



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0098472
(43) 공개일자 2018년09월04일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03C 21/00 (2006.01) C03C 3/087 (2006.01)
C03C 3/091 (2006.01) C03C 3/097 (2006.01)
C03C 4/18 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C03C 21/002 (2013.01)
C03C 3/087 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7016470
- (22) 출원일자(국제) 2017년01월19일
심사청구일자 2017년06월15일
- (85) 번역문제출일자 2017년06월15일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2017/001742
- (87) 국제공개번호 WO 2017/126605
국제공개일자 2017년07월27일
- (30) 우선권주장
JP-P-2016-010002 2016년01월21일 일본(JP)
(뒷면에 계속)

- (71) 출원인
에이지씨 가부시킴가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1고
- (72) 발명자
무라야마 스구루
일본 1008405 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1고 아사히 가라스 가부시킴가이샤 내
반노 유리코
일본 1008405 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1고 아사히 가라스 가부시킴가이샤 내
- (74) 대리인
장수길, 이석재

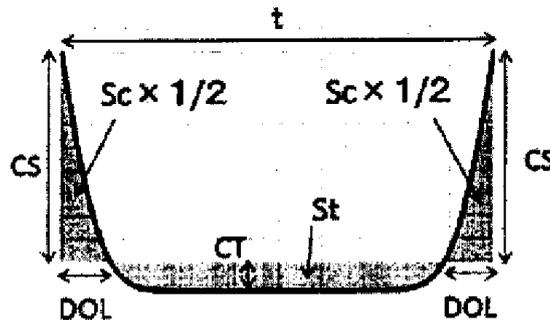
전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 발명의 명칭 **화학 강화 유리 및 화학 강화 유리의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명의 일 형태는, 두께 t 가 2mm 이하인 화학 강화 유리이며, 유리 표면으로부터 $90\mu\text{m}$ 의 깊이 부분의 압축 응력값(CS_{90})이 25MPa 이상이며, 대면각의 압자 각도가 60° 인 사각뿔 다이아몬드 압자로 5kgf 내지 10kgf의 범위에서의 하중을 15초간 유지하는 조건에서의 압자 압입 시험에 의한 파괴 시험에 있어서, $25\text{mm} \times 25\text{mm}$ 의 사이즈 내에 발생하는 파편의 수가 20개 이하이고, 상기 화학 강화 유리의 모 조성을 갖는 유리판이며, 유리 전이점보다 30°C 내지 50°C 높은 온도 $T^\circ\text{C}$ 로부터, $(T-300)^\circ\text{C}$ 까지 $0.5^\circ\text{C}/\text{분}$ 으로 서냉시킨 두께 1mm의 유리판에 대하여, KNO_3 , NaNO_3 , 또는 KNO_3 과 NaNO_3 의 혼합염을 포함하는 400°C 의 용융염에 의해, 1시간의 이온 교환 처리를 행했을 때의 압축 응력층 깊이(DOL)가 $50\mu\text{m}$ 이상이 되는 화학 강화 유리에 관한 것이다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

C03C 3/091 (2013.01)

C03C 3/097 (2013.01)

C03C 4/18 (2013.01)

Y02P 40/57 (2015.11)

(30) 우선권주장

JP-P-2016-204746 2016년10월18일 일본(JP)

JP-P-2016-204747 2016년10월18일 일본(JP)

명세서

청구범위

청구항 1

두께 t 가 2mm 이하인 화학 강화 유리이며,

유리 표면으로부터 $90\mu\text{m}$ 의 깊이 부분의 압축 응력값(CS_{90})이 25MPa 이상이며,

대면각의 압자 각도가 60° 인 사각뿔 다이아몬드 압자로 5kgf 내지 10kgf의 범위에서의 하중을 15초간 유지하는 조건에서의 압자 압입 시험에 의한 파괴 시험에 있어서, $25\text{mm}\times 25\text{mm}$ 의 사이즈 내에 발생하는 파편의 수가 20개 이하이고,

상기 화학 강화 유리의 모 조성을 갖는 유리판이며, 유리 전이점보다 30°C 내지 50°C 높은 온도 $T^\circ\text{C}$ 로부터, $(T-300)^\circ\text{C}$ 까지 $0.5^\circ\text{C}/\text{분}$ 으로 서냉시킨 두께 1mm의 유리판에 대하여, KNO_3 , NaNO_3 , 또는 KNO_3 과 NaNO_3 의 혼합염을 포함하는 400°C 의 용융염에 의해, 1시간의 이온 교환 처리를 행했을 때의 압축 응력층 깊이(DOL)가 $50\mu\text{m}$ 이상인 화학 강화 유리.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 CS_{90} 과, 유리 표면으로부터 $100\mu\text{m}$ 의 깊이 부분의 압축 응력값(CS_{100})을 사용하여 하기 식에 의해 산출되는 ΔCS_{100-90} (단위: $\text{MPa}/\mu\text{m}$)이 0.4 이상인 화학 강화 유리.

$$\Delta\text{CS}_{100-90}=(\text{CS}_{90}-\text{CS}_{100})/(100-90)$$

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 ΔCS_{100-90} (단위: $\text{MPa}/\mu\text{m}$)이 4.0 이하인 화학 강화 유리.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

DOL로부터 $20\mu\text{m}$ 유리 표면층의 깊이에 있어서의 압축 응력값 $\text{CS}_{\text{DOL}-20}$ 을 사용하여 하기 식에 의해 산출되는 $\Delta\text{CS}_{\text{DOL}-20}$ (단위: $\text{MPa}/\mu\text{m}$)이 0.4 이상인 화학 강화 유리.

$$\Delta\text{CS}_{\text{DOL}-20}=\text{CS}_{\text{DOL}-20}/20$$

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 $\Delta\text{CS}_{\text{DOL}-20}$ (단위: $\text{MPa}/\mu\text{m}$)이 4.0 이하인 화학 강화 유리.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

다이아몬드 압자(대면각의 압자 각도: 110°)를 하중 0.5Kgf로 하여 15초간 누름으로써, 유리 표면을 흠집낸 후에, 하부 스펠 30mm, 상부 스펠 10mm, 크로스헤드 속도 $0.5\text{mm}/\text{분}$ 의 조건에서 4점 굽힘 시험을 행함으로써 얻어지는 파괴 응력값 σ_a (굽힘 강도, 단위: MPa)가 150MPa 이상인 화학 강화 유리.

청구항 7

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

다이아몬드 압자(대면각의 압자 각도: 110°)를 하중 2Kgf로 하여 15초간 누름으로써, 유리 표면을 흠집낸 후에, 하부 스팬 30mm, 상부 스팬 10mm, 크로스헤드 속도 0.5mm/분의 조건에서 4점 굽힘 시험을 행함으로써 얻어지는 파괴 응력값 σ_c (굽힘 강도, 단위: MPa)가 150MPa 이상인 화학 강화 유리.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

표면 압축 응력값이 300MPa 이상인 화학 강화 유리.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

압축 응력층 깊이(DOL)가 $100\mu\text{m}$ 이상인 화학 강화 유리.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 두께 t 가 0.9mm 이하인 화학 강화 유리.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

압축 응력층의 면적 $S_c(\text{MPa} \cdot \mu\text{m})$ 가 $20000\text{MPa} \cdot \mu\text{m}$ 이상인 화학 강화 유리.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

압축 응력층의 면적 $S_c(\text{MPa} \cdot \mu\text{m})$ 를 두께 $t(\mu\text{m})$ 로 나눈 값 $S_c/t(\text{MPa})$ 가 28MPa 이상인 화학 강화 유리.

청구항 13

하기 식(1) 및 (2)를 충족시키는 화학 강화 유리.

$$NM/Nh \geq 1.8 \quad (1)$$

$$KM/Kh \geq 3 \quad (2)$$

(여기서, NM, Nh, KM 및 Kh는, 각각 이하를 나타낸다.

NM: EPMA에 의해 측정되는 상기 화학 강화 유리의 판 두께 방향의 Na 이온 농도 프로파일에 있어서의 최댓값을 Na_2O (중량%)로 환산한 값

Nh: EPMA에 의해 측정되는 상기 화학 강화 유리의 판 두께 방향의 Na 이온 농도 프로파일에 있어서의 판 두께의 중심값을 Na_2O (중량%)로 환산한 값

KM: EPMA에 의해 측정되는 상기 화학 강화 유리의 판 두께 방향의 K 이온 농도 프로파일에 있어서의 최댓값을 K_2O (중량%)로 환산한 값

Kh: EPMA에 의해 측정되는 상기 화학 강화 유리의 판 두께 방향의 K 이온 농도 프로파일에 있어서의 판 두께의 중심값을 K_2O (중량%)로 환산한 값)

청구항 14

제13항에 있어서,

추가로 하기 식(3)을 충족시키는 화학 강화 유리.

$$NO/Nh \geq 0.8 \quad (3)$$

(여기서, NO은, 이하를 나타낸다.

NO: EPMA에 의해 측정되는 상기 화학 강화 유리의 판 두께 방향의 Na 이온 농도 프로파일에 있어서의 최표면에 서의 값을 Na_2O (중량%)로 환산한 값)

청구항 15

제13항 또는 제14항에 있어서,

추가로 하기 식(4)를 충족시키는 화학 강화 유리.

$$NO/NM \geq 0.4 \quad (4)$$

(여기서, NO은, 이하를 나타낸다.

NO: EPMA에 의해 측정되는 상기 화학 강화 유리의 판 두께 방향의 Na 이온 농도 프로파일에 있어서의 최표면에 서의 값을 Na_2O (중량%)로 환산한 값)

청구항 16

하기 식(5) 및 (6)을 충족시키는 화학 강화 유리.

$$NM-Nh \geq 2.2(\text{wt} \%) \quad (5)$$

$$KM-Kh \geq 3(\text{wt} \%) \quad (6)$$

(여기서, NM, Nh, KM 및 Kh는, 각각 이하를 나타낸다.

NM: EPMA에 의해 측정되는 상기 화학 강화 유리의 판 두께 방향의 Na 이온 농도 프로파일에 있어서의 최댓값을 Na_2O (중량%)로 환산한 값

Nh: EPMA에 의해 측정되는 상기 화학 강화 유리의 판 두께 방향의 Na 이온 농도 프로파일에 있어서의 판 두께의 중심값을 Na_2O (중량%)로 환산한 값

KM: EPMA에 의해 측정되는 상기 화학 강화 유리의 판 두께 방향의 K 이온 농도 프로파일에 있어서의 최댓값을 K_2O (중량%)로 환산한 값

Kh: EPMA에 의해 측정되는 상기 화학 강화 유리의 판 두께 방향의 K 이온 농도 프로파일에 있어서의 판 두께의 중심값을 K_2O (중량%)로 환산한 값)

청구항 17

제16항에 있어서,

추가로 하기 식(7)을 충족시키는 화학 강화 유리.

$$NO-Nh \geq -0.4(\text{wt} \%) \quad (7)$$

(여기서, NO은, 이하를 나타낸다.

NO: EPMA에 의해 측정되는 상기 화학 강화 유리의 판 두께 방향의 Na 이온 농도 프로파일에 있어서의 최표면에 서의 값을 Na_2O (중량%)로 환산한 값)

청구항 18

제16항 또는 제17항에 있어서,

추가로 하기 식(8)을 충족시키는 화학 강화 유리.

$$NO-NM \geq -3.5(\text{wt} \%) \quad (8)$$

(여기서, NO은, 이하를 나타낸다.

NO: EPMA에 의해 측정되는 상기 화학 강화 유리의 판 두께 방향의 Na 이온 농도 프로파일에 있어서의 최표면에 서의 값을 Na_2O (중량%)로 환산한 값)

청구항 19

제13항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 화학 강화 유리의 굽힘 강도가 400MPa 이상인 화학 강화 유리.

청구항 20

제13항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 화학 강화 유리의 표면 압축 응력(CS)이 400MPa 이상인 화학 강화 유리.

청구항 21

제13항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 화학 강화 유리의 압축 응력층 깊이(DOL)가 $100\mu\text{m}$ 이상인 화학 강화 유리.

청구항 22

제13항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 화학 강화 유리는 판 두께 t가 2mm 이하인 판 형상인 화학 강화 유리.

청구항 23

제13항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 화학 강화 유리는, 대면각 60° 의 사각뿔 다이아몬드 압자로 5kgf 내지 10kgf의 범위에서의 하중을 15초간 유지하는 조건에서의 압자 압입 시험에 의한 파괴 시험에 있어서, $25\text{mm} \times 25\text{mm}$ 의 사이즈 내에 발생하는 파편의 수가 20개 이하인 화학 강화 유리.

청구항 24

제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 화학 강화 유리의 모 조성이, 산화물 기준의 몰 백분율 표시로, SiO_2 를 50 내지 80%, Al_2O_3 을 1 내지 30%, B_2O_3 을 0 내지 5%, P_2O_5 를 0 내지 4%, Li_2O 를 3 내지 20%, Na_2O 를 0 내지 8%, K_2O 를 0 내지 10%, MgO 를 3 내지 20%, CaO 를 0 내지 20%, SrO 를 0 내지 20%, BaO 를 0 내지 15%, ZnO 를 0 내지 10%, TiO_2 를 0 내지 1%, ZrO_2 를 0 내지 8%를 함유하는 화학 강화 유리.

청구항 25

제1항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서,
유리에 적어도 2단계의 이온 교환 처리를 행하는 것을 포함하는, 화학 강화 유리의 제조 방법이며,
1단계의 이온 교환 처리에 사용되는 용융염 중의 KNO_3 농도가 60중량% 이상이고, 또한 2단계의 이온 교환 처리에 사용되는 용융염 중의 NaNO_3 농도가 5중량% 이상인, 화학 강화 유리의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은, 화학 강화 유리 및 화학 강화 유리의 제조 방법에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 최근 들어, 휴대 전화, 스마트폰, 휴대 정보 단말기(PDA), 태블릿 단말기 등의 모바일 기기의 디스플레이 장치 보호 및 미관을 높이기 위해서, 화학 강화 유리를 포함하는 커버 유리가 사용되고 있다.
- [0003] 특히 스마트폰 등의 모바일 기기는, 잘못해서 낙하시켰을 때에, 모래 등의, 각도가 작은 충돌 부분을 갖는 충돌물(이하, 예각물이라고도 함)에 충돌하여 깊은 흠집이 발생하는 것, 또한 흠집이 생긴 상태에서 유리 표면에 인장 응력이 발생하여 흠집이 진전되는 일이 일어나기 쉬우며, 커버 유리로서의 화학 강화 유리가 파손되어버릴 기회가 비교적 높다. 따라서, 예각물에 충돌된 경우에도 파손되기 어려운(이하, 예각물 흠집 강도가 높다고도 함) 화학 강화 유리가 요구되고 있다.
- [0004] 예각물 흠집 강도가 높은 유리로서는 압축 응력층(DOL)이 깊은 화학 강화 유리가 유리하다고 생각할 수 있지만, 생산 효율을 높이기 위해서, 이온 교환 속도가 큰 유리가 요구되고 있다.
- [0005] 여기서, 특허 문헌 1에는, 압축 응력층의 깊이(DOL)가 큰 화학 강화 유리는, #180 샌드페이퍼를 사용한 낙하 시험에 있어서 파괴 내성이 높은 것이 개시되어 있다.
- [0006] 또한, 특허 문헌 2에는, 이온 교환 속도가 빠른 리튬알루미늄노규산 유리가 개시되어 있다.
- [0007] 또한, 특허 문헌 1에는, 유리 중의 Na 이온을 K 이온과 교환하는 Na-K 교환과, 유리 중의 Li 이온을 Na 이온과 교환하는 Li-Na 교환의 양방을 이용한 화학 강화 유리가 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 미국 특허 공개 제2015/0259244호 명세서
(특허문헌 0002) 일본 특허 공표 제2013-520385호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 그러나, 본 발명자들이 예의 검토를 진행한 결과, 노상 등의 실용적인 장면에서 스마트폰 등의 모바일 기기를 잘못해서 낙하시켰을 때에, 모래 등의 예각물과의 충돌에 의해 커버 유리에 발생하는 흠집의 깊이는, #180 샌드페이퍼를 사용한 낙하 시험에 있어서 발생하는 흠집의 깊이보다도 깊은 것이 판명되었다. 따라서, 화학 강화 유리를 포함하는 커버 유리에 있어서는, 실용적인 장면에서는, 특허 문헌 1에 기재와 같은 #180 샌드페이퍼를 사용한 낙하 시험에 있어서 발생하는 흠집에 기인하는 파괴에 대한 내성으로는, 반드시 충분한 것은 아니다. 또한, 특허 문헌 1에 기재와 같은 Na-K 교환을 이용하는 화학 강화 유리에서는, 100 μ m 초과 등 큰 압축 응력층 깊이를 얻기 위해서는 10시간 이상 등의 긴 이온 교환 처리 시간을 요한다.
- [0010] 또한, 특허 문헌 2에는, 이온 교환 속도가 빠른 리튬알루미늄노규산 유리가 개시되어 있지만, 예각물 흠집 강도에 대한 고강도화를 위한 지침이 불분명하다.
- [0011] 이상과 같이, 종래에는, 예각물 흠집 강도를 높이기 위한 구체적인 방법이 명확하지 않았다. 높은 예각물 흠집 강도를 충족시키기 위해서는, 압축 응력층의 깊이가 보다 깊고, 압축 응력층의 압축 응력값이 보다 큰 유리가 필요하다. 또한, 만일 파괴되어도 유리의 파쇄수가 적고, 안전성이 높을 것이, 동시에 요구된다. 그러한 유리를 얻기 위해서는, 화학 강화에 필요한 이온 교환 속도가 큰 유리가 요망된다.
- [0012] 따라서, 본 발명은, 예각물 흠집 강도가 우수함과 동시에, 파쇄시의 안전성이 높고, 이온 교환 속도가 빠른 화학 강화 유리를 제공하는 것을 하나의 목적으로 한다.
- [0013] 또한, 커버 유리는, 낙하시나 물질과의 충돌에 의해 발생하는 표면 인장 응력이 원인이 되어 파괴에 이르는 것, 또한 표면과 예각물의 충돌 등에 의한 흠집이 원인으로 파괴에 이르는 것이 알려져 있고, 강도 향상을 위해서는, 굽힘 강도와, 예각물로 흠집난 후의 굽힘 강도(이하, 흠집 후 굽힘 강도라고도 함)의 양방을 높일 필요가 있다. 여기서, 굽힘 강도와 흠집 후 굽힘 강도의 양방을 높이기 위해서는, (1) 유리의 최표면에 가능한

한 큰 압축 응력을 도입할 것, 또한 (2) 유리에 가능한 한 깊은 압축 응력층을 도입할 것, (3) 유리의 가능한 한 내부에 가능한 한 큰 압축 응력을 도입할 것, 및 (2)와 (3)을 달성하기 위해서 (4) 이온 교환 속도가 클 것이라는 4가지가 필요하다.

