(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年1月9日(09.01.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/008901 A1

(51) 国際特許分類:
C03C 21/00 (2006.01)　*C03C 3/091* (2006.01)
C03C 3/083 (2006.01)　*C03C 3/093* (2006.01)
C03C 3/085 (2006.01)　*C03C 3/097* (2006.01)
C03C 3/087 (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2019/024562

(22) 国際出願日：　2019年6月20日(20.06.2019)

(25) 国際出願の言語：　日本語

(26) 国際公開の言語：　日本語

(30) 優先権データ：
特願 2018-126894　2018年7月3日(03.07.2018)　JP

(71) 出願人：ＡＧＣ株式会社(**AGC INC.**) [JP/JP]；〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者：馬田 拓実(**UMADA Takumi**)；〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP). 今北 健二(**IMAKITA Kenji**)；〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP).

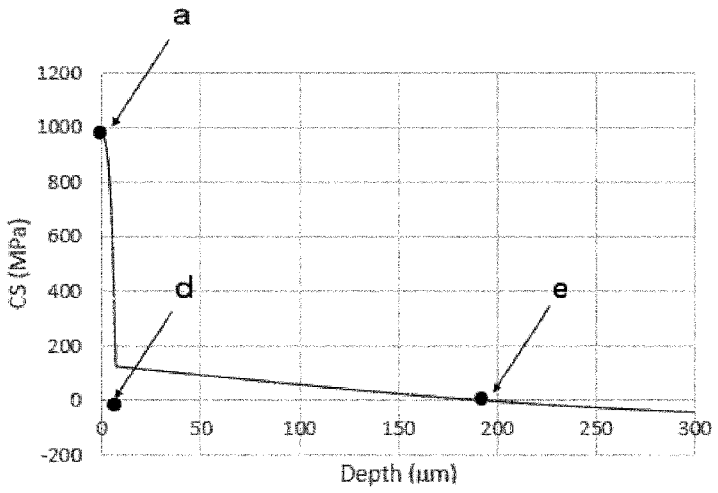
(74) 代理人：特許業務法人栄光特許事務所(**EIKOH PATENT FIRM, P.C.**)；〒1050003 東京都港区西新橋一丁目７番１３号 虎ノ門イーストビルディング１０階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能)：AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,

(54) **Title:** CHEMICALLY STRENGTHENED GLASS AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称： 化学強化ガラスおよびその製造方法

[図3]



(57) **Abstract:** A chemically strengthened glass having a compressive stress layer, the CS_0 thereof measured using an optical waveguiding surface stress meter being 500 MPa or greater, |x|/|y| being 0-0.8 as determined by the formula in the specification, where D is the depth from the glass surface of a position at which the compressive stress value measured using an optical waveguiding surface stress meter is 0, and $CS_2$is the compressive stress value at a position at a depth of (D/2) from the glass surface, and the DOL measured using a scattered light photoelastic stress meter being 50 μm or greater.

(57) 要約：圧縮応力層を有し、光導波表面応力計を用いて測定されるＣＳ$_0$が５００ＭＰａ以上であり、光導波表面応力計を用いて測定される圧縮応力値が０になる位置のガラス表面からの深さをＤ、ガラス表面からの深さが（Ｄ／２）の位置における圧縮応力値をＣＳ$_2$として、明細書中の式で求められる｜ｘ｜／｜ｙ｜が０～０．８であり、散乱光光弾性応力計を用いて測定されるＤＯＬが５０μｍ以上である、化学強化ガラス。

［続葉有］

WO 2020/008901 A1

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

明　細　書

発明の名称 ： 化学強化ガラスおよびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、化学強化ガラスおよびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 携帯端末のカバーガラス等に化学強化ガラスが用いられている。

化学強化ガラスは、アルカリ金属イオン等の金属イオンを含む溶融塩にガラスを接触させて、ガラス中の金属イオンと、溶融塩中の金属イオンとの間でイオン交換を生じさせ、ガラス表面に圧縮応力層を形成したガラスである。化学強化ガラスの強度は、ガラス表面からの深さを変数とする圧縮応力値で表される応力プロファイルに強く依存する。

[0003] 携帯端末等のカバーガラスは、ガラス表面における圧縮応力値を大きくすることで、曲げによる割れが生じにくくなると考えられている。

また、圧縮応力層深さを大きくしてガラスの深い部分にまで圧縮応力層を形成することで、大きな衝撃を受けた場合にも割れにくくできると考えられている。

[0004] しかし、ガラスの表面に圧縮応力層を形成すると、必然的に、ガラス内部に引張応力層が形成される。内部引張応力の値が大きいと、化学強化ガラスが破壊する際に激しく破砕して破片が飛散しやすい。そのため、内部引張応力値を小さくしながら表面圧縮応力と圧縮応力深さを大きくする方法が検討されている。

[0005] 特許文献１には、イオン交換処理を２回行った場合の典型的な応力プロファイルが図示されている。そのプロファイルは、ガラス表面から一定の深さにある点Ｘまでの応力プロファイルを表す直線と、点Ｘから応力がゼロになる点までの応力プロファイルを表す直線と、の２つの直線成分で構成されている（特許文献１、ＦＩＧ．８）。このような応力プロファイルを用いれば、表面の圧縮応力を大きくし、圧縮応力深さを大きくしながら、かつ内部引

張応力値を小さくできるとされている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開第２０１５／１２７４８３号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] イオン交換処理を２回行った場合の典型的な応力プロファイルでは、ガラス表面付近において、ガラス表面からの深さが少し変化しただけで応力が大きく変化する。

ところで、実際に携帯端末のカバーガラス等を製造する工程では、表面に生じた傷を消す等の目的で化学強化ガラスの表面が研磨されることがある。しかし、ガラス表面からの深さが少し変化しただけで応力が大きく変化するような応力プロファイルを有する化学強化ガラスでは、研磨量のわずかな違いによって研磨後の表面圧縮応力が大きく異なることになる。このことが、歩留まりの低下を招いていた。

[0008] 本発明は、強度が高く、かつ、化学強化後に表面を研磨したときにも特性の変化が小さい化学強化ガラスを提供する。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は、ガラス表面に圧縮応力層を有する化学強化ガラスであって、光導波表面応力計を用いて測定されるガラス表面の圧縮応力値CS_0が５００ＭＰａ以上であり、光導波表面応力計を用いて測定される圧縮応力値が０になる位置のガラス表面からの深さをＤ［単位：μｍ］、光導波表面応力計を用いて測定されるガラス表面からの深さが（Ｄ／２）の位置における圧縮応力値をCS_2として、以下の式で求められるガラス表面から（Ｄ／２）の深さまでの応力プロファイルの傾きｘの絶対値と、深さ（Ｄ／２）から深さＤまでの応力プロファイルの傾きｙの絶対値との比｜ｘ｜／｜ｙ｜が０～０．８であり、散乱光光弾性応力計を用いて測定される圧縮応力層深さＤＯＬが５０

μｍ以上である、化学強化ガラスを提供する。

$x=(CS_2-CS_0)/((D/2)-0)=2\times(CS_2-CS_0)/D$

$y=(0-CS_2)/(D-(D/2))=-2\times CS_2/D$

[0010] 本発明の化学強化ガラスは、光導波表面応力計を用いて測定されるガラス表面からの深さが１μｍの位置における圧縮応力値CS_1と前記CS_0とから以下の式で求められるガラス表面から深さ１μｍまでの応力プロファイルの傾きｚが－１００ＭＰａ／μｍ以上０未満であってもよい。

$z=(CS_1-CS_0)/(1\mu m-0\mu m)=(CS_1-CS_0)/1\mu m$

また、厚さが２０００μｍ以下の板状であってもよい。

また、前記化学強化ガラスの厚さ方向の中央部分のガラス組成が、酸化物基準のモル％表示でSiO_2を５０％以上、Al_2O_3を５％以上含有し、Li_2O、Na_2OおよびK_2Oの合計の含有量が５％以上であり、かつ、Li_2Oの含有量と、Li_2O、Na_2OおよびK_2Oの合計の含有量との比が０．５以上であってもよい。

[0011] 本発明の化学強化ガラスは、化学強化ガラスの母組成が、酸化物基準のモル％表示で、SiO_2　５０～８０％、Al_2O_3　５～２５％、B_2O_3　０～１０％、P_2O_5　０～１０％、Li_2O　２～２０％、Na_2O　０．５～１０％、K_2O　０～５％、$MgO+ZnO+CaO+SrO+BaO$　０～１５％、ZrO_2+TiO_2　０～５％、であってよい。

