

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-155759

(P2016-155759A)

(43) 公開日 平成28年9月1日(2016.9.1)

|                             |                     |             |
|-----------------------------|---------------------|-------------|
| (51) Int.Cl.                | F I                 | テーマコード (参考) |
| <b>C03C 3/091 (2006.01)</b> | C O 3 C 3/091       | 4 G O 5 9   |
| <b>C03C 21/00 (2006.01)</b> | C O 3 C 21/00 1 O 1 | 4 G O 6 2   |

審査請求 有 請求項の数 10 O L (全 16 頁)

|              |                                     |          |                                                                                     |
|--------------|-------------------------------------|----------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| (21) 出願番号    | 特願2016-112642 (P2016-112642)        | (71) 出願人 | 397068274<br>コーニング インコーポレイテッド<br>アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148<br>31 コーニング リヴァーフロント プ<br>ラザ 1 |
| (22) 出願日     | 平成28年6月6日 (2016.6.6)                | (74) 代理人 | 100073184<br>弁理士 柳田 征史                                                              |
| (62) 分割の表示   | 特願2013-512087 (P2013-512087)<br>の分割 | (74) 代理人 | 100090468<br>弁理士 佐久間 剛                                                              |
| 原出願日         | 平成23年5月18日 (2011.5.18)              | (72) 発明者 | シニュー ゴメス<br>アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148<br>30 コーニング アッパー デレヴァン<br>アヴェニュー 228                |
| (31) 優先権主張番号 | 12/788,559                          | 最終頁に続く   |                                                                                     |
| (32) 優先日     | 平成22年5月27日 (2010.5.27)              |          |                                                                                     |
| (33) 優先権主張国  | 米国 (US)                             |          |                                                                                     |

(54) 【発明の名称】 低い軟化温度および高い靱性を有するガラス

(57) 【要約】

【課題】 低い軟化点および高い靱性を有するガラスを提供する。

【解決手段】 このガラスは、900℃未満の、いくつかの実施の形態においては、約650℃から約825℃までの範囲にある軟化点、および化学強化されていないガラスについて少なくとも300gの圧子損傷閾値を有するアルカリアルミノホウケイ酸ガラスである。このガラスは、アルカリ土類金属、鉛、ヒ素、アンチモン、およびいくつかの実施の形態において、リチウムを含まない。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

650℃から825℃までの範囲にある軟化点、および少なくとも300gの圧子損傷閾値を有するアルカリアルミノホウケイ酸ガラスであって、アルカリ土類金属、鉛、ヒ素、およびアンチモンを含まないことを特徴とするアルカリアルミノホウケイ酸ガラス。

## 【請求項 2】

圧縮応力下にある表面層、および約3000gから約10,000gまでの範囲の圧子損傷閾値を有することを特徴とする請求項1記載のアルカリアルミノホウケイ酸ガラス。

## 【請求項 3】

前記表面層が、イオン交換されており、少なくとも20μmの層の深さおよび少なくとも700MPaの圧縮応力を有することを特徴とする請求項2記載のアルカリアルミノホウケイ酸ガラス。

## 【請求項 4】

前記軟化点が725℃未満であり、前記ガラスが、50～70モル%のSiO<sub>2</sub>、5～15モル%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、5～20モル%のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、0～15モル%のLi<sub>2</sub>O、0～20モル%のNa<sub>2</sub>O、および0～10モル%のK<sub>2</sub>Oを含み、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比が1.2超であり、リチウムを含まないことを特徴とする請求項1から3いずれか1項記載のアルカリアルミノホウケイ酸ガラス。

## 【請求項 5】

前記ガラスが、該ガラスの粘度が少なくとも5kPである温度で、ジルコンに対して不活性であることを特徴とする請求項1から4いずれか1項記載のアルカリアルミノホウケイ酸ガラス。

## 【請求項 6】

イオン交換され、圧縮応力下にある表面層、900℃未満の軟化点、および少なくとも5kgの圧子損傷閾値を有するアルカリアルミノホウケイ酸ガラスであって、アルカリ土類金属、鉛、ヒ素、およびアンチモンを含まないことを特徴とするアルカリアルミノホウケイ酸ガラス。

