなく砕けてしまう。一例として、実験によって、Corning（登録商標）Gorilla（登録商標）Glassの4インチ×4インチ（約10cm×約10cm）×0.7mmの板は、純粋なKNO<sub>3</sub>中で長い単一工程イオン交換プロセス（475で8時間）が行われた場合、砕ける際に、望ましくない破砕（数多くの小片へのエネルギー破壊）を示すことが新たに発見された。実際に、約101μmのDOLが達成されたが、65MPaの比較的高いCTが生じ、これは、対象のガラス板の所望の砕けやすさの限界（48MPa）より高かった。

10

【0008】

さらに、取り付けられた自動車の板ガラス（イオン交換ガラスを使用した）に、ケイ砂、浮遊破片などの環境研磨材への曝露により約75μmほど深い外部擦り傷が生じることが新たに発見された。この深さは、圧縮層の典型的な深さ（例えば、数十マイクロメートル）を超え、これはガラスの予期せぬ破砕をもたらすことがある。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

上記に鑑みて、中程度の圧縮応力、深い圧縮層の深さ、および/または望ましい中央張力が重要な検討事項である、特定のガラス用途に対処するために、新たな方法および装置が必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0010】

ここに記載された1つ以上の実施の形態によれば、方法および装置は、耐引掻き性および耐衝撃性を可能にする、イオン交換技法からの表面圧縮層を有する薄いガラス物品を提供する。このガラス物品は、比較的深い圧縮層の深さ(DOL)を示し、環境損傷に対して耐性になる。特に、ガラス表面での圧縮応力(CS)は従来のイオン交換ガラスにおけるよりも低く、これにより、ガラスが自動車の衝撃安全基準(ECE R43頭部衝撃試験など)を合格でき、したがって、自動車の板ガラス用途に適している。

30

【0011】

一例として、1つ以上の実施の形態は、中程度のCSおよび大きいDOLを有する薄いガラスを得るためのイオン交換プロセスであって、(i)イオン交換工程、および(ii)アニール工程を含むプロセスを含むことがある。

【0012】

1つ以上の実施の形態によれば、方法および装置は、その表面に近接したガラス板内のイオンが溶融塩浴からのより大きいイオンと交換されるように、ガラス板を溶融塩浴中に第1の期間に亘り1つ以上の第1の温度で浸漬し、それによって、(i)ガラス板の表面での初期圧縮応力(iCS)、(ii)ガラス板内への圧縮層の初期深さ(iDOL)、および(iii)ガラス板内の初期中央張力(iCT)を生じることによって、イオン交換プロセスを実施する工程を含む、1つ以上の処理を行うことによって、製品を提供するおよび/または製品をもたらす。前記処理はさらに、イオン交換プロセスが完了した後、初期圧縮応力(iCS)、圧縮層の初期深さ(iDOL)、および初期中央張力(iCT)の少なくとも1つが変更されるように、第2の期間に亘り1つ以上の第2の温度にガラス板を昇温させることによって、ガラス板をアニールする工程をさらに含むことがある。

40

【0013】

50

前記処理は、イオン交換プロセス中に、(i)前記溶融塩浴が $\text{KON}_3$ を含むこと、(ii)前記1つ以上の第1の温度が約370～500の範囲内にあること、および(ii)第1の期間が、約8時間などの約4～24時間の範囲内にあること、の少なくとも1つをさらに提供することがある。

## 【0014】

前記処理は、アニール工程中に、(i)アニール工程が空気環境中で行われること、(ii)前記1つ以上の第2の温度が約400～550の範囲内にあること、および(ii)第2の期間が、約8時間などの約0.5～24時間の範囲内にあること、の少なくとも1つをさらに提供することがある。

## 【0015】

前記処理は、イオン交換プロセス後に、前記初期圧縮応力(iCS)が所定の値を超え、アニール工程後に、前記初期圧縮応力(iCS)が、前記所定の値以下である最終圧縮応力(fCS)に低下することをさらに提供することがある。

## 【0016】

前記処理は、イオン交換プロセス後に、前記圧縮層の初期深さ(iDOL)が所定の値未満であり、アニール工程後に、前記圧縮層の初期深さ(iDOL)が、前記所定の値以上である圧縮層の最終深さ(fDOL)に上昇することをさらに提供することがある。

## 【0017】

前記処理は、イオン交換プロセス後に、前記初期中央張力(iCT)が所定の値を超え、アニール工程後に、前記初期中央張力(iCT)が、前記所定の値以下である最終中央張力(fCT)に低下することをさらに提供することがある。

## 【0018】

前記処理は、前記初期圧縮応力(iCS)が約500MPa以上であり、前記最終圧縮応力(fCS)が、約350MPa未満、または約300MPa未満などの約400MPa以下であることをさらに提供することがある。

## 【0019】

前記処理は、前記圧縮層の初期深さ(iDOL)が約75 $\mu\text{m}$ 以下であり、約40 $\mu\text{m}$ が典型的であり、前記圧縮層の最終深さ(fDOL)が約90 $\mu\text{m}$ 以上、または約80 $\mu\text{m}$ 以上であることをさらに提供することがある。

## 【0020】

前記処理は、前記初期中央張力(iCT)が前記ガラス板の選択された所望の砕けやすさの限界以上であり、前記最終圧縮応力(fCS)が前記ガラス板の前記選択された砕けやすさの限界未満であることをさらに提供することがある。

## 【0021】

一例として、ここに記載された1つ以上の実施の形態を使用して製造された装置は、(i)約400MPa以下、または約350MPa未満、または約300MPa未満である、イオン交換が施された、前記ガラス板の表面での圧縮応力(CS)、(ii)約80 $\mu\text{m}$ 以上、または約90 $\mu\text{m}$ 以上である、前記ガラス板中の圧縮層の深さ(DOL)、および(iii)前記ガラス板の選択された砕けやすさの限界未満である、該ガラス板内の中央張力(CT)を有するガラス板を含むことがある。

## 【0022】

例示の実施の形態は、ECE R43頭部形態試験で評価した場合、確実に破砕するように、2つの層の表面圧縮応力レベルが適切となるように設計でき、製造できる、「Gorilla」ガラスなどの、化学強化ガラスの少なくとも1つの層を有する軽量ガラス積層板を提供する。追加の実施の形態は、約250MPaから約350MPa、好ましくは約300MPaの表面残留CSを有し、少なくとも60マイクロメートルのDOLを有する、0.7mm厚の化学強化ガラスの2つの層を含み得る。次いで、これらの2つのガラス層は、以下に限られないが、0.8mm厚のポリビニルブチラールまたは他の高分子中間膜材料などの中間膜材料によって接合できる。

## 【0023】

10

20

30

40

50

別の実施の形態は、第1のガラス層、第2のガラス層、および第1と第2のガラス層の中間にある少なくとも1つの高分子中間膜を有する積層構造を提供する。第1のガラス層は、約250MPaと約350MPaの間の表面圧縮応力および約60μm超の圧縮応力の層の深さ(DOL)を有する薄い化学強化ガラスから構成することができる。