[0014] 여기서, 특히 문헌 1에서는, Na-K 교환 및 Li-Na 교환의 양방을 이용하여, 상기 (1), (2) 및 (4)를 달성하고 있지만, 상기 (3)의 면에서 불충분하였다.

[0015] 상기 종래의 문제점을 감안하여, 본 발명은, 높은 굽힘 강도와 높은 흡집 후 굽힘 강도를 겸비하는 화학 강화 유리, 및 그 화학 강화 유리의 제조 방법을 제공하는 것을 하나의 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0016] 본 발명의 일 형태는, 두께 t 가 2mm 이하인 화학 강화 유리이며,

[0017] 유리 표면으로부터 $90\mu\text{m}$ 의 깊이 부분의 압축 응력값(CS_{90})이 25MPa 이상이며,

[0018] 대면각의 압자 각도가 60° 인 사각뿔 다이아몬드 압자로 5kgf 내지 10kgf의 범위에서의 하중을 15초간 유지하는 조건에서의 압자 압입 시험에 의한 파괴 시험에 있어서, $25\text{mm}\times 25\text{mm}$ 의 사이즈 내에 발생하는 파편의 수가 20개 이하이고,

[0019] 상기 화학 강화 유리의 모 조성을 갖는 유리판이며, 유리 전이점보다 30°C 내지 50°C 높은 온도 $T^\circ\text{C}$ 로부터, $(T-300)^\circ\text{C}$ 까지 $0.5^\circ\text{C}/\text{분}$ 으로 서냉시킨 두께 1mm의 유리판에 대하여, KNO_3 , NaNO_3 , 또는 KNO_3 과 NaNO_3 의 혼합염을 포함하는 400°C 의 용융염에 의해, 1시간의 이온 교환 처리를 행했을 때의 압축 응력층 깊이(DOL)가 $50\mu\text{m}$ 이상인 화학 강화 유리에 관한 것이다.

[0020] 또한, 두께 t 가 2mm 이하인 화학 강화 유리이며,

[0021] 유리 표면으로부터 $90\mu\text{m}$ 의 깊이 부분의 압축 응력값(CS_{90})이 25MPa 이상이며,

[0022] 대면각의 압자 각도가 60° 인 사각뿔 다이아몬드 압자로 5kgf 내지 10kgf의 범위에서의 하중을 15초간 유지하는 조건에서의 압자 압입 시험에 의한 파괴 시험에 있어서, $25\text{mm}\times 25\text{mm}$ 의 사이즈 내에 발생하는 파편의 수가 20개 이하이고,

[0023] 상기 화학 강화 유리의 모 조성을 갖는 유리이며, 유리 전이점보다 30°C 내지 50°C 높은 온도 $T^\circ\text{C}$ 로부터, $(T-300)^\circ\text{C}$ 까지 $0.5^\circ\text{C}/\text{분}$ 으로 서냉시킨 두께 1mm의 유리판에 대하여, KNO_3 , NaNO_3 , 또는 KNO_3 과 NaNO_3 의 혼합염을 포함하는 425°C 의 용융염에 의해, 1시간의 이온 교환 처리를 행했을 때의 압축 응력층 깊이(DOL)가 $70\mu\text{m}$ 이상인 화학 강화 유리에 관한 것이기도 하다.

[0024] 상기 화학 강화 유리에 있어서는, 흡집 후의 굽힘 강도 σ_a , σ_b , σ_c 중 어느 것이 150MPa 이상인 것이 바람직하다. 흡집 후의 굽힘 강도 σ_a , σ_b , σ_c 는, 다이아몬드 압자(대면각의 압자 각도: 110°)를 각각 하중 0.5Kgf, 1Kgf, 2Kgf로 하여 15초간 누른 후, 유리 표면을 흡집된 후에, 하부 스펠 30mm, 상부 스펠 10mm, 크로스헤드 속도 0.5mm/분의 조건에서 4점 굽힘 시험을 행함으로써 얻어지는 파괴 응력값(굽힘 강도, 단위: MPa)이다. 스마트폰 낙하시에 커버 유리 표면에 발생하는 인장 응력의 크기는 150MPa 정도이고, σ_a , σ_b , σ_c 중 어느 것이 150MPa 이상이면, 예각물에 의한 흡집이 일어난 후에도 낙하에 의한 발생 응력에 의한 파괴를 방지할 수 있다.

[0025] 상기 화학 강화 유리에 있어서는, CS_{90} 과, 유리 표면으로부터 $100\mu\text{m}$ 의 깊이 부분의 압축 응력값(CS_{100})을 사용하여, 하기 식에 의해 산출되는 ΔCS_{100-90} (단위: $\text{MPa}/\mu\text{m}$)이 0.4 이상인 것이 바람직하다.

[0026]
$$\Delta\text{CS}_{100-90}=(\text{CS}_{90}-\text{CS}_{100})/(100-90)$$

[0027] ΔCS_{100-90} (단위: $\text{MPa}/\mu\text{m}$)은 또한, 4.0 이하인 것이 바람직하다.

[0028] 또한, 상기 화학 강화 유리에 있어서는, DOL로부터 $20\mu\text{m}$ 유리 표면층의 깊이에 있어서의 압축 응력값 $\text{CS}_{\text{DOL}-20}$ 을 사용하여 하기 식에 의해 산출되는 $\Delta\text{CS}_{\text{DOL}-20}$ (단위: $\text{MPa}/\mu\text{m}$)이 0.4 이상인 것이 바람직하다.

[0029]
$$\Delta\text{CS}_{\text{DOL}-20}=\text{CS}_{\text{DOL}-20}/20$$

- [0030] ΔCS_{DOL-20} 은, 4.0 이하가 바람직하다.
- [0031] 상기 화학 강화 유리에 있어서는, 표면 압축 응력값(CS)이 300MPa 이상인 것이 바람직하다.
- [0032] 상기 화학 강화 유리에 있어서는, 압축 응력층 깊이(DOL)가 100 μm 이상인 것이 바람직하다.
- [0033] 상기 화학 강화 유리에 있어서는, 두께 t 가 0.9mm 이하인 것이 바람직하다.
- [0034] 상기 화학 강화 유리에 있어서는, 압축 응력층의 면적 $Sc(MPa \cdot \mu m)$ 가 20000MPa $\cdot \mu m$ 이상인 것이 바람직하다.
- [0035] 상기 화학 강화 유리에 있어서는, 압축 응력층의 면적 $Sc(MPa \cdot \mu m)$ 를 두께 $t(\mu m)$ 로 나눈 값 $Sc/t(MPa)$ 가 28MPa 이상인 것이 바람직하다.
- [0036] 상기 화학 강화 유리에 있어서는, 화학 강화 유리의 모 조성인, 산화물 기준의 몰 백분율 표시로, SiO₂를 50 내지 80%, Al₂O₃을 1 내지 30%, B₂O₃을 0 내지 6%, P₂O₅를 0 내지 6%, Li₂O를 0 내지 20%, Na₂O를 0 내지 20%, K₂O를 0 내지 10%, MgO를 0 내지 20%, CaO를 0 내지 20%, SrO를 0 내지 20%, BaO를 0 내지 15%, ZnO를 0 내지 10%, TiO₂를 0 내지 5%, ZrO₂를 0 내지 8%를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0037] 상기 화학 강화 유리의 모 조성에 있어서는, 산화물 기준의 몰 백분율 표시에 의한 ZrO₂의 함유량이 1.2% 이하인 것이 바람직하다.
- [0038] 또한, 산화물 기준의 몰 백분율 표시에 의한 Na₂O의 함유량이 3% 이상인 것이 바람직하다.
- [0039] 또한, 산화물 기준의 몰 백분율 표시에 의한 K₂O의 함유량이 0.5% 이상인 것이 바람직하다.
- [0040] 또한, 산화물 기준의 몰 백분율 표시에 의한 B₂O₃의 함유량이 1% 이하인 것이 바람직하다.
- [0041] 또한, 산화물 기준의 몰 백분율 표시에 의한 Al₂O₃의 함유량이 11% 이하인 것이 바람직하다.
- [0042] 또한, 본 발명의 다른 일 형태는, 하기 식(1) 및 (2)를 충족시키는 화학 강화 유리에 관한 것이다.
- [0043] $NM/Nh \geq 1.8$ (1)
- [0044] $KM/Kh \geq 3$ (2)
- [0045] (여기서, NM, Nh, KM 및 Kh는, 각각 이하를 나타낸다.
- [0046] NM: EPMA에 의해 측정되는 상기 화학 강화 유리의 판 두께 방향의 Na 이온 농도 프로파일에 있어서의 최댓값을 Na₂O(중량%)로 환산한 값
- [0047] Nh: EPMA에 의해 측정되는 상기 화학 강화 유리의 판 두께 방향의 Na 이온 농도 프로파일에 있어서의 판 두께의 중심값을 Na₂O(중량%)로 환산한 값
- [0048] KM: EPMA에 의해 측정되는 상기 화학 강화 유리의 판 두께 방향의 K 이온 농도 프로파일에 있어서의 최댓값을 K₂O(중량%)로 환산한 값
- [0049] Kh: EPMA에 의해 측정되는 상기 화학 강화 유리의 판 두께 방향의 K 이온 농도 프로파일에 있어서의 판 두께의 중심값을 K₂O(중량%)로 환산한 값
- [0050] 상기 화학 강화 유리는, 추가로 하기 식(3)을 충족시키는 것이 바람직하다.
- [0051] $NO/Nh \geq 0.8$ (3)
- [0052] (여기서, NO는, 이하를 나타낸다.
- [0053] NO: EPMA에 의해 측정되는 상기 화학 강화 유리의 판 두께 방향의 Na 이온 농도 프로파일에 있어서의 최표면에 서의 값을 Na₂O(중량%)로 환산한 값)
- [0054] 상기 화학 강화 유리는, 추가로 하기 식(4)를 충족시키는 것이 바람직하다.
- [0055] $NO/NM \geq 0.4$ (4)

- [0056] (여기서, NO은, 이하를 나타낸다.
- [0057] NO: EPMA에 의해 측정되는 상기 화학 강화 유리의 판 두께 방향의 Na 이온 농도 프로파일에 있어서의 최표면에 서의 값을 Na_2O (중량%)로 환산한 값)
- [0058] 또한, 본 발명이 다른 일 형태는, 하기 식(5) 및 (6)을 충족시키는 화학 강화 유리에 관한 것이다.
- [0059] $\text{NM-Nh} \geq 2.2(\text{wt} \%)$ (5)
- [0060] $\text{KM-Kh} \geq 3(\text{wt} \%)$ (6)
- [0061] (여기서, NM, Nh, KM 및 Kh는, 각각 이하를 나타낸다.
- [0062] NM: EPMA에 의해 측정되는 상기 화학 강화 유리의 판 두께 방향의 Na 이온 농도 프로파일에 있어서의 최댓값을 Na_2O (중량%)로 환산한 값
- [0063] Nh: EPMA에 의해 측정되는 상기 화학 강화 유리의 판 두께 방향의 Na 이온 농도 프로파일에 있어서의 판 두께의 중심값을 Na_2O (중량%)로 환산한 값
- [0064] KM: EPMA에 의해 측정되는 상기 화학 강화 유리의 판 두께 방향의 K 이온 농도 프로파일에 있어서의 최댓값을 K_2O (중량%)로 환산한 값
- [0065] Kh: EPMA에 의해 측정되는 상기 화학 강화 유리의 판 두께 방향의 K 이온 농도 프로파일에 있어서의 판 두께의 중심값을 K_2O (중량%)로 환산한 값)
- [0066] 상기 화학 강화 유리는, 추가로 하기 식(7)을 충족시키는 것이 바람직하다.
- [0067] $\text{NO-Nh} \geq -0.4(\text{wt} \%)$ (7)
- [0068] (여기서, NO은, 이하를 나타낸다.
- [0069] NO: EPMA에 의해 측정되는 상기 화학 강화 유리의 판 두께 방향의 Na 이온 농도 프로파일에 있어서의 최표면에 서의 값을 Na_2O (중량%)로 환산한 값)
- [0070] 상기 화학 강화 유리는, 추가로 하기 식(8)을 충족시키는 것이 바람직하다.
- [0071] $\text{NO-NM} \geq -3.5(\text{wt} \%)$ (8)
- [0072] (여기서, NO은, 이하를 나타낸다.
- [0073] NO: EPMA에 의해 측정되는 상기 화학 강화 유리의 판 두께 방향의 Na 이온 농도 프로파일에 있어서의 최표면에 서의 값을 Na_2O (중량%)로 환산한 값)
- [0074] 상기 화학 강화 유리는, 유리 표면으로부터 $20\mu\text{m}$ 의 깊이 부분의 압축 응력값(CS_{20})이 60MPa 이상인 것이 바람직 하다.
- [0075] 상기 화학 강화 유리는, 유리 표면으로부터 $40\mu\text{m}$ 의 깊이 부분의 압축 응력값(CS_{40})이 60MPa 이상인 것이 바람직 하다.
- [0076] 상기 화학 강화 유리는, 굽힘 강도가 400MPa 이상인 것이 바람직하다.
- [0077] 상기 화학 강화 유리는, 표면 압축 응력(CS)이 400MPa 이상인 것이 바람직하다.
- [0078] 상기 화학 강화 유리는, 압축 응력층 깊이(DOL)가 $100\mu\text{m}$ 이상인 것이 바람직하다.
- [0079] 상기 화학 강화 유리는, 판 두께 t가 2mm 이하인 판 형상인 것이 바람직하다.
- [0080] 상기 화학 강화 유리는, 대면각(60°)의 사각뿔 다이아몬드 압자로 5kgf 내지 10kgf의 범위에서의 하중을 15초 간 유지하는 조건에서의 압자 압입 시험에 의한 파괴 시험에 있어서, $25\text{mm} \times 25\text{mm}$ 의 사이즈 내에 발생하는 파편 의 수가 20개 이하인 것이 바람직하다.
- [0081] 상기 화학 강화 유리에 있어서는, 화학 강화 유리의 모 조성, 산화물 기준의 몰 백분율 표시로, SiO_2 를 50 내

지 80%, Al_2O_3 을 1 내지 30%, B_2O_3 을 0 내지 5%, P_2O_5 를 0 내지 4%, Li_2O 를 3 내지 20%, Na_2O 를 0 내지 8%, K_2O 를 0 내지 10%, MgO 를 3 내지 20%, CaO 를 0 내지 20%, SrO 를 0 내지 20%, BaO 를 0 내지 15%, ZnO 를 0 내지 10%, TiO_2 를 0 내지 1%, ZrO_2 를 0 내지 8%를 함유하는 것이 바람직하다.

[0082] 상기 화학 강화 유리의 모 구성에 있어서는, 산화물 기준의 몰 백분율 표시에 의한 ZrO_2 의 함유량이 1.2% 이하인 것이 바람직하다.

[0083] 또한, 산화물 기준의 몰 백분율 표시에 의한 Na_2O 의 함유량이 3% 이상인 것이 바람직하다.

[0084] 또한, 산화물 기준의 몰 백분율 표시에 의한 K_2O 의 함유량이 0.5% 이상인 것이 바람직하다.

[0085] 또한, 산화물 기준의 몰 백분율 표시에 의한 B_2O_3 의 함유량이 1% 이하인 것이 바람직하다.

[0086] 또한, 산화물 기준의 몰 백분율 표시에 의한 Al_2O_3 의 함유량이 11% 이하인 것이 바람직하다.

[0087] 또한, 본 발명은, 유리에 적어도 2단계의 이온 교환 처리를 행하는 것을 포함하는, 상기 화학 강화 유리의 제조 방법이며, 1단계의 이온 교환 처리에 사용되는 용융염 중의 KNO_3 농도가 60중량% 이상이고, 또한 2단계의 이온 교환 처리에 사용되는 용융염 중의 $NaNO_3$ 농도가 5중량% 이상인, 화학 강화 유리의 제조 방법에 관한 것이기도 하다.

발명의 효과

[0088] 본 발명의 화학 강화 유리의 일 형태는, 예각물 흡집 강도가 우수함과 동시에, 파쇄시의 안전성이 높고, 이온 교환 시간이 짧다.

[0089] 본 발명의 화학 강화 유리의 일 형태는, 높은 굽힘 강도와 높은 흡집 후 굽힘 강도를 겸비한다.

도면의 간단한 설명

[0090] 도 1은, 화학 강화 유리의 표면 압축 응력(CS)을 측정하기 위한 샘플을 제작하는 모습을 나타내는 개요도이며, (a)는 연마 전의 샘플을 나타내고, (b) 연마 후의 박편화된 샘플을 나타낸다.

도 2는, CS(표면 압축 응력값), DOL(표면 압축 응력층 깊이), CT(내부 인장 응력) 및 St(내부 인장 응력층의 면적)를 설명하기 위한 화학 강화 유리의 응력 프로파일을 나타내는 개념도다.

도 3은, 모래 위 낙하 시험의 시험 방법을 나타내는 모식도를 나타낸다.

도 4는, 각 예의 화학 강화 유리에 관한, 유리 표면으로부터 90 μ m의 깊이 부분의 압축 응력값 CS_{90} (단위: MPa)과 평균 균열 높이(단위: mm)의 관계를 플롯한 그래프이다.

도 5는, 예 4, 6, 8 내지 10 및 15의 화학 강화 유리에 관한, ΔCS_{100-90} (단위: MPa/ μ m)과 각 흡집 조건에 있어서의 파괴 응력(MPa)의 관계를 플롯한 그래프이다.