## 【請求項 7】

前記ガラスが、50～70モル%のSiO<sub>2</sub>、5～15モル%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、5～20モル%のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、0～15モル%のLi<sub>2</sub>O、0～20モル%のNa<sub>2</sub>O、および0～10モル%のK<sub>2</sub>Oを含み、リチウムを含まないことを特徴とする請求項6記載のアルカリアルミノホウケイ酸ガラス。

## 【請求項 8】

前記軟化点が約725℃から約775℃の範囲にあり、R'<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/R<sub>2</sub>O比が1.5未満であり、R<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比が1.2超であり、式中、R'<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびR<sub>2</sub>O=Li<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O、前記圧子損傷閾値が5kgから15kgまでの範囲にあることを特徴とする請求項6または7記載のアルカリアルミノホウケイ酸ガラス。

## 【請求項 9】

前記軟化点が約800℃から約825℃の範囲にあり、R'<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/R<sub>2</sub>O比が1.5から1.7までの範囲にあり、R<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比が1.1から1.2までの範囲にあり、式中、R'<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびR<sub>2</sub>O=Li<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O、前記圧子損傷閾値が25kgから35kgまでの範囲にあることを特徴とする請求項6または7記載のアルカリアルミノホウケイ酸ガラス。

## 【請求項 10】

前記軟化点が約850℃から約900℃の範囲にあり、R'<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/R<sub>2</sub>O比が1.5から1.7までの範囲にあり、R<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比が0.95から1.10までの範囲にあり、式中、R'<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびR<sub>2</sub>O=Li<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O、前記圧子損傷閾値が少なくとも45kgであることを特徴とする請求項6または7記載のアルカリアルミノホウケイ酸ガラス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【関連出願の説明】

## 【0001】

本出願は、米国法典第35編第120条の下での、2010年5月27日に出願された米国特許出願第12/788559号の優先権の恩恵を主張するものである。

## 【技術分野】

## 【0002】

本開示は、低い軟化点および高い損傷耐性を有するガラスに関する。

## 【背景技術】

## 【0003】

マグネシウムアルカリアルミノケイ酸塩ガラスおよびソーダ石灰ガラスが、家庭用電気製品に現在使用されている。マグネシウムアルカリアルミノケイ酸塩ガラスの軟化点は、多くの場合、選択された用途にとって所望の輪郭にガラスを撓ませるために使用される銅製鋳型に損傷を与えるほど高く、一方でソーダ石灰ガラスは、イオン交換により適切に強化することができない。その上、そのようなガラスの熱膨張係数は高い傾向にあり、それゆえ、これらのガラスは、急激な熱変化中に亀裂が生じがちである。

## 【発明の概要】

## 【課題を解決するための手段】

## 【0004】

低い軟化点および高い損傷を有するガラスが提供される。このガラスは、900℃未満の、いくつかの実施の形態においては、約650℃から約825℃までの範囲にある軟化点を有するアルカリアルミノホウケイ酸ガラスである。このガラスは、少なくとも300gの圧子損傷閾値を有し、イオン交換により強化されたときには、少なくとも3000gの損傷閾値を有する。このガラスは、アルカリ土類金属、鉛、ヒ素、およびアンチモンを、いくつかの実施の形態においては、リチウムを含まない。

## 【0005】

したがって、本開示の第1の態様は、650℃から825℃までの範囲にある軟化点および少なくとも300gの圧子損傷閾値を有するアルカリアルミノホウケイ酸ガラスを提供することにある。このガラスは、アルカリ土類金属、鉛、ヒ素、およびアンチモンを含まない。

## 【0006】

本開示の第2の態様は、圧縮応力下にある表面層、900℃未満の軟化点、および少なくとも5kgの圧子損傷閾値を有するアルカリアルミノホウケイ酸ガラスを提供することにある。このガラスは、アルカリ土類金属、鉛、ヒ素、およびアンチモンを含まない。

## 【0007】

これらと他の態様、利点、および顕著な特徴は、以下の詳細な説明、添付図面および付随する特許請求の範囲から明らかになるであろう。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0008】