【0024】

さらに別の実施の形態は、第1のガラス層、第2のガラス層、および第1と第2のガラス層の中間にある少なくとも1つの高分子中間膜を有する積層構造を提供する。第1のガラス層は、約250MPaと約350MPaの間の表面圧縮応力および約60μm超の圧縮応力の層の深さ(DOL)を有する薄い化学強化ガラスから構成することができ、第2のガラス層は、約250MPaと約350MPaの間の表面圧縮応力および約60μm超の圧縮応力のDOLを有する薄い化学強化ガラスから構成することができる。

10

【0025】

ここに開示され、論じられた実施の形態の他の態様、特徴、および利点は、添付図面と共に解釈されるここでの記載から、当業者に明白となるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0026】

説明目的のために、現在好ましい形態が図面に示されているが、ここに開示され、論じられた実施の形態は、図示された正確な配置および手段に制限されないことが理解されよう。

【図1】ここに開示された1つ以上の実施の形態にしたがって実施されることがある1つ以上の工程段階を示す流れ図

20

【図2】図1の工程段階の1つ以上が施されたガラス板の1つ以上の特徴における変化を示すグラフ

【図3】図1の工程段階の1つ以上が施されたガラス板の表面の圧縮応力における変化を示すグラフ

【図4】処理されていないガラス板と比べた、図1の工程段階の1つ以上が施されたいくつかのガラス板に関する破碎荷重における変化を示すグラフ

【図5】本開示のいくつかの実施の形態の断面図

【図6】本開示の追加の実施の形態の斜視図

【図7】本開示のいくつかの実施の形態の残留強度データを示すグラフ

30

【発明を実施するための形態】

【0027】

以下の説明において、図面に示されたいくつかの図に亘り、同様の参照文字が同様のまたは対応する部品を指す。また、別記しない限り、「頂部」、「底部」、「外方」、「内方」などの用語は、便宜上の単語であり、制限用語と解釈すべきではないことも理解されよう。その上、群が、複数の要素およびその組合せの群の内の少なくとも1つを含むと記載されているときはいつでも、その群が、個別または互いの組合せのいずれかで、列挙されたそれらの要素のいくつを含んでもよい、から実質的になってもよい、またはからなってもよいことも理解されよう。

【0028】

40

同様に、群が、複数の要素およびその組合せの群の内の少なくとも1つからなると記載されているときはいつでも、その群が、個別または互いの組合せのいずれかで、列挙されたそれらの要素のいくつからなってもよいことも理解されよう。別記しない限り、値の範囲は、列挙された場合、その範囲の上限と下限の両方を含む。ここに用いたように、単数の名詞は、別記しない限り、「少なくとも1つ」すなわち「1つ以上」を意味する。

【0029】

本開示の以下の説明は、その実現のための教示およびその最良の現在公知の実施の形態として提供される。当業者には、本開示の有益な結果をまだ得ながら、ここに記載の実施の形態に多くの変更を行えることが認識されよう。本開示の所望の利益のいくつかは、本発明の開示の特徴のいくつかを選択することによって、他の特徴を使用せずに、得られる

50

ことも明白であろう。したがって、当業者には、本開示の多くの改変および適用が、可能であり、特定の環境において望ましいことさえあり、本開示の一部であることが認識されよう。よって、以下の説明は、本開示の原理の説明として提供され、その制限ではない。

【0030】

当業者には、ここに記載された例示の実施の形態への多くの変更が、本開示の精神および範囲から逸脱せずに可能であることが理解されるであろう。よって、その説明は、与えられた実施例に制限されることが意図されておらず、そのように解釈されるべきではなく、付随の特許請求の範囲およびその同等物により付与される保護の全範囲が許諾されるべきである。その上、本開示の特徴のいくつかを、他の特徴を対応して使用せずに、使用することも可能である。したがって、例示のまたは説明の実施の形態の先の記載は、その制限ではなく、本開示の原理を説明する目的のために提供され、その改変およびその置換を含んでもよい。

10

【0031】

同様の番号が同様の要素を示している図面を参照して、ここに開示された1つ以上の実施の形態にしたがって実施できる1つ以上の工程段階を示す流れ図が、図1に示されている。

【0032】

ここでの実施の形態は、比較的中程度の圧縮応力(CS)、比較の深い圧縮層の深さ(DOL)、および/または中程度の中央張力(CT)などの特定の特徴を有する比較的薄いガラス板(約2mm以下程度)を製造するための1つ以上の新規のプロセスの応用を含む。このプロセスは、イオン交換できるガラス板の調製から始まる(工程100)。イオン交換に関するガラス板の性質についての詳細が、後にここに論じられる。次に、ガラス板にイオン交換プロセスが施され(工程102)、その後、ガラス板にアニールプロセスが施される(工程104)。

20

【0033】

イオン交換プロセス102は、以下の少なくとも1つを含んでよい:(i)  $\text{KNO}_3$ 、好ましくは比較的純粋な  $\text{KNO}_3$  を含む熔融塩浴にガラス板を曝すこと、(ii) 約400~500の範囲内の1つ以上の第1の温度、および(iii) 約8時間などの約4~24時間の範囲内の第1の期間。他の塩浴組成物が可能であり、そのような代替例を検討することは、当業者の技術レベルに含まれるであろうことに留意のこと。このイオン交換プロセスは、(i) ガラス板の表面の初期圧縮応力(iCS)、(ii) ガラス板中の圧縮層の初期深さ(iDOL)、および(iii) ガラス板内の初期中央張力(iCT)を生じる。

30

【0034】

一般に、イオン交換プロセス後、初期圧縮応力(iCS)は、約500MPa以上などの、所定の(または所望の)値を超えそうであり、典型的に、600MPa以上に達し、あるガラスにおいて、ある処理プロファイル下で、1000MPa以上に達することさえある。あるいは、および/または加えて、イオン交換プロセス後、圧縮層の初期深さ(iDOL)は、約75 $\mu\text{m}$ 以下、またはあるガラスにおいて、ある処理プロファイル下で、さらに低い値などの、所定の(または所望の)値より小さくなりそうである。あるいは、および/または加えて、イオン交換プロセス後、初期中央張力(iCT)は、約40MPa以上、またはあるガラスにおいて、特に約48MPa以上であることがある、ガラス板の選択された碎けやすさの限界を超えるなどの、所定の(または所望の)値を超えそうである。

40

【0035】

初期圧縮応力(iCS)が所望の値を超えることがある、圧縮層の初期深さ(iDOL)が所望の値より低いことがある、および/または初期中央張力(iCT)が所望の値を超えることがあるという事実のために、このガラス板を使用して製造された最終製品においてある望ましくない特徴がもたらされることがある。例えば、初期圧縮応力(iCS)が所望の値を超える(例えば、1000MPaに到達する)と、特定の状況下でのガラス

50

の破砕が生じないかもしれない。そのようなことは直感に反しているかもしれないが、怪我を防ぐために特定の衝撃荷重でガラスが破損しなければならない自動車用ガラスの用途などの、ある状況では、ガラス板が壊れることが望まれることがある。