도 6은, 하중 0.5Kgf 또는 1Kgf의 조건에서 흡집낸 후의 굽힘 강도와 CS_{20} 의 관계를 플롯한 그래프를 나타낸다.

도 7은, 하중 0.5Kgf 또는 1Kgf의 조건에서 흡집낸 후의 굽힘 강도와 CS_{40} 의 관계를 플롯한 것을 나타낸다.

도 8은, NM/Nh와, CS_{20} 또는 CS_{40} 의 관계를 플롯한 그래프를 나타낸다.

도 9는, NO/Nh와, CS_{20} 또는 CS_{40} 의 관계를 플롯한 그래프를 나타낸다.

도 10은, NO/NM과, CS_{20} 또는 CS_{40} 의 관계를 플롯한 그래프를 나타낸다.

도 11은, NM-Nh(단위: wt%)와, CS_{20} 또는 CS_{40} 의 관계를 플롯한 그래프를 나타낸다.

도 12는, NO-Nh와, CS_{20} 또는 CS_{40} 의 관계를 플롯한 그래프를 나타낸다.

도 13은, NO-NM과, CS_{20} 또는 CS_{40} 의 관계를 플롯한 그래프를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0091] 이하에 있어서, 본 발명의 화학 강화 유리에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0092] 본 발명의 화학 강화 유리는, 이하에 설명하는 화학 강화 유리 I 또는 후술하는 화학 강화 유리 II이다.
- [0093] 본 발명의 화학 강화 유리 I은, 유리 표면으로부터 90 μ m의 깊이 부분의 압축 응력값(CS₉₀)이 25MPa 이상이며, 대면각의 압자 각도가 60° 인 사각뿔 다이아몬드 압자로 5kgf 내지 10kgf의 범위에서의 하중을 15초간 유지하는 조건에서의 압자 압입 시험에 의한 파괴 시험에 있어서, 25mm×25mm의 사이즈 내에 발생하는 파편의 수가 20개 이하이다.
- [0094] 본 발명의 화학 강화 유리 I은, 표면에 화학 강화 처리(이온 교환 처리)에 의해 형성된 압축 응력층을 갖는다. 화학 강화 처리에서는, 유리의 표면을 이온 교환하고, 압축 응력이 잔류하는 표면층을 형성시킨다. 구체적으로는, 유리 전이점 이하의 온도에서의 이온 교환에 의해, 유리판 표면 부근에 존재하는 이온 반경이 작은 알칼리 금속 이온(전형적으로는, Li 이온 또는 Na 이온)을, 이온 반경이 보다 큰 알칼리 이온(전형적으로는, Li 이온에 대해서는 Na 이온 또는 K 이온이며, Na 이온에 대해서는 K 이온)으로 치환된다. 이에 의해, 유리의 표면에 압축 응력이 잔류하고, 유리의 강도가 향상된다.
- [0095] 본 발명의 화학 강화 유리 I은, 표면 압축 응력값(CS)이 300MPa 이상인 것이 바람직하다. 화학 강화 유리의 CS가 300MPa 이상이면, 스마트폰이나 태블릿 PC의 커버 유리로서, 양호한 강도를 가지므로 바람직하다. 이러한 유리의 굽힘 강도는 350MPa 이상이다.
- [0096] 스마트폰이나 태블릿 PC를 낙하시켰을 때에는, 둔각물이나 둥그스름한 돌기물과의 충돌에 의해, 커버 유리 이면에는 큰 인장 응력이 발생하고, 그 크기는 350MPa 정도에 달한다. 이 때, CS가 300MPa 이상이면, 350MPa 정도의 인장 응력에 견딜 수 있으므로 바람직하다. 화학 강화 유리의 CS는, 보다 바람직하게는 350MPa 이상이며, 더욱 바람직하게는 400MPa 이상이며, 보다 더욱 바람직하게는 450MPa 이상이다.
- [0097] 한편, 화학 강화 유리 I의 CS의 상한은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 파괴시의 안전상의 관점에서는, 예를 들어 2000MPa 이하이고, 바람직하게는 1500MPa 이하이며, 보다 바람직하게는 1000MPa 이하이고, 더욱 바람직하게는 800MPa 이하이다.
- [0098] 또한, 화학 강화 유리의 CS는, 화학 강화 조건이나 유리의 조성 등을 조정함으로써, 적절히 조정할 수 있다.
- [0099] 또한, 본 발명의 화학 강화 유리 I의 CS는, 하기 2종류의 측정 방법에 의한 값 CS_F 및 CS_A에 의해, 다음과 같이 정의된다. 유리 표면으로부터 x μ m의 깊이 부분의 압축 응력값(CS_x)에 대해서도 동일하다.
- [0100] $CS=CS_F=1.28\times CS_A$
- [0101] 여기서, CS_F는 오리하라 세이사꾸쇼사제의 표면 응력계 FSM-6000에 의해 측정되고, 표면 응력계의 부속 프로그램 FsmV에 의해 구해지는 값이다.
- [0102] 또한, CS_A는 가부시키가이샤 도쿄 인스트루먼트제 복굴절 이미징 시스템 Abrio-IM을 사용하여 이하의 수순으로 측정되는 값이다. 도 1에 도시한 바와 같이, 10mm×10mm 사이즈 이상, 두께 0.2 내지 2mm 정도의 화학 강화 유리의 단면을 150 내지 250 μ m의 범위로 연마하여 박편화를 행한다. 연마 수순으로서의 #1000 다이아 전착 지석에 의해 목적으로 하는 두께의 플러스 50 μ m 정도까지 연삭하고, 그 후 #2000 다이아 전착 지석을 사용하여 목적으로 하는 두께의 플러스 10 μ m 정도까지 연삭하며, 마지막으로 산화세륨에 의한 경면 가공을 행하여 목적으로 하는 두께로 한다. 이상과 같이 제작된 200 μ m 정도로 박편화된 샘플에 대하여, 광원으로 $\lambda=546$ nm의 단색광을 사용하여, 투과광에서의 측정을 행하고, 복굴절 이미징 시스템에 의해, 화학 강화 유리가 갖는 위상차(리타레이션)의 측정을 행하며, 얻어진 값과 하기 식(9)를 사용함으로써 응력을 산출한다.
- [0103] $F=\delta/(C\times t')\dots$ 식(9)
- [0104] 식(9) 중, F는 응력(MPa), δ 는 위상차(리타레이션)(nm), C는 광탄성 상수(nm cm⁻¹MPa), t'는 샘플의 두께(cm)를 나타낸다.
- [0105] 본 발명의 화학 강화 유리 I은, 유리 표면으로부터 90 μ m의 깊이 부분의 압축 응력값(CS₉₀)이 25MPa 이상이다.

CS₉₀을 25MPa 이상으로 함으로써, 예각물 흡집 강도를 높일 수 있다. CS₉₀은, 바람직하게는 30MPa 이상이며, 보다 바람직하게는 35MPa 이상이고, 더욱 바람직하게는 40MPa 이상이며, 특히 바람직하게는 45MPa 이상이고, 가장 바람직하게는 50MPa 이상이다.

[0106] 한편, CS₉₀의 상한은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 파괴시의 안전성의 관점에서는, 예를 들어 250MPa 이하이고, 바람직하게는 200MPa 이하이며, 더욱 바람직하게는 150MPa 이하이고, 특히 바람직하게는 100MPa 이하이며, 가장 바람직하게는 75MPa 이하이다.

[0107] 또한, 본 발명의 화학 강화 유리 I은, 예각물 흡집 강도 향상의 관점에서, 유리 표면으로부터 100 μ m의 깊이 부분의 압축 응력값(CS₁₀₀)이 15MPa 이상인 것이 바람직하다. CS₁₀₀은, 바람직하게는 20MPa 이상이고, 보다 바람직하게는 23MPa 이상이며, 더욱 바람직하게는 26MPa 이상이고, 특히 바람직하게는 30MPa 이상이며, 가장 바람직하게는 33MPa 이상이다.

[0108] 한편, CS₁₀₀의 상한은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 파괴시의 안전성의 관점에서는, 예를 들어 200MPa 이하이고, 바람직하게는 150MPa 이하이며, 더욱 바람직하게는 100MPa 이하이고, 특히 바람직하게는 75MPa 이하이며, 가장 바람직하게는 50MPa 이하이다.

[0109] 또한, 화학 강화 유리의 CS₉₀이나 CS₁₀₀은, CS와 동일하게, 화학 강화 조건이나 유리의 조성 등을 조정함으로써, 적절히 조정할 수 있다.

[0110] 또한, 본 발명의 화학 강화 유리 I에 있어서는, CS₉₀과 CS₁₀₀을 사용하여 하기 식에 의해 산출되는 ΔCS_{100-90} (단위: MPa/ μ m)이 0.4 이상인 것이 바람직하다.

[0111]
$$\Delta CS_{100-90}=(CS_{90}-CS_{100})/(100-90)$$

[0112] ΔCS_{100-90} 을 0.4 이상으로 함으로써, 예각물로 흡집낸 후의 굽힘 강도(흡집 후 굽힘 강도)를 높게 할 수 있다. ΔCS_{100-90} 은, 보다 바람직하게는, 이하 단계적으로, 0.5 이상, 0.6 이상, 0.7 이상, 0.8 이상, 0.9 이상, 1.0 이상, 1.2 이상, 1.4 이상, 1.6 이상, 1.8 이상, 2.0 이상이다. 한편, ΔCS_{100-90} 의 상한은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 파쇄의 안전성의 관점에서는, 예를 들어 4.0 이하이고, 이하 단계적으로, 3.0 이하, 2.0 이하, 1.8 이하, 1.6 이하, 1.4 이하인 것이 바람직하다.

[0113] 또한, 본 발명의 화학 강화 유리 I에 있어서는, DOL로부터 20 μ m 유리 표면층의 깊이에 있어서의 압축 응력값 CS_{DOL-20}을 사용하여 하기 식에 의해 산출되는 ΔCS_{DOL-20} (단위: MPa/ μ m)이 0.4 이상인 것이 바람직하다.

[0114]
$$\Delta CS_{DOL-20}=CS_{DOL-20}/20$$

[0115] ΔCS_{DOL-20} 을 0.4 이상으로 함으로써, 예각물로 흡집낸 후의 굽힘 강도(흡집 후 굽힘 강도)를 높일 수 있다. ΔCS_{DOL-20} 은, 보다 바람직하게는, 이하 단계적으로, 0.5 이상, 0.6 이상, 0.7 이상, 0.8 이상, 0.9 이상, 1.0 이상, 1.2 이상, 1.4 이상, 1.5 이상이다. 한편, ΔCS_{DOL-20} 의 상한은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 파쇄의 안전성의 관점에서는, 예를 들어 4.0 이하이고, 바람직하게는 3.0 이하, 보다 바람직하게는 2.0 이하, 더욱 바람직하게는 1.7 이하, 전형적으로는 1.6 이하이다.

[0116] 또한, 본 발명의 화학 강화 유리 I에 있어서는, 압축 응력층 깊이(DOL)가 100 μ m 이상인 것이 바람직하다. DOL이 100 μ m 이상이면, 모래 위에 낙하시켰을 때 등, 예각물 흡집에 의한 균열 내성이 향상된다. DOL은, 화학 강화 유리의 강도를 높이기 위해서, 바람직하게는 100 μ m 이상이며, 보다 바람직하게는, 이하 단계적으로, 110 μ m 이상, 120 μ m 이상, 130 μ m 이상, 140 μ m 이상, 150 μ m 이상, 160 μ m 이상이다.

[0117] 한편, DOL의 상한은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 파괴시의 안전성의 관점에서는, 예를 들어 200 μ m 이하이고, 바람직하게는 190 μ m 이하이며, 더욱 바람직하게는 180 μ m 이하이고, 특히 바람직하게는 150 μ m 이하이다.

[0118] 또한, DOL은, 화학 강화 조건이나 유리의 조성 등을 조정함으로써 적절히 조정할 수 있다.

[0119] 본 명세서에 있어서, DOL은 응력 프로파일 중에서 응력이 제로가 되는 부분의 유리 표면으로부터의 깊이이며, 오리하라 세이사쿠쇼사제의 표면 응력계 FSM-6000에 의해 측정되며 부속 프로그램 FsmV에 의해 해석되는

값이다. 또한, 가부시키가이샤 도쿄 인스트루먼트제 복굴절 이미징 시스템 Abrio-IM을 사용하고, 도 1의 (b)에 나타낸 바와 같은 박편화 샘플을 사용하여 측정할 수도 있다.

[0120] 본 발명의 화학 강화 유리 I에 있어서는, 압축 응력층의 면적 $Sc(MPa \cdot \mu m)$ 의 값은 $20000MPa \cdot \mu m$ 이상인 것이 바람직하다. Sc 가 $20000MPa \cdot \mu m$ 이상이면, 예각물에 의해 흠집이 난 상태에서도 높은 굽힘 강도를 유지할 수 있다. Sc 는 $20000MPa \cdot \mu m$ 이상인 것이 바람직하고, 이하 단계적으로, $22000MPa \cdot \mu m$ 이상, $24000MPa \cdot \mu m$ 이상, $26000MPa \cdot \mu m$ 이상, $28000MPa \cdot \mu m$ 이상, $30000MPa \cdot \mu m$ 이상, $32000MPa \cdot \mu m$ 이상, $34000MPa \cdot \mu m$ 이상, $36000MPa \cdot \mu m$ 이상, $38000MPa \cdot \mu m$ 이상인 것이 보다 바람직하다. 한편, Sc 의 상한은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 파쇄의 안전성의 관점에서는, 예를 들어 $50000MPa \cdot \mu m$ 이하이고, 바람직하게는 $45000MPa \cdot \mu m$ 이하이다.

[0121] 또한, 본 발명의 화학 강화 유리 I의 $Sc(MPa \cdot \mu m)$ 는, 하기 2종류의 측정 방법에 의한 값 Sc_F 및 Sc_A 에 의해, 다음과 같이 정의된다.

[0122] $Sc=Sc_F=1.515 \times Sc_A$

[0123] 여기서, Sc_F 는 오리하라 세이사꾸쇼사제의 표면 응력계 FSM-6000에 의해 측정되며 부속 프로그램 FsmV에 의해 해석되는 값을 사용하여 산출한 값이며, Sc_A 는 상술한 CS_A 측정과 동일한 방법인, 복굴절 이미징 시스템 Abrio-IM 및 박편화 샘플을 사용한 측정에 의해 얻어지는 값이다.

[0124] 또한, 본 발명의 화학 강화 유리 I의 내부 인장층의 면적 $St(MPa \cdot \mu m)$ 는, 하기 2종류의 측정 방법에 의한 값 St_F 및 St_A 에 의해, 다음과 같이 정의된다.

[0125] $St=St_F=1.515 \times St_A$

[0126] 여기서, St_F 는 오리하라 세이사꾸쇼사제의 표면 응력계 FSM-6000에 의해 측정되며 부속 프로그램 FsmV에 의해 해석되는 값을 사용하여 산출한 값이며, St_A 는 상술한 CS_A 측정과 동일한 방법인, 복굴절 이미징 시스템 Abrio-IM 및 박편화 샘플을 사용한 측정에 의해 얻어지는 값이다. 상기와 동일하게 이수법(二手法)에 의해 응력 프로파일을 작성하고, St_F 또는 St_A 를 산출하여, St 를 얻을 수 있다.

[0127] 도 2에 Sc 와 St 의 개념도를 나타낸다. Sc 와 St 는 원리적으로 동등한 값이며, $0.95 < Sc/St < 1.05$ 가 되도록 산출하는 것이 바람직하다.

[0128] 또한, 본 발명의 화학 강화 유리 I에 있어서는, 압축 응력층의 면적 $Sc(MPa \cdot \mu m)$ 를 판 두께 $t(\mu m)$ 로 나눈 값 $Sc/t(MPa)$ 가 $28MPa$ 이상인 것이 바람직하다. Sc/t 가 $28MPa$ 이상이면, 모래 위에 낙하시켰을 때 등, 예각물 흠집에 의한 균열 내성이 향상된다. Sc/t 는, 보다 바람직하게는 $30MPa$ 이상이며, 더욱 바람직하게는, 이하 단계적으로, $32MPa$ 이상, $34MPa$ 이상, $36MPa$ 이상, $38MPa$ 이상, $40MPa$ 이상, $42MPa$ 이상, $44MPa$ 이상, $46MPa$ 이상, $48MPa$ 이상, $50MPa$ 이상이다. 한편, Sc/t 의 상한은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 파쇄의 안전성의 관점에서는, 예를 들어 $60MPa$ 이하이고, 바람직하게는 $55MPa$ 이하이다.

[0129] 또한, 본 발명의 화학 강화 유리 I은, 대면각의 압자 각도가 60° 인 사각뿔 다이아몬드 압자로 $5kgf$ 내지 $10kgf$ 의 범위에서의 하중을 15초간 유지하는 조건에서의 압자 압입 시험에 의한 파괴 시험에 있어서, $25mm \times 25mm$ 의 사이즈 내에 발생하는 파편의 수가 20개 이하이다. 당해 압자 압입 시험에 의한 파괴 시험에 있어서의 파편의 수(파쇄수)가 20개 이하이면, 만일 파괴되었다고 해도, 높은 안전성을 확보할 수 있다. 당해 파쇄수는, 바람직하게는 10개 이하이고, 보다 바람직하게는 5개 이하이다.

[0130] 또한, 본 발명의 화학 강화 유리 I은, 흠집 후의 굽힘 강도가 $150MPa$ 이상인 것이 바람직하다. 스마트폰 낙하 시에 커버 유리 표면에 발생하는 인장 응력의 크기는 $150MPa$ 정도이고, 당해 굽힘 강도가 $150MPa$ 이상이면, 예각물에 의한 흠집이 생긴 후에도 낙하에 의한 발생 응력에 의한 파괴를 방지할 수 있다. 흠집 후의 굽힘 강도는, 바람직하게는 $200MPa$ 이상이며, 보다 바람직하게는 $250MPa$ 이상이다. 흠집을 내는 방법으로서, 다이아몬드 압자(대면각의 압자 각도: 110°)를 누르는 압자 압입 시험 등을 사용할 수 있다.