【図1】イオン交換により強化されたガラス板の断面図

【図2】 $B_2O_3/AI_2O_3$ 比の関数としてガラスの軟化点をプロットしたグラフ

【図3】イオン交換前（pre-IX）とイオン交換後（post-IX）の様々なガラスに関する損傷閾値荷重をプロットしたグラフ

【図4】モル比 $\Sigma R'_2O_3/\Sigma R_2O$ の関数として損傷閾値をプロットしたグラフ

【図5】モル比 $\Sigma R_2O/AI_2O_3$ の関数として圧子閾値をプロットしたグラフ

## 【発明を実施するための形態】

## 【0009】

以下の説明において、図面に示されたいくつかの図に亘り、類似の参照記号は類似の部品または対応する部品を指す。別記しない限り、「上」、「下」、「外側」、「内側」などの用語は、便宜上の単語であり、制限用語と考えるべきではない。その上、群が、成分およびその組合せの群の内の少なくとも1つを含むと記載されているときはいつでも、そ

10

20

30

40

50

の群が、列挙されたそれらの成分のどれも、個別かまたは互いの組合せのいずれかで、含む、から実質的になる、またはからなるものであろうと理解される。同様に、群が、成分およびその組合せの群の内の少なくとも1つからなると記載されているときはいつでも、その群が、列挙されたそれらの成分のどれも、個別かまたは互いの組合せのいずれかで、からなるものであろうと理解される。別記しない限り、値の範囲は、列挙された場合、その範囲の上限と下限の両方およびそれらの間の任意の部分的な範囲を含む。別記しない限り、全ての組成は、モルパーセント（モル%）で表される。

#### 【0010】

概して図面を、特に図1を参照すると、図解は、特定の実施の形態を説明する目的のためであり、本開示または付随の特許請求の範囲をそれに制限することは意図されていないことが理解されよう。図面は、必ずしも一定の縮尺で描かれておらず、その図面の特定の特徴および特定の視野は、明瞭さと簡略さのために、縮尺または図式において誇張されて示されているかもしれない。

10

#### 【0011】

ここに用いたように、「軟化点」および「軟化温度」という用語は、ガラスが流動し、 $10^{7.6}$ ポアズ（P）の粘度を有する温度を称する。別記しない限り、「圧子閾値」という用語は、ビッカース圧子の角部でビッカース（すなわち、放射状の）亀裂を開始するのに必要なビッカース圧子への荷重を称する。

#### 【0012】

ラップトップコンピュータから、携帯電話、音楽およびビデオプレーヤなどに亘る家庭用電気製品はしばしば、イオン交換により強化できる、アルカリアルミノケイ酸マグネシウムガラスなどのガラスを備えている。しかしながら、そのようなガラスの軟化点は、選択された用途にとって所望の輪郭すなわち三次元形状にガラスを撓ませるために使用される鋼製鋳型に損傷を与えるほど高い。その上、そのようなガラスの熱膨張係数（CTE）は高い（例えば、 $91 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ ）傾向にあり、それゆえ、これらのガラスは、急激な熱変化中に亀裂が生じがちである。

20

#### 【0013】

したがって、低い軟化温度および低いCTEを有し、そのような用途に適したガラス物品が提供される。その上、そのガラスは、優れたイオン交換特徴、亀裂の開始に対する高い耐性を有し、フュージョン法により成形可能である。そのガラス物品は、いくつかの実施の形態において、約900℃未満の軟化点、他の実施の形態において、約825℃未満の軟化点、さらに他の実施の形態において、約650℃から約825℃までの範囲の軟化点を有するアルカリアルミノホウケイ酸ガラスを含む。いくつかの実施の形態において、そのアルカリアルミノホウケイ酸ガラスは、イオン交換により化学強化せずに、少なくとも300gの圧子損傷閾値を有する。このアルカリアルミノホウケイ酸ガラスは、アルカリ土類金属および鉛を含まない。いくつかの実施の形態において、アルカリアルミノホウケイ酸ガラスは、リチウム、ヒ素、アンチモン、鉛、および／または遷移金属の少なくとも1つを含まない。