#### 【0036】

さらに、圧縮層の初期深さ ( $iDOL$ ) が所望の値より小さい場合、ある状況下では、ガラス板は、望ましくない状況下で、予期せずに壊れることがある。実際に、典型的なイオン交換プロセスにより、圧縮層の初期深さ ( $iDOL$ ) が約  $70 \sim 75 \mu m$  以下となり、これは、使用中にガラス板に発生することがあるかき傷、小さな窪み、へこみなどの深さよりも小さいであろう。例えば、我々の実験により、取り付けられた自動車用板ガラス (イオン交換ガラスを使用) は、ガラス板が使用されることのある環境内で、ケイ砂、浮遊破片などの研磨材への曝露のために、約  $75 \mu m$  以上ほどの深さに到達する外部かき傷を生じることがあることが発見された。この深さは、圧縮層の典型的な深さをかなり超えるであろうし、このため、使用中にガラスが予期せず多数片に砕かれることがある。

10

#### 【0037】

最後に、初期中央張力 ( $iCT$ ) が、ガラスの選択された砕けやすさの限界に達するかを超えるなどの、所望の値を超えた場合、ガラス板は、望ましくない状況下で、予期せずに壊れることがある。例えば、我々は実験により、「Corning」「Gorilla」Glassの4インチ×4インチ (約  $10 cm \times 10 cm$ ) ×  $0.7 mm$  の板が、純粋な  $KNO_3$  中で長い単一工程イオン交換プロセス (475 で8時間) が行われた場合、望ましくない破砕 (破砕の際に、数多くの小片へのエネルギー破壊) が生じる性能特徴を示すことを発見した。約  $101 \mu m$  の  $DOL$  が達成されたけれども、 $65 MPa$  の比較的高い  $CT$  が生じ、これは、主題のガラス板の選択された砕けやすさの限界 ( $48 MPa$ ) よりも高かった。

20

#### 【0038】

しかしながら、1つ以上の実施の形態によれば、ガラス板にイオン交換を施した後、そのガラス板には、ガラス板を第2の期間に亘り1つ以上の第2の温度まで昇温させることによって、アニールプロセス104が施される。例えば、そのアニールプロセス104は、以下の少なくとも1つを含んでよい: (i) そのプロセスが空気環境中で行われること; (ii) 前記1つ以上の第2の温度が約  $400 \sim 500$  の範囲内にあること; および (iii) 前記第2の期間が、約8時間などの約  $4 \sim 24$  時間の範囲内にあること。このアニールプロセス104により、初期圧縮応力 ( $iCS$ )、圧縮層の初期深さ ( $iDOL$ )、および初期中央張力 ( $iCT$ ) の少なくとも1つが変わる。

30

#### 【0039】

例えば、アニールプロセス104後、初期圧縮応力 ( $iCS$ ) は、前記所定の値以下である最終圧縮応力 ( $fCS$ ) まで低下している。一例として、初期圧縮応力 ( $iCS$ ) は、約  $500 MPa$  以上であることがあるが、最終圧縮応力 ( $fCS$ ) は、約  $400 MPa$  以下、約  $350 MPa$  以下、または約  $300 MPa$  以下であることがある。最終圧縮応力 ( $fCS$ ) の目標は、より厚いガラスにおいては、より小さい  $fCS$  が望ましく、より薄いガラスにおいては、より大きい  $fCS$  が許容されることがあるので、ガラスの厚さの関数となることを留意すべきである。

40

#### 【0040】

その上、および/または代わりに、アニールプロセス104後、圧縮層の初期深さ ( $iDOL$ ) は、前記所定の値以上の圧縮層の最終深さ ( $fDOL$ ) に増加している。一例として、圧縮層の初期深さ ( $iDOL$ ) は約  $75 \mu m$  以下であることがあり、圧縮層の最終深さ ( $fDOL$ ) は、 $100 \mu m$  以上などの約  $80 \mu m$  または  $90 \mu m$  以上であることがある。

#### 【0041】

その上、および/または代わりに、アニールプロセス104後、初期中央張力 ( $iCT$ ) は、前記所定の値以下である最終中央張力 ( $fCT$ ) に減少していることがある。一例として、初期中央張力 ( $iCT$ ) は、ガラス板の選択された砕けやすさの限界 (約  $40 \sim$

50



48 MPaの間などの)以上であることがあり、最終中央張力( $f_{CT}$ )は、ガラス板のその選択された砕けやすさの限界未満である。

#### 【0042】

アニール前の条件とアニール後の条件との間としてガラス板の上述した特徴を説明するために、図2を参照する。この図は、ガラス板におけるカリウムプロファイルの変化を示すグラフである。ガラス板は、「Corning」「Gorilla」Glassの4インチ×4インチ(約10cm×約10cm)×0.7mmの板であり、これに、6時間に亘り460で $KNO_3$ の溶融塩浴におけるイオン交換を施し、その後、6時間に亘り455で空気中のアニールを行った。Aが付されたプロットは、イオン交換後であるが、アニールプロセス前のガラス板におけるカリウムプロファイルのシミュレーションを示している。Bが付されたプロットは、アニールプロセス後のガラス板におけるカリウムプロファイルのシミュレーションを示している。これらのカリウムプロファイルは、濃度(正規化単位)対 $\mu m$ で表された拡散深さとして示されている。特に、アニールプロセス後に、表面濃度が著しく減少しており(圧縮応力における対応する減少)、拡散深さが増加している。

10

#### 【0043】

アニール前の条件とアニール後の条件との間としてガラス板の前記特徴の変化をさらに説明するために、図3を参照する。この図は、異なるアニール条件に施されたいくつかのガラス板の表面の圧縮応力( $CS$ )の変化を示すグラフである。ガラス板は各々、「Corning」「Gorilla」Glassから4インチ×4インチ(約10cm×約10cm)×0.7mmの寸法に形成された。各板に、6時間に亘り460で $KNO_3$ の溶融塩浴におけるイオン交換を施し、その後、6時間に亘り様々な温度で空気中のアニールを行った。様々なアニール温度は、350、375、400、および420であった。各ガラス板は、イオン交換プロセス直後の約760 MPaの初期圧縮応力( $iCS$ )で始まった。しかしながら、アニールプロセス中、各ガラス板は、時間と温度の関数として、圧縮応力の低下を示し、 $iCS$ より著しく低い最終圧縮応力( $fCS$ )を生じた。

20

#### 【0044】

アニール前の条件とアニール後の条件との間としてガラス板の前記特徴の変化をさらにまた説明するために、図4を参照する。この図は、イオン交換を施し、その後、アニールを行なったいくつかのガラス板に関する破壊荷重の変化を示すグラフである。ガラス板は各々、「Corning」「Gorilla」Glassから4インチ×4インチ(約10cm×約10cm)×0.7mmの寸法に形成された。各板に、8時間に亘り465で $KNO_3$ の溶融塩浴におけるイオン交換を施し、その後、5.5時間に亘り460で空気中のアニールを行った。ガラスに、研磨済みのリング・オン・リング破壊荷重の試験を行った。ベースラインが、10枚の板引きされたままのガラス板の破壊特徴を示す、Aと付されたプロットにより示されている。プロットAは、7.144 kgの平均破壊荷重、0.4355の標準偏差、0.335のAD値、および0.430のP値を示している。イオン交換後であるが、アニールを行っていない、12枚のガラスを試験し、Cと付されたプロットに示されるように、111.3 kgの平均破壊荷重、8.713の標準偏差、0.321のAD値、および0.482のP値を示すことが分かった。イオン交換とアニール後、12枚のガラス板を試験し、Bと付されたプロットに示されるように、48.72 kgの平均破壊荷重、2.681の標準偏差、1.085のAD値、および0.005のP値を示すことが分かった。