[0012] 本発明の化学強化ガラスの製造方法は、ガラス板を４００℃～５００℃のカリウム含有強化塩に１～８時間浸漬することと、その後ガラス板を３００℃以下の温度にすることと、を含み、該カリウム含有強化塩は、該強化塩に含まれる金属イオンの質量を１００質量％として、カリウムイオンを７０質量％以上含有する、化学強化ガラスの製造方法であってもよい。

また、上記の本発明の化学強化ガラスの製造方法において、ガラス板の化学強化前のガラス組成は、酸化物基準のモル％表示でSiO_2を５０％以上、

Al_2O_3を５％以上含有し、Li_2O、Na_2OおよびK_2Oの合計の含有量が５％以上であり、かつ、Li_2Oの含有量と、Li_2O、Na_2OおよびK_2Oの合計の含有量との比が０．５以上であってよい。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、強度が高く、破壊した時の破片の飛散が抑制され、かつ、化学強化後に表面を研磨したときにも特性の変化が小さい化学強化ガラスが得られる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]図１は、例１の化学強化ガラスについて、光導波表面応力計で測定された表面付近の応力プロファイルを示す図である。

[図2]図２は、例１の化学強化ガラスについて、散乱光光弾性応力計を用いて測定された応力プロファイルを示す図である。

[図3]図３は、光導波表面応力計のデータと散乱光光弾性応力計によるデータを合成して得られた応力プロファイル図である。

発明を実施するための形態

[0015] 本明細書において特段の定めがない限り数値範囲を示す「～」とは、その前後に記載された数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。

[0016] 本明細書において「応力プロファイル」はガラス表面から中央部までの圧縮応力値を、ガラス表面からの深さを変数として表したものをいう。また、「圧縮応力深さ（ＤＯＬ）」は、応力プロファイルにおいて、圧縮応力値がゼロとなる深さである。

「内部引張応力（ＣＴ）」は、ガラスの板厚ｔの１／２の深さにおける引張応力値をいう。

[0017] 本明細書において、「化学強化ガラス」は、化学強化処理を施した後のガラスを指し、「化学強化用ガラス」は、化学強化処理を施す前のガラスを指す。

本明細書において、化学強化用ガラスのガラス組成を「化学強化ガラスの母組成」ということがある。極端なイオン交換処理がされた場合を除いて、

化学強化ガラスのＤＯＬより深い部分のガラス組成は化学強化ガラスの母組成である。

[0018] 本明細書において、ガラス組成は、特に断らない限り酸化物基準のモル百分率表示で表し、モル％を単に「％」と表記する。

また、ガラス組成について「実質的に含有しない」とは、原材料等に含まれる不純物レベル以下である、つまり意図的に含有させたものではないことをいう。具体的には、たとえば０．１％未満である。

[0019] ＜ガラスの破壊＞

ガラス板が衝撃を受けて撓む場合、その撓み量が大きくなると、ガラス表面に大きな引張応力が加わることでガラスが破壊する。本明細書では、このような破壊を「曲げモードによるガラス破壊」とよぶ。本発明の化学強化ガラス（以下、「本強化ガラス」ということがある。）は、ガラス表面に大きな圧縮応力が形成されているので、曲げモードによるガラス破壊が抑制される。

一方、小さくて硬いものがガラス板に衝突した場合には、ガラス板内部に衝撃による応力が生じ、それによってガラス板が内部から破壊する。本明細書では、このような破壊を「衝撃モードによるガラス破壊」とよぶ。本強化ガラスは、ガラス板の内部にまで圧縮応力層が形成されているので衝撃モードによるガラス破壊が抑制される。

ガラス表面の圧縮応力値が大きく、かつ、ガラス板内部にまで圧縮応力層が形成されていれば、曲げモードによるガラス破壊と衝撃モードによるガラス破壊がともに抑制されるので、ガラスは非常に割れにくくなるはずである。しかし、ガラス板内部に圧縮応力層を形成すると、それを相殺する内部引張応力が発生する。内部引張応力が大きいとガラスが割れる際に激しい破壊が生じて破片が飛散する。

本強化ガラスは、ガラス内部の応力プロファイルを適切に調整されているので、曲げモードによるガラス破壊と衝撃モードによるガラス破壊がともに抑制され、かつ、割れた際にも破片の飛散が少ない。

[0020] 曲げモードによるガラス破壊と衝撃モードによるガラス破壊がともに抑制され、かつ、割れた際にも破片の飛散が少ない化学強化ガラスを得る方法として、リチウムアルミノシリケートガラスをイオン交換処理して、傾きの異なる２つの応力プロファイルを生じさせる方法が知られている。

[0021] この場合において、リチウムアルミノシリケートガラスは、ナトリウムイオンとカリウムイオンとを含有する強化塩を用いたイオン交換処理によって化学強化できる。または、ナトリウムイオンを含有する強化塩を用いたイオン交換処理の後、カリウムイオンを含有する強化塩を用いたイオン交換処理によって化学強化できる。

これらの方法によれば、表面から比較的浅い領域に、ナトリウムイオンとカリウムイオンのイオン交換による比較的大きな圧縮応力が生じ、より深い領域にはリチウムイオンとナトリウムイオンのイオン交換によって比較的小さい圧縮応力が生じる。

イオン半径が比較的小さいナトリウムイオンは、ガラス内部への拡散速度が速いのに対し、イオン半径が比較的大きいカリウムイオンは、ガラス内部への拡散速度が遅い。したがって、深い領域ではリチウムイオンとナトリウムイオンのイオン交換は生じてもナトリウムイオンとカリウムイオンのイオン交換は生じにくいのである。

[0022] ナトリウムイオンとカリウムイオンのイオン交換が生じる表面付近の領域では、イオン半径の大きいカリウムイオンがガラス中に入ることで大きな圧縮応力が生じる。それより深い領域では、リチウムイオンとナトリウムイオンのイオン交換によって、深い領域にまで比較的小さい圧縮応力が生じる。こうして得られる化学強化ガラスは、表面付近が急峻であり、深い部分では比較的緩やかな、２段階に屈曲する応力プロファイルを有することになる。このような応力プロファイルを形成することで、表面の強度が高く、かつ強い衝撃を受けた時にも破砕しにくく、かつ、割れた時に破片が飛散しにくい化学強化ガラスが得られる。

[0023] しかし、この応力プロファイルでは、最表面の圧縮応力値が非常に大きく

なるので、表面付近にいわゆる「遅れチッピング」が生じやすい。遅れチッピングは、化学強化によって過大な応力が導入された部分において、わずかな力が加わっただけで端部が欠ける現象である。また、このような応力プロファイルを有する化学強化ガラスの表面を研磨すると、わずかな研磨量の違いでも最表面の応力が大きく異なってしまう。

本強化ガラスは、ガラス表面付近の応力プロファイルが調節されているので、これらの問題も生じにくい。

[0024] ＜圧縮応力の測定＞

光導波表面応力計および散乱光光弾性応力計の２種類の装置を組み合わせて用いることで化学強化ガラス内の圧縮応力を正確に測定できる。

[0025] ２種類の装置を用いて圧縮応力を測定するのは、以下の理由による。

光導波表面応力計を用いる方法は、短時間で正確にガラス試料の応力を測定できる方法として広く知られている。しかしこの方法は原理的に、試料表面から内部に向かって、屈折率が低くなる場合にしか応力を測定できない。

化学強化ガラスにおいて、ガラス中のナトリウムイオンをカリウムイオンに置換した層は、表面から内部に向かって屈折率が低くなるから、光導波表面応力計を用いて応力を測定できる。しかし、ガラス中のリチウムイオンをナトリウムイオンに置換した層は、そのような屈折率分布が生じないから光導波表面応力計では応力を測定できない。

図１は、本強化ガラスについて、光導波表面応力計を用いて応力を測定して得られる応力プロファイルの例である。グラフの破線部分は、実際には、リチウムイオンとナトリウムイオンとのイオン交換による応力が生じているが、光導波表面応力計では応力を測定できない。

