

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7116243号
(P7116243)

(45)発行日 令和4年8月9日(2022.8.9)

(24)登録日 令和4年8月1日(2022.8.1)

(51)国際特許分類	F I	
C 0 3 C 10/04 (2006.01)	C 0 3 C 10/04	
C 0 3 C 10/12 (2006.01)	C 0 3 C 10/12	
C 0 3 C 21/00 (2006.01)	C 0 3 C 21/00	1 0 1

請求項の数 29 (全110頁)

(21)出願番号	特願2021-502861(P2021-502861)	(73)特許権者	397068274
(86)(22)出願日	令和1年7月12日(2019.7.12)		コーニング インコーポレイテッド
(65)公表番号	特表2021-531229(P2021-531229 A)		アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 3 1 コーニング リヴァーフロント プラザ 1
(43)公表日	令和3年11月18日(2021.11.18)	(74)代理人	100073184
(86)国際出願番号	PCT/US2019/041737		弁理士 柳田 征史
(87)国際公開番号	WO2020/018393	(74)代理人	100123652
(87)国際公開日	令和2年1月23日(2020.1.23)		弁理士 坂野 博行
審査請求日	令和3年11月12日(2021.11.12)	(74)代理人	100175042
(31)優先権主張番号	62/698,532		弁理士 高橋 秀明
(32)優先日	平成30年7月16日(2018.7.16)	(72)発明者	クリック, キャロル アン
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 3 0 コーニング パーク アヴェニュー 2 3 6 ナンバー 1 0 1
(31)優先権主張番号	62/698,563		
(32)優先日	平成30年7月16日(2018.7.16)		
	最終頁に続く		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 改善された特性を有するガラスセラミックス物品およびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ガラスセラミックス物品であって、
ニケイ酸リチウム結晶相と、
ペタライト結晶相と、
残留ガラス相と
を含み、
撓み (μm) $< (3.65 \times 10^{-9} / \mu\text{m} \times \text{対角線}^2)$ (式中、対角線は、 μm 単位の前記ガラスセラミックス物品の対角線測定値である) と、
ガラスセラミックス物品厚さ1mm当たり30nm未満のリタデーションの応力と、
ヘイズ (%) $< 0.0994t + 0.12$ (式中、tは、mm単位の前記ガラスセラミックス物品の厚さである) と、
450nm～800nmの電磁放射波長の光透過 (%) $> 0.91 \times 10^{(2-0.03t)}$ (式中、tは、mm単位の前記ガラスセラミックス物品の厚さである) と
を有する、ガラスセラミックス物品。

【請求項2】

1.0MPa $\sqrt{\text{m}}$ ～2.0MPa $\sqrt{\text{m}}$ の範囲内の破壊靱性を有する、請求項1記載のガラスセラミックス物品。

【請求項3】

荷重200gにおいてピッカース圧子により測定された680kgf (約6.67kN

）超の硬度を有する、請求項 1 記載のガラスセラミックス物品。

【請求項 4】

強化されており、かつ 175 MPa 超の圧縮応力を有する、請求項 1 記載のガラスセラミックス物品。

【請求項 5】

80 MPa 以上の中央張力を有する、請求項 4 記載のガラスセラミックス物品。

【請求項 6】

$0 \times t \sim 0.3 \times t$ （式中、 t は、前記ガラスセラミックス物品の厚さである）の圧縮深さを有する、請求項 4 記載のガラスセラミックス物品。

【請求項 7】

20 質量%超の前記ニケイ酸リチウム結晶相を含む、請求項 1 記載のガラスセラミックス物品。

【請求項 8】

20 質量%超の前記ペタライト結晶相を含む、請求項 1 記載のガラスセラミックス物品。

【請求項 9】

5 質量%～ 30 質量%の前記残留ガラス相を含む、請求項 1 記載のガラスセラミックス物品。

【請求項 10】

$156\text{ mm} \times 76\text{ mm}$ ガラス物品について測定された $100\text{ }\mu\text{m}$ 未満の撓みを有する、請求項 1 記載のガラスセラミックス物品。

【請求項 11】

ガラスセラミックス物品厚さ 1 mm 当たり 25 nm 未満のリタデーションの応力を有する、請求項 1 記載のガラスセラミックス物品。

【請求項 12】

厚さ 0.8 mm において測定された 0.20 未満のヘイズを有する、請求項 1 記載のガラスセラミックス物品。

【請求項 13】

厚さ 0.8 mm において測定された $450\text{ nm} \sim 800\text{ nm}$ の電磁放射波長の 85% 超の光透過を有する、請求項 1 記載のガラスセラミックス物品。

【請求項 14】

$0.3\text{ mm} \sim 1.0\text{ mm}$ の厚さを有する、請求項 1 記載のガラスセラミックス物品。

【請求項 15】

リン酸リチウム結晶相を含む、請求項 1 記載のガラスセラミックス物品。

【請求項 16】

透明な表面を備える電子デバイスであって、前記透明な表面が、 $0.3\text{ mm} \sim 1.0\text{ mm}$ の厚さを有するガラスセラミックス物品を含み、前記ガラスセラミックス物品が、

ニケイ酸リチウム結晶相と、

ペタライト結晶相と、

残留ガラス相と

を含み、前記ガラスセラミックス物品が、

撓み (μm) $< (3.65 \times 10^{-9} / \mu\text{m} \times \text{対角線}^2)$ （式中、対角線は、 μm 単位の前記ガラスセラミックス物品の対角線測定値である）と、

ガラスセラミックス物品厚さ 1 mm 当たり 30 nm 未満のリタデーションの応力と、

ヘイズ (%) $< 0.0994t + 0.12$ （式中、 t は、 mm 単位の前記ガラスセラミックス物品の前記厚さである）と、

$450\text{ nm} \sim 800\text{ nm}$ の電磁放射波長の光透過 (%) $> 0.91 \times 10^{(2-0.03t)}$ （式中、 t は、 mm 単位の前記ガラスセラミックス物品の前記厚さである）と

を有する、電子デバイス。

【請求項 17】

$1.0\text{ MPa}\sqrt{\text{m}} \sim 2.0\text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ の範囲内の破壊靱性を有する、請求項 16 記載の

10

20

30

40

50

ガラスセラミックス物品。

【請求項 18】

荷重 200 g においてビッカース圧子により測定された 680 kgf (約 6.67 kN) 超の硬度を有する、請求項 16 記載のガラスセラミックス物品。

【請求項 19】

強化されており、かつ 175 MPa 超の圧縮応力を有する、請求項 16 記載のガラスセラミックス物品。

【請求項 20】

80 MPa 以上の中央張力を有する、請求項 19 記載のガラスセラミックス物品。

【請求項 21】

0 * t ~ 0.3 * t (式中、t は、前記ガラスセラミックス物品の厚さである) の圧縮深さを有する、請求項 19 記載のガラスセラミックス物品。

【請求項 22】

20 質量%超の前記二ケイ酸リチウム結晶相を含む、請求項 16 記載のガラスセラミックス物品。

【請求項 23】

20 質量%超の前記ペタライト結晶相を含む、請求項 16 記載のガラスセラミックス物品。

【請求項 24】

5 質量% ~ 30 質量%の前記残留ガラス相を含む、請求項 16 記載のガラスセラミックス物品。

【請求項 25】

156 mm x 76 mm シートについて測定された 100 μm 未満の撓みを有する、請求項 16 記載のガラスセラミックス物品。

【請求項 26】

シート厚さ 1 mm 当たり 25 nm 未満のリタレーションの応力を有する、請求項 16 記載のガラスセラミックス物品。

【請求項 27】

厚さ 0.8 mm において測定された 0.20 未満のヘイズを有する、請求項 16 記載のガラスセラミックス物品。

【請求項 28】

厚さ 0.8 mm において測定された 450 nm ~ 800 nm の電磁放射波長の 85% 超の光透過を有する、請求項 16 記載のガラスセラミックス物品。

【請求項 29】

0.3 mm ~ 1.0 mm の厚さを有する、請求項 16 記載のガラスセラミックス物品。

【発明の詳細な説明】

【関連出願】

【0001】

本願は、2018 年 7 月 16 日に提出された米国仮特許出願第 62/698,532 号明細書、2018 年 9 月 26 日に提出された米国仮特許出願第 62/736,682 号明細書、2018 年 7 月 16 日に提出された米国仮特許出願第 62/698,563 号明細書、2018 年 10 月 24 日に提出された米国仮特許出願第 62/749,815 号明細書、2018 年 7 月 16 日に提出された米国仮特許出願第 62/698,582 号明細書、2018 年 10 月 24 日に提出された米国仮特許出願第 62/749,808 号明細書、2018 年 7 月 16 日に提出された米国仮特許出願第 62/698,595 号明細書、2018 年 10 月 24 日に提出された米国仮特許出願第 62/749,800 号明細書、2018 年 7 月 16 日に提出された米国仮特許出願第 62/698,623 号明細書、および 2018 年 11 月 19 日に提出された米国仮特許出願第 62/769,253 号明細書の優先権を主張する。これらの出願のそれぞれの全体を参照により本明細書に援用するものとする。

10

20

30

40

50

【技術分野】

【0002】

本明細書は、概してガラスセラミックス物品に関し、特に、低撓み、低応力、低ヘイズ、高透過性、高破壊靱性、および高硬度などの改善された特性を有するガラスセラミックス物品に関する。

【背景技術】

【0003】

ポータブル電子デバイス向け高強度ガラスに対する需要がある。ガラス、ジルコニア、プラスチック、金属、およびガラスセラミックスなど、いくつかの材料が市場で現在利用されている。

【0004】

ガラスセラミックスは、他の材料と比べて一定の利点を有するが、高強度ポータブルデバイスに必要な特性を有するガラスセラミックスの生成が難しいことがある。したがって、改善された特性を有するガラスセラミックス物品およびそのガラスセラミックス物品の製造方法が必要とされている。

【発明の概要】

【0005】

第1の態様は、ガラスセラミックス物品であって、ニケイ酸リチウム結晶相と、ペタライト結晶相と、残留ガラス相とを含み、撓み (μm) $< (3.65 \times 10 - \frac{9}{\mu\text{m}} \times \text{対角線}^2)$ (式中、対角線は、 μm 単位のガラスセラミックス物品の対角線測定値である) と、ガラスセラミックス物品厚さ1mm当たり30nm未満のリタデーションの応力と、ヘイズ (%) $< 0.0994t + 0.12$ (式中、tは、mm単位のガラスセラミックス物品の厚さである) と、450nm～800nmの電磁放射波長の光透過 (%) $> 0.91 \times 10 (2 - 0.03t)$ (式中、tは、mm単位のガラスセラミックス物品の厚さである) とを有する、ガラスセラミックス物品を含む。

【0006】

第2の態様は、 $1.0\text{MPa}\sqrt{\text{m}} \sim 2.0\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ の範囲内の破壊靱性を有する、第1の態様のガラスセラミックス物品を含む。

【0007】

第3の態様は、荷重200gにおいてピッカース圧子により測定された680kgf (約6.67kN) 超の硬度を有する、先行する態様のいずれかのガラスセラミックス物品を含む。

【0008】

第4の態様は、強化されており、かつ175MPa超の圧縮応力を有する、先行する態様のいずれかのガラスセラミックス物品を含む。

【0009】

第5の態様は、80MPa以上の中央張力を有する、第4の態様のガラスセラミックス物品を含む。

【0010】

第6の態様は、 $0 \times t \sim 0.3 \times t$ (式中、tは、ガラスセラミックス物品の厚さである) の圧縮深さを有する、第4または第5の態様のガラスセラミックス物品を含む。

【0011】

第7の態様は、20質量%超のニケイ酸リチウム結晶相を含む、先行する態様のいずれかのガラスセラミックス物品を含む。

【0012】

第8の態様は、20質量%超のペタライト結晶相を含む、先行する態様のいずれかのガラスセラミックス物品を含む。

【0013】

第9の態様は、5質量%～30質量%の残留ガラス相を含む、先行する態様のいずれかのガラスセラミックス物品を含む。

10

20

30

40

50

【0014】

第10の態様は、156mm×76mmガラス物品について測定された100μm未満の撓みを有する、先行する態様のいずれかのガラスセラミックス物品を含む。

【0015】

第11の態様は、ガラスセラミックス物品厚さ1mm当たり25nm未満のリタレーションの応力を有する、先行する態様のいずれかのガラスセラミックス物品を含む。

【0016】

第12の態様は、厚さ0.8mmにおいて測定された0.20未満のヘイズを有する、先行する態様のいずれかのガラスセラミックス物品を含む。

【0017】

第13の態様は、厚さ0.8mmにおいて測定された450nm～800nmの電磁放射波長の85%超の光透過を有する、先行する態様のいずれかのガラスセラミックス物品を含む。

【0018】

第14の態様は、0.3mm～1.0mmの厚さを有する、先行する態様のいずれかのガラスセラミックス物品を含む。

【0019】

第15の態様は、リン酸リチウム結晶相を含む、先行する態様のいずれかのガラスセラミックス物品を含む。

【0020】

第16の態様は、透明な表面を備える電子デバイスであって、透明な表面が、0.3mm～1.0mmの厚さを有するガラスセラミックス物品を含み、ガラスセラミックス物品が、ニケイ酸リチウム結晶相と、ペタライト結晶相と、残留ガラス相とを含み、ガラスセラミックス物品が、撓み(μm) < $(3.65 \times 10^{-9} / \mu\text{m} \times \text{対角線}^2)$ (式中、対角線は、μm単位のガラスセラミックス物品の対角線測定値である)と、ガラスセラミックス物品厚さ1mm当たり30nm未満のリタレーションの応力と、ヘイズ(%) < $0.0994t + 0.12$ (式中、tは、mm単位のガラスセラミックス物品の厚さである)と、450nm～800nmの電磁放射波長の光透過(%) > $0.91 \times 10^{(2-0.03t)}$ (式中、tは、mm単位のガラスセラミックス物品の厚さである)とを有する、電子デバイスを含む。

【0021】

第17の態様は、ガラスセラミックス物品が、 $1.0\text{MPa}\sqrt{\text{m}} \sim 2.0\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ の範囲内の破壊靱性を有する、第16の態様の電子デバイスを含む。

【0022】

第18の態様は、ガラスセラミックス物品が、荷重200gにおいてビッカース圧子により測定された680kgf(約6.67kN)超の硬度を有する、第16または第17の態様の電子デバイスを含む。

【0023】

第19の態様は、ガラスセラミックス物品が、強化されており、かつ175MPa超の圧縮応力を有する、第16から第18までの態様のいずれか1つの電子デバイスを含む。

【0024】

第20の態様は、ガラスセラミックス物品が、80MPa以上の中央張力を有する、第19の態様の電子デバイスを含む。

【0025】

第21の態様は、ガラスセラミックス物品が、 $0 \times t \sim 0.3 \times t$ (式中、tは、ガラスセラミックス物品の厚さである)の圧縮深さを有する、第19または第20の態様の電子デバイスを含む。

【0026】

第22の態様は、ガラスセラミックス物品が、20質量%超のニケイ酸リチウム結晶相を含む、第16から第21までの態様のいずれか1つの電子デバイスを含む。

10

20

30

40

50

【0027】

第23の態様は、ガラスセラミックス物品が、20質量%超のペタライト結晶相を含む、第16から第22までの態様のいずれか1つの電子デバイスを含む。

【0028】

第24の態様は、ガラスセラミックス物品が、5質量%～30質量%の残留ガラス相を含む、第16から第23までの態様のいずれか1つの電子デバイスを含む。

【0029】

第25の態様は、ガラスセラミックス物品が、156mm×76mmシートについて測定された100μm未満の撓みを有する、第16から第24までの態様のいずれか1つの電子デバイスを含む。

10

【0030】

第26の態様は、ガラスセラミックス物品が、シート厚さ1mm当たり25nm未満のリタデーションの応力を有する、第16から第25までの態様のいずれか1つの電子デバイスを含む。

【0031】

第27の態様は、ガラスセラミックス物品が、厚さ0.8mmにおいて測定された0.20未満のヘイズを有する、第16から第26までの態様のいずれか1つの電子デバイスを含む。

【0032】

第28の態様は、ガラスセラミックス物品が、厚さ0.8mmにおいて測定された450nm～800nmの電磁放射波長の85%超の光透過を有する、第16から第27までの態様のいずれか1つの電子デバイスを含む。

20

【0033】

第29の態様は、ガラスセラミックス物品が、0.3mm～1.0mmの厚さを有する、第16から第28までの態様のいずれか1つの電子デバイスを含む。

【0034】

第30の態様は、ガラス物品をガラスセラミックスにセラミックス化するための方法であって、ガラス物品を加熱装置内に置くステップと、ガラス物品を第1の保持温度まで第1の所定の加熱速度で加熱するステップと、ガラス物品を第1の保持温度で第1の所定の持続時間の間保持するステップであって、ガラス物品の粘度が、第1の所定の持続時間の間、目標粘度の粘度 $\log \pm 1.0$ ポアズ ($\pm 0.10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$) 以内に維持される、ステップと、ガラス物品を第1の保持温度から第2の保持温度まで第2の所定の加熱速度で加熱するステップと、ガラス物品を第2の保持温度で第2の持続時間の間保持するステップであって、ガラス物品を第1の保持温度から加熱するステップから第2の持続時間を通じてガラス物品の密度が監視されるステップと、ガラス物品の密度変化速度の絶対値が $0.10 (\text{g} / \text{cm}^3) / \text{分}$ 以下であるとき第2の持続時間を終了するステップとを含む方法を含む。

30

【0035】

第31の態様は、ガラス物品の密度変化速度の絶対値が $0.00 (\text{g} / \text{cm}^3) / \text{分}$ であるとき第2の持続時間を終了するステップが起こる、第30の態様の方法を含む。

40

【0036】

第32の態様は、第1の所定の持続時間の間、ガラス物品の粘度が目標粘度の粘度 $\log \pm 0.1$ ポアズ ($\pm 0.01 \text{ Pa} \cdot \text{s}$) 以内に維持される、第31の態様の方法を含む。

【0037】

第33の態様は、ガラス物品の粘度が、ガラス物品を第1の保持温度から第2の保持温度まで加熱するステップの少なくとも一部の間、目標粘度の粘度 $\log \pm 1.0$ ポアズ ($\pm 0.10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$) 以内に維持される、第31または第32の態様の方法を含む。

【0038】

第34の態様は、ガラス物品の粘度が、自動粘度制御を用いて第1の所定の持続時間の間、目標粘度の $\log$ 粘度 ± 1.0 ポアズ ($\pm 0.10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$) 以内に維持される、第

50

31から第33までの態様のいずれか1つの方法を含む。

【0039】

第35の態様は、ガラス物品を第1の保持温度から第2の保持温度まで加熱するステップおよびガラス物品を第2の保持温度で第2の持続時間の間保持するステップの間、ガラス物品の密度が *in situ* で監視される、第31から第34までの態様のいずれか1つの方法を含む。

【0040】

第36の態様は、ガラス物品を第1の保持温度から第2の保持温度まで第2の所定の加熱速度で加熱するステップおよびガラス物品を第2の保持温度で第2の持続時間の間保持するステップの間、ガラス物品の密度が膨張計を用いて *in situ* で監視される、第34の態様の方法を含む。

10

【0041】

第37の態様は、ガラス物品の密度が少なくとも50分間一定であるとき第2の持続時間が終了される、第31から第36までの態様のいずれか1つの方法を含む。

【0042】

第38の態様は、ガラス物品の密度が少なくとも100分間一定であるとき第2の持続時間が終了される、第31から第37までの態様のいずれか1つの方法を含む。

【0043】

第39の態様は、第1の所定の加熱速度が、自動粘度制御システムの性能に少なくとも部分的に基づいて決定される、第31から第38までの態様のいずれか1つの方法を含む。

20

【0044】

第40の態様は、第2の所定の加熱速度が、自動粘度制御システムの性能に少なくとも部分的に基づいて決定される、第31から第39までの態様のいずれか1つの方法を含む。

【0045】

第41の態様は、重量拘束力をガラス物品に印加するステップをさらに含む、第31から第40までの態様のいずれか1つの方法を含む。

【0046】

第42の態様は、ガラス物品が、ガラス積層体の部分である、第31から第41までの態様のいずれか1つの方法を含む。

【0047】

30

第43の態様は、ガラス積層体が、第1のセッターと、第1のセッター上に置かれた複数のガラスシートと、ガラスシートの積層体上の第2のセッターとを含む、第42の態様の方法を含む。

【0048】

第44の態様は、複数のガラスシートが、少なくとも10枚のガラスシートを含む、第42または第43の態様の方法を含む。

【0049】

第45の態様は、複数のガラスシートが、少なくとも20枚のガラスシートを含む、第42から第44までの態様のいずれか1つの方法を含む。

【0050】

40

第46の態様は、第1の所定の持続時間内のプログラムされた温度からのガラス物品の温度差が $\pm 8^{\circ}\text{C}$ 以内である、第31から第45までの態様のいずれか1つの方法を含む。

【0051】

第47の態様は、第1の所定の持続時間内のプログラムされた温度からのガラス物品の温度差が $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 以内である、第31から第46までの態様のいずれか1つの方法を含む。

【0052】

第48の態様は、第2の持続時間内のプログラムされた温度からのガラス物品の温度差が $\pm 8^{\circ}\text{C}$ 以内である、第31から第47までの態様のいずれか1つの方法を含む。

【0053】

第49の態様は、第2の持続時間内のプログラムされた温度からのガラス物品の温度差

50

が±5℃以内である、第31から第48までの態様のいずれか1つの方法を含む。

【0054】

第50の態様は、ガラス物品を第1の保持温度まで第1の所定の加熱速度で加熱するステップが多段階加熱を含む、第31から第49までの態様のいずれか1つの方法を含む。

【0055】

第51の態様は、ガラス物品を第1の保持温度まで第1の所定の加熱速度で加熱するステップの間、ガラス物品の粘度がlog粘度11.0ポアズ(1.10Pa・s)以上に維持される、第31から第50までの態様のいずれか1つの方法を含む。

【0056】

第52の態様は、第1の所定の持続時間の間、ガラス物品の粘度がlog粘度11.0ポアズ(1.10Pa・s)以上に維持される、第31から第51までの態様のいずれか1つの方法を含む。

10

【0057】

第53の態様は、第1の保持温度から第2の保持温度までガラス物品を加熱するステップの間、ガラス物品の粘度がlog粘度11.0ポアズ(1.10Pa・s)以上に維持される、第31から第52までの態様のいずれか1つの方法を含む。

【0058】

第54の態様は、ガラス物品の粘度が、前記方法の全持続時間の間、log粘度11.0ポアズ(1.10Pa・s)以上に維持される、第31から第53までの態様のいずれか1つの方法を含む。

20

【0059】

第55の態様は、第1の所定の持続時間の間、ガラス物品の粘度がlog粘度11.0ポアズ(1.10Pa・s)未満に維持される、第31から第54までの態様のいずれか1つの方法を含む。

【0060】

第56の態様は、ガラスセラミックス物品であって、第1の表面と、第1の表面に対向する第2の表面と、1つ以上の結晶相と、残留ガラス相と、第1の表面から圧縮深さ(DOC)まで延びる圧縮応力層と、90MPa超の最大中央張力と、22J/m²超の貯蔵引張エネルギーと、1.0MPa√m超の破壊靱性と、0.2未満のヘイズとを有するガラスセラミックス物品を含む。

30

【0061】

第57の態様は、95GPa超のヤング率をさらに有する、第56の態様のガラスセラミックス物品を含む。

【0062】

第58の態様は、破壊靱性が1.0MPa√m超~2.0MPa√mの範囲内である、第56または第57の態様のガラスセラミックス物品を含む。

【0063】

第59の態様は、ガラスセラミックス物品であって、第1の表面と、第1の表面に対向する第2の表面と、1つ以上の結晶相と、残留ガラス相と、第1の表面から圧縮深さ(DOC)まで延びる圧縮応力層と、90MPa超の最大中央張力と、22J/m²超の貯蔵引張エネルギーと、95GPa超のヤング率と、0.2未満のヘイズとを有するガラスセラミックス物品を含む。

40

【0064】

第60の態様は、ヤング率が95GPa超~110GPaの範囲内である、第59の態様のガラスセラミックス物品を含む。

【0065】

第61の態様は、Li₂O(モル%) / R₂O(モル%) (式中、R₂Oは、アルカリ金属酸化物の和である)の比が0.85超である、第56から第60までの態様のいずれか1つのガラスセラミックス物品を含む。

【0066】

50

第62の態様は、1.7モル%～4.5モル%の範囲内の ZrO_2 をさらに含む、第59から第61までの態様のいずれか1つのガラスセラミックス物品を含む。

【0067】

第63の態様は、ガラスセラミックス物品であって、第1の表面と、第1の表面に対向する第2の表面と、1つ以上の結晶相と、残留ガラス相と、第1の表面から圧縮深さ(DOC)まで延びる圧縮応力層と、90MPa超の最大中央張力と、 $22 J/m^2$ 超の貯蔵引張エネルギーと、1.7モル%～4.5モル%の範囲内の ZrO_2 とを有し、 Li_2O (モル%) / R_2O (モル%) (式中、 R_2O は、アルカリ金属酸化物の和である)の比が0.85超である、ガラスセラミックス物品を含む。

【0068】

第64の態様は、残留ガラス相が、ガラスセラミックス物品の50質量%以下である、第56から第63までの態様のいずれか1つのガラスセラミックスを含む。

【0069】

第65の態様は、1つ以上の結晶相がベタライトを含む、第56から第64までの態様のいずれか1つのガラスセラミックスを含む。

【0070】

第66の態様は、1つ以上の結晶相がニケイ酸リチウムを含む、第56から第65までの態様のいずれか1つのガラスセラミックスを含む。

【0071】

第67の態様は、ニケイ酸リチウムおよびベタライト以外の結晶相の和が、ガラスセラミックス物品の1質量%未満である、第56から第66までの態様のいずれか1つのガラスセラミックスを含む。

【0072】

第68の態様は、ガラスセラミックス物品が透明であり、かつ1mmの厚さにおいて450nm～800nmの波長範囲内で少なくとも85%の光の透過率を有する、第56から第67までの態様のいずれか1つのガラスセラミックスを含む。

【0073】

第69の態様は、ガラスセラミックス物品が、破片試験に供されたとき5個未満の破片に割れる、第56から第68までの態様のいずれか1つのガラスセラミックスを含む。

【0074】

第70の態様は、最大中央張力が90MPa超～180MPaの範囲内である、第56から第69までの態様のいずれか1つのガラスセラミックスを含む。

【0075】

第71の態様は、貯蔵引張エネルギーが $22 J/m^2$ 超～ $60 J/m^2$ の範囲内である、第56から第70までの態様のいずれか1つのガラスセラミックスを含む。

【0076】

第72の態様は、150nm以下の最長寸法を有する結晶粒をさらに含む、第56の態様のガラスセラミックスを含む。

【0077】

第73の態様は、消費者電子製品であって、前面、背面および側面を備えるハウジングと、少なくとも部分的にハウジング内にある電気部品であって、少なくともコントローラと、メモリと、ハウジングの前面にあるまたは隣接するディスプレイとを含む、電気部品と、ディスプレイ全体にわたって配置されたカバー基板とを含み、ハウジングの一部またはカバー基板のうちの少なくとも1つが、先行する態様のいずれかのガラスセラミックス物品を含む、消費者電子製品を含む。

【0078】

第74の態様は、ガラスセラミックス物品を形成する方法であって、核形成された結晶化可能なガラス組成物を生成するためにガラス組成物を核形成温度まで加熱するステップと、核形成された結晶化可能なガラス組成物を結晶化温度まで加熱するステップと、ガラスセラミックス物品を生産するために結晶化温度を所定の時間の間維持するステップ

10

20

30

40

50

とを含み、ガラス—セラミックス物品が、 $1.0\text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 超の破壊靱性と、 0.2 未満のヘイズとを有する方法を含む。

【0079】

第75の態様は、核形成された結晶化可能なガラス組成物を生産するために核形成温度を所定の時間の間維持するステップをさらに含む、第74の態様の方法を含む。

【0080】

第76の態様は、核形成温度を維持するための時間が1分～6時間の範囲内である、第75の態様の方法を含む。

【0081】

第77の態様は、ガラス組成物が核形成温度に維持されない、第74から第76までの態様のいずれか1つの方法を含む。

10

【0082】

第78の態様は、核形成された結晶化可能なガラス組成物を中間温度まで加熱するステップであって、中間温度が核形成温度より高く、かつ結晶化温度より低い、ステップと、核形成された結晶化可能なガラス組成物を中間温度から結晶化温度まで加熱するステップとをさらに含む、第74から第77までの態様のいずれか1つの方法を含む。

【0083】

第79の態様は、中間温度を所定の時間の間維持するステップをさらに含む、第78の態様の方法を含む。

【0084】

20

第80の態様は、核形成された結晶化可能なガラス組成物を核形成温度から中間温度まで加熱するための加熱速度が、核形成された結晶化可能なガラス組成物を中間温度から結晶化温度まで加熱するための加熱速度とは異なる、第78または第79の態様の方法を含む。

【0085】

第81の態様は、核形成結晶化可能なガラス組成物が中間温度に維持されない、第80の態様の方法を含む。

【0086】

第82の態様は、ガラス—セラミックス物品の第1の表面から圧縮深さ(DOC)まで延びる圧縮応力層を生成するためにガラス—セラミックス物品をイオン交換処理に供するステップをさらに含む、イオン交換処理後、ガラス—セラミックス物品が、 90 MPa 超の最大中央張力と、 22 J/m^2 超の貯蔵引張エネルギーとを有する、第78から第81までの態様のいずれか1つの方法を含む。

30

【0087】

第83の態様は、核形成温度が 550°C ～ 650°C の範囲内である、第78から第82までの態様のいずれか1つの方法を含む。

【0088】

第84の態様は、核形成温度まで加熱するステップが、室温から核形成温度まで $0.01^\circ\text{C}/\text{分}$ ～ $50^\circ\text{C}/\text{分}$ の範囲内の加熱速度で加熱するステップを含む、第78から第83までの態様のいずれか1つの方法を含む。

40

【0089】

第85の態様は、結晶化温度が 680°C ～ 800°C の範囲内である、第78から第84までの態様のいずれか1つの方法を含む。

【0090】

第86の態様は、結晶化温度を維持するための所定の時間が1分～4時間の範囲内である、第78から第85までの態様のいずれか1つの方法を含む。

【0091】

第87の態様は、結晶化温度まで加熱するステップが、核形成温度から結晶化温度まで $0.01^\circ\text{C}/\text{分}$ ～ $50^\circ\text{C}/\text{分}$ の範囲内の加熱速度で加熱するステップを含む、第78から第86までの態様のいずれか1つの方法を含む。

50

【0092】

第86の態様は、第1の冷却段階において、ガラス—セラミックス物品を結晶化温度から第1の温度まで第1の冷却速度で冷却するステップと、第2の冷却段階において、ガラス—セラミックス物品を第1の温度から第2の温度まで第2の冷却速度で冷却するステップとをさらに含み、第1の冷却速度が第2の冷却速度よりも低い、第78から第87までの態様のいずれか1つの方法を含む。

【0093】

第87の態様は、第1の冷却段階において、ガラス—セラミックス物品を結晶化温度から第1の温度まで第1の冷却速度で冷却するステップと、中間冷却段階において、ガラス—セラミックス物品を第1の温度から第2の温度まで第2の冷却速度で冷却するステップと、第2の冷却段階において、ガラス—セラミックス物品を第2の温度から第3の温度まで第3の冷却速度で冷却するステップとをさらに含み、(i)第1の冷却速度が第2の冷却速度および第3の冷却速度よりも低く、(ii)第2の冷却速度が第3の冷却速度よりも低い、第78から第86までの態様のいずれか1つの方法を含む。

10

【0094】

第88の態様は、ガラス—セラミックスが、厚さ1mm当たり15nm未満の光学リタデーションを有する、第78から第87までの態様のいずれか1つの方法を含む。

【0095】

第89の態様は、ガラス—セラミックス物品を形成する方法であって、ガラス組成物を核形成温度(T_N)まで加熱するステップと、核形成された結晶化可能なガラス組成物を生産するために核形成温度を第1の所定の時間(t_N)の間維持するステップと、核形成された結晶化可能なガラス組成物を結晶化温度(T_C)まで加熱するステップと、ガラス—セラミックス物品を生産するために結晶化温度を第2の所定の時間(t_C)の間維持するステップとを含み、 $(103 - 0.260T_N + 0.000203(T_N)^2 - 7.96t_N + 0.1532(t_N)^2 - 0.019T_C - 0.000008(T_C)^2 - 10.03t_C + 0.00597T_N * t_N + 0.00463t_N * T_C + 0.01342T_C * t_C) < 0.2$ である方法を含む。

20

【0096】

第90の態様は、ガラス—セラミックス物品のヘイズを制御するための方法であって、 $(103 - 0.260T_N + 0.000203(T_N)^2 - 7.96t_N + 0.1532(t_N)^2 - 0.019T_C - 0.000008(T_C)^2 - 10.03t_C + 0.00597T_N * t_N + 0.00463t_N * T_C + 0.01342T_C * t_C) < 0.2$ であるように核形成温度(T_N)、第1の所定の時間(t_N)、結晶化温度(T_C)、および第2の所定の時間(t_C)を選択するステップを含む方法を含む。

30

【0097】

第91の態様は、ガラス組成物を核形成温度(T_N)まで加熱するステップと、核形成された結晶化可能なガラス組成物を生産するために核形成温度を第1の所定の時間(t_N)の間維持するステップと、核形成された結晶化可能なガラス組成物を結晶化温度(T_C)まで加熱するステップと、ガラス—セラミックス物品を生産するために結晶化温度を第2の所定の時間(t_C)の間維持するステップとをさらに含む、第90の態様の方法を含む。

40

【0098】

第92の態様は、複数のガラスシートをセラミックス化する方法であって、第1のセッタープレートと第2のセッタープレートの上に第1の積層体内の複数のガラスシートの第1の部分と、そして第1の積層体の上の第2のセッタープレートと第3のセッタープレートの上に第2の積層体内の複数のガラスシートの第2の部分をガラス積層構成体で配置するステップと、複数のガラスシートをセラミックス化するためのセラミリングサイクルにガラス積層構成体を曝すステップとを含み、ガラスシートがセラミリングサイクルの間、核形成温度まで所定の時間の間加熱されるとき、第1の積層体または第2の積層体の ΔT が10℃未満である、またはガラスシートがセラミリングサイクルの間、結晶化温度まで所定の

50

時間の間加熱されるとき、第1の積層体または第2の積層体の ΔT が 10°C 未満である方法を含む。

【0099】

第93の態様は、複数のガラスシートが、 $21\mu\text{m}$ 以下の最大厚さ変動を有する、第92の態様の方法を含む。

【0100】

第94の態様は、複数のガラスシートそれぞれの上のエッジビードを除去するステップをさらに含む、第92または第93の態様の方法を含む。

【0101】

第95の態様は、複数のガラスシートのうちの1つと、複数のガラスシートのうちの隣接する1つの間に窒化ホウ素とコロイド状無機結合剤の水性分散物から剥離剤層を形成するステップをさらに含む、第92から第94までの態様のいずれか1つの方法を含む。

10

【0102】

第96の態様は、複数のガラスシートのうちの1つと、第1のセッタープレート、第2のセッタープレート、または第3のセッタープレートのうちの隣接する1つの間に窒化ホウ素とコロイド状無機結合剤の水性分散物から剥離剤層を形成するステップをさらに含む、第92から第95までの態様のいずれか1つの方法を含む。

【0103】

第97の態様は、ガラスシートが核形成温度に維持される所定の時間の間、ガラス積層構成体が、第1のセッタープレートに近接する第1の積層体の底部と第3のセッタープレートに近接する第2の積層体の上部の間で 2.2°C 以下の ΔT を有する、第92から第96までの態様のいずれか1つの方法を含む。

20

【0104】

第98の態様は、セラミシングプロセスが、セラミシングプロセス中の最高温度から約 450°C の温度までの約 $4^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度の制御された冷却と、その後続くほぼ室温の温度までのクエンチングステップとを含む、第92から第97までの態様のいずれか1つの方法を含む。

【0105】

第99の態様は、第1のセッタープレート、第2のセッタープレート、および第3のセッタープレートのそれぞれが反応結合炭化ケイ素を含む、第92から第98までの態様のいずれか1つの方法を含む。

30

【0106】

第100の態様は、第1のセッタープレート、第2のセッタープレート、および第3のセッタープレートのそれぞれが、約 $100\mu\text{m}$ 以下の最大平坦度を有する、第92から第99までの態様のいずれか1つの方法を含む。

【0107】

第101の態様は、第1のセッタープレート、第2のセッタープレート、および第3のセッタープレートのそれぞれが、約 $25\mu\text{m}$ 以下の最大平坦度を有する、第92から第100までの態様のいずれか1つの方法を含む。

【0108】

第102の態様は、第1のセッタープレート、第2のセッタープレート、および第3のセッタープレートのそれぞれが、約 6.5mm ～約 10mm の厚さを有する、第92から第101までの態様のいずれか1つの方法を含む。

40

【0109】

第103の態様は、ガラス積層構成体が、開いたグリッド構成の鋼を含むキャリアプレート上に支持されている、第92から第102までの態様のいずれか1つの方法を含む。

【0110】

第104の態様は、複数のガラスシートをセラミックス化する方法であって、複数のガラスシートにおける厚さ変動を低減するステップと、第1のセッタープレートと第2のセッタープレートの間に複数のガラスシートをガラス積層構成体で配置するステップと、複

50

数のガラスシートをセラミックス化するためのセラミシングサイクルにガラス積層構成体を曝すステップとを含む方法を含む。

【0111】

第105の態様は、複数のガラスシートにおける厚さ変動を低減するステップが、複数のガラスシートにおける厚さ変動を $21\mu\text{m}$ 以下の最大厚さ変動に低減するステップを含む、第104の態様の方法を含む。

【0112】

第106の態様は、複数のガラスシートそれぞれの上のエッジビードを除去するステップをさらに含む、第104または第105の態様の方法を含む。

【0113】

第107の態様は、複数のガラスシートのうちの1つと、複数のガラスシートのうちの隣接する1つの間に窒化ホウ素とコロイド状無機結合剤の水性分散物から剥離剤層を形成するステップをさらに含む、第104から第106までの態様のいずれか1つの方法を含む。

【0114】

第108の態様は、ガラスシートが核形成温度に維持される所定の時間の間、ガラス積層構成体が、第1のセッタープレートに近接するガラスシートと第2のセッタープレートに近接するガラスシートの間で 2.2°C 以下の ΔT を有する、第104から第107までの態様のいずれか1つの方法を含む。

【0115】

第109の態様は、セラミシングプロセスが、セラミシングプロセス中の最高温度から約 450°C の温度までの約 $4^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度の制御された冷却と、その後続くほぼ室温の温度までのクエンチングステップとを含む、第104から第108までの態様のいずれか1つの方法を含む。

【0116】

第110の態様は、第1のセッタープレートおよび第2のセッタープレートのそれぞれが、約 $25\mu\text{m}$ 以下の最大平坦度を有する、第104から第109までの態様のいずれか1つの方法を含む。

【0117】

第111の態様は、ガラス積層構成体が、開いたグリッド構成の鋼を含むキャリアプレート上に支持されている、第104から第110までの態様のいずれか1つの方法を含む。

【0118】

第112の態様は、複数のガラスシートをセラミックス化する方法であって、第1のセッタープレートと第2のセッタープレートの間に積層体内の複数のガラスシートをガラス積層構成体で配置するステップと、複数のガラスシートをセラミックス化するためのセラミシングサイクルにガラス積層構成体を曝すステップとを含み、第1のセッタープレートおよび第2のセッタープレートがそれぞれ、室温でASTM E1461にしたがって測定された約 $670\text{J}/\text{kg}\cdot\text{K}$ ～約 $850\text{J}/\text{kg}\cdot\text{K}$ の比熱容量、ASTM C20にしたがって測定された約 $2500\text{kg}/\text{m}^3$ 超の嵩密度、または約 $2.50\times 10^{-5}\text{m}^2/\text{s}$ 超の熱拡散率を有する方法を含む。

【0119】

第113の態様は、第1のセッタープレートおよび第2のセッタープレートがそれぞれ、室温でASTM E1461にしたがって測定された約 $670\text{J}/\text{kg}\cdot\text{K}$ ～約 $850\text{J}/\text{kg}\cdot\text{K}$ の比熱容量と、ASTM C20にしたがって測定された約 $2500\text{kg}/\text{m}^3$ 超の嵩密度とを有する、第112の態様の方法を含む。

【0120】

第114の態様は、第1のセッタープレートおよび第2のセッタープレートがそれぞれ、室温でASTM E1461にしたがって測定された約 $670\text{J}/\text{kg}\cdot\text{K}$ ～約 $850\text{J}/\text{kg}\cdot\text{K}$ の比熱容量と、約 $2.50\times 10^{-5}\text{m}^2/\text{s}$ 超の熱拡散率とを有する、第112または第113の態様の方法を含む。

10

20

30

40

50

【0121】

第115の態様は、第1のセッタープレートおよび第2のセッタープレートがそれぞれ、ASTM C20にしたがって測定された約 2500 kg/m^3 超の嵩密度と、約 $2.50 \times 10^{-5}\text{ m}^2/\text{s}$ 超の熱拡散率とを有する、第112から第114までの態様のいずれか1つの方法を含む。

【0122】

第116の態様は、第1のセッタープレートおよび第2のセッタープレートのうちの少なくとも1つが、少なくとも85質量%の反応結合炭化ケイ素を含む、第112から第115までの態様のいずれか1つの方法を含む。

【0123】

第117の態様は、第1のセッタープレートおよび第2のセッタープレートのうちの少なくとも1つが、約1%未満の気孔率を有する、第112から第116までの態様のいずれか1つの方法を含む。

【0124】

第118の態様は、第1のセッタープレートおよび第2のセッタープレートのうちの少なくとも1つが、約 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下の最大平坦度を有する、第112から第117までの態様のいずれか1つの方法を含む。

【0125】

第119の態様は、第1のセッタープレートおよび第2のセッタープレートのうちの少なくとも1つが、約 $75\text{ }\mu\text{m}$ 以下の最大平坦度を有する、第112から第118までの態様のいずれか1つの方法を含む。

【0126】

第120の態様は、第1のセッタープレートおよび第2のセッタープレートのうちの少なくとも1つが、約 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下の最大平坦度を有する、第112から第119までの態様のいずれか1つの方法を含む。

【0127】

第121の態様は、第1のセッタープレートおよび第2のセッタープレートのうちの少なくとも1つが、約 $25\text{ }\mu\text{m}$ 以下の最大平坦度を有する、第112から第120までの態様のいずれか1つの方法を含む。

【0128】

第122の態様は、第1のセッタープレートおよび第2のセッタープレートがそれぞれ、約 6.5 mm ～約 10 mm の厚さ t を有する、第112から第121までの態様のいずれか1つの方法を含む。

【0129】

第123の態様は、第1のセッタープレートおよび第2のセッタープレートがそれぞれ、室温でASTM E1461にしたがって測定された約 $670\text{ J/kg}\cdot\text{K}$ ～約 $700\text{ J/kg}\cdot\text{K}$ の比熱容量を有する、第112から第122までの態様のいずれか1つの方法を含む。

【0130】

第124の態様は、第1のセッタープレートおよび第2のセッタープレートがそれぞれ、ASTM C20にしたがって測定された約 3000 kg/m^3 ～約 3500 kg/m^3 の嵩密度を有する、第112から第123までの態様のいずれか1つの方法を含む。

【0131】

第125の態様は、第1のセッタープレートおよび第2のセッタープレートがそれぞれ、約 $7.50 \times 10^{-5}\text{ m}^2/\text{s}$ ～約 $1.50 \times 10^{-4}\text{ m}^2/\text{s}$ の熱拡散率を有する、第112から第124までの態様のいずれか1つの方法を含む。

【0132】

第126の態様は、第1のセッタープレートおよび第2のセッタープレートがそれぞれ、室温でASTM E1461にしたがって測定された約 $180\text{ W/m}\cdot\text{K}$ ～約 $250\text{ W/m}\cdot\text{K}$ の熱伝導率を有する、第112から第125までの態様のいずれか1つの方法を

10

20

30

40

50

含む。

【0133】

第127の態様は、複数のガラスシートをセラミックス化するためのシステムであって、セラミシングプロセスの間、複数のガラスシートを支持するキャリアプレートと、キャリアプレートにより支持された少なくとも1つのセッタープレートであって、反応結合炭化ケイ素を含み、かつ約100 μm 以下の最大平坦度を有する、少なくとも1つのセッタープレートとを含むシステムを含む。

【0134】

第128の態様は、セッタープレートが、約25 μm 以下の最大平坦度を有する、第127の態様の方法を含む。

【0135】

第129の態様は、セッタープレートが、室温でASTM E1461にしたがって測定された約670 J/kg $\cdot$ K $\sim$ 約850 J/kg $\cdot$ Kの比熱容量、ASTM C20にしたがって測定された約2500 kg/m³超の嵩密度、または約2.50 $\times$ 10⁻⁵ m²/s超の熱拡散率を有する、第127または第128の態様の方法を含む。

【0136】

第130の態様は、キャリアプレートが、開いたグリッド構成の鋼を含む、第127から第129までの態様のいずれか1つの方法を含む。

【0137】

第131の態様は、セッタープレートが、約6.5 mm $\sim$ 約10 mmの厚さtを有する、第127から第130までの態様のいずれか1つの方法を含む。

【0138】

第132の態様は、コーティングされたガラス物品であって、その上に剥離剤層を有するガラス基板を含み、剥離剤層が、窒化ホウ素とコロイド状無機結合剤とを含む水性分散物から形成されている、コーティングされたガラス物品を含む。