30

40

#### 【0045】

イオン交換プロセスおよびアニールプロセスのパラメータの確立に対する一般手法によれば、各工程段階の条件は、ガラス表面での所望の圧縮応力( $CS$ )、圧縮層の所望の深さ( $DOL$ )、および所望の中央張力( $CT$ )に基づいて調節される。イオン交換工程において、時間と温度は、特定の $DOL$ に到達するための公知の実験応答モデルに基づいて選択される。その後、アニール工程の時間と温度が、圧縮応力( $CS$ )、圧縮層の深さ(

50

D O L )、および中央張力 ( C T ) の所望の最終値を達成するために選択される。空気アニールプロセスは、一般に、より単純な資本設備および減少した消耗品費のために、イオン交換プロセスよりも費用がかからないので、イオン交換対アニールのそれぞれの時間パラメータと温度パラメータは、スループットおよび費用を最適化するために釣り合わせる事ができる。

【実施例】

【 0 0 4 6 】

実施例 1

第 1 の実施例において、「Corning」「Gorilla」Glass (コード 2318) の 4 インチ × 4 インチ (約 10 cm × 約 10 cm) × 0.7 mm のガラス板に、6 時間に亘り 460 で 100% の KNO<sub>3</sub> の熔融塩浴におけるイオン交換を施し、その後、6 時間に亘り 455 で空気中のアニールを行った。

10

【 0 0 4 7 】

イオン交換後であるがアニール前に、ガラス板は、約 620 MPa の初期圧縮応力 ( i C S ) および約 71.5 μm の圧縮層の初期深さ ( i D O L ) を示した。この i D O L は最終物品において望ましいであろうよりも低かったが、ここに論じた実施の形態によれば、D O L は、アニールプロセス中に増加するであろうことが知られていた。イオン交換プロセスの温度は、製造スループットに関して妥当な時間で i D O L の目標に到達するように選択したが、その薬浴の分解を制限するために 480 未満にした。圧縮層の深さ ( D O L ) は、FSM-6000 または同等物などを使用して、ガラスの屈折率から測定してもよいことに留意すべきである。内部応力が圧縮から張力に変化する深さとして定義される、物理的性能に関するいわゆる「真の D O L 」は、全てではなくともほとんどのガラスについては、それより浅いようである。

20

【 0 0 4 8 】

イオン交換後であるがアニール前に、ガラス板は、最終製品において望ましいよりも低く、より浅い i D O L までイオン交換されたガラス板において達成されるであろうよりも低い初期圧縮応力 ( i C S ) を示した。しかしながら、この i C S は、まだかなりの値、すなわち、この実施例において約 620 MPa であった。上述したように、イオン交換プロセスの温度は、i D O L の目標に到達するように選択したが、そのような選択は i C S にも影響を与え、したがって、そのような選択は、プロセスパラメータを設定する上での検討事項となることがあることに留意すべきである。

30

【 0 0 4 9 】

イオン交換後であるがアニール前に、ガラス板は、比較的高い中央張力 ( i C T ) を示し、これは、最終物品において望ましいよりも高かった。しかしながら、C T は、アニールプロセス中に減少するであろうことが分かっていた。i C T はこの実施例において約 56 MPa であった。そのような高い C T (ガラスの選択された砕けやすさの限界を超える) では、傷が D O L を貫通した場合、C T からの蓄積エネルギーのために、ガラスが砕けるであろう。特定の最小 C T より高いと、破損したガラスの小片数は C T<sup>4</sup> に比例し、よって、高い C T は望ましくないであろうことが示された。多数片への破砕に関する臨界 C T は、ガラスの厚さにより変動する。コード 2318 ガラスの 0.7 mm 厚のガラス板において、48 MPa 未満の C T では、1 つの鋭い傷からは多数の小片には破砕しないことが実験により分かった。上述したように、イオン交換プロセスの温度は、i D O L の目標に到達するように選択したが、そのような選択は i C T にも影響を与え、したがって、そのような選択は、プロセスパラメータを設定する上での検討事項となることに留意すべきである。

40

【 0 0 5 0 】

特に、中央張力 ( C T ) は、破損挙動を決定する上での支配的な要因である。C T は、しばしば、 $C T = ( C S * D O L ) / ( L - 2 * D O L )$  と近似され、式中、L はガラスの厚さである。この近似は、アニールプロセス中に、D O L が増加し、濃度プロファイルが漸進的に変化するにつれて、次第に不正確になる。中央張力 ( C T ) のより正確な測定

50

は、その部品内の全応力がゼロになるのに必要な内部応力である。

【0051】

上述したように、ポストイオン交換アニールプロセスは、 $iCS$ および $iCT$ を低下させつつ、 $iDOL$ を増加させる働きをする。455 での6時間のアニール後、最終圧縮応力( $fCS$ )は約227MPaであり、圧縮層の最終深さ( $fDOL$ )は約100 $\mu m$ であり、最終中央張力( $fCT$ )は42MPaであった。アニールプロセスの時間は、製造スループット条件を釣り合わせるために、イオン交換期間と等しくした。温度は、約100 $\mu m$ の圧縮層の最終深さ( $fDOL$ )、および約48MPa未満の最終中央張力( $fCT$ )を達成するように選択した。特定の温度は、シミュレーションまたは試行錯誤により推測してもよい。最終圧縮応力( $fCS$ )は、未処理のまたは熱的に焼き戻されたガラスのものより高いままであり、結果として生じた $fDOL$ は、自動車用板ガラスなどのある用途に典型的に見られる傷の深さよりも大きかった。それゆえ、数が $fDOL$ を貫通した場合、低い $fCT$ は、ガラスの望ましくない破砕(これは、視覚を遮るか、またはガラス片を飛散させることがある)を防ぐはずである。 $fCS$ の低下により、ガラスが所望のレベルまで破損する荷重が低下する。

10

【0052】

実施例2

第2の実施例において、「Corning」「Gorilla」Glass(コード2318)の1100 $\times$ 500mm $\times$ 0.7mmのいくつかのガラス板に、9.5時間に亘り420 で100%の $KNO_3$ の熔融塩浴におけるイオン交換を施した。これにより、各ガラス板に、約630MPaの初期圧縮応力( $iCS$ )および約57 $\mu m$ の圧縮層の初期深さ( $iDOL$ )が生じた。ガラス板の内の2枚はアニールせず、PVBを使用して互いに貼り合わせた。ガラス板の内の10枚を、10時間に亘り420 で空気中においてアニールし、この10枚の板の対を、PVBを使用して互いに貼り合わせた。このアニールにより、各ガラス板において、約290MPaの最終圧縮応力( $fCS$ )および約92 $\mu m$ の圧縮層の最終深さ( $fDOL$ )が生じた。

20

【0053】

それぞれの積層構造に、自動車の衝撃安全基準試験、すなわち、ECE(国際連合欧州経済委員会)R43頭部衝撃試験を行った。この試験は、10Kgの木製頭部を1.5メートルの高さから各種層構造に落下させる工程を含む。この試験に合格するには、積層構造は撓んで砕け、ほぼ衝撃地点を中心とする多数の円形クラックを示さなければならない。アニールプロセスが行われなかった積層構造は高強度(高い $iCS$ )であるために、この構造は、試験中に限度内で壊れ損なった。しかしながら、アニールプロセスを行った5つの積層構造の各々は、指定限界内で破砕し、規制試験に合格した。