[0026] 散乱光光弾性応力計を用いる応力測定方法は、原理的に屈折率分布に依存せず応力を測定できる。しかし、散乱光光弾性応力計はガラス表面の光散乱の影響を受けるので、ガラス表面付近の応力を正しく測定できない。図２は、本強化ガラスについて、散乱光光弾性応力計を用いて応力を測定して得られる応力プロファイルの例である。グラフの破線部分は、ガラス表面での光

散乱の影響を受けているので信頼できない。

そこで２種類の応力計で応力を測定し、その結果を合成して応力を解析できる。この方法は、国際公開第２０１８／０５６１２１号に詳しく説明されている。図３は、合成して得られた応力プロファイル図の一例である。

[0027] 光導波表面応力計としては、たとえば折原製作所製ＦＳＭ－６０００が使用できる。ＦＳＭ－６０００および付属ソフトウェアＦｓｍＶを用いると、高精度の応力測定が可能である。

散乱光光弾性応力計としては、たとえば折原製作所製ＳＬＰ－１０００が使用できる。光導波表面応力計としてＦＳＭ－６０００、散乱光光弾性応力計としてＳＬＰ－１０００を用いる場合は、専用ソフトウェアを利用して容易にデータを合成できる。

[0028] ＜化学強化ガラス＞

本強化ガラスは板状が好ましく、通常は平坦な板状であるが、曲面状でもよい。

[0029] 本強化ガラスの厚さは、４００μｍ以上が好ましく、６００μｍ以上がより好ましく、７００μｍ以上がさらに好ましい。これはガラスの強度が高くなるからである。本強化ガラスの厚さは、強度を高くするためには大きいほどよいが、重量を軽くするためには、２０００μｍ以下が好ましく、１０００μｍ以下がより好ましい。

[0030] 本強化ガラスは、表面から比較的浅い領域に、ナトリウムイオンとカリウムイオンのイオン交換による圧縮応力が生じ、より深い領域ではリチウムイオンとナトリウムイオンのイオン交換による圧縮応力が生じていることが好ましい。そのような化学強化ガラスは、表面付近が急峻で深い部分では比較的緩やかな、２段階に屈曲する応力プロファイルを有し、その結果、表面の強度が高く、かつ強い衝撃を受けた時にも破砕しにくいからである。

[0031] 本強化ガラスは、光導波表面応力計を用いて測定されるガラス表面における圧縮応力値CS_0が５００ＭＰａ以上であり、そのため強度が高い。たとえば図１において、矢印ａで示されるガラス表面のＣＳ値がCS_0である。ＣＳ

$_0$は、より好ましくは９００ＭＰａ以上、さらに好ましくは９５０ＭＰａ以上、特に好ましくは１０００ＭＰａ以上である。

本強化ガラスは、ガラス表面における圧縮応力値ＣＳ$_0$が１２００ＭＰａ以下であると、遅れチッピングが抑制されるので好ましい。ＣＳ$_0$は、より好ましくは１１００ＭＰａ以下、さらに好ましくは１０５０ＭＰａ以下である。

[0032] 本強化ガラスは、「光導波表面応力計で測定される圧縮応力値」がゼロになる深さＤ［単位：μｍ］が３μｍ以上であると、曲げモードによる破壊を抑制できるので好ましい。曲げモードによる破壊を抑制するためには、Ｄは、より好ましくは４μｍ以上、さらに好ましくは５μｍ以上である。曲げモードによる破壊を抑制するためには、Ｄは、１０μｍ程度あればさらによい。Ｄが大きすぎるとガラス中心層に生じている引張応力の増大を招く。この引っ張り応力による激しい破壊を防止するためには、Ｄは２０μｍ以下が好ましく、より好ましくは１５μｍ以下、さらに好ましくは１０μｍ以下である。

[0033] たとえば図１において、矢印ｄで示される「ＣＳ値が０となる点」の深さがＤである。前述のように、ガラス内部にリチウムイオンとナトリウムイオンのイオン交換による強化層が形成されている場合、ＣＳ値が０となる点付近ではリチウムイオンとナトリウムイオンのイオン交換による強化層が形成されているので光導波表面応力計では応力を正確に測定できない。Ｄは、カリウムイオンが拡散した深さを表すと考えられる。

[0034] 本強化ガラスは、光導波表面応力計を用いて測定されるガラス表面から（Ｄ／２）［単位：μｍ］の深さまでの応力プロファイルの傾きｘ［単位：ＭＰａ／μｍ］が－２００ＭＰａ／μｍ以上２００ＭＰａ／μｍ以下であると好ましい。傾きｘは－１００ＭＰａ／μｍ以上１００ＭＰａ／μｍ以下がより好ましく、－７０ＭＰａ／μｍ以上７０ＭＰａ／μｍ以下がさらに好ましい。ｘの絶対値が小さいほど、適切な圧縮応力値を有する層の厚みが増え、表面を研磨した時にも優れた特性が得られる。

また、傾きｘは負の値であることが好ましい。最も高い圧縮応力が必要と

されるのは、曲げモードによる破壊抑制に高い圧縮応力を要するガラス表面である。応力プロファイルの傾きに正の部分があると、ガラス内部に必要以上の応力が導入される箇所が生じて遅れチッピングが生じやすくなるか、または最表面の応力値が不足して曲げモードによる破壊が生じやすくなる。

[0035] たとえば図１において、矢印ａで示されるガラス表面から、矢印ｃで示されるガラス表面から（Ｄ／２）の深さまでの応力プロファイルの傾きがｘである。

ｘは、前記Ｄ、ガラス表面の圧縮応力値CS_0およびガラス表面から（Ｄ／２）の深さにおける圧縮応力値CS_2から下の式で求められる。

$$x = (CS_2 - CS_0) / ((D/2) - 0)$$
$$= 2 \times (CS_2 - CS_0) / D$$

[0036] 本強化ガラスは、光導波表面応力計を用いて測定される深さＤ／２から深さＤまでの応力プロファイルの傾きｙ［単位：ＭＰａ／μｍ］が－１２５ＭＰａ／μｍ以下であると、曲げモードによる破壊抑制に必要な高圧縮応力層を薄く最表層に形成できるため、好ましい。傾きｙは小さいほどよいが、通常は－５００ＭＰａ／μｍ以上である。

[0037] たとえば図１において、矢印ｃで示されるガラス表面からＤ／２の深さの点から、矢印ｄで示される深さＤの点までの応力プロファイルの傾きがｙである。

ここでｙは、前記ＤおよびCS_2から下の式で求められる。

$$y = (0 - CS_2) / (D - (D/2))$$
$$= -2 \times CS_2 / D$$

[0038] 本強化ガラスは、前述の応力プロファイルの傾きｘの絶対値とｙの絶対値との比｜ｘ｜／｜ｙ｜が０．８以下であると、ガラス最表層の高圧縮応力層を薄く保ちつつ、遅れチッピングと曲げモードによる破壊の双方の抑制に適した応力域を厚く形成できるので好ましい。より好ましくは、０．６以下である。また、｜ｘ｜／｜ｙ｜の最小値は０である。すなわち、｜ｘ｜／｜ｙ｜は０～０．８であることが好ましく、０～０．６であることがより好まし

い。

また、ｘは０以下が好ましくｙは負の値が好ましいので、ｘ／ｙが０～０．８であることが好ましく、０～０．６であることがより好ましい。ｘ／ｙは、正の値であれば、小さい程好ましい。

[0039] 本強化ガラスは、光導波表面応力計で測定される、ガラス表面から深さ１μｍまでの応力プロファイルの傾きｚが－１００ＭＰａ／μｍ以上であると、遅れチッピングと曲げモードによる破壊の双方の抑制に適した応力域の厚みが増えるため、好ましい。ｚは、より好ましくは－８０ＭＰａ／μｍ以上である。ｚは、通常は１００ＭＰａ／μｍ以下であり、好ましくは０ＭＰａ／μｍ以下である。