【0139】

第133の態様は、コロイド状無機結合剤が酸化アルミニウムを含む、第132の態様のコーティングされたガラス物品を含む。

【0140】

第134の態様は、窒化ホウ素が、約2 μm $\sim$ 約4 μm の平均粒径を有する凝集粒子の形態で存在する、第132または第133の態様のコーティングされたガラス物品を含む。

【0141】

第135の態様は、水性分散物が揮発性有機溶媒を実質的に含まない、第132から第134までの態様のいずれか1つのコーティングされたガラス物品を含む。

【0142】

第136の態様は、水性分散物が、少なくとも1つの分散剤をさらに含む、第132から第135までの態様のいずれか1つのコーティングされたガラス物品を含む。

【0143】

第137の態様は、剥離剤層が、約2 g/sm $\sim$ 約6 g/sm (約2 g/m² $\sim$ 約6 g/m²)の乾燥コート重量を有する、第132から第136までの態様のいずれか1つのコーティングされたガラス物品を含む。

【0144】

第138の態様は、ガラス基板がガラスセラミックス基板を含む、第132から第137までの態様のいずれか1つのコーティングされたガラス物品を含む。

【0145】

第139の態様は、コーティングされたガラス基板が、ASTM D1003にしたがって測定された約76% $\sim$ 約83%の透過パーセントを有する、第132から第138までの態様のいずれか1つのコーティングされたガラス物品を含む。

【0146】

第140の態様は、コーティングされたガラス基板が、ASTM D1044にしたが

10

20

30

40

50

って測定された約25%～約38%のヘイズパーセントを有する、第138または第139の態様のコーティングされたガラス物品を含む。

【0147】

第141の態様は、複数のガラスシートをセラミックス化する方法であって、セッタープレートの中の少なくとも1つおよび複数のガラスシートのうちの1つ以上の上に、窒化ホウ素とコロイド状無機結合剤とを含む水性分散物をスプレーコーティングするステップと、少なくとも2枚のセッタープレートの間に複数のガラスシートをガラス積層構成体で配置するステップと、複数のガラスシートをセラミックス化するのに十分なセラミックスサイクルにガラス積層構成体を曝すステップとを含む方法を含む。

【0148】

第142の態様は、コロイド状無機結合剤が酸化アルミニウムを含む、第141の態様の方法を含む。

【0149】

第143の態様は、窒化ホウ素が、約2 μm ～約4 μm の平均粒径を有する凝集粒子の形態で存在する、第141または第142の態様の方法を含む。

【0150】

第144の態様は、水性分散物が揮発性有機溶媒を実質的に含まない、第141から第143までの態様のいずれか1つの方法を含む。

【0151】

第145の態様は、水性分散物が、約1.0～約1.2の比重を有する、第141から第143までの態様のいずれか1つの方法を含む。

【0152】

第146の態様は、水性分散物が、約120cP～約160cP（約120mPa $\cdot$ s～約160mPa $\cdot$ s）の粘度を有する、第141から第145までの態様のいずれか1つの方法を含む。

【0153】

第147の態様は、水性分散物が、約3～約5のpHを有する、第141から第146までの態様のいずれか1つの方法を含む。

【0154】

第148の態様は、剥離剤層を形成するために複数のガラスシートのうちの1つの表面上に水性分散物がスプレーコーティングされ、少なくとも2枚のセッタープレートの間に複数のガラスシートを配置するステップが、剥離剤層がガラスシートの表面と、隣接するガラスシートの間にあるように、その上に剥離剤層を有するガラスシートを隣接するガラスシートの下方に配置するステップを含む、第141から第147までの態様のいずれか1つの方法を含む。

【0155】

第149の態様は、剥離剤層が、約2gsm～約6gsm（約2g/m²～約6g/m²）の乾燥コート重量を有する、第141から第148までの態様のいずれか1つの方法を含む。

【0156】

第150の態様は、セラミックスサイクルにガラス積層構成体を曝すステップの後、その上に剥離剤層を有するガラスシートが、ASTM D1003にしたがって測定された約76%～約83%の透過パーセントを有する、第141から第149までの態様のいずれか1つの方法を含む。

【図面の簡単な説明】

【0157】

【図1】本明細書に開示および記載の実施形態によるガラス積層体を示す概略図である。

【図2】本明細書に記載の1つ以上の実施形態による開いたグリッド構成を有するキャリアプレートの概略図である。

【図3】本明細書に記載の1つ以上の実施形態による中空プレート構成を有するキャリア

10

20

30

40

50

プレートの概略図である。

【図 4】開いたグリッド銅キャリアプレートおよび本明細書に記載の 1 つ以上の実施形態による炭化ケイ素中空キャリアプレートについて、加熱時間（分；x 軸）の関数としてモデル化された ΔT （℃；y 軸）をプロットしたグラフである。

【図 5】実施例 A ならびに比較例 1 および 2 のセッタープレートについて、加熱時間（分；x 軸）の関数としてモデル化された ΔT （℃；y 軸）をプロットしたグラフである。

【図 6】2 つの異なるセッター材料の最大応力（MPa；y 軸）をプロットしたグラフであり、グラフ中、反応結合炭化ケイ素が使用されたセッター材料が左側、ケイ素耐火ボードが使用されたセッター材料が右側である。

【図 7】本明細書に記載の 1 つ以上の実施形態によるセラミシング後の反応結合炭化ケイ素セッタープレートの表面上に Si がいないことを示す EDX（エネルギー分散型 X 線）を示す図である。

10

【図 8】本明細書に記載の 1 つ以上の実施形態による様々なガラスセラミックス物品の XRD（X 線回折）を示す図である。

【図 9】本明細書に記載の 1 つ以上の実施形態による様々なセッタープレート平坦度および追加の重量における最大撓み（ μm ；y 軸）のグラフである。

【図 10】本明細書に記載の 1 つ以上の実施形態によるセッタープレートの平坦度の CMM（座標測定機）測定のための走査パターンを示す概略図である。

【図 11】本明細書に記載の 1 つ以上の実施形態による、様々な量の印加力に対するガラス積層体の厚さを通じた最大撓み（ μm ；左 y 軸）をバーとして、様々な量の印加力に対する最大応力（MPa；右 y 軸）を折れ線グラフとして示すグラフである。

20

【図 12】本明細書に記載の 1 つ以上の実施形態による様々なガラス積層体における透過 %（y 軸）のグラフである。

【図 13】本明細書に記載の 1 つ以上の実施形態による様々なガラス積層体における %ヘイズ（y 軸）のグラフである。

【図 14】本明細書に記載の 1 つ以上の実施形態による様々なスプレーヘッド間隔を用いた剥離剤コーティングの塗布について、積層位置（左から右へ積層体の底部から積層体の上部へ；x 軸）に応じて最大撓み（ μm ；y 軸）をプロットしたグラフである。

【図 15】本明細書に記載の 1 つ以上の実施形態による中間層セッタープレートを含むガラス積層構成体の概略図である。

30

【図 16】本明細書に記載の 1 つ以上の実施形態によるガラス積層体内の上部ガラスシートおよびガラス積層体内の底部ガラスシートについて、時間（x 軸）に応じてガラス層中心温度（℃；y 軸）をプロットしたグラフである。

【図 17】本明細書に記載の 1 つ以上の実施形態によるガラス積層体内の上部ガラスシートおよびガラス積層体内の底部ガラスシートについて、セラミシングプロセスの間、時間（x 軸）に応じてガラス層温度（℃；y 軸）をプロットしたグラフである。

【図 18】本明細書に記載の 1 つ以上の実施形態による中間層セッタープレートを含まないガラス積層体（左）および中間層セッタープレートを含むガラス積層体（右）について、様々な量の印加力に対するガラス積層体の厚さを通じた最大撓み（ μm ；左 y 軸）をバーとして、最大応力（MPa；右 y 軸）を折れ線グラフとして示すグラフである。

40

【図 19】本明細書に開示および記載の実施形態によるセラミシングサイクルの間のガラスセラミックス物品の結晶相を示すグラフである。

【図 20】本明細書に開示および記載の実施形態によるセラミシングサイクルの間のガラスセラミックス物品の熱量測定を示すグラフである。

【図 21 A】本明細書に開示および記載の実施形態による遮蔽ガラスセラミックス物品および力接触ガラスセラミックス物品の応力ならびに撓みを示す概略図である。

【図 21 B】本明細書に開示および記載の実施形態による遮蔽ガラスセラミックス物品および力接触ガラスセラミックス物品の応力ならびに撓みを示す概略図である。

【図 22】本明細書に開示および記載の実施形態による積層体内の熱電対の位置を示す概略図である。

50

【図 2 3】本明細書に開示および記載の実施形態によるセラミックス化サイクルの間に熱電対により読み取られた温度を示すグラフである。

【図 2 4】本明細書に開示および記載の実施形態によるセラミックス化サイクルの間に熱電対により読み取られた温度を示すグラフである。

【図 2 5】本明細書に開示および記載の実施形態によるガラスシートおよびセラミックス化されたシートのセラミックス化サイクルの間に熱電対により読み取られた温度を示すグラフである。

【図 2 6】本明細書に開示および記載の実施形態によるガラスシートおよびセラミックス化されたシートのセラミックス化サイクルの間に熱電対により読み取られた温度を示すグラフである。

10

【図 2 7】本明細書に記載の 1 つ以上の実施形態による様々な厚さ変動性を有するガラス積層体の厚さを通じた最大撓み (μm ; y 軸) を示すグラフである。

【図 2 8】本明細書に記載の 1 つ以上の実施形態による様々なセッタープレート平坦度におけるガラス積層体の厚さを通じた最大撓み (μm ; y 軸) を示すグラフである。

【図 2 9 A】本明細書に記載の 1 つ以上の実施形態によるエッジビードが除去された 2.6 mm ガラス片の撓みのグラフ表示である。

【図 2 9 B】本明細書に記載の 1 つ以上の実施形態によるエッジビードが残っている 2.6 mm ガラス片の撓みのグラフ表示である。

【図 3 0】本明細書に記載の 1 つ以上の実施形態によるエッジビードが残っているガラスセラミックス物品 (上) およびエッジビードが除去されたガラスセラミックス物品 (下) の応力のグラフ表示である。

20

【図 3 1】本明細書に記載の 1 つ以上の実施形態による様々な長さおよび幅のガラスセラミックス部品について、部品長さ (mm; x 軸) の関数として臨界デルタ T ($^{\circ}\text{C}$; y 軸) をプロットしたグラフである。

【図 3 2】本明細書に開示および記載の実施形態による冷却サイクルの例示的な図である。

【図 3 3】本明細書に開示および記載の実施形態による別の冷却サイクルの例示的な図である。

【図 3 4】本明細書に開示および記載の実施形態によるセラミックス化サイクルの自動粘度制御 (AVC) 核形成相において使用される比例-積分-微分 (PID) ロジックのフローチャートである。

30

【図 3 5 A】本明細書に開示および記載の実施形態によるセラミックス化サイクルの時間測定に対する温度ならびに核形成および結晶化 (成長) を示すグラフである。

【図 3 5 B】本明細書に開示および記載の実施形態によるセラミックス化サイクル中の温度に対する核形成速度および結晶成長速度を示すグラフである。

【図 3 6】本明細書に開示および記載の実施形態によるセラミックス化サイクルの AVC 核形成相を操作するために使用されるシステムを示すブロック図である。

【図 3 7】本明細書に開示および記載の実施形態によるセラミックス化サイクルの分単位的时间に対するポアズ単位の $\log$ 粘度を示すグラフである。

【図 3 8】本明細書に開示および記載の実施形態によるセラミックス化サイクルの分単位的时间に対する摂氏単位の温度を示すグラフである。

40

【図 3 9】本明細書に開示および記載の実施形態によるガラス物品の密度を測定するために *in-situ* で使用することができる膨張計を示す概略図である。

【図 4 0】本明細書に開示および記載の実施形態によるセラミックス化サイクルの分単位的时间に対する g/cm^3 単位の密度を示すグラフである。

【図 4 1】本明細書に開示および記載の実施形態によるセラミックス化サイクルの分単位的时间に対する g/cm^3 単位の密度を示すグラフである。

【図 4 2】本明細書に開示および記載の実施形態によるセラミックス化サイクルの分単位的时间に対する $\log 10$ ポアズ単位の粘度を示すグラフである。

【図 4 3】本明細書に開示および記載の実施形態によるセラミックス化サイクルの x 軸上の時間単位の時間に対する左 y 軸上の摂氏単位の温度、および x 軸上の時間単位の時間に

50

対する右 y 軸上の $\log 10$ ポアズ単位の粘度を示すグラフである。

【図 4 4 A】本明細書に開示および記載の実施形態によるセラミックス化サイクルによりセラミックス化されたガラスーセラミックス物品の撓みを示す図である。

【図 4 4 B】本明細書に開示および記載の実施形態によるセラミックス化サイクルによりセラミックス化されたガラスーセラミックス物品の撓みを示す図である。

【図 4 4 C】本明細書に開示および記載の実施形態によるセラミックス化サイクルによりセラミックス化されたガラスーセラミックス物品の撓みを示す図である。

【図 4 5 A】本明細書に開示および記載の実施形態によるセラミックス化サイクルによりセラミックス化されたガラスーセラミックス物品の撓みを示す図である。

【図 4 5 B】本明細書に開示および記載の実施形態によるセラミックス化サイクルによりセラミックス化されたガラスーセラミックス物品の撓みを示す図である。

【図 4 5 C】本明細書に開示および記載の実施形態によるセラミックス化サイクルによりセラミックス化されたガラスーセラミックス物品の撓みを示す図である。

【図 4 6】本明細書に開示および記載の実施形態によるセラミックス化サイクルによりセラミックス化されたガラスーセラミックス物品の mm 単位のディスク半径に対する mm 単位の粘性垂れを示すグラフである。

【図 4 7 A】本明細書に開示および記載の実施形態による加熱装置のチャンバ内の測定デバイスの水平位置を示す図である。

【図 4 7 B】本明細書に開示および記載の実施形態による加熱装置のチャンバ内の測定デバイスの垂直位置を示す図である。

【図 4 8】本明細書に開示および記載の実施形態による加熱装置の空のチャンバ内の測定デバイスにより記録された秒単位の時間に対する摂氏単位の温度を示すグラフである。

【図 4 9】本明細書に開示および記載の実施形態によるセラミックス化サイクルによりセラミックス化されたときの x 軸上の秒単位の時間に対する左 y 軸上の摂氏単位のガラスシートの温度および x 軸上の秒単位の時間に対する右 y 軸上の摂氏単位のガラスシート間の温度差を示すグラフである。

【図 5 0】本明細書に開示および記載の実施形態によるセラミックス化サイクルによりセラミックス化されたガラス物品の秒単位の時間に対する摂氏単位のガラスシートの温度ならびにグラフの様々な部分の拡大図を示すグラフである。

【図 5 1】本明細書に開示および記載の実施形態による、分単位の時間に対する摂氏単位のガラスシートの温度差に対する多段階加熱の効果を示すグラフである。

【図 5 2】本明細書に開示および記載の実施形態による、分単位の時間に対する摂氏単位のガラスシートの温度差に対する多段階加熱の効果を示すグラフである。

【図 5 3】本明細書に開示および記載の実施形態による、分単位の時間に対する摂氏単位のガラスシートの温度差に対する多段階加熱の効果を示すグラフである。

【図 5 4】本明細書に開示および記載の実施形態によるセラミックス化サイクルおよび従来のセラミックス化サイクルの分単位の時間に対する摂氏単位の温度を示すグラフである。

【図 5 5】本明細書に開示および記載の実施形態によるセラミックス化サイクルおよび従来のセラミックス化サイクルの分単位の時間に対する g / cm^3 単位の密度を示すグラフである。

【図 5 6】本明細書に開示および記載の実施形態による強化ガラスーセラミックス物品の例示的な断面図である。

【図 5 7 A】本明細書に開示および記載の実施形態によるガラスーセラミックス物品のいずれかを取り込んでいる例示的な電子デバイスの平面図である。

【図 5 7 B】本明細書に開示および記載の実施形態による例示的な電子デバイスの斜視図である。

【図 5 8】実施例 1 による応力プロファイルのプロットである。

【図 5 9】実施例 2 によるイオン交換持続時間が増加する間の中央張力のプロットである。

【図 6 0】実施例 3 によるガラスーセラミックスの相集合を示す図である。

【図 6 1】実施例 3 によるガラスーセラミックスの透過率のプロットである。

10

20

30

40

50

【図 6 2】本明細書に開示および記載の実施形態による積層体内のサンプルの位置を示す概略図である。

【図 6 3】本明細書に開示および記載の実施形態によるシートから切り出されたガラスセラミックス物品の位置を示す概略図である。

【図 6 4】本明細書に開示および記載の実施形態によるガラスシートの平坦度を示すグラフである。

【図 6 5】本明細書に開示および記載の実施形態によるガラスシートの平坦度を示すグラフである。

【図 6 6】本明細書に開示および記載の実施形態によるガラスシートのヘイズを示すグラフである。

10

【図 6 7】本明細書に開示および記載の実施形態によるガラスシートの残留ガラス相の百分率を示すグラフである。

【図 6 8】本明細書に開示および記載の実施形態によるガラスシートのニケイ酸リチウム結晶相の百分率を示すグラフである。

【図 6 9】本明細書に開示および記載の実施形態によるガラスシートのペタライトの百分率を示すグラフである。

【図 7 0】本明細書に開示および記載の実施形態によるガラスシートのラマンデータを示すグラフである。

【図 7 1】本明細書に開示および記載の実施形態によるガラスシートの圧縮応力を示すグラフである。

20

【図 7 2】本明細書に開示および記載の実施形態によるガラスシートの中央張力を示すグラフである。

【図 7 3】本明細書に開示および記載の実施形態によるガラスシートの圧縮深さを示すグラフである。

【図 7 4】本明細書に開示および記載の実施形態によるガラスシートの硬度を示すグラフである。

【図 7 5】本明細書に開示および記載の実施形態によるガラスシートの応力を示すグラフである。

【図 7 6】本明細書に開示および記載の実施形態によるセラミシングサイクルを示すグラフである。

30

【図 7 7】本明細書に開示および記載の実施形態によるガラスシートのヘイズを示すグラフである。

【図 7 8】本明細書に開示および記載の実施形態によるガラスシートの残留ガラス相の百分率を示すグラフである。

【図 7 9】本明細書に開示および記載の実施形態によるガラスシートのニケイ酸リチウムの百分率を示すグラフである。

【図 8 0】本明細書に開示および記載の実施形態によるガラスシートのペタライトの百分率を示すグラフである。

【図 8 1】本明細書に開示および記載の実施形態によるガラスシートの硬度を示すグラフである。

40

【図 8 2】本明細書に開示および記載の実施形態によるガラスシートの硬度を示すグラフである。

【図 8 3】本明細書に開示および記載の実施形態によるガラスシートの硬度を示すグラフである。

【図 8 4】本明細書に開示および記載の実施形態によるガラスシートの透過を示すグラフである。

【図 8 5】本明細書に開示および記載の実施形態によるガラスシートの平坦度を示すグラフである。

【図 8 6】本明細書に開示および記載の実施形態によるガラスシートのヘイズを示すグラフである。

50

【図 8 7】本明細書に開示および記載の実施形態によるガラスシートの応力を示すグラフである。

【図 8 8】本明細書に開示および記載の実施形態によるガラスシートのヘイズを示すグラフである。

【図 8 9】本明細書に開示および記載の実施形態によるガラスシートのヘイズを示すグラフである。

【図 9 0】本明細書に開示および記載の実施形態によるガラスシートのヘイズを示すグラフである。

【図 9 1】本明細書に開示および記載の実施形態によるガラスシートの平坦度を示すグラフである。

【図 9 2 A】本明細書に開示および記載の実施形態によるガラスシートのヘイズを示すグラフである。

【図 9 2 B】本明細書に開示および記載の実施形態によるガラスシートのヘイズを示すグラフである。

【図 9 2 C】本明細書に開示および記載の実施形態によるガラスシートのヘイズを示すグラフである。

【図 9 3】本明細書に開示および記載の実施形態によるガラスシートの結晶相およびガラス相を示すグラフである。

【図 9 4】本明細書に開示および記載の実施形態によるガラスシートの結晶相およびガラス相を示すグラフである。

【図 9 5】本明細書に開示および記載の実施形態によるガラスシートのラマンシフトに対する任意強度を示すグラフである。

【図 9 6】本明細書に開示および記載の実施形態によるガラスシートのラマンシフトに対するラマン強度を示すグラフである。

【図 9 7】本明細書に開示および記載の実施形態によるガラスシートのラマンデータを示すグラフである。

【図 9 8】本明細書に開示および記載の実施形態によるガラスシートならびに比較例の印加破壊応力を示すグラフである。

【図 9 9】本明細書に開示および記載の実施形態によるガラスシートならびに比較例の最大落下高さを示すグラフである。

【図 1 0 0】本明細書に開示および記載の実施形態によるガラスシートならびに比較例の最大落下高さを示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0 1 5 8】

これより、セラミックス化されたガラス物品、ガラス物品をセラミックス化するための方法、および有利な特性を有するガラス物品をセラミックス化するためのシステムの実施形態を詳細に参照し、これらの実施形態は添付図面に示される。添付図面を特に参照して、様々な実施形態を本明細書において説明する。

【0 1 5 9】

定義および測定法

本明細書において用いられるとき、「ガラスーセラミックス」という用語は、前駆体ガラスの制御された結晶化により製造された固体であり、1つ以上の結晶相および残留ガラス相を有する。

【0 1 6 0】

本明細書において用いられるとき、「圧縮深さ」または「DOC」は、圧縮応力（CS）層の深さを指し、ガラスーセラミックス物品内の応力が圧縮応力から引張応力へと変化し、かつゼロの応力値を有する深さである。当技術分野において通常使用される慣例にしたがって、圧縮応力は負（<0）の応力として表され、引張応力は正（>0）の応力として表される。しかし、本説明全体にわたって特に記載のない限り、CSは、正の値または絶対値—すなわち、本明細書に記載されるとき、 $CS = |CS|$ として表される。

10

20

30

40

50

【0161】

DOC値および最大中央張力（CT）値は、エストニアのタリンにあるGlass Stress Ltd. から入手可能な散乱光偏光器（SCALP）型番号SCALP-04を使用して測定される。

【0162】

表面CS測定方法は、イオン交換中にガラスセラミックス物品の表面においてガラス質領域またはガラス質層が形成されるかどうかに依存する。ガラス質層またはガラス質領域が存在しない場合は、折原製作所（日本）により製造されたFSM-6000などの市販の測定器を使用して表面応力計（FSM）により表面CSが測定される。表面応力測定は、ガラスの複屈折に関連する応力光学係数（SOC）の正確な測定に依拠する。そしてSOCは、“Standard Test Method for Measurement of Glass Stress-Optical Coefficient”と題するASTM規格C770-16に記載のProcedure C（Glass Disc Method）にしたがって測定され、その内容全体を参照により本明細書に援用するものとする。ガラス質領域またはガラス質層が形成される場合は、プリズム結合測定においてガラス質領域の第1の透過（結合）共鳴の複屈折により表面CS（およびガラス質層またはガラス質領域のCS）が測定され、これは、第1の透過共鳴と第2の透過共鳴の間の間隔または第1の透過共鳴の幅によりガラス質領域の層の深さを示す。

【0163】

CS領域の残部中のCSは、“Systems and methods for measuring a profile characteristic of a glass sample”と題する米国特許第8,854,623号明細書に記載の屈折近接場（RNF）法により測定され、その全体を参照により本明細書に援用するものとする。RNF測定は、SCALP測定により得られた最大CT値に対して力平衡され、校正される。特に、RNF法は、基準ブロックに隣接してガラス物品を置くステップと、1Hz～50Hzの速度で直交偏光間で切り替えられる偏光切替光線を発生するステップと、偏光切替光線の出力量を測定するステップと、偏光切替基準信号を発生するステップとを含み、直交偏光のそれぞれの測定される出力量は互いの50%以内である。この方法はさらに、ガラスサンプル中の異なる深さについてガラスサンプルおよび基準ブロックに偏光切替光線を透過させ、次いで、リレー光学系を使用して、透過した偏光切替光線を信号光検出器に中継するステップを含み、信号光検出器は偏光切替検出器信号を発生する。この方法はまた、正規化された検出器信号を生成するために検出器信号を基準信号で割るステップと、正規化された検出器信号からガラスサンプルに特徴的なプロファイルを決定するステップとを含む。

【0164】

応力プロファイルは、内部CSのためのRNF、CT領域のためのSCALP、および表面CSを測定するために使用される方法の組合せを用いて測定することができる。

【0165】

（J/m²）単位の貯蔵引張エネルギーが以下の式（1）を用いて計算される：

$$\text{貯蔵引張エネルギー (J/m}^2\text{)} = [(1-\nu)/E] \int (\sigma^2) (dt) \quad (1)$$

（式中、 ν はポアソン比であり、 E はヤング率であり、 σ は応力であり、 t は厚さであり、積分は、引張領域のみの厚さにわたって計算される）。

【0166】

破壊靱性は、シェブロンノッチショートバー（CNSB）ASTM E1304-97法にしたがって測定される。測定されるサンプルは、箱形炉内で関心のあるセラミックスサイクル（示される例の「COR」）によりセラミックス化された、所望の組成のガラスの厚いパティから製造される。

【0167】

硬度は、ピッカース圧子を備えたMITUTOYO HM 114硬度試験機を使用して、押し込み荷重200gで測定される（保持時間は15秒である）。押し込み対角線の測定は

、校正済みの光学顕微鏡法を用いて実施される。値は、1サンプル当たり5回の押込みによる測定値の平均である。試験は、平行平面を有する光学研磨されたサンプルに対して実施される。

【0168】

結晶相集合（イオン交換前）ならびに結晶相および残留ガラス相の質量百分率は、リートベルト解析を用いてx線回折（XRD）に基づいて決定される。

【0169】

破壊時にガラス-セラミックス物品が割れる破片の数を決定するために、本明細書において「破片試験」と呼ぶ以下の手順が使用される。50mm×50mm×0.8mmの寸法を有する、イオン交換されたガラス-セラミックス物品が、鋼表面上に置かれる。40gの重量を有する、炭化タングステン先端を有するスタイラス（TOSCO（登録商標）の商標および製造者識別番号No. 13-378でFisher Scientific Industriesから入手可能、60°の円錐球形先端を有する）が、スタイラスを上下に動かす歯車駆動機構のクランプに接続される。スタイラスの先端はガラス-セラミックス物品と接触して置かれ、次いで、ガラス-セラミックス物品が割れるまで歯車機構が徐々に回転される。次いで、破片の数が数えられる。

【0170】

破壊靱性値（ K_{IC} ）は、Reddy, K. P. R. et al, “Fracture Toughness Measurement of Glass and Ceramic Materials Using Chevron-Notched Specimens,” J. Am. Ceram. Soc., 71 [6], C-310-C-313 (1988) 10
に開示のシェブロンノッチ付きショートバー（CNSB）法により測定された。ただし、Bubsey, R. T. et al., “Closed-Form Expressions for Crack-Mouth Displacement and Stress Intensity Factors for Chevron-Notched Short Bar and Short Rod Specimens Based on Experimental Compliance Measurements,” NASA Technical Memorandum 83796, pp. 1-30 (October 1992) の式5を用いて $Y \cdot m$ が計算されることを除く。薄いシートについては、破壊靱性は、Nihara et al. に示された方法にしたがって荷重500gf（約4.90N）においてビッカース圧子を使用して測定することができる。20

【0171】

本開示に記載のヤング率値は、ASTM E2001-13に記載の一般的なタイプの共鳴超音波スペクトロスコピー法により測定される値を指す。

【0172】

ガラス-セラミックス物品のヘイズは、ASTM D1003またはASTM D1044にしたがうなど、BYK Gardner Haze-Gard Iなどのヘイズメーターを使用して測定される。

【0173】

透過率は、本明細書において用いられるとき、全透過率を指し、150mm積分球を備えたPerkin Elmer Lambda 950 UV/VIS/NIR分光光度計を用いて測定される。広角散乱光の収集を可能にする積分球の入口ポートにサンプルが取り付けられた。積分球の出口ポート上の基準Spectralon反射ディスクにより全透過率データが収集された。全透過率のパーセント（%T）を開いたビームベースライン測定に対して計算した。40

【0174】

応力は、セラミリング後のガラス-セラミックスのリタデーションとして測定され、ウィスコンシン州マディソンのStress Photonics Inc. により販売されているGFP1400（GFP=Grey Field Polarizer）により測定される。50

【0175】

市販のシステム (Axometrics, Inc. により販売されているシステム) またはカスタムメイドのシステムなどの他のシステムにより同様の測定が行われてよい。応力は、典型的には、セラミング後のフルシートについて測定される。測定領域は、フルシート (フルシートは、所与の例において約 $245 \times 641 (+/-10\text{ mm})$ の寸法を有する) の寸法から内向きに約 5 mm の領域に対応する。あるいは、応力は、セラミング後のフルシートから切り出された部品について測定することができる。シートの表面上に残っている剥離剤は、報告されるより高い応力値をもたらし得る。この剥離剤は、測定前に除去することができる (表面のブラッシングまたは洗浄)。

【0176】

光透過は、平行平面を有する光学研磨されたサンプルに対して Perkin Elmer Lambda 950 分光光度計を使用して、 $250 \sim 1000\text{ nm}$ の範囲内で 2 nm のデータ間隔で測定される。この透過は、任意のコーティングまたは他の応用を含まないガラスセラミックス物品自体について測定される。

【0177】

X線回折 (XRD) は、Bruker D4 Endeavor ならびに Cu 線および Lynx Eye 検出器を使用して測定される。リートベルトは、Bruker の Topas ソフトウェアパッケージを使用して行われる。

【0178】

ラマンデータは、Thermo Fisher 製 DXR2 Smart Raman を使用して測定される。

【0179】

熱容量は、室温ならびにその間のすべての範囲および部分範囲で ASTM E1461 にしたがって測定される。

【0180】

密度は、ASTM C20 にしたがって測定される。

【0181】

熱伝導率は、室温で ASTM E1461 にしたがって測定される。

【0182】

光学的リタデーションは、ASTM F218-13 にしたがって測定することができる。

【0183】

特に明記されていない限り、本明細書に記載の任意の方法について、そのステップがある特定の順序で実施される必要があると解釈されることも、任意の器具に対して特定の向きが必要であることも決して意図されない。したがって、そのステップがしたがうべき順序が方法の請求項に実際に記載されていない場合、または個々の構成要素に対して順序もしくは向きが任意の器具の請求項に実際に記載されていない場合、またはある特定の順序にステップが限定されるべきであることが特許請求の範囲もしくは説明に特に具体的に記載されていない場合、または器具の構成要素に対してある特定の順序もしくは向きが記載されていない場合、いかなる点においても順序または向きが推論されることは決して意図されない。これは、解釈のための可能性のある任意の非明示的な根拠に当てはまり、この根拠には、ステップの配列に関する論理の問題、操作の流れ、構成要素の順序または構成要素の向き、文法構成または句読法から導かれる明白な意味、および本明細書に記載の実施形態の数またはタイプが含まれる。

【0184】

本明細書において用いられるとき、単数形「a」、「an」および「the」は、文脈により特に明確に定められていない限り、複数の指示対象を含む。したがって、例えば、「a」構成要素への言及は、文脈により特に明確に示されていない限り、2つ以上のそのような構成要素を有する態様を含む。

【0185】

本明細書において用いられる方向を示す用語－例えば上、下、右、左、前、後、上部、底部、垂直、水平－は、特に明記されていない限り、描かれている図を参照して記載されているにすぎず、絶対的な向きを意味するものではない。

【0186】

本明細書において用いられるとき、「撓み」および「平坦度」という用語－ならびにその任意の変形－は同義で使用され、同じ意味を有する。

【0187】

本明細書において用いられる任意の範囲は、特に明示的に記載されていない限り、すべての範囲および部分範囲ならびにその間の任意の値を含む。

【0188】

ガラス－セラミックス物品の一般的な概要

これより、（１つ以上の）好ましい本実施形態を詳細に参照し、その例は添付図面に示されている。可能な場合は常に、同じ部品または同様の部品を指すために、図面全体にわたって同じ参照番号が使用される。

【0189】

ガラス－セラミックス物品は、携帯電子デバイス用のカバー基板および／またはハウジングとしての使用のために調整することができる属性を有する。例えば、理論に縛られるものではないが、高い破壊靱性および／またはヤング率を有するガラス－セラミックス物品は、亀裂貫通に対する耐性および落下性能を与えることができる。そのようなガラス－セラミックス物品が、例えばイオン交換により、化学的に強化されると、亀裂貫通に対する耐性および落下性能をさらに向上させることができる。さらに、高い破壊靱性および／またはヤング率は、破壊時のガラス－セラミックス物品の望ましい破片化を維持しながら、化学的焼戻しによりガラス－セラミックス物品に与えることができる貯蔵引張エネルギーの量および最大中央張力を増加させることもできる。別の例として、ガラス物品をガラス－セラミックス物品に変えるために使用される加熱／セラミックススケジュールを調整することにより、ならびにガラス－セラミックス物品の特性を設計または制御するために、イオン交換によるなどして化学強化することにより、透過性およびヘイズなどのガラス－セラミックス物品の光学的特性を調整することができる。

【0190】

ガラスセラミックス物品を形成するための積層構成体

総じて、ガラス－セラミックスを生成するためのプロセスは、ガラス物品を形成するステップと、ガラス物品をガラス－セラミックス形態に変換するためにガラス物品をセラミックス化するステップとを含む。図1を参照すると、セラミックスのための例の積層構成体100が示されている。積層構成体100は、2枚のセッタープレート104を支持するキャリアプレート102と、セッタープレート104の間に配置されたガラス積層体106とを含む。

【0191】

いくつかの実施形態において、絶縁層（図示せず）が上側セッタープレート104の上面上および下側セッタープレート104の底面上に位置してよい。絶縁層は、低熱伝導率を有する任意の材料から形成されてよく、ガラス積層体106の上部上および底部上のガラスシート108の軸方向の温度勾配を低減またはさらに排除することができる。

【0192】

図1に示す通り、ガラス積層体106は複数のガラスシート108を含み、各ガラスシート108は、隣接するガラスシート108から剥離剤層110により分離されている。剥離剤層110は、セラミックスプロセスの間、ガラス積層体106内のガラスシート108のくっつきを低減またはさらに排除する。図1に示されていないが、いくつかの実施形態において、ガラス積層体106は、ガラスシート108とセッタープレート104の間に剥離剤層110をさらに含んでよい。以下に記載の様々な実施形態においてなど、他の実施形態において、セッタープレート104は、ガラスシート108と反応しない材料から作製されており、ガラスシート108とセッタープレート104の間の相互作用を防ぐ

10

20

30

40

50

ために剥離剤層 110 は必要ではない。

【0193】

総じて、ガラスーセラミックスを生成するために、ガラス積層体 106 は、その徐冷点を上回る温度で、結晶核を生じるのに十分な時間加熱される（「核形成」とも呼ばれる）。この熱処理は、例えば徐冷窯内または炉内で実施することができる。その徐冷点を上回って加熱された後、次いで、ガラスは、結晶相を生じるために、通常はガラス徐冷点とガラス軟化点の間のより高い温度で、さらに加熱される（「成長」または「結晶化」とも呼ばれる）。様々な実施形態において、この熱処理、またはセラミリングプロセスは、ガラス積層体を核形成温度まで加熱するステップと、核形成温度を所定の時間の間維持するステップと、ガラス積層体を結晶化温度まで加熱するステップと、結晶化温度を所定の時間の間維持するステップとを含む。

10

【0194】

ガラスシート 108 は、ガラスーセラミックス物品の形成に適している任意のガラス組成物から作製されてよいが、ガラスシート 108 のガラス組成物はガラスーセラミックス物品の機械的特性および光学的特性に影響を与える可能性があることが理解されるべきである。様々な実施形態において、得られるガラスーセラミックス物品がペタライト結晶相とケイ酸リチウム結晶相とを有し、かつペタライト結晶相およびケイ酸リチウム結晶相が、ガラスーセラミックス物品中に存在する他の結晶相よりも高い質量百分率を有するようにガラス組成物は選択される。

【0195】

積層構成体 100 について全般的に説明したが、これより、積層構成体 100 の構成要素に関してさらなる詳細を記載する。

20

【0196】

キャリアプレート

様々な実施形態において、キャリアプレート 102 は、2 枚以上のセッタープレート 104 を支持する。キャリアプレート 102 の構造および材料は、積層構成体 100 内のその上に負荷されたガラスシートの熱均一性を制御するように選択されてよい。いくつかの実施形態では、キャリアプレート 102 は（図 2 に示された）開いたキャリア設計を有するが、他の実施形態では、キャリアプレート 102 は（図 3 に示された）閉じたキャリア設計を有する。図 2 に示された実施形態では、キャリアプレート 102 は、およそ 17 % の固体金属（例えば、銅）であるが、図 3 に示された実施形態では、キャリアプレート 102 は、およそ 45 % の固体金属を含む反応結合炭化ケイ素ビームで作製された中空プレートである。

30

【0197】

キャリアプレートの熱影響を評価するため、キャリアプレート上の 9 個の積層体および各積層体内の 23 枚のガラスシートならびに反応結合炭化ケイ素から作製された 8 mm セッタープレートに対して生産スケールの能力を仮定した熱モデルが実行された。図 4 のモデル化されたデータに示す通り、中空キャリアプレート上のガラス積層体は、熱伝達によって、開いた銅キャリアプレート上のガラス積層体と比べて低い熱均一性を示す。特に、炭化ケイ素ビームで作製されたキャリア（図 3）については、ガラス温度が低いごく初期の加熱段階を除いて、開いた銅グリッド設計で作製されたキャリア（図 2）と比べてより大きいガラス積層体温度変動が予想される。加えて、キャリアプレートによる直接放射の遮断は、反応結合炭化ケイ素が銅よりも良い熱伝導体であるにも関わらず、全加熱時間を増加させる。

40

【0198】

したがって、様々な設計および材料がキャリアプレート 102 に使用されてよいが、様々な実施形態において、キャリアプレートは銅から作製されており、図 2 に示す通り開いたグリッド設計を有する。

【0199】

セッタープレート

50

図1に示す通り、様々な実施形態において、キャリアプレート102は、少なくとも2枚のセッタープレート104を支持する。例えば、図1に示された実施形態は、単一のガラス積層体106、ならびにガラス積層体106の上方のセッタープレート104と、ガラス積層体106とキャリアプレート102の間のセッタープレート104とを含むが、ガラス積層体106内に配置されるように、かつ／または各ガラス積層体106がガラス積層体106の上方の少なくとも1枚のセッタープレート104と、ガラス積層体106とキャリアプレート102の間のセッタープレート104とを有する複数のガラス積層体106をキャリアプレート102上に配置することにより、追加のセッタープレート104が含まれてよいことが企図される。

【0200】

従来のセラミックス化プロセスのほとんどは、セッタープレートを形成するためにセラミックスの耐熱材料を利用するが、そのような材料には熱伝達および熱容量に限界があり、それによってそのような材料は、ある種の用途に望ましい、または必要な高い光学的品質を生み出すのに不適当になる。加えて、そのような材料から作製されたセッタープレートは、熱膨張、酸化、およびクリープを経る可能性があり、これがひいてはガラスセラミックス物品内の撓みにつながる可能性がある。

【0201】

さらに、ガラス積層体106を結合するセッタープレート104は、加熱要素からの放射熱を拡散する水平方向の熱伝達経路を提供し、これは、面内のガラスシート温度変動を低減し得る。温度変動の最小化は、ひいてはガラスセラミックス物品内の面内応力および撓みの減少につながり得る。したがって、様々な実施形態において、セッタープレート104は、ガラスシート温度変動の減少を最大化するように選択される。特に、セッタープレート104は、特定の比熱容量、密度、および熱拡散率を有するように選択される。

【0202】

様々な実施形態によれば、セッタープレートは、室温でASTM E1461にしたがって測定された約 $670\text{ J/kg}\cdot\text{K}$ ～約 $850\text{ J/kg}\cdot\text{K}$ の比熱容量(c_p)を有する。例えば、セッタープレートは、室温でASTM E1461にしたがって測定された約 $670\text{ J/kg}\cdot\text{K}$ ～約 $850\text{ J/kg}\cdot\text{K}$ 、約 $670\text{ J/kg}\cdot\text{K}$ ～約 $800\text{ J/kg}\cdot\text{K}$ 、約 $670\text{ J/kg}\cdot\text{K}$ ～約 $750\text{ J/kg}\cdot\text{K}$ 、または約 $670\text{ J/kg}\cdot\text{K}$ ～約 $700\text{ J/kg}\cdot\text{K}$ ならびにその間のすべての範囲および部分範囲の比熱容量を有してよい。理論に縛られるものではないが、比熱容量がこの範囲外であるとき、この材料は適切な速度で熱を放出したり熱を受け取ったりすることができず、これは、積層構成体内のガラス内に応力、および撓みを引き起こすと考えられる。

【0203】

様々な実施形態におけるセッタープレートは追加的または代替的に、ASTM C20にしたがって測定された約 2500 kg/m^3 超の嵩密度を有するように選択されてよい。例えば、セッタープレートは、ASTM C20にしたがって測定された約 2500 kg/m^3 ～約 4000 kg/m^3 、約 2750 kg/m^3 ～約 3750 kg/m^3 、または約 3000 kg/m^3 ～約 3500 kg/m^3 ならびにその間のすべての範囲および部分範囲の嵩密度を有してよい。理論に縛られるものではないが、この範囲内の嵩密度を有する材料は低気孔率を有し、積層体内の重量を著しく増加させないと考えられる。低すぎる嵩密度が、経時的な材料劣化および材料の使用寿命の短縮につながる可能性があるのに対し、高すぎる嵩密度は、ガラスに対する力の増加によって、積層体内の応力をもたらし可能性がある。

【0204】

さらに、様々な実施形態において、セッタープレートは、約 $2.50\times 10^{-5}\text{ m}^2/\text{s}$ 超の熱拡散率を有する。例えば、セッタープレートは、約 $2.50\times 10^{-5}\text{ m}^2/\text{s}$ ～約 $5.50\times 10^{-4}\text{ m}^2/\text{s}$ 、約 $3.0\times 10^{-5}\text{ m}^2/\text{s}$ ～約 $5.00\times 10^{-4}\text{ m}^2/\text{s}$ 、約 $4.0\times 10^{-5}\text{ m}^2/\text{s}$ ～約 $4.50\times 10^{-4}\text{ m}^2/\text{s}$ 、約 $4.50\times 10^{-5}\text{ m}^2/\text{s}$ ～約 $4.00\times 10^{-4}\text{ m}^2/\text{s}$ 、約 $5.00\times 10^{-5}\text{ m}^2/\text{s}$ ～約

10

20

30

40

50

$3.50 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ 、約 $5.50 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ ～ 約 $3.00 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ 、約 $6.00 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ ～ 約 $2.50 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ 、約 $6.50 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ ～ 約 $2.0 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ 、約 $7.00 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ ～ 約 $2.00 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ 、または約 $7.50 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ ～ 約 $1.50 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ ならびにその間のすべての範囲および部分範囲の熱拡散率を有してよい。理論に縛られるものではないが、熱拡散率が低すぎる場合、材料は、加熱および冷却にかかる時間が長くなりすぎて積層体内に温度勾配を引き起こし、これは、応力および撓みをもたらすことになる。しかし、熱拡散率が高すぎる場合、積層体内に温度勾配を与えるため、これも応力をもたらす得る。セッタープレートと接触したガラスシートは、積層体の中心にあるガラスシートとは対照的に、異なる速度で熱伝達により影響されるであろう。熱拡散率 α は、以下の式にしたがって定義することができる：

$$a = k / \rho c_p$$

（式中、 k は熱伝導率 ($\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$) であり、 ρ は密度 (kg/m^3) であり、 c_p は比熱容量 ($\text{J}/\text{kg} \cdot \text{K}$) である）。

【0205】

したがって、様々な実施形態において、セッタープレートは、室温で ASTM E1461 にしたがって測定された約 $100 \text{ W}/\text{m} \cdot \text{K}$ 超、約 $125 \text{ W}/\text{m} \cdot \text{K}$ 超、約 $150 \text{ W}/\text{m} \cdot \text{K}$ 超、約 $175 \text{ W}/\text{m} \cdot \text{K}$ 超、またはさらに約 $180 \text{ W}/\text{m} \cdot \text{K}$ 超の熱伝導率 (k) を有する。例えば、セッタープレートは、室温で ASTM E1461 にしたがって測定された約 $100 \text{ W}/\text{m} \cdot \text{K}$ ～ 約 $350 \text{ W}/\text{m} \cdot \text{K}$ 、約 $125 \text{ W}/\text{m} \cdot \text{K}$ ～ 約 $325 \text{ W}/\text{m} \cdot \text{K}$ 、約 $150 \text{ W}/\text{m} \cdot \text{K}$ ～ 約 $300 \text{ W}/\text{m} \cdot \text{K}$ 、約 $175 \text{ W}/\text{m} \cdot \text{K}$ ～ 約 $275 \text{ W}/\text{m} \cdot \text{K}$ 、または約 $180 \text{ W}/\text{m} \cdot \text{K}$ ～ 約 $250 \text{ W}/\text{m} \cdot \text{K}$ ならびにその間のすべての範囲および部分範囲の熱伝導率を有してよい。理論に縛られるものではないが、高すぎる、または低すぎる熱伝導率は、積層体内の温度勾配を誘起して応力および撓みをもたらす可能性がある。

【0206】

所望の比熱容量、密度、および熱拡散率を有する様々な材料は、本明細書に記載のセッタープレートの形成における使用に適しているであろう。使用に特に適している一例の材料は反応結合炭化ケイ素 (SiSiC) である。実施形態において、セッタープレート 104 は、約 85 質量% ～ 約 90 質量% の反応結合炭化ケイ素を含んでよい。セッタープレート 104 は、約 10 質量% ～ 約 15 質量% のケイ素金属 (Si) と、結合剤とをさらに含んでよい。セッタープレート 104 の形成における使用に適しているであろう市販の反応結合炭化ケイ素製品には、限定ではなく例として、Saint-Gobain Ceramic Materials から入手可能な CRYSTAR RB (商標) が含まれる得る。