30

#### 【0014】

いくつかの実施の形態において、アルカリアルミノホウケイ酸ガラスはイオン交換により強化される。この目的において、そのガラスの表面層におけるイオンが、そのガラス中に存在するイオンと同じ価数または酸化状態を有するより大きいイオンにより置き換えられる一交換される。このアルカリアルミノホウケイ酸ガラスの表面層中のイオンおよび前記より大きいイオンは、以下に限られないが、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Rb}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Tl}^+$ 、 $\text{Cu}^+$ などの一価の金属陽イオンである。

40

#### 【0015】

イオン交換プロセスは、概して、アルカリアルミノホウケイ酸ガラスを、そのガラス中のより小さいオンと交換されるべきより大きいイオンを含有する溶融塩浴中に浸漬する工程を含む。以下に限られないが、浴の組成と温度、浸漬時間、塩浴中へのガラスの浸漬の回数、多数の塩浴の使用、徐冷、洗浄などの追加の工程を含むイオン交換プロセスのパラ

50

メータは、一般に、ガラスの組成と層の所望の深さおよび強化操作により達成すべきガラスの圧縮応力によって決まることが、当業者に認識されるであろう。一例として、アルカリ金属含有ガラスのイオン交換は、以下に限られないが、より大きいアルカリ金属イオンの硝酸塩、硫酸塩、および塩化物などの塩を含有する少なくとも1つの溶融塩浴中の浸漬により行うことができる。溶融塩浴の温度は、概して、約380℃から約450℃までの範囲にあり、浸漬時間は約16時間までに及ぶ。しかしながら、上述したものとは異なる温度および浸漬時間を使用しても差し支えない。そのようなイオン交換処理は、概して、圧縮応力下にある外側表面層（ここでは、「層の深さ」または「DOL」とも称する）を有する強化済みアルカリアルミノホウケイ酸ガラスをもたらす。

#### 【0016】

イオン交換により強化されたアルカリアルミノホウケイ酸ガラス板の断面図が図1に示されている。強化ガラス板100は、厚さ $t$ 、互いに実質的に平行な第1の表面110と第2の表面120、中央部分115、および第1の表面110を第2の表面120に接続する縁130を有する。強化ガラス板100は、各表面の下に、それぞれ、深さ $d_1$ 、 $d_2$ まで、第1の表面110および第2の表面120から延在する強化表面層112、122を有する。強化表面層112、122は圧縮応力下にあるのに対し、中央部分115は引張応力下、または張力下にある。中央部分115における引張応力は、強化表面層112、122における圧縮応力と釣り合い、それゆえ、強化ガラス板100内に平衡を維持する。強化表面層112、122が延在する深さ $d_1$ 、 $d_2$ は、一般に、「層の深さ」と個別に称される。縁130の一部分132も、強化プロセスの結果として強化されているであろう。強化ガラス板100の厚さ $t$ は、一般に、約0.1mmから約2mmまでの範囲にある。1つの実施の形態において、厚さ $t$ は、約0.5mmから約1.3mmまでの範囲にある。

#### 【0017】

イオン交換済みガラス板100は、少なくとも3000gの圧子損傷閾値を有する。いくつかの実施の形態において、アルカリアルミノホウケイ酸ガラスの圧子閾値は約3000gから約10,000gまでの範囲にある。1つの実施の形態において、イオン交換済み表面層112、122は各々、少なくとも20 $\mu$ mの層の深さおよび少なくとも約60MPaの圧縮応力を有する。

#### 【0018】

いくつかの実施の形態において、前記アルカリアルミノホウケイ酸ガラスは、50～70モル%の $\text{SiO}_2$ 、5～15モル%の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、5～20モル%の $\text{B}_2\text{O}_3$ 、0～15モル%の $\text{Li}_2\text{O}$ 、0～20モル%の $\text{Na}_2\text{O}$ 、および0～10モル%の $\text{K}_2\text{O}$ を含み、から実質的になり、またはからなり、かつアルカリ土類酸化物を実質的に含まない（すなわち、アルカリ土類酸化物は、積極的すなわち意図的に前記ガラスに加えられないが、微量の汚染物質として少量存在してもよい）。いくつかの実施の形態において、前記ガラスは、10モル%までの $\text{P}_2\text{O}_5$ をさらに含んでも差し支えない、および／または3.3モル%までの $\text{SnO}_2$ を清澄剤として加えても差し支えない。いくつかの実施の形態において、前記アルカリアルミノホウケイ酸ガラスは、リチウム、アンチモン、ヒ素、鉛、銀、および銅の内の少なくとも1種類も実質的に含まない。他の実施の形態において、フッ素、塩素、および臭素などのハロゲンを清澄剤として前記アルカリアルミノホウケイ酸ガラスに加えても差し支えない。あるいは、3.3モル%までの $\text{SnO}_2$ を清澄剤として加えても差し支えない。