[0131] 본 발명의 화학 강화 유리 I은, 다이아몬드 압자(대면각의 압자 각도: 110°)를 하중 $0.5Kgf$ 로 하여 15초간 누름으로써, 유리 표면을 흠집낸 후에, 하부 스팬 $30mm$, 상부 스팬 $10mm$, 크로스헤드 속도 $0.5mm/분$ 의 조건에서 4점 굽힘 시험을 행함으로써 얻어지는 파괴 응력값 σ_a (굽힘 강도, 단위: MPa)가, $150MPa$ 이상인 것이 바람직하다. σ_a 는, 바람직하게는 $200MPa$ 이상이며, 보다 바람직하게는 $250MPa$ 이상, 더욱 바람직하게는 $300MPa$ 이상이

다.

- [0132] 본 발명의 화학 강화 유리 I은, 다이아몬드 압자(대면각의 압자 각도: 110°)를 하중 1Kgf로 하여 15초간 누름으로써, 유리 표면을 흠집낸 후에, 하부 스펠 30mm, 상부 스펠 10mm, 크로스헤드 속도 0.5mm/분의 조건에서 4점 굽힘 시험을 행함으로써 얻어지는 파괴 응력값 σ_b (굽힘 강도, 단위: MPa)가, 150MPa 이상인 것이 바람직하다. σ_b 는, 바람직하게는 200MPa 이상이며, 보다 바람직하게는 250MPa 이상, 더욱 바람직하게는 300MPa 이상이다.
- [0133] 본 발명의 화학 강화 유리 I은, 다이아몬드 압자(대면각의 압자 각도: 110°)를 하중 2Kgf로 하여 15초간 누름으로써, 유리 표면을 흠집낸 후에, 하부 스펠 30mm, 상부 스펠 10mm, 크로스헤드 속도 0.5mm/분의 조건에서 4점 굽힘 시험을 행함으로써 얻어지는 파괴 응력값 σ_c (굽힘 강도, 단위: MPa)가, 150MPa 이상인 것이 바람직하다. σ_c 는, 바람직하게는 200MPa 이상이며, 보다 바람직하게는 250MPa 이상, 더욱 바람직하게는 300MPa 이상이다.
- [0134] 이어서, 본 발명의 화학 강화 유리 II에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0135] 일 실시 형태의 화학 강화 유리 II는, 하기 식(1) 및 (2)를 충족시키는 화학 강화 유리이다.
- [0136] $NM/Nh \geq 1.8$ (1)
- [0137] $KM/Kh \geq 3$ (2)
- [0138] 여기서, NM, Nh, KM 및 Kh는, 각각 이하를 나타낸 것으로 한다.
- [0139] NM: EPMA에 의해 측정되는 화학 강화 유리의 판 두께 방향의 Na 이온 농도 프로파일에 있어서의 최댓값을 Na_2O (중량%)로 환산한 값
- [0140] Nh: EPMA에 의해 측정되는 화학 강화 유리의 판 두께 방향의 Na 이온 농도 프로파일에 있어서의 판 두께의 중심값을 Na_2O (중량%)로 환산한 값
- [0141] KM: EPMA에 의해 측정되는 화학 강화 유리의 판 두께 방향의 K 이온 농도 프로파일에 있어서의 최댓값을 K_2O (중량%)로 환산한 값
- [0142] Kh: EPMA에 의해 측정되는 화학 강화 유리의 판 두께 방향의 K 이온 농도 프로파일에 있어서의 판 두께의 중심값을 K_2O (중량%)로 환산한 값
- [0143] 또한, EPMA란, Electron Probe Micro Analyzer(전자선 마이크로 애널라이저)를 의미한다.
- [0144] 또한, EPMA에 의해 측정되는 상기 화학 강화 유리의 판 두께 방향의 Na 이온 농도 프로파일에 있어서의 판 두께의 중심값을 Na_2O (중량%)로 환산한 값(Nh)이란, 판 두께의 중심에 있어서의 Na 이온 농도를 Na_2O (중량%)로 환산한 값이며, 예를 들면 판 두께가 0.8mm인 화학 강화 유리이면, 표면으로부터 0.4mm의 위치에 있어서의 Na 이온 농도를 Na_2O (중량%)로 환산한 값이다. Kh에 대해서도, 동일하게 정의되는 것으로 한다.
- [0145] ($NM/Nh \geq 1.8$ (1))
- [0146] 후술하는 실시예에 있어서도 나타낸 바와 같이, 본 발명자들의 지견에 의하면, 유리 표면으로부터 20 내지 $40\mu m$ 의 깊이 부분의 압축 응력값과 흠집 후 굽힘 강도의 사이에는 강한 상관성이 있고, 유리 표면으로부터 20 내지 $40\mu m$ 의 깊이 부분의 압축 응력값이 높을수록, 높은 흠집 후 굽힘 강도가 얻어지는 경향이 있다.
- [0147] 또한, NM/Nh가 커질수록, 유리 표면으로부터 20 내지 $40\mu m$ 의 깊이 부분의 압축 응력값이 높아지는 경향이 있다. 본 발명에 있어서, 커버 유리의 고장률을 개선하기 위해 충분한 흠집 후 굽힘 강도로 하기 위해서는, NM/Nh가 1.8 이상인 것이 필요하고, 이하 단계적으로, 2 이상, 2.2 이상, 2.4 이상, 2.6 이상, 2.8 이상, 3 이상, 3.2 이상, 3.4 이상인 것이 바람직하다. 한편, NM/Nh의 상한값은 특별히 한정되지 않지만, 파쇄시의 안전성의 관점에서는, 예를 들어 5 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 4.5 이하, 더욱 바람직하게는 4 이하이다.
- [0148] ($NO/Nh \geq 0.8$ (3))
- [0149] 또한, 본 실시 형태의 화학 강화 유리에 있어서는, EPMA에 의해 측정되는 화학 강화 유리의 판 두께 방향의 Na 이온 농도 프로파일에 있어서의 최표면에서의 값을 Na_2O (중량%)로 환산한 값인 NO과, 상기 Nh의 비인 NO/Nh가 0.8 이상인 것이 바람직하다.
- [0150] 본 발명자들의 지견에 의하면, NO/Nh가 커질수록, 유리 표면으로부터 20 내지 $40\mu m$ 의 깊이 부분의 압축 응력값

이 높아지는 경향이 있다. 본 실시 형태에 있어서, 커버 유리의 고장률을 개선하기 위해 충분한 흡집 후 굽힘 강도로 하기 위해서는, NO/Nh가 0.8 이상인 것이 바람직하고, 이하 단계적으로, 1 이상, 1.2 이상, 1.4 이상, 1.6 이상, 1.8 이상, 2 이상, 2.2 이상, 2.4 이상, 2.6 이상, 2.8 이상, 3 이상인 것이 보다 바람직하다. 한편, NO/Nh의 상한값은 특별히 한정되지 않지만, 파쇄의 안전성의 관점에서는, 예를 들어 5 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 4.5 이하, 더욱 바람직하게는 4 이하이다.

[0151] (NO/NM \geq 0.4 (4))

[0152] 또한, 본 실시 형태의 화학 강화 유리에 있어서는, 상술한 NO과, 상술한 NM의 비인 NO/NM이 0.4 이상인 것이 바람직하다.

[0153] 본 발명자들의 지견에 의하면, NO/NM이 커질수록, 유리 표면으로부터 20 내지 40 μ m의 깊이 부분의 압축 응력값이 높아지는 경향이 있다. 본 실시 형태에 있어서, 커버 유리의 고장률을 개선하기 위해 충분한 흡집 후 굽힘 강도로 하기 위해서는, NO/NM이 0.4 이상인 것이 바람직하고, 이하 단계적으로, 0.5 이상, 0.6 이상, 0.7 이상, 0.8 이상, 0.9 이상, 0.95 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0154] (KM/Kh \geq 3 (2))

[0155] 본 실시 형태의 화학 강화 유리 II에 있어서는, 유리 중의 Na 이온을 K 이온과 교환하는 Na-K 교환에 의해 유리 표층에 큰 압축 응력을 도입하여, 굽힘 강도를 높이고 있다. 여기서, 커버 유리의 강도 신뢰성 향상의 관점에서는, 굽힘 강도로서는 400MPa 이상인 것이 바람직하고, 이것을 달성하기 위해서는, KM/Kh는 3 이상인 것이 필요하며, 이하 단계적으로, 3.5 이상, 4 이상, 4.5 이상, 5 이상, 5.5 이상, 6 이상, 6.5 이상, 7 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0156] 또한, 다른 일 실시 형태의 화학 강화 유리 II는, 하기 식(5) 및 (6)를 충족시키는 화학 강화 유리이다.

[0157] NM-Nh \geq 2.2(wt%) (5)

[0158] KM-Kh \geq 3(wt%) (6)

[0159] (NM-Nh \geq 2.2(wt%) (5))

[0160] NM-Nh가 커질수록, 유리 표면으로부터 20 내지 40 μ m의 깊이 부분의 압축 응력값이 높아지는 경향이 있다. 본 실시 형태에 있어서, 커버 유리의 고장률을 개선하기 위해 충분한 흡집 후 굽힘 강도로 하기 위해서는, NM-Nh가 2.2wt% 이상인 것이 필요하고, 이하 단계적으로, 2.4wt% 이상, 2.6wt% 이상, 2.8wt% 이상, 3wt% 이상, 3.2wt% 이상, 3.4wt% 이상, 3.6wt% 이상, 3.8wt% 이상, 4wt% 이상, 4.2wt% 이상, 4.4wt% 이상, 4.6wt% 이상, 4.8wt% 이상, 5wt% 이상인 것이 바람직하다. 한편, NM-Nh의 상한값은 특별히 한정되지 않지만, 파쇄의 안전성의 관점에서는, 예를 들어 7wt% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 6.5wt% 이하, 더욱 바람직하게는 6wt% 이하이다.

[0161] (NO-Nh \geq -0.4(wt%) (7))

[0162] 또한, 본 실시 형태의 화학 강화 유리 II에 있어서는, EPMA에 의해 측정되는 화학 강화 유리의 관 두께 방향의 Na 이온 농도 프로파일에 있어서의 최표면에서의 값을 Na₂O(중량%)로 환산한 값인 NO과, 상기 Nh의 차인 NO-Nh가 -0.4wt% 이상인 것이 바람직하다.

[0163] 본 발명자들의 지견에 의하면, NO-Nh가 커질수록, 유리 표면으로부터 20 내지 40 μ m의 깊이 부분의 압축 응력값이 높아지는 경향이 있다. 본 실시 형태에 있어서, 커버 유리의 고장률을 개선하기 위해 충분한 흡집 후 굽힘 강도로 하기 위해서는, NO-Nh가 -0.4wt% 이상인 것이 바람직하고, 이하 단계적으로, 0wt% 이상, 0.5wt% 이상, 1wt% 이상, 1.5wt% 이상, 2wt% 이상, 2.5wt% 이상, 3wt% 이상, 3.5wt% 이상, 4wt% 이상, 4.5wt% 이상, 5wt% 이상인 것이 보다 바람직하다. 한편, NO-Nh의 상한값은 특별히 한정되지 않지만, 파쇄의 안전성의 관점에서는, 예를 들어 7wt% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 6.5wt% 이하, 더욱 바람직하게는 6wt% 이하이다.

[0164] (NO-NM \geq -3.5(wt%) (8))

[0165] 또한, 본 실시 형태의 화학 강화 유리 II에 있어서는, 상술한 NO과 상술한 NM의 차인 NO-NM이, -3.5wt% 이상인 것이 바람직하다.

[0166] 본 발명자들의 지견에 의하면, NO-NM이 커질수록, 유리 표면으로부터 20 내지 40 μ m의 깊이 부분의 압축 응력값

이 높아지는 경향이 있다. 본 실시 형태에 있어서, 커버 유리의 고장률을 개선하기 위해 충분한 흠집 후 굽힘 강도로 하기 위해서는, NO-NM이 -3.5wt% 이상인 것이 바람직하고, 이하 단계적으로, -3wt% 이상, -2.5wt% 이상, -2wt% 이상, -1.5wt% 이상, -1wt% 이상, -0.5wt% 이상, -0.25wt% 이상, -0.1wt% 이상인 것이 보다 바람직하다.

- [0167] (KM-Kh \geq 3(wt%) (6))
- [0168] 본 실시 형태의 화학 강화 유리 II에 있어서는, 유리 중의 Na 이온을 K 이온과 교환하는 Na-K 교환에 의해 유리 표층에 큰 압축 응력을 도입하여, 굽힘 강도를 높이고 있다. 여기서, 커버 유리의 강도 신뢰성 향상의 관점에서, 굽힘 강도로서는 400MPa 이상인 것이 바람직하고, 이것을 달성하기 위해서는, KM-Kh는 3wt% 이상인 것이 필요하고, 이하 단계적으로, 3.5wt% 이상, 4wt% 이상, 4.5wt% 이상, 5wt% 이상, 5.5wt% 이상, 6wt% 이상, 6.5wt% 이상, 7wt% 이상, 7.5wt% 이상, 8wt% 이상, 8.5wt% 이상, 9wt% 이상, 9.5wt% 이상, 10wt% 이상인 것이 바람직하다.
- [0169] 본 발명의 화학 강화 유리 II는, 표면 압축 응력(CS)이 400MPa 이상인 것이 바람직하다. 여기서, 커버 유리의 강도 신뢰성 향상을 위해서는 유리의 굽힘 강도가 400MPa 이상인 것이 바람직하다. 화학 강화 유리의 CS가 400MPa 이상이면, 유리의 굽힘 강도가 400MPa 이상이 된다. 화학 강화 유리의 CS는, 보다 바람직하게는 500MPa 이상이며, 더욱 바람직하게는 600MPa 이상이다.
- [0170] 한편, 화학 강화 유리 II의 CS의 상한은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 파괴시의 안전상의 관점에서는, 예를 들어 2000MPa 이하이고, 바람직하게는 1500MPa 이하이며, 보다 바람직하게는 1000MPa 이하이고, 더욱 바람직하게는 800MPa 이하이다.
- [0171] 또한, 화학 강화 유리의 CS는, 화학 강화 조건이나 유리의 조성 등을 조정함으로써, 적절히 조정할 수 있다.
- [0172] 또한, 본 발명의 화학 강화 유리 II의 CS는, 하기 2종류의 측정 방법에 의한 값 CS_F 및 CS_A에 의해, 다음과 같이 정의된다. 유리 표면으로부터 x_{μm}의 깊이 부분의 압축 응력값(CS_x)에 대해서도 동일하다.
- [0173] CS=CS_F1.28×CS_A
- [0174] 여기서, CS_F는 오리하라 세이사쿠쇼사제의 표면 응력계 FSM-6000에 의해 측정되며 표면 응력계의 부속 프로그램 FsmV에 의해 구해지는 값이다.
- [0175] 또한, CS_A는 가부시키가이샤 도쿄 인스트루먼트제 복굴절 이미징 시스템 Abrio-IM을 사용하여 상술한 수순으로 측정되는 값이다.
- [0176] 본 발명의 화학 강화 유리 II는, 흠집 후의 굽힘 강도가 200MPa 이상이 되는 것이 바람직하다. 스마트폰이나 태블릿 PC를 낙하시켰을 때에는, 커버 유리 표면에는 인장 응력이 발생하고, 그 크기는 200MPa 정도에 달한다. 커버 유리 표면에는 예각물과의 충돌 등에 의해 흠집이 발생하기 때문에, 흠집이 있는 상태에 있어서도 굽힘 강도가 200MPa 이상이면, 커버 유리의 고장률을 개선할 수 있다.
- [0177] 여기서, 당해 흠집 후 굽힘 강도란, 다이아몬드 압자(대면각의 압자 각도: 110°)를 하중 0.5, 또는 1kgf로 하여 15초간 누름으로써, 유리 표면을 흠집낸 후에, 하부 스펠 30mm, 상부 스펠 10mm, 크로스헤드 속도 0.5mm/분의 조건에서 4점 굽힘 시험을 행함으로써 얻어지는 파괴 응력값(굽힘 강도, 단위: MPa)을 나타낸다.
- [0178] 본 발명의 화학 강화 유리 II는, 유리 표면으로부터 20 μ m의 깊이 부분의 압축 응력값(CS₂₀)이 60MPa 이상인 것이 바람직하다. CS₂₀이 60MPa 이상이면, 흠집 후 굽힘 시험 강도를 200MPa 이상으로 할 수 있고, 커버 유리의 고장률이 개선된다. CS₂₀은, 보다 바람직하게는 80MPa 이상이며, 더욱 바람직하게는, 이하 단계적으로, 100MPa 이상, 120MPa 이상, 140MPa 이상, 160MPa 이상, 180MPa 이상, 200MPa 이상, 220MPa 이상, 240MPa 이상, 260MPa 이상, 280MPa 이상, 300MPa 이상이다.
- [0179] 한편, CS₂₀의 상한은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 파쇄의 안전성의 관점에서는, 예를 들어 500MPa 이하이고, 바람직하게는 400MPa 이하이며, 더욱 바람직하게는 350MPa 이하이고, 특히 바람직하게는 320MPa 이하이다.
- [0180] 본 발명의 화학 강화 유리 II는, 유리 표면으로부터 40 μ m의 깊이 부분의 압축 응력값(CS₄₀)이 60MPa 이상인 것이 바람직하다. CS₄₀이 60MPa 이상이면, 흠집 후 굽힘 시험 강도를 200MPa 이상으로 할 수 있고, 커버 유리의 고장

률이 개선된다. CS_{40} 은, 보다 바람직하게는, 이하 단계적으로, 70MPa 이상, 80MPa 이상, 90MPa 이상, 100MPa 이상, 110MPa 이상, 120MPa 이상, 130MPa 이상, 150MPa 이상, 160MPa 이상, 170MPa 이상, 180MPa 이상이다.