【0207】

セッタープレートを形成するために使用される材料の熱特性の影響を確認する目的で、8mm の厚さを有するセッタープレートを形成するために 3 つの異なる材料が使用された。特に、実施例 A は反応結合炭化ケイ素から形成され、比較例 1 は窒化物結合炭化ケイ素を使用して形成され、比較例 2 はケイ素耐火ボードを使用して形成された。これらの材料のそれぞれの熱特性は表 1 に記載されている。

【0208】

10

20

30

40

50

【表 1】

表 1 :

表 1 : セッタープレート材料の熱特性			
	窒化物結合 S i C	反応結合 (S i S i C)	S i 耐火ボード
室温における熱伝導率 (W/m・K)	31	185	0.6
嵩密度 (kg/m ³)	2200	3030	2100
室温における比熱 (J/kg・K)	663	670	878
熱拡散率 (m ² /s)	2.13E-05	9.11E-05	3.25E-07

【0209】

加熱ランプアップの間のガラス積層体の ΔT が測定された。結果は図5に示されている。特に、図5に示す通り、反応結合炭化ケイ素は、プロセスの間の加熱時間の減少および ΔT の減少を示す。ケイ素耐火ボードから形成されたセッタープレートを使用した比較例2は、より著しく大きい温度変動を示した。その理由は、ほぼ間違いなくこれが不十分な熱伝導体であるからである。しかし、実施例Aおよび比較例1（窒化物結合炭化ケイ素）のより大きい熱拡散率は、より均一な温度を示した。

【0210】

ガラス積層体内の温度変動の減少に加えて、様々な実施形態のセッタープレート104は、従来の材料と比べてより低い応力を与える材料から作製されている。例えば、反応結合炭化ケイ素の熱拡散率は、セラミック熱処理後のガラスセラミックス物品内に、従来のセッタープレート材料と比べてより低い応力を与える。図6に示す通り、反応結合炭化ケイ素は、積層体（グラフの左手側）に対して、ケイ素耐火ボードセッタープレートと接触した積層体（グラフの右手側）と比べてより低い最大応力を生じた。理論に縛られるものではないが、反応結合炭化ケイ素の熱拡散率の結果生じる温度デルタの減少は、ガラスセラミックス物品内で結晶を成長させ、相転移が起こるため、ガラスセラミックス物品内の応力を減少させると考えられる。応力減少は、ガラスセラミックス物品内の撓みに直接影響を与える。特に、応力の増加は、ガラスセラミックス物品内のより大きい撓みを誘起し、それによってガラスセラミックス物品が、ハンドヘルド電子ディスプレイなどのある種の用途には使用不能になる可能性がある。しかし、反応結合炭化ケイ素の使用は、ガラスセラミックス物品内の応力を減少させ、それによって最終製品内の低撓みを実現する。

【0211】

様々な実施形態において、セッタープレート104を形成するために使用される材料は、キャリアプレート102とガラスセラミックス物品の両方との反応性がその材料にないことに基づいてさらに選択される。反応結合炭化ケイ素は、キャリアプレート102を形成するために典型的に使用される材料との低反応を示すまたはさらに無反応の一例の材料である。特に、ステンレス鋼合金およびNi基超合金金属キャリアプレートと接触した、反応結合炭化ケイ素から作製されたセッタープレートが空気中、最高800℃まで24時間および100時間試験された。図7に示す通り、SEM（走査電子顕微鏡）およびEDX試験は、反応結合炭化ケイ素とのこれらの金属の反応がないことを示した。具体的には、キャリアプレート表面上に見出されるSiがないことは、反応結合炭化ケイ素ミクロ構造内の遊離Siとの反応がないことを示した。

【0212】

さらに、熱的セラミシングプロセスの間の反応結合炭化ケイ素材料と接触したLi基ガラスセラミックスは、XRD相集合特性評価によれば、いかなる表皮効果も示さない。例えば、図8に示す通り、反応結合炭化ケイ素セッタープレートと接触したガラス(A)は、バルクガラス(B)と相が似ている。

【0213】

他の材料と比べて熱特性を改善したことに加えて、反応結合炭化ケイ素は低気孔率(<1%)を有し、これは、他の要素および材料による拡散を通じた酸化、亀裂、および反応性に対する耐性の向上によって、熱サイクルの間のセッタープレートの寿命を延ばすことができる。

【0214】

様々な実施形態において、セッタープレート104はまた、ガラスセラミックス物品内の撓みを減少させる寸法にされる。特に、セッタープレート104の厚さおよびセッタープレート104の平坦度は、ガラスセラミックス内の撓みと応力の両方を減少させるように制御される。

【0215】

セラミシングプロセスの間、セッタープレート104と接触している、ガラス積層体106を形成するガラスシート108は、移動して、セッタープレート104の平坦度に沿う。様々な実施形態において、セッタープレート104は、形成後に特定の平坦度を得るために機械加工されてよい。本明細書において用いられるとき、「平坦度」という用語は、その中に表面が存在する2つの平行な平面により画定される許容域を指す。例えば、100 μm の平坦度は、100 μm 以下離れている2つの平行な平面の間に表面全体が存在しなければならないことを意味する。ガラスセラミックス物品の平坦度に対するセッタープレート104の平坦度の影響が図9に示されている。具体的には、図9に示す通り、700 μm の平坦度を有するセッタープレートと比べて100 μm の平坦度を有するセッタープレートについて、ガラスセラミックス物品の最大撓みは減少する。

【0216】

図9はさらに、追加の重量(例えば、サンプルセット1において使用された重量の2倍)を使用しても撓みがさほど減少しないことを示す。例えば、サンプルセット1、サンプルセット2、およびサンプルセット3のそれぞれについて、各セットの最初の5つのサンプルは、100 μm の平坦度を有するセッターを使用して実施されたが、各セットの最後の5つのサンプルは、700 μm の平坦度を有するセッターを使用して実施された。2倍の重量を有していたサンプルセット1を、そのそれぞれが等しい重量を有するサンプルセット2および3と比べることによって示される通り、より平坦なセッターは、重量とは無関係にほぼ同じ量まで撓みを減少させた。

【0217】

様々な実施形態において、セッタープレート104は、約100 μm 以下、約75 μm 以下、約50 μm 以下、約45 μm 以下、約40 μm 以下、約35 μm 以下、約30 μm 以下、またはさらに約25 μm 以下の最大平坦度を有する。

【0218】

平坦度は、CMMならびに接触および／または非接触プローブを使用して測定することができる。様々な実施形態において、測定密度は、掃引軌道全体にわたって1点/mmであり、測定領域は、セッタープレートの側部から内向きに約10 mmである。アラインメントの起点は、図10に示す通り、より短い縁部の中央にある。起点の位置を決めるために、CMMはセッタープレート104のコーナーを見つけ、2つのコーナー間の距離を計算する。起点は、この距離を2で割ったものである。検査の領域を決定するために、プローブは、起点のセッタープレートの縁部から内向きに水平に10 mm移動する。次いで、プローブは、開始点まで上向きに約32.5 mm移動する。掃引は、その点から始まる。各ライン間の間隔は約1.5 mmであり、セッタープレートは、図10に示す通り、蛇行パターンで走査される。平坦度は、最小領域法を使用してCMMにより評価される。

【0219】

(図1に示された)セッタープレート104の厚さは、ガラス積層体106上のセッタープレート104の熱効果を撓みの誘起と少なくとも部分的に釣り合わせるように選択される。特に、この厚さは、熱伝達および均一性のためには最小化されるべきであるが、強度および耐撓み性のためには最大化されるべきである。したがって、様々な実施形態において、セッタープレート104は、約6.5mm〜約10mm、または約7mm〜約9.5mm、または約7.5mm〜約9mm、または約7.9mm〜約8.2mmならびにその間のすべての範囲および部分範囲の厚さを有する。

【0220】

セッタープレート104を形成するために使用される材料の密度およびセッタープレート104の厚さはさらに、ガラス積層体106に対する印加力に基づいて選択されてよい。図11は、ガラス積層体に対する追加の力がガラスセラミックス物品内の応力の増加にどのように寄与し得るかを示す。特に、図11に示す通り、重量の追加は、撓みを改善しなかった(例えば、最大撓みを減少させなかった)だけでなく、ガラス積層体内の様々な点において最大応力をさらに増加させた。理論に縛られるものではないが、追加の力の付加は、収縮が起こるセラミシングプロセスの間、ガラスシートを拘束すると考えられる。したがって、セラミシングプロセスの間自由に移動する材料の能力は、ガラスセラミックス物品内の撓みを減少させると考えられる。様々な実施形態において、反応結合炭化ケイ素から作製されたセッタープレート104は、低印加力を維持しながら良好な熱伝達を実現し、それによってガラスセラミックス物品内の低撓みおよび低応力をもたらすことができる。

【0221】

剥離剤層

本明細書で上述の通り、様々な実施形態において、剥離剤層110は、ガラス積層体106内の隣接するガラスシート108の間に堆積される。いくつかの実施形態において、剥離剤層110は、セッタープレート104とガラス積層体106の間に堆積されてもよい。例えば、剥離剤層110は、セッタープレート104の上にコーティングされてよく、またはガラス積層体106の上部および／または底部にあるガラスシート108の表面上に堆積されてよい。

【0222】

様々な実施形態において、剥離剤層110は、剥離剤組成物から形成され、剥離剤組成物は、窒化ホウ素とコロイド状無機結合剤とを含む水性分散物を含む。実施形態において、剥離剤組成物は揮発性有機溶媒を実質的に含まない。したがって、剥離剤組成物を使用するプロセスは、アルコール系製品を使用する従来のプロセスよりも有害でない廃棄物を生じ得る。

【0223】

様々な実施形態によれば、剥離剤組成物は、潤滑剤として窒化ホウ素を含む。窒化ホウ素の使用は、高温(例えば、 $> 500^{\circ}\text{C}$)用途において剥離剤組成物が使用されることを可能にし、これは、代替の潤滑剤では可能ではないことがある。加えて、窒化ホウ素は、その潤滑特性をセラミシングプロセス全体にわたって維持するため、様々な実施形態における潤滑剤としての使用に特に非常に適していることがある。様々な実施形態の剥離剤組成物中、窒化ホウ素は、約 $2\mu\text{m}$ 〜約 $4\mu\text{m}$ の平均粒径を有する凝集粒子の形態で存在する。この粒径は、使用される特定の実施形態に応じて様々であってよいが、総じて、表面粗さを低減し、超薄(例えば、乾燥重量 2gsm ($2\text{g}/\text{m}^2$))コーティング層の形成を可能にするために約 $4\mu\text{m}$ を超えるべきではない。

【0224】

上述の通り、剥離剤組成物はコロイド状無機結合剤をさらに含む。コロイド状無機結合剤には、限定ではなく例として、酸化アルミニウム(AlO_x)が含まれてよい。熱処理(例えば、セラミシング)プロセスの間に完全に分解しないことを条件として他のコロイド状無機結合剤が使用されてよい。

【0225】

いくつかの実施形態において、剥離剤組成物は、任意選択で、1つ以上の分散剤または

他の添加剤を含んでよい。例えば、抗菌添加剤が使用されてよい。適した分散剤には、硝酸または当技術分野において使用される既知の他の分散剤が含まれる。しかし、他の実施形態において、剥離剤層 110 とガラスシート 108 および／またはセッタープレート 104 の間の反応の可能性を低減するために、剥離剤組成物は、追加の成分を実質的に含まなくてよい。

【0226】

剥離剤組成物は、シリンジを使用して所定の体積の剥離剤組成物を抜き取り、その体積を秤量して測定された約 1.0 ～約 1.2 の比重を有する。具体的には、比重を測定するために、20 mL シリンジを使用して約 10 mL の剥離剤組成物をシリンジに引き入れ、押し戻して気泡を排除する。次いで、シリンジをきれいに拭き、秤の上に置き、秤をゼロにする。次いで、ちょうど 20 mL の剥離剤組成物をシリンジに引き入れ、シリンジをきれいに拭き、秤の上に置いて、シリンジ内の g 単位の重量を得る。次いで、重量を 20 で割って比重を得る。

【0227】

追加的または代替的に、様々な実施形態において、剥離剤組成物は、Brookfield DV2TLV 粘度計、4 スピンドルで測定された約 120 センチポアズ (cP) ～約 160 cP (約 120 mPa・s ～約 160 mPa・s) ならびにその間のすべての範囲および部分範囲の粘度を有する。粘度は、特定の実施形態に応じて様々であってよいが、160 cP (160 mPa・s) 超または 120 cP (120 mPa・s) 未満の粘度は、ガラスシートへのこの組成物の塗布に悪影響を与えることがあり、むらのある剥離剤層につながる恐れがある。

【0228】

様々な実施形態において、剥離剤組成物は、約 3 ～約 5 ならびにその間のすべての範囲および部分範囲の pH を有する。特に、剥離剤組成物がこの範囲内の pH を有するとき、この組成物は、表面のピッチングまたはエッチングに対する懸念なく、ガラスシートの表面への塗布と適合する。適した市販の剥離剤には、Zyp Coatings (テネシー州) から入手可能な剥離剤が含まれる。

【0229】

上述の通り、剥離剤組成物は、剥離剤層 110 を形成するためにガラスシート 108 および／またはセッタープレート 104 の 1 つ以上の表面に塗布されてよい。様々な実施形態において、剥離剤組成物は、回転噴霧および／またはエアアシストスプレー分散などのスプレー分散法により塗布される。理論に縛られるものではないが、ローラーコーティング、ディッピング、および超音波粉末塗布を含むがこれらに限定されない他の塗布法は、様々な実施形態により所望の層厚さおよび所望の均一性を実現することができないと考えられる。したがって、様々な実施形態において、約 2 g/sm ～約 6 g/sm (約 2 g/m² ～約 6 g/m²) ならびにその間のすべての範囲および部分範囲の乾燥コート重量を有する剥離剤層 110 を形成するために剥離剤組成物は乾燥される。剥離剤層 110 の厚さは、特定の実施形態に応じて様々であり得るが、約 2 g/sm (約 2 g/m²) 未満の乾燥コート重量は、くっつきリスクを増加させ得ることが総じて予想される。加えて、様々な実施形態において、剥離剤層 110 は、ガラスシート 108 および／またはセッタープレート 104 の表面上で実質的に均一な分布を有する。

【0230】

本明細書に記載の実施形態において、コーティング均一性は、Paul N. Gardner Company, Inc. 製 BYK Haze-Gard Plus 測定器を使用して、ASTM D1003 (透過) および ASTM D1044 (ヘイズ) にしたがってヘイズパーセントおよび透過率パーセントによって特徴付けられた。Haze-Gard Plus は、全透過率、ヘイズおよび透明性を直接決定することができる。この測定器は、6774 K の相関色温度を有する平均昼光に相当するイルミナント C 光源を利用する。様々な実施形態において、その 1 つの表面上に剥離剤層 110 を有するセラミックス化されたガラスシート 100 は、ASTM D1003 にしたがって測定された約 76 % ～約

83%の透過パーセントと、ASTM D1044にしたがって測定された約25%～約38%のヘイズパーセントとを有する。

【0231】

図12は、サンプルの許容性（x軸）に対する透過パーセント（y軸）のプロットである。特に、透過パーセントは、剥離剤層を含むLi基ガラスセラミックス物品について示されている。図12に示す通り、厚すぎる（例えば、約6 gsm（約6 g/m²）超の）コーティングは、70%未満の透過パーセントを示す一方、薄すぎる（例えば、約2 gsm（約2 g/m²）未満の）コーティングは、約85%の透過パーセントを示すが、ガラスは、隣接するガラスシートにくっつく。しかし、その他の点では許容されるサンプルは、ASTM D1003にしたがって測定された約76%～約83%の透過パーセントを示した。

10

【0232】

図13は、サンプルの許容性（x軸）に対するヘイズパーセント（y軸）のプロットである。厚すぎる（例えば、約6 gsm（約6 g/m²）超の）コーティングを有するサンプルについては、ヘイズパーセントは約40%超であったが、薄すぎる（例えば、約2 gsm（約2 g/m²）未満の）コーティングを有していたサンプルについては、ヘイズパーセントは約25%未満であり、このサンプルはくっつきを示した。しかし、その他の点では許容されるサンプルは、ASTM D1044にしたがって測定された約25%～約38%のヘイズパーセントを示した。

【0233】

様々な実施形態において、剥離剤層110を含むガラスセラミックス物品は、剥離剤層110を含まずに形成されたガラスセラミックス物品よりも小さい撓みを示す。言い換えれば、ガラスシート108と、隣接するガラスシート108および／またはセッタープレート104の間のくっつきを低減することに加えて、剥離剤層110は、最終ガラスセラミックス物品内の撓みを減少させることができる。理論に縛られるものではないが、本明細書に記載の剥離剤層110の塗布は、ガラスセラミックス物品内の撓みに寄与する局部的なくっつきを防ぐことができると考えられる。特に、セラミシングプロセスの間、ガラスは、相変化および結晶成長の間に収縮を経て、剥離剤層110の存在は、ガラスがガラス積層体106内を拘束されずに自由に移動することを可能にする。

20

【0234】

図14は、ガラス積層位置（x軸）に応じた最大撓み（μm単位；y軸）のグラフである。コーティングは、スプレーヘッド間隔1.5インチ（約3.8 cm）（実線）およびスプレーヘッド間隔3.0インチ（約7.6 cm）（点線）で塗布された。図14は、ガラス積層体の底部（左）からガラス積層体の上部（右）へと最大撓みが増加することを示す。加えて、コーティング層の厚さおよび均一性のわずかな分散を伴ってコーティングが塗布された実施形態（スプレーヘッド間隔3.0インチ（約7.6 cm））では、スプレーヘッド間隔1.5インチ（約3.8 cm）で約2 gsm（約2 g/m²）の乾燥コート重量のコーティング層の均一な塗布と比べて、ガラス積層体の厚さ全体にわたって最大撓みが増加する。したがって、図14に示されたデータにより示されるように、くっつきは、ガラスセラミックス物品のより低い収率および物理的劣化の原因となり、局部的なステイクションはガラスを拘束し、これは最終製品内の撓みを増加させる。

30

【0235】

ガラスセラミックス物品の撓みの減少に加えて、本明細書に記載の様々な実施形態の剥離剤層110は、ガラスセラミックス物品の相集合を変化させないままにしておくことが明らかになった。図8は、セラミックス化されたまま（C）および研磨後（D）の剥離剤層110を含むガラスセラミックス物品のXRDである。表面層効果は約1 μm未満と測定される。

40

【0236】

したがって、様々な実施形態において、剥離剤層110は、ガラスシート108とセッタープレート104の間のCTEミスマッチを低減し、スカuffingを低減し、摩耗を

50

低減することによりセッタープレート104の寿命を延ばすことができる。例えば、ガラスシート108とセッタープレート104の間のCTEミスマッチは、ガラスシート108がセッタープレート104にくっつくときスcaffoldingにつながる可能性があると考えられる。しかし、剥離剤組成物の様々な実施形態、および特にコロイド状バインダーは、熱プロセスの間に完全に分解しない。したがって、剥離剤組成物を使用して、セッタープレート104の再コーティングが必要になる前に複数回使用（例えば、約25サイクル超）するためにセッタープレート104をコーティングすることができる。したがって、様々な実施形態において、剥離剤層110は、超薄かつ均一な層として塗布されたとき、高温ガラス-ガラス積層構成体内のくっつきを防ぎ、これはひいては最終ガラスセラミックス物品の撓みを減少させることができる。

10

【0237】

ガラス積層構成体

本明細書に記載の様々な実施形態において、複数のガラスシート108が、セラミシングプロセスのためにガラス積層体106内に配列される。最終ガラスセラミックス物品の撓みおよび応力に影響を与える上述の変数に加えて、ガラス-積層構成体の様々な要素がガラスセラミックス物品の撓みおよび応力に影響を与えることがさらに発見された。

【0238】

したがって、様々な実施形態において、図15に示す通り、中間層セッタープレート112がガラス積層体106内に置かれてよい。中間層セッタープレート112の含有は、熱伝達を増加させ、ガラス積層体の上部からガラス積層体の底部までの温度のずれを低減することができる。図16に示す通り、セラミシングプロセスの核形成段階の間に3枚の中間層セッタープレートを含む積層体内の各ガラスシートの温度が測定されると、上部積層体の上層と底部積層体の底層の間に2.2℃の変動性が存在する。さらに、図17に示す通り、セラミシングプロセスのランピング期間の間に温度差が残っているものの、ガラス積層体内の中間層セッタープレートの含有は、ソーキング期間の間にガラス積層体全体にわたる温度均一性を達成する。

20

【0239】

加えて、図18に示す通り、中間層セッタープレート112の含有は、撓みを減少させ、ガラスセラミックス物品内の応力に著しい影響を与えない。具体的には、図18は、中間層セッタープレートを含まないガラス積層体（グラフの左側）の撓みの増加と比べて、中間層セッタープレート112の含有（グラフの右側）は、各中間層セッタープレートにおける追加的な撓みをリセットできることを示す。最大応力は折れ線グラフとして図18に示されており、中間層セッタープレートの追加に伴って増加しない。

30

【0240】

ガラス積層体106内に中間層セッタープレート112を含むことに加えて、ガラス積層体に組み込まれるガラスシートの数を制限することにより、ガラスセラミックス物品内の撓みおよび応力をさらに制御したり、減少させたりすることができる。例えば、いくつかの実施形態において、ガラス積層体は、セッタープレート104からセッタープレート104まで6~24枚のガラスシート、または10~20枚のガラスシートであり得る。中間層セッタープレートがガラス積層体内に配置されている実施形態において、各中間層セッタープレート間のガラスシートの数は、5枚のガラスシート~15枚のガラスシート、または6枚のガラスシート~10枚のガラスシートでよい。

40

【0241】

積層体質量

以下で論じるように、ガラスセラミックスを生成するときのガラスの結晶化は、ガラス積層体106内で局部加熱を引き起こし得る発熱過程である。この局部加熱は、積層体内で積層体のすべての方向に温度勾配を引き起こし得る。以下でより詳しく示す通り、これらの温度勾配は、積層体中に存在するガラスシート内の撓み、または平坦度の低下につながる可能性がある。実施形態によれば、ガラスの結晶化によって引き起こされる温度勾配を制御するために、例えばガラス積層体の高さを変更することによるなどして、ガラス積

50

層体内のガラスの質を制御することができる。

【0242】

実施形態によれば、セラミリングサイクルは、所与の温度の核形成ステップと、その後続くより高い温度の成長ステップとを含むことになる。前駆体ガラス組成物およびセラミリングサイクルが最終製品内の相集合を決定することになる。実施形態によれば、セラミリングのための記録のサイクル(COR)は、前駆体ガラス組成物を570℃まで加熱するステップと、その温度で4時間保持し、続いて740℃まで加熱するステップと、その温度で1時間保持するステップとを含んでいた。

【0243】

図19に示す通り、前駆体ガラスがCORによりセラミックス化されるとき、このガラスは、およそ620℃で始まる析出した結晶相の量の増加と共に、範囲680℃~700℃の温度範囲内の結晶相の急増を示し、これは、核形成から成長までのランプと一致する。570℃~740℃に、材料内の結晶相の量は10質量%未満から70質量%超になる(CORのセラミリングの間のサンプルの表面の高温XRD分析により測定、リートベルト法により解析)。この現象は、図19に結晶相の質量%の急増により、特に約660℃~約710℃の急な増加でグラフで示されている。同様に、図20は、温度に対する示差走査熱量測定を示し、これは、セラミリングサイクル内のある温度で結晶化により放出されたエネルギーを示す。図20に示す通り、実施形態によれば、結晶化により放出されたエネルギーは、およそ700℃の温度で急速に増加し、ここで、結晶相の生成が(図20に示す通り)急速に増加する。したがって、図19および図20は、結晶生成が、上述の通り、ガラス積層体内に温度勾配を引き起こし得る発熱過程であることを示す。

【0244】

ここで図21Aおよび図21Bを参照すると、核形成から成長までのランプの間に温度勾配(ΔT)がガラスシート中に存在すると、実施形態におけるセラミリングサイクルの間にガラスシートが重量下で拘束されない場合、形成されたガラスセラミックスシート内で撓みが発生し得ることが示されている。さらに、セラミリングサイクルの間にガラスシートが重量下で拘束されると、ガラスシートは撓まない可能性があるが、内部応力が ΔT によって引き起こされ得る。これは、2つのサンプルが低 ΔT で形成され、2つのサンプルが高 ΔT で形成された(合計4つのサンプル)図21Aおよび図21Bにおいて分かる。高 ΔT の1つのサンプルおよび低 ΔT の1つのサンプルはガラスシートに力が印加された。これらは図21Aおよび図21Bにおいて「力接触」と表示されている。加えて、高 ΔT の1つのサンプルおよび低 ΔT の1つのサンプルは、ガラスシートに力を印加しない構成要素を有していたが、ガラスシートの表面から所定の距離だけ離れて置かれたセッターを有し、それによってガラスシート内の撓みの量を抑制していた。これらのサンプルは図21Aおよび図21Bにおいて「遮蔽」と表示されている。

【0245】

図21Aおよび図21Bは、力接触であるガラスシートおよび遮蔽されているガラスシートの低 ΔT についてのセラミックス化前条件を示す。図21Aおよび図21Bは、それらのガラスシートにおける撓みおよび応力も示す。遮蔽ガラスシートの撓みは20 μm であり、遮蔽ガラスシート中に3.34MPaの平均応力が存在し、力接触ガラスシートの撓みは37 μm であり、力接触ガラスシート中に2.10MPaの平均応力が存在する。図21Aおよび図21Bは、力接触であるガラスシートおよび遮蔽されているガラスシートの低 ΔT についてのセラミックス化後条件を示す。図21Aおよび図21Bは、それらのガラスシートにおける撓みおよび応力も示す。遮蔽ガラスシートの撓みは110 μm であり、遮蔽ガラスシート中に1.06MPaの平均応力が存在し、力接触ガラスシートの撓みは111 μm であり、力接触ガラスシート中に0.87MPaの平均応力が存在する。図21Aおよび図21Bは、セラミックス化後遮蔽ガラスシートおよびセラミックス化後力接触ガラスシートの撓みをグラフで示す。

【0246】

図21Aおよび図21Bは、力接触であるガラスシートおよび遮蔽されているガラスシ

ートの高 ΔT についてのセラミックス化前条件を示す。図21Aおよび図21Bは、それらのガラスシートにおける撓みおよび応力も示す。遮蔽ガラスシートの撓みは $33\mu\text{m}$ であり、遮蔽ガラスシート中に 2.02MPa の平均応力が存在し、力接触ガラスシートの撓みは $56\mu\text{m}$ であり、力接触ガラスシート中に 1.98MPa の平均応力が存在する。図21Aおよび図21Bは、力接触であるガラスシートおよび遮蔽されているガラスシートの高 ΔT についてのセラミックス化後条件を示す。図21Aおよび図21Bは、それらのガラスシートにおける撓みおよび応力も示す。遮蔽ガラスシートの撓みは $1517\mu\text{m}$ であり、遮蔽ガラスシート中に 8.10MPa の平均応力が存在し、力接触ガラスシートの撓みは $34\mu\text{m}$ であり、力接触ガラスシート中に 12.43MPa の平均応力が存在する。図21Aおよび図21Bは、セラミックス化後遮蔽ガラスシートおよびセラミックス化後力接触ガラスシートの撓みをグラフで示す。

10

【0247】

図21Aおよび図21Bに示す通り、セラミシングの間のガラスシート内の温度勾配(ΔT)は、ガラスシート内に撓みおよび／または応力を引き起こし得る。いかなる特定の理論にも縛られるものではないが、これらの温度勾配は、セラミシングプロセスの間の発熱結晶化によって引き起こされ得る。

【0248】

ガラスシートの積層体のセラミシングの間、核形成段階から結晶化段階までの加熱の間のガラス積層体内の温度上昇は、ガラス積層体を取り囲む加熱チャンバ内の雰囲気中の温度上昇を超える。図22は、ガラス積層体内の熱電対2～6の配置を示す。すなわち、熱電対2および6はそれぞれ、積層体の左側および右側に配置されており、熱電対3～5はそれぞれ、積層体の底部、中間部、および上部の積層体の中心に配置されている。加えて、熱電対1および7が積層体の外側の加熱チャンバの雰囲気中に置かれた。図23は、セラミシングサイクルの間の熱電対の温度読み取り値を示す。図23を見て分かる通り、ガラス積層体内の熱電対(熱電対2～6)により、結晶化ステップの間、加熱チャンバの雰囲気中の積層体の外側の熱電対(熱電対1および7)よりも著しく高い温度が読み取られた。これはおよそ7:20～およそ7:30である。結晶化ステップ中の温度保持の間、ガラス積層体内の熱電対の温度読み取り値は、ガラスの外側の熱電対の温度読み取り値に近づき、これは、ガラスシートの発熱結晶化が核形成ステップから結晶化ステップまでの加熱の間の積層体温度の急上昇を引き起こすことを示す。

20

30

【0249】

ガラス積層体と加熱チャンバの雰囲気の間、この温度差は、積層体高さが高くなるにつれて大きくなり、または言い換えれば、積層体内のガラスの質量が増加するにつれて大きくなる。表2は、異なる積層体高さを有し、それに対応して、異なる質量指数(質量指数は、ガラスシートの厚さに積層体内のシートを掛けたものである)を有する6つの積層構成体を示す。

【0250】

40

50

【表 2】

表 2

試験	積層構成体（積層体内のシートの数）	各シートの厚さ（mm）	質量指数
1	23	1.11	25.3
2	23	1.11	25.3
3	10	1.11	11.0
4	15	1.11	16.5
5	23	1.11	25.3
6	3	4.3	12.9

【0251】

上記の表 2 に開示した構成を有する積層体に対して、上記で開示した C O R セラミングサイクルを試験した。図 2 4 は、この試験の結果をグラフで示し、この試験は、260 mm×680 mm の寸法－厚さ以外－を有するシート上で実施された。上記で開示した通り、C O R セラミングサイクルは、例えば徐冷窯またはオープンなどの加熱チャンバの雰囲気（約 540℃の核形成保持から 740℃の結晶成長温度まで加熱し、ここで、加熱チャンバの雰囲気は 740℃で、ある持続時間の間保持される。したがって、発熱結晶化の最小の効果を有するガラス積層体は、740℃に最も近い最高温度を有することになる。図 2 4 に示す通り、より低い質量指数を有するガラス積層体は、最高温度を有することになる。特に、それぞれ 11.0 および 16.5 の質量指数を有する積層体を含む表 2 の試験 3 および 4 は、23 の質量指数を有する積層体をすべてが含む試験 1、2、および 5 よりも 740℃に近い最高温度を有する。このデータは、より低い質量指数を有する積層体が、発熱結晶化のより小さい効果を有することになり、それによって、より小さい温度勾配およびより小さい撓みを有することになることを示す。

【0252】

発熱結晶化の影響は、上記の表 2 の試験 6 の構成を使用した 2 つのサイクルの比較によりさらに確認される。第 1 のサイクルにおいて、核形成および結晶化を経たガラスシートが使用され、第 2 のサイクルにおいて、第 1 のサイクルに使用された同じ結晶化されたガラスシートがこのサイクルに再び供された。このようにして、第 1 のサイクルにおいて結晶化を経るシートと、第 2 のサイクルにおいて結晶化を経ないシートとの比較が行われる（なぜなら、これらのシートは第 1 のサイクルにおいて既に結晶化されたからである。したがって、これらのシートは既に結晶化を経ており、もう一度結晶化することはないため、発熱結晶化は第 2 のサイクルにおいてほとんどまたは全く予想されない。これは図 2 5 に示す通り確認され、この図は、サイクルの間の積層体温度の結果をグラフで示す。図 2 5 において、ガラスシートは、サイクルの間（特に結晶化ステップの間）の温度の上昇を示したが、結晶化されたシートは、サイクルの間の温度の上昇を示さなかった。しかし、ガラス積層体の温度と結晶化された積層体の温度は、サイクルの他の部分の間比較的似ており、核形成ステップから成長ステップまで（すなわち、著しい結晶化事象および発熱反応が起こることが既知である温度範囲）の加熱の間のみ著しく異なる。図 2 6 は、図 2 2 に開示の熱電対構成を使用した積層体内の熱電対および積層体の外側の熱電対の温度読み

取り値をグラフで比較している。図 26 に示す通り、これらの結晶化されたシートについて、積層体内の温度は、積層体を取り囲む空気中の温度を超えない。

【0253】

発熱結晶化は、積層体にわたって温度勾配をもたらすこともある。図 22 に開示の熱電対構成を使用して、積層体内の複数の位置の温度がサイクルの間に測定される。結晶化されたシートの積層体について、温度は、図 26 に示す通り積層体全体にわたってより均一である。したがって、積層体全体にわたる温度勾配の大きさは、オーバーシュートの大きさが大きくなると共に大きくなる。この熱処理の間の結晶化によって発熱反応を経るガラスシートの積層体は、700℃を上回る温度勾配の増加を示す。上記で示した通り、ガラスシート内の温度勾配は、このシート内の撓みおよび／または応力の増加につながる可能性がある。

10

【0254】

実施形態において、セラミシングサイクルの間に発生する温度勾配を緩和するために、ガラスシートの積層体は、34以下、33以下、32以下、31以下、30以下、29以下、28以下、27以下、26以下、25以下、24以下、23以下、22以下、21以下、20以下、19以下、18以下、17以下、16以下、15以下、14以下、13以下、12以下、11以下、または10以下などの35以下の質量指数を有する。最小質量指数は限定されず、0超の任意の数値であり得ることが理解されるべきである。

【0255】

シート構成体

本明細書の様々な実施形態によれば、ガラスセラミックス物品の撓みを減少させるために、ガラスシート108の厚さ均一性が制御される。図27において、圧延されたままのガラスとラップ仕上げされたガラスの両方について、10枚のガラスシートおよび24枚のガラスシートのガラス積層体の最大撓みが示されている。図27に示す通り、64μmの最大厚さ変動を有する圧延されたままのガラスシートを含むガラス積層体について、21μmの最大厚さ変動を有するラップ仕上げされたガラスシートを含むガラス積層体と比べて最大撓みが著しく増加した。加えて、図28のデータにより示される通り、(上述の)セッタープレート104の平坦度は、ガラスシートの厚さの変動性により限定される影響を与える。特に、図28は、圧延されたままのガラスの10枚ガラスシート積層構成体について、セッタープレートの平坦度の78μmの減少が、ガラスセラミックス物品の撓みに限定的な影響を与えることを示す。したがって、シート形成後、様々な実施形態において、ガラスシートの厚さ変動性を低減するために、ガラスシートは機械加工あるいは別様に加工されてよい。

20

30

【0256】

様々な実施形態において、ガラスセラミックス物品内に観察される撓みの量を減少させるために、ガラスシートからエッジビードが除去されてよい。エッジビードは、より高い厚さ不均一性を有し、したがって、セラミシングプロセスの間の撓みに寄与すると考えられる。特に、ガラスの単一シートがセラミシングプロセスに供される(例えば、ガラス積層体に組み込まれない)実施形態において、エッジビードの除去は、ガラスシート内の撓みを減少させることができる。図29Aに示す通り、エッジビード(ガラスシートの各側部のおよそ10mm)の除去は、エッジビードを除去していないガラスシート(図29B)と比べて最大平坦度を56μm低下させる。加えて、図30に示す通り、ガラスセラミックス物品内の応力は、ビードを含むガラスセラミックス物品がセラミックス化されたとき(上)と比べて、ビードが除去されたとき(下)減少する。しかし、予想外にも、セラミシングプロセスの間にガラス積層体に組み込まれたガラスシートからのエッジビードの除去は、剥離剤層もガラス積層体に組み込まれない実施形態において撓みの増加につながる。理論に縛られるものではないが、隣接するガラスシートのエッジビードを除去した結果増加した表面積接触は、くっつきが起こる面積を追加すると考えられる。したがって、エッジビードが除去され、かつガラスシートがガラス積層体に組み込まれるべき実施形態では、剥離剤層が組み込まれる。

40

50

【0257】

様々な実施形態において、部品サイズも、ガラスセラミックス物品内の撓みおよび応力を制御するために考慮される。図31に示す通り、臨界 ΔT は、部品サイズと共に減少する。特に、臨界 ΔT は、様々な部品長さおよび幅について応力および撓みが誘起され得る ΔT である。したがって、より大きい部品については、撓みまたは座屈を最終ガラスセラミックス物品に導入することなく、より大きい ΔT が許容され得る。

【0258】

したがって、様々な実施形態において、ガラスセラミックス物品に与えられた撓みおよび応力を減少させるために、エッジビード除去およびラップ仕上げによるなどして、ガラスシートの厚さ変動をガラス積層体全体にわたって個々に制御することができる。

10

【0259】

ガラスまたはガラスセラミックス前駆体の組成

ガラスまたはガラスセラミックス前駆体成分の実施形態は、以下で質量パーセント（質量%）とモルパーセント（モル%）の両方で記載される。組成は、酸化物基準のそれぞれの百分率で記載される。

【0260】

質量パーセント単位の組成

ガラスシート108は、ガラスセラミックス物品の形成に適している任意のガラス組成物から作製されてよいが、ガラスシート108のガラス組成物はガラスセラミックス物品の機械的特性および光学的特性に影響を与える可能性があることが理解されるべきである。様々な実施形態において、得られるガラスセラミックス物品がペタライト結晶相とケイ酸リチウム結晶相とを有し、かつペタライト結晶相およびケイ酸リチウム結晶相が、ガラスセラミックス物品中に存在する他の結晶相よりも高い質量百分率を有するようにガラス組成物は選択される。

20

【0261】

限定ではなく例として、様々な実施形態において、ガラスシート108は、約55質量%～約80質量%の SiO_2 と、約0質量%～約20質量%の Al_2O_3 と、約5質量%～約20質量%の Li_2O と、約0質量%～約10質量%の B_2O_3 と、約0質量%～約5質量%の Na_2O と、約0質量%～約10質量%の ZnO と、約0.5質量%～約6質量%の P_2O_5 と、約0.2質量%～約15質量%の ZrO_2 とを含むガラス組成物から形成されてよい。実施形態において、ガラスまたはガラスセラミックス前駆体は、 K_2O 、 Rb_2O 、または Cs_2O などのアルカリ塩を含んでよい。

30

【0262】

ガラスの生成に関与する酸化物である SiO_2 は、ガラスおよびガラスセラミックスの網目化構造を安定化するように機能することができる。様々なガラス組成物において、ガラスシートが熱処理されてガラスセラミックスに変換するときペタライト結晶相を生成するために、 SiO_2 の濃度は十分に高くあるべきである。純粋な SiO_2 ガラスまたは高 SiO_2 ガラスの熔融温度は望ましくなく高いため、ガラスの熔融温度を制御するために SiO_2 の量が制限されてよい。いくつかの実施形態において、ガラスまたはガラスセラミックス組成物は、約55質量%～約80質量%の SiO_2 を含む。いくつかの実施形態において、ガラスまたはガラスセラミックス組成物は、約69質量%～約80質量%の SiO_2 を含む。いくつかの実施形態において、ガラスまたはガラスセラミックス組成物は、約55質量%～約80質量%、約55質量%～約77質量%、約55質量%～約75質量%、約55質量%～約73質量%、約60質量%～約80質量%、約60質量%～約77質量%、約60質量%～約75質量%、約60質量%～約73質量%、約69質量%～約80質量%、約69質量%～約77質量%、約69質量%～約75質量%、約69質量%～約73質量%、約70質量%～約80質量%、約70質量%～約77質量%、約70質量%～約75質量%、約70質量%～約73質量%、約73質量%～約80質量%、約73質量%～約77質量%、約73質量%～約75質量%、約75質量%～約80質量%、約75質量%～約77質量%、または約77質量%～約80質量%の SiO_2

40

50

2を含むことができる。

【0263】

Al₂O₃も網目を安定化することができ、かつ改善された機械的特性および化学的耐久性も与える。しかし、Al₂O₃の量が多すぎる場合、ケイ酸リチウム結晶の割合が、おそらく噛合い構造が形成できないために、低下することがある。Al₂O₃の量は、粘度を制御するように調整することができる。さらに、Al₂O₃の量が多すぎる場合、熔融物の粘度はまた、総じて上昇する。いくつかの実施形態において、ガラスまたはガラス-セラミックス組成物は、約0質量%～約20質量%のAl₂O₃を含むことができる。いくつかの実施形態において、ガラスまたはガラス-セラミックス組成物は、約6質量%～約9質量%のAl₂O₃を含むことができる。いくつかの実施形態において、ガラスまたはガラス-セラミックス組成物は、約2質量%～約20質量%、約2質量%～約18質量%、約2質量%～約15質量%、約2質量%～約12質量%、約2質量%～約10質量%、約2質量%～約9質量%、約2質量%～約8質量%、約2質量%～約5質量%、約5質量%～約20質量%、約5質量%～約18質量%、約5質量%～約15質量%、約5質量%～約12質量%、約5質量%～約10質量%、約5質量%～約9質量%、約5質量%～約8質量%、6質量%～約20質量%、約6質量%～約18質量%、約6質量%～約15質量%、約6質量%～約12質量%、約6質量%～約10質量%、約6質量%～約9質量%、8質量%～約20質量%、約8質量%～約18質量%、約8質量%～約15質量%、約8質量%～約12質量%、約8質量%～約10質量%、10質量%～約20質量%、約10質量%～約18質量%、約10質量%～約15質量%、約10質量%～約12質量%、約12質量%～約20質量%、約12質量%～約18質量%、または約12質量%～約15質量%のAl₂O₃を含むことができる。

10

20

【0264】

本明細書のガラスおよびガラス-セラミックスにおいて、Li₂Oは、ペタライト結晶相とケイ酸リチウム結晶相の両方の生成を助ける。実際、ペタライトとケイ酸リチウムを主結晶相として得るために、組成物中に少なくとも約7質量%のLi₂Oを有することが望ましい。加えて、Li₂Oが多くなりすぎると（約15質量%超）、組成物が非常に流動的になることが明らかになった。したがって、いくつかの実施形態において、ガラスまたはガラス-セラミックス組成物は、約5質量%～約20質量%のLi₂Oを含むことができる。他の実施形態において、ガラスまたはガラス-セラミックス組成物は、約10質量%～約14質量%のLi₂Oを含むことができる。いくつかの実施形態において、ガラスまたはガラス-セラミックス組成物は、約5質量%～約20質量%、約5質量%～約18質量%、約5質量%～約16質量%、約5質量%～約14質量%、約5質量%～約12質量%、約5質量%～約10質量%、約5質量%～約8質量%、約7質量%～約20質量%、約7質量%～約18質量%、約7質量%～約16質量%、約7質量%～約14質量%、約7質量%～約12質量%、約7質量%～約10質量%、約10質量%～約20質量%、約10質量%～約18質量%、約10質量%～約16質量%、約10質量%～約14質量%、約10質量%～約12質量%、約12質量%～約20質量%、約12質量%～約18質量%、約12質量%～約16質量%、約12質量%～約14質量%、約14質量%～約20質量%、約14質量%～約18質量%、約14質量%～約16質量%、約16質量%～約20質量%、約16質量%～約18質量%、または約18質量%～約20質量%のLi₂Oを含むことができる。

30

40

【0265】

上述の通り、Li₂Oは様々なガラス-セラミックスの生成に一般に有用であるが、他のアルカリ酸化物は、ガラス-セラミックス生成を低減し、ガラス-セラミックス中でアルミノシリケート残留ガラスを生成する傾向がある。約5質量%超のNa₂OもしくはK₂O、またはそれらの組合せは、望ましくない量の残留ガラスをもたらす、これは、結晶化の間の変形および機械的特性の観点から望ましくないミクロ構造につながる可能性があることが明らかになった。変形もしくは望ましくない熱膨張を最小化しながら結晶化の間の粘度を制御したり、またはミクロ構造特性を制御したりするように残留ガラスの組成が

50

調整されてよい。したがって、総じて、ガラスシートは、少量の非リチウムアルカリ酸化物を有するガラス組成物から作製されてよい。いくつかの実施形態において、ガラスまたはガラス—セラミックス組成物は、約 0 質量%～約 5 質量%の R_2O （式中、R は、アルカリカチオン Na および K のうちの 1 つ以上である）を含むことができる。いくつかの実施形態において、ガラスまたはガラス—セラミックス組成物は、約 1 質量%～約 3 質量%の R_2O （式中、R は、アルカリカチオン Na および K のうちの 1 つ以上である）を含むことができる。いくつかの実施形態において、ガラスまたはガラス—セラミックス組成物は、0 質量%～約 5 質量%、0 質量%～約 4 質量%、0 質量%～約 3 質量%、0 質量%～約 2 質量%、0 質量%～約 1 質量%、> 0 質量%～約 5 質量%、> 0 質量%～約 4 質量%、> 0 質量%～約 3 質量%、> 0 質量%～約 2 質量%、> 0 質量%～約 1 質量%、約 1 質量%～約 5 質量%、約 1 質量%～約 4 質量%、約 1 質量%～約 3 質量%、約 1 質量%～約 2 質量%、約 2 質量%～約 5 質量%、約 2 質量%～約 4 質量%、約 2 質量%～約 3 質量%、約 3 質量%～約 5 質量%、約 3 質量%～約 4 質量%、もしくは約 4 質量%～約 5 質量%の Na_2O 、 K_2O 、またはそれらの組合せを含むことができる。