30

【0054】

ここに記載されたプロセスにより、表面圧縮層を備えた薄いガラス物品を形成することができ、非強化ガラスを上回る高い残留強度と耐衝撃性が可能になる。ガラス表面での最終圧縮応力( $fCS$ )は、従来のイオン交換におけるよりも低く、そのため、このガラスは、このことが望ましい用途において、最大強度および砕けやすさの限界に合格することができる。しかしながら、このガラスは、圧縮層の深い最終深さ( $fDOL$ )も維持し、そのガラスは、環境損傷に耐性となる。

40

【0055】

ここに記載されたプロセスは、幅広い用途に適しているであろう。特に興味深い用途の1つは、自動車用板ガラス用途であり、このプロセスにより、自動車の衝撃安全基準に合格できるガラスを製造することができる。他の用途は、当業者により特定されるであろう。

【0056】

図5は、本開示のいくつかの実施の形態の断面図である。図6は、本開示の追加の実施の形態の斜視図である。図5および6を参照すると、例示の実施の形態は、上述したように、熱処理され、イオン交換され、アニールされた、化学強化ガラス、例えば、「Gor

50

「i l l a」G l a s sの2層を含むことができる。例示の実施の形態は、約300MPaの表面圧縮または圧縮応力および約60マイクロメートル超のDOLを有することができる。好ましい実施の形態において、積層板10は、1.0mm以下の厚さを有し、60マイクロメートル超のDOLで約250MPaから約350MPaの残留表面CSレベルを有するガラスの外層12から構成することができる。別の実施の形態において、外層12のCSレベルが約300MPaであることが好ましい。この積層板10は、高分子中間膜14、およびこれもまた1.0mm以下の厚さを有し、60マイクロメートル超のDOLで約250MPaから約350MPaの残留表面CSレベルを有するガラスの内層16も備えている。別の実施の形態において、内層16のCSレベルが約300MPaであることが好ましい。1つの実施の形態において、中間膜14は約0.8mmの厚さを有して差し支えない。例示の中間膜14は、以下に限られないが、ポリビニルブチラールまたは他の適切な高分子材料を含み得る。追加の実施の形態において、外層12および/または内層16の表面のいずれも、外部衝撃事象に対する耐久性を改善するために、酸エッチングすることができる。例えば、1つの実施の形態において、外層12の第1の表面13は酸エッチングされている、および/または内層の別の表面17は酸エッチングされている。別の実施の形態において、外層の第2の表面15は酸エッチングされている、および/または内層の別の表面19は酸エッチングされている。このように、そのような実施の形態は、従来の積層構造よりも実質的に軽く、規制衝撃要件に適合する積層構造を提供できる。

10

#### 【0057】

20

本開示の別の実施の形態において、例示の積層構造を構築するために、薄いが高強度のガラスを少なくとも1つの層、使用することができる。そのような実施の形態において、例示の積層板10のガラスの外層12および/または内層16に、化学強化ガラス、例えば、「Gorilla」Glassを使用することができる。別の実施の形態において、ガラスの内層16は、従来のソーダ石灰ガラス、アニールガラスなどであって差し支えない。外層12および/または内層16の例示の厚さは、0.55mmから1.5mmから2.0mm以上の厚さに及んで差し支えない。その上、外層12と内層16の厚さは、積層板10において異なっても差し支えない。例示のガラス層は、その全てがここに引用される、米国特許第7666511号、同第4483700号、および同第5674790号の各明細書に記載されているように、フュージョンドロー法、次いで、そのような板引きガラスを化学強化することにより製造できる。このように例示のガラス層12、16は、CSの深いDOLを有することができ、高い曲げ強度、耐引掻性および耐衝撃性を示すことができる。例示の実施の形態は、耐衝撃性を増加させるために、酸エッチングまたは火炎処理された表面を含んで差し支えなく、そのような表面の強度は、これらの表面上の傷のサイズと程度を減少させることによって増加する。積層の直前にエッチングされた場合、エッチングまたは火炎処理の強化利益は、中間膜に結合された表面上で維持することができる。

30

#### 【0058】

本開示の1つの実施の形態は、第1のガラス層、第2のガラス層、および第1と第2のガラス層の中間にある少なくとも1つの高分子中間膜を有する積層構造に関する。この第1のガラス層は、約250MPaと約350MPaの間の表面圧縮応力および約60μm超のCSの層の深さ(DOL)を有する薄い化学強化ガラスから構成することができる。別の実施の形態において、前記第2のガラス層は、約250MPaと約350MPaの間の表面圧縮応力および約60μm超のCSの層の深さ(DOL)を有する薄い化学強化ガラスから構成することができる。第1および/または第2のガラス層の好ましい表面圧縮応力は約300MPaであり得る。いくつかの実施の形態において、第1および/または第2のガラス層の厚さは、1.5mm以下の厚さ、1.0mm以下の厚さ、0.7mm以下の厚さ、0.5mm以下の厚さ、約0.5mmから約1.0mmの範囲内の厚さ、約0.5mmから約0.7mmの厚さであり得る。もちろん、第1と第2のガラス層の厚さおよび/または組成は、互いに異なっても差し支えない。その上、前記中間膜の反対の第1

40

50

のガラス層の表面は酸エッチングされても差し支えなく、その中間膜の隣接する第2のガラス層の表面は酸エッチングされても差し支えない。例示の高分子中間膜は、以下に限られないが、ポリビニルブチラル（PVB）、ポリカーボネート、遮音PVB、エチレン酢酸ビニル（EVA）、熱可塑性ポリウレタン（TPU）、イオノマー、熱可塑性材料、およびそれらの組合せなどの材料を含む。

【0059】

本開示の別の実施の形態は、第1のガラス層、第2のガラス層、および第1と第2のガラス層の中間にある少なくとも1つの高分子中間膜を有する積層構造に関する。この第1と第2のガラス層は、約250MPaと約350MPaの間の表面圧縮応力および約60μm超の圧縮層の深さ（DOL）を有する薄い化学強化ガラスから構成することができる。第1および/または第2のガラス層の好ましい表面圧縮応力は約300MPaであり得る。いくつかの実施の形態において、第1および/または第2のガラス層の厚さは、1.5mm以下の厚さ、1.0mm以下の厚さ、0.7mm以下の厚さ、0.5mm以下の厚さ、約0.5mmから約1.0mmの範囲内の厚さ、約0.5mmから約0.7mmの厚さであり得る。もちろん、第1と第2のガラス層の厚さは、互いに異なっても差し支えない。その上、前記中間膜の反対の第1のガラス層の表面は酸エッチングされても差し支えなく、その中間膜の隣接する第2のガラス層の表面は酸エッチングされても差し支えない。別の実施の形態において、前記中間膜と接触している第1のガラス層の表面は酸エッチングされても差し支えなく、その中間膜の反対の第2のガラス層の表面は酸エッチングされても差し支えない。例示の高分子中間膜は、以下に限られないが、ポリビニルブチラル（PVB）、ポリカーボネート、遮音PVB、エチレン酢酸ビニル（EVA）、熱可塑性ポリウレタン（TPU）、イオノマー、熱可塑性材料、およびそれらの組合せなどの材料を含む。