- [0181] 한편, CS_{40} 의 상한은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 파쇄의 안전성의 관점에서는, 예를 들어 300MPa 이하이고, 바람직하게는 250MPa 이하이고, 더욱 바람직하게는 200MPa 이하이다.
- [0182] 또한, 화학 강화 유리의 CS_{20} 이나 CS_{40} 은, CS와 동일하게, 화학 강화 조건이나 유리의 조성 등을 조정함으로써, 적절히 조절할 수 있다.
- [0183] 또한, 본 발명의 화학 강화 유리 II에 있어서는, 압축 응력층 깊이(DOL)가 $100\mu\text{m}$ 이상인 것이 바람직하다. DOL이 $100\mu\text{m}$ 이상이면, 모래 위에 낙하시킨 경우 등 예각물에 의한 흠집으로 인한 파괴에 대하여, 현저한 강도 향상이 가능해진다. DOL은, 보다 바람직하게는 $110\mu\text{m}$ 이상이고, 더욱 바람직하게는 $130\mu\text{m}$ 이상이며, 특히 바람직하게는 $150\mu\text{m}$ 이상이다.
- [0184] 한편, DOL의 상한은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 파괴시의 안전성의 관점에서는, 예를 들어 $200\mu\text{m}$ 이하이고, 바람직하게는 $180\mu\text{m}$ 이하이며, 더욱 바람직하게는 $160\mu\text{m}$ 이하이다.
- [0185] 또한, DOL은, 화학 강화 조건이나 유리의 조성 등을 조정함으로써, 적절히 조절할 수 있다.
- [0186] 또한, 본 발명의 화학 강화 유리 II의 DOL은 응력 프로파일 중에서 응력이 제로가 되는 부분의 유리 표면으로부터의 깊이이고, 오리하라 세이사꾸쇼사제의 표면 응력계 FSM-6000에 의해 측정되며 부속 프로그램 FsmV에 의해 해석되는 값이다. 또한, 가부시키가이샤 도쿄 인스트루먼트제 복굴절 이미징 시스템 Abrio-IM을 사용하고, 도 1의 (b)에 나타난 바와 같은 박편화 샘플을 사용하여 측정할 수도 있다.
- [0187] 또한, 본 발명의 화학 강화 유리 II는, 대면각의 압자 각도가 60° 인 사각뿔 다이아몬드 압자로 5kgf 내지 10kgf의 범위에서의 하중을 15초간 유지하는 조건에서의 압자 압입 시험에 의한 파괴 시험에 있어서, $25\text{mm} \times 25\text{mm}$ 의 사이즈 내에 발생하는 파편의 수가 20개 이하이다. 당해 압자 압입 시험에 의한 파괴 시험에 있어서의 파편의 수(파쇄수)가 20개 이하이면, 만일 파괴되었다고 해도, 높은 안전성을 확보할 수 있다. 당해 파쇄수는, 바람직하게는 30개 이하이고, 보다 바람직하게는 40개 이하이다.
- [0188] 계속해서, 본 발명에 있어서의, 화학 강화 유리의 모 조성에 대하여 설명한다.
- [0189] 본 명세서에 있어서, 화학 강화 유리의 모 조성이란, 화학 강화 전의 유리(이하, 모 유리라고 하는 경우가 있고, 또한 화학 강화용 유리라고 하는 경우가 있음)의 조성을 말한다. 여기서, 화학 강화 유리의 인장 응력을 갖는 부분(이하, 인장 응력 부분이라고도 함)은 이온 교환되지 않은 부분이라고 생각할 수 있다. 그래서, 화학 강화 유리의 인장 응력 부분은, 모 유리와 동일한 조성을 갖고 있으며, 인장 응력 부분의 조성을 모 조성으로 볼 수 있다.
- [0190] 이하에 있어서, 화학 강화 유리의 모 조성에 함유될 수 있는 각 성분의 적합한 함유량에 대하여 설명한다. 또한, 각 성분의 함유량은, 특별히 언급하지 않는 한, 산화물 기준의 몰 백분율 표시로 표현된 것으로 한다.
- [0191] 유리의 조성은, 간이적으로는 형광 엑스선법에 의한 반정량 분석에 의해 구하는 것도 가능하지만, 보다 정확하게는, ICP 발광 분석 등의 습식 분석법에 의해 측정할 수 있다.
- [0192] 본 발명의 화학 강화용 유리용의 조성(본 발명의 화학 강화 유리의 모 조성)으로서, 예를 들어 SiO_2 를 50 내지 80%, Al_2O_3 을 1 내지 30%, B_2O_3 을 0 내지 5%, P_2O_5 를 0 내지 4%, Li_2O 를 3 내지 20%, Na_2O 를 0 내지 8%, K_2O 를 0 내지 10%, MgO 를 3 내지 20%, CaO 를 0 내지 20%, SrO 를 0 내지 20%, BaO 를 0 내지 15%, ZnO 를 0 내지 10%, TiO_2 를 0 내지 1%, ZrO_2 를 0 내지 8%를 함유하는 것을 들 수 있다.
- [0193] 예를 들어, SiO_2 를 63 내지 80%, Al_2O_3 을 7 내지 30%, B_2O_3 을 0 내지 5%, P_2O_5 를 0 내지 4%, Li_2O 를 5 내지 15%, Na_2O 를 4 내지 8%, K_2O 를 0 내지 2%, MgO 를 3 내지 10%, CaO 를 0 내지 5%, SrO 를 0 내지 20%, BaO 를 0 내지 15%, ZnO 를 0 내지 10%, TiO_2 를 0 내지 1%, ZrO_2 를 0 내지 8%를 함유하고, Ta_2O_5 , Gd_2O_3 , As_2O_3 , Sb_2O_3 을 함유하지 않는 유리를 들 수 있다.
- [0194] SiO_2 는 유리의 골격을 구성하는 성분이다. 또한, 화학적 내구성을 높이는 성분이며, 유리 표면에 흠집(압흔)이 생겼을 때의 크랙 발생을 저감시키는 성분이며, SiO_2 의 함유량은 50% 이상인 것이 바람직하다. SiO_2 의 함유량

은, 보다 바람직하게는, 이하 단계적으로, 54% 이상, 58% 이상, 60% 이상, 63% 이상, 66% 이상, 68% 이상이다. 한편, SiO₂의 함유량이 80% 초과하면, 용융성이 현저하게 저하된다. SiO₂의 함유량은 80% 이하이고, 보다 바람직하게는 78% 이하, 더욱 바람직하게는 76% 이하, 특히 바람직하게는 74% 이하, 가장 바람직하게는 72% 이하이다.

[0195] Al₂O₃은 화학 강화 유리의 파쇄성을 향상시키는 성분이다. 여기서 유리의 파쇄성이 높다는 것은, 유리가 균열되었을 때의 파편수가 적은 것을 말한다. 파쇄성이 높은 유리는, 파괴되었을 때에 파편이 비산되기 어렵기 때문에, 안전성이 높다고 할 수 있다. 또한, Al₂O₃은 화학 강화시의 이온 교환 성능을 향상시키고, 강화 후의 표면 압축 응력을 크게 하기 위해 유효한 성분이므로, Al₂O₃의 함유량은 1% 이상인 것이 바람직하다. Al₂O₃의 함유량은, 보다 바람직하게는, 이하 단계적으로, 3% 이상, 5% 이상, 7% 이상, 8% 이상, 9% 이상, 10% 이상, 11% 이상, 12% 이상, 13% 이상이다. 한편, Al₂O₃의 함유량이 30% 초과하면, 유리의 내산성이 저하되거나, 또는 실투 온도가 높아진다. 또한, 유리의 점성이 증대되며 용융성이 저하된다. Al₂O₃의 함유량은, 바람직하게는 30% 이하이고, 보다 바람직하게는 25% 이하, 더욱 바람직하게는 20% 이하, 특히 바람직하게는 18% 이하, 가장 바람직하게는 15% 이하이다. 한편, Al₂O₃의 함유량이 큰 경우에는, 유리 용융시의 온도가 높아져 생산성이 저하된다. 유리의 생산성을 고려할 경우에는, Al₂O₃의 함유량은 바람직하게는 11% 이하이고, 이하 단계적으로, 10% 이하, 9% 이하, 8% 이하, 7% 이하인 것이 바람직하다.

[0196] B₂O₃은, 화학 강화용 유리 또는 화학 강화 유리의 침핑 내성을 향상시키고, 또한 유리의 용융성을 향상시키는 성분이다. B₂O₃은 필수적이지는 않지만, B₂O₃을 함유시킬 경우의 함유량은, 용융성을 향상시키기 위해 바람직하게는 0.5% 이상이며, 보다 바람직하게는 1% 이상, 더욱 바람직하게는 2% 이상이다. 한편, B₂O₃의 함유가 5%를 초과하면, 용융시에 백리가 발생하여 화학 강화용 유리의 품질이 떨어지기 쉽다. B₂O₃의 함유량은, 보다 바람직하게는 4% 이하, 더욱 바람직하게는 3% 이하이고, 특히 바람직하게는 1% 이하이다. 내산성을 높이기 위해서는 함유하지 않는 것이 바람직하다.

[0197] P₂O₅는, 이온 교환 성능 및 침핑 내성을 향상시키는 성분이다. P₂O₅는 함유시키지 않아도 되지만, P₂O₅를 함유시킬 경우의 함유량은, 바람직하게는 0.5% 이상이며, 보다 바람직하게는 1% 이상, 더욱 바람직하게는 2% 이상이다. 한편, P₂O₅의 함유량이 4% 초과하면, 유리의 파쇄성이 현저하게 저하되고, 또한 내산성이 현저하게 저하된다. P₂O₅의 함유량은, 바람직하게는 4% 이하, 보다 바람직하게는 3% 이하, 더욱 바람직하게는 2% 이하, 특히 바람직하게는 1% 이하이다. 내산성을 높이기 위해서는 함유하지 않는 것이 바람직하다.

[0198] Li₂O는, 이온 교환에 의해 표면 압축 응력을 형성시키는 성분이며, 화학 강화 유리의 파쇄성을 개선하는 성분이다.

[0199] 유리 표면의 Li 이온을 Na 이온으로 교환하고, 상기 CS₄₀이 60MPa 이상이 되도록 화학 강화 처리를 행하는 경우, Li₂O의 함유량은, 바람직하게는 3% 이상이며, 보다 바람직하게는 4% 이상, 더욱 바람직하게는 5% 이상, 특히 바람직하게는 6% 이상, 전형적으로는 7% 이상이다. 한편, Li₂O의 함유량이 20% 초과하면 유리의 내산성이 현저하게 저하된다. Li₂O의 함유량은, 20% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 18% 이하, 더욱 바람직하게는 16% 이하, 특히 바람직하게는 15% 이하, 가장 바람직하게는 13% 이하이다.

[0200] 한편, 유리 표면의 Na 이온을 K 이온으로 교환하고, 상기 CS₄₀이 60MPa 이상이 되는 화학 강화 처리를 행하는 경우, Li₂O의 함유량이 3% 초과하면, 압축 응력의 크기가 저하되고, CS₄₀이 60MPa 이상을 달성하기가 어려워진다. 이 경우, Li₂O의 함유량은, 3% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2% 이하, 더욱 바람직하게는 1% 이하, 특히 바람직하게는 0.5% 이하이며, 가장 바람직하게는 Li₂O를 실질적으로 함유하지 않는다.

[0201] 또한, 본 명세서에 있어서 「실질적으로 함유하지 않는다」는 것은, 원재료 등에 포함되는 불가피한 불순물을 제외하여 함유하지 않는, 즉, 의도적으로 함유시킨 것은 아닌 것을 의미한다. 구체적으로는, 유리 조성 중의 함유량이, 0.1몰% 미만인 것을 가리킨다.

- [0202] Na_2O 는 이온 교환에 의해 표면 압축 응력층을 형성시키고, 또한 유리의 용융성을 향상시키는 성분이다.
- [0203] 유리 표면의 Li 이온을 Na 이온으로 교환하고, 상기 CS_{40} 이 60MPa 이상이 되도록 화학 강화 처리를 행하는 경우, Na_2O 는 함유하지 않아도 되지만, 유리의 용융성을 증시하는 경우에는 함유해도 된다. Na_2O 를 함유시킬 경우의 함유량은 1% 이상이면 바람직하다. Na_2O 의 함유량은, 보다 바람직하게는 2% 이상, 더욱 바람직하게는 3% 이상이다. 한편, Na_2O 의 함유량이 8% 초과하면, 이온 교환에 의해 형성되는 표면 압축 응력이 현저하게 저하된다. Na_2O 의 함유량은, 바람직하게는 8% 이하이고, 보다 바람직하게는 7% 이하, 더욱 바람직하게는 6% 이하, 특히 바람직하게는 5% 이하, 가장 바람직하게는 4% 이하이다.
- [0204] 한편, 유리 표면의 Na 이온을 K 이온으로 교환하고, 상기 CS_{40} 이 60MPa 이상이 되도록 화학 강화 처리를 행하는 경우에는 Na는 필수이며, 그 함유량은 5% 이상이다. Na_2O 의 함유량은, 바람직하게는 5% 이상이며, 보다 바람직하게는 7% 이상, 더욱 바람직하게는 9% 이상, 특히 바람직하게는 11% 이상, 특히 바람직하게는 12% 이상이다. 한편, Na_2O 의 함유량이 20% 초과하면, 유리의 내산성이 현저하게 저하된다. Na_2O 의 함유량은, 바람직하게는 20% 이하이고, 보다 바람직하게는 18% 이하, 더욱 바람직하게는 16% 이하, 특히 바람직하게는 15% 이하, 가장 바람직하게는 14% 이하이다.
- [0205] 질산칼륨과 질산나트륨의 혼합 용융염에 침지시키는 등의 방법에 의해, 유리 표면의 Li 이온과 Na 이온, Na 이온과 K 이온을 동시에 이온 교환할 경우에는, Na_2O 의 함유량은, 바람직하게는 10% 이하이고, 보다 바람직하게는 9% 이하, 더욱 바람직하게는 7% 이하, 특히 바람직하게는 6% 이하, 가장 바람직하게는 5% 이하이다. 또한, Na_2O 의 함유량은, 바람직하게는 2% 이상, 보다 바람직하게는 3% 이상, 더욱 바람직하게는 4% 이상이다.
- [0206] K_2O 는, 이온 교환 성능을 향상시키거나 하기 위해 함유시켜도 된다. K_2O 를 함유시킬 경우의 함유량은, 바람직하게는 0.5% 이상이며, 보다 바람직하게는 1% 이상, 더욱 바람직하게는 2% 이상, 특히 바람직하게는 3% 이상이다. 한편, K_2O 의 함유량이 10% 초과이면, 화학 강화 유리의 파쇄성이 저하되기 때문에, K_2O 의 함유량은 10% 이하인 것이 바람직하다. K_2O 의 함유량은, 보다 바람직하게는 8% 이하이고, 더욱 바람직하게는 6% 이하이며, 특히 바람직하게는 4% 이하이고, 가장 바람직하게는 2% 이하이다.
- [0207] MgO 는, 화학 강화 유리의 표면 압축 응력을 증대시키는 성분이고, 파쇄성을 개선하는 성분이며, 함유시키는 것이 바람직하다. MgO 를 함유시킬 경우의 함유량은, 바람직하게는 3% 이상이며, 보다 바람직하게는, 이하 단계적으로, 4% 이상, 5% 이상, 6% 이상, 7% 이상, 8% 이상이다. 한편, MgO 의 함유량이 20% 초과하면, 화학 강화용 유리가 용융시에 실투되기 쉬워진다. MgO 의 함유량은 20% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는, 이하 단계적으로, 18% 이하, 15% 이하, 14% 이하, 13% 이하, 12% 이하, 11% 이하, 10% 이하이다.
- [0208] CaO 는, 화학 강화용 유리의 용융성을 향상시키는 성분이고, 화학 강화 유리의 파쇄성을 개선하는 성분이며, 함유시켜도 된다. CaO 를 함유시킬 경우의 함유량은, 바람직하게는 0.5% 이상이며, 보다 바람직하게는 1% 이상, 더욱 바람직하게는 2% 이상이며, 특히 바람직하게는 3% 이상, 특히 바람직하게는 5% 이상이다. 한편, CaO 의 함유량이 20% 초과하면, 이온 교환 성능이 현저하게 저하되기 때문에 20% 이하가 바람직하다. CaO 의 함유량은, 보다 바람직하게는 14% 이하이고, 더욱 바람직하게는 10% 이하, 8% 이하, 6% 이하, 3% 이하, 1% 이하가 바람직하다.
- [0209] SrO 는, 화학 강화용 유리의 용융성을 향상시키는 성분이고, 화학 강화 유리의 파쇄성을 개선하는 성분이며, 함유시켜도 된다. SrO 를 함유시킬 경우의 함유량은, 바람직하게는 0.5% 이상이고, 보다 바람직하게는 1% 이상, 더욱 바람직하게는 2% 이상이며, 특히 바람직하게는 3% 이상, 특히 바람직하게는 5% 이상이다. 한편, SrO 의 함유량이 20% 초과하면, 이온 교환 성능이 현저하게 저하되기 때문에 20% 이하가 바람직하다. SrO 의 함유량은, 보다 바람직하게는 14% 이하이고, 더욱 바람직하게는 10% 이하, 8% 이하, 6% 이하, 3% 이하, 1% 이하가 바람직하다.
- [0210] BaO 는, 화학 강화용 유리의 용융성을 향상시키는 성분이고, 화학 강화 유리의 파쇄성을 개선하는 성분이며, 함유시켜도 된다. BaO 를 함유시킬 경우의 함유량은, 바람직하게는 0.5% 이상이고, 보다 바람직하게는 1% 이상, 더욱 바람직하게는 2% 이상이며, 특히 바람직하게는 3% 이상, 특히 바람직하게는 5% 이상이다. 한편, BaO 의 함유량이 15% 초과하면, 이온 교환 성능이 현저하게 저하된다. BaO 의 함유량은 15% 이하인 것이 바람직하고,

보다 바람직하게는, 이하 단계적으로, 10% 이하, 8% 이하, 6% 이하, 3% 이하, 1% 이하이다.