【0266】

ガラスおよびガラス—セラミックス組成物は P_2O_5 を含むことができる。 P_2O_5 は、バルク核形成をもたらす核形成剤として機能することができる。 P_2O_5 の濃度が低すぎる場合、前駆体ガラスは結晶化するが、（より低い粘度によって）より高い温度で表面から内向きにのみ結晶化し、弱い、しばしば変形した本体を与える。しかし、 P_2O_5 の濃度が高すぎる場合、ガラスシートの形成の間の冷却時、失透の制御が難しいことがある。実施形態は、> 0 質量%～約 6 質量%の P_2O_5 を含むことができる。他の実施形態は、約 2 質量%～約 4 質量%の P_2O_5 を含むことができる。さらに他の実施形態は、約 1.5 質量%～約 2.5 質量%の P_2O_5 を含むことができる。いくつかの実施形態において、ガラスまたはガラス—セラミックス組成物は、0 質量%～約 6 質量%、0 質量%～約 5.5 質量%、0 質量%～5 質量%、0 質量%～約 4.5 質量%、0 質量%～約 4 質量%、0 質量%～約 3.5 質量%、0 質量%～約 3 質量%、0 質量%～約 2.5 質量%、0 質量%～約 2 質量%、0 質量%～約 1.5 質量%、0 質量%～約 1 質量%、> 0 質量%～約 6 質量%、> 0 質量%～約 5.5 質量%、> 0 質量%～5 質量%、> 0 質量%～約 4.5 質量%、> 0 質量%～約 4 質量%、> 0 質量%～約 3.5 質量%、> 0 質量%～約 3 質量%、> 0 質量%～約 2.5 質量%、0 質量%～約 2 質量%、> 0 質量%～約 1.5 質量%、> 0 質量%～約 1 質量%、約 0.5 質量%～約 6 質量%、約 0.5 質量%～約 5.5 質量%、約 0.5 質量%～5 質量%、約 0.5 質量%～約 4.5 質量%、約 0.5 質量%～約 4 質量%、約 0.5 質量%～約 3.5 質量%、約 0.5 質量%～約 3 質量%、約 0.5 質量%～約 2.5 質量%、約 0.5 質量%～約 2 質量%、約 0.5 質量%～約 1.5 質量%、約 0.5 質量%～約 1 質量%、約 1 質量%～約 6 質量%、約 1 質量%～約 5.5 質量%、約 1 質量%～5 質量%、約 1 質量%～約 4.5 質量%、約 1 質量%～約 4 質量%、約 1 質量%～約 3.5 質量%、約 1 質量%～約 3 質量%、約 1 質量%～約 2.5 質量%、約 1 質量%～約 2 質量%、約 1 質量%～約 1.5 質量%、約 1.5 質量%～約 6 質量%、約 1.5 質量%～約 5.5 質量%、約 1.5 質量%～5 質量%、約 1.5 質量%～約 4.5 質量%、約 1.5 質量%～約 4 質量%、約 1.5 質量%～約 3.5 質量%、約 1.5 質量%～約 3 質量%、約 1.5 質量%～約 2.5 質量%、約 1.5 質量%～約 2 質量%、約 2 質量%～約 6 質量%、約 2 質量%～約 5.5 質量%、約 2 質量%～5 質量%、約 2 質量%～約 4.5 質量%、約 2 質量%～約 4 質量%、約 2 質量%～約 3.5 質量%、約 2 質量%～約 3 質量%、約 2 質量%～約 2.5 質量%、約 2.5 質量%～約 6 質量%、約 2.5 質量%～約 5.5 質量%、約 2.5 質量%～5 質量%、約 2.5 質量%～約 4.5 質量%、約 2.5 質量%～約 4 質量%、約 2.5 質量%～約 3.5 質量%、約 2.5 質量%～約 3 質量%、約 2.5 質量%～約 2.5 質量%、約 2.5 質量%～約 2 質量%、約 2.5 質量%～約 1.5 質量%、約 2.5 質量%～約 1 質量%、約 3 質量%～約 6 質量%、約 3 質量%～約 5.5 質量%、約 3 質量%～5 質量%、約 3 質量%～約 4.5 質量%、約 3 質量%～約 4 質量%、約 3 質量%～約 3.5 質量%、約 3.5 質量%～約 6 質量%、約 3.5 質量%～約 5.5 質量%、約 3.5 質量%～5 質量%、約 3.5 質量%～約 4.5 質量%、約 3.5 質量%～約 4 質量%、約 4 質量%～

10

20

30

40

50

約 6 質量%、約 4 質量%～約 5.5 質量%、約 4 質量%～5 質量%、約 4 質量%～約 4.5 質量%、約 4.5 質量%～約 6 質量%、約 4.5 質量%～約 5.5 質量%、約 4.5 質量%～約 5 質量%、約 5 質量%～約 6 質量%、約 5 質量%～約 5.5 質量%、または約 5.5 質量%～約 6 質量%の P_2O_5 を含むことができる。

【0267】

様々なガラスおよびガラスセラミックス組成物において、 ZrO_2 は、形成の間のガラス失透を著しく低減し、液相線温度を低下させることにより、 $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5$ ガラスの安定性を改善できることが一般に明らかである。8 質量%を上回る濃度において、 $ZrSiO_4$ は高温で主要な液相線相を生成することができ、これは液相線粘度を著しく低下させる。2 質量%を超える ZrO_2 をガラスが含むとき、透明なガラスを生成することができる。 ZrO_2 の添加はペタライト粒度を減少させるのを助けることもできて、これは透明なガラスセラミックスの生成を助ける。いくつかの実施形態において、ガラスまたはガラスセラミックス組成物は、約 0.2 質量%～約 1.5 質量%の ZrO_2 を含むことができる。いくつかの実施形態において、ガラスまたはガラスセラミックス組成物は、約 2 質量%～約 4 質量%の ZrO_2 を含むことができる。いくつかの実施形態において、ガラスまたはガラスセラミックス組成物は、約 0.2 質量%～約 1.5 質量%、約 0.2 質量%～約 1.2 質量%、約 0.2 質量%～約 1.0 質量%、約 0.2 質量%～約 0.8 質量%、約 0.2 質量%～約 0.6 質量%、約 0.2 質量%～約 0.4 質量%、約 0.5 質量%～約 1.5 質量%、約 0.5 質量%～約 1.2 質量%、約 0.5 質量%～約 1.0 質量%、約 0.5 質量%～約 0.8 質量%、約 0.5 質量%～約 0.6 質量%、約 0.5 質量%～約 0.4 質量%、約 1 質量%～約 1.5 質量%、約 1 質量%～約 1.2 質量%、約 1 質量%～約 1.0 質量%、約 1 質量%～約 0.8 質量%、約 1 質量%～約 0.6 質量%、約 1 質量%～約 0.4 質量%、約 2 質量%～約 1.5 質量%、約 2 質量%～約 1.2 質量%、約 2 質量%～約 1.0 質量%、約 2 質量%～約 0.8 質量%、約 2 質量%～約 0.6 質量%、約 2 質量%～約 0.4 質量%、約 3 質量%～約 1.5 質量%、約 3 質量%～約 1.2 質量%、約 3 質量%～約 1.0 質量%、約 3 質量%～約 0.8 質量%、約 3 質量%～約 0.6 質量%、約 3 質量%～約 0.4 質量%、約 4 質量%～約 1.5 質量%、約 4 質量%～約 1.2 質量%、約 4 質量%～約 1.0 質量%、約 4 質量%～約 0.8 質量%、約 4 質量%～約 0.6 質量%、約 8 質量%～約 1.5 質量%、約 8 質量%～約 1.2 質量%、約 8 質量%～約 1.0 質量%、約 1.0 質量%～約 1.5 質量%、約 1.0 質量%～約 1.2 質量%、または約 1.2 質量%～約 1.5 質量%の ZrO_2 を含むことができる。

【0268】

B_2O_3 は、ガラスシートに低い熔融温度を与える助けになる。さらに、ガラスシート内、したがってガラスセラミックス物品内の B_2O_3 の添加は、噛合い結晶ミクロ構造の実現を助け、ガラスセラミックス物品の耐損傷性を改善することもできる。アルカリ酸化物または二価カチオン酸化物により残留ガラス中のホウ素の電荷平衡が保たれていないとき、このホウ素は三方配位状態（すなわち三配位ホウ素）になり、これはガラスの構造を開く。この三配位ホウ素の周囲の網目は四面体配位（すなわち四配位）ホウ素ほど剛性ではない。理論に縛られるものではないが、三配位ホウ素を含むガラスシートおよびガラスセラミックスは、亀裂形成までに、ある程度の変形に耐えることができると考えられる。一定の変形に耐えることにより、ビッカース押込み亀裂開始値は上昇する。三配位ホウ素を含むガラスシートおよびガラスセラミックスの破壊靱性も上昇し得る。理論に縛られるものではないが、ガラスセラミックス（およびガラスシート）の残留ガラス中のホウ素の存在により残留ガラス（またはガラスシート）の粘度が低下し、これが、ケイ酸リチウム結晶、特に高アスペクト比を有する大きい結晶の成長を促進すると考えられる。（四配位ホウ素に対して）より多量の三配位ホウ素は、より大きいビッカース押込み亀裂発生荷重を示すガラスセラミックスをもたらすと考えられる。いくつかの実施形態において、（全 B_2O_3 のパーセントとしての）三配位ホウ素の量は、約 40%以上、50%以上、75%以上、85%以上、またはさらに 95%以上でよい。ホウ素の量は一般に、セラミックス化されたバルクガラスセラミックスの化学的耐久性および機械的強度を維持するように制御されるべきである。

10

20

30

40

50

【0269】

1つ以上の実施形態において、ガラスまたはガラス—セラミックス組成物は、0質量%～約10質量%または0質量%～約2質量%の B_2O_3 を含む。いくつかの実施形態において、ガラスまたはガラス—セラミックス組成物は、0質量%～約10質量%、0質量%～約9質量%、0質量%～約8質量%、0質量%～約7質量%、0質量%～約6質量%、0質量%～約5質量%、0質量%～約4質量%、0質量%～約3質量%、0質量%～約2質量%、0質量%～約1質量%、>0質量%～約10質量%、>0質量%～約9質量%、>0質量%～約8質量%、>0質量%～約7質量%、>0質量%～約6質量%、>0質量%～約5質量%、>0質量%～約4質量%、>0質量%～約3質量%、>0質量%～約2質量%、>0質量%～約1質量%、約1質量%～約10質量%、約1質量%～約8質量%、約1質量%～約6質量%、約1質量%～約5質量%、約1質量%～約4質量%、約1質量%～約2質量%、約2質量%～約10質量%、約2質量%～約8質量%、約2質量%～約6質量%、約2質量%～約4質量%、約3質量%～約10質量%、約3質量%～約8質量%、約3質量%～約6質量%、約3質量%～約4質量%、約4質量%～約5質量%、約5質量%～約8質量%、約5質量%～約7.5質量%、約5質量%～約6質量%、または約5質量%～約5.5質量%の B_2O_3 を含むことができる。

10

【0270】

MgOは、部分固溶体においてペタライト結晶に入ることができる。1つ以上の実施形態において、ガラスまたはガラス—セラミックス組成物は、0質量%～約8質量%のMgOを含むことができる。いくつかの実施形態において、ガラスまたはガラス—セラミックス組成物は、0質量%～約8質量%、0質量%～約7質量%、0質量%～約6質量%、0質量%～約5質量%、0質量%～約4質量%、0質量%～約3質量%、0質量%～約2質量%、0質量%～約1質量%、約1質量%～約8質量%、約1質量%～約7質量%、約1質量%～約6質量%、約1質量%～約5質量%、約1質量%～約4質量%、約1質量%～約3質量%、約1質量%～約2質量%、約2質量%～約8質量%、約2質量%～約7質量%、約2質量%～約6質量%、約2質量%～約5質量%、約2質量%～約4質量%、約2質量%～約3質量%、約3質量%～約8質量%、約3質量%～約7質量%、約3質量%～約6質量%、約3質量%～約5質量%、約3質量%～約4質量%、約4質量%～約8質量%、約4質量%～約7質量%、約4質量%～約6質量%、約4質量%～約5質量%、約5質量%～約8質量%、約5質量%～約7質量%、約5質量%～約6質量%、約6質量%～約8質量%、約6質量%～約7質量%、または約7質量%～約8質量%のMgOを含むことができる。

20

30

【0271】

ZnOは、部分固溶体においてペタライト結晶に入ることができる。1つ以上の実施形態において、ガラスまたはガラス—セラミックス組成物は、0質量%～約10質量%のZnOを含むことができる。いくつかの実施形態において、ガラスまたはガラス—セラミックス組成物は、0質量%～約10質量%、0質量%～約9質量%、0質量%～約8質量%、0質量%～約7質量%、0質量%～約6質量%、0質量%～約5質量%、0質量%～約4質量%、0質量%～約3質量%、0質量%～約2質量%、0質量%～約1質量%、約1質量%～約10質量%、約1質量%～約9質量%、約1質量%～約8質量%、約1質量%～約7質量%、約1質量%～約6質量%、約1質量%～約5質量%、約1質量%～約4質量%、約1質量%～約3質量%、約1質量%～約2質量%、約2質量%～約10質量%、約2質量%～約9質量%、約2質量%～約8質量%、約2質量%～約7質量%、約2質量%～約6質量%、約2質量%～約5質量%、約2質量%～約4質量%、約2質量%～約3質量%、約3質量%～約10質量%、約3質量%～約9質量%、約3質量%～約8質量%、約3質量%～約7質量%、約3質量%～約6質量%、約3質量%～約5質量%、約3質量%～約4質量%、約4質量%～約10質量%、約4質量%～約9質量%、約4質量%～約8質量%、約4質量%～約7質量%、約4質量%～約6質量%、約4質量%～約5質量%、約5質量%～約10質量%、約5質量%～約9質量%、約5質量%～約8質量%、約5質量%～約7質量%、約5質量%～約6質量%、約6質量%～約10質量%、約6質量%

40

50

%～約9質量%、約6質量%～約8質量%、約6質量%～約7質量%、約7質量%～約10質量%、約7質量%～約9質量%、約7質量%～約8質量%、約8質量%～約10質量%、約8質量%～約9質量%、または約9質量%～約10質量%のZnOを含むことができる。

【0272】

様々な実施形態において、ガラスまたはガラスセラミックス組成物は、限定ではなく例として、 TiO_2 、 CeO_2 、および SnO_2 など、1つ以上の構成成分をさらに含んでよい。追加的または代替的に、抗菌成分がガラスまたはガラスセラミックス組成物に加えられてよい。ガラスまたはガラスセラミックスに加えられてよい抗菌成分には、Ag、AgO、Cu、CuO、 Cu_2O 、および同種のものが含まれてよいが、これらに限定されない。いくつかの実施形態において、ガラスまたはガラスセラミックス組成物は化学清澄剤をさらに含んでよい。そのような清澄剤には、 SnO_2 、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 、F、Cl、およびBrが含まれるが、これらに限定されない。様々な実施形態における使用に適したガラスおよび／またはガラスセラミックス組成物に関するさらなる詳細は、例えば、2015年10月8日に出願された“High Strength Glass-Ceramics Having Petalite and Lithium Silicate Structures”と題する米国特許出願公開第2016/0102010号明細書に見出すことができ、その全体を参照により本明細書に援用するものとする。

【0273】

モルパーセント単位の組成

実施形態において、ガラスまたはガラスセラミックス組成は、上述の通り質量%ではなくモル%で表すことができる。そのような実施形態において、本明細書に記載の前駆体ガラスおよびガラスセラミックスは、リチウム含有アルミノケイ酸ガラスまたはガラスセラミックスとして一般に記載されることがあり、 SiO_2 、 Al_2O_3 、および Li_2O を含んでよい。 SiO_2 、 Al_2O_3 、および Li_2O に加えて、本明細書において具体化されるガラスおよびガラスセラミックスは、 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O 、または Cs_2O などのアルカリ塩、ならびに P_2O_5 、および ZrO_2 ならびに以下に記載のいくつかの他の成分をさらに含んでよい。いくつかの実施形態において、（セラミリング前の）前駆体ガラスおよび／または（セラミリング後の）ガラスセラミックスは、酸化物基準のモル百分率単位の以下の組成を有してよい：

SiO_2 ：60～72%；
 Al_2O_3 ：0～6%；
 Li_2O ：20～32%；
 B_2O_3 ：0～2%；
 Na_2O ：0～2%；
 K_2O ：0～2%；
 P_2O_5 ：0.7～2.2%；および
 ZrO_2 ：1.7～4.5%。

【0274】

いくつかの実施形態において、前駆体ガラスおよび／またはガラスセラミックスは、酸化物基準のモル百分率単位の以下の任意選択の追加の成分を有してよい：

SnO_2 ：0.05～0.5%；
 Fe_2O_3 ：0～0.5%；
 MgO ：0～1%；
 ZnO ：0～1%；
 BaO ：0～1%；
 SrO ：0～1%；
 La_2O_3 ：0～1%；
 GeO_2 ：0～1%；および

Ta₂O₅ : 0 ~ 1 %。

【 0 2 7 5 】

金属酸化物基準のモル%単位の例示的な前駆体ガラスおよびガラス—セラミックス組成を以下の表 3 に挙げる。

【 0 2 7 6 】

【表 3 - 1】

表 3

組成物	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂ (モル%)	70.52	62	70.7	69.3	69.8	70.5	70.3
Al ₂ O ₃ (モル%)	4.27	0	4.3	4.2	4.3	4.3	4.3
B ₂ O ₃ (モル%)	0	0	0	1.5	0	0	0
Li ₂ O (モル%)	22.07	31	22.1	22.1	22	22	22
Na ₂ O (モル%)	0.05	1.5	0	0.1	0	0.2	0.5
K ₂ O (モル%)	0.09	0	0	0	0	0	0
P ₂ O ₅ (モル%)	0.85	2	0.9	0.8	0.9	0.9	0.9
ZrO ₂ (モル%)	1.97	3	2	1.9	3	2	2
SnO ₂ (モル%)	0.15	0	0	0	0	0	0
Fe ₂ O ₃ (モル%)	0.02	0	0	0	0	0	0
Li ₂ O/ R ₂ O	0.99	0.95	1.00	1.00	1.00	0.99	0.98

【 0 2 7 7 】

10

20

30

40

50

【表 3 - 2】

表 3 続き

組成物	8	9	10	11	12	13
SiO ₂ (モル%)	70	71.2	70.9	70.3	70.2	70.30
Al ₂ O ₃ (モル%)	4.3	4.6	4.9	3.8	4.3	4.23
B ₂ O ₃ (モル%)	0	0	0	0	0	0
Li ₂ O (モル%)	21.9	21.2	21.3	22	21.9	21.36
Na ₂ O (モル%)	1	0	0	0	0	1.51
K ₂ O (モル%)	0	0	0	0	0	0
P ₂ O ₅ (モル%)	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.87
ZrO ₂ (モル%)	2	2	2	3	2.7	1.66
SnO ₂ (モル%)	0	0	0	0	0	0
Fe ₂ O ₃ (モル%)	0	0	0	0	0	0
Li ₂ O/ R ₂ O	0.96	1.00	1.00	1.00	1.00	0.93

【0278】

いくつかの実施形態において、ガラスまたはガラス—セラミックス組成物は、約60～約72モル%のSiO₂を含む。いくつかの実施形態において、ガラスまたはガラス—セラミックス組成物は、約60～約72モル%、約60～約70モル%、約60～約67モル%、約60～約65モル%、65～約72モル%、約65～約70モル%、約65～約67モル%、ならびにその間のすべての範囲および部分範囲のSiO₂を含むことができる。いくつかの実施形態において、ガラスまたはガラス—セラミックス組成物は、約60、61、62、63、64、65、66、67、68、69、70、71、または72モル%のSiO₂を含む。

【0279】

いくつかの実施形態において、ガラスまたはガラス—セラミックス組成物は、約0～約6モル%のAl₂O₃ならびにその間のすべての範囲および部分範囲を含むことができる。いくつかの実施形態において、ガラスまたはガラス—セラミックス組成物は、約1、2、3、4、5、または6モル%のAl₂O₃を含むことができる。

【0280】

いくつかの実施形態において、ガラスまたはガラス—セラミックス組成物は、約20～

約 32 モル%、約 20～約 30 モル%、約 20～約 27 モル%、約 20～約 25 モル%、約 25～約 32 モル%、約 25～約 30 モル%、ならびにその間のすべての範囲および部分範囲の Li_2O を含むことができる。いくつかの実施形態において、ガラスまたはガラス-セラミックス組成物は、約 20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、または 32 モル%の Li_2O を含むことができる。

【0281】

上述の通り、 Li_2O は具体化されるガラス-セラミックスの生成に一般に有用であるが、他のアルカリ酸化物は、ガラス-セラミックス生成を低減し、ガラス-セラミックス中でアルミノシリケート残留ガラスを生成する傾向がある。 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O 、 Cs_2O などの他のアルカリ金属酸化物の量が多すぎる場合、望ましくない量の残留ガラスが存在する可能性があり、これは、結晶化の間の変形および機械的特性の観点から望ましくないミクロ構造につながる可能性があることが明らかになった。変形もしくは望ましくない熱膨張を最小化しながら結晶化の間の粘度を制御したり、またはミクロ構造特性を制御したりするように残留ガラスの組成が調整されてよい。したがって、総じて、本明細書に記載の組成物は、少量の非リチウムアルカリ酸化物を有する。いくつかの実施形態において、ガラスまたはガラス-セラミックス組成物は、約 0.85 超～1.0、0.85 超～0.97、0.85 超～0.95、0.86～1.0、0.86～0.97、0.86～0.95、0.87～1.0、0.87～0.97、0.87～0.95、0.88～1.0、0.88～0.97、0.88～0.95、0.89～1.0、0.89～0.97、0.89～0.95、0.9～1.0、0.9～0.97、0.9～0.95、0.91～1.0、0.91～0.97、0.91～0.95、0.92～1.0、0.92～0.97、0.93～1.0、0.93～0.97、0.94～1.0、0.95～1.0、0.96～1.0、0.97～1.0 ならびにその間のすべての範囲および部分範囲の Li_2O (モル%) / R_2O (モル%) の比を有することができる。 R_2O は、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O 、および Cs_2O を含むすべてのアルカリ金属酸化物の和である。いくつかの実施形態において、ガラスまたはガラス-セラミックス組成物は、約 0.85、0.86、0.87、0.88、0.89、0.9、0.91、0.92、0.93、0.94、0.95、0.96、0.97、0.98、または 0.99 以上の Li_2O (モル%) / R_2O (モル%) の比を有することができる。

【0282】

ガラスおよびガラス-セラミックス組成物は P_2O_5 を含むことができる。 P_2O_5 は、バルク核形成をもたらす核形成剤として機能することができる。 P_2O_5 の濃度が低すぎる場合、前駆体ガラスは結晶化するが、(より低い粘度によって) より高い温度で表面から内向きのみ結晶化し、弱い、しばしば変形した本体を与える。しかし、 P_2O_5 の濃度が高すぎる場合、前駆体ガラス生成の間の冷却時、失透の制御が難しいことがある。具体化される組成物は、0.7～約 2.2 モル%、0.7～約 2 モル%、0.7～約 1.5 モル%、0.7～約 1 モル%、約 1～約 2.2 モル%、約 1～約 2 モル%、約 1.5～約 2.2 モル%、ならびにその間のすべての範囲および部分範囲の P_2O_5 を含むことができる。いくつかの実施形態において、ガラスまたはガラス-セラミックス組成物は、約 0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2.0、2.1、または 2.2 モル%の P_2O_5 を含むことができる。

【0283】

本明細書のガラスおよびガラス-セラミックスにおいて、 ZrO_2 は、形成の間のガラス失透を著しく低減し、液相線温度を低下させることにより、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ ガラスの安定性を改善できることが一般に明らかである。 ZrO_2 の添加は、結晶の粒度を減少させるのを助けることもできて、これは透明なガラス-セラミックスの生成を助ける。いくつかの実施形態において、ガラスまたはガラス-セラミックス組成物は、約 1.7～約 4.5 モル%、約 1.7～約 4 モル%、約 1.7～約 3.5 モル%、約 1.7～約 3 モル%、約 1.7～2.5 モル%、約 2～約 4.5 モル%、2～約 4

10

20

30

40

50

モル%、約2～約3.5モル%、約2～約3モル%、約2.5～約4.5モル%、約2.5～4モル%、約2.5～約3.5モル%、ならびにその間のすべての範囲および部分範囲の ZrO_2 を含むことができる。いくつかの実施形態において、ガラスまたはガラスセラミックス組成物は、約1.7、1.8、1.9、2.0、2.1、2.2、2.3、2.4、2.5、2.6、2.7、2.8、2.9、3.0、3.1、3.2、3.3、3.4、3.5、3.6、3.7、3.8、3.9、4.0、4.1、4.2、4.3、4.4、または4.5モル%の ZrO_2 を含むことができる。

【0284】

B_2O_3 は、前駆体ガラスに低い熔融温度を与える助けになる。さらに、前駆体ガラス内、したがってガラスセラミックス内の B_2O_3 の添加は、噛合い結晶ミクロ構造の実現を助け、ガラスセラミックスの耐損傷性を改善することもできる。アルカリ酸化物または二価カチオン酸化物により残留ガラス中のホウ素の電荷平衡が保たれていないとき、このホウ素は三方配位状態（すなわち三配位ホウ素）になり、これはガラスの構造を開く。この三配位ホウ素の周囲の網目は四面体配位（すなわち四配位）ホウ素ほど剛性ではない。理論に縛られるものではないが、三配位ホウ素を含む前駆体ガラスおよびガラスセラミックスは、亀裂形成までに、ある程度の変形に耐えることができると考えられる。一定の変形に耐えることにより、ビッカース押込み亀裂開始値は上昇する。三配位ホウ素を含む前駆体ガラスおよびガラスセラミックスの破壊靱性も上昇し得る。理論に縛られるものではないが、ガラスセラミックス（および前駆体ガラス）の残留ガラス中のホウ素の存在により残留ガラス（または前駆体ガラス）の粘度が低下し、これが、ケイ酸リチウム結晶、特に高アスペクト比を有する大きい結晶の成長を促進すると考えられる。（四配位ホウ素に対して）より多量の三配位ホウ素は、より大きいビッカース押込み亀裂発生荷重を示すガラスセラミックスをもたらすと考えられる。いくつかの実施形態において、（全 B_2O_3 のパーセントとしての）三配位ホウ素の量は、約40%以上、50%以上、75%以上、約85%以上またはさらに約95%以上でよい。ホウ素の量は総じて、セラミックス化されたバルクガラスセラミックスの化学的耐久性および機械的強度を維持するように制御されるべきである。

【0285】

1つ以上の実施形態において、本明細書のガラスおよびガラスセラミックスは、0～約2モル%ならびにその間のすべての範囲および部分範囲の B_2O_3 を含むことができる。いくつかの実施形態において、ガラスまたはガラスセラミックス組成物は、約0、>0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、または2モル%の B_2O_3 を含むことができる。

【0286】

1つ以上の実施形態において、本明細書のガラスおよびガラスセラミックスは、0～約0.5モル%の SnO_2 を含むことができる。いくつかの実施形態において、ガラスまたはガラスセラミックス組成物は、0～約0.5モル%、0～約0.4モル%、0～約0.3モル%、0～約0.2モル%、0～約0.1モル%、約0.05～約0.5モル%、0.05～約0.4モル%、0.05～約0.3モル%、0.05～約0.2モル%、0.05～約0.1モル%、約0.1～約0.5モル%、約0.1～約0.4モル%、約0.1～約0.3モル%、約0.1～約0.2モル%、約0.2～約0.5モル%、約0.2～約0.4モル%、約0.2～約0.3モル%、約0.3～約0.5モル%、約0.3～約0.4モル%、約0.4～約0.5モル%、ならびにその間のすべての範囲および部分範囲の SnO_2 を含むことができる。いくつかの実施形態において、ガラスまたはガラスセラミックス組成物は、約0、>0、0.05、0.1、0.2、0.3、0.4、または0.5モル%の SnO_2 を含むことができる。

【0287】

遷移金属酸化物、例えば Fe_2O_3 の量が多すぎると、これがガラスセラミックスの色に影響し、それによって、ガラスセラミックスの透過性に影響する可能性がある。い

10

20

30

40

50

くつかの実施形態において、ガラスおよび／またはガラスセラミックス組成物は、0.5モル%、0.4モル%、0.3モル%、0.2モル%、0.1モル%、または0.05モル%未満の Fe_2O_3 を含むことができる。

【0288】

様々な実施形態において、ガラス組成物は、スロットドロー、フロート、圧延、および当業者に既知の他のシート形成プロセスを含むがこれらに限定されないプロセスによってシートに製造することができる。特に明示的に記載されていない限り、本明細書に開示の組成は質量%単位かモル%単位かを問わずセラミシングプロセス前の前駆体ガラスまたはガラスセラミックス組成の酸化物を基準とすることも理解されるべきである。

【0289】

ガラスセラミックス物品を形成するための加熱条件

1つ以上の実施形態において、ガラスセラミックスを製造するためのプロセスは、ガラスの均質化ならびに（例えば、1つ以上の組成、量、モルフォロジー、サイズまたはサイズ分布などを有する）1つ以上の結晶相の結晶化（すなわち、核形成および成長）を誘発するために前駆体ガラスを1つ以上の事前に選択された温度で1つ以上の事前に選択された時間熱処理するステップを含む。いくつかの実施形態において、この熱処理は、（i）前駆体ガラスを核形成温度（ T_n ）まで $0.01 \sim 50^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で加熱するステップと、（ii）核形成された結晶化可能なガラス組成物を生産するために結晶化可能なガラスを核形成温度で第1の所定の時間（ t_N ）の間維持するステップと、（iii）核形成された結晶化可能なガラスを結晶化温度（ T_c ）まで約 $0.01^\circ\text{C}/\text{分} \sim 50^\circ\text{C}/\text{分}$ の範囲内の速度で加熱するステップと、（iv）本明細書に記載のガラスセラミックス物品を生産するために、核形成された結晶化可能なガラスを結晶化温度で第2の所定の時間（ t_c ）の間維持するステップと、（v）生成されたガラスセラミックスを室温まで冷却するステップとを含んでよい。先行する実施形態において、「セラミックス化」または「セラミシング」という用語は、ステップ（iii）、（iv）および任意選択で（v）をまとめて指すために用いられることがある。いくつかの実施形態において、核形成温度は、 $500^\circ\text{C} \sim 650^\circ\text{C}$ の範囲内（例えば、 500°C 、 510°C 、 520°C 、 530°C 、 540°C 、 550°C 、 560°C 、 570°C 、 580°C 、 590°C 、 600°C 、 610°C 、 620°C 、 630°C 、 640°C 、または 650°C ）ならびにその間のすべての範囲内および部分範囲内であり得、かつ／または結晶化温度は、 $680^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ の範囲内（例えば、 680°C 、 690°C 、 700°C 、 710°C 、 720°C 、 730°C 、 740°C 、 750°C 、 760°C 、 770°C 、 780°C 、 790°C 、または 800°C ）ならびにその間のすべての範囲内および部分範囲内であり得る。いくつかの実施形態において、核形成温度を維持するための第1の所定の時間は、1分～6時間の範囲内（例えば1分、5分、10分、20分、30分、40分、50分、1時間、1.5時間、2時間、2.5時間、3時間、3.5時間、4時間、4.5時間、5時間、5.5時間、または6時間）ならびにその間のすべての範囲内および部分範囲内であり得る。いくつかの実施形態において、結晶化温度を維持するための第2の所定の時間は、1分～4時間の範囲内（例えば1分、5分、10分、20分、30分、40分、50分、1時間、1.5時間、2時間、2.5時間、3時間、3.5時間、または4時間）ならびにその間のすべての範囲内および部分範囲内であり得る。いくつかの実施形態において、結晶化温度は、透明または半透明／不透明なガラスセラミックスが望ましいかどうかに応じる。いくつかの実施形態において、約 750°C 以下の結晶化温度は透明なガラスセラミックスをもたらすことになり、約 750°C を上回る結晶化温度は半透明／不透明なガラスセラミックスをもたらすことになる。いくつかの実施形態では、ガラスを室温から 570°C の核形成温度まで $5^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で加熱し、核形成温度で4時間維持し、次いで、 740°C の結晶化温度まで $5^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で加熱し、結晶化温度で1時間維持することができる。

【0290】

いくつかの実施形態において、核形成温度と結晶化温度の間に1回以上の追加の温度保持が存在してよい。したがって、いくつかの実施形態では、物品を核形成温度で維持する

10

20

30

40

50

ステップの後、物品が1つ以上の中間温度（ここで、中間温度は核形成温度と結晶化温度の間の範囲内である）まで加熱され、1つ以上の中間温度で所定の時間（例えば、1時間～4時間ならびにその間のすべての範囲および部分範囲の間）保持され、次いで、結晶化温度まで加熱されてよい。以下の実施例5は、中間温度保持を伴う例示的な3ステップ熱処理サイクルを示す。

【0291】

いくつかの実施形態において、組成物が核形成温度まで加熱されると、組成物は核形成温度に維持されないが、その代わり、結晶化温度に達するまで1つ以上の中間温度まで連続的に加熱される（すなわち、温度が中間温度または核形成温度のいずれかに維持されない）。いくつかの実施形態において、室温から核形成温度までの加熱速度、核形成温度から中間温度までの加熱速度、中間温度から結晶化温度までの加熱速度は様々である。複数の中間温度が存在する実施形態では、個々の中間温度の間の加熱速度も様々であってよい。以下の実施例6は、そのような例示的な熱処理スケジュールを示す。いくつかの実施形態において、加熱速度は様々であってよく、約0.01℃/分～約50℃/分、約0.01℃/分、約0.1℃/分、約0.5℃/分、約1℃/分、約2℃/分、約3℃/分、約4℃/分、約5℃/分、約10℃/分、約15℃/分、約20℃/分、約25℃/分、約30℃/分、約40℃/分、約45℃/分、約50℃/分の範囲内、ならびにその間のすべての範囲内および部分範囲内であり。いくつかの実施形態において、加熱速度は、1つの加熱速度から別の加熱速度まで増加してよい。他の実施形態において、加熱速度は、1つの加熱速度から別の加熱速度まで減少してよい。

【0292】

いくつかの実施形態において、ガラスーセラミックス物品は、結晶化温度で保持された後、冷却される。いくつかの実施形態において、ガラスーセラミックス物品は、一定の冷却速度で1段階で、異なる冷却速度をそれぞれ有する2つの段階で、または異なる冷却速度をそれぞれ有する3つ以上の段階で室温まで冷却されてよい。いくつかの実施形態において、ガラスーセラミックス物品は、この物品にわたる温度勾配ならびにこの物品にわたる残留応力を最小化するために、結晶化温度から制御された速度で冷却される。温度勾配および残留応力の差は、冷却の間に撓む物品をもたらし得る。したがって、温度勾配および残留応力を制御するための冷却の制御は、ガラスーセラミックス物品の撓みを最小化することもできる。

【0293】

いくつかの実施形態において、例えば図32に示す通り、冷却は2つの冷却段階で行われてよい。そのような実施形態では、第1の冷却段階において、温度は、 T_{max} （すなわち、 T_c —結晶化温度）から T_1 まで第1の冷却速度で下がる。第2の冷却段階において、温度は、 T_1 からほぼ室温（ T_{room} ）まで第2の冷却速度で下がる。図32に示す通り、第1の冷却速度は第2の冷却速度よりも低い。第1の段階の間の第1の冷却速度は、ガラスーセラミックス物品にわたる温度勾配を最小化するために低い。いくつかの実施形態において、第1の冷却段階から第2の冷却段階への移行が起こる温度 T_1 は、それを下回るとガラスーセラミックス物品が弾性材料として振る舞う温度に基づいて決定される。理論に縛られるものではないが、それを下回ると弾性材料として振る舞う温度にガラスーセラミックス物品が達するまで温度勾配を制御するためだけに第1の冷却段階のより低い冷却速度は必要とされることが考えられる。いくつかの実施形態において、温度 T_1 は、450℃～550℃の範囲内ならびにその間のすべての範囲内および部分範囲内であり。いくつかの実施形態において、温度 T_1 は、550℃、540℃、530℃、520℃、510℃、500℃、490℃、480℃、470℃、460℃、または450℃以下であり。いくつかの実施形態において、第1の冷却段階における温度低下（ $T_{max} - T_1$ ）は、第2の冷却段階における温度低下（ $T_1 - T_{room}$ ）よりも小さい。理論に縛られるものではないが、第1の冷却段階において生じる温度勾配は、（光学リタレーションの形態で）室温に達したときのガラスーセラミックス物品内の残留応力（したがって撓み）に対して、第2の冷却段階において生じる温度勾配よりも大きい効果を有すると考えら

【 0 2 9 4 】

20

【 0 2 9 5 】

30

【 0 2 9 6 】

【 0 2 9 7 】

50

0質量%、約25～約35質量%、約25～約30質量%、約30～約60質量%、約30～約55質量%、約30～約50質量%、約30～約45質量%、約30～約40質量%、約30～約35質量%、約35～約60質量%、約35～約55質量%、約35～約50質量%、約35～約45質量%、約35～約40質量%、約40～約60質量%、約40～約55質量%、約40～約50質量%、約40～約45質量%、約45～約60質量%、約45～約55質量%、約45～約50質量%、約50～約60質量%、約50～約55質量%、または約55～約60質量%の範囲内であり得る。いくつかの実施形態において、ガラスセラミックスは、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40、41、42、43、44、45、46、47、48、49、50、51、52、53、54、55、56、57、58、59、または60質量%のニケイ酸リチウム結晶相を有する。【0298】

10

いくつかの実施形態において、ペタライトが、最も高い質量百分率を有する結晶相である。ペタライト $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ は、LiおよびAlの四面体により連結された折り畳まれた Si_2O_5 層を有する層構造を含む三次元骨格構造を持つ単斜晶である。Liは酸素と四面体配位している。鉱物ペタライトはリチウム源であり、ガラスセラミックスまたはセラミックス部品の耐熱衝撃性を改善する低熱膨張相として使用される。さらに、ペタライト相に基づくガラスセラミックス物品は、塩浴中で化学的に強化することができ、その間に Na^+ （および／または K^+ ）がペタライト構造中の Li^+ を置き換え、これが表面圧縮および強化を引き起こす。いくつかの実施形態において、ガラスセラミックス組成物中のペタライト結晶相の質量百分率は、約20～約70質量%、約20～約65質量%、約20～約60質量%、約20～約55質量%、約20～約50質量%、約20～約45質量%、約20～約40質量%、約20～約35質量%、約20～約30質量%、約20～約25質量%、約25～約70質量%、約25～約65質量%、約25～約60質量%、約25～約55質量%、約25～約50質量%、約25～約45質量%、約25～約40質量%、約25～約35質量%、約25～約30質量%、約30～約70質量%、約30～約65質量%、約30～約60質量%、約30～約55質量%、約30～約50質量%、約30～約45質量%、約30～約40質量%、約30～約35質量%、約35～約70質量%、約35～約65質量%、約35～約60質量%、約35～約55質量%、約35～約50質量%、約35～約45質量%、約35～約40質量%、約40～約70質量%、約40～約65質量%、約40～約60質量%、約40～約55質量%、約40～約50質量%、約40～約45質量%、約45～約70質量%、約45～約65質量%、約45～約60質量%、約45～約55質量%、約45～約50質量%、約50～約70質量%、約50～約65質量%、約50～約60質量%、約50～約55質量%、約55～約70質量%、約55～約65質量%、約55～約60質量%、約60～約70質量%、約60～約65質量%、または約65～約70質量%の範囲内であり得る。いくつかの実施形態において、ガラスセラミックスは、約20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40、41、42、43、44、45、46、47、48、49、50、51、52、53、54、55、56、57、58、59、60、61、62、63、64、65、66、67、68、69、または70質量%のペタライト結晶相を有する。【0299】

20

30

40

したがって、実施形態において、ガラスセラミックスは、42質量%以上、44質量%以上、46質量%以上、48質量%以上、50質量%以上、52質量%以上、54質量%以上、56質量%以上、58質量%以上、60質量%以上、62質量%以上、64質量%以上、66質量%以上、68質量%以上、70質量%以上、72質量%以上、74質量%以上、76質量%以上、78質量%以上、80質量%以上、82質量%以上、84質量%以上、または85質量%以上など、40質量%以上である合計質量パーセントのニケイ酸リチウムおよびペタライト結晶相を含んでよい。いくつかの実施形態において、ニケイ酸リチウムおよびペタライト以外の結晶相は、ガラスセラミックス物品中に5質量%未満

50

、4質量%未満、3質量%未満、2質量%未満、または1質量%未満の全質量%を有する。

【0300】

実施形態において、ガラスセラミックスは、第3の結晶相としてリン酸リチウムを含んでよい。実施形態において、ガラスセラミックス中に存在するリン酸塩の少なくとも85%、少なくとも90%、または少なくとも95%など、少なくとも80%がリン酸リチウムとして存在する。リン酸リチウムに対するペタライトのラマンピーク高さ比は、実施形態において、1.1~1.3であり、リン酸リチウムに対するニケイ酸リチウムのラマンピーク高さ比は1.0~1.2である。

【0301】

いくつかの実施形態において、ガラスセラミックスは、約5~約30質量%、約5~約25質量%、約5~約20質量%、約5~約15質量%、約5~約10質量%、約10~約50質量%、約10~約45質量%、約10~約40質量%、約10~約35質量%、約10~約30質量%、約10~約25質量%、約10~約20質量%、約10~約15質量%、約15~約50質量%、約15~約45質量%、約15~約40質量%、約15~約35質量%、約15~約30質量%、約15~約25質量%、約15~約20質量%、約20~約50質量%、約20~約45質量%、約20~約40質量%、約20~約35質量%、約20~約30質量%、約20~約25質量%、約25~約30質量%、ならびにその間のすべての範囲および部分範囲の残留ガラス含有量を有する。いくつかの実施形態において、残留ガラス含有量は、30、25、20、19、18、17、16、15、14、13、12、11、10、9、8、7、6、5、4、3、2、または1質量%以下であり得る。

【0302】

いくつかの実施形態において、ガラスセラミックスは、20質量%超~100質量%、20質量%超~90質量%、20質量%超~80質量%、20質量%超~70質量%、30質量%~100質量%、30質量%~90質量%、30質量%~80質量%、30質量%~70質量%、40質量%~100質量%、40質量%~90質量%、40質量%~80質量%、40質量%~70質量%、50質量%~100質量%、50質量%~90質量%、50質量%~80質量%、50質量%~70質量%の範囲内、ならびにその間のすべての範囲内および部分範囲内の結晶の質量百分率を有してよい。いくつかの実施形態において、内部領域は、20質量%、25質量%、30質量%、35質量%、40質量%、45質量%、50質量%、55質量%、60質量%、65質量%、70質量%、75質量%、80質量%、85質量%、または90質量%超の結晶の質量百分率を有してよい。

【0303】

結晶相中の結晶の粒度は、ガラスセラミックスの透過性に影響する要因である。いくつかの実施形態において、結晶粒は、約5nm~約150nm、約5nm~約125nm、約5nm~約100nm、約5nm~約75nm、約5nm~約50nm、約25nm~約150nm、約25nm~約125nm、約25nm~約100nm、約25nm~約75nm、約50nm~約150nm、約50nm~約125nm、約50nm~約100nmの範囲内、ならびにその間のすべての範囲内および部分範囲内の最長寸法を有する。いくつかの実施形態において、結晶粒の最長寸法は、150nm未満、125nm未満、100nm未満、75nm未満、50nm未満、または25nm未満である。結晶粒の最長寸法は、走査電子顕微鏡（SEM）を使用して測定される。

【0304】

いくつかの実施形態において、相集合および熱処理条件は、透過性および低ヘイズなど、携帯電子デバイス用のカバーガラスとしての使用に適した光学的特性を有するガラスセラミックス物品を生成するように選ばれる。いくつかの実施形態において、ガラスセラミックス物品は、1mmの厚さを有するガラスセラミックス物品について450nm~600nmの波長範囲にわたって光の85%以上、86%以上、87%以上、88%以上、89%以上、90%以上、91%以上、92%以上、93%以上（表面反射損失を含む）の平均透過率を有するという点で透明である。他の実施形態において、ガラスセラ

ミックスは、450 nm～600 nmの波長範囲にわたって半透明でよい。いくつかの実施形態において、半透明なガラスーセラミックスは、1 mmの厚さを有するガラスーセラミックス物品について約450 nm～約800 nmの波長範囲にわたって光の約20%～約85%未満の範囲内の平均透過率を有することができる。いくつかの実施形態において、ガラスーセラミックス物品は、0.2、0.19、0.18、0.17、0.16、0.15、0.14、0.13、0.12、0.11、または0.1未満のヘイズを有する。

【0305】

以下の式(2)は、核形成温度(T_N)、核形成保持時間(t_N)、結晶化温度(T_C)、および結晶化保持時間(t_C)に基づいてガラスーセラミックス物品のヘイズを推定する。

【0306】

$$\text{推定ヘイズ} = 103 - 0.260 T_N + 0.000203 (T_N)^2 - 7.96 t_N + 0.1532 (t_N)^2 - 0.019 T_C - 0.000008 (T_C)^2 - 10.03 t_C + 0.00597 T_N * t_N + 0.00463 t_N * T_C + 0.01342 T_C * t_C \quad (2)$$

いくつかの実施形態において、熱処理サイクルの核形成温度(T_N)、核形成保持時間(t_N)、結晶化温度(T_C)、および結晶化保持時間(t_C)は、式(2)により与えられた推定ヘイズに基づいて0.2、0.19、0.18、0.17、0.16、0.15、0.14、0.13、0.12、0.11、または0.1未満の推定ヘイズを有するように選択することができる。いくつかの実施形態において、この熱処理は、式(2)の値が0.2、0.19、0.18、0.17、0.16、0.15、0.14、0.13、0.12、0.11、または0.1未満であるように、(i)前駆体ガラスを核形成温度(T_n)まで0.01～50℃/分の速度で加熱するステップと、(ii)核形成された結晶化可能なガラス組成物を生産するために結晶化可能なガラスを核形成温度で第1の所定の時間(t_N)の間維持するステップと、(iii)核形成された結晶化可能なガラスを結晶化温度(T_c)まで約0.01℃/分～約50℃/分の範囲内の速度で加熱するステップと、(iv)本明細書に記載のガラスーセラミックス物品を生産するために、核形成された結晶化可能なガラスを結晶化温度で第2の所定の時間(t_C)の間維持するステップと、(v)生成されたガラスーセラミックスを室温まで冷却するステップとを含んでよい。