【0060】

自動車乗員への衝突損傷の損傷レベルに関する懸念のために、自動車用板ガラス製品に、比較的破損しやすいことが要求されている。例えば、ECE R43改正2において、積層板に内部物体（衝突中の乗員の頭部による）から衝撃が与えられたときに、その積層板は、その事象中にエネルギーを消散させ、乗員への怪我の恐れを最小にするように破砕すべきであるという要件がある。この要件のために、一般に、積層構造の両方の層として高強度ガラスを直接使用することが回避されている。大規模な頭部試験によって、約250MPaから約350MPaの、好ましくは約300MPaの残留表面圧縮応力を有し、各層について約0.7mmのガラス厚を有する化学強化ガラスの層を1つ以上有する本開示の実施の形態による例示の積層構造が、常に、これら試験の要件に適合することが見出された。

【0061】

図6を引き続き参照すると、1.0mm以下の厚さを有し、約60マイクロメートル超のDOLで、約250MPaから約350MPaの残留表面CSレベルを有するガラスの外層12、高分子中間膜14、およびこれも1.0mm以下の厚さを有し、約60マイクロメートル超のDOLで、約250MPaから約350MPaの残留表面CSレベルを有するガラスの内層16を有する別の例示の積層構造10の実施の形態が示されている。図示されるように、積層構造10は、平らであっても、もしくは成形されたガラスをフロントガラスまたは車両に使用される他のガラス構造に曲げることによって、三次元形状に形成しても差し支えない。

【0062】

図7は、本開示のいくつかの実施の形態の残留強度データを示すグラフである。図7を参照すると、様々な荷重（3N、5N、7Nおよび10N）でヌーブ圧子により引っ掻いた後のガラスの単層のリング・オン・リングで測定した、残留強度データの箱ひげ図が示されている。このグラフは、例示のポストイオン交換およびアニールプロセスを使用して、上述したガラスの層における最終残留応力プロファイルを作成することによって、圧縮層の深さを延ばす利益の説明を提供する。図7は、様々な荷重レベル（3N、5N、7N

10

20

30

40

50

および10N)で先端がダイヤモンドのヌーブ圧子により引っ掻かれたガラスの残留強度(リング・オン・リングにより測定)のプロットを提供する。ほぼCS = 700の残留表面応力レベルおよびDOL = 45 μmを有する典型的なイオン交換した「Gorilla Glass」は、10Nの引っ掻きに耐えられず、一方で、CS = 300およびDOL = 70 μmを有するポストイオン交換ガラスは、そのような損傷に耐えた。このように、本開示の実施の形態は、車両の内側から衝撃が与えられたときに、所望の制御された破碎挙動を維持しながら、質量の減少を達成するために、従来の製品におけるよりも薄いガラス層を使用することができるであろう。

#### 【0063】

イオン交換に関するさらなる詳細 - ガラス組成

10

上述したように、イオン交換ガラス工程およびアニール工程の条件は、ガラス表面での所望の圧縮応力(CS)、圧縮層の所望の深さ(DOL)、および所望の中央張力(CT)を達成するために調節される。そのような特徴の全てが重要であるが、イオン交換工程は、特に、圧縮層の深さ(DOL)に向けられる。

#### 【0064】

このイオン交換工程は、ガラス板を所定の期間に亘り溶融塩浴中に浸漬することによって行われ、その浸漬において、ガラス板内のその表面または表面近くにあるイオンが、例えば、その塩浴からの、より大きいイオンと交換される。一例として、溶融塩浴はKNO<sub>3</sub>を含むことがあり、溶融塩浴の温度は約400 ~ 500 の範囲内にあることがあり、所定の期間は約4 ~ 24時間の範囲、好ましくは約4 ~ 10時間の間にあることがある。ガラス中により大きいイオンが取り込まれると、表面近くの領域に圧縮応力が生じることによって板が強化される。この圧縮応力を釣り合わせるために、ガラス板の中央領域内に、対応する引張応力が生じる。

20

#### 【0065】

さらに別の例として、ガラス板内のナトリウムイオンは、溶融塩浴からのカリウムイオンにより置換されることがあるが、ルビジウムまたはセシウムなどの、原子半径のより大きい他のアルカリ金属イオンが、ガラス板内のより小さいアルカリ金属イオンを置換してもよい。特定の実施の形態によれば、ガラス板内のより小さいアルカリ金属イオンはAg<sup>+</sup>イオンにより置換されることがある。同様に、以下に限られないが、硫酸塩、ハロゲン化物などの他のアルカリ金属塩をイオン交換プロセスに使用してもよい。

30

#### 【0066】

ガラス網目構造が緩和し得る温度より低い温度で、より小さいイオンをより大きいイオンで置換すると、ガラス板の表面に亘り、応力プロファイルをもたらすイオン分布が生じる。入り込むイオンの体積がより大きいため、ガラスの表面に圧縮応力(CS)が、ガラスの中央領域に張力(中央張力、またはCT)が生じる。この圧縮応力は、以下の近似の関係式により中央張力に関連付けられる：

#### 【0067】

【数1】

$$CS = CT \left( \frac{t - 2DOL}{DOL} \right)$$

40

#### 【0068】

式中、tはガラス板の全厚であり、DOLは、圧縮層の深さとも称される、交換の深さである。

#### 【0069】

前記ガラス板を製造するのに、いくつかの特定のガラス組成物を使用してもよい。例えば、ここに記載した実施の形態に使用するのに適したイオン交換可能なガラスとしては、アルカリアルミノケイ酸塩ガラスまたはアルカリアルミノホウケイ酸塩ガラスが挙げられるが、他のガラス組成物も考えられる。ここに用いたように、「イオン交換可能な」は、ガ

50

ラスが、そのガラスの表面またはその近くに位置する陽イオンを、サイズがそれより大きい小さい同じ価数の陽イオンと交換できることを意味する。

【0070】

例えば、適切なガラス組成物は、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ および $\text{Na}_2\text{O}$ を含み、ここで、 $(\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3)$  66モル%および $\text{Na}_2\text{O}$  9モル%である。ある実施の形態において、ガラス板は少なくとも6質量%の酸化アルミニウムを含む。さらに別の実施の形態において、ガラス板は、アルカリ土類酸化物の含有量が少なくとも5質量%であるように、1種類以上のアルカリ土類酸化物を含む。適切なガラス組成物は、いくつかの実施の形態において、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$ 、および $\text{CaO}$ の内の少なくとも1つをさらに含む。特別な実施の形態において、ガラスは、61~75モル%の $\text{SiO}_2$ 、7~15モル%の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、0~12モル%の $\text{B}_2\text{O}_3$ 、9~21モル%の $\text{Na}_2\text{O}$ 、0~4モル%の $\text{K}_2\text{O}$ 、0~7モル%の $\text{MgO}$ 、および0~3モル%の $\text{CaO}$ を含んで差し支えない。