#### 【0019】

いくつかの実施の形態において、前記アルカリアルミノホウケイ酸ガラスは、以下に限られないが、フュージョンドロー法、スロットドロー法、リドロー法などの当該技術分野に公知の方法を使用してダウンドローされ、少なくとも135キロポアズ（kPa）の液相線粘度を有する。他の実施の形態において、前記アルカリアルミノホウケイ酸ガラスは少なくとも1メガポアズ（MPa）の粘度を有する。上述した実施の形態の全ての中で、前記アルカリアルミノホウケイ酸ガラスは、いくつかの実施の形態において、ガラスが少なく

10

20

30

40

50

とも5キロポアズの粘度を有する温度でジルコンに対して不活性である。

#### 【0020】

ここに記載したアルカリアルミノホウケイ酸ガラスの代表的な組成および物理的性質が表1aと1bに列挙されている。歪み点、徐冷点、および軟化点などの性質は、ファイバの伸長によって決定した。層の深さおよび表面圧縮応力（SC）などのイオン交換（IX）特性は、それぞれ、偏光顕微鏡および／または表面応力メーターにより得た。中央張力または中央引張応力（CT）はDOL値およびCS値から計算した。

#### 【0021】

表1aに列挙されたイオン交換特性は、単一段階イオン交換処理（すなわち、単一のイオン交換浴または100%の $\text{NaNO}_3$ または $\text{NaNO}_3$ と $\text{KNO}_3$ の混合物（質量で60／40、80／20、または90／10）いずれかの塩浴中のガラスの浸漬）を使用して得た。ほとんどの場合、ここに記載したアルカリアルミノホウケイ酸ガラスは、大きいDOL（一般に100 $\mu\text{m}$ 超）および比較的低いCS（＜50MPa）により特徴付けられる。より大きい圧縮応力は、ガラスを最初に第1のイオン交換浴または塩浴中に浸漬し、次いで、第1の浴の組成とは異なる組成を有する第2のイオン交換浴または塩浴中に浸漬する二段階IXプロセスを使用して得ることができる。例えば、二段階イオン交換プロセスは、2から15時間に亘る、390℃から410℃までの範囲の温度での、100%の $\text{NaNO}_3$ または60%の $\text{KNO}_3$ ／40%の $\text{NaNO}_3$ の混合物いずれかの組成を有する第1の浴中の浸漬と、それに続く、5分間から15時間に及ぶ期間に亘る、390℃から410℃までの範囲の温度での100%の $\text{KNO}_3$ またはより大きい陽イオンの塩（例えば、 $\text{RbNO}_3$ ）の第2の浴中の浸漬を含み得る。

#### 【0022】

表1bには、追加のアルカリアルミノホウケイ酸ガラスの組成および熱的性質と機械的性質が列挙されている。100%の $\text{NaNO}_3$ 浴または60質量%の $\text{KNO}_3$ および40質量%の $\text{NaNO}_3$ を含む浴いずれかを使用してイオン交換されたガラスについて、層の深さおよび圧子損傷閾値が報告されている。混合 $\text{K}^+/\text{Na}^+$ 浴中のイオン交換により、ガラス中の $\text{Li}^+$ が浴からの $\text{Na}^+$ と交換されるだけでなく、ガラス中の $\text{Na}^+$ も浴からの $\text{K}^+$ と交換され、それゆえ、ガラス表面での圧縮応力が増加する。表面でのCSの増加は、転じて、ガラスの損傷耐性に寄与する。元のガラスについて測定した損傷閾値（すなわち、表1bに「Pre-IX」と表示された、イオン交換前）も列挙されている。100%の $\text{NaNO}_3$ 浴中のイオン交換により、 $\text{KNO}_3:\text{NaNO}_3$ の60:40質量パーセントの混合物の混合塩浴を使用して得たものと、同一ではないかもしれないが、匹敵する層の深さが生じる。 $\text{NaNO}_3$ 中でイオン交換されたガラスについての損傷閾値は、イオン交換前の元のガラスについて測定したものより少なくとも3倍大きい。混合 $\text{KNO}_3:\text{NaNO}_3$ 浴中でイオン交換されたガラスについての損傷閾値は、元のガラスについてイオン交換前に測定されたものよりも、少なくとも5倍大きい。

#### 【0023】

【表 1 a】

表 1a. ここに記載したアルカリアルミノホウケイ酸ガラスの代表的な組成および物理的性質

| 組成                                                                  | A      |      | B                                                       |      | C                                                       |      | D      |      | E     |      |
|---------------------------------------------------------------------|--------|------|---------------------------------------------------------|------|---------------------------------------------------------|------|--------|------|-------|------|
|                                                                     | 質量%    | モル%  | 質量%                                                     | モル%  | 質量%                                                     | モル%  | 質量%    | モル%  | 質量%   | モル%  |
| SiO <sub>2</sub>                                                    | 59.1   | 63.7 | 60.8                                                    | 65.7 | 58.4                                                    | 63.9 | 60.6   | 65.7 | 61.1  | 63.9 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                      | 11.8   | 7.4  | 17.7                                                    | 11.3 | 11.3                                                    | 7.3  | 19.2   | 12.3 | 11.8  | 7.3  |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                       | 17.7   | 16.4 | 11.9                                                    | 11.1 | 17.3                                                    | 16.3 | 9.7    | 9.1  | 18.1  | 16.3 |
| Li <sub>2</sub> O                                                   | 2.1    | 4.4  | 2.1                                                     | 4.6  | 1.6                                                     | 3.5  | 2.3    | 5.0  | 3.1   | 6.5  |
| Na <sub>2</sub> O                                                   | 6.9    | 7.1  | 5.9                                                     | 6.2  | 2.8                                                     | 3.0  | 6.3    | 6.6  | 5.9   | 6.0  |
| K <sub>2</sub> O                                                    | 1.5    | 1.0  | 1.6                                                     | 1.1  | 8.6                                                     | 6.0  | 1.9    | 1.3  | ---   | ---  |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (モル%) | 2.2    |      | 1.0                                                     |      | 2.2                                                     |      | 0.7    |      | 2.2   |      |
| Σ R <sub>2</sub> O (モル%)                                            | 12.1   |      | 11.9                                                    |      | 12.5                                                    |      | 12.9   |      | 12.5  |      |
| Σ R <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (モル%)             | 1.6    |      | 1.1                                                     |      | 1.7                                                     |      | 1.1    |      | 1.7   |      |
| 歪み点                                                                 | 457°C  |      | 486°C                                                   |      | 457°C                                                   |      | 506°C  |      | 465°C |      |
| 徐冷点                                                                 | 496°C  |      | 532°C                                                   |      | 497°C                                                   |      | 555°C  |      | 501°C |      |
| 軟化点                                                                 | 671°C  |      | 771°C                                                   |      | 679°C                                                   |      | 802°C  |      | 659°C |      |
| CTE (× 10 <sup>-7</sup> /° C)                                       | 67.0   |      | 63.0                                                    |      | 66.3                                                    |      | 65.2   |      | 59.2  |      |
| 密度 (g/cm <sup>3</sup> )                                             | 2.34   |      | 2.31                                                    |      | 2.33                                                    |      | 2.33   |      | 2.32  |      |
| 200P での温度                                                           |        |      | 1619°                                                   |      | 1409°                                                   |      | 1678°  |      |       |      |
| 液相線温度                                                               |        |      | 880°C                                                   |      | < 770°C                                                 |      | 960°C  |      |       |      |
| 液相線粘度                                                               |        |      | 2MP                                                     |      | 6MP                                                     |      | > 6MP  |      |       |      |
| IX 特性                                                               |        |      | 60:40 NaNO <sub>3</sub> /KNO <sub>3</sub><br>(360°-8hr) |      | 60:40 NaNO <sub>3</sub> /KNO <sub>3</sub><br>(340°-4hr) |      |        |      |       |      |
| DOL (μm)                                                            |        |      | 75                                                      |      | 12                                                      |      |        |      |       |      |
| CS (MPa)                                                            |        |      | 240                                                     |      | 157                                                     |      |        |      |       |      |
| CT (MPa)                                                            |        |      | 31                                                      |      | 2.0                                                     |      |        |      |       |      |
| 圧子損傷閾値荷重<br>(g)                                                     | (測定せず) |      | 500                                                     |      | 500                                                     |      | (測定せず) |      | 300   |      |
| - イオン交換(IX)前                                                        |        |      |                                                         |      |                                                         |      |        |      |       |      |