【0307】

セラミシングサイクルを決定するための方法

制御されたバルク核形成および成長が、所望のガラスーセラミックス製品を生産するために必要である。バルク核形成(均質および不均質の両方)は、図35Aに示す通り高温で一定の時間行われる。歴史的に、核形成温度および時間は、図35Bに示す通りガラス転移温度(T_g)または徐冷温度を上回って経験的に選ばれる。同様に、成長温度および時間も、核形成温度を上回って経験的に選ばれる。最適化された時間および温度は、加工の核形成段階および成長段階の時間ならびに温度の両方を変更することにより実現することができる。核形成事象および結晶成長事象はしばしば重なり合う。したがって、粘度などの物理特性は、核形成ステップおよび成長ステップの両方において時間に応じて推移する。しかし、核形成段階から成長段階へ移行するとき密度および/または粘度の上昇速度は変化する。密度および/または粘度の上昇速度が大幅に変化すると、セラミシングプロセスは、所望の最終ガラスーセラミックス製品を与えないであろう。

【0308】

垂れ、くっつき、または粘性変形を回避するために、サイクルの時間および温度は制御されるべきである。従来の方法のほとんどは、直感的に設計された熱サイクルの試行錯誤に基づく試験からなり、この熱サイクルは、材料特性評価法により改善される。その特性評価法のいくつかの例は、示差走査熱量測定による徐冷時間に応じた結晶化ピークの熱流の測定、または時間に対するX線回折ピークのin-situ分析である。これらの方法のほとんどは、寸法安定性の最適条件を見出そうとする開発者の役に立たず、非常に労働

10

20

30

40

50

集約的であり、時間がかかる。それらの欠点をすべて克服するために、本明細書に開示および記載のガラス物品をセラミックス化するための実施形態は、所望のガラスーセラミックス物品をもたらすことになるセラミングサイクルを自動的に決定する。セラミックス化するための方法の実施形態は、次の2つの分析ツールを含む：(1) 核形成ステップおよび核形成から結晶成長までの移行加熱ステップにおけるサイクルを決定する自動粘度コントローラ(AVC)、および(2) 結晶成長の持続時間を決定する非接触 *in-situ* 密度測定法。セラミングサイクルの全体が、これら2つの方法を使用して直接得られる。

【0309】

自動粘度制御(AVC)の目的は、ガラスセラミングサイクルの間の時間ー温度サイクルを最小の垂れで定義するために、ガラスを一定粘度で保持することである。この実施においては、a) 3点ビーム曲げ装置内で一定応力下のガラスビームの撓み率を用いて瞬間粘度を計算し、b) 炉に与えられる電力出力を定義する比例ー積分ー微分(PID)制御ループを用いて加熱／冷却速度を動的に変更することにより一定粘度が維持される。ガラス物品の粘度が上昇すると、PIDロジックは温度を自動的に上昇させ、ガラス物品の粘度が低下すると、PIDロジックは温度を低下させる。PID制御ループは、オーバーシュートが回避されるように、目標粘度からのずれに応じて変動する電力出力を保証する。図34は、AVCソフトウェアロジックの実施のある実施形態を示す。図34は、現在の測定粘度に対する目標粘度に対してPID制御ループを用いて瞬間ランプ速度がまず計算されることを示すPIDフローチャートである。続いて、PIDロジックは、ランプ速度を計算して、コントローラ設定値を計算する。次に、先に計算された設定値が最後の設定から変わったかどうか判断される。計算された設定値が変わった場合は、コントローラ設定値が変更され、PIDロジックが終了し、リセットされる。計算された設定値が変わっていない場合は、PIDロジックが終了し、リセットされる。

【0310】

図36は、実施形態によるソフトウェアロジックー炉と測定装置の間の通信を示す。この方法は、一定応力、既知の幾何形状および変動する炉温度という考えに基づいて3点曲げ粘度計に適用された。図36に示す通り、PCなどのコンピュータが炉コントローラとアナログ入力装置の両方に接続される。炉コントローラは、PCから受け取る入力に基づいて、例えば温度など、炉内のパラメータを変更する。温度、粘度などに関連する出力など、炉からの出力を収集して、このデータをアナログ入力装置に転送する線形可変差動コントローラ(LVDT)にも炉は接続される。先に記載した通り、PCは、アナログ入力装置からのデータを受け取り、温度設定値などの設定値を計算して、炉コントローラに送る。そのような制御を用いて、核形成段階の間、ガラス物品の粘度を比較的一定(log 粘度 ± 1.0 ポアズ($\pm 0.10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$) 以内など)に保つことができる。

【0311】

時間ー温度サイクルは、ガラス物品が保持されることになる一定の目標粘度を定義することにより得られる。このステップにおいて一かつ実施形態によればー最高温度、最大加熱速度、目標粘度、サンプル形状、サンプル寸法、サンプル密度、全印加荷重、3点曲げ装置のスパンサイズのみがソフトウェアへの入力である。次いで、ソフトウェアロジックに続いて、図34を参照して説明される通り、AVCは、ビーム撓み(ガラス粘度)が測定範囲外になるまで時間ー温度スケジュールを自動的に定義する。粘度測定範囲は、典型的には、核形成ステップおよび核形成ステップから結晶成長ステップへの移行(加熱範囲変更)を捉えるのに十分に良好である。しかし、粘度測定は、結晶成長段階自体を正確に捉えない。

【0312】

3つの異なる粘度についてAVCによって定義された方法のある実施形態が図37に示されている。目標粘度(例えば、図37ではおよそ11.00)に達した後、結晶成長速度が増加される(例えば、およそ305分)まで粘度はAVCによって維持される。結晶成長段階では、AVC加熱速度は一定粘度を維持することができず、粘度は上昇し始める。撓みが測定可能な範囲を下回って減少すると、粘度データの信頼性が限られるため、粘

度の振れが観察される。したがって、A V Cによって定義される時間－温度サイクルは、粘度を維持することができない場合、時間に限定されるべきである。

【0313】

図38は、10.7、10.8、10.9、11.0、および11.1の5つの異なるlog粘度についてA V Cによって定義された時間－温度サイクルの一例を示す。図38では、ソフトウェアに800℃が最高温度として入力されたため、すべてのサイクルが同じ最高温度に達する。この温度を上回るとA V Cが粘度を制御することは予想されないであろうから、A V Cは実施形態において監視または制御されない。同様に、移行が完了した後、加熱速度は直線的であり、各組成物について同じ値である。これは、撹み率（粘度）が測定範囲外であるときに過熱を回避するためにソフトウェアに提供された最大加熱速度値と一致する。したがって、A V Cから得られるデータは、初期核形成中の範囲および非直線的な移行範囲に限定される。やはり、このデータは、結晶成長段階の間のプロセスを正確に表さない。結晶成長段階の間のプロセスを測定するために、in-situ密度が監視される。

【0314】

1つ以上の実施形態にしたがって、時間および温度の関数として一次元における歪みを測定し、ガラスセラミングプロセスが等方性であると仮定することにより、in-situ密度が計算された。したがって、体積と一次元の歪みの間に直線的な相関が存在すると考えられる。T A Instrumentsから購入された光学膨張計モデルD I L 806を使用して非接触膨張計測定が実施された。図39は測定装置を概略的に示し、この測定装置は、ディスク炉内およびガラスサンプルに光を発する光源を含む。発せられた光は、ガラスサンプルに接触した後、その中に受けた光の変化を決定することができる検出器に伝送され、この検出器を引き続き使用してサンプルの密度を測定することができる。基本的には、この方法は、サンプルが炉内で熱処理されている間に両端でサンプルの影を測定するものである。光源は、炉を挟んで検出器の反対側にあり、影の動きは、結晶成長プロセスの間の密度変化と相関する。従来の膨張計測とは異なり、サンプルはサンプルホルダー上に自立しており、外力は印加されない。実施形態によるセラミングプロセスは、引力による粘性流がプロセスの時間スケールで無視できるlog粘度9～12ポアズ（0.9～1.2 Pa・s）の粘度範囲内でしばしば行われる。

【0315】

実施形態によれば、A V C定義の核形成および移行時間－温度サイクルが光学膨張計ソフトウェアに提供される。次いで、最終結晶成長温度が変更され、確実に結晶成長プロセスが完了するように、予想されるいかなる結晶成長持続時間よりも長い等温ステップ入力提供される。密度上昇が飽和点に達すると、結晶サイズに著しい変化はなく、したがって、粘度および密度は時間に対して一定であると考えられる。このステップは、必要以上に高い成長温度での何らかの望まれない結晶生成または粘度の予想外の低下を確認するのに役立つ。ガラス－セラミックスの最終的な集合および相を決定し、密度測定により収集されたデータと比較して、プロセスがガラス－セラミックスの集合および相にどのように影響するのか判断することができる。

【0316】

本明細書において用いられるとき、一定の密度は、0.09（g/cm³）/分以下、0.08（g/cm³）/分以下、0.07（g/cm³）/分以下、0.06（g/cm³）/分以下、0.05（g/cm³）/分以下、0.04（g/cm³）/分以下、0.03（g/cm³）/分以下、0.02（g/cm³）/分以下、0.01（g/cm³）/分以下、または0.00（g/cm³）/分など、0.10（g/cm³）/分以下である密度変化速度の絶対値を指す。これらの範囲は、広く開示された範囲に含まれるすべての範囲および部分範囲を含む。

【0317】

図40は、ある実施形態による6つの異なる成長温度における密度の推移を示す。密度がプラトーに達すると、プロセスは完了した、または完了に近いと考えられ、x線回折（

XRD)などの他の特性評価法を利用してセラミングプロセスの最後のステップの持続時間として確認および使用することができる。高温(すなわち、780℃および800℃)では、おそらく望まれない相の生成または相分離のために、密度が非単調に変化する。

【0318】

実施形態によれば、最小撓みを実現するようにガラスーセラミックスセラミングサイクルを変更することが望ましい。様々なセラミングスケジュールについて、セラミングプロセスの間のガラスーセラミックスの*in-situ*密度測定が図41に示されている。図41には、(y軸上に示された) g/cm^3 単位の密度が(x軸上に示された) 分単位的时间に対してプロットされている。この図は、核形成段階、ランピング段階、および成長段階の間にガラス物品が温度依存の熱膨張および収縮を経るだけでなく、動的な時間依存の非熱収縮も経ることを示す。図41に示す通り、一定温度の核形成保持の間(すなわち、約100分から約350分まで)、部品は、密度上昇によって示される材料変化のために収縮している。核形成から成長までのランピングの間、密度がまず低下し、次いで速やかに上昇するのが見られ、後者は、速い結晶化により誘起された材料収縮を受けたものである。

【0319】

図42は、図41に記載の実施形態による様々なセラミングサイクルについて、セラミングプロセスの間のガラスーセラミックスの*in-situ*粘度測定を示す。図42において、y軸は $\log$ 粘度($\log 10$)ポアズを示し、x軸は分単位の実験時間を示す。粘度は、核形成段階の間、同様の温度依存および時間依存の非熱的挙動を有する。一定温度の核形成保持の間、粘度は、核形成温度に依存する速度と共に上昇している。ランピングの間、粘度はまず低下し、次いで上昇し、急降下および局所極小を生じる。前駆体ガラスおよびセラミックス化のビーム曲げ粘度(BBV)測定データが*in-situ*粘度測定データと一緒に使用されて、図43に示す通り、統合されたセラミング粘度モデルができる。図42に示されたガラスの組成は、以下の表4に示されている。

【0320】

【表4】

表4

成分	質量%
SiO ₂	73.89
Al ₂ O ₃	7.60
P ₂ O ₅	2.11
Li ₂ O	11.50
Na ₂ O	0.05
K ₂ O	0.15
ZrO ₂	4.24
SnO ₂	0.40
Fe ₂ O ₃	0.06

【0321】

次いで、撓みに対するこれらの粘度変化の影響を理解するために、粘弾性数値シミュレーションが実施形態において実施される。この数値モデリングにより、ランピングの間に発生した面内温度勾配と組み合わさった局所極小粘度が、粘性座屈を誘発し、撓みを引き起こす可能性があることが発見された。図44A~44Cは、3つの仮定のサイクル(A、B、C)における撓みを示す。サイクルAは基本ケースであり、サイクルBは、核形成の間のより高い粘度上昇速度を有し、かつランピングの間のより高い最小粘度を有し、サイクルCは、核形成の間のより低い粘度上昇速度を有し、かつランピングの間のより低い

最小粘度を有する。これらのケースの撓み値は $C > A > B$ である（それぞれ図44C、図44A、および図44Bに示されている）。より低い最小粘度は、より大きい粘性座屈撓みを発生させることになる。言い換えれば、最小粘度の上昇は、座屈撓みの減少に有益である。

【0322】

図45A～45Cは、 $\pm 10^\circ\text{C}$ の核形成温度および成長温度に対応する3つのセラミングサイクルについて撓みを示す。サイクルAは核形成温度 560°C で4時間、成長温度 730°C で1時間実施され（図45Aに示されている）、サイクルDは核形成温度 570°C で4時間、成長温度 740°C で1時間実施され（図45Bに示されている）、サイクルEは核形成温度 580°C で4時間、成長温度 750°C で1時間実施される（図45Cに示されている）。これらのケースの撓み値は $E < D < A$ である。やはり、これは、最小粘度の上昇が座屈撓みを減少させることになるという同じ傾向を示す。ランピングの間の最小粘度が $\log$ 粘度 11.0 ポアズ（ $1.10\text{ Pa}\cdot\text{s}$ ）を上回って保たれるサイクルEでは、生じた撓みは $< 1\text{ }\mu\text{m}$ のように非常に小さい。

【0323】

目的が、最小撓みを有する平坦なガラス片をセラミックス化することであるとき、成長ランプの間の最小粘度の値が低いために、他のサイクルよりも、いくつかの実施形態において、サイクルEが好ましいであろう。核形成相の間のサイクルEのより低い粘度は、（温度ランプの期間と比べて）温度保持の期間の間のより小さい ΔT のために、座屈を引き起こす可能性が低いことに留意されたい。

【0324】

より一般的には、座屈に関連する撓みを最小化するために、いくつかの実施形態において、「成長までのランプ」段階—ここで最も大きい ΔT が観察される—の間により高い「最小粘度」を発生させるサイクルが好ましいであろう。これは、ランプ段階の間の「最小粘度」と呼ぶこともでき、最終撓みに対するその最小値の影響を予測するためにスクリーニングツールとしてこのモデリングを使用することもできる。

【0325】

座屈撓みを減少させるための局所極小粘度の上昇に加えて、座屈閾値を上昇させるために何らかの重量拘束力を印加することも可能である。積層構成体において、最上部のガラス片の座屈を防ぐのに十分な重量を積層体の上部上に有すると、下の層も座屈しないことが保証されるであろう。

【0326】

部品はセッター材料上に水平に置かれるため、セッターが平坦でない場合、粘性座屈により誘起された撓みに加えて、重力も撓みを発生させる可能性がある。粘性垂れ分析が図46に示されている。直径 30 mm の区域内では、 $\log$ 粘度 11.0 ポアズ（ $1.10\text{ Pa}\cdot\text{s}$ ）および 0.5 時間で、粘性垂れは約 $100\text{ }\mu\text{m}$ に達することになる。図46は、より大きい区域（直径 $> 30\text{ mm}$ ）／より低粘度（ $\log$ 粘度 < 11 ポアズ（ $1.10\text{ Pa}\cdot\text{s}$ ））／より長い持続時間（ > 0.5 時間）は、粘性垂れ $> 100\text{ }\mu\text{m}$ を発生させることになることを示唆する。セッターが、 $100\text{ }\mu\text{m}$ よりも良い平坦度を有する場合、ガラスがそれらの条件で垂れて、セッターに沿うことになる。セッターが、 $100\text{ }\mu\text{m}$ よりも大きい平坦度を有する場合、粘性垂れも $100\text{ }\mu\text{m}$ よりも大きくなることになる。したがって、重力により誘起される撓みが最小になるためには、セッターが平坦（例えば、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下）である必要がある。

【0327】

目的が、ガラスを3D形状に成形することであるとき、いくつかの実施形態において、より低い粘度を有するサイクルが好ましいであろうし、成形圧力の印加は、サイクルの間の低粘度の期間と同時に進行されるであろう。3D成形は、核形成前、核形成の間、核形成から成長までのランプの間に、場合によっては成長保持段階の間にも行われてよい。正しい選択は、成形されるべき3D形状、各段階の間の粘度（温度、時間およびランプ速度に依存する）、および撓みなど、様々な要因に依存し得る。例えば、3D成形されたガラス

のセラミリングは、かなりの撓みにつながる可能性があるため、予備核形成されたガラスの生成は、3D物品の最終セラミックス化後撓みを減少する手段であり得る。

【0328】

3D成形が核形成保持の間に行われるべきとき、サイクルEは、核形成保持の最初から始まる約100分間、他のサイクルよりも低い粘度を有するため、サイクルAおよびDよりも、いくつかの実施形態において、(図45A~45Cを参照して上述した)サイクルEが好ましいであろう。図46の結果は、曲線Eについて、粘度が重力下で60分以内に数mmの垂れを引き起こすのに十分に低いことを示す。したがって、核形成保持段階の間に追加の成形圧力を利用して、これらの条件下で多くの3D形状を成形することができる。1個取り型成形の場合、そのような圧力は、型の側が部分真空または完全真空の形態であり得、または成形型の反対側が正のガス圧(典型的にはN₂または空気)であり得る。2個取り(または多数個取り)型プレスの場合、圧力は両側から印加される。

10

【0329】

あるいは実施形態において、3D成形は、核形成から成長までのランプ段階中に完全に行われてよい。そのような場合、サイクルDおよびEよりも、いくつかの実施形態においてサイクルAが好ましいであろう。その場合には、型接触/成形圧力拘束力のために、座屈リスクが依然として管理される。

【0330】

核形成の間の成形のために新しいサイクルも想起されるであろう。一例として、サイクルの最後の最終結晶含有量が基本サイクルAのものと同じままであるように、核形成温度をサイクルの第1の部分の間、590℃、600℃、またはさらに610℃までなど、さらに上昇させ、3D成形を完了させるのにちょうど十分な時間保持し、次いで、残りのサイクルの間(必要に応じて核形成保持の持続時間を短縮して)低下させることができる。より高い温度は、初めにより低い粘度を生じ、より困難な形状の成形をより短い時間量で可能にするであろう。基本ケースと同じ結晶含有量を有することは、相の望ましい分布を有することに加えて、成長までのランプの間の曲線Aの低粘度が繰り返されて、3D成形を完了する別の機会を与え得ることを意味するであろう。

20

【0331】

3D成形およびセラミリングは、同じサイクルまたは複数のサイクルにおいて行われてよい。例えば、1つの実施形態では、前駆体ガラスを3D形状に成形することができ、次いで、別個のサイクルを使用して、3D物品をセラミックス化することができる。別の実施形態では、ガラスプリフォームを第1のサイクルにおいて部分的または完全に「予備核形成」し、次いで、第2のサイクルにおいて3D成形することができ、次いで、第2のサイクルまたは第3の別個のサイクルのいずれかにおいてセラミリングを完了することができる。3D成形は一度に1つのガラス物品にのみ行うことができるため、ガラスプリフォームの予備核形成は一同じサイクルにおける核形成および3D成形に対して一核形成中の積層構成体を可能にすることによりスループットを向上させることができる。

30

【0332】

ガラスプリフォームが完全に予備核形成されるとき、成長までの温度ランプが3D成形には自然な選択である。先に記載した通り、そのような場合、成長までのランプの間のより低い粘度のため、サイクルDまたはEよりも、いくつかの実施形態においてサイクルAが好ましいであろう。ガラスが部分的にのみ予備核形成されるとき、3D成形は、核形成の間、成長までのランプの間、または核形成の間に部分的にかつ成長までのランプの間に部分的に行われてよい。

40

【0333】

セラミリングサイクルの間の3D物品の撓みを防ぐために、セラミリングは型(一体型、二分割型、または三分割型)で行われてよく、温度勾配は、(例えばグラファイトまたはSiCなどの高熱伝導率材料の型を使用することにより)小さく保たれるべきであり、荷重は、セラミリングの間、3D物品を型に沿ったままにさせるよう印加されるべきである。

【0334】

50

上記で開示した通り、ガラス物品温度の精密な制御が、所望のガラスーセラミックス物品を実現するのに必要である。したがって、実施形態によれば、例えば徐冷窯または炉などの加熱装置内およびガラス積層体内の熱均一性は、プロセスの重要な属性である。例えば、実施形態において、積層体に与えられる温度は、 $\pm 7^{\circ}\text{C}$ 以下、 $\pm 6^{\circ}\text{C}$ 以下、 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 以下、または $\pm 4^{\circ}\text{C}$ 以下など、 $\pm 8^{\circ}\text{C}$ 以下変化し、ここで、温度は、ガラスシート自体について測定される。

【0335】

上述の熱均一性を実現するために、フィクスチャ（キャリア、セッター、およびガラス積層体など）を加熱装置に挿入する前に空の加熱装置の内部チャンバに対してサーマルマッピングが実施される。空の加熱装置チャンバのサーマルマッピングは、所望の許容範囲内の熱均一性を維持することができる空間を画定することにより加熱装置チャンバ内の使用可能な加熱空間を決定するために実施される。例えば、プログラムされたサイクル温度から $\pm 8^{\circ}\text{C}$ 以下の熱均一性を維持することができない加熱装置チャンバの部分は、ガラス積層体を置くことができる加熱空間から除外されることになる。使用可能な加熱空間を決定するための空の加熱装置チャンバのマッピングに続いて、プログラムされたサイクル温度の所望の温度許容範囲内に所与のガラス積層体内のガラスシートを維持することができるのか判断するために、現在画定されている加熱空間内にフィクスチャが置かれ、ガラス積層体に対する熱均一性が測定される。熱均一性が決定されたら、得られた熱均一性測定値を利用するようにガラス積層体を構成して、加熱空間内に置くことができる。

【0336】

これより、加熱装置の内部チャンバ内の熱均一性を決定するための方法を図47Aおよび図47Bを参照して説明する。加熱装置のチャンバ内の測定デバイス（例えば熱電対など）の配置により、実施形態において、加熱装置のチャンバの、例えば壁、扉、加熱要素、ベントなどのような加熱装置設計が説明されるべきである。測定デバイスは、そのような設計要素によって引き起こされるいかなる熱不均一性もサーマルマッピングプロセスの間に改善されるように設計要素から離れた位置に置かれるべきである。加えて、測定デバイスは、加熱空間全体の熱均一性を決定することができるように加熱装置のチャンバ内に置かれるべきである。例えば、いかなる「デッドスポット」、すなわち測定値が存在しない位置も最少にするために加熱装置のチャンバ内の多数の位置で測定が行われるように、測定デバイスは加熱装置チャンバ内に置かれるべきである。

【0337】

図47Aおよび図47Bは、加熱装置のチャンバ内の測定デバイスの水平および垂直配置をそれぞれ示す。初めに、加熱装置のチャンバの設計要素を考慮して、（図47Aおよび図47Bに破線内の空間で示された）予想される加熱空間310が見積もられる。図47Aおよび図47Bに示す通り、予想される加熱空間310は、加熱装置のチャンバの上壁、底壁、および側壁の間に空間が存在するように選択される。図47Aは、実施形態による測定デバイスの水平配置（すなわち、加熱装置のチャンバの上部または底部からの図）を示す。図47Aに示す通り、加熱装置のチャンバの各水平断面に間隔を空けた構成で置かれた15個の測定デバイス（要素1～15）が存在する。図47Aに示された実施形態による加熱装置のチャンバ内の測定デバイス1～15の水平配置は、加熱装置のチャンバの水平空間の十分なサーマルマッピングを提供すると予想される。しかし、測定デバイスの他の水平構成が代替の実施形態において使用されてよいことが理解されるべきである。

【0338】

同様に、図47Bは、加熱装置のチャンバ内の測定デバイスの垂直配置（すなわち、側面図）を示す。図47Aに示す通り、3列の測定デバイスー図47Bに「T」、「M」、および「B」でそれぞれ表された上部、中間部、および底部ーが、加熱装置のチャンバ内に間隔を空けた構成で置かれる。図47Bに示された実施形態による加熱装置のチャンバ内の上部、中間部、および底部の列の測定デバイスの垂直配置は、加熱装置のチャンバの垂直空間の十分なサーマルマッピングを提供すると予想される。しかし、測定デバイスの他の垂直構成が代替の実施形態において使用されてよいことが理解されるべきである。合

わせて見ると、図 4 7 A および図 4 7 B は、予想される加熱空間 3 1 0 の熱特性を十分にマッピングすると予想される、間隔を空けた構成の 4 5 個の測定デバイス（3 列—上部、中間部、および底部—の 1 5 個の測定デバイス）を示す。しかし、測定デバイスの他の構成が代替の実施形態において使用されてよいことが理解されるべきである。

【0 3 3 9】

実施形態において、測定デバイスは、予想される加熱空間内の少なくとも各コーナー、すべての中心線、および体積点のすべての中心に配列される。熱的に不均一な設計要素が存在する場合、熱均一性に対するこの要素の効果をマッピングし、この熱的に不均一な設計要素に加熱空間がどのくらい近づいてもよいかを決定するために、そのような要素の近くに追加の測定デバイスが置かれてよい。測定デバイスの垂直配置により、加熱装置のチャンバ内に置かれてよいガラス積層体および／またはフィクスチャの高さが説明されるべきであり、実施形態において、この高さが規定されることになる。加熱装置のチャンバの上面または底面が加熱されるまたは加熱されない場合、隣接する測定デバイスにより、ヒーター要素位置、ならびに測定デバイスの熱応答を乱すまたは妨げる恐れのあるその他の任意の非平面状の表面が説明されるべきである。加熱装置の空のチャンバの垂直間隔は、1 つ以上の実施形態において、加熱装置のチャンバの底部 3 2 0 から、加熱装置のチャンバの上部 3 3 0 から 5 0 ~ 1 0 0 mm の距離まで 2 5 mm 毎である。

【0 3 4 0】

加熱装置の空のチャンバ内に測定デバイスが置かれたら、加熱サイクルが実施される。実施形態によれば、加熱サイクルは、ガラス物品をセラミックス化するためのサイクルと同じ加熱条件を含んでよい。この加熱サイクルの間、測定デバイスは、加熱装置のチャンバ内のそのそれぞれの位置で温度を周期的にまたは一貫して測定する。次いで、加熱装置のチャンバ内の 1 つ以上の位置が、プログラムされたサイクル温度の所望の許容範囲内、例えば $\pm 8^{\circ}\text{C}$ などに入らないかどうか判断するために、測定デバイスにより測定されるこれらの温度を分析および比較することができる。加熱装置のチャンバの 1 つ以上の位置が所望の許容範囲内に入らない場合、加熱装置のチャンバのそれらの位置は、セラミックスサイクルにおいて使用することができる加熱空間から除外されることになる。実施形態において、加熱装置のチャンバの 1 つ以上の位置が所望の許容範囲内に入らない場合、測定デバイスを移動させて所望の許容範囲内に入らなかった加熱装置のチャンバ内の位置を除外し、1 つ以上の追加の加熱サイクルを実行することにより、追加のサーマルマッピングが実施されてよい。所望の許容範囲内に保つことができる加熱装置のチャンバ内の加熱空間を決定するために、このプロセスは任意の回数繰り返されてよい。

【0 3 4 1】

加熱装置のチャンバのすべての測定された位置が所望の許容範囲内に入るような位置に測定デバイスがあれば、測定デバイスにより画定された加熱装置のチャンバ内の空間が加熱空間と見なされることになる。実施形態において、加熱空間が決定されたら、ガラス積層体およびフィクスチャ（例えばキャリアなど）が加熱空間内に収まるようにこれらを設計および／または構成することができる。次いで、設計されたガラス積層体およびフィクスチャが加熱装置のチャンバ内の加熱空間に入れられ、フィクスチャを収容するために、加熱空間の中心にある測定デバイスは取り出される。加熱空間内の熱均一性に対してフィクスチャが有する効果を決定するために、加熱空間を決定するために使用された加熱サイクルと実施形態において同じである加熱サイクルが実施される。次いで、フィクスチャおよびガラス積層体の効果に対応するように、プログラムされた熱プロファイルに調整を加えることができる。

【0 3 4 2】

実施形態によれば、加熱装置のチャンバ内の加熱空間ならびに熱応答に対するガラス積層体およびフィクスチャの効果が決定された後、ガラス積層体内に測定デバイスを置き、加熱空間ならびに熱応答性に対するガラス積層体およびフィクスチャの効果を決定する先のステップにおいて使用されたあらゆる測定デバイスを取り出すことにより、ガラス積層体内の熱均一性を見出すことができる。

【0343】

実施形態によれば、ガラス積層体内の測定デバイス配置は、信頼性の高い再現可能なデータを提供するために重要である。ガラスの熱伝導率は各層内で説明されるはずであり、したがって、セッターと測定デバイスの間にただ1枚のガラスシートを有することは、ガラスシートの十分な熱特性評価を提供することになり、かつ積層体上のセッターの熱影響を捉えることになる。したがって、ガラス積層体の物理的寸法およびサーマルマッピングの所望の詳細による実施形態において、ガラス積層体に含まれる測定デバイスの数は変化することになる。例えば、1つ以上の実施形態において、9個の測定デバイスが積層体内に置かれてよく、ここで、3個の測定デバイスが、上部セッターの下方にあるガラスシートの中心線に沿って置かれ、3個の測定デバイスが、ガラス積層体の幾何学的中心にあるガラスシートの中心線に沿って置かれ、3個の測定デバイスが、底部セッターの上方の1枚のシートであるガラスシートの中心線に沿って置かれる。中心線は、この例において用いられるとき、ガラスシートの2つの縁部に対して実質的に平行であり、かつガラスシートの他の2つの縁部に対して実質的に垂直であり、かつガラスシートの幾何学的中心を横切る、ガラスシートにわたって長手方向に引かれた線である。本明細書において使用される「実質的に平行」および「実質的に垂直」は、製造による縁部の不規則性を考慮したそのような縁部に対して中心線がそれぞれ平行または垂直であることを意味することが理解されるべきである。3個の測定デバイスがガラスシートの中心線に沿って置かれる上記で開示した実施形態では、ある測定デバイス（例えば熱電対など）が、ガラスシートの左側に近い中心線上に置かれ、ある測定デバイスが、ガラスシートの幾何学的中心に置かれ、ある測定デバイスが、ガラスシートの右側に近いガラスシートの中心線に沿って置かれる。当該3枚のガラスシートすべてについて、この構成にしたがう。積層体の中層は典型的には、全積層体の中央値基準を提供する。上記で開示した測定デバイスの構成は単なる例示であり、所望のサーマルマッピングの所望の特異性に応じて他の構成が実施形態において使用されてよいことが理解されるべきである。例えば、熱均一性が厳密に制御されるべき実施形態では、より詳しいサーマルマッピングを得るために、より多くの測定デバイスが各ガラスシート上に置かれることになる。測定デバイスの数がガラスシートの熱プロファイルに実質的に干渉しない限り、任意の数の測定デバイスがガラス積層体内で使用されてよい。次いで、以下でより詳しく論じるように、プログラムされた熱プロファイルに対するガラス応答の熱プロファイルを理解するために、測定のすべての層を測定することができる。

【0344】

図48は、それぞれのガラスシートの幾何学的中心またはその近くに配置された測定デバイスにより測定された、ガラス積層体の上部（すなわち、上部セッターの下方のガラスシート）と、中間部（すなわち、ガラス積層体の幾何学的中心にあるガラスシート）と、底部（すなわち、底部セッターの上方のガラスシート）との間の積層体ガラス温度差（ ΔT ）を示す。そのようなグラフを使用して、温度のずれの大きさおよび位置を理解することができる。図48は、2枚のそれぞれのセッターの間に6枚のガラスシートが存在するように18枚のガラスシートと、ガラス積層体内に分散された3枚のセッターとを有するガラス積層体の温度を示す。図48に示す通り、ガラス積層体の底部の近くに位置するガラスシートは、ガラス積層体の中間部の近くに位置するガラスシートと、ガラス積層体の上部の近くに位置するガラスシートの両方よりも低い温度を有する。色、ヘイズ、応力、相集合などのような予想される属性のセラミックス後の計測変動性は、ガラス物品がセラミックス化される時間および温度による影響を受ける可能性があるため、この測定は不可欠になる。したがって、ガラス積層体内のガラスシート間の温度差の理解および制御は、ガラス-セラミックス物品の最終特性に影響を与える。

【0345】

予想された熱プロファイルとの温度差は、実施形態において、垂直面内と水平面内の両方で測定および分析される。垂直 ΔT は、典型的には、セッター材料選択、ガラス積層体高さ、ならびにプロセス設備の加熱速度および冷却速度による影響を受ける。水平 ΔT は

、典型的には、プロセス設備の不均一性、加熱空間内のガラス積層体の配置、および加熱設計（熱がどのようにガラス積層体に導かれるか）による影響を受ける。実施形態によれば、積層体内の ΔT の制御は、高スループットでガラスシートの均一性を得るために重要である。 ΔT の許容範囲はガラス組成物ならびに最終ガラス—セラミックス物品の所望の属性に応じて変化することになることが理解されるべきである。

【0346】

ガラス物品が本明細書に開示および記載のガラス組成物を有する実施形態において、セラミリングプロセスの等温保持（「ソーク」とも呼ばれる）段階（すなわち、核形成段階および成長段階に対応する段階）の間、プログラムされた温度プロファイルの $\pm 5^\circ\text{C}$ 以内にガラス積層体内の ΔT を維持することができる。核形成段階および成長段階の間の等温保持中に ΔT がこの許容範囲外であるとき、生じるセラミリングプロセスからの様々なガラス—セラミックスシートは、撓み、湾曲、ヘイズなどのような望ましくない属性を有する可能性がある。図49は、18個の測定デバイスを含むガラス積層体による結果を示す。図49において、x軸は、秒単位で測定された時間であり、右y軸は、 $^\circ\text{C}$ 単位の ΔT であり、左y軸は、 $^\circ\text{C}$ 単位のガラスシートの温度である。プロットされた線の密な群は、ガラスシートの温度（左y軸に対応）を表し、プロットされた線のより広い群は、ガラスシートの ΔT （右y軸に対応）を示す。図49に示す通り、ガラス積層体が周囲温度付近から約 570°C まで加熱される第1のランピングサイクルの間、ガラス積層体内の数枚のガラスシートの ΔT —プログラムされたセラミリング温度から測定される—は 40°C を超える。しかし、ランピングサイクルが完了し、等温保持が始まった後、ガラスシートの ΔT は減少し、等温保持の間、 $\pm 5^\circ\text{C}$ またはそれ未満に維持される。実施形態において、セラミリングサイクルは、得られた ΔT 測定値に基づいて変更される。

【0347】

例えば、1つ以上の実施形態において、 ΔT が $\pm 5^\circ\text{C}$ 以内である場合に、プログラムされた等温保持の持続時間が実施されることが望ましい。図49に示す通り、ガラス積層体の ΔT が、プログラムされたセラミリングサイクルの $\pm 5^\circ\text{C}$ 以内である前に、約 570°C の等温保持が始まる。したがって、 ΔT が $\pm 5^\circ\text{C}$ 以内である場合に当初の持続時間の等温保持が実施されるように、プログラムされた等温保持が延長されてよい。非限定的な例として、約 570°C の等温保持が4時間の持続時間を有するように当初プログラムされた場合、ガラス積層体を $\pm 5^\circ\text{C}$ 以内の ΔT で4時間の持続時間の間保持する（すなわち、当初プログラムされた等温保持持続時間と整合する）ことが望ましいであろう。これを実現するために、ガラス積層体が $\pm 5^\circ\text{C}$ 以内の ΔT に達するのにかかる時間を補うために、等温保持が4時間を越えて延長されなければならないこともある。等温保持が変更される時間量は、図49に示されたように収集されたデータを使用し、全ガラス積層体の ΔT が $\pm 5^\circ\text{C}$ 以内になるのにかかる時間量を決定して決定することができる。1つ以上の実施形態において、核形成段階の間の等温保持の持続時間は、 $+9\%$ 、 $+8\%$ 、 $+7\%$ 、 $+6\%$ 、 $+5\%$ 、 $+4\%$ 、 $+3\%$ 、 $+2\%$ 、または $+1\%$ など、 $+10\%$ まで変更されてよい。

【0348】

上述の説明と同様に、図49は、約 570°C ～約 750°C のランピングサイクルの間の ΔT が $\pm 5^\circ\text{C}$ を超え、ガラス積層体内の特定のガラスシート内では 20°C 超に達することがあることを示す。しかし、約 570°C の核形成段階の間の等温保持のケースでもそうであったが、 ΔT はしばらくすると、成長段階の間の約 750°C の等温保持で $\pm 5^\circ\text{C}$ 以内に戻る。約 570°C の等温保持のケースでもそうであったが、実施形態において、ガラス積層体を $\pm 5^\circ\text{C}$ 以内の ΔT で成長段階の間の等温保持の当初のプログラム持続時間の間維持することが望ましいであろう。したがって、ガラス積層体が $\pm 5^\circ\text{C}$ 以内の ΔT で成長段階等温保持の当初プログラムされた持続時間の間維持されるように、成長段階等温保持の持続時間を上述の通り変更することができる。1つ以上の実施形態において、成長段階の間の等温保持の持続時間は、 $+9\%$ 、 $+8\%$ 、 $+7\%$ 、 $+6\%$ 、 $+5\%$ 、 $+4\%$ 、 $+3\%$ 、 $+2\%$ 、または $+1\%$ など、 $+10\%$ まで変更されてよい。

【0349】

図50は、実施形態によるガラス積層体の熱応答を詳細に見た図である。様々なランピングサイクルおよび冷却サイクルの間のガラス積層体内の個々のシートの温度の差が図50のグラフ内の拡大図に示されている。この情報は、プログラムされた加熱プロファイルにガラス積層体がどのように熱応答するのか理解するのを助ける。移行の間のプログラムされた加熱プロファイルからのガラスシートの測定温度のずれは、ガラスの属性に影響を与えることも、与えないこともあるが、所望の熱プロファイルを実現するために熱加工設備が電力出力100%またはその近くで稼働している場合、このずれがプロセスを制限することがある。このデータを使用して、最終ガラスセラミックス物品の属性を改善または維持する目的で熱プロファイルを微調整することができる。

【0350】

加熱装置のチャンバ内およびガラス積層体内の温度プロファイルは、セラミリングサイクルの間に使用されるプログラムされた加熱プロファイルを変更するために様々な実施形態において使用することができる重要な情報を提供する。いくつかの実施形態において、プログラムされた加熱プロファイルに対するこれらの変更は、例えば撓み、湾曲、ヘイズ、透明性などのような最終ガラスセラミックス物品の属性を改善することになる。しかし、他の実施形態において、プログラムされた加熱サイクルに対するこれらの変更は、最終ガラスセラミックス物品の属性に影響しないことがあるが、セラミリングプロセスのスループットを改善することがある。しかし、他の実施形態において、プログラムされた加熱サイクルを測定される温度均一性に基づいて変更する必要はないことがある。例えば、一部の最終製品は、非常に透明で平坦なガラス物品を必要とする、要求が非常に厳しい許容範囲を有する。そのような製品については、プログラムされた加熱サイクルを変更することが望ましいであろう。しかし、他の最終製品は、ガラスの透明性、色、平坦度、および応力に対してより広い許容範囲を有することがある。そのような製品については、プログラムされた加熱サイクルをガラス積層体内の熱均一性に基づいて変更することは望ましくないであろう。

【0351】

上記で詳しく論じた通り、実施形態において、プログラムされた加熱サイクルを収集された熱均一性データに鑑みて変更することが望ましいであろう。しかし、ガラス積層体内の熱均一性を制御することも可能であろう。上述の通り、積層構成体、セッター材料、セッター構成（セッター材料で作製された中間層を上部セッターと底部セッターの間に挿入するなど）などを改変することにより、垂直 ΔT を制御することができる。ガラス積層体内の熱均一性を制御することができる別の方法は、セラミリングサイクルにおいて多段階加熱を使用することによる。多段階加熱を使用することによる核形成段階および／または成長段階の間のランプ速度の減速により、ガラス積層体はよりゆっくり加熱され、したがって、ガラスシートの熱均一性は向上されることになる。多段階加熱の例示的な実施形態は以下で開示される。

【0352】

ガラスシートの熱均一性は、加熱速度緩和によって加熱の間に加熱源（例えば輻射ヒーター、対流ヒーターなど）を複数の中間レベルに設定することにより改善することができる。この多段階加熱操作の有効性は、単一のキャリア上の9個の積層体および各積層体内の23枚のガラスシートに対して能力を仮定したフルスケールの徐冷窯熱モデルを使用して評価することができる。室温から核形成条件までの加熱について、9段階加熱スキームが研究され、各段階における制御されたヒーター温度レベルが表5にまとめられている。ガラスシート温度変動の著しい減少が、ヒーターが570℃の核形成温度に設定されている1段階加熱と比較して図51に示されている。多段階加熱については、加熱速度が低減され、より長い加熱時間が、目標核形成温度を達成するのに必要である。述べた9段階加熱については、核形成温度に達するのに180分かかるが、1段階加熱は100分間実施される。多段階加熱を最適化して、著しい量の加熱時間を追加せずに望ましいレベル未満に熱変動を低減することができる。

【0353】

【表 5】

表 5

段階	1	2	3	4	5	6	7	8	9
多段階 (°C)	400	450	500	500	530	530	540	560	570
1 段階 (°C)	570								

10

【0354】

多段階ヒーター設定を成長段階加熱にも適用して、ガラスシート上の熱変動性を低減することができる。同じ効果が図52に示されており、この図は、3段階ヒーター設定により最大ガラスシート温度変動が40°C超から約25°Cまで低減されることを示す。3段階加熱の実際のヒーター温度設定は620°C、680°C、および740°Cである一方、1段階加熱については、ヒーターは740°Cの一定レベルに設定される。

【0355】

ガラスセラミックス製品の応力要件および撓み要件を満たすために、実施形態において、成長後冷却の間の熱変動性を低いレベルに維持することは重要である。高温のガラス積層体から熱が放射される熱環境を制御することにより、冷却速度を緩和することができ、これは、潜在的にガラスシート熱変動性を低減する。徐冷窯操作において、これは、冷却段階の間、ヒーターを複数の中間レベルに設定することにより実施することができる。多段階の冷却の有効性は、大量生産能力を仮定したフルスケールの徐冷窯熱モデルを使用して評価される。1段階冷却と比較して図53に示す通り、ガラスシート温度変動性の著しい減少が達成される。多段階冷却は4段階で行われ、ヒーターは、それぞれ665°C、590°C、515°Cおよび440°Cに制御される。1段階冷却については、ヒーターは300°Cに設定される。多段階冷却の1つのトレードオフは、冷却速度がより低いこと、またはより長い時間が、目標出口温度を達成するのに必要であることである。述べた4段階の冷却については、平均冷却速度は、1段階冷却のケースの5.3°Cより低い3.3°Cである。

20

30

【0356】

上記の開示に鑑みて、ガラス積層体の熱均一性は、ガラス積層体、セッター、および中間層の構成により部分的に制御することができる。加えて、ガラス積層体の熱均一性は、核形成温度および成長温度までガラス積層体を加熱するために使用される加熱サイクルにより部分的に制御することができる。ΔTを±5°C以内に制御することが望ましいときなど、熱均一性に対する許容範囲が狭いセラミックスサイクルにおいて、これらの制御のうちの1つ以上が使用されてよい。

【0357】

図54は、様々な目標粘度に対するAVCサイクルと比べた、2つの等温ステップおよび直線的な加熱速度を有する従来得られたセラミックスサイクル(CORと表示)を示す。重なり合う核形成ステップおよび成長ステップによって示される通り、AVC法には等温ステップが存在せず、温度は、移行ステップよりも比較的低い速度で上昇する。これは、全セラミックス持続時間を短縮するのに役立つ。

40

【0358】

図55は、図54に示す同じ従来のCORサイクルおよびAVCサイクルについて密度の推移を示す。予想される通り、密度は核形成ステップの間一定のままであり、したがって、結晶が成長し始めるまで最小の変形／流れ勾配が観察される。次いで、移行は、避けられない非単調な挙動が密度の急な低下と共に観察される従来の方法とは異なり、より滑