10

【0071】

ハイブリッドガラス積層板を形成するのに適したさらに別の例のガラス組成物は、60~70モル%の $\text{SiO}_2$ 、6~14モル%の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、0~15モル%の $\text{B}_2\text{O}_3$ 、0~15モル%の $\text{Li}_2\text{O}$ 、0~20モル%の $\text{Na}_2\text{O}$ 、0~10モル%の $\text{K}_2\text{O}$ 、0~8モル%の $\text{MgO}$ 、0~10モル%の $\text{CaO}$ 、0~5モル%の $\text{ZrO}_2$ 、0~1モル%の $\text{SnO}_2$ 、0~1モル%の $\text{CeO}_2$ 、50ppm未満の $\text{As}_2\text{O}_3$ 、および50ppm未満の $\text{Sb}_2\text{O}_3$ を含み、ここで、12モル%  $(\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$  20モル%、および0モル%  $(\text{MgO} + \text{CaO})$  10モル%である。

20

【0072】

さらにまた別の例のガラス組成物は、63.5~66.5モル%の $\text{SiO}_2$ 、8~12モル%の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、0~3モル%の $\text{B}_2\text{O}_3$ 、0~5モル%の $\text{Li}_2\text{O}$ 、8~18モル%の $\text{Na}_2\text{O}$ 、0~5モル%の $\text{K}_2\text{O}$ 、1~7モル%の $\text{MgO}$ 、0~2.5モル%の $\text{CaO}$ 、0~3モル%の $\text{ZrO}_2$ 、0.05~0.25モル%の $\text{SnO}_2$ 、0.05~0.5モル%の $\text{CeO}_2$ 、50ppm未満の $\text{As}_2\text{O}_3$ 、および50ppm未満の $\text{Sb}_2\text{O}_3$ を含み、ここで、14モル%  $(\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$  18モル%、および2モル%  $(\text{MgO} + \text{CaO})$  7モル%である。

【0073】

別の実施の形態において、アルカリアルミノケイ酸塩ガラスは、61~75モル%の $\text{SiO}_2$ 、7~15モル%の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、0~12モル%の $\text{B}_2\text{O}_3$ 、9~21モル%の $\text{Na}_2\text{O}$ 、0~4モル%の $\text{K}_2\text{O}$ 、0~7モル%の $\text{MgO}$ 、および0~3モル%の $\text{CaO}$ を含む、から実質的になる、またはからなる。

30

【0074】

特別な実施の形態において、アルカリアルミノケイ酸塩ガラスは、アルミナ、少なくとも1種類のアルカリ金属およびいくつかの実施の形態において、50モル%超の $\text{SiO}_2$ 、他の実施の形態において、少なくとも58モル%の $\text{SiO}_2$ 、さらに他の実施の形態において、少なくとも60モル%の $\text{SiO}_2$ を含み、ここで、比 $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3) / \text{改質剤} > 1$ であり、この比において、成分はモル%で表され、改質剤はアルカリ金属酸化物である。このガラスは、特別な実施の形態において、58~72モル%の $\text{SiO}_2$ 、9~17モル%の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、2~12モル%の $\text{B}_2\text{O}_3$ 、8~16モル%の $\text{Na}_2\text{O}$ 、および0~4モル%の $\text{K}_2\text{O}$ を含み、から実質的になり、またはからなり、比 $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3) / \text{改質剤} > 1$ である。

40

【0075】

さらに別の実施の形態において、アルカリアルミノケイ酸塩ガラス基板は、60~70モル%の $\text{SiO}_2$ 、6~14モル%の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、0~15モル%の $\text{B}_2\text{O}_3$ 、0~15モル%の $\text{Li}_2\text{O}$ 、0~20モル%の $\text{Na}_2\text{O}$ 、0~10モル%の $\text{K}_2\text{O}$ 、0~8モル%の $\text{MgO}$ 、0~10モル%の $\text{CaO}$ 、0~5モル%の $\text{ZrO}_2$ 、0~1モル%の $\text{SnO}_2$ 、0~1モル%の $\text{CeO}_2$ 、50ppm未満の $\text{As}_2\text{O}_3$ 、および50ppm未満の $\text{Sb}_2\text{O}_3$ を含み、から実質的になり、またはからなり、ここで、12モル%  $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$

50

20モル%、および0モル% MgO + CaO 10モル%である。

【0076】

さらに別の実施の形態において、アルカリアルミノケイ酸塩ガラスは、64～68モル%のSiO<sub>2</sub>、12～16モル%のNa<sub>2</sub>O、8～12モル%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、0～3モル%のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、2～5モル%のK<sub>2</sub>O、4～6モル%のMgO、および0～5モル%のCaOを含み、から実質的になり、またはからなり、ここで、66モル% SiO<sub>2</sub> + B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CaO 69モル%、Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O + B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + MgO + CaO + SrO > 10モル%、5モル% MgO + CaO + SrO 8モル%、(Na<sub>2</sub>O + B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2モル%、2モル% Na<sub>2</sub>O Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6モル%、および4モル% (Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10モル%である。

10

【0077】

利点

上述した実施の形態の1つ以上の利点として、以下の内の1つ以上が含まれることがある：非強化ガラスと比べて、改善された残留強度および耐衝撃性；ガラスの従来の熱的焼き戻しと比べて、比較的高い圧縮応力および薄ガラスとのより高い適合性；標準的な単一工程イオン交換技法と比べて、比較的に深い圧縮層の深さ；および減少したサイクル時間および費用がそれほどかからない資本設備要件のために、従来の単一工程イオン交換プロセスと比べて、比較的に深いDOLを達成するための著しく安いコスト。例えば、混合アルカリ浴（例えば、50%のKNO<sub>3</sub> + 50%のNaNO<sub>3</sub>）における新規のイオン交換プロセスで、より安い加工費が達成される。特に、より低いCSを達成するために、ナトリウム含有浴を使用できるが、拡散速度が対応して減少するので、比較的に深いDOLに達する時間が著しく増加してしまう。

20

【0078】

この記載は多くの詳細を含むことがあるが、これらは、その範囲の制限ではなく、むしろ、特定の実施の形態に特有なことがある特徴の説明と考えるべきである。個別の実施の形態の文脈でこれまで記載してきた特定の特徴は、1つの実施の形態において、組合せて実施してもよい。反対に、1つの実施の形態の文脈において記載された様々な特徴が、いくつかの実施の形態において別々に、または任意の適切な下位の組合せで、実施してもよい。さらに、特徴は、特定の実施の形態において機能するものと先に記載され、それ自体元から請求項に記載されてさえいるかもしれないが、請求項の組合せからの1つ以上の特徴は、ある場合には、その組合せから削除されてもよく、請求項の組合せは、下位の組合せまたは下位の組合せの変形に関してもよい。

30

【0079】

同様に、操作が、特定の順序で図面に示されているが、これは、そのような操作が、図示された特定の順序または連続順序で行われること、または所望の結果を達成するために、図示された操作の全てが行われることを要求すると理解すべきではない。特定の環境において、並行作業および並列処理が都合よいこともある。

【0080】

図に示された様々な構成および実施の形態により示されるように、イオン交換ガラスおよび結果として得られる装置を製造するための様々な方法が記載されてきた。

40

【0081】

本開示の好ましい実施の形態が記載されてきたが、記載された実施の形態は、説明目的のためだけであること、および本発明の範囲は、同等物の完全な範囲が認められた場合、付随の特許請求の範囲のみにより定義されるべきであり、多くの改変および変更が、その精読によって当業者に必然的に想起されることが理解されよう。