- [0211] ZnO는 유리의 용융성을 향상시키는 성분이며, 함유시켜도 된다. ZnO를 함유시킬 경우의 함유량은, 바람직하게는 0.25% 이상이며, 보다 바람직하게는 0.5% 이상이다. 한편, ZnO의 함유량이 10%를 초과하게 되면, 유리의 내후성이 현저하게 저하된다. ZnO의 함유량은 10% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 7% 이하, 더욱 바람직하게는 5% 이하이며, 특히 바람직하게는 2% 이하이고, 가장 바람직하게는 1% 이하이다.
- [0212] TiO₂는, 화학 강화 유리의 파쇄성을 개선하는 성분이며, 함유시켜도 된다. TiO₂를 함유시킬 경우의 함유량은, 바람직하게는 0.1% 이상이며, 보다 바람직하게는 0.15% 이상, 더욱 바람직하게는 0.2% 이상이다. 한편, TiO₂의 함유량이 5% 초과하면, 용융시에 실투되기 쉬워지고, 화학 강화 유리의 품질이 떨어질 우려가 있다. TiO₂의 함유량은 1% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5% 이하, 더욱 바람직하게는 0.25% 이하이다.
- [0213] ZrO₂는, 이온 교환에 의한 표면 압축 응력을 증대시키는 성분이며, 화학 강화용 유리의 파쇄성을 개선하는 효과가 있고, 함유시켜도 된다. ZrO₂를 함유시킬 경우의 함유량은, 바람직하게는 0.5% 이상이며, 보다 바람직하게는 1% 이상이다. 한편, ZrO₂의 함유량이 8% 초과하면, 용융시에 실투되기 쉬워지고, 화학 강화 유리의 품질이 떨어질 우려가 있다. ZrO₂의 함유량은 8% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 6% 이하, 더욱 바람직하게는 4% 이하이며, 특히 바람직하게는 2% 이하이고, 가장 바람직하게는 1.2% 이하이다.
- [0214] Y₂O₃, La₂O₃, Nb₂O₅는, 화학 강화 유리의 파쇄성을 개선하는 성분이며, 함유시켜도 된다. 이들 성분을 함유시킬 경우의 각각의 함유량은, 바람직하게는 0.5% 이상이며, 보다 바람직하게는 1% 이상, 더욱 바람직하게는 1.5% 이상이고, 특히 바람직하게는 2% 이상, 특히 바람직하게는 2.5% 이상이다. 한편, Y₂O₃, La₂O₃, Nb₂O₅의 함유량은 각각 8% 초과하면, 용융시에 유리가 실투되기 쉬워져 화학 강화 유리의 품질이 떨어질 우려가 있다. Y₂O₃, La₂O₃, Nb₂O₅의 함유량은 각각, 8% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 6% 이하, 더욱 바람직하게는 5% 이하이며, 특히 바람직하게는 4% 이하이고, 가장 바람직하게는 3% 이하이다.
- [0215] Ta₂O₅, Gd₂O₃은, 화학 강화 유리의 파쇄성을 개선하기 위해 소량 함유해도 되지만, 굴절률이나 반사율이 높아지므로 1% 이하가 바람직하고, 0.5% 이하가 보다 바람직하며, 함유하지 않는 것이 더욱 바람직하다.
- [0216] 또한, 유리에 착색을 행하여 사용할 때는, 원하는 화학 강화 특성의 달성을 저해하지 않는 범위에서 착색 성분을 첨가해도 된다. 착색 성분으로서, 예를 들어 Co₃O₄, MnO₂, Fe₂O₃, NiO, CuO, Cr₂O₃, V₂O₅, Bi₂O₃, SeO₂, TiO₂, CeO₂, Er₂O₃, Nd₂O₃ 등을 적합한 것으로서 들 수 있다.
- [0217] 착색 성분의 함유량은, 산화물 기준의 몰 백분율 표시로, 합계로 7% 이하의 범위가 바람직하다. 7%를 초과하면, 유리가 실투되기 쉬워져 바람직하지 않다.
- [0218] 이 함량은 바람직하게는 5% 이하이고, 보다 바람직하게는 3% 이하이며, 더욱 바람직하게는 1% 이하이다. 유리의 가시광 투과율을 우선시키는 경우에는, 이들 성분은 실질적으로 함유하지 않는 것이 바람직하다.
- [0219] 유리의 용융시의 청징제로서, SO₃, 염화물, 불화물 등을 적절히 함유해도 된다. As₂O₃은 함유하지 않는 것이 바람직하다. Sb₂O₃을 함유하는 경우에는, 0.3% 이하가 바람직하고, 0.1% 이하가 보다 바람직하며, 함유하지 않는 것이 가장 바람직하다.
- [0220] 또한, 본 발명의 화학 강화 유리는, 나트륨 이온, 은 이온, 칼륨 이온, 세슘 이온 및 루비듐 이온으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 표면에 갖는 것이 바람직하다. 이에 의해, 표면에 압축 응력이 유기되어 유리가 고강도화된다. 또한, 은 이온을 표면에 가짐으로써, 항균성을 부여할 수 있다.
- [0221] 또한, 본 발명에 있어서는, 화학 강화 유리의 모 조성을 갖고, 하기 조건에서 서냉시킨 두께 1mm의 유리판에 대하여, KNO₃, NaNO₃, 또는 KNO₃과 NaNO₃의 혼합염을 포함하는 400℃의 용융염을 사용하여 1시간의 이온 교환 처리를 행했을 때에, DOL이 50 μ m 이상이 되도록 화학 강화 유리의 모 조성을 선택하는 것이 바람직하다. 여기서, 서냉은, 유리 전이점보다 30℃ 내지 50℃ 높은 온도 T℃로부터, (T-300)℃까지 0.5℃/분의 냉각 속도로 행하는 것으로 한다.
- [0222] 또한, 본 발명에 있어서는, 화학 강화 유리의 모 조성을 갖고, 하기 조건에서 서냉시킨 두께 1mm의 유리판에 대

하여, KNO_3 , NaNO_3 , 또는 KNO_3 과 NaNO_3 의 혼합염을 포함하는 425°C 의 용융염에 의해, 1시간의 이온 교환 처리를 행했을 때에, DOL이 $70\mu\text{m}$ 이상이 되는 화학 강화 유리의 모 조성을 선택하는 것이 바람직하다. 여기서, 서냉은, 유리 전이점보다 30°C 내지 50°C 높은 온도 $T^\circ\text{C}$ 로부터, $(T-300)^\circ\text{C}$ 까지 $0.5^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 냉각 속도로 행하는 것으로 한다.

- [0223] 이러한 모 조성이면, 이온 교환 속도가 빠르고, 단시간에 화학 강화시킬 수 있다.
- [0224] 본 발명의 화학 강화 유리는, 판 형상(유리판)일 경우, 그 판 두께(t)는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 화학 강화에 의해 현저한 강도 향상을 가능하게 한다는 관점에서는, 예를 들어 2mm 이하이고, 바람직하게는 1.5mm 이하이며, 보다 바람직하게는 1mm 이하이고, 더욱 바람직하게는 0.9mm 이하이며, 특히 바람직하게는 0.8mm 이하이고, 가장 바람직하게는 0.7mm 이하이다. 또한, 당해 판 두께는, 화학 강화 처리에 의한 충분한 강도 향상의 효과를 얻는 관점에서는, 예를 들어 0.1mm 이상이고, 바람직하게는 0.2mm 이상이며, 보다 바람직하게는 0.4mm 이상이고, 더욱 바람직하게는 0.5mm 이상이다.
- [0225] 또한, 본 발명의 화학 강화 유리는, 적용되는 제품이나 용도 등에 따라서, 판 형상 이외의 형상, 예를 들어 외주의 두께가 다른 테를 두른 형상 등을 갖고 있어도 된다. 또한, 상기 유리판은, 2개의 주면과, 이들에 인접하여 판 두께를 형성하는 단부면을 갖고, 2개의 주면은 서로 평행한 평단면을 형성하고 있어도 된다. 단, 유리판의 형태는 이것으로 한정되지 않고, 예를 들어 2개의 주면은 서로 평행하지 않아도 되고, 또한 2개 주면의 한쪽 또는 양쪽의 전부 또는 일부가 곡면이어도 된다. 보다 구체적으로는, 유리판은, 예를 들어 휨이 없는 평판 형태의 유리판이어도 되고, 또한 만곡된 표면을 갖는 곡면 유리판이어도 된다.
- [0226] 또한, 본 발명에 있어서는, 화학 강화용 유리의 영률이 70GPa 이상임과 동시에, 화학 강화 유리의 최표면에 있어서의 압축 응력값(CS_0)과 유리 표면으로부터 $1\mu\text{m}$ 의 깊이 부분의 압축 응력값(CS_1)의 차가 50MPa 이하인 것이 바람직하다. 이와 같이 하면, 화학 강화 처리 후에 유리 표면의 연마 처리를 행했을 때의 휨이 발생하기 어려우므로 바람직하다.
- [0227] 화학 강화용 유리의 영률은, 보다 바람직하게는 74GPa 이상, 특히 바람직하게는 78GPa 이상, 더욱 바람직하게는 82GPa 이상이다. 영률의 상한은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 90GPa 이하이고, 바람직하게는 88GPa 이하이다. 영률은, 예를 들어 초음파 펄스법에 의해 측정할 수 있다.
- [0228] 또한, CS_0 과 CS_1 의 차는, 바람직하게는 50MPa 이하이고, 보다 바람직하게는 40MPa 이하이며, 더욱 바람직하게는 30MPa 이하이다.
- [0229] 또한, CS_0 은, 바람직하게는 300MPa 이상이고, 보다 바람직하게는 350MPa 이상이며, 더욱 바람직하게는 400MPa 이상이다. 한편, CS_0 의 상한은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 1200MPa 이하이고, 바람직하게는 1000MPa 이하이며, 더욱 바람직하게는 800MPa 이하이다.
- [0230] 또한, CS_1 은, 바람직하게는 250MPa 이상이고, 보다 바람직하게는 300MPa 이상이며, 더욱 바람직하게는 350MPa 이상이다. 한편, CS_1 의 상한은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 1150MPa 이하이고, 바람직하게는 1100MPa 이하이며, 더욱 바람직하게는 1050MPa 이하이다.
- [0231] 본 발명의 화학 강화 유리는, 예를 들어 이하와 같이 하여 제조할 수 있다. 또한, 하기 제조 방법은, 판 형상의 화학 강화 유리를 제조하는 경우의 예이다.
- [0232] 먼저, 상술한 화학 강화 처리에 제공되는 유리(화학 강화용 유리)를 준비한다. 예를 들어, 유리의 각 성분의 원료를 조합하고, 유리 용융 가마에서 가열 용융시킨다. 그 후, 버블링, 교반, 청징제의 첨가 등에 의해 유리를 균질화하고, 종래 공지된 성형법에 의해 소정의 두께의 유리판으로 성형하며, 서냉시킨다.
- [0233] 유리의 성형법으로서, 예를 들어 플로트법, 프레스법, 퓨전법 및 다운드로우법을 들 수 있다. 특히, 대량 생산에 적합한 플로트법이 바람직하다. 또한, 플로트법 이외의 연속 성형법, 즉, 퓨전법 및 다운드로우법도 바람직하다.
- [0234] 그 후, 성형된 유리를 필요에 따라서 연삭 및 연마 처리하여, 유리 기관을 형성한다. 또한, 유리 기관을 소정의 형상 및 크기로 절단하거나, 유리 기관의 모따기 가공을 행하는 경우, 후술하는 화학 강화 처리를 실시하기 전에, 유리 기관의 절단이나 모따기 가공을 행하면, 그 후의 화학 강화 처리에 의해 단부면에도 압축 응력층이 형성되기 때문에, 바람직하다.

- [0235] 그리고, 형성된 유리 기판에 화학 강화 처리를 실시한 후, 세정 및 건조시킴으로써, 본 발명의 화학 강화 유리를 제조할 수 있다.
- [0236] 화학 강화 처리에 있어서는, 큰 이온 반경의 금속 이온(전형적으로는, Na 이온 또는 K 이온)을 포함하는 금속염(예를 들어, 질산칼륨)의 용액에, 침지 등에 의해 유리를 접촉시킴으로써, 유리 중의 작은 이온 반경의 금속 이온(전형적으로는, Na 이온 또는 Li 이온)이 큰 이온 반경의 금속 이온으로 치환된다.
- [0237] 화학 강화 처리(이온 교환 처리)는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 360 내지 600℃로 가열된 용융염 중에, 유리를 0.1 내지 500시간 침지시킴으로써 행할 수 있다. 또한, 용융염의 가열 온도로서는, 375 내지 500℃가 바람직하고, 또한 용융염 중으로의 유리의 침지 시간은, 0.3 내지 200시간인 것이 바람직하다.
- [0238] 화학 강화 처리를 행하기 위한 용융염으로서, 질산염, 황산염, 탄산염, 염화물 등을 들 수 있다. 이 중 질산염으로서, 질산리튬, 질산나트륨, 질산칼륨, 질산세슘, 질산은 등을 들 수 있다. 황산염으로서, 황산리튬, 황산나트륨, 황산칼륨, 황산세슘, 황산은 등을 들 수 있다. 탄산염으로서, 탄산리튬, 탄산나트륨, 탄산칼륨 등을 들 수 있다. 염화물로서, 염화리튬, 염화나트륨, 염화칼륨, 염화세슘, 염화은 등을 들 수 있다. 이들 용융염은 단독으로 사용해도 되고, 복수종을 조합하여 사용해도 된다.
- [0239] 본 발명에 있어서, 화학 강화 처리의 처리 조건은, 특별히 한정되지 않고 유리의 특성·조성이나 용융염의 종류, 및 최종적으로 얻어지는 화학 강화 유리에 요구되는 표면 압축 응력(CS)이나 압축 응력층의 깊이(DOL) 등의 화학 강화 특성 등을 고려하여 적절한 조건을 선택하면 된다.
- [0240] 또한, 본 발명에 있어서는, 화학 강화 처리를 1회만 행해도 되고, 또는 2 이상의 다른 조건에서 복수회의 화학 강화 처리(다단 강화)를 행해도 된다. 여기서, 예를 들어, 1단계제의 화학 강화 처리로서, CS가 상대적으로 낮아지는 조건에서 화학 강화 처리를 행한 후에, 2단계제의 화학 강화 처리로서, CS가 상대적으로 높아지는 조건에서 화학 강화 처리를 행하면, 화학 강화 유리의 최표면 CS를 높이면서, 압축 응력층에 발생하는 압축 응력의 적산값을 조금 낮게 억제할 수 있고, 결과적으로 내부 인장 응력(CT)을 조금 낮게 억제할 수 있다.
- [0241] 특히, 빠른 이온 교환 속도로 화학 강화 처리를 행하기 위해서는, 유리 중의 Li 이온을 Na 이온과 교환하는 것(Li-Na 교환)이 바람직하다.
- [0242] 본 발명의 화학 강화 유리 II의 제조 방법으로서, 흠집 후 굽힘 강도 향상의 관점에서는, 적어도 2단계의 이온 교환 처리를 행하는 화학 강화 유리의 제조 방법이며, 1단계의 이온 교환 처리에 사용되는 용융염 중의 KNO_3 농도가 60중량% 이상이고, 또한 2단계의 이온 교환 처리에 사용되는 용융염 중의 NaNO_3 농도가 5중량% 이상인 것이 바람직하다.
- [0243] 흠집 후 굽힘 강도 향상의 관점으로부터, 1단계의 이온 교환 처리에 사용되는 용융염 중의 KNO_3 농도는, 60중량% 이상인 것이 바람직하고, 이하 단계적으로, 70중량% 이상, 80중량% 이상, 90중량% 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한, 그 상한은 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들어 100중량%, 즉, KNO_3 만 포함하는 용융염이어도 된다. 여기서, 이 1단계의 이온 교환 처리에 의하면, 주로 유리 중의 Na 이온을 K 이온으로 교환하는 Na-K 교환이 행해진다.
- [0244] 또한, 흠집 후 굽힘 강도 향상의 관점으로부터, 2단계의 이온 교환 처리에 사용되는 용융염 중의 NaNO_3 농도는, 5중량% 이상인 것이 바람직하고, 이하 단계적으로, 10중량% 이상, 20중량% 이상, 30중량% 이상, 40중량% 이상, 50중량% 이상, 60중량% 이상, 70중량% 이상, 80중량% 이상, 90중량% 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한, 그 상한은 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들어 100중량%, 즉, NaNO_3 만 포함하는 용융염이어도 된다. 여기서, 이 2단계의 이온 교환 처리에 의하면, 적어도, 유리 중의 Li 이온을 Na 이온과 교환하는 Li-Na 교환이 행해진다.
- [0245] 본 발명의 화학 강화 유리는, 휴대 전화, 스마트폰, 휴대 정보 단말기(PDA), 태블릿 단말기 등의 모바일 기기 등에 사용되는 커버 유리로서, 특히 유용하다. 또한, 휴대를 목적으로 하지 않는, 텔레비전(TV), 퍼스널 컴퓨터(PC), 터치 패널 등의 디스플레이 장치의 커버 유리, 엘리베이터 벽면, 가옥이나 빌딩 등의 건축물의 벽면(전체면 디스플레이), 창 유리 등의 건축용 자재, 테이블톱, 자동차나 비행기 등의 내장 등이나 그들의 커버 유리로서, 또한 굽힘 가공이나 성형에 의해 판 형상이 아닌 곡면 형상을 갖는 하우스징 등의 용도에도 유용하다.
- [0246] 실시예

[0247] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 설명하지만, 본 발명은 이들에 의해 한정되는 것은 아니다. 또한, 표 중의 각 측정 결과에 대해서, 공란은 미측정인 것을 나타낸다.

[0248] (화학 강화 유리의 제작)

[0249] 표 2에 나타낸 예 1 내지 예 15의 유리를, 이하와 같이 하여 제작하였다.

[0250] 먼저, 표 1에 산화물 기준의 몰 백분율 표시로 나타낸 조성을 갖는 유리 1, 유리 3, 유리 4, 유리 6, 유리 7의 유리판을 백금 도가니 용융으로써 제작하였다. 산화물, 수산화물, 탄산염 또는 질산염 등 일반적으로 사용되고 있는 유리 원료를 적절히 선택하고, 유리로서 1000g이 되도록 칭량하였다. 계속해서, 혼합한 원료를 백금 도가니에 넣고, 1500 내지 1700℃의 저항 가열식 전기로에 투입하여 3시간 정도 용융시키며, 탈포, 균질화하였다. 얻어진 용융 유리를 형재(型材)에 유입시키고, 유리 전이점+50℃의 온도에 있어서 1시간 유지한 후, 0.5℃/분의 속도로 실온까지 냉각시켜, 유리 블록을 얻었다. 얻어진 유리 블록을 절단, 연삭하고, 마지막으로 양면을 경면으로 가공하여, 원하는 형상의 판 형상 유리를 얻었다. 또한, 판 두께 t(mm)는 표 2에 나타내었다.