50

らかな傾向にしたがう。

【0359】

ガラスセラミックス物品の特性

実施形態において、ガラスセラミックス物品が、その1つ以上の表面上に圧縮応力層を有するために強化されてよい。ここで図56を参照すると、第1の表面102と、厚さ(t)だけ離れた対向する第2の表面104とを有する強化ガラスーセラミックス物品100の例示的な側断面図が示されている。実施形態において、強化ガラスーセラミックス物品100はイオン交換されており、かつ第1の表面102から圧縮深さ(DOC)まで延びる圧縮応力(CS)層106(または第1の領域)を有する。いくつかの実施形態において、図56.1に示す通り、このガラスーセラミックス物品100は、第2の表面104から圧縮深さDOC'まで延びる圧縮応力(CS)層108も有する。DOCとDOC'の間には引張応力下の中央張力領域110も存在する。いくつかの実施形態において、DOCおよびDOC'は、 $0 \times t$ 超 $\sim 0.3 \times t$ 、 $0 \times t \sim 0.25 \times t$ 、 $0 \times t \sim 0.2 \times t$ 、 $0 \times t \sim 0.15 \times t$ 、 $0 \times t \sim 0.1 \times t$ 、 $0 \times t \sim 0.05 \times t$ 、 $0.05 \times t \sim 0.3 \times t$ 、 $0.05 \times t \sim 0.25 \times t$ 、 $0.05 \times t \sim 0.2 \times t$ 、 $0.05 \times t \sim 0.15 \times t$ 、 $0.05 \times t \sim 0.1 \times t$ 、 $0.1 \times t \sim 0.3 \times t$ 、 $0.1 \times t \sim 0.25 \times t$ 、 $0.1 \times t \sim 0.2 \times t$ 、 $0.1 \times t \sim 0.15 \times t$ (式中、tは、ガラスセラミックス物品100の厚さである)の範囲内、ならびにその間のすべての範囲内および部分範囲内でよい。例えば、圧縮応力層の深さ(DOC、DOC')は、 $0.05 \times t$ 、 $0.06 \times t$ 、 $0.07 \times t$ 、 $0.08 \times t$ 、 $0.09 \times t$ 、 $0.1 \times t$ 、 $0.11 \times t$ 、 $0.12 \times t$ 、 $0.13 \times t$ 、 $0.14 \times t$ 、 $0.15 \times t$ 、 $0.16 \times t$ 、 $0.17 \times t$ 、 $0.18 \times t$ 、 $0.19 \times t$ 、 $0.2 \times t$ 、 $0.21 \times t$ 、 $0.22 \times t$ 、 $0.23 \times t$ 、 $0.24 \times t$ 、 $0.25 \times t$ 、 $0.26 \times t$ 、 $0.27 \times t$ 、 $0.28 \times t$ 、 $0.29 \times t$ 、または $0.3 \times t$ 超であり得る。他の実施形態において、圧縮応力層の深さ(DOC、DOC')は、 $0.05 \text{ mm} \sim 0.6 \text{ mm}$ 、 $0.05 \text{ mm} \sim 0.5 \text{ mm}$ 、 $0.05 \text{ mm} \sim 0.4 \text{ mm}$ 、 $0.05 \text{ mm} \sim 0.3 \text{ mm}$ 、 $0.05 \text{ mm} \sim 0.2 \text{ mm}$ 、 $0.05 \text{ mm} \sim 0.1 \text{ mm}$ 、 $0.1 \text{ mm} \sim 0.6 \text{ mm}$ 、 $0.1 \text{ mm} \sim 0.5 \text{ mm}$ 、 $0.1 \text{ mm} \sim 0.4 \text{ mm}$ 、 $0.1 \text{ mm} \sim 0.3 \text{ mm}$ 、 $0.2 \text{ mm} \sim 0.6 \text{ mm}$ 、 $0.2 \text{ mm} \sim 0.5 \text{ mm}$ 、 $0.2 \text{ mm} \sim 0.4 \text{ mm}$ の範囲内、ならびにその間のすべての範囲内および部分範囲内である。いくつかの実施形態において、圧縮応力層の深さは、 0.05 mm 、 0.06 mm 、 0.07 mm 、 0.08 mm 、 0.09 mm 、 0.1 mm 、 0.15 mm 、 0.2 mm 、 0.25 mm 、 0.3 mm 、 0.35 mm 、 0.4 mm 、 0.45 mm 、 0.5 mm 、 0.55 mm または 0.6 mm 以上である。いくつかの実施形態において、DOCはDOC'と同じでよい。他の実施形態において、DOCはDOC'と異なっていてよい。

【0360】

実施形態において、ガラスセラミックス物品は、 180 MPa 超、 185 MPa 超、 190 MPa 超、 195 MPa 超、 200 MPa 超、 205 MPa 超、 210 MPa 超、 215 MPa 超、 220 MPa 超、 225 MPa 超、 230 MPa 超、 235 MPa 超、 240 MPa 超、 245 MPa 超、または 250 MPa 超など、 175 MPa 超の圧縮応力(CS)を有してよい。実施形態において、ガラスセラミックス物品は、 $180 \text{ MPa} \sim 250 \text{ MPa}$ 、 $185 \text{ MPa} \sim 250 \text{ MPa}$ 、 $190 \text{ MPa} \sim 250 \text{ MPa}$ 、 $195 \text{ MPa} \sim 250 \text{ MPa}$ 、 $200 \text{ MPa} \sim 250 \text{ MPa}$ 、 $205 \text{ MPa} \sim 250 \text{ MPa}$ 、 $210 \text{ MPa} \sim 250 \text{ MPa}$ 、 $215 \text{ MPa} \sim 250 \text{ MPa}$ 、 $220 \text{ MPa} \sim 250 \text{ MPa}$ 、 $225 \text{ MPa} \sim 250 \text{ MPa}$ 、 $230 \text{ MPa} \sim 250 \text{ MPa}$ 、 $235 \text{ MPa} \sim 250 \text{ MPa}$ 、 $240 \text{ MPa} \sim 250 \text{ MPa}$ 、または $245 \text{ MPa} \sim 250 \text{ MPa}$ など、 $175 \text{ MPa} \sim 250 \text{ MPa}$ のCSを有してよい。実施形態において、ガラスセラミックス物品は、 $200 \text{ MPa} \sim 250 \text{ MPa}$ 、 $200 \text{ MPa} \sim 245 \text{ MPa}$ 、 $200 \text{ MPa} \sim 240 \text{ MPa}$ 、 $200 \text{ MPa} \sim 235 \text{ MPa}$ 、 $200 \text{ MPa} \sim 230 \text{ MPa}$ 、 $200 \text{ MPa} \sim 225 \text{ MPa}$ 、 $200 \text{ MPa} \sim 220 \text{ MPa}$ 、 $200 \text{ MPa} \sim 215 \text{ MPa}$ 、 $200 \text{ MPa} \sim 210 \text{ MPa}$ 、または $200 \text{ MPa} \sim 205 \text{ MPa}$ など、 $175 \text{ MPa} \sim 250 \text{ MPa}$ のCS

を有してよい。

【0361】

いくつかの実施形態において、最大中央張力（CT）は、80MPa超～180MPaの範囲内である。いくつかの実施形態において、最大CTは、80MPa、90MPa、100MPa、110MPa、120MPa、130MPa、140MPa、150MPa、160MPa、または170MPa以上である。いくつかの実施形態において、最大CTは、80MPa超～180MPa、80MPa超～170MPa、80MPa超～160MPa、80MPa超～150MPa、80MPa超～140MPa、100MPa～180MPa、100MPa～170MPa、100MPa～160MPa、100MPa～150MPa、100MPa～140MPa、110MPa～180MPa、110MPa～170MPa、110MPa～160MPa、110MPa～150MPa、110MPa～140MPa、120MPa～180MPa、120MPa～170MPa、120MPa～160MPa、120MPa～150MPa、120MPa～140MPa、130MPa～180MPa、130MPa～170MPa、130MPa～1500MPaの範囲内またはその間の任意の範囲内および部分範囲内であり得る。

10

【0362】

いくつかの実施形態において、ガラスーセラミックス物品の貯蔵引張エネルギーは、22J/m²超～60J/m²、22J/m²超～55J/m²、22J/m²超～50J/m²、22J/m²超～45J/m²、22J/m²超～40J/m²、22J/m²超～35J/m²、22J/m²超～30J/m²、25J/m²～60J/m²、25J/m²～55J/m²、25J/m²～50J/m²、25J/m²～45J/m²、25J/m²～40J/m²、25J/m²～35J/m²、25J/m²～30J/m²、30J/m²～60J/m²、30J/m²～55J/m²、30J/m²～50J/m²、30J/m²～45J/m²、30J/m²～40J/m²、30J/m²～35J/m²、35J/m²～60J/m²、35J/m²～55J/m²、35J/m²～50J/m²、35J/m²～45J/m²、35J/m²～40J/m²、40J/m²～60J/m²、40J/m²～55J/m²、40J/m²～50J/m²、40J/m²～45J/m²、45J/m²～60J/m²、45J/m²～55J/m²、45J/m²～50J/m²の範囲内、ならびにその間のすべての範囲内および部分範囲内である。いくつかの実施形態において、貯蔵引張エネルギーは、22J/m²、23J/m²、24J/m²、25J/m²、30J/m²、35J/m²、40J/m²、45J/m²、50J/m²、または55J/m²以上であり得る。

20

30

【0363】

いくつかの実施形態において、ガラスーセラミックス物品は、0.2mm～4mm、0.2mm～3mm、0.2mm～2mm、0.2mm～1.5mm、0.2mm～1mm、0.2mm～0.9mm、0.2mm～0.8mm、0.2mm～0.7mm、0.2mm～0.6mm、0.2mm～0.5mm、0.3mm～4mm、0.3mm～3mm、0.3mm～2mm、0.3mm～1.5mm、0.3mm～1mm、0.3mm～0.9mm、0.3mm～0.8mm、0.3mm～0.7mm、0.3mm～0.6mm、0.3mm～0.5mm、0.4mm～4mm、0.4mm～3mm、0.4mm～2mm、0.4mm～1.5mm、0.4mm～1mm、0.4mm～0.9mm、0.4mm～0.8mm、0.4mm～0.7mm、0.4mm～0.6mm、0.5mm～4mm、0.5mm～3mm、0.5mm～2mm、0.5mm～1.5mm、0.5mm～1mm、0.5mm～0.9mm、0.5mm～0.8mm、0.5mm～0.7mm、0.8mm～4mm、0.8mm～3mm、0.8mm～2mm、0.8mm～1.5mm、0.8mm～1mm、1mm～2mm、1mm～1.5mmの範囲内、ならびにその間のすべての範囲内および部分範囲内の厚さを有する。いくつかの実施形態において、ガラスーセラミックス物品は、実質的に平面状かつ平坦でよい。他の実施形態において、ガラスーセラミックス物品は成形されてよく、例えば、2.5Dまたは3D形状を有してよい。いくつかの実施形態において、ガラスーセラミックス物品は、均一な厚さを有し

40

50

てよく、他の実施形態において、ガラスーセラミックス物品は、均一な厚さを有さなくてよい。

【0364】

いくつかの実施形態において、ガラスーセラミックス物品の破壊靱性は、 $1.0 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}} \sim 2.0 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 、 $1.1 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}} \sim 2.0 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 、 $1.2 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}} \sim 2.0 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 、 $1.3 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}} \sim 2.0 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 、 $1.4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}} \sim 2.0 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 、 $1.5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}} \sim 2.0 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 、 $1.0 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}} \sim 1.9 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 、 $1.1 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}} \sim 1.9 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 、 $1.2 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}} \sim 1.9 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 、 $1.3 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}} \sim 1.9 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 、 $1.4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}} \sim 1.9 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 、 $1.5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}} \sim 1.9 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 、 $1.0 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}} \sim 1.8 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 、 $1.1 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}} \sim 1.8 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 、 $1.2 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}} \sim 1.8 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 、 $1.3 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}} \sim 1.8 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 、 $1.4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}} \sim 1.8 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 、 $1.5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}} \sim 1.8 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ の範囲内、ならびにその間のすべての範囲内および部分範囲内である。いくつかの実施形態において、ガラスーセラミックス物品の破壊靱性は、 $1.0 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 、 $1.1 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 、 $1.2 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 、 $1.3 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 、 $1.4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 、 $1.5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 、 $1.6 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 、 $1.7 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 、 $1.8 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 、または $1.9 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 以上である。

10

【0365】

いくつかの実施形態において、ガラスーセラミックス物品のヤング率は、 $95 \text{ GPa} \sim 110 \text{ GPa}$ 、 $95 \text{ GPa} \sim 105 \text{ GPa}$ 、 $95 \text{ GPa} \sim 100 \text{ GPa}$ 、 $100 \text{ GPa} \sim 110 \text{ GPa}$ 、 $100 \text{ GPa} \sim 105 \text{ GPa}$ 、 $105 \text{ GPa} \sim 110 \text{ GPa}$ の範囲内ならびにその間のすべての範囲内および部分範囲内である。いくつかの実施形態において、ガラスーセラミックス物品のヤング率は、 95 GPa 、 96 GPa 、 97 GPa 、 98 GPa 、 99 GPa 、 100 GPa 、 101 GPa 、 102 GPa 、 103 GPa 、 104 GPa 、 105 GPa 、 106 GPa 、 107 GPa 、 108 GPa 、または 109 GPa 以上である。

20

【0366】

いくつかの実施形態において、上述の破片試験（ $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 0.8 \text{ mm}$ サンプルに基づく）の適用時、ガラスーセラミックス物品は、5個未満の破片、4個未満の破片、または3個未満の破片に割れる。

【0367】

いくつかの実施形態において、ガラスーセラミックス物品は、1つ以上のイオン交換法を使用して化学的に強化することができる。これらの実施形態において、（1つ以上の）圧縮応力層を有する1つ以上の表面を与えるために、ある特定の組成および温度を有する1つ以上のイオン交換媒体（例えば溶融塩浴）に、そのようなガラスーセラミックス物品の1つ以上の表面をある指定の期間供することにより、イオン交換を行うことができる。いくつかの実施形態において、イオン交換媒体は、ガラスーセラミックス物品中に存在するイオン（例えばアルカリ金属イオン）よりも大きいイオン（例えばアルカリ金属イオン）を含む溶融浴であり、ここで、溶融浴由来のより大きいイオンは、ガラスーセラミックス物品内のより小さいイオンと交換されて、ガラスーセラミックス物品内に圧縮応力を与え、それによってガラスーセラミックス物品の強度を向上させる。

30

【0368】

いくつかの実施形態において、1ステップイオン交換プロセスを使用することができ、他の実施形態において、多ステップイオン交換プロセスを使用することができ、いくつかの実施形態において、1ステップイオン交換プロセスと多ステップイオン交換プロセスの両方について、イオン交換媒体（例えば溶融浴）は、100質量%のナトリウム含有塩（例えば、 NaNO_3 ）を含むことができ、または混合塩浴、例えばナトリウム含有塩（例えば、 NaNO_3 ）とカリウム含有塩（例えば KNO_3 ）の組合せを含むことができる。いくつかの実施形態において、溶融塩浴が、3質量%～100質量%、3質量%～95質量%、3質量%～90質量%、3質量%～85質量%、3質量%～80質量%、3質量%～75質量%、5質量%～100質量%、5質量%～95質量%、5質量%～90質量%

40

50

%、5質量%～85質量%、5質量%～80質量%、5質量%～75質量%、10質量%～100質量%、10質量%～95質量%、10質量%～90質量%、10質量%～85質量%、10質量%～80質量%、10質量%～75質量%、20質量%～100質量%、20質量%～95質量%、20質量%～90質量%、20質量%～85質量%、20質量%～80質量%、20質量%～75質量%、30質量%～100質量%、30質量%～95質量%、30質量%～90質量%、30質量%～85質量%、30質量%～80質量%、30質量%～75質量%の範囲内、ならびにその間のすべての範囲内および部分範囲内のナトリウム含有塩（例えば、 NaNO_3 ）を含むとき。いくつかの実施形態において、他のナトリウム塩およびカリウム塩、例えばナトリウムもしくはカリウムの亜硝酸塩、リン酸塩、または硫酸塩などがイオン交換溶液中で使用されてよい。

10

【0369】

イオン交換プロセスが実施された後、ガラスセラミックスの表面の組成は、生成されたままのガラスセラミックス（すなわち、イオン交換プロセスを経る前のガラスセラミックス）の組成とは異なり得ることが理解されるべきである。これは、生成されたままのガラスセラミックス中の1つのタイプのアルカリ金属イオン、例えば Li^+ または Na^+ などが、より大きいアルカリ金属イオン、例えばそれぞれ Na^+ または K^+ などで置き換えられた結果として起こる。しかし、ガラスセラミックス物品の深さの中心またはその近くのガラスセラミックスの組成は、実施形態において、生成されたままのガラスセラミックスの組成を依然として有することになる。

【0370】

実施形態において、ガラスセラミックス物品の撓みは、撓みが決定されるべきガラスセラミックス物品の対角線測定値の関数として測定することができる。対角線は、ガラスセラミックス物品の最大表面積を有する表面上で測定される。例えば、ガラスセラミックス物品が、実質的に長方形（例えば、丸みを帯びた角を有する長方形または同種のもの）を有する場合、撓み測定において言及した対角線が、実質的に長方形の表面の対角線として測定されることになる。別の例として、ガラス物品が、円形の表面を有する場合、対角線は、円の直径である。さらなる例として、ガラス物品が、長円形の表面を有する場合、対角線は、長円形の表面の円周上の1つの点から長円形の表面上の別の点まで引くことができる最も長い直線である。したがって、本明細書に開示および記載のセラミシングサイクル、ガラス前駆体成分、セッター構成、および積層構成体を使用する実施形態において、形成されたガラスセラミックス物品は、以下を満たす撓みを有することができる：

20

30

撓み (μm) $< (3.65 \times 10^{-9} / \mu\text{m} \times \text{対角線}^2)$ 。

撓み値の単位は μm など、対角線が測定される単位に基づくことになることが理解されるべきである。

【0371】

ガラスセラミックス物品の対角線に基づく撓みの上記の測定に合わせて、実施形態において、本明細書に開示および記載のセラミシングサイクル、ガラス前駆体成分、セッター構成、および積層構成体を使用することにより、形成されたガラスセラミックス物品は、156mm×76mmシートについて測定された105 μm 未満、100 μm 未満、95 μm 未満、90 μm 未満、85 μm 未満、80 μm 未満、75 μm 未満、70 μm 未満、65 μm 未満、60 μm 未満、55 μm 未満、または50 μm 未満など、110 μm 未満の撓みを有することができる。実施形態において、形成されたガラスセラミックス物品は、156mm×76mmシート上で50 μm ～100 μm 、55 μm ～100 μm 、60 μm ～100 μm 、65 μm ～100 μm 、70 μm ～100 μm 、75 μm ～100 μm 、80 μm ～100 μm 、85 μm ～100 μm 、50 μm ～90 μm 、または95 μm ～100 μm など、45 μm ～100 μm の撓みを有することができる。実施形態において、形成されたガラスセラミックス物品は、156mm×76mmシート上で45 μm ～90 μm 、45 μm ～85 μm 、45 μm ～80 μm 、45 μm ～75 μm 、45 μm ～70 μm 、45 μm ～65 μm 、45 μm ～60 μm 、45 μm ～55 μm 、または45 μm ～50 μm など、45 μm ～95 μm の撓みを有することができる。

40

50

【0372】

実施形態において、本明細書に開示および記載のセラミシングサイクル、ガラス前駆体成分、セッター構成、および積層構成体を使用することにより、形成されたガラスセラミックス物品は、シート厚さ1mm当たり28nm未満のリタレーション、シート厚さ1mm当たり26nm未満のリタレーション、シート厚さ1mm当たり25nm未満のリタレーション、シート厚さ1mm当たり24nm未満のリタレーション、シート厚さ1mm当たり22nm未満のリタレーション、シート厚さ1mm当たり20nm未満のリタレーション、シート厚さ1mm当たり18nm未満のリタレーション、シート厚さ1mm当たり16nm未満のリタレーション、またはシート厚さ1mm当たり15nm未満のリタレーションなど、シート厚さ1mm当たり30nm未満のリタレーションの応力を有することができる。実施形態において、形成されたガラスセラミックス物品は、シート厚さ1mm当たり18nm～30nmのリタレーション、シート厚さ1mm当たり20nm～30nmのリタレーション、シート厚さ1mm当たり22nm～30nmのリタレーション、シート厚さ1mm当たり24nm～30nmのリタレーション、またはシート厚さ1mm当たり28nm～30nmのリタレーションなど、シート厚さ1mm当たり15nm～30nmのリタレーションの応力を有することができる。実施形態において、形成されたガラスセラミックス物品は、シート厚さ1mm当たり15nm～25nmのリタレーション、シート厚さ1mm当たり18nm～25nmのリタレーション、シート厚さ1mm当たり20nm～25nmのリタレーション、またはシート厚さ1mm当たり22nm～25nmのリタレーションの応力を有することができる。

10

20

【0373】

実施形態において、本明細書に開示および記載のセラミシングサイクル、ガラス前駆体成分、セッター構成、および積層構成体を使用することにより、形成されたガラスセラミックス物品は、以下の式を満たすヘイズを有することができる：

$$\text{ヘイズ}(\%) < 0.0994t + 0.12。$$

上記の式中、 t は、ガラスセラミックス物品の厚さ(mm)である。

【0374】

上記の式は、図89に示す通り実験的に決定された。実施形態によれば、本明細書に開示および記載のセラミシングサイクル、ガラス前駆体成分、セッター構成、および積層構成体を使用することにより、形成されたガラスセラミックス物品は、厚さ0.8mmにおいて0.28未満、厚さ0.8mmにおいて0.26未満、厚さ0.8mmにおいて0.24未満、厚さ0.8mmにおいて0.22未満、厚さ0.8mmにおいて0.20未満、厚さ0.8mmにおいて0.18未満、厚さ0.8mmにおいて0.16未満、厚さ0.8mmにおいて0.14未満、厚さ0.8mmにおいて0.12未満、または厚さ0.8mmにおいて0.10未満など、厚さ0.8mmにおいて0.30未満のヘイズを有することができる。実施形態において、形成されたガラスセラミックス物品は、厚さ0.8mmにおいて0.10～0.26、厚さ0.8mmにおいて0.10～0.24、厚さ0.8mmにおいて0.10～0.22、厚さ0.8mmにおいて0.10～0.20、厚さ0.8mmにおいて0.10～0.18、厚さ0.8mmにおいて0.10～0.16、厚さ0.8mmにおいて0.10～0.14、または厚さ0.8mmにおいて0.10～0.12など、厚さ0.8mmにおいて0.10～0.28のヘイズを有することができる。実施形態において、形成されたガラスセラミックス物品は、厚さ0.8mmにおいて0.10～0.20のヘイズを有することができる。ガラスセラミックス物品のヘイズは、コーティングまたは他の改変を含まないガラスセラミックス物品自体について測定される。

30

40

【0375】

実施形態において、本明細書に開示および記載のセラミシングサイクル、ガラス前駆体成分、セッター構成、および積層構成体を使用することにより、形成されたガラスセラミックス物品は、以下の式を満たすヘイズを有することができる：

$$\text{透過}(\%) > 0.91 \times 10(2 - 0.03t)。$$

50

上記の式中、 t は、ガラスセラミックス物品の厚さ（mm単位）である。

【0376】

実施形態によれば、本明細書に開示および記載のセラミシングサイクル、ガラス前駆体成分、セッター構成、および積層構成体を使用することにより、形成されたガラスセラミックス物品は、0.8mmの厚さにおいて測定された450nm～800nmの電磁放射波長の85%超、88%超、90%超、93%超、95%超、または98%超の光透過を有することができる。実施形態において、形成されたガラスセラミックス物品は、0.8mmの厚さにおいて測定された450nm～800nmの電磁放射波長の75%超～93%、75%超～90%、75%超～88%、75%超～85%、75%超～83%、75%超～80%、または75%超～78%など、75%超～95%の光透過を有することができる。本明細書において先に論じた通り、ガラスセラミックス物品の透過は、コーティングまたは他の改変を含まないガラスセラミックス物品自体について測定される。加えて、本明細書に開示の透過百分率は、450nm～800nmの範囲内の電磁放射の各波長における電磁放射の透過のパーセントである。

【0377】

実施形態において、本明細書に開示および記載のセラミシングサイクル、ガラス前駆体成分、セッター構成、および積層構成体を使用することにより、形成されたガラスセラミックス物品は、荷重200gにおいてビッカース圧子により測定された685kgf（約6.77kN）超、690kgf（約6.82kN）超、695kgf（約6.86kN）超、700kgf（約6.86kN）超、705kgf（約6.91kN）超、710kgf（約6.96kN）超、715kgf（約7.01kN）超、720kgf（約7.06kN）超、725kgf（約7.11kN）超、730kgf（約7.16kN）超、735kgf（約7.21kN）超、740kgf（約7.26kN）超、745kgf（約7.31kN）超、または750kgf（約7.35kN）超など、680kgf（約6.67kN）超の硬度を有することができる。実施形態において、形成されたガラスセラミックス物品は、荷重200gにおいてビッカース圧子により測定された685kgf～750kgf（約6.77kN～約7.35kN）、690kgf～750kgf（約6.82kN～約7.35kN）、695kgf～750kgf（約6.86kN～約7.35kN）、700kgf～750kgf（約6.86kN～約7.35kN）、705kgf～750kgf（約6.91kN～約7.35kN）、710kgf～750kgf（約6.96kN～約7.35kN）、715kgf～750kgf（約7.01kN～約7.35kN）、720kgf～750kgf（約7.06kN～約7.35kN）、725kgf～750kgf（約7.11kN～約7.35kN）、730kgf～750kgf（約7.16kN～約7.35kN）、735kgf～750kgf（約7.21kN～約7.35kN）、740kgf～750kgf（約7.26kN～約7.35kN）、または745kgf～750kgf（約7.31kN～約7.35kN）など、680kgf超～750kgf（約6.67kN超～約7.35kN）の硬度を有することができる。

【0378】

最終製品

本明細書に開示のガラスセラミックス物品は、ディスプレイを有する物品（またはディスプレイ物品）（例えば、携帯電話、タブレット、コンピュータ、ナビゲーションシステム、ウェアラブルデバイス（例えば、腕時計）および同種のものを含む民生用電子機器）、建築物品、輸送物品（例えばインテリアディスプレイカバー、窓、またはフロントガラスとしての使用のための、例えば、自動車、列車、航空機、航洋船など）、器具物品、または一定の透過性、耐引掻性、耐摩耗性もしくはそれらの組合せを必要とする任意の物品などの別の物品に組み込まれてよい。本明細書に開示の強化ガラスセラミックス物品のいずれかを取り込んでいる例示的な物品が図57Aおよび図57Bに示されている。具体的には、図57Aおよび図57Bは、前面204、背面206、および側面208を有するハウジング202と、少なくとも部分的にまたは全体的にハウジング内にあり、かつ

少なくともコントローラと、メモリと、ハウジングの前面にあるまたは隣接するディスプレイ 210 とを含む電気部品（図示せず）と、ディスプレイの上にあるようにハウジングの前面にあるまたはその上にあるカバー基板 212 とを含む民生用電子デバイス 200 を示す。いくつかの実施形態において、カバー基板 212 またはハウジング 202 の一部のうちの少なくとも 1 つは、本明細書に開示のガラス—セラミックス強化物品のいずれかを含んでよい。

【0379】

したがって、本明細書に記載の様々な実施形態を使用して、従来法にしたがってセラミックス化されたガラス物品と比べてガラスセラミックス物品内の応力に悪影響を与えずに、またはガラスセラミックス物品内の応力をさらに改善しながら、優れた光学的品質および減少した撓みを有するガラスセラミックス物品を生産することができる。そのようなガラスセラミックス物品は、その強度性能および高い透過値のために、ポータブル電子デバイスにおける使用に特に非常に適しているであろう。

10

【実施例】

【0380】

様々な実施形態が以下の実施例によりさらに明らかにされる。

【0381】

実施例 1

上記の表 3 に挙げた組成物 3 の組成を有する、0.8 mm の厚さを有する前駆体ガラスサンプルを生成した。サンプルを室温からおよそ 560 °C まで 5 °C / 分の加熱速度で加熱し、4 時間保持した。次いで、サンプルを 730 °C まで 5 °C / 分の加熱速度で加熱し、1 時間保持し、ガラス—セラミックス物品を形成した。次いで、95 質量%の NaNO_3 と 5 質量%の KNO_3 とを含む 470 °C の熔融塩浴中でガラス—セラミックスサンプルをイオン交換した。第 1 のサンプルを 2 時間イオン交換し、第 2 のサンプルを 4 時間イオン交換し、第 3 のサンプルを 7 時間イオン交換し、第 4 のサンプルを 16 時間イオン交換し、第 5 のサンプルを 24 時間イオン交換した。サンプルのそれぞれの応力プロファイルが図 58 に示されており、CT は正の応力として示されており、CS は負の応力として示されている。16 時間イオン交換されたサンプルは、約 135 MPa の最大 CT、約 37 J / m² の貯蔵引張応力を有しており、破片試験に供されたとき 2 個の破片に割れた。

20

【0382】

実施例 2

表 3 に挙げた組成物 3 および以下の表 6 に挙げる比較組成物 1 の組成を有する、0.8 mm の厚さを有する前駆体ガラスサンプルを生成した。

【0383】

30

40

50

【表 6】

表 6

組成	比較組成物 1
SiO ₂ (モル%)	70.30
Al ₂ O ₃ (モル%)	4.23
B ₂ O ₃ (モル%)	0
Li ₂ O (モル%)	21.36
Na ₂ O (モル%)	1.51
K ₂ O (モル%)	0
P ₂ O ₅ (モル%)	0.87
ZrO ₂ (モル%)	1.66
Li ₂ O/ R ₂ O	0.93

【0384】

次いで、ガラスサンプルを室温からおよそ560℃まで5℃/分の加熱速度で加熱し、4時間保持した。次いで、サンプルを730℃まで5℃/分の加熱速度で加熱し、1時間保持し、ガラスセラミックス物品を形成した。次いで、95質量%のNaNO₃と5質量%のKNO₃とを含む470℃の溶融塩浴中でガラスセラミックスサンプルをイオン交換した。第1のセットのサンプルを2時間イオン交換し、第2のセットのサンプルを4時間イオン交換し、第3のセットのサンプルを7時間イオン交換し、第4のセットのサンプルを16時間イオン交換し、第5のサンプル（組成物3のみ）を24時間イオン交換した。図59は、x軸上のイオン交換時間に対するy軸上の各サンプルの最大CTを示すプロットである。組成物3から作製されたガラスセラミックス物品は、およそ135MPaの最大CTを達成したのに対し、比較組成物1から作製されたガラスセラミックス物品は、90MPa超の所望の最大CTを達成しなかった（これは約70MPaに達した）。理論に縛られるものではないが、組成物3中のより高いモル%のZrO₂により、組成物3から作製されたガラスセラミックスは、より高いCTを達成することができたと考えられる。理論に縛られるものではないが、1.7モル%以上のZrO₂濃度は、90MPa超の最大CTおよび22J/m²超の貯蔵引張エネルギーを有するイオン交換されたガラスセラミックス物品をもたらすと考えられる。

【0385】

実施例3

上記の表3に挙げた組成物1の組成を有する、0.8mmの厚さを有する前駆体ガラスサンプルを生成した。サンプルを室温からおよそ570℃まで5℃/分の加熱速度で加熱し、4時間保持した。次いで、サンプルを740℃まで5℃/分の加熱速度で加熱し、1時間保持し、ガラスセラミックス物品を形成した。ガラスセラミックス物品を室温まで5℃/分の冷却速度で冷却した。ガラスセラミックス物品の相集合は、約12+/-2質量%の残留ガラス；44+/-2質量%のペタライト結晶相、および44+/-2質量%のニケイ酸リチウム結晶相であった。すべての他の結晶相（例えば、ペタライトおよびニケイ酸リチウム以外）の和は1質量%未満であった。図60は、相集合のリートベルト解析を用いたX線回折（XRD）結果である。図61に示す通り可視波長内のガラス

セラミックスの透過は 90 %であった。

【0386】

実施例 4

上記の表 3 に挙げた組成物 1 の組成を有する、0.8 の厚さを有する前駆体ガラスサンプルを生成した。相集合およびヘイズと共に以下の表 7 に示す熱処理サイクルにサンプルを供した。見て分かる通り、熱処理サイクルは相集合およびヘイズに影響する。特に、ニケイ酸リチウムおよびペタライト以外の結晶相の質量%がガラスーセラミックス物品の 1 質量%未満であるとき、ヘイズは 0.2 を下回る。

【0387】

【表 7】

表 7

サンプル	核形成温度 (°C)	核形成時間 (時間)	結晶化温度 (°C)	結晶化時間 (時間)	残留ガラス相 (質量%)	ニケイ酸リチウム (質量%)	ペタライト (質量%)	メタケイ酸リチウム (質量%)	バーライト (質量%)	クリストライト (質量%)	ヘイズ
1	570	4	725	1.5	13	43	44				0.14
2	570	4	730	1	14	43	43				0.16
3	580	4	730	1	13	43	44				0.16
4	580	3	730	1	14	43	43				0.16
5	585	2.75	740	1	13	44	43				0.13
6	585	2.75	740	1	13	44	43				0.14
7	585	2.75	740	1	13	44	43				0.14
8	585	2.75	740	1	12	44	44				0.14
9	585	2.75	740	1	12	44	44				0.14
10	585	2.75	740	2	13	44	44				0.14
11	585	2.75	740	1	14	43	44				0.14
12	585	2.75	740	1	12	44	43				0.15
13	585	2.75	740	1	13	45	42				0.16
14	585	2.75	740	1	12	45	43				0.16
15	580	2	740	1	12	44	44				0.17
16	580	2	750	1	13	43	44				0.20
17	580	3	755	0.5	13	44	42				0.13
18	600	2	755	0.25	13	44	43		<1		0.14
19	570	4	755	1.5	13	45	42				0.16
20	570	4	755	0.5	12	44	44				0.16
21	600	2	755	0.75	13	43	44		<1		0.16
22	600	1.5	755	0.5	13	43	45		-		0.17
23	600	1.5	755	1.5	13	42	44		<1		0.2
24	600	1	765	0.25	13	42	45		痕跡量		0.17
25	600	2	765	0.5	13	43	45		<1		0.18
26	590	1	765	0.25	13	42	45		痕跡量		0.19
27	605	2	770	0.5	12	43	44		<1		0.15
28	600	2	770	0.25	12	42	45		<1		0.17
29	610	1	770	0.01	13	43	44				0.18
30	605	2	770	0.01	12	44	44		<1		0.18
31	600	1	770	0.25	13	43	44		痕跡量		0.18
32	600	2	775	0.25	13	43	44		1		0.2
33	610	1	780	0.01	12	42	45		<1		0.20
34	590	2	730	1	14	41	45				0.19
35	580	2	730	1	11	41	46	2		-	0.19
36	600	4	755	0.5	13	45	41		1		0.18
37	600	2.5	770	0.25	13	43	43		1		0.18
38	585	2.75	770	1	13	43	43		<1		0.22
39	590	1	770	0.25	13	44	43		<1		0.23
40	600	2	775	0.75	13	42	43		2		0.28
41	605	2	780	0.5	13	41	42		3		0.38
42	585	2.75	710	1	14	36	46	3			0.37
43	600	4	725	1.5	15	39	45	2	-	-	0.2
44	600	1.5	725	1.5	13	39	46	2			0.23
45	570	4	725	0.5	14	45	42	4			0.23
46	600	4	725	0.5	16	35	45	4		-	0.24
47	600	1.5	725	0.5	12	40	42	3		3	0.28
48	570	1.5	725	1.5	15	36	45	4			0.37
49	570	1.5	725	0.5	18	26	46	8	-	2	1.53
50	560	4	730	1	12	39	46	3			0.29
51	585	5.25	740	1	13	43	44	4			0.23
52	585	2.75	740	0.01	11	38	46	3		<1	0.24
53	615	2.75	740	1	15	37	45	2	1	痕跡量	0.27
54	555	2.75	740	1	17	32	46	5	<1	痕跡量	0.70
55	585	0.25	740	1	16	28	47	5	<1	4	2.29
56	570	1.5	755	0.5	13	43	43	-	1	-	0.21
57	600	4	755	1.5	13	42	43	-	1	-	0.25
58	570	1.5	755	1.5	14	41	44	-	1	-	0.38
59	600	2 分	755	0.5 分	22	15	48	10		6	7.45

10

20

30

40

50

【0388】

実施例 5

上記の表 3 に挙げた組成物 1 の組成を有する、0.8 の厚さを有する前駆体ガラスサンプルを生成した。以下の表 8 に示す熱処理サイクルにサンプルを供した。相集合は以下の表 9 に示す。この実施例の熱処理サイクルは、2 ステップ熱サイクルの代わりに 3 ステップ熱サイクルが存在するという点で実施例 4 の熱処理サイクルとは異なる。特に、サンプルは、核形成温度より高く、かつ結晶化温度より低い中間温度で保持される。この実施例は、所望の相集合ーニケイ酸リチウムおよびベタライト以外の結晶相の質量%がガラスーセラミックス物品の 1 質量%未満であるーを 2 ステップ熱処理サイクルの代わりに 3 ステップ熱処理サイクルにより実現できることを示す。

【0389】

【表 8】

表 8

サンプル	核形成温度 (℃)	核形成時間 (時間)	中間ステップ 温度 (℃)	中間ステップ 時間 (時間)	結晶化温度 (℃)	結晶化時間 (時間)
1	570	3	680	0.5	740	0.5
2	570	3	680	1	740	1
3	570	4	680	1	740	0.01
4	570	4	680	0.5	740	0.5
5	570	4	680	1	740	1
6	570	4	650	1	740	1
7	570	4	670	0.5	740	1

【0390】

【表 9】

表 9

サンプル	残留ガラス相 (質量%)	ニケイ酸 リチウム (質量%)	ベタライト (質量%)	メタケイ酸 リチウム (質量%)	バージライト (質量%)	クリストバライト (質量%)
1	12	44	44	-	-	-
2	13	43	44	-	-	-
3	14	42	43	-	-	-
4	13	44	43	-	-	-
5	13	44	43	-	-	-
6	13	44	43	-	-	-
7	12	46	42	-	-	-

【0391】

実施例 6

上記の表 3 に挙げた組成物 1 の組成を有する、0.8 の厚さを有する前駆体ガラスサンプルを生成した。以下の表 10 に示す熱処理サイクルにサンプルを供した。相集合は以下の表 11 に示す。この実施例の熱処理サイクルは、サンプルが核形成温度で保持されず、結晶化温度に達するまで様々な温度まで様々な加熱速度で加熱されるという点で実施例 4 の熱処理サイクルとは異なる。この実施例は、所望の相集合ーニケイ酸リチウムおよびベタライト以外の結晶相の質量%がガラスーセラミックス物品の 1 質量%未満であるーをこの代替の熱処理サイクルにより実現できることを示す。

【0392】

【表 10】

表 10

ステップ No.	サイクルA 温度変化	サイクルA 加熱速度 (°C/分)	サイクルB 温度変化	サイクルB 加熱速度 (°C/分)
1	室温～560°C	5	室温～555°C	5
2	560°C～590°C	0.25	555°C～580°C	0.2
3	590°C～600°C	0.55	580°C～590°C	0.3
4	600°C～610°C	1	590°C～610°C	0.6
5	610°C～620°C	1.25	610°C～620°C	1
6	620°C～640°C	1.65	620°C～630°C	1.5
7	640°C～740°C	3	630°C～740°C	3
8	740°Cで1時間等温		740°Cで1時間等温	

10

【0393】

【表 11】

表 11

サイクル	残留ガラス相 (質量%)	ニケイ酸 リチウム (質量%)	ペタライト (質量%)	メタケイ酸 リチウム (質量%)	パージライト (質量%)	クリストパライト (質量%)
A	12	46	42	-	-	-
B	12	45	44	-	-	-

20

【0394】

実施例 7

ガラスシートを重ねて積層した後、ペタライトおよびニケイ酸リチウムの少なくとも2つの主結晶相と可能性のある副結晶相ならびに残留ガラス相を含むガラスーセラミックスの生成につながる「セラミリングサイクル」によりその積層体を熱処理することによりガラスーセラミックスシートを生産した。本明細書に開示および記載の底部セッターと、重ねたガラスシートと、上部セッターとを含む積層体内の平坦なセッターの間にガラスシートが積層されるプロセスを使用して、このガラスーセラミックスシートを生産した。積層体は、1つまたはいくつかの中間層（すなわち、本明細書に記載のガラスシートの間に置かれた追加のセッター）を含んでもよい。熱処理プロセスの間のガラスシート間のくっつきを回避し、かつセラミリング後の低応力および低撓みを可能にするために、ガラスシートは、積層される前に本明細書に開示の剥離剤でコーティングされる。熱処理パラメータ（セラミリングの間に関与する異なるステップの時間および温度）、ならびにセラミリングの間の積層体全体にわたる熱均一性も、低撓みおよび低応力、ならびに光学および機械的属性の所望の組合せを有するシートの生産にとって極めて重要である。

30

40

【0395】

本明細書に記載のガラスーセラミックスの属性の組合せは、サイクル「COR」（上述の570°C/4時間+740°C/1時間）により高さ10枚のシートの積層体にセラミックス化された、以下の表12に示す組成物のシートについて示されている。積層構成体は、底部セッターと、10枚のシートと、上部セッターとを含む。これらの結果を示すため、シートに底部（シート1）から上部（シート10）まで番号を付与する。この実施例において、キャリア上に3個のガラス積層体を置き、上記で論じたセラミリングサイクル「COR」にしたがうように設定された徐冷窯にこのキャリアを通すことによりセラミリングを行った。セラミリング前の初期のガラスシート寸法は640×250×1.11mmである

50

。図 6 2 に示す通り積層体から異なる位置からサンプルを採取し、平坦度（撓み）、ヘイズ、X R D による相集合および硬度について測定した。

【 0 3 9 6 】

【表 1 2】

表 1 2

	組成物 A (質量%)	組成物 B (質量%)
SiO ₂	74.21	74.41
Al ₂ O ₃	7.53	7.56
P ₂ O ₅	2.12	2.1
Na ₂ O	0.06	0.05
K ₂ O	0.12	0.123
Li ₂ O	11.30	11.2
ZrO ₂	4.22	4.31
Fe ₂ O ₃	0.06	0.059
SnO ₂	0.40	0.02

10

【 0 3 9 7 】

E M D ゲージを使用して、生産されたシートの平坦度を部品サイズで測定した。セラミ
ング後のガラスーセラミックスシートは、図 6 3 に示されたパターンにしたがって寸法 1
5 6 × 7 6 mm（厚さは、セラミックス化されたシートの初期厚さに依存する）の 1 2 個
の部品に切断される。積層体内の異なる位置のシートについて部品 1、3、5、1 0 およ
び 1 2 上で（積層体の底部から上部へ）測定された部品サイズ平坦度（P S F）が図 6 4
および図 6 5 に示されている。

20

【 0 3 9 8 】

図 6 3 に示された異なる位置から採取されたサンプルを厚さ 0 . 8 mm まで研磨した。
ヘイズメーター（B Y K G a r d n e r H a z e - G a r d i）を使用して部品につ
いて測定されたヘイズは、図 6 6 に示す通り、積層体内の異なる位置のすべての部品につ
いて 0 . 2 を下回った。

30

【 0 3 9 9 】

サンプルを積層体内のこれらの異なる位置からさらに採取し、粉末に砕き、X 線回折（
X R D）により測定した。リートベルト法を適用して、結晶相集合を定量化した。積層体
全体にわたって、ガラスーセラミックスは、1 0 質量%～2 0 質量%の残留ガラス相（図
6 7）と、3 9 質量%を上回るニケイ酸リチウム（図 6 8）と、ペタライト（図 6 9）と
、上述の 3 質量%未満の他の何らかの結晶相とを含む。この実施例に記載のガラスーセラ
ミックスの X R D 回折パターンは図 7 0 に示されている。

【 0 4 0 0 】

図 6 2 に示された位置から採取され、厚さ 0 . 8 mm まで研磨されたサンプルをイオン
交換し、圧縮応力（C S）、中央張力（C T）、および圧縮層の深さ（D O C）を測定し
た（4 0 5 nm で動作する O r i h a r a S L P 2 0 0 0）。結果は、それぞれ図 7 1
～7 3 に示されており、2 7 0 M P a を上回る C S、9 0 M P a を上回る C T および 1 3
0 μ m を上回る D O C を示す。

40

【 0 4 0 1 】

C O R サイクルによりセラミックス化された積層体内の異なる位置から採取されたサン
プルについて、厚さ 0 . 8 mm のイオン交換されたサンプルについて測定されたビッカ
ース硬度（ビッカース圧子、荷重 2 0 0 g）は、図 7 4 に示す通り、すべてのサンプルにつ
いて 7 0 0 k g f（約 6 . 8 6 k N）を上回る。

【 0 4 0 2 】

50

GFP光学ゲージを使用して、nmのリタレーションとして表される複屈折による応力を積層体内のセラミックス化されたフルシート内で測定した。450枚の厚さ1.1mmのシートについて測定された最大および平均応力の結果が図75に示されており、最大応力値は典型的には、その厚さで<25nmである。

【0403】

組成物aから製造され、箱形炉内で「COR」サイクルによりセラミックス化されたガラスセラミックスサンプルについてシェブロンノッチ付きショートバー（CNSB）（ロードセル：50ポンド（約23kg）を備えたMTS Sintech 2/G装置）により測定された破壊靱性（臨界応力強度、KIC）は、表13に示す通り、平均で1.14MPa・m^{1/2}である。

【0404】

【表13】

表13

試験片 No.	KIC_1304 Mpa m ^(1/2)
1	1.129
2	1.146
3	1.130
4	1.147
6	1.157
8	1.149
9	1.129
平均	1.141
標準偏差	0.011
% COV	0.99

【0405】

別の例において、上記で開示した中間層構成を有する、セラミックスサイクルSC20（図76参照）によりセラミックス化された組成物aのシートの積層体から異なる位置からサンプルを採取した。厚さ0.8mmまで研磨されたサンプルのヘイズ（図77）をBYK Gardner Haze-gard）を使用して測定し、すべてのサンプルについてヘイズ<0.2を示した。リートベルト法を用いて粉末状サンプルのXRDを測定して、生産されたガラスセラミックスシート中の残留ガラス相（図78）、ニケイ酸リチウム（図79）、およびペタライト（図80）を定量化した。異なるセラミックスサイクルについてイオン交換前に厚さ0.8mmまで研磨されたサンプルについて測定された硬度が図81に示されている。異なるシート、および異なるセラミックスサイクルによりセラミックス化されたガラスセラミックスシートの積層体内のシート内の異なる位置から採取されたイオン交換されたサンプルについての硬度が図82および図83に示されており、すべてビッカース硬度>700kgf（約6.86kN）（ビッカース圧子、荷重200g）を示す。積層構成体で生産されたすべてのこれらのガラスセラミックスは、本開示に記載の属性の組合せを示す。