【符号の説明】

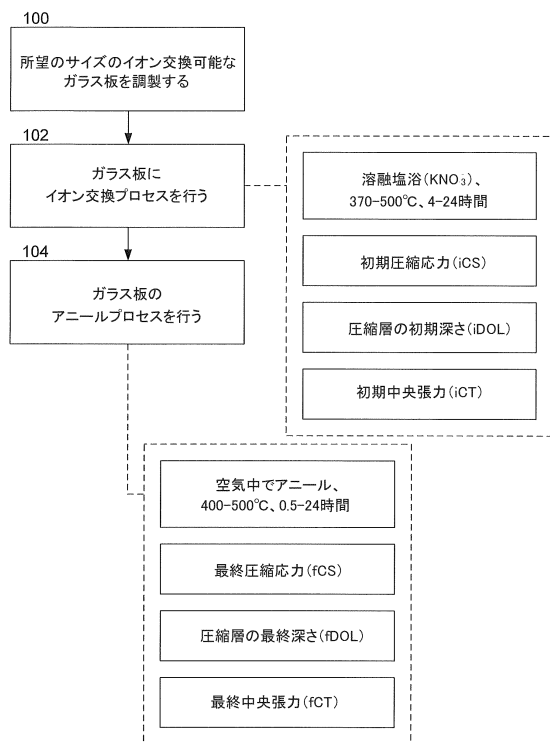
【0082】

- 10 積層板または積層構造
- 12 外層
- 14 中間膜

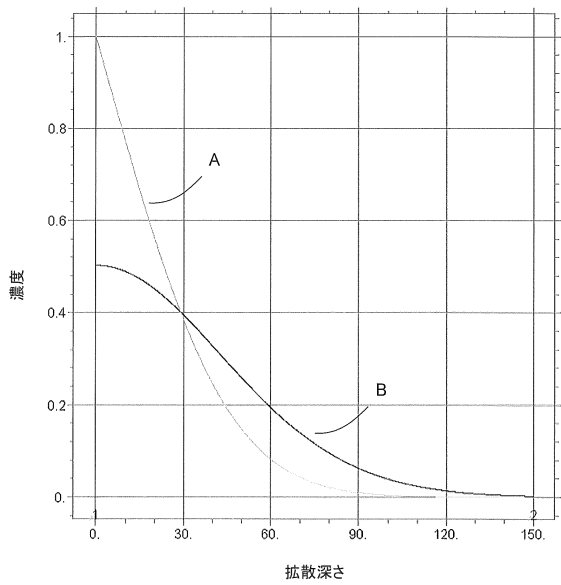
50



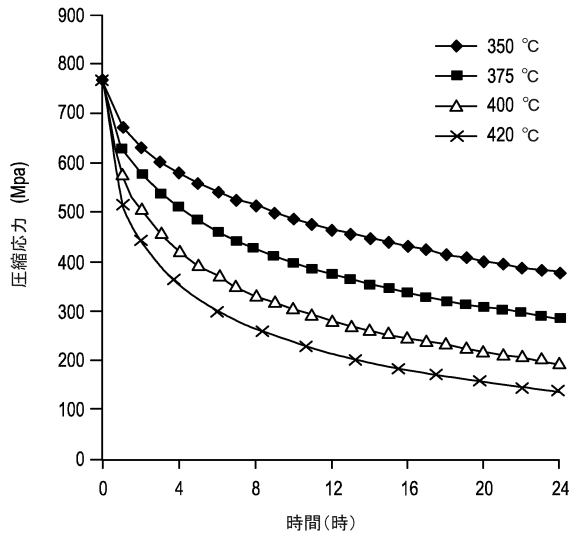
【図1】



【図2】

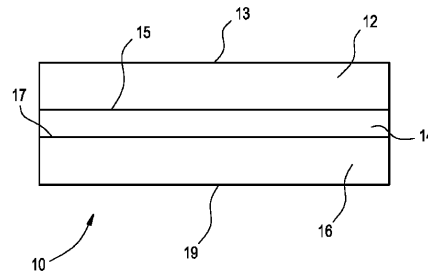


【 図 3 】



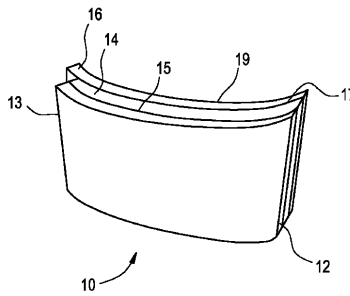
【 図 5 】

FIG. 5

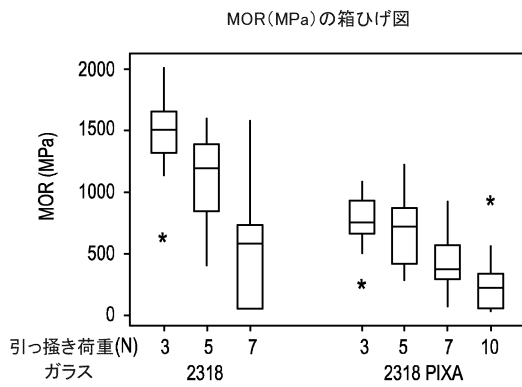


【 図 6 】

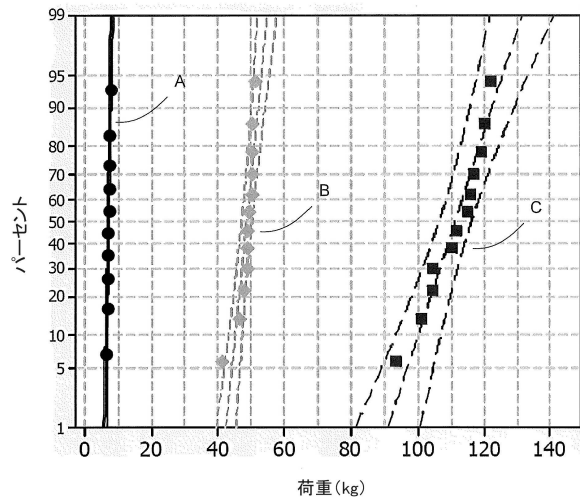
FIG. 6



【 図 7 】



【 図 4 】



## フロントページの続き

- (72)発明者 クリアリー, トーマス マイケル  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 9 0 3 エルマイラ サバーバン ドライヴ 6 9
- (72)発明者 クイヤール, ジェームズ グレゴリー  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 5 0 イサカ ウェストウッド ノル 2 6 6
- (72)発明者 ムーア, マイケル ジョン  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 3 0 コーニング ヒコック ロード 3 1 3 1

審査官 宮崎 大輔

- (56)参考文献 特表2011-527661(JP, A)  
特開昭61-251541(JP, A)  
米国特許第3751238(US, A)  
国際公開第2012/051038(WO, A1)  
特開平11-060294(JP, A)  
特開平06-321587(JP, A)  
特開2003-055007(JP, A)  
特公昭42-026640(JP, B1)  
国際公開第2011/085190(WO, A1)  
特表2002-514533(JP, A)  
国際公開第2012/037094(WO, A2)  
実公昭48-005144(JP, Y1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C03C21/00, 27/12