[0251] 표 1에 산화물 기준의 몰 백분율 표시로 나타낸 유리 2, 유리 5의 조성을 갖는 유리판을, 플로트 가마에서 제작하였다. 산화물, 수산화물, 탄산염 또는 질산염 등 일반적으로 사용되고 있는 유리 원료를 적절히 선택하여 용해 가마에서 용해시키고, 플로트법으로 판 두께가 1.1 내지 1.3mm가 되도록 성형하였다. 얻어진 판유리를 절단, 연삭하고, 마지막으로 양면을 경면으로 가공하여, 원하는 형상의 판 형상 유리를 얻었다. 또한, 판 두께 t(mm)는 표 2에 나타내었다.

표 1

(mol%)	유리 1	유리 2	유리 3	유리 4	유리 5	유리 6	유리 7
SiO ₂	70	64.5	56.1	68	67.6	69	70
Al ₂ O ₃	10	12	17.2	10	10.1	9	7.5
B ₂ O ₃		0					
P ₂ O ₅			6.8				
Li ₂ O	10	12.8				9.5	8
Na ₂ O	3	5.5	16.8	8	14.2	4.5	5.3
K ₂ O	1	3.4	0.3		0.1	1	1
MgO	5	0	2.7	14	8	6	7
CaO		0			0.1		0.2
SrO		0					
BaO		0					
ZnO							
TiO ₂						0.04	0.04
ZrO ₂	1	1.8			0.04	1	1
Sum	100	100	99.9	100	100	100	100
밀도(g/cm ³)	2.42		2.40	2.45	2.44	2.44	2.44
E(GPa)	84.2		68.9	80.9	72.0	84.1	82.6
1mmt NaNO ₃ 400℃ 1시간 강화시의CS(μm)	344	286					
1mmt NaNO ₃ 400℃ 1시간 강화시의DOL(μm)	77	58					

[0252]

[0253] 계속해서, 유리 1 내지 유리 4에 대하여, 표 2에 기재된 조건에서 화학 강화 처리를 행함으로써, 예 1 내지 예 15의 화학 강화 유리를 얻었다.

[0254] 유리 6, 유리 7에 대하여, 표 3에 기재된 조건에서 화학 강화 처리를 행함으로써, 예 31 내지 예 38의 화학 강화 유리를 얻었다.

[0255] 또한, 예 1 내지 9 및 예 31 내지 38은 본 발명의 화학 강화 유리 I의 실시예이며, 예 10 내지 15가 비교예이다.

[0256] 또한, 유리 1 또는 유리 5에 대하여, 표 4에 기재된 조건에서 화학 강화 처리를 행함으로써, 예 16 내지 26의 화학 강화 유리를 얻었다.

[0257] 이하에 있어서, 예 1 내지 예 15 및 예 31 내지 예 38의 화학 강화 유리에 대하여 설명한다.

[0258] 화학 강화 유리에 대해서, 표면 압축 응력 CS(단위: MPa), 압축 응력층의 두께 DOL(단위: μm), 내부 인장 응력 CT(단위: MPa), 유리 표면으로부터 xμm의 깊이 부분의 압축 응력값 CS_x(단위: MPa), 압축 응력층의 면적 Sc(단위: MPa · μm), Sc/t(단위: MPa), 내부 인장층의 면적 St(단위: MPa · μm), St/t(단위: MPa), ΔCS₁₀₀₋₉₀(단위: MPa/μm), CS_{DOL-20}(단위: MPa) 및 ΔCS_{DOL-20}(단위: MPa/μm)을 측정 내지 산출하였다.

- [0259] 또한, CS는, 하기 2종류의 측정 방법에 의한 값 CT_F 및 CS_A 에 의해, 다음과 같이 정의된다. 유리 표면으로부터 $x_{\mu m}$ 의 깊이 부분의 압축 응력값(CS_x)에 대해서도 동일하다.
- [0260] $CS=CS_F=1.28 \times CS_A$
- [0261] 여기서, CS_F 는 오리하라 세이사꾸쇼사제의 표면 응력계 FSM-6000에 의해 측정되며 표면 응력계의 부속 프로그램 FsmV에 의해 구해지는 값이다. 또한, CS_A 는 상술한 가부시키가이샤 도쿄 인스트루먼트제 복굴절 이미징 시스템 Abrio-IM 및 박편 샘플을 사용한 수법으로 측정되는 값이다.
- [0262] 또한, CT는 하기 2종류의 측정 방법에 의한 값 CT_F 및 CT_A 에 의해, 다음과 같이 정의된다.
- [0263] $CT=CT_F=1.28 \times CT_A$
- [0264] 여기서, CT_F 는 오리하라 세이사꾸쇼사제의 표면 응력계 FSM-6000에 의해 측정되며 표면 응력계의 부속 프로그램 FsmV에 의해 구해지는 값이다. 또한, CT_A 는 상술한 가부시키가이샤 도쿄 인스트루먼트제 복굴절 이미징 시스템 Abrio-IM 및 박편 샘플을 사용한 수법으로 측정되는 값이다.
- [0265] 또한, St 값은 오리하라 세이사꾸쇼사제의 표면 응력계 FSM-6000에 의해 측정되며 부속 프로그램 FsmV에 의해 해석되는 값 St_F , 또는 복굴절 이미징 시스템 Abrio-IM 및 박편화 샘플을 사용한 측정에 의해 얻어지는 값 St_A 를 사용하여 다음과 같이 정의된다.
- [0266] $St=St_F=1.515 \times St_A$
- [0267] (압자 압입 시험)
- [0268] 25mm×25mm×두께 0.8mm(800 μm)의 사이즈를 갖는 화학 강화 유리에 대하여, 대면각의 압자 각도 60도를 갖는 다이아몬드 압자를 사용하여, 5 내지 10kgf의 하중을 15초간 유지하는 압자 압입 시험에 의해, 화학 강화 유리를 파괴시켜, 파괴 후의 유리의 파편수(파쇄수)를 측정하였다. 이들의 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0269] 이들 결과로부터, 예 1 내지 예 9 및 예 11 내지 예 14의 화학 강화 유리는, 당해 압자 압입 시험에 의한 파괴 시험에 있어서의 파쇄수가 20개 이하이고, 파괴되었을 때의 안전성이 높은 유리였다. 한편, 예 10 및 예 15의 화학 강화 유리는 파쇄수가 20개를 크게 초과하였고, 파괴되었을 때의 안전성이 부족한 유리였다.
- [0270] (모래 위 낙하 시험)
- [0271] 계속해서, 화학 강화 유리에 대해서, 이하의 시험 방법에 의해 모래 위 낙하 시험을 행하여, 평균 균열 높이(단위: mm)를 측정하였다.
- [0272] 도 3에 모래 위 낙하 시험의 시험 방법을 나타내는 모식도를 나타낸다.
- [0273] 먼저, 경질 나일론제의 MOC판(11)(50mm×50mm×두께 18mm, 중량: 54g)에 화학 강화 유리(13)(50mm×50mm×두께 0.8(mm))를 스펀지 양면 테이프(12)(세끼스이 가가꾸사제의 #2310, 50mm×50mm×두께 3mm)를 통해 접합시켜, 측정 시료(1)를 제작하였다. 이어서, 15cm×15cm 사이즈의 SUS판(21) 상에, 1g의 규사(22)(다케오리사제 제5호 규사)를 균일하게 뿌리고, 제작된 측정 시료(1)를, 화학 강화 유리(13)를 아래로 하여, 규사(22)가 뿌려진 SUS판(21)의 표면에 소정의 높이(낙하 높이)로부터 낙하시켰다. 낙하 시험은, 낙하 높이: 10mm으로부터 개시하여, 10mm씩 높이를 높여 실시하며, 화학 강화 유리(13)가 균열된 높이를 균열 높이(단위:mm)로 하였다. 낙하 시험은 각 예에 대해서 5 내지 10회 실시하고, 낙하 시험에서의 균열 높이의 평균값을, 평균 균열 높이(단위: mm)로 하였다. 이들 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0274] 도 4에, 화학 강화 유리에 관한, 유리 표면으로부터 90 μm 의 깊이 부분의 압축 응력값 CS_{90} (단위: MPa)과 평균 균열 높이(단위: mm)의 관계를 플롯한 그래프를 나타낸다.
- [0275] 도 4로부터, 평균 균열 높이는 내부의 압축 응력 CS_{90} 과의 상관성이 높은 것을 알 수 있다. CS_{90} 이 25MPa 이상이면, 평균 균열 높이가 300mm 정도 이상으로 되어, 대폭적인 강도(예각물 흡집 강도)의 향상을 달성할 수 있음을 알 수 있다.
- [0276] 또한, 표 2로부터, 압축 응력층의 면적 Sc (MPa· μm)를 판 두께 t (μm)로 나눈 값 Sc/t (MPa)가 28 이상인 경우,

평균 균열 높이가 300mm 정도 이상으로 되어, 대폭적인 강도(예각물 흡집 강도)의 향상을 달성할 수 있음을 알 수 있다.

- [0277] <흡집 후 또는 미흡집시의 4점 굽힘 시험>
- [0278] 40mm×5mm×두께 0.8(mm)의 사이즈를 갖는 화학 강화 유리에 대하여, 흡집내지 않거나, 또는 다이아몬드 압자(대면각의 압자 각도: 110°)를 하중 0.5Kgf, 1Kgf 또는 2Kgf로 하여 15초간 누름으로써, 유리 표면에 흡집내었다. 이어서, 하부 스패 30mm, 상부 스패 10mm, 크로스헤드 속도 0.5mm/분의 조건에서 4점 굽힘 시험을 행하고, 미흡집 시 및 각 흡집 조건에 있어서의 파괴 응력(MPa)을 측정하였다. 미흡집시 및 각 흡집 조건에 있어서의 4점 굽힘 시험을 행한 경우의 파괴 응력값(굽힘 강도, 단위: MPa)을 표 2에 나타낸다.
- [0279] 도 5에, 예 4, 6, 8 내지 10 및 15의 화학 강화 유리에 관한, ΔCS_{100-90} (단위: MPa/ μm)과 각 흡집 조건에 있어서의 파괴 응력(MPa)의 관계를 플롯한 그래프를 나타낸다.
- [0280] 상술한 바와 같이, 스마트폰 낙하시에는 유리 표면에 150MPa 정도의 인장 응력이 발생한다. 흡집 후에도 150MPa 이상의 파괴 응력을 가지면 낙하시의 커버 유리 균열을 방지할 수 있다. 도 5로부터, ΔCS_{100-90} 이 0.4 이상인 경우, 하중 0.5Kgf, 1Kgf에서의 흡집 후의 굽힘 응력이 150MPa 이상이 되는 것을 알 수 있다. 또한, ΔCS_{100-90} 이 0.9 이상인 경우, 2Kgf에서의 흡집 후의 굽힘 응력이 150MPa 이상이 되는 것을 알 수 있다.
- [0281] (이온 교환 속도)
- [0282] 유리 1 내지 유리 4에 대하여, 표 2의 하단에 기재된 화학 강화 처리 조건에서 화학 강화 처리를 행하고, 각각의 경우에 있어서의 DOL(μm)을 측정하였다. 그들의 결과를 표 2에 함께 나타낸다. 또한, 예를 들어 「1mmt KNO_3 400℃ 1시간 강화시의 DOL(μm)」이란, 두께가 1mm인 유리에 대하여, KNO_3 의 용융염을 사용하여 400℃, 1시간의 조건에서 화학 강화 처리를 행한 경우의 DOL(μm)을 나타낸다.

Na₂O(중량%)로 환산한 값

- [0292] Nh: EPMA에 의해 측정되는 상기 화학 강화 유리의 판 두께 방향의 Na 이온 농도 프로파일에 있어서의 판 두께의 중심값을 Na₂O(중량%)로 환산한 값
- [0293] Ko: EPMA에 의해 측정되는 상기 화학 강화 유리의 판 두께 방향의 K 이온 농도 프로파일에 있어서의 최표면에서의 값을 K₂O(중량%)로 환산한 값
- [0294] Km: EPMA에 의해 측정되는 상기 화학 강화 유리의 판 두께 방향의 K 이온 농도 프로파일에 있어서의 최댓값을 K₂O(중량%)로 환산한 값
- [0295] Kh: EPMA에 의해 측정되는 상기 화학 강화 유리의 판 두께 방향의 K 이온 농도 프로파일에 있어서의 판 두께의 중심값을 K₂O(중량%)로 환산한 값
- [0296] 또한, 상기 결과로부터, NO/Nh, NM/Nh, NO/NM, NO-Nh, NM-Nh, NO-NM, KO/Kh, KM/Kh, KO/KM 및 KM-Kh를 각각 산출하여, 표 1에 나타내었다.
- [0297] (흠집 후 또는 미흠집시의 4점 굽힘 시험)
- [0298] 화학 강화 유리에 대하여, 다이아몬드 압자(대면각의 압자 각도: 110°)를 하중 0.5Kgf, 1Kgf, 1.5Kgf 또는 2Kgf로 하여 15초간 누름으로써, 유리 표면을 흠집내었다. 이어서, 하부 스펠 30mm, 상부 스펠 10mm, 크로스헤드 속도 0.5mm/분의 조건에서 4점 굽힘 시험을 행하고, 각 흠집 조건에 있어서의 파괴 응력(MPa)을 측정하였다. 미흠집시 및 각 압자 압입 하중시의 4점 굽힘 시험을 행한 경우의 파괴 응력값(굽힘 강도, 단위: MPa)을 표 1에 나타낸다.
- [0299] (모래 위 낙하 시험)
- [0300] 또한, 화학 강화 유리에 대해서, 상술한 시험 방법에 의해 모래 위 낙하 시험을 행하고, 평균 균열 높이(단위: mm)를 측정하였다. 결과를 표 4에 나타낸다.
- [0301] 예 16, 18, 21, 22, 24, 25에 대해서, 각 예 모두 DOL이 100 μ m 이상이며, 상기 모래 위 낙하 시험에 있어서의 평균 균열 높이가 모두 300mm 이상이었다. 예 26에서는 DOL이 100 μ m 이하이고, 평균 균열 높이가 129mm였다. DOL이 100 μ m 이상이면, 모래 위 낙하 시험 내성으로 강도 향상되는 것을 나타내고 있고, 커버 유리에 필요한 예 각물 흠집에 의한 파괴에 대한 강도 향상을 기대할 수 있음을 알 수 있다.
- [0302] (압자 압입 시험)
- [0303] 25mm×25mm×판 두께 0.8mm의 사이즈를 갖는 화학 강화 유리에 대하여, 대면각의 압자 각도 60도를 갖는 다이아몬드 압자를 사용하여, 3 내지 10kgf의 하중을 15초간 유지하는 압자 압입 시험에 의해, 화학 강화 유리를 파괴시켜, 파괴 후의 화학 강화 유리의 파쇄수를 계측하였다. 이들의 결과를 표 4에 나타낸다.

표 4

		예 16	예 17	예 18	예 19	예 20	예 21	예 22	예 23	예 24	예 25	예 26
유리 조성		유리 1	유리 5									
판 두께 mm		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.825
1단계	KNO3 wt%	95	100		100	100	90	96.5	95	98	95	100
	NaNO3 wt%	5		100			10	3.5	5	2	5	1
	온도	450	450	425	450	450	450	450	450	450	450	450
	시간	7.5	6	1.5	6	6	1.5	6	6	6	6	4
2단계	KNO3 wt%	—		95			—					
	NaNO3 wt%	—	100	5	100	100	—	100	100	100	100	
	온도	—	425	450	425	425	—	425	425	425	425	
	시간	—	1.5	6	4	6	—	2.5	1.5	3	2	
Abrio	CS@0	495	575	461	323	323	427	451	625	552	672	
	CS@10	96	147	141	157	157	179	215	189	148	234	
	CS@20	53	48	74	135	135	153	122	117	104	140	
	CS@30	57	37	75	117	117	131	99	100	90	118	
	CS@40	55	30	73	103	103	109	84	86	74	101	
	CS@50	50	16	67	85	85	91	71	72	64	87	
	CS@60	45	8	83	70	70	75	59	63	54	75	
	CS@70	40	3	57	53	53	60	47	50	41	61	
	CS@80	35	-4	51	46	46	45	39	43	32	51	
	CS@90	31	-12	43	36	36	33	30	37	25	44	
	CS@100	27	-9	40	23	23	21	21	30	18	34	
	CS@110	25	-11	35	17	17	11	14	23	13	26	
	CS@120	19	-17	28	7	7	1	7	18	6	20	
	CS@130	14	-16	22	4	4	-8	1	12	-3	12	
	CS@140	11	-16	18	-13	-13	-14	-4	7	-7	7	
	CS@150	8	-16	13	-14	-14	-20	-9	2	-11	-2	
	CS@160	4	-19	7	-20	-20	-26	-14	-5	-14	-6	
	CS@170	-3	-20	4	-23	-23	-30	-18	-10	-14	-12	
	CS@180	-4	-21	-1	-29	-29	-32	-22	-13	-19	-16	
CS@190	-6	-19	-8	-35	-35	-36	-26	-18	-21	-20		
0.8t4PB평균(MPa)		647					684	493			550	
0.8t흡집 4PB평균 (MPa)	0.5kgf	194					393	311			383	
	1kgf	175					350	239			307	
	2kgf	113					208	128			210	
EPMA	NO Na ₂ O wt%@0 μm	1.72	3.40	2.69	4.57	6.63	5.05	4.71	5.13	5.36		
	NM Na ₂ O wt%MAX	5.28	4.25	5.86	6.16	7.26	7.54	6.15	6.98	6.47		
	Nh Na ₂ O wt%@(t/2) μm	3.07	3.06	2.96	2.97	2.92	3.08	2.96	2.93	3.08		
	NO/Nh	0.56	1.11	0.91	1.54	2.27	1.65	1.59	1.75	1.74		
	NM/Nh	1.72	1.39	1.98	2.07	2.49	2.46	2.08	2.39	2.10		
	NO/NM	0.32	0.80	0.46	0.74	0.91	0.67	0.77	0.73	0.83		
	KO K ₂ O wt%@0 μm	8.11	7.59	8.74	5.78	5.22	5.10	5.69	5.37	5.58		
	KM K ₂ O wt%MAX	8.15	7.65	8.74	5.86	5.24	5.10	5.69	5.37	5.58		
	Kh K ₂ O wt%@(t/2) μm	1.55	1.50	1.50	1.51	1.59	1.51	1.51	1.56	1.52		
	KO/Kh	5.24	5.06	5.84	3.83	3.30	3.38	3.78	3.44	3.67		
	KM/Kh	5.27	5.10	5.84	3.87	3.31	3.38	3.78	3.44	3.67		
KO/KM	1.00	0.89	1.00	0.89	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00			
25mm□파쇄수		2	2	2	2	125	2	2	203	2	322	2
모래 위 낙하 평균 균열 높이 mm		456		360			406	497		460	509	129

[0304]

[0305]

도 6에, 하중 0.5Kgf 또는 1Kgf의 조건에서 흡집 후의 굽힘 강도와 CS₂₀의 관계를 플롯한 그래프를 나타낸다. 또한, 도 7에, 하중 0.5Kgf 또는 1Kgf의 조건에서 흡집 후의 굽힘 강도와 CS₄₀의 관계를 플롯한 것을 나타낸다. 상술한 바와 같이, 이들의 흡집 후 굽힘 강도가 200MPa 이상이면, 스마트폰이나 태블릿 PC의 커버 유리로서 사용한 경우의 고장률을 개선할 수 있다. 도 6 및 도 7로부터도 알 수 있는 바와 같이, 유리 표면으로부터 20 내지 40μm의 깊이 부분의 압축 응력값(CS₂₀ 내지 CS₄₀)과 흡집 후 굽힘 강도의 사이에는 강한 상관성이 있으며, 유리 표면으로부터 20 내지 40μm의 깊이 부분의 압축 응력값이 높을수록, 높은 흡집 후 굽힘 강도가 얻어지는 경향이 있다. 그리고, CS₂₀이나 CS₄₀이 60MPa 이상이면, 200MPa 이상의 흡집 후 굽힘 강도를 달성할 수 있음을 알 수 있다.

[0306]

또한, 도 8에, NM/Nh와, CS₂₀ 또는 CS₄₀의 관계를 플롯한 그래프를 나타낸다. 이에 의하면, NM/Nh가 커질수록 CS₂₀이나 CS₄₀이 증대되는 경향이 있고, NM/Nh가 1.8 이상이면, CS₂₀이나 CS₄₀을 60MPa 이상으로 할 수 있으며, 즉, 200MPa 이상의 흡집 후 굽힘 강도를 달성할 수 있음을 알 수 있다.

[0307]

또한, 도 9에, NO/Nh와, CS₂₀ 또는 CS₄₀의 관계를 플롯한 그래프를 나타낸다. 이에 의하면, NO/Nh가 커질수록 CS₂₀이나 CS₄₀이 증대되는 경향이 있고, NO/Nh가 0.8 이상이면, CS₂₀이나 CS₄₀을 60MPa 이상으로 할 수 있으며,

즉, 200MPa 이상의 흡집 후 굽힘 강도를 달성할 수 있음을 알 수 있다.

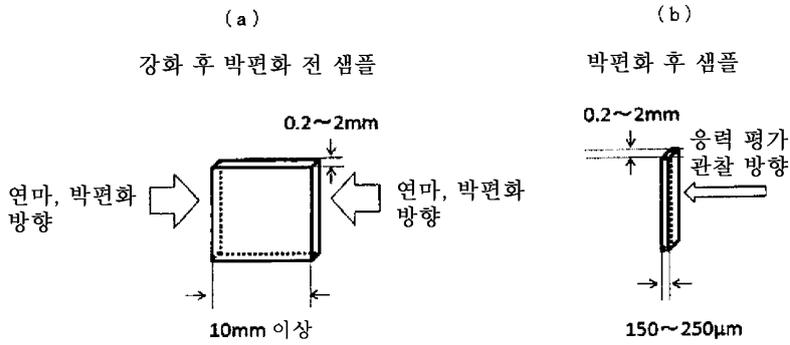
- [0308] 또한, 도 10에, NO/NM과, CS₂₀ 또는 CS₄₀의 관계를 플롯한 그래프를 나타낸다. 이에 의하면, NO/NM이 커질수록 CS₂₀이나 CS₄₀이 증대되는 경향이 있고, NO/NM이 0.4 이상이면, CS₂₀이나 CS₄₀을 60MPa 이상으로 할 수 있으며, 즉, 200MPa 이상의 흡집 후 굽힘 강도를 달성할 수 있음을 알 수 있다.
- [0309] 또한, 예 16, 21 및 22의 화학 강화 유리는, KM/Kh가 3 이상이며, 커버 유리 강도 확보의 관점에서 필요해지는 400MPa 이상의 굽힘 강도를 갖고 있었다.
- [0310] 또한, 도 11에, NM-Nh(단위: wt%)와, CS₂₀ 또는 CS₄₀의 관계를 플롯한 그래프를 나타낸다. 이에 의하면, NM-Nh가 커질수록 CS₂₀이나 CS₄₀이 증대되는 경향이 있고, NM-Nh가 2.2wt% 이상이면, CS₂₀이나 CS₄₀을 60MPa 이상으로 할 수 있으며, 즉, 200MPa 이상의 흡집 후 굽힘 강도를 달성할 수 있음을 알 수 있다.
- [0311] 또한, 도 12에, NO-Nh와, CS₂₀ 또는 CS₄₀의 관계를 플롯한 그래프를 나타낸다. 이에 의하면, NO-Nh가 커질수록 CS₂₀이나 CS₄₀이 증대되는 경향이 있고, NO-Nh가 -0.4wt% 이상이면, CS₂₀이나 CS₄₀을 60MPa 이상으로 할 수 있으며, 즉, 200MPa 이상의 흡집 후 굽힘 강도를 달성할 수 있음을 알 수 있다.
- [0312] 또한, 도 13에, NO-NM과, CS₂₀ 또는 CS₄₀의 관계를 플롯한 그래프를 나타낸다. 이에 의하면, NO-NM이 커질수록 CS₂₀이나 CS₄₀이 증대되는 경향이 있고, NO-NM이 -3.5wt% 이상이면, CS₂₀이나 CS₄₀을 60MPa 이상으로 할 수 있으며, 즉, 200MPa 이상의 흡집 후 굽힘 강도를 달성할 수 있음을 알 수 있다.
- [0313] 또한, 예 16, 21 및 22의 화학 강화 유리는, KM-Kh가 3wt% 이상이며, 커버 유리 강도 신뢰성 확보의 관점에서 필요해지는 400MPa 이상의 굽힘 강도를 갖고 있었다.
- [0314] 본 발명을 특정 형태를 참조하여 상세하게 설명하였지만, 본 발명의 정신과 범위를 벗어나지 않고 다양한 변경 및 수정이 가능한 것은, 당업자에 있어서 명확하다.
- [0315] 또한, 본 출원은, 2016년 1월 21일자로 출원된 일본 특허 출원(일본 특허 출원 2016-010002), 2016년 10월 18일자로 출원된 일본 특허 출원(일본 특허 출원 2016-204746) 및 2016년 10월 18일자로 출원된 일본 특허 출원(일본 특허 출원 2016-204747)에 기초하고 있으며, 그 전체가 인용에 의해 원용된다.

부호의 설명

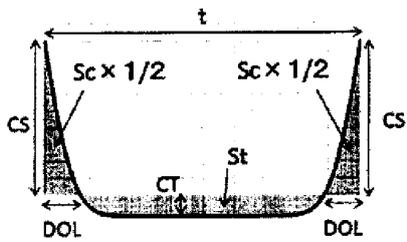
- [0316] 1 측정 시료
 - 11 MOC관
 - 12 스펀지 양면 테이프
 - 13 화학 강화 유리
 - 21 SUS관
 - 22 규사

도면

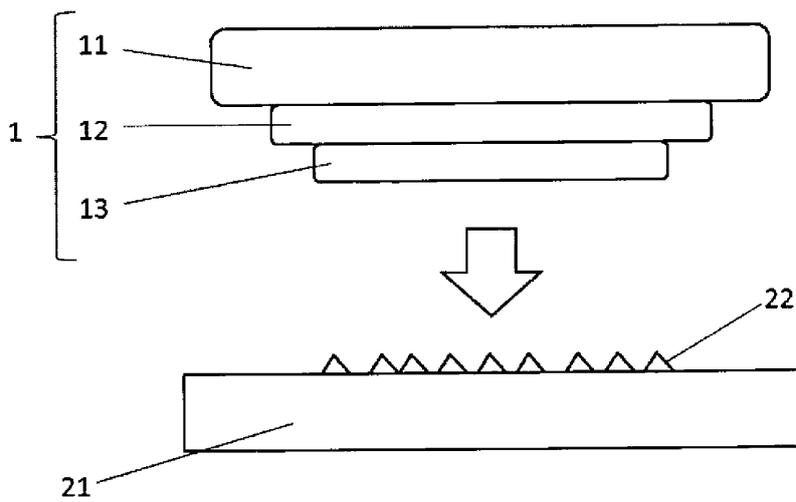
도면1



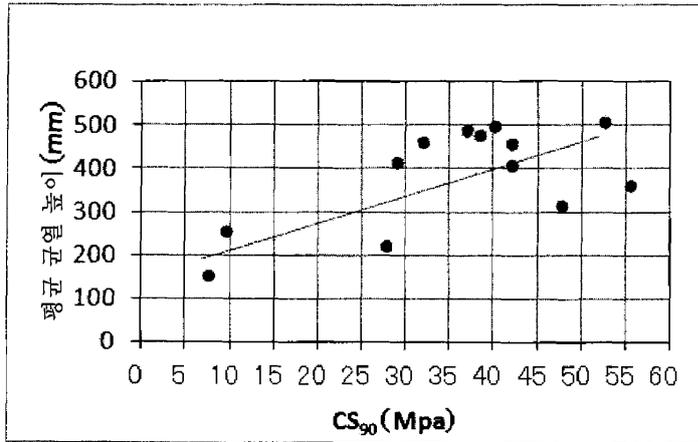
도면2



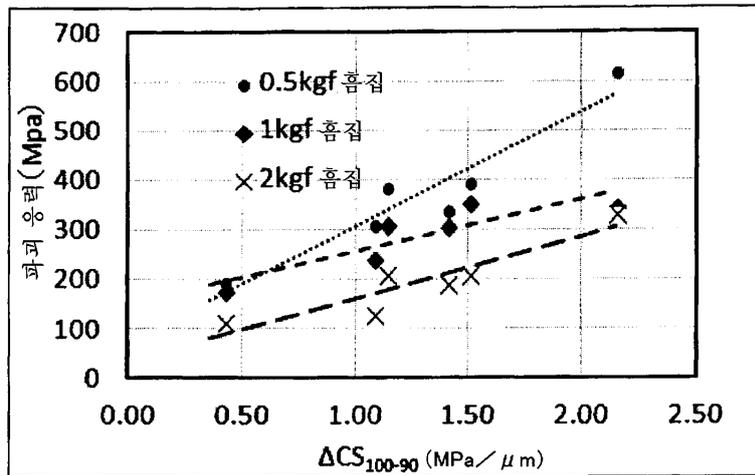
도면3



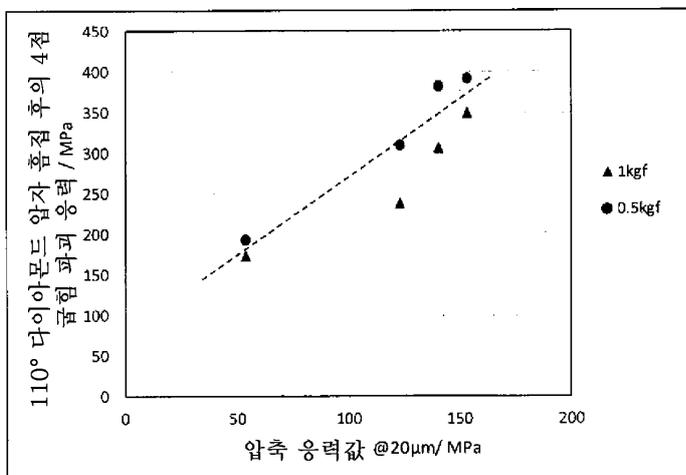
도면4



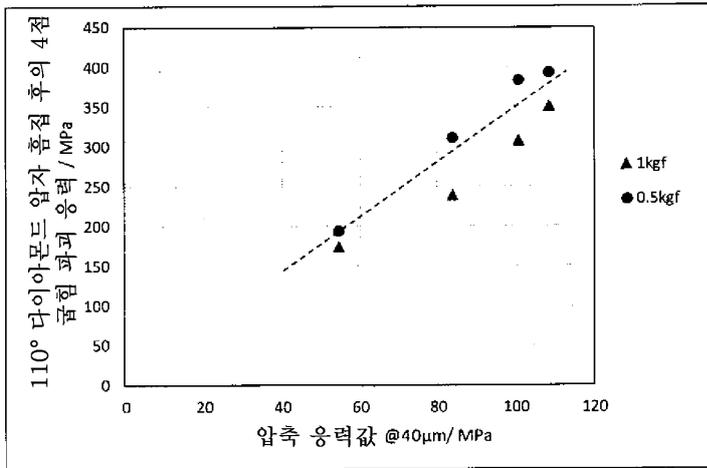
도면5



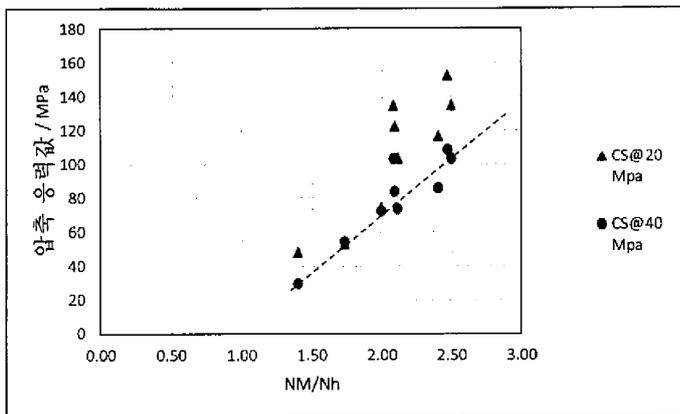
도면6



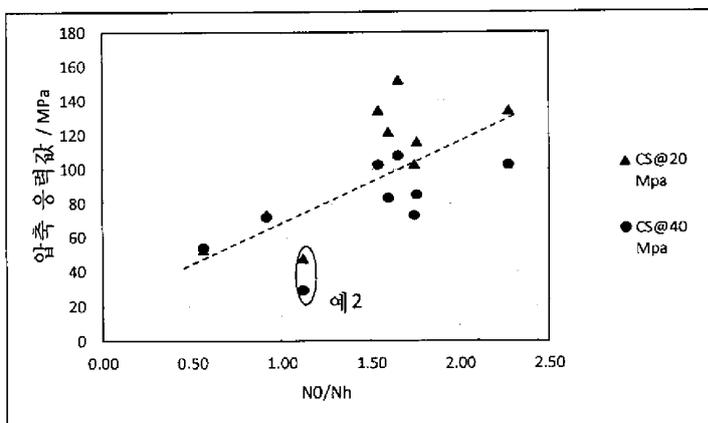
도면7



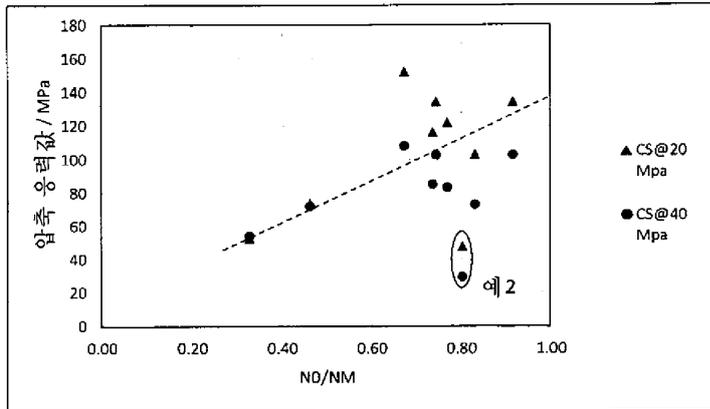
도면8



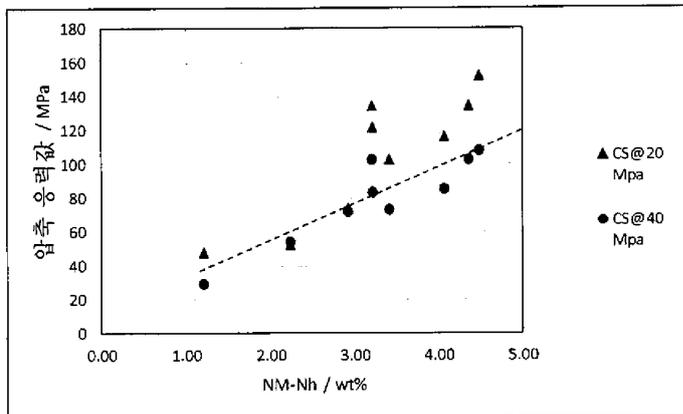
도면9



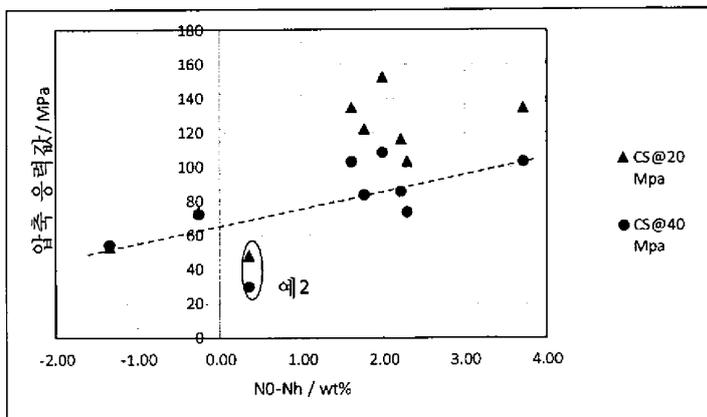
도면10



도면11



도면12



도면13