【0406】

上述のすべての属性に加えて、生産されたガラスセラミックスは、450～800nmの範囲内の光透過>85%によって特徴付けられる高い光透過性を示す（図84参照）。

【0407】

厚さ2.55mmのガラスシートから生産された、CORサイクルにより高さ4枚のシートの積層体に積層されたガラスセラミックスシートについて測定された部品サイズ平坦度、（厚さ2.3mmにおける）ヘイズ、および複屈折による応力が、それぞれ図85

～ 87 に示されている。

【0408】

それらのガラスセラミックスにおけるヘイズは、測定されたサンプルの厚さに依存し、SC32 サイクル（図76 参照）により中間層 8 + 6 構成（底部セッター／シート 8 枚／中間層セッター／シート 6 枚／上部セッター）を有する積層体にセラミックス化された厚さ 1.82 mm のシートから採取されたサンプルのヘイズ値を示す図 88 に示す通り、ヘイズ% は、サンプルの厚さと共に増加する。サンプルを厚さ 1.5 mm でまず製造し、ヘイズを測定し、次いで厚さ 0.8 mm まで薄くし、ヘイズを再測定した。明らかに、より薄いサンプルについて測定されるとヘイズがより低くなることが分かる。本発明に記載のガラスセラミックスのヘイズは、図 89 に示された傾向曲線よりも低く、これは、これらの材料の厚さに伴うヘイズの推移を示す（ここで厚さは、ヘイズを測定するために使用された研磨されたサンプルの厚さに対応する）。異なるセラミシングサイクルについて、異なる厚さで測定されたヘイズが図 90 に示されている。

10

【0409】

本開示にしたがって生産されたガラスセラミックスについて測定された他の特性も厚さ依存性であることに留意されたい。特に、複屈折による応力は、測定されたサンプルの厚さに比例する。本発明の場合、この応力は、測定されたシート厚さ 1 mm 当たり 25 nm を下回るリタデーションのままである。

【0410】

さらなる例として、サイクル SC32 により積層構成 12 + 12（底部セッター／シート 12 枚／中間層セッター／シート 12 枚／上部セッター）で 1.11 mm 厚のシートを積層することによりセラミックス化されたサンプルの部品サイズ平坦度データが図 76 に示されている。平坦度は、図 91 に示す通り 100 μm (= 0.1 mm) を下回ったままである。0.8 mm 厚の研磨されたサンプルについてのヘイズは、積層体内の異なる位置において < 0.2 のままであり（図 92 A～92 C）、相集合は、XRD により測定された 10 質量%～20 質量%の残留ガラス相と、> 39 質量%の相 1 および相 2 のそれぞれ（それぞれニケイ酸リチウムおよびペタライト）と、< 3 質量%の他の何らかの相とを含んだままである（図 93）。このサイクルによりセラミックス化されたサンプルの硬度データが図 81～83 に示されている。

20

【0411】

異なるセラミックス化サイクルおよびスズ含有または非含有ガラス組成物変種（組成物 a および b）の XRD リートベルトの結果の他の例が図 94 に示されている。すべてのこれらのケースにおいて、ペタライト相およびニケイ酸リチウム相は > 39 質量%に達し、他の結晶相は < 3 質量%に、残留ガラス相は 10～20 質量%になる（粉末状サンプルについて測定）。

30

【0412】

ラマン分光法も使用して、得られたガラスセラミックス内の相集合の特性決定を行った。異なるセラミシングサイクルにより生産されたガラスセラミックスについて測定された、ペタライト、ニケイ酸リチウム（LS2）、ケイ酸リチウム（LS）およびリン酸リチウム（Li₃PO₄）の結晶相の特徴的なピークを示すスペクトルの一例が図 95 に示されている。リン酸リチウム相は、これらのガラスセラミックス上で XRD 法により検出されないが、ラマンにより明らかにされる。ラマンスペクトルを使用して、得られた結晶相に特徴的なピークのピーク高さおよびその比を用いて、製造されたガラスセラミックス中の異なる相を定量化することができる。ピーク高さ測定の一例が図 96 に示されている。図 97 に示されたセラミシングサイクルを用いて製造されたガラスセラミックスは、1.1～1.3 のリン酸リチウムに対するペタライトのラマンピーク高さ比、および 1～1.2 のリン酸リチウムに対するニケイ酸リチウムのラマンピーク高さ比を有する（図 97 参照）。

40

【0413】

本開示に記載のガラスセラミックスの機械的性能が図 98～100 に示されている。

50

1000グリット、180グリットおよび80グリットにおいて表面衝撃装置を使用して損傷導入後の4点で決定された印加破壊応力は、0.75mmの厚さにおいて比較ガラスと比べて、これらのガラスセラミックスの改善された性能を示した(図98)。180および80グリット上の漸増平面落下(図99)は、Corning ClubMehd落下試験パックを使用した180グリットと80グリットの両方のサンドペーパー上の厚さ0.6mmおよび0.65mmにおけるこれらのガラスセラミックスの性能が、0.75mmにおける比較例の性能を超えることを示す。生産されたガラスセラミックスは、図100に示す通り、Corning ClubMehdパックを使用した80グリットのサンドペーパー上の落下性能において、比較ガラスと比べて>50%の改善を示し、この比較ガラスは、より小さい厚さについては本実施例よりも高いCTを有していた。

10

【0414】

9726を上回る高破壊靱性およびCTを有するガラスとMaxwell GCを比較する、高強度を有するより薄いカバーガラスを可能にする改善された落下性能およびスラッパ性能を示すイオン交換条件、応力プロファイル特性および機械的な結果が表14および15に示されている。

【0415】

【表14】

表14ー実施形態によるガラスセラミックス

厚さ (mm)	KNO ₃ (質量%)	NaNO ₃ (質量%)	LiNO ₃ (質量%)	温度 (°C)	時間 (時間)	圧縮 応力 (MPa)	中央張力 (MPa)	圧縮深さ (μm)	80グリット 平均落下高さ (cm)	80グリット スラッパ 印加破壊応力 (MPa)
0.5	60	40	0.1	500	5	284	115	104	119	
0.6	60	40	0.1	500	6	298	115	137	165	305
0.65	60	40	0.1	500	7	286	113	150	183	303
0.75	60	40	0.1	500	8	303	108	170	162	
0.8	60	40	0.1	500	8	342	112	181	215	330

20

30

【0416】

【表15】

表15ー比較サンプルによるガラスセラミックス

厚さ (mm)	KNO ₃ (質量%)	NaNO ₃ (質量%)	LiNO ₃ (質量%)	温度 (°C)	時間 (時間)	圧縮応力 (MPa)	中央張力 (MPa)	圧縮深さ (μm)	80グリット 平均落下高さ (cm)	80グリット スラッパ 印加破壊応力 (MPa)
0.50	88.8	10	1.2	447	7	621	135	122	56	
0.60	88.6	10	1.4	447	7.33	630	123	140	96	
0.75	86.2	11.8	2	450	8.4	607	105	166	121	243
0.80	86.2	11.8	2	450	8.4	603	102	174	135	238

40

【0417】

特許請求される主題の趣旨および範囲から逸脱することなく本明細書に記載の実施形態に対して様々な修正および変形を行うことができることが当業者には明らかになるであろう。したがって、本明細書に記載の様々な実施形態の修正および変形が添付の特許請求の

50

範囲およびその均等物の範囲内であるならば、本明細書がそのような修正および変形を包含することが意図される。

【0418】

以下、本発明の好ましい実施形態を項分け記載する。

【0419】

実施形態1

ガラスセラミックス物品であって、

二ケイ酸リチウム結晶相と、

ペタライト結晶相と、

残留ガラス相と

を含み、

撓み (μm) $< (3.65 \times 10^{-9} / \mu\text{m} \times \text{対角線}^2)$ (式中、対角線は、 μm 単位の前記ガラスセラミックス物品の対角線測定値である) と、

ガラスセラミックス物品厚さ1mm当たり30nm未満のリタデーションの応力と、

ヘイズ (%) $< 0.0994t + 0.12$ (式中、 t は、mm単位の前記ガラスセラミックス物品の前記厚さである) と、

$450\text{nm} \sim 800\text{nm}$ の電磁放射波長の光透過 (%) $> 0.91 \times 10^{(2 - 0.03t)}$ (式中、 t は、mm単位の前記ガラスセラミックス物品の前記厚さである) と

を有する、ガラスセラミックス物品。

【0420】

実施形態2

$1.0\text{MPa}\sqrt{\text{m}} \sim 2.0\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ の範囲内の破壊靱性を有する、実施形態1記載のガラスセラミックス物品。

【0421】

実施形態3

荷重200gにおいてピッカース圧子により測定された680kgf (約6.67kN) 超の硬度を有する、実施形態1記載のガラスセラミックス物品。

【0422】

実施形態4

強化されており、かつ 175MPa 超の圧縮応力を有する、実施形態1記載のガラスセラミックス物品。

【0423】

実施形態5

80MPa 以上の中央張力を有する、実施形態4記載のガラスセラミックス物品。

【0424】

実施形態6

$0 \times t \sim 0.3 \times t$ (式中、 t は、前記ガラスセラミックス物品の厚さである) の圧縮深さを有する、実施形態4記載のガラスセラミックス物品。

【0425】

実施形態7

20質量%超の前記二ケイ酸リチウム結晶相を含む、実施形態1記載のガラスセラミックス物品。

【0426】

実施形態8

20質量%超の前記ペタライト結晶相を含む、実施形態1記載のガラスセラミックス物品。

【0427】

実施形態9

5質量%～30質量%の前記残留ガラス相を含む、実施形態1記載のガラスセラミックス物品。

10

20

30

40

50

【0428】

実施形態10

156mm×76mmガラス物品について測定された100μm未満の撓みを有する、実施形態1記載のガラスセラミックス物品。

【0429】

実施形態11

ガラスセラミックス物品厚さ1mm当たり25nm未満のリタデーションの応力を有する、実施形態1記載のガラスセラミックス物品。

【0430】

実施形態12

厚さ0.8mmにおいて測定された0.20未満のヘイズを有する、実施形態1記載のガラスセラミックス物品。

【0431】

実施形態13

厚さ0.8mmにおいて測定された450nm～800nmの電磁放射波長の85%超の光透過を有する、実施形態1記載のガラスセラミックス物品。

【0432】

実施形態14

0.3mm～1.0mmの厚さを有する、実施形態1記載のガラスセラミックス物品。

【0433】

実施形態15

リン酸リチウム結晶相を含む、実施形態1記載のガラスセラミックス物品。

【0434】

実施形態16

透明な表面を備える電子デバイスであって、前記透明な表面が、0.3mm～1.0mmの厚さを有するガラスセラミックス物品を含み、前記ガラスセラミックス物品が、

ニケイ酸リチウム結晶相と、

ペタライト結晶相と、

残留ガラス相と

を含み、前記ガラスセラミックス物品が、

撓み(μm) < (3.65 × 10⁻⁹ / μm × 対角線²) (式中、対角線は、μm単位の前記ガラスセラミックス物品の対角線測定値である) と、

ガラスセラミックス物品厚さ1mm当たり30nm未満のリタデーションの応力と、

ヘイズ(%) < 0.0994t + 0.12 (式中、tは、mm単位の前記ガラスセラミックス物品の前記厚さである) と、

450nm～800nmの電磁放射波長の光透過(%) > 0.91 × 10^(2-0.03t) (式中、tは、mm単位の前記ガラスセラミックス物品の前記厚さである) と

を有する、電子デバイス。

【0435】

実施形態17

1.0MPa√m～2.0MPa√mの範囲内の破壊靱性を有する、実施形態16記載のガラスセラミックス物品。

【0436】

実施形態18

荷重200gにおいてビッカース圧子により測定された680kgf (約6.67kN) 超の硬度を有する、実施形態16記載のガラスセラミックス物品。

【0437】

実施形態19

強化されており、かつ175MPa超の圧縮応力を有する、実施形態16記載のガラスセラミックス物品。

10

20

30

40

50

【0438】

実施形態20

80MPa以上の中央張力を有する、実施形態19記載のガラスセラミックス物品。

【0439】

実施形態21

$0 \leq t < 0.3 \times t$ （式中、 t は、前記ガラスセラミックス物品の厚さである）の圧縮深さを有する、実施形態19記載のガラスセラミックス物品。

【0440】

実施形態22

20質量%超の前記二ケイ酸リチウム結晶相を含む、実施形態16記載のガラスセラミックス物品。

10

【0441】

実施形態23

20質量%超の前記ペタライト結晶相を含む、実施形態16記載のガラスセラミックス物品。

【0442】

実施形態24

5質量%～30質量%の前記残留ガラス相を含む、実施形態16記載のガラスセラミックス物品。

【0443】

実施形態25

156mm×76mmシートについて測定された100μm未満の撓みを有する、実施形態16記載のガラスセラミックス物品。

20

【0444】

実施形態26

シート厚さ1mm当たり25nm未満のリタデーションの応力を有する、実施形態16記載のガラスセラミックス物品。

【0445】

実施形態27

厚さ0.8mmにおいて測定された0.20未満のヘイズを有する、実施形態16記載のガラスセラミックス物品。

30

【0446】

実施形態28

厚さ0.8mmにおいて測定された450nm～800nmの電磁放射波長の85%超の光透過を有する、実施形態16記載のガラスセラミックス物品。

【0447】

実施形態29

0.3mm～1.0mmの厚さを有する、実施形態16記載のガラスセラミックス物品。

40

50

【図面】

【図 1】

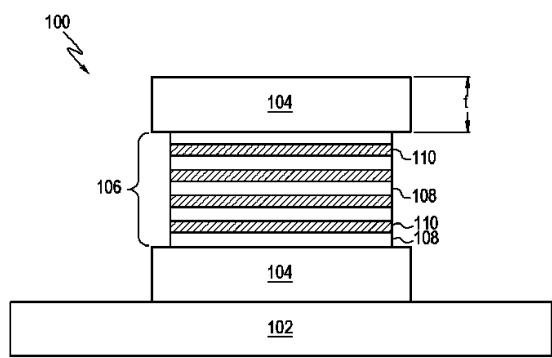


FIG. 1

【図 2】

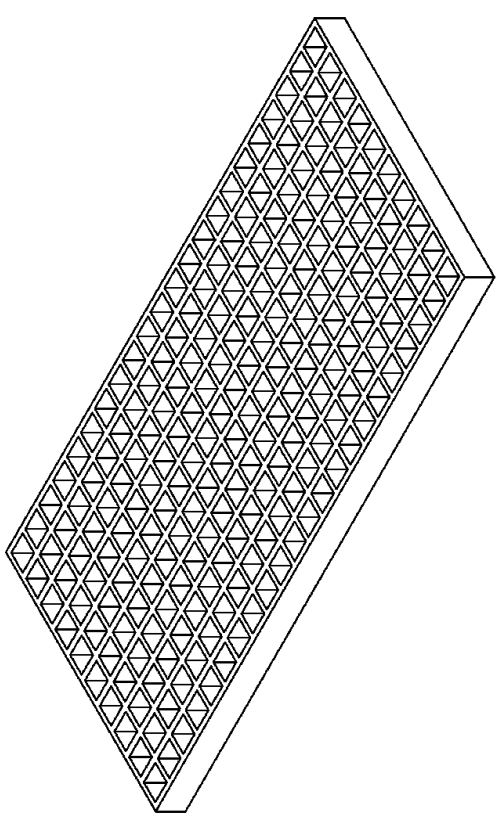


FIG. 2

10

20

30

40

50

【図 3】

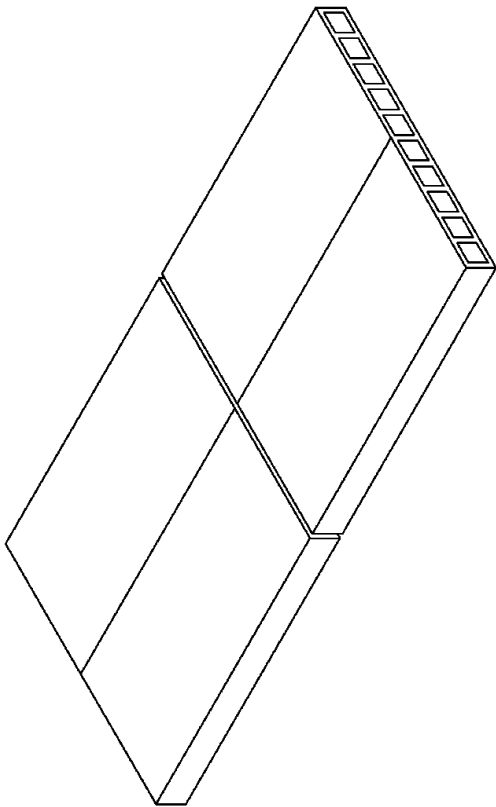
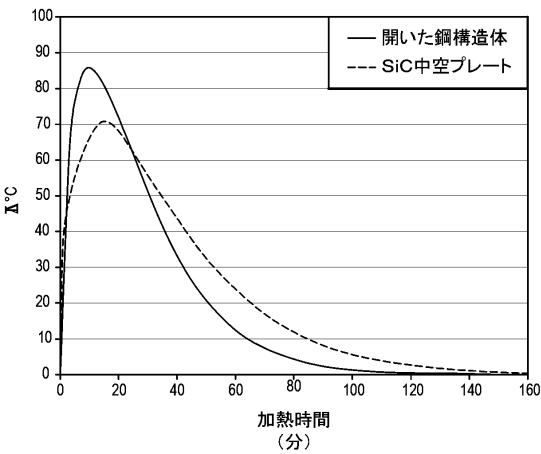


FIG. 3

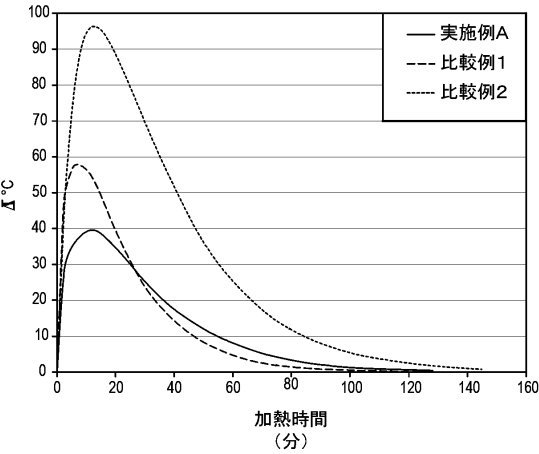
【図 4】



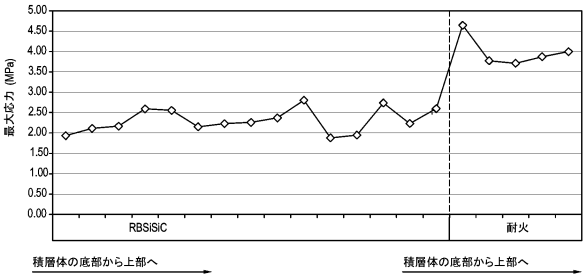
10

20

【図 5】



【図 6】



30

40

50

【図 7】

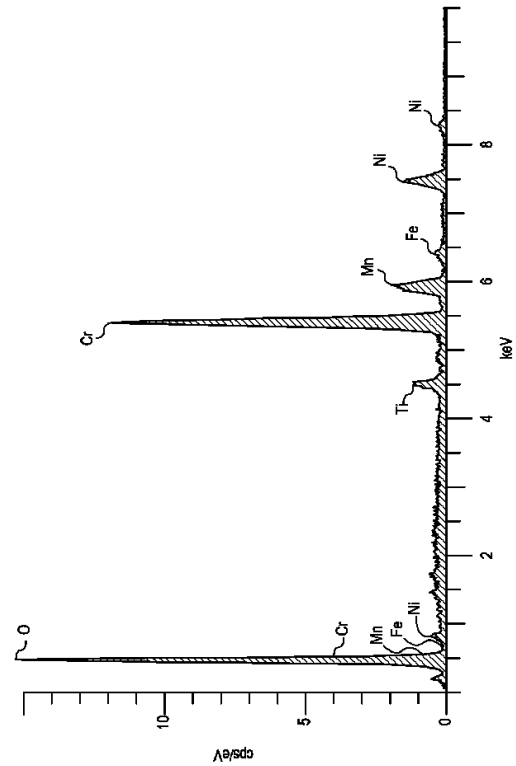
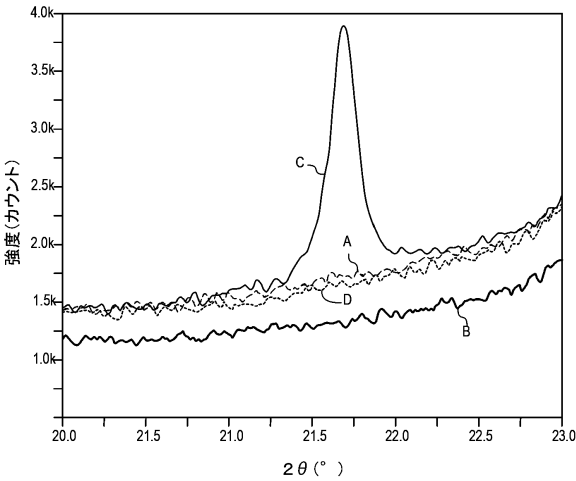


FIG. 7

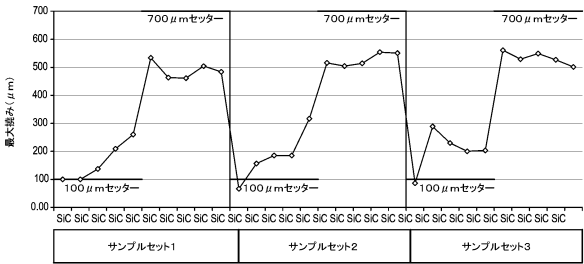
【図 8】



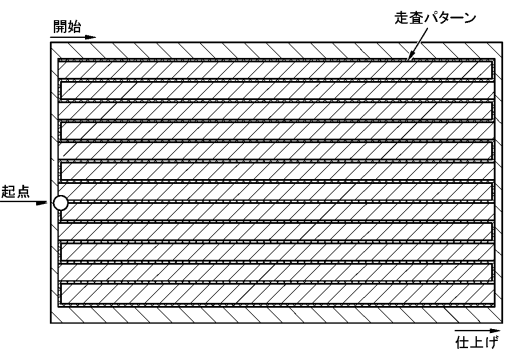
10

20

【図 9】



【図 10】

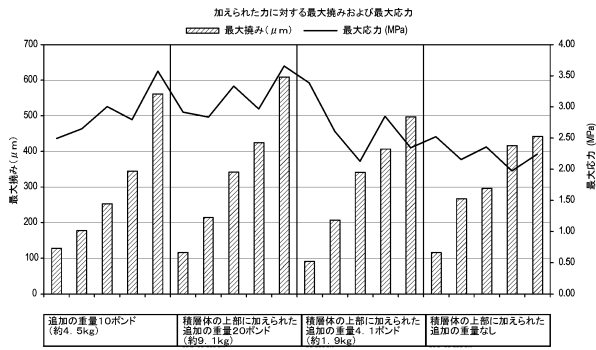


30

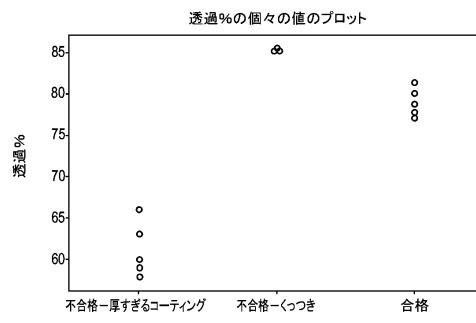
40

50

【図 1 1】

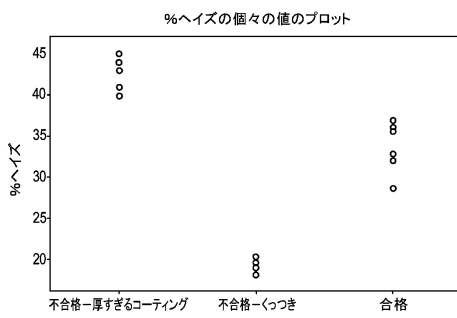


【図 1 2】

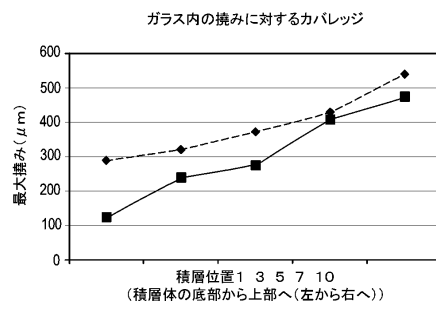


10

【図 1 3】



【図 1 4】



20

【図 1 5】

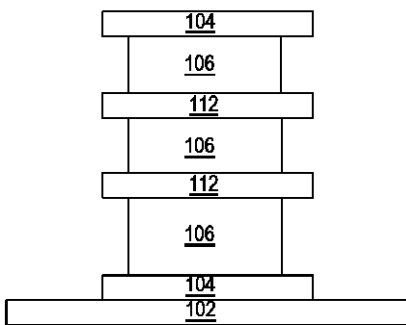
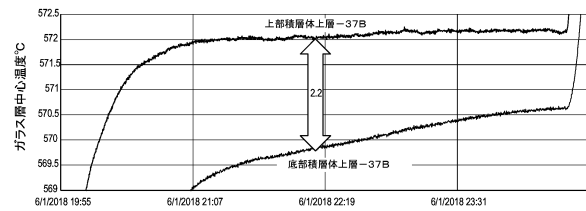


FIG. 15

【図 1 6】

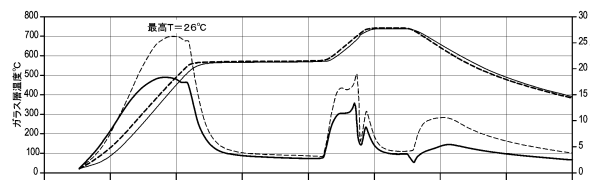


30

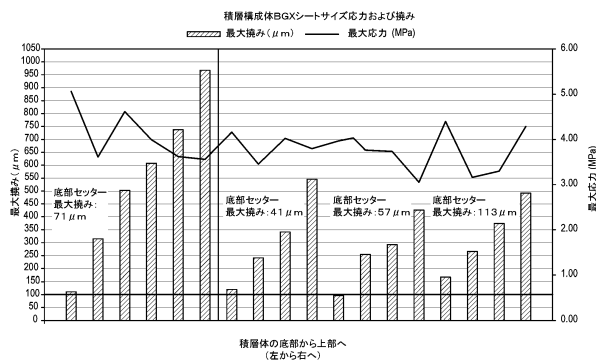
40

50

【図 17】

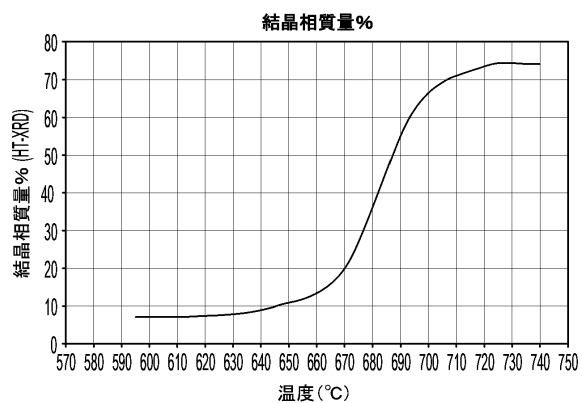


【図 18】

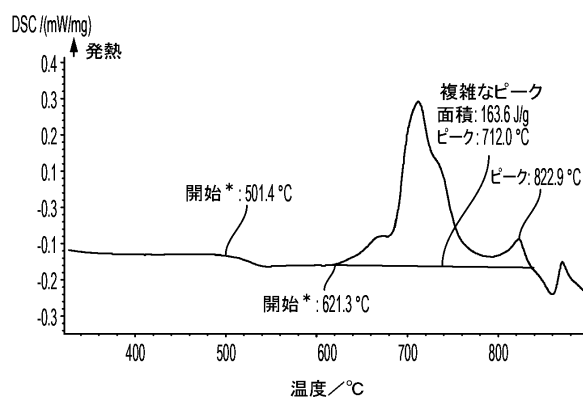


10

【図 19】



【図 20】



20

30

40

50

【図 2 1 A】

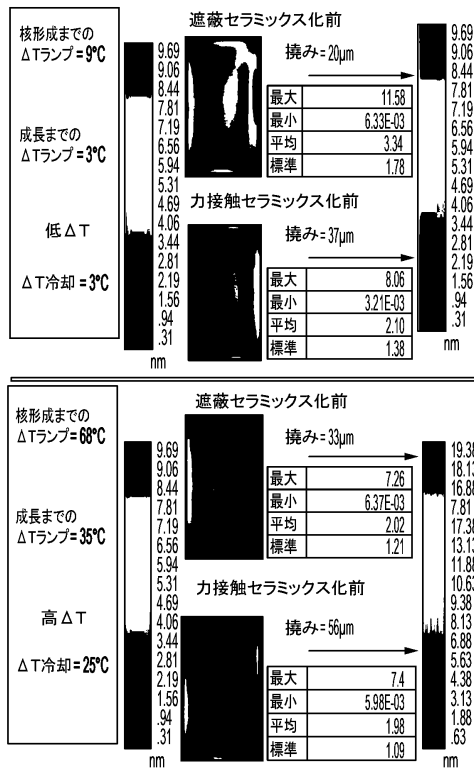
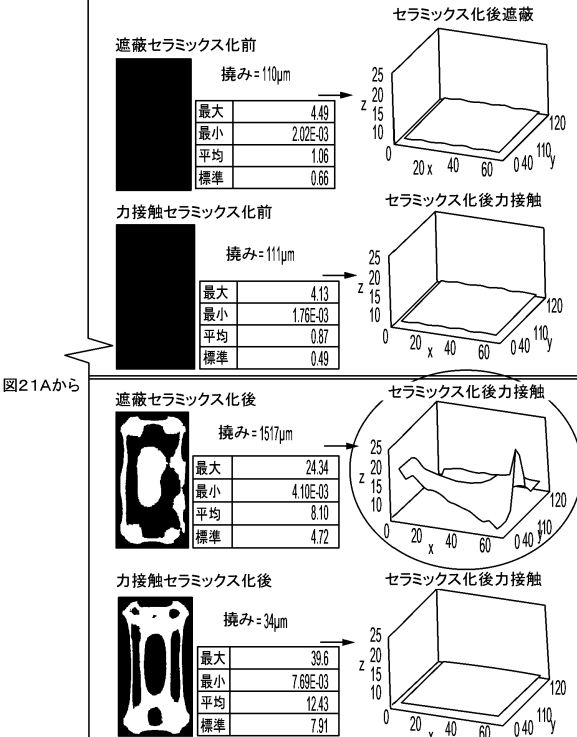


図 21Bへ

【図 2 1 B】



【図 2 2】

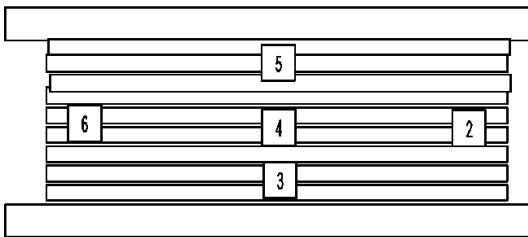
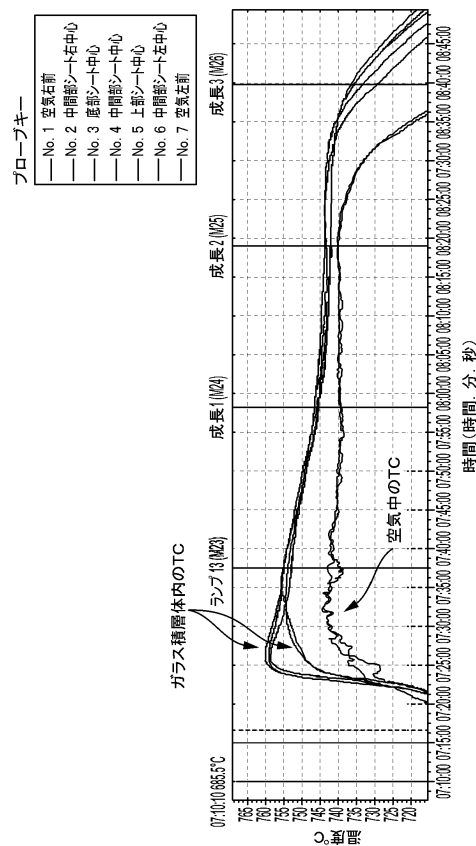


FIG. 22

【図 2 3】



10

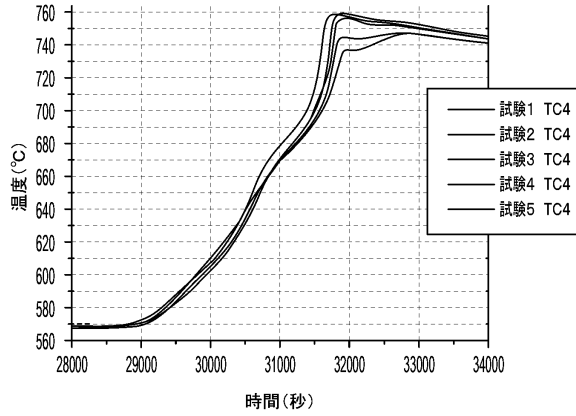
20

30

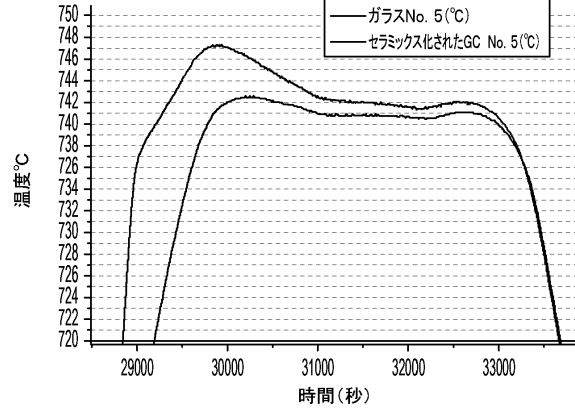
40

50

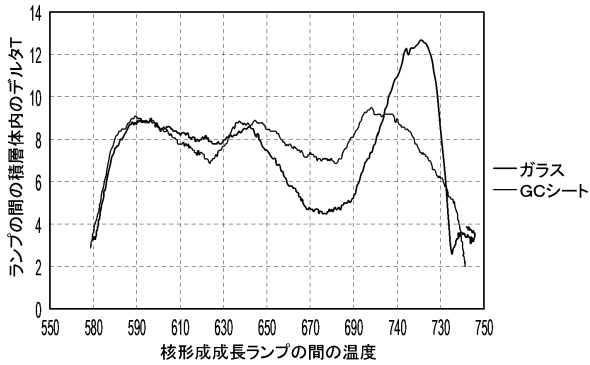
【図 2 4】



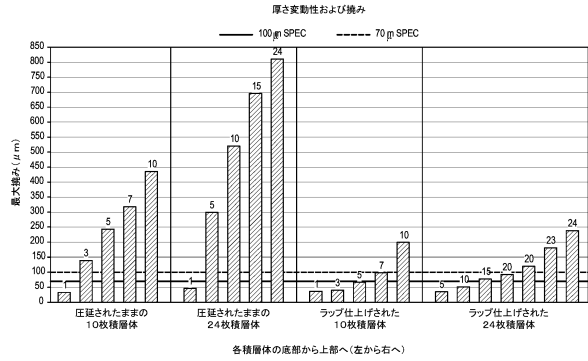
【図 2 5】



【図 2 6】



【図 2 7】



10

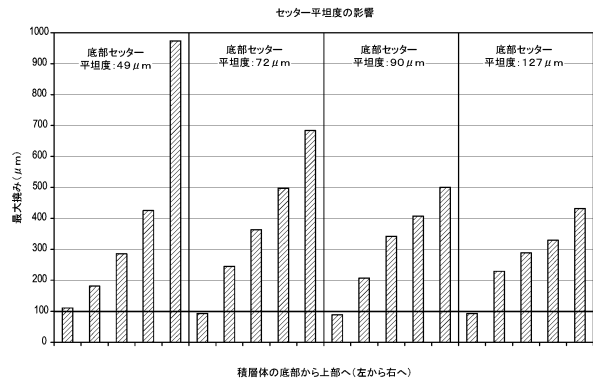
20

30

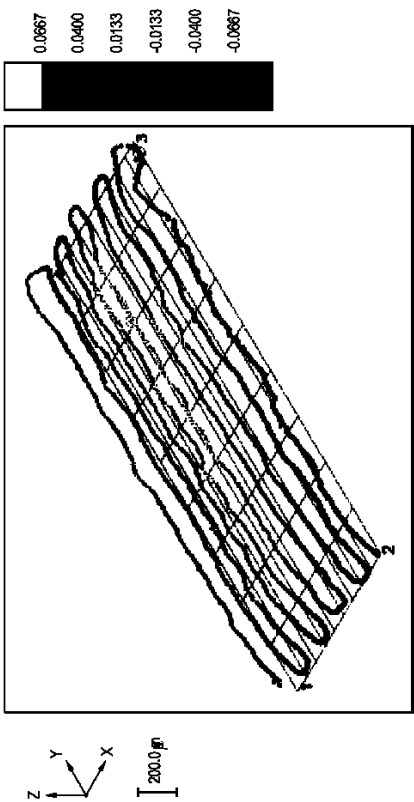
40

50

【図 28】



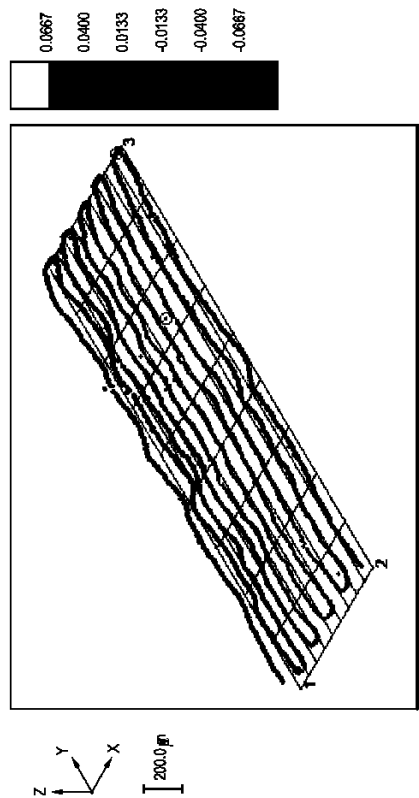
【図 29 A】



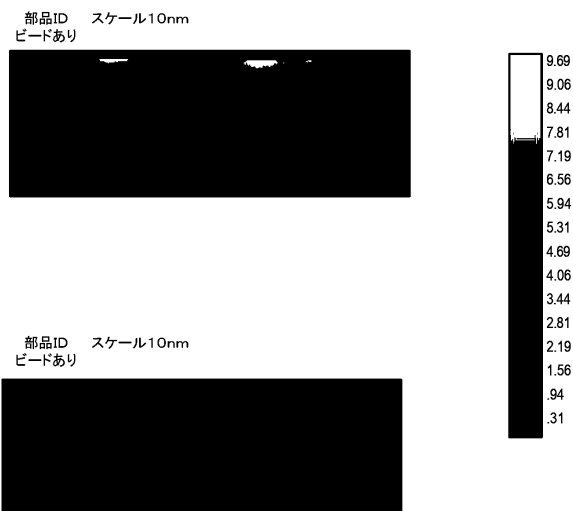
10

20

【図 29 B】



【図 30】

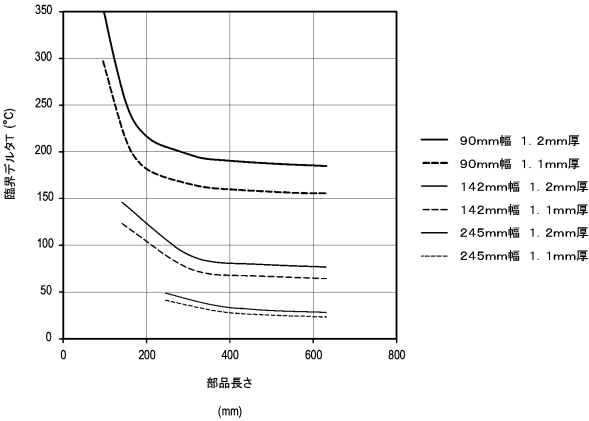


30

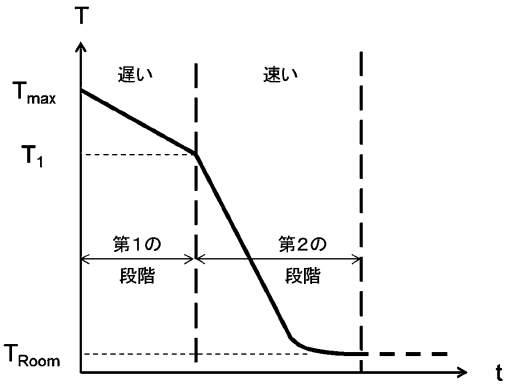
40

50

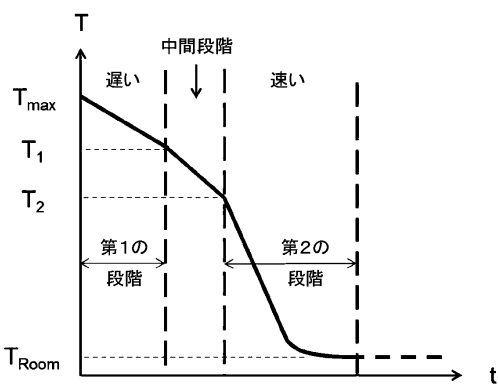
【図 3 1】



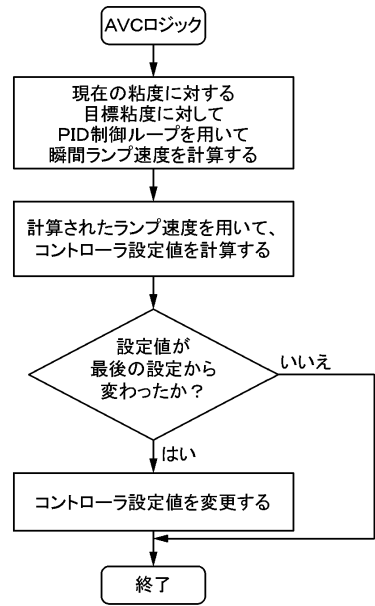
【図 3 2】



【図 3 3】



【図 3 4】



10

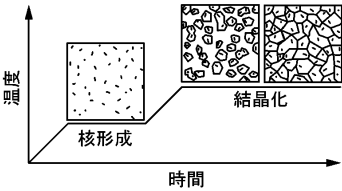
20

30

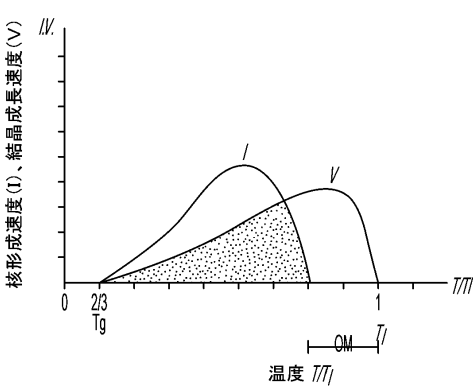
40

50

【図 3 5 A】

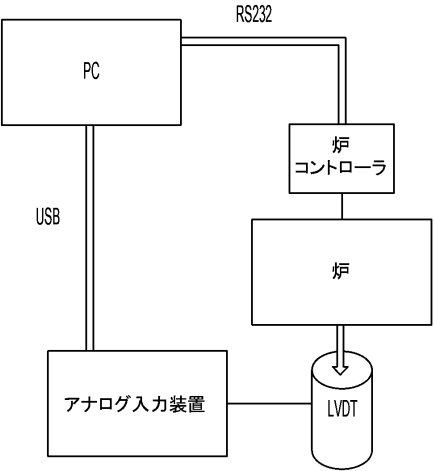


【図 3 5 B】

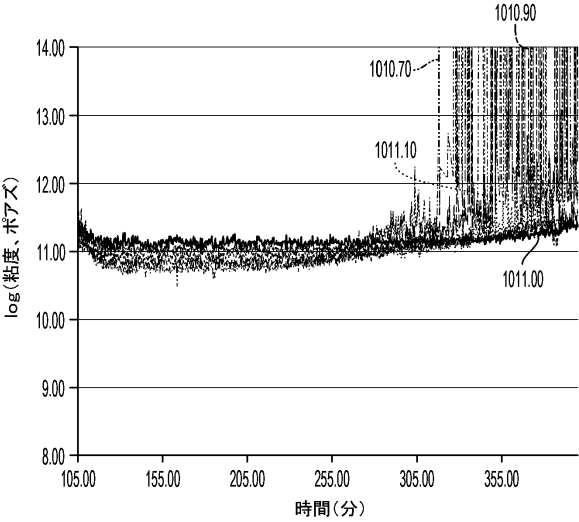


10

【図 3 6】



【図 3 7】



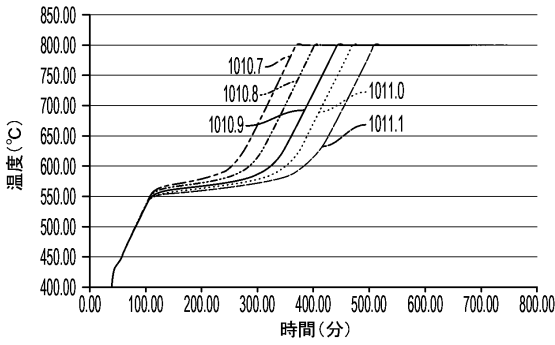
20

30

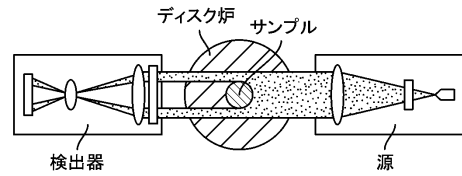
40

50

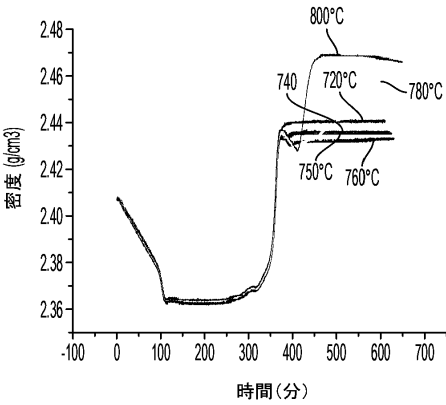
【図 3 8】



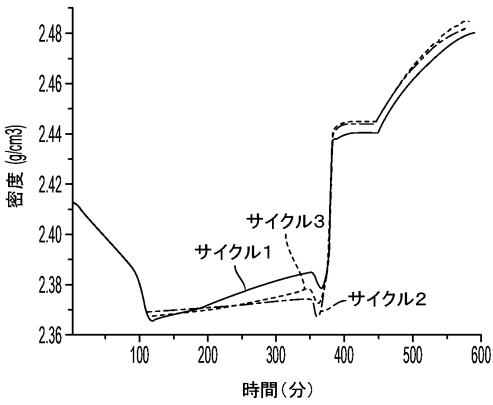
【図 3 9】



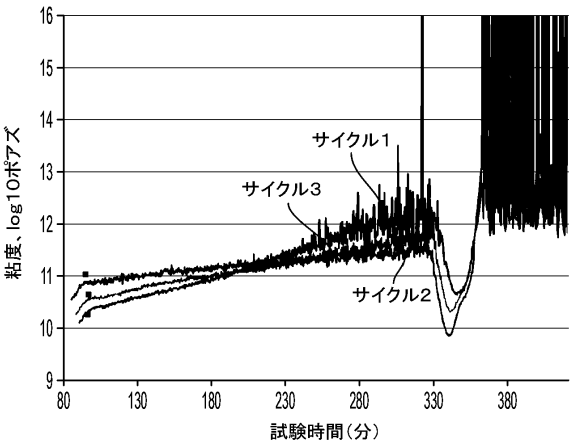
【図 4 0】



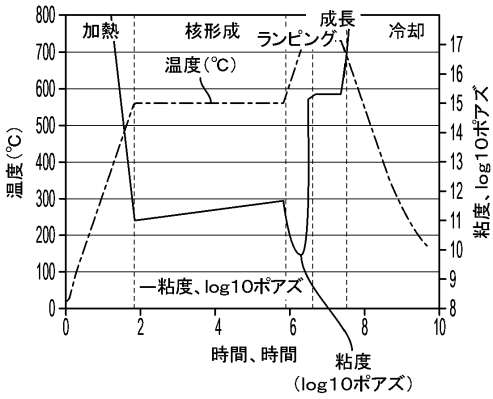
【図 4 1】



【図 4 2】



【図 4 3】



10

20

30

40

50

【図 4 4 A】

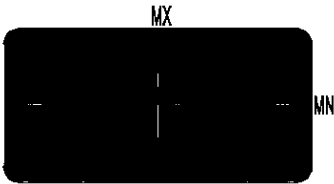


FIG. 44A

【図 4 4 B】

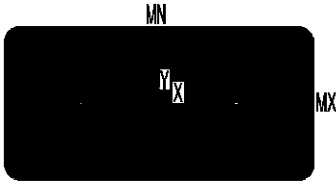


FIG. 44B

【図 4 4 C】

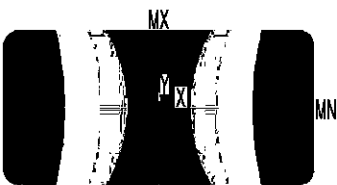


FIG. 44C

【図 4 5 A】

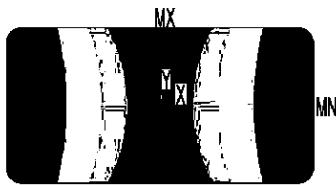


FIG. 45A

【図 4 5 B】

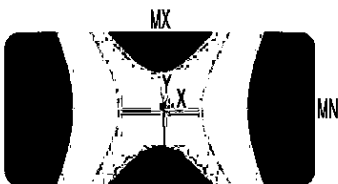


FIG. 45B

【図 4 5 C】

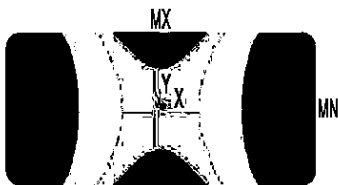


FIG. 45C

10

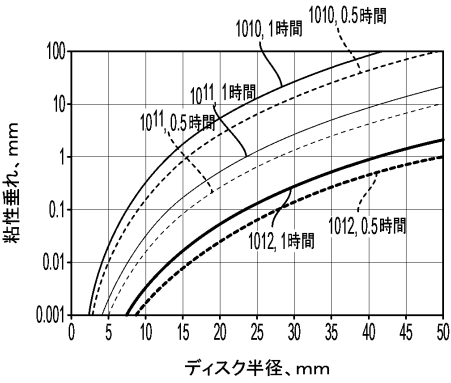
20

30

40

50

【図 4 6】



【図 4 7 A】

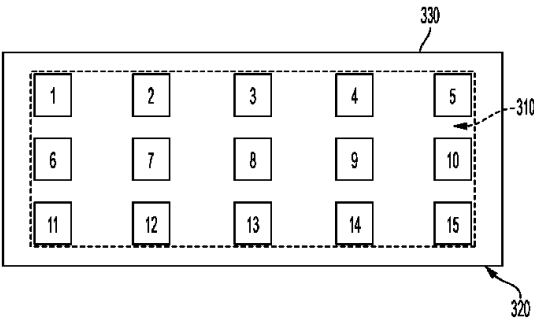


FIG. 47A

【図 4 7 B】

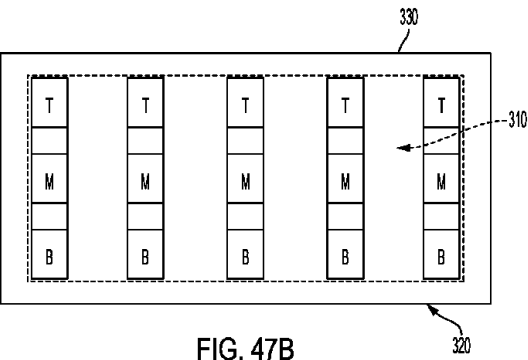
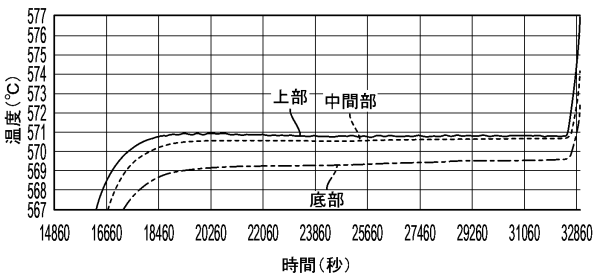