【 0 0 2 4 】

【表 1 b】

表 1b. ここに記載したアルカリアルミノホウケイ酸ガラスの代表的な組成および物理的性質

| 組成                                                                            | F       |      | G       |      | H            |      | I       |      |
|-------------------------------------------------------------------------------|---------|------|---------|------|--------------|------|---------|------|
|                                                                               | 質量%     | モル%  | 質量%     | モル%  | 質量%          | モル%  | 質量%     | モル%  |
| SiO <sub>2</sub>                                                              | 60.5    | 65.7 | 61.7    | 65.7 | 61.8         | 65.7 | 62.5    | 65.7 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                | 19.2    | 12.3 | 19.6    | 12.3 | 19.7         | 12.3 | 16.7    | 10.3 |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                 | 9.8     | 9.1  | 10.0    | 9.1  | 7.8          | 7.1  | 10.1    | 9.1  |
| Li <sub>2</sub> O                                                             | 2.3     | 5    | 3.3     | 7    | 3.3          | 7    | 3.3     | 7    |
| Na <sub>2</sub> O                                                             | 6.3     | 6.6  | 4.5     | 4.6  | 6.4          | 6.6  | 6.5     | 6.6  |
| K <sub>2</sub> O                                                              | 1.9     | 1.3  | 1.9     | 1.3  | 1.9          | 1.3  | 1.9     | 1.3  |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (モル%)           | 0.74    |      | 0.74    |      | 0.58         |      | 0.88    |      |
| Σ R <sub>2</sub> O (モル%)                                                      | 12.9    |      | 12.9    |      | 14.9         |      | 14.9    |      |
| Σ R <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (モル%)                       | 1.05    |      | 1.05    |      | 1.21         |      | 1.45    |      |
| 歪み点                                                                           | 492° C  |      | 491° C  |      | 480° C       |      | 468° C  |      |
| 徐冷点                                                                           | 540° C  |      | 538° C  |      | 521° C       |      | 507° C  |      |
| 軟化点                                                                           | 785° C  |      | 786° C  |      | 731° C       |      | 691° C  |      |
| CTE (x 10 <sup>-7</sup> /° C)                                                 | 66      |      | 62      |      | 70           |      | 69      |      |
| 密度 (g/cm <sup>3</sup> )                                                       | 2.334   |      | 2.327   |      | 2.261        |      | 2.369   |      |
| 200P での温度                                                                     | 1633° C |      | 1608° C |      | 1614° C      |      | 1544° C |      |
| 液相線温度                                                                         | 890° C  |      | 990° C  |      | 955° C >20MP |      | 880° C  |      |
| 液相線粘度                                                                         | 6MP     |      | 0.4MP   |      |              |      | 0.3MP   |      |
| IX 特性                                                                         |         |      |         |      |              |      |         |      |
| 10 時間に亘る NaNO <sub>3</sub> 中の<br>390°C での DOL (μm)                            | 294     |      | 270     |      | 245          |      | 265     |      |
| 10 時間に亘る<br>60%KNO <sub>3</sub> /40%NaNO <sub>3</sub> 中の<br>390°C での DOL (μm) | 294