[0040] たとえば図１において、矢印ａで示されるガラス表面から、矢印ｂで示されるガラス表面から１μｍの深さの点までの応力プロファイルの傾きがｚである。

光導波表面応力計で測定される深さ１μｍにおける圧縮応力値をCS_1［単位：ＭＰａ］とすると、ｚは次の式で求められる。

$$z = (CS_1 - CS_0) / (1\,\mu m - 0\,\mu m)$$
$$= (CS_1 - CS_0) / 1\,\mu m$$

[0041] 本強化ガラスにおいて、散乱光光弾性応力計で測定される圧縮応力深さＤＯＬは５０μｍ以上が好ましい。たとえば図２において、矢印ｅで示されるＣＳ値が０になる点の深さがＤＯＬである。一般的なアスファルトの突起は、５０μｍ程度の場合があるから、ガラス板がアスファルトに衝突した時の割れを防止するためには、ガラスの表層から５０μｍの深さまで圧縮応力が形成されていることが好ましい。板厚をｔμｍとした際、ＤＯＬ／ｔは、好ましくは０．１以上、より好ましくは０．１２以上、さらに好ましくは０．１４以上である。一方、ｔに対してＤＯＬが大きすぎると板厚中心層に過大な引張応力が発生し、加傷時に激しい破壊が起こるようになってしまう。そのため、ＤＯＬ／ｔは好ましくは０．２５以下、より好ましくは０．２２以下、特に好ましくは０．２以下である。

[0042] ＤとＤＯＬの間には概ね正の相関があり、Ｄが大きいほどＤＯＬが大きくなる傾向がある。ＤＯＬはリチウムイオンとナトリウムイオンがイオン交換した深さ、Ｄはナトリウムイオンとカリウムイオンが交換した深さにより決定されるが、一般的にイオン交換の進みやすさは、ガラスの組成に依存するからである。

[0043] ＜化学強化用ガラス＞

本発明の化学強化ガラスは、リチウムアルミノシリケートガラスである化学強化用ガラス（以下、「本強化用ガラス」という）を化学強化して得られる。なお、極端な化学強化処理を施した場合を除いて、化学強化用ガラスの組成は化学強化ガラスの厚さ方向の中央部分のガラス組成と同じであり、すなわち、以下の化学強化用ガラスの組成の説明は、化学強化ガラスの厚さ方向の中央部分の組成に対してもあてはまる。

リチウムアルミノシリケートガラスは、たとえば酸化物基準のモル％表示でSiO_2を５０％以上、Al_2O_3を５％以上含有し、Li_2O、Na_2OおよびK_2Oの合計の含有量が５％以上であり、かつ、Li_2Oの含有量と、Li_2O、Na_2OおよびK_2Oの合計の含有量との比（Li_2O／（$Li_2O+Na_2O+K_2O$））が０．５以上のガラスである。

[0044] 本強化用ガラスは、酸化物基準のモル百分率表示で、以下の組成を有するものがより好ましい。

SiO_2 ５０～８０％、Al_2O_3 ５～２５％、B_2O_3 ０～１０％、P_2O_5 ０～１０％、Li_2O ２～２０％、Na_2O ０．５～１０％、K_2O ０～５％。

また、ＭｇＯ＋ＺｎＯ＋ＣａＯ＋ＳｒＯ＋ＢａＯ（ＭｇＯ、ＺｎＯ、ＣａＯ、ＳｒＯ、及びＢａＯの合計の含有量）は０～１５％が好ましく、ZrO_2+TiO_2（ZrO_2、及びTiO_2の合計の含有量）は０～５％が好ましい。

そのようなガラスは、化学強化処理によって好ましい応力プロファイルを形成しやすい。以下、この好ましいガラス組成について説明する。

[0045] SiO_2はガラスの骨格を構成する成分である。また、化学的耐久性を上げ

る成分であり、ガラス表面に傷がついた時のクラックの発生を低減させる成分である。SiO_2の含有量は５０％以上が好ましく、５５％以上がより好ましく、５８％以上がさらに好ましい。

また、ガラスの溶融性を高くするためにSiO_2の含有量は８０％以下が好ましく、７５％以下がより好ましく、７０％以下がさらに好ましい。

[0046] Al_2O_3は化学強化の際のイオン交換性を向上させ、強化後の表面圧縮応力を大きくするために有効な成分であり、ガラス転移温度（Ｔｇ）を高くし、ヤング率を高くする成分でもある。Al_2O_3の含有量は５％以上が好ましく、７％以上がより好ましく、１３％以上がさらに好ましい。

また、Al_2O_3の含有量は、溶融性を高くするために、好ましくは２５％以下、より好ましくは２３％以下、さらに好ましくは２０％以下である。

[0047] B_2O_3は、必須ではないが、ガラス製造時の溶融性を向上させる等のために含有させてもよい。化学強化ガラスの表面付近における応力プロファイルの傾きを小さくするためには、B_2O_3を含有することが好ましく、その場合の含有量は好ましくは０．５％以上、より好ましくは１％以上、さらに好ましくは２％以上である。

B_2O_3は、化学強化後の応力緩和を生じやすくする成分なので、応力緩和による表面圧縮応力の低下を防止するためには、B_2O_3の含有量は１０％以下が好ましく、より好ましくは８％以下、さらに好ましくは５％以下、特に好ましくは３％以下である。

[0048] Li_2Oは、イオン交換により表面圧縮応力を形成させる成分であり、リチウムアルミノシリケートガラスの必須成分である。リチウムアルミノシリケートガラスを化学強化することにより、好ましい応力プロファイルを有する化学強化ガラスが得られる。Li_2Oの含有量は、圧縮応力層深さＤＯＬを大きくするために、好ましくは２％以上、より好ましくは３％以上、さらに好ましくは５％以上である。

また、ガラスを製造する際または曲げ加工を行う際に、失透が生じるのを抑制するためには、Li_2Oの含有量は２０％以下が好ましく、より好ましく

は１５％以下、さらに好ましくは１０％以下である。

[0049] Na_2Oはカリウムを含有する溶融塩を利用したイオン交換により表面圧縮応力層を形成する成分であり、またガラスの溶融性を向上させる成分である。Na_2Oの含有量は０．５％以上が好ましく、１％以上がより好ましく、１．５％以上がさらに好ましい。

また、Na_2Oの含有量は、好ましくは１０％以下であり、より好ましくは８％以下、さらに好ましくは６％以下である。

[0050] K_2Oは必須ではないが、ガラスの溶融性を向上し、失透を抑制するために含有してよい。K_2Oの含有量は、好ましくは０．１％以上、より好ましくは０．５％以上、さらに好ましくは１％以上である。

また、K_2Oの含有量は、イオン交換による圧縮応力値を大きくするために、好ましくは５％以下、より好ましくは３％以下、さらに好ましくは１％以下である。

[0051] Li_2O、Na_2OおよびK_2O等のアルカリ金属酸化物は、いずれもガラスの溶解温度を低下させる成分であり、合計で５％以上含有することが好ましい。Li_2O、Na_2O、K_2Oの含有量の合計（$Li_2O+Na_2O+K_2O$）は、５％以上が好ましく、７％以上がより好ましく、８％以上がさらに好ましい。

（$Li_2O+Na_2O+K_2O$）は、ガラスの強度を維持するために２０％以下が好ましく、１８％以下がより好ましい。

[0052] ＭｇＯ、ＣａＯ、ＳｒＯ、ＢａＯ、ＺｎＯ等のアルカリ土類金属酸化物は、いずれもガラスの溶融性を高める成分であるが、イオン交換性能を低下させる傾向がある。

ＭｇＯ、ＣａＯ、ＳｒＯ、ＢａＯ、ＺｎＯの含有量の合計（ＭｇＯ＋ＣａＯ＋ＳｒＯ＋ＢａＯ＋ＺｎＯ）は１５％以下が好ましく、１０％以下がより好ましく、５％以下がさらに好ましい。

[0053] ＭｇＯ、ＣａＯ、ＳｒＯ、ＢａＯ、ＺｎＯのいずれかを含有する場合は、化学強化ガラスの強度を高くするためにＭｇＯを含有することが好ましい。

ＭｇＯを含有する場合の含有量は０．１％以上が好ましく０．５％以上がより好ましい。またイオン交換性能を高くするために１０％以下が好ましく、８％以下がより好ましい。

[0054] ＣａＯを含有させる場合の含有量は、好ましくは０．５％以上であり、より好ましくは１％以上である。イオン交換性能を高くするためには５％以下が好ましく、３％以下がより好ましい。

[0055] ＳｒＯを含有させる場合の含有量は、好ましくは０．５％以上であり、より好ましくは１％以上である。イオン交換性能を高くするためには５％以下が好ましく、３％以下がより好ましい。

[0056] ＢａＯを含有させる場合の含有量は、好ましくは０．５％以上であり、より好ましくは１％以上である。イオン交換性能を高くするためには５％以下が好ましく、１％以下がより好ましく、実質的に含有しないことがさらに好ましい。

[0057] ＺｎＯはガラスの溶融性を向上させる成分であり、含有させてもよい。ＺｎＯを含有させる場合の含有量は、好ましくは０．２％以上であり、より好ましくは０．５％以上である。ガラスの耐候性を高くするために、ＺｎＯの含有量は５％以下が好ましく、３％以下がより好ましい。

[0058] TiO_2は、化学強化ガラスの破壊時に破片が飛散することを抑制する成分であり、含有させてもよい。TiO_2を含有させる場合の含有量は、好ましくは０．１％以上である。TiO_2の含有量は、溶融時の失透を抑制するために５％以下が好ましく、１％以下がより好ましく、実質的に含有しないことがさらに好ましい。

[0059] ZrO_2は、イオン交換による表面圧縮応力を増大させる成分であり、含有させてもよい。ZrO_2を含有させる場合の含有量は、好ましくは０．５％以上であり、より好ましくは１％以上である。また溶融時の失透を抑制するために５％以下が好ましく、３％以下がより好ましい。

[0060] また、TiO_2とZrO_2の含有量（TiO_2+ZrO_2）は、５％以下が好ましく、３％以下がより好ましい。

[0061] Y_2O_3、La_2O_3およびNb_2O_5は、化学強化ガラスの破砕を抑制する成分であり、含有させてもよい。これらの成分を含有させる場合のそれぞれの含有量は、好ましくは０．５％以上であり、より好ましくは０．５％以上、さらに好ましくは１％以上、特に好ましくは１．５％以上、最も好ましくは２％以上である。

[0062] また、Y_2O_3、La_2O_3およびNb_2O_5の含有量は合計で９％以下が好ましく、８％以下がより好ましい。そのようであると溶融時にガラスが失透しにくくなり化学強化ガラスの品質が低下するのを防ぐことができる。またY_2O_3、La_2O_3およびNb_2O_5の含有量はそれぞれ、７％以下が好ましく、より好ましくは６％以下、さらに好ましくは５％以下、特に好ましくは４％以下、最も好ましくは３％以下である。

[0063] Ta_2O_5、Gd_2O_3は、化学強化ガラスの破砕を抑制するために少量含有してもよいが、屈折率や反射率が高くなるので、これらの含有量はそれぞれ１％以下が好ましく、０．５％以下がより好ましく、実質的に含有しないことがさらに好ましい。

[0064] P_2O_5は、イオン交換性能を向上させるために含有してもよい。P_2O_5を含有させる場合の含有量は、好ましくは０．５％以上であり、より好ましくは１％以上である。化学的耐久性を高くするためにはP_2O_5の含有量は１０％以下が好ましく、５％以下がより好ましく、３％以下がさらに好ましい。

[0065] ガラスを着色する場合は、所望の化学強化特性の達成を阻害しない範囲において着色成分を添加してもよい。着色成分としては、例えば、Co_3O_4、MnO_2、Fe_2O_3、NiO、CuO、Cr_2O_3、V_2O_5、Bi_2O_3、SeO_2、TiO_2、CeO_2、Er_2O_3、Nd_2O_3が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、組み合わせて用いてもよい。

[0066] 着色成分の含有量は、合計で７％以下が好ましい。それによって、ガラスの失透を抑制できる。着色成分の含有量は、より好ましくは５％以下であり、さらに好ましくは３％以下であり、特に好ましくは１％以下である。ガラスの可視光透過率を高くしたい場合は、これらの成分は実質的に含有しない

ことが好ましい。

[0067] また、ガラス溶融の際の清澄剤として、SO_3、塩化物、フッ化物などを適宜含有してもよい。As_2O_3は実質的に含有しないことが好ましい。Sb_2O_3を含有する場合は、０．３％以下が好ましく、０．１％以下がより好ましく、実質的に含有しないことが最も好ましい。

[0068] 本強化用ガラスのガラス転移温度（Ｔｇ）は、化学強化時の応力緩和を抑制するために４８０℃以上が好ましく、５００℃以上がより好ましく、５２０℃以上がさらに好ましい。

またＴｇは、化学強化時にイオン拡散速度が速くなるために、７００℃以下が好ましい。深いＤＯＬを得やすいために、Ｔｇは６５０℃以下がより好ましく、６００℃以下がさらに好ましい。

[0069] 本強化用ガラスのヤング率は、７０ＧＰａ以上が好ましい。ヤング率が高いほど、強化ガラスが破壊した時に破片が飛散しにくくなる傾向がある。そのためヤング率は７５ＧＰａ以上がより好ましく、８０ＧＰａ以上がさらに好ましい。一方、ヤング率が高すぎると、化学強化時のイオンの拡散が遅く、深いＤＯＬを得ることが困難になる傾向がある。そこでヤング率は１１０ＧＰａ以下が好ましく、１００ＧＰａ以下がより好ましく、９０ＧＰａ以下がさらに好ましい。

[0070] 本強化用ガラスのビッカース硬度は５７５以上が好ましい。化学強化用ガラスのビッカース硬度が大きいほど化学強化後のビッカース硬度が大きくなりやすく、化学強化ガラスが落下したときにも傷がつきにくい。そこで化学強化用ガラスのビッカース硬度は、より好ましくは６００以上、さらに好ましくは６２５以上である。

なお、化学強化後のビッカース硬度は６００以上が好ましく、６２５以上がより好ましく、６５０以上がさらに好ましい。

[0071] ビッカース硬度は大きいほど傷つきにくくなるので好ましいが、通常は本強化用ガラスのビッカース硬度は８５０以下である。ビッカース硬度が大きすぎるガラスでは十分なイオン交換性を得るのが難しい傾向がある。そのた

め、ビッカース硬度は８００以下が好ましく、７５０以下がより好ましい。

[0072] 本強化用ガラスの破壊靭性値は０．７ＭＰａ・ｍ$^{1/2}$以上が好ましい。破壊靭性値が大きいほど、化学強化ガラスの破壊時に破片の飛散が抑制される傾向がある。破壊靭性値は、より好ましくは０．７５ＭＰａ・ｍ$^{1/2}$以上、さらに好ましくは０．８ＭＰａ・ｍ$^{1/2}$以上である。

破壊靭性値は、通常は１ＭＰａ・ｍ$^{1/2}$以下である。

[0073] 本強化用ガラスの５０℃から３５０℃における平均熱膨張係数（α）は、１００×１０$^{-7}$／℃以下が好ましい。平均膨張係数（α）が小さいと、ガラスの成型時や化学強化後の冷却時にガラスが反りにくい。平均膨張係数（α）は９５×１０$^{-7}$／℃以下がより好ましく、９０×１０$^{-7}$／℃以下がさらに好ましい。

化学強化ガラスの反りを抑制するためには、平均熱膨張係数（α）は小さい程好ましいが、通常は６０×１０$^{-7}$／℃以上である。

[0074] 本強化用ガラスにおいて、粘度が１０^{2}ｄＰａ・ｓとなる温度（T_2）は、１７５０℃以下が好ましく、１７００℃以下がより好ましく、１６８０℃以下がさらに好ましい。T_2は通常は１４００℃以上である。

[0075] 本強化用ガラスにおいて、粘度が１０^{4}ｄＰａ・ｓとなる温度（T_4）は、１３５０℃以下が好ましく、１３００℃以下がより好ましく、１２５０℃以下がさらに好ましい。T_4は通常は１０００℃以上である。

[0076] ＜化学強化ガラスの製造方法＞

本強化ガラスは、たとえば前述の組成を有する化学強化用ガラスを化学強化処理して製造できる。

化学強化用ガラスは、たとえば以下のような一般的なガラス製造方法を用いて製造できる。以下の製造方法は、板状の化学強化ガラスを製造する場合の例であるが、化学強化用ガラスは板状以外の形状でもよい。

[0077] 好ましい組成のガラスが得られるように、ガラス原料を適宜調合し、ガラス溶融窯で加熱溶融する。その後、バブリング、撹拌、清澄剤の添加等によりガラスを均質化し、所定の厚さのガラス板に成形し、徐冷する。またはブ

ロック状に成形して徐冷した後に切断する方法で板状に成形してもよい。

[0078] 板状に成形する方法としては、例えば、フロート法、プレス法、フュージョン法及びダウンドロー法が挙げられる。特に、大型のガラス板を製造する場合は、フロート法が好ましい。また、フロート法以外の連続成形法、たとえば、フュージョン法及びダウンドロー法も好ましい。

[0079] 成形して得られたガラスリボンを必要に応じて研削及び研磨処理して、ガラス板を形成する。なお、ガラス板を所定の形状及びサイズに切断したり、ガラス板の面取り加工を行ったりする場合、後述する化学強化処理を施す前に、ガラス板の切断や面取り加工を行えば、化学強化処理によって端面にも圧縮応力層が形成されるため、好ましい。

[0080] そして、形成したガラス板に化学強化処理を施した後、洗浄及び乾燥することにより、化学強化ガラスが得られる。

[0081] ＜化学強化処理＞

化学強化処理は、大きなイオン半径の金属イオン（典型的には、ナトリウムイオンまたはカリウムイオン）を含む金属塩（例えば、硝酸カリウム）の融液に浸漬する等の方法で、ガラスを金属塩に接触させ、ガラス中の小さなイオン半径の金属イオン（典型的には、リチウムイオンまたはナトリウムイオン）と金属塩中の大きなイオン半径の金属イオン（典型的には、リチウムイオンに対してはナトリウムイオンまたはカリウムイオンであり、ナトリウムイオンに対してはカリウムイオン）とを置換させる処理である。

[0082] ガラス中のリチウムイオンをナトリウムイオンと交換する「Ｌｉ－Ｎａ交換」を利用する方法は、化学強化処理速度が速いので好ましい。またイオン交換により大きな圧縮応力を形成するためには、ガラス中のナトリウムイオンをカリウムイオンと交換する「Ｎａ－Ｋ交換」を利用する方法が好ましい。

「Ｌｉ－Ｎａ交換」と「Ｎａ－Ｋ交換」を行う方法を併用すれば、比較的短い処理時間で高い表面圧縮応力と、深い圧縮応力層を形成できるのでより好ましい。その場合、「Ｌｉ－Ｎａ交換」をおこなった後に「Ｎａ－Ｋ交換

」を行うことがより効果的である。

[0083] 化学強化処理を行うための溶融塩としては、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩、塩化物などが挙げられる。このうち硝酸塩としては、例えば、硝酸リチウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸セシウム、硝酸銀などが挙げられる。硫酸塩としては、例えば、硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸セシウム、硫酸銀などが挙げられる。炭酸塩としては、例えば、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどが挙げられる。塩化物としては、例えば、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化セシウム、塩化銀などが挙げられる。これらの溶融塩は単独で用いてもよいし、複数種を組み合わせて用いてもよい。

[0084] より具体的には、本強化ガラスは、以下に説明する強化処理方法（以下、「本強化処理方法」という。）によって製造できる。

本強化処理方法は、ガラス板をカリウム含有強化塩に浸漬する工程を有する。カリウム含有強化塩としては、該強化塩に含まれる金属イオンの質量を１００質量％として、カリウムイオンを７０質量％以上含有する塩が好ましく、９０質量％以上含有するものがより好ましい。そのような強化塩を用いることで表層に高圧縮応力層を形成することができる。カリウム含有強化塩としては、沸点や危険性などの扱いやすさの観点から、カリウム含有硝酸塩が好ましい。

強化塩中には、硝酸カリウムを含有することが好ましく、硝酸カリウム以外の成分として、硝酸ナトリウムや硝酸マグネシウムなど、アルカリ金属やアルカリ土類金属の硝酸塩が含まれても良い。また、不純物レベルのリチウムが含まれていても良い。

[0085] 本強化処理方法においては、ガラス板を４００℃～５００℃のカリウム含有強化塩に浸漬することが好ましい。カリウム含有強化塩の温度が４００℃以上であると、イオン交換が進行しやすく好ましい。また、応力緩和が生じることで、応力プロファイルにおける｜ｘ｜／｜ｙ｜比が小さくなりやすい。より好ましくは、４２０℃以上である。また、カリウム含有強化塩の温度

が５００℃以下であると過剰な表層の応力緩和を抑制できるため、好ましい。より好ましくは、４８０℃以下である。

[0086] また、カリウム含有強化塩にガラスを浸漬する時間は、１時間以上であると表面圧縮応力が大きくなるので好ましい。また、応力緩和が生じることで、応力プロファイルにおける｜ｘ｜／｜ｙ｜比が小さくなりやすい。浸漬時間は、より好ましくは２時間以上、さらに好ましくは３時間以上である。浸漬時間が長すぎると、生産性が下がるだけでなく、緩和現象により圧縮応力が低下する場合がある。圧縮応力を大きくするためには８時間以下が好ましく、より好ましくは６時間以下、さらに好ましくは４時間以下である。

[0087] ガラス板をカリウム含有強化塩に浸漬する前に、他の強化塩に浸漬してもよい。他の強化塩としては、ナトリウム含有強化塩が好ましい。ナトリウム含有強化塩は、硝酸カリウムと同じく扱いやすさの観点から、硝酸ナトリウム強化塩が好ましい。また、強化塩に含まれる金属イオンの質量を１００質量％として、ナトリウムイオンを７０質量％以上含有することが好ましい。

[0088] ガラス板をカリウム含有強化塩に浸漬した後は、３００℃以下の温度に保つのが好ましい。３００℃超の高温になるとイオン交換処理によって発生した圧縮応力が緩和現象によって低下するからである。ガラス板をカリウム含有強化塩に浸漬した後の保持温度は、より好ましくは２５０℃以下、さらに好ましくは２００℃以下である。

[0089] 化学強化処理の処理条件は、ガラスの特性・組成や溶融塩の種類などを考慮して、時間及び温度等を適切に選択すればよい。

[0090] 本発明の化学強化ガラスは、携帯電話、スマートフォン等のモバイル機器等に用いられるカバーガラスとして、特に有用である。さらに、携帯を目的としない、テレビ、パーソナルコンピュータ、タッチパネル等のディスプレイ装置のカバーガラス、エレベータ壁面、家屋やビル等の建築物の壁面（全面ディスプレイ）にも有用である。また、窓ガラス等の建築用資材、テーブルトップ、自動車や飛行機等の内装等やそれらのカバーガラスとして、また曲面形状を有する筐体等の用途にも有用である。

実施例

[0091] 以下、本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれに限定されない。

表１に酸化物基準のモル百分率表示で示したガラスＡ～ガラスＥの組成となるようにガラス原料を調合し、ガラスとして４００ｇになるように秤量した。ついで、混合した原料を白金るつぼに入れ、１５００～１７００℃の電気炉に投入して３時間程度溶融し、脱泡し、均質化した。

[0092] [表1]

表１

	ガラスA	ガラスB	ガラスC	ガラスD	ガラスE
SiO_2	70.42	62.60	66.84	66.00	70.00
Al_2O_3	13.01	15.50	13.42	15.09	7.50
Li_2O	8.37	7.06	8.63	6.87	8.00
Na_2O	2.45	4.16	2.52	4.05	5.30
K_2O	0.03	0.05	0.03	0.05	1.00
MgO	2.82	0.92	2.91	0.90	7.00
CaO	0.00	1.54	0.00	1.50	0.00
SrO	0.00	1.16	0.00	1.13	0.00
ZnO	0.87	0.00	0.90	0.00	0.20
B_2O_3	1.84	6.95	4.54	4.28	0.00
P_2O_5	0.02	0.02	0.02	0.02	0.00
TiO_2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04
ZrO_2	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00
Fe_2O_3	0.03	0.03	0.03	0.03	0.00
SO_3	0.08	0.08	0.08	0.08	0.00
SnO_2	0.07	0.01	0.07	0.00	0.00

[0093] 得られた溶融ガラスを金属型に流し込み、ガラス転移点より５０℃程度高

い温度に１時間保持した後、０．５℃／分の速度で室温まで冷却し、ガラスブロックを得た。得られたガラスブロックを切断、研削し、最後に両面を鏡面研磨して、厚さが８００μｍのガラス板を得た。

[0094] ガラスＡ～Ｅを用いて、以下の例１～例１５の化学強化ガラスを作製し、評価した。なお、例１、２、５、６、８、１１、１４が実施例であり、例３、４、７、９、１０、１２、１３、１５は比較例である。

[0095] ［化学強化処理］

（例１）

ガラスＡからなるガラス板を４５０℃の硝酸ナトリウム１００％の強化塩（ナトリウム含有強化塩）に１時間浸漬した後、４５０℃の硝酸カリウム１００％（カリウム含有強化塩）に１時間浸漬し、冷水にて洗浄した。

（例２～１５）

表２のガラス欄に示したガラスを用い、ナトリウム含有強化塩に浸漬する時間を表２の処理時間１に示した時間（単位：時間）とし、カリウム含有強化塩に浸漬する時間を処理時間２に示す時間（単位：時間）とした他は、例１と同様にして例２～１５の化学強化ガラスを得た。

[0096] ［応力プロファイルの測定］

折原製作所社製の光導波表面応力計ＦＳＭ－６０００及び散乱光光弾性応力計ＳＬＰ－１０００を用いて応力値を測定した。表２にCS_0（単位：ＭＰａ）、Ｄ（単位：μｍ）、ｘ（単位：ＭＰａ／μｍ）、ｙ（単位：ＭＰａ／μｍ）、ｘ／ｙ、ｚ（単位：ＭＰａ／μｍ）、及びＤＯＬ（単位：μｍ）を示す。図１は例１の化学強化ガラスについて、ＦＳＭ－６０００で得られた応力プロファイルであり、図２はＳＬＰ－１０００で得た応力プロファイルである。図３に合成した結果を示す。

[0097]

[表2]

表２

	ガラス	処理時間1	処理時間2	CS_0	D	x	y	x/y	z	DOL
例1	ガラスA	1	1	976	4.8	−79	−332	0.24	−49	108
例2	ガラスA	1	2	975	6.8	−50	−240	0.21	−20	180
例3	ガラスA	1	4	944	9.8	−46	−150	0.30	−18	27
例4	ガラスB	1	1	1257	4.8	−262	−262	1.00	−262	170
例5	ガラスB	1	2	1055	5.2	−56	−292	0.19	−59	150
例6	ガラスB	1	4	981	6.6	−42	−263	0.16	−8	53
例7	ガラスC	1	1	975	5.1	−191	−191	1.00	−191	134
例8	ガラスC	1	2	925	5.2	−74	−229	0.32	−56	210
例9	ガラスC	1	4	911	7.4	−44	−206	0.21	−17	34
例10	ガラスD	1	1	1203	4.6	−262	−262	1.00	−262	142
例11	ガラスD	1	2	1085	5.2	−79	−342	0.23	−56	190
例12	ガラスD	1	4	1077	7.0	−40	−260	0.15	−5	37
例13	ガラスE	1	1	801	6.9	−116	−116	1.00	−116	100
例14	ガラスE	1	2	746	8.8	−53	−113	0.47	−35	140
例15	ガラスE	1	4	701	12.0	−36	−80	0.45	−4	33

[0098] ｘ／ｙが１である例４は、遅れチッピングが生じやすく、研磨時に歩留まりの低下を招く。同じガラスＢを強化した例５は、上記の問題が起こらない。これは、強化処理時間が適切でｘ／ｙが０．１９と低いためであろう。

また、例２と例３は、どちらもガラスＡを化学強化処理したものであるが、例２はＤＯＬが１８０μｍと深くまで圧縮応力層が導入されているのに対し、処理時間２が長すぎる例３はＤＯＬが２７μｍと浅いので、砂上に落下させると容易に割れてしまう。

[0099] 本発明を特定の態様を参照して詳細に説明したが、本発明の精神と範囲を離れることなく様々な変更および修正が可能であることは、当業者にとって明らかである。なお、本出願は、２０１８年７月３日付けで出願された日本特許出願（特願２０１８－１２６８９４）に基づいており、その全体が引用により援用される。また、ここに引用されるすべての参照は全体として取り込まれる。

請求の範囲

[請求項1] ガラス表面に圧縮応力層を有する化学強化ガラスであって、

光導波表面応力計を用いて測定されるガラス表面の圧縮応力値CS_0が５００ＭＰａ以上であり、

光導波表面応力計を用いて測定される圧縮応力値が０になる位置のガラス表面からの深さをＤ［単位：μｍ］、光導波表面応力計を用いて測定されるガラス表面からの深さが（Ｄ／２）の位置における圧縮応力値をCS_2として、以下の式で求められるガラス表面から（Ｄ／２）の深さまでの応力プロファイルの傾きｘの絶対値と、深さ（Ｄ／２）から深さＤまでの応力プロファイルの傾きｙの絶対値との比｜ｘ｜／｜ｙ｜が０～０．８であり、

散乱光光弾性応力計を用いて測定される圧縮応力層深さＤＯＬが５０μｍ以上である、化学強化ガラス。

$x=(CS_2-CS_0)/((D/2)-0)=2\times(CS_2-CS_0)/D$

$y=(0-CS_2)/(D-(D/2))=-2\times CS_2/D$

[請求項2] 光導波表面応力計を用いて測定されるガラス表面からの深さが１μｍの位置における圧縮応力値CS_1と前記CS_0とから以下の式で求められるガラス表面から深さ１μｍまでの応力プロファイルの傾きｚが－１００ＭＰａ／μｍ以上０未満である、請求項１に記載の化学強化ガラス。

$z=(CS_1-CS_0)/(1\mu m-0\mu m)=(CS_1-CS_0)/1\mu m$

[請求項3] 厚さが２０００μｍ以下の板状である、請求項１または２に記載の化学強化ガラス。

[請求項4] 前記化学強化ガラスの厚さ方向の中央部分のガラス組成が、酸化物基準のモル％表示でSiO_2を５０％以上、Al_2O_3を５％以上含有し、

Li_2O、Na_2OおよびK_2Oの合計の含有量が５％以上であり、

かつ、Li_2Oの含有量と、Li_2O、Na_2OおよびK_2Oの合計の含有量との比が０．５以上である、請求項１～３のいずれか１項に記載の化学強化ガラス。

[請求項5] 前記化学強化ガラスの母組成が、酸化物基準のモル％表示で

SiO_2 ５０～８０％、

Al_2O_3 ５～２５％、

B_2O_3 ０～１０％、

P_2O_5 ０～１０％、

Li_2O ２～２０％、

Na_2O ０．５～１０％、

K_2O ０～５％、

$MgO+ZnO+CaO+SrO+BaO$ ０～１５％、

ZrO_2+TiO_2 ０～５％、

である請求項１～４のいずれか１項に記載の化学強化ガラス。

[請求項6] 請求項１～５のいずれか１項に記載の化学強化ガラスの製造方法であって、

ガラス板を４００℃～５００℃のカリウム含有強化塩に１～８時間浸漬することと、

その後前記ガラス板を３００℃以下の温度にすることと、を含み、

前記カリウム含有強化塩は、該強化塩に含まれる金属イオンの質量を１００質量％として、カリウムイオンを７０質量％以上含有する、化学強化ガラスの製造方法。

[請求項7] 前記ガラス板の化学強化前のガラス組成は、酸化物基準のモル％表示で

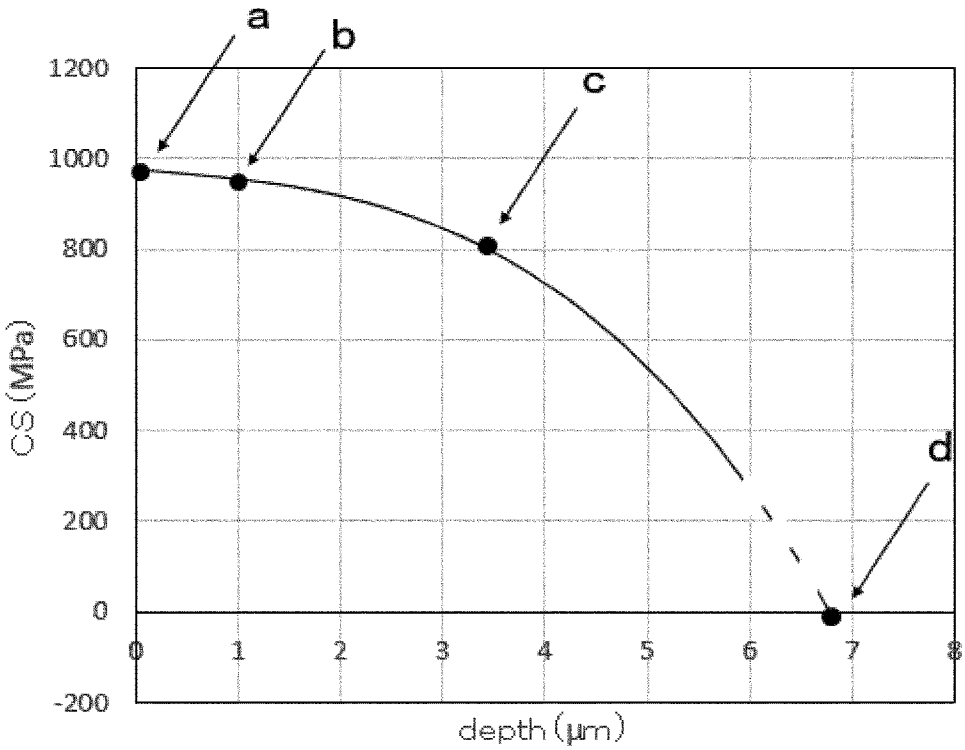
SiO_2を５０％以上、Al_2O_3を５％以上含有し、

Li_2O、Na_2OおよびK_2Oの合計の含有量が５％以上であり、

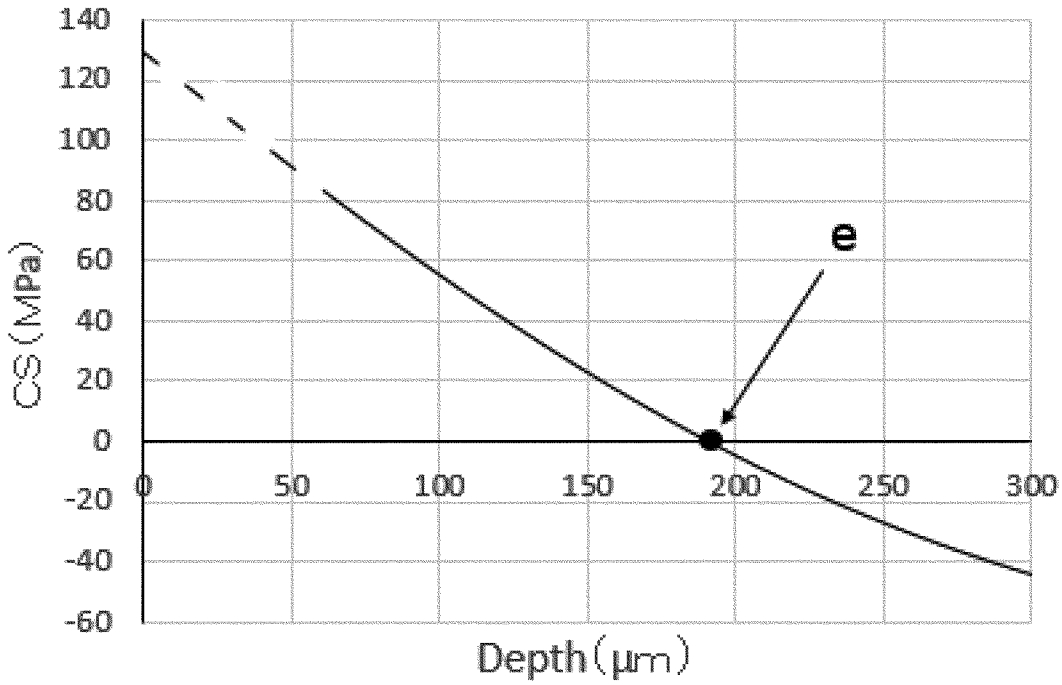
かつ、Li_2Oの含有量と、Li_2O、Na_2OおよびK_2Oの合計

の含有量との比が０．５以上である、請求項６に記載の化学強化ガラスの製造方法。

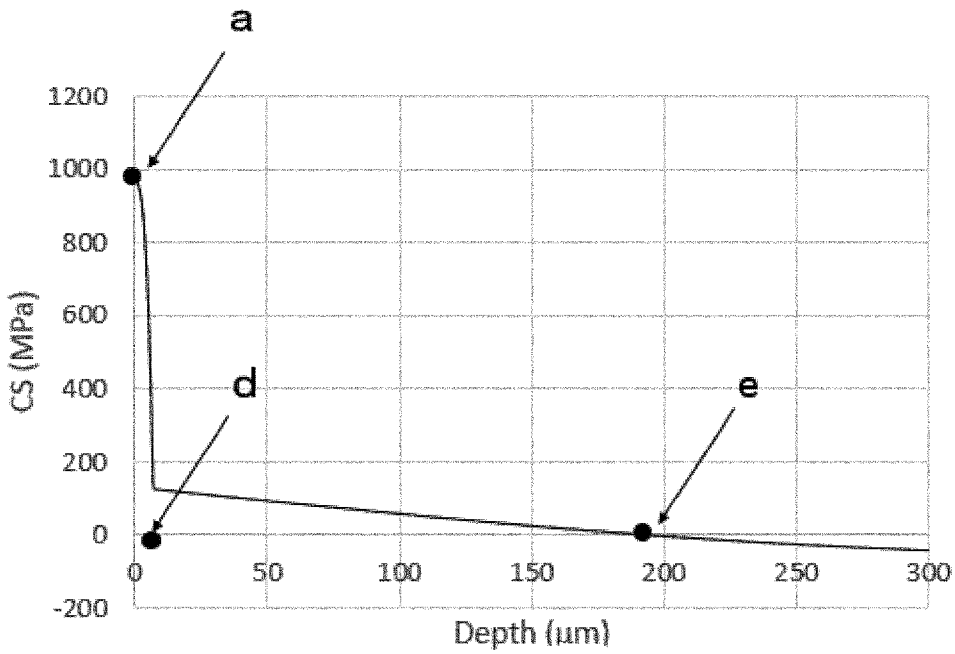
[図1]


a
b
c
d
1200
1000
800
600
400
200
0
-200
CS (MPa)
0
1
2
3
4
5
6
7
8
depth (μm)

[図2]


e
140
120
100
80
60
40
20
0
-20
-40
-60
CS (MPa)
0
50
100
150
200
250
300
Depth (μm)

[図3]


a
d
e
1200
1000
800
600
400
200
0
-200
CS (MPa)
0
50
100
150
200
250
300
Depth (μm)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/024562

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C03C21/00(2006.01)i, C03C3/083(2006.01)i, C03C3/085(2006.01)i, C03C3/087(2006.01)i, C03C3/091(2006.01)i, C03C3/093(2006.01)i, C03C3/097(2006.01)i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl. C03C21/00, C03C3/083, C03C3/085, C03C3/087, C03C3/091, C03C3/093, C03C3/097

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2017/126605 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 27 July 2017, examples 31-34, tables 1, 3, paragraphs [0158]-[0169] & US 2018/0327304 A1, examples 46-49, table 9, paragraphs [0223]-[0231] & DE 112017000454 T & CN 109455926 A & TW 201902845 A & KR 10-2019-0034709 A	1-7
Y	WO 2018/056121 A1 (ORIHARA INDUSTRIAL CO., LTD.) 29 March 2018, claims & TW 201814273 A	1-7
Y	WO 2018/043361 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 08 March 2018, paragraphs [0086]-[0088] (Family: none)	6-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 08 July 2019 (08.07.2019)	Date of mailing of the international search report 03 September 2019 (03.09.2019)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１９／０２４５６２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C03C21/00(2006.01)i, C03C3/083(2006.01)i, C03C3/085(2006.01)i, C03C3/087(2006.01)i, C03C3/091(2006.01)i, C03C3/093(2006.01)i, C03C3/097(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C03C21/00, C03C3/083, C03C3/085, C03C3/087, C03C3/091, C03C3/093, C03C3/097

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１９年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	WO 2017/126605 A1 (旭硝子株式会社) 2017.07.27, 例 31-34、表 1,3、[0158]-[0169] & US 2018/0327304 A1, 例 46-49、表 9、[0223]-[0231] & DE 112017000454 T & CN 109455926 A & TW 201902845 A & KR 10-2019-0034709 A	1-7
Y	WO 2018/056121 A1 (有限会社折原製作所) 2018.03.29, 請求の範囲 & TW 201814273 A	1-7
Y	WO 2018/043361 A1 (旭硝子株式会社) 2018.03.08, [0086]-[0088]	6-7

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０８．０７．２０１９	０３．０９．２０１９

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｔ　７８７６
谷本　怜美
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４６５

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
	(ファミリーなし)	