FIG. 47B

【図 4 8】



10

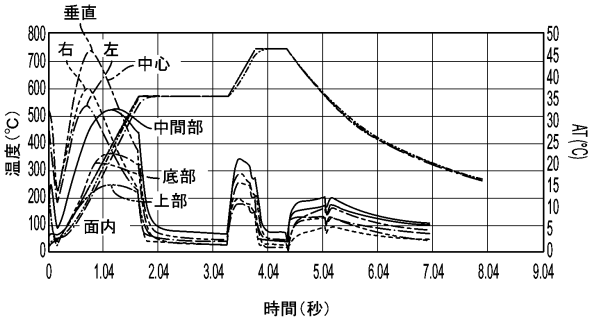
20

30

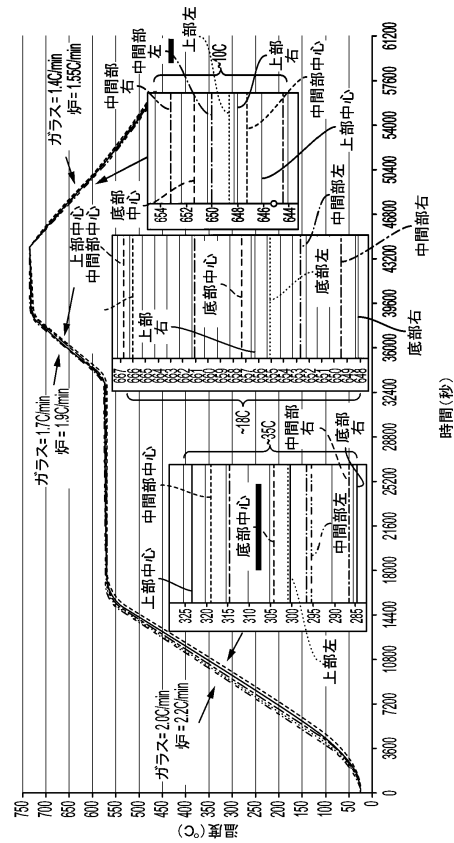
40

50

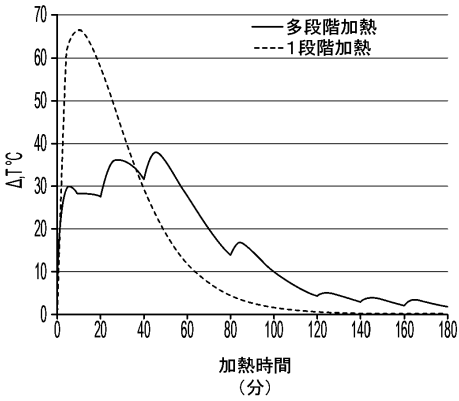
【図 49】



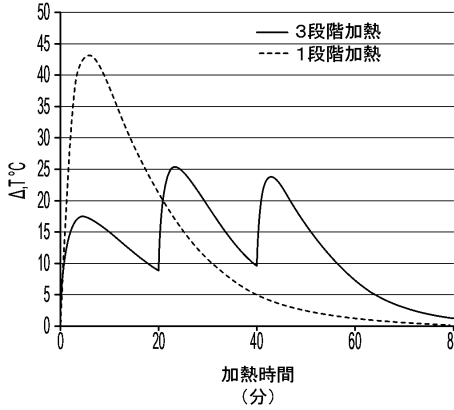
【図 50】



【図 51】



【図 52】



10

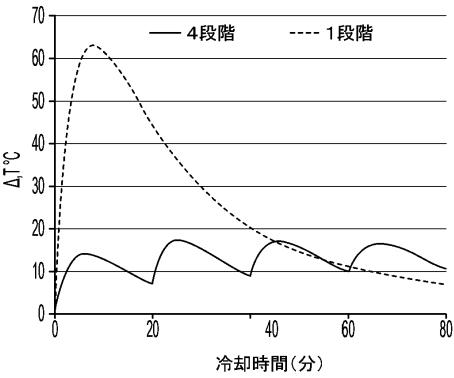
20

30

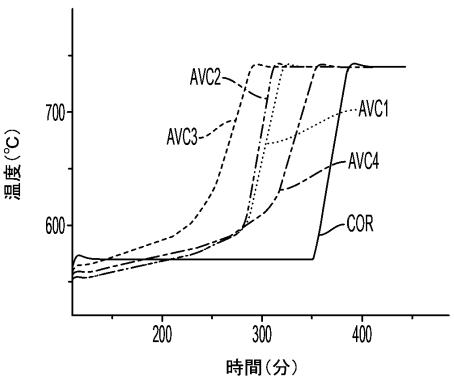
40

50

【図 5 3】

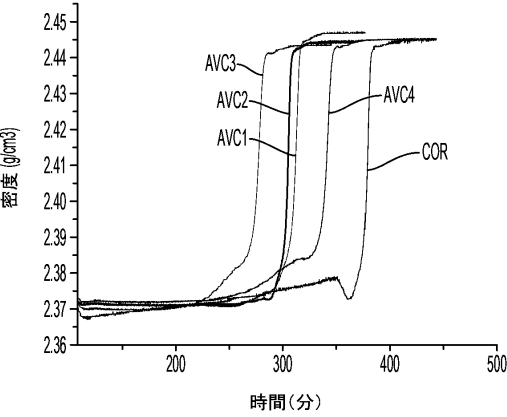


【図 5 4】

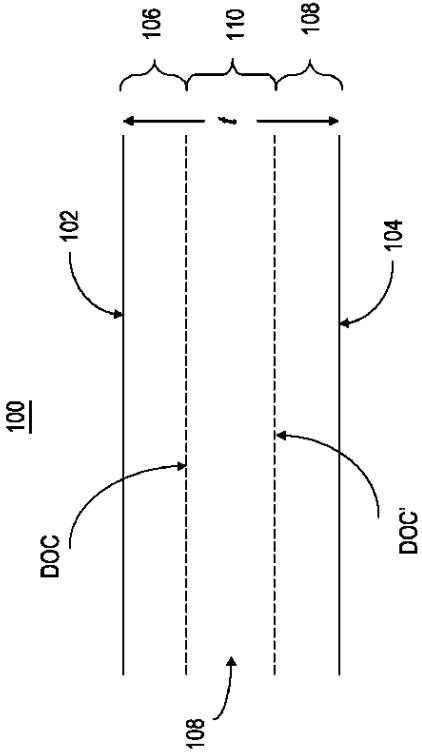


10

【図 5 5】



【図 5 6】



20

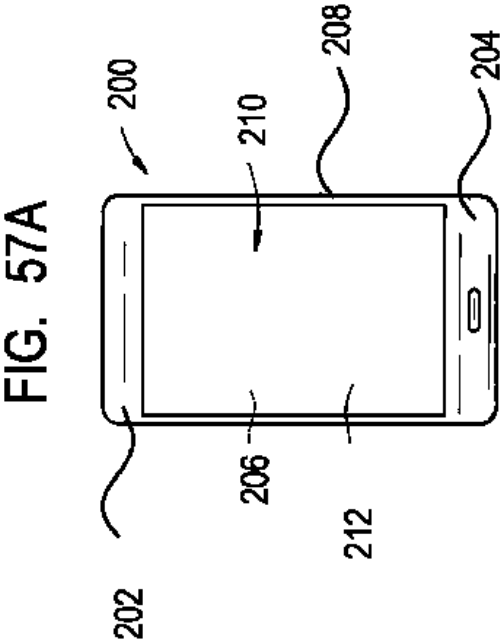
FIG. 56

30

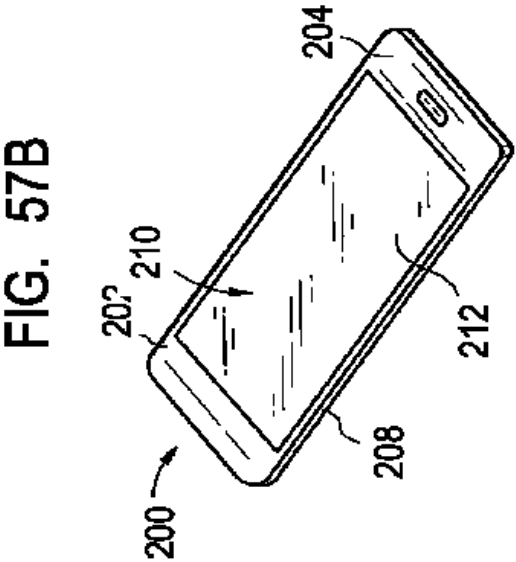
40

50

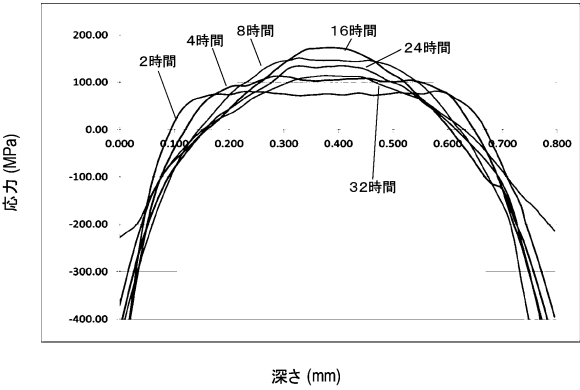
【図 5 7 A】



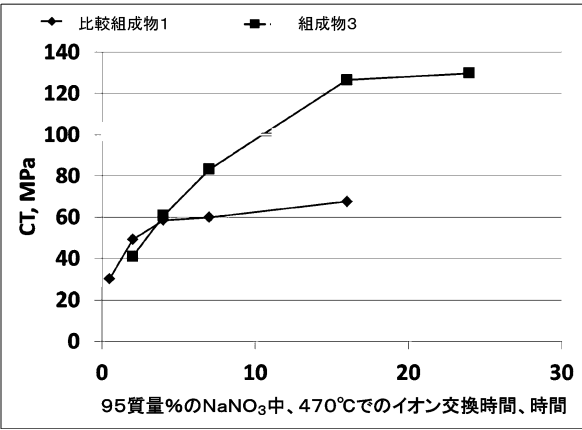
【図 5 7 B】



【図 5 8】



【図 5 9】



10

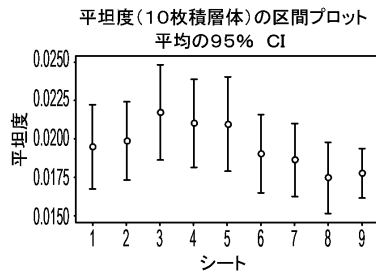
20

30

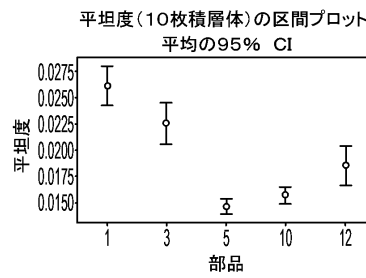
40

50

【図 6 4】

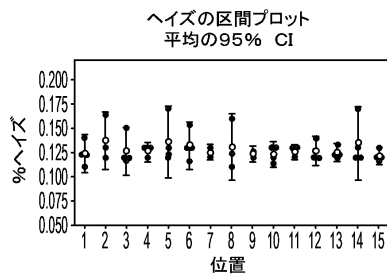


【図 6 5】

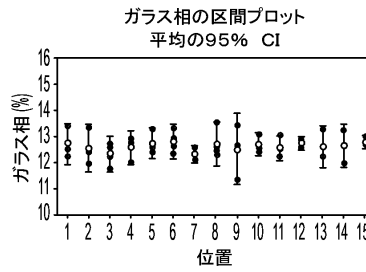


10

【図 6 6】

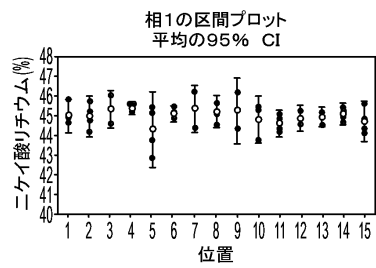


【図 6 7】

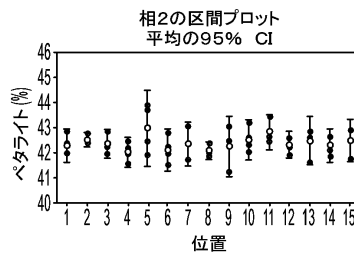


20

【図 6 8】



【図 6 9】

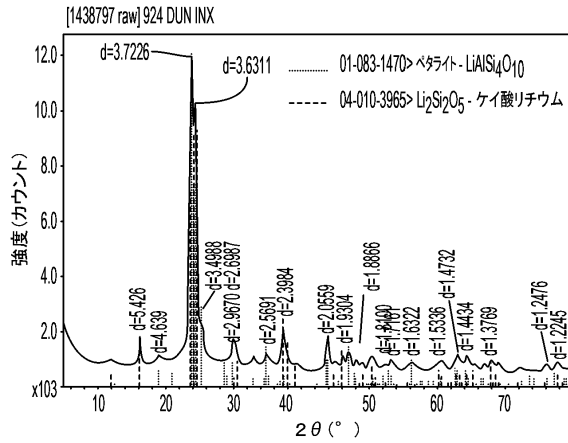


30

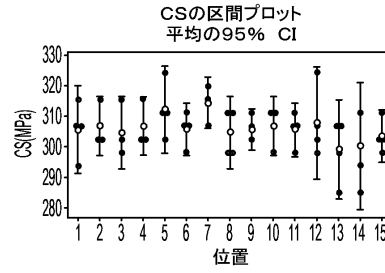
40

50

【図 70】

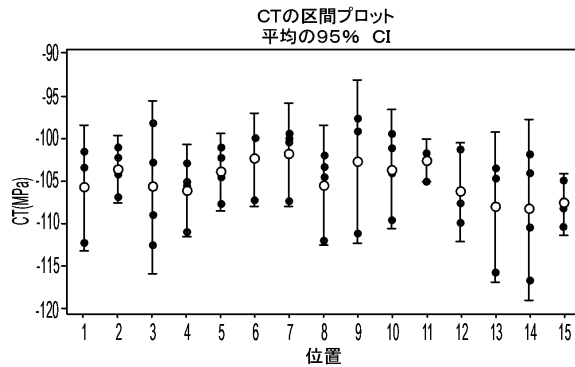


【図 71】

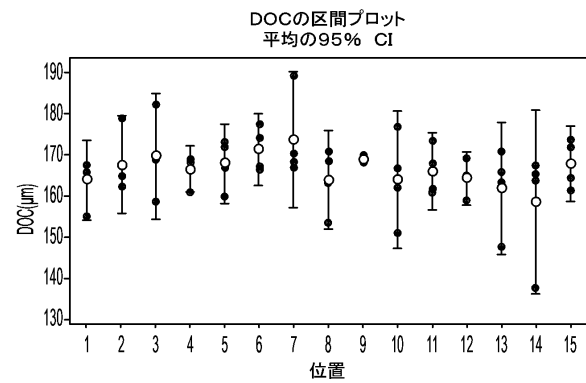


10

【図 72】



【図 73】



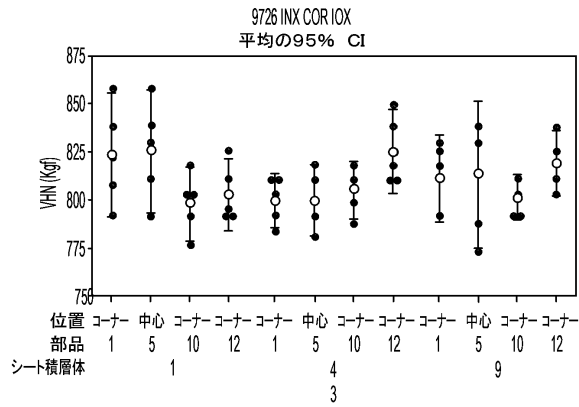
20

30

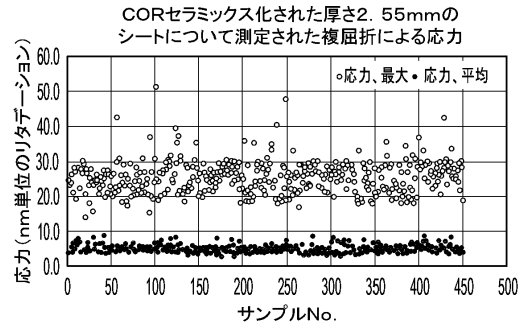
40

50

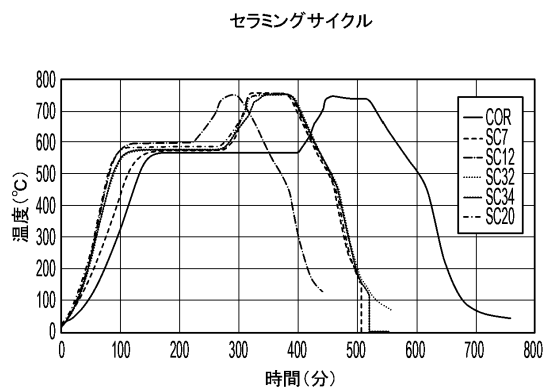
【図 7 4】



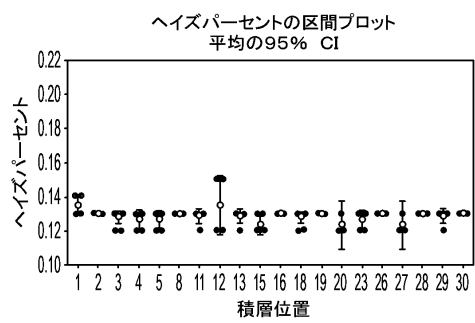
【図 7 5】



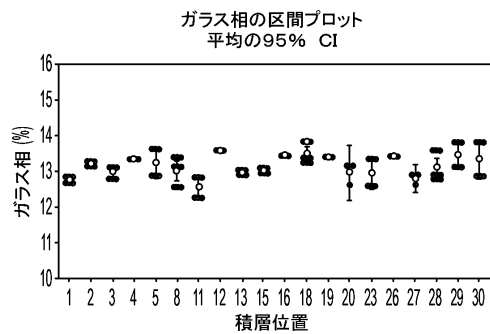
【図 7 6】



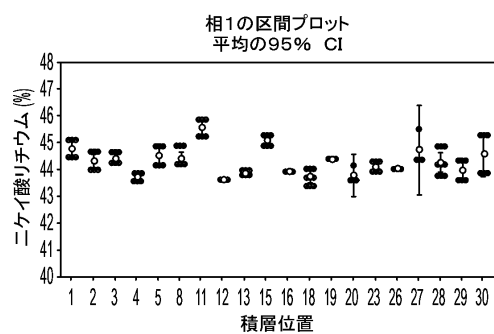
【図 7 7】



【図 7 8】



【図 7 9】



10

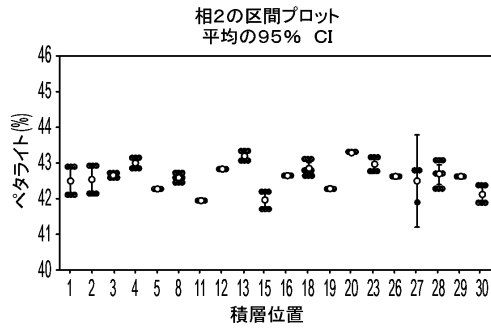
20

30

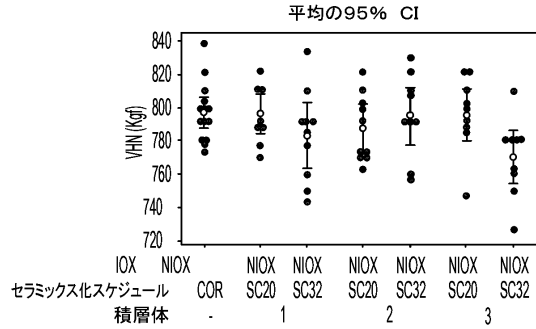
40

50

【図 8 0】

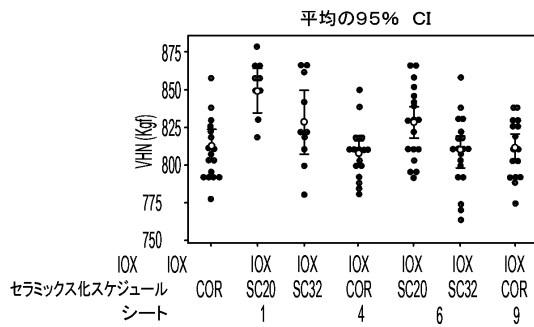


【図 8 1】

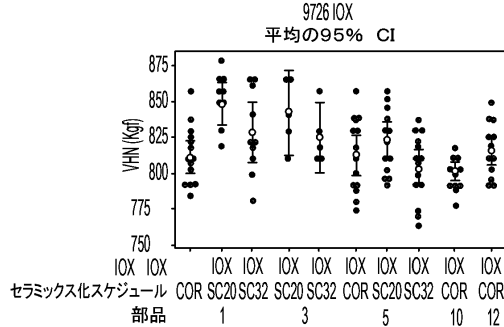


10

【図 8 2】

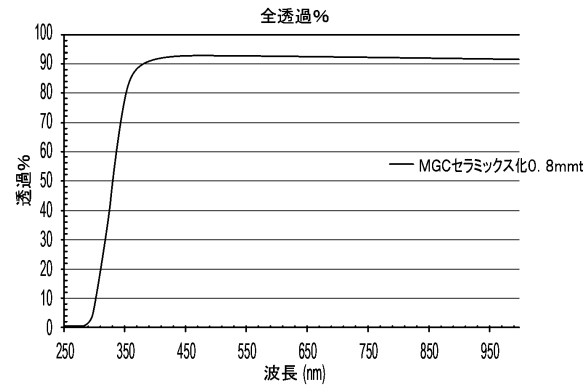


【図 8 3】

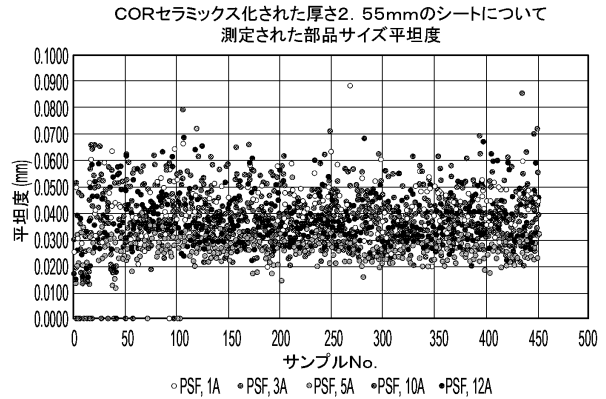


20

【図 8 4】



【図 8 5】

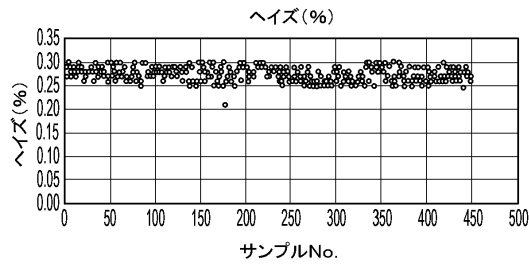


30

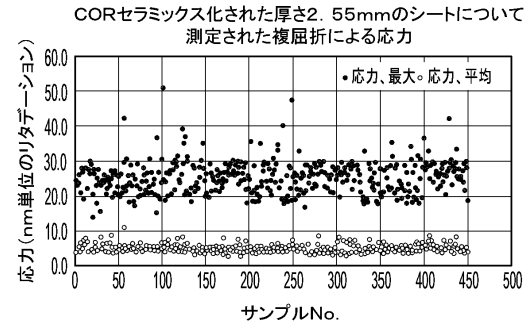
40

50

【図 8 6】

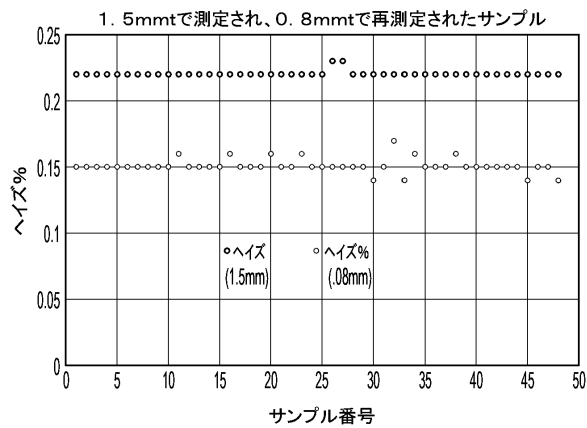


【図 8 7】

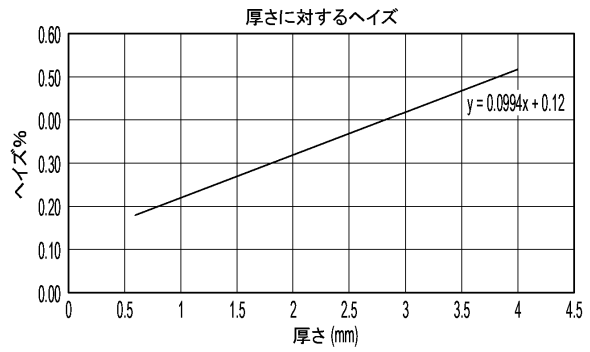


10

【図 8 8】



【図 8 9】



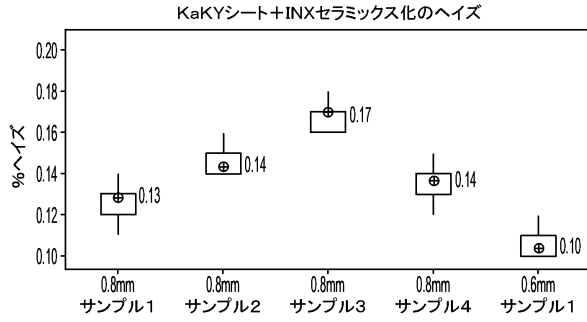
20

30

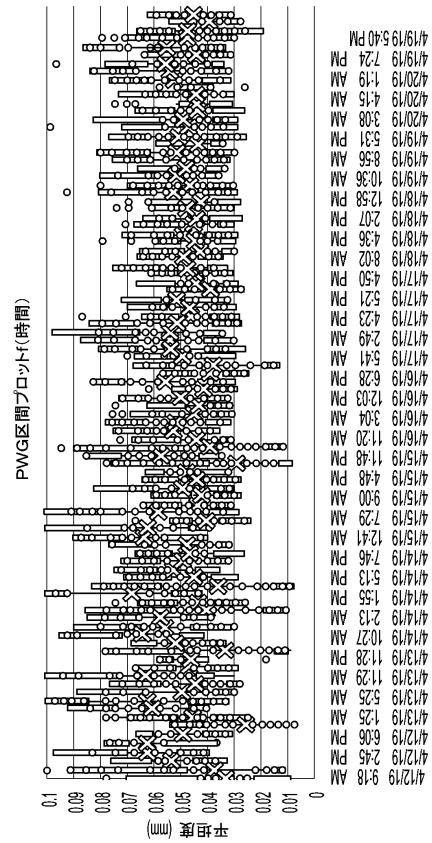
40

50

【図 90】



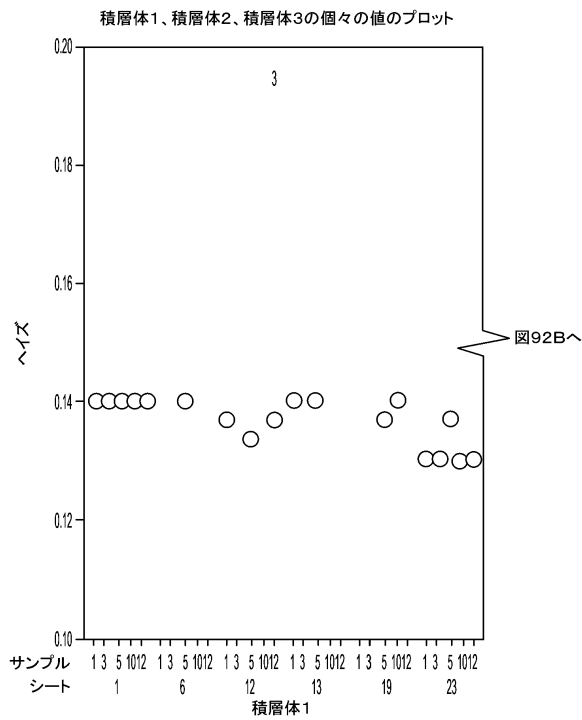
【図 91】



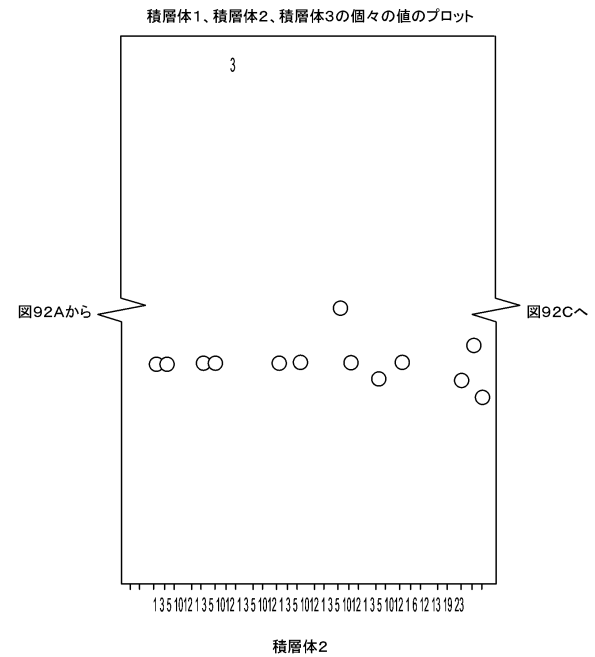
10

20

【図 92 A】



【図 92 B】

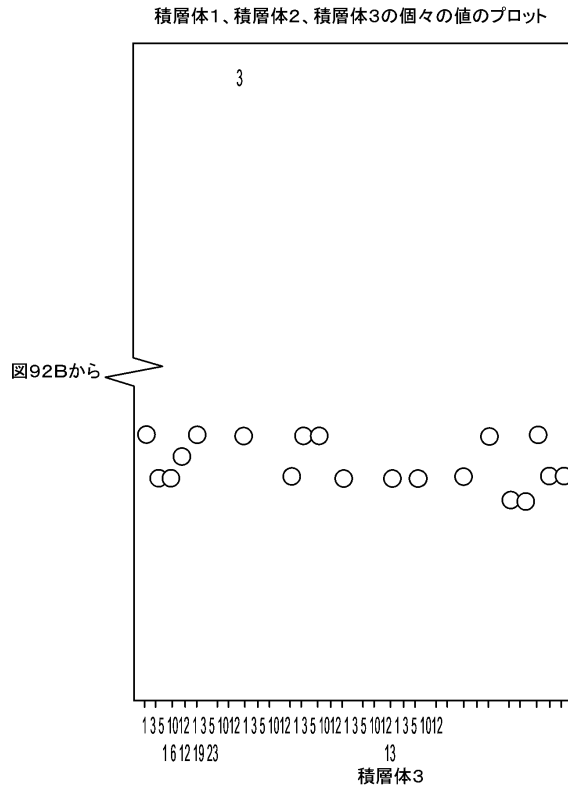


30

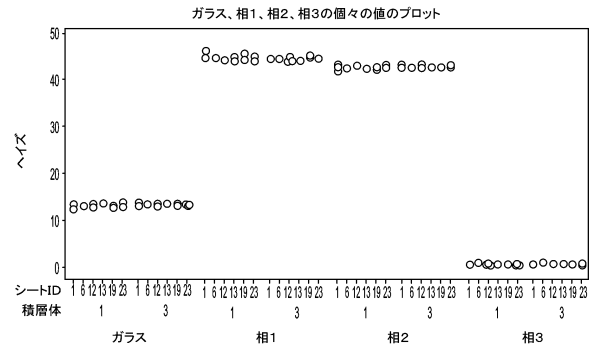
40

50

【図 9 2 C】



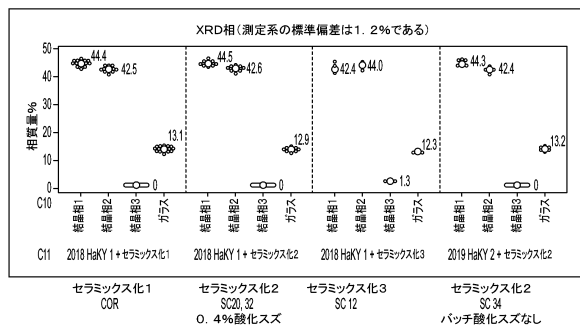
【図 9 3】



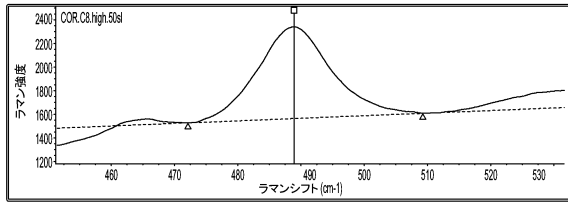
10

20

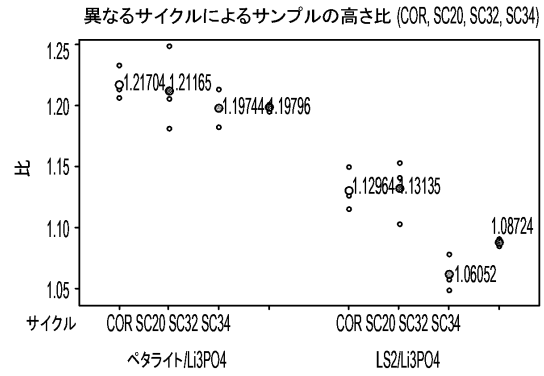
【図 9 4】



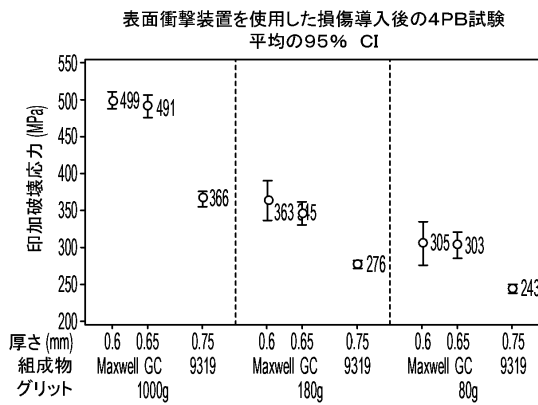
【図 96】



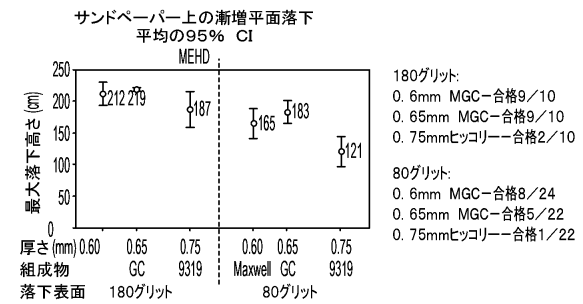
【図 97】



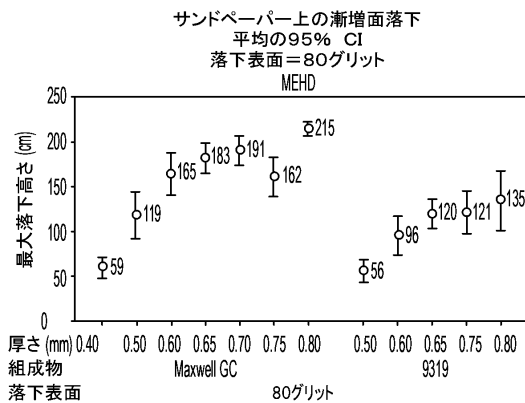
【図 98】



【図 99】



【図 100】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)
- (31)優先権主張番号 62/698,582
(32)優先日 平成30年7月16日(2018.7.16)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)
- (31)優先権主張番号 62/698,595
(32)優先日 平成30年7月16日(2018.7.16)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)
- (31)優先権主張番号 62/698,623
(32)優先日 平成30年7月16日(2018.7.16)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)
- (31)優先権主張番号 62/736,682
(32)優先日 平成30年9月26日(2018.9.26)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)
- (31)優先権主張番号 62/749,815
(32)優先日 平成30年10月24日(2018.10.24)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)
- (31)優先権主張番号 62/749,800
(32)優先日 平成30年10月24日(2018.10.24)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)
- (31)優先権主張番号 62/749,808
(32)優先日 平成30年10月24日(2018.10.24)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)
- (31)優先権主張番号 62/769,253
(32)優先日 平成30年11月19日(2018.11.19)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

早期審査対象出願

- (72)発明者 エドモンストン, ジェームス ハワード
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14830 コーニング イースト フォース ストリート 130
- (72)発明者 フウ, チアン
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14870 ペインテッド ポスト タラ プレイス 7
- (72)発明者 ホール, ジル マリー
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14903 エルマイラ ブルックサイド サークル 16
- (72)発明者 ユベール, マテュー ジェラルド ジャック
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14830 コーニング ウェスト サード ストリート 13 ア
パートメント ティー7
- (72)発明者 ジョシ, ダナンジェイ
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14870 ペインテッド ポスト ボンド クレスト 13
- (72)発明者 キトルソン, アンドリュー ピーター
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14472 ハニーオアイ フォールズ ローカスト ストリート 7
- (72)発明者 クレーマー, キャサリン ウェーバー

- アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 4 5 ホースヘッズ アンコックス レーン 1 8
 (72)発明者 ムーア, ギャラン グレゴリー
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 5 8 6 ウェスト ヘンリエッタ ウェイク ロビン テラス 4 8
 (72)発明者 ライ, ローヒット
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 7 0 ペインテッド ポスト コンホクトン ロード 3 4 8 0
 (72)発明者 リッジ, ジョン リチャード
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 4 0 ハモンズポート ヴァイン ストリート 7 ボックス
 4 8 3
 (72)発明者 サルツァー, ジョン ロバート ジュニア
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 1 2 ビーヴァー ダムズ ポスト クリーク ロード 3 9
 (72)発明者 スミス, シャーリーン マリー
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 3 0 コーニング ウォートーガ アヴェニュー 2 2 2
 (72)発明者 ステープルトン, エリカ リン
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 5 8 リンドリー セージタウン ロード 1 0 7 3 2
 (72)発明者 トローサ, マシュー ダニエル
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 4 5 ホースヘッズ ブルー グラス ドライヴ 4 3 6
 (72)発明者 ウクラインツィク, リエルカ
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 5 0 イサカ オーチャード ヒル ロード 9
 (72)発明者 ウィルソン, シェルビー カーリン
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 7 0 ペインテッド ポスト ウェスト ハイ ストリート 4 4 1
 (72)発明者 ヤン, ビン
 アメリカ合衆国 オハイオ州 4 3 0 1 7 ダブリン ブローディー ブールヴァード 6 7 9 0
 (72)発明者 ジョン, ジャアミン
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 4 5 ホースヘッズ ウェックスフォード レーン 3 0 8
 審査官 山本 佳
 (56)参考文献 特表2017-530933 (JP, A)
 中国特許出願公開第107902909 (CN, A)
 特開2001-097740 (JP, A)
 特表2014-515722 (JP, A)
 国際公開第2012/121116 (WO, A1)
 (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
 C03C 1/00 - 14/00
 C03C 15/00 - 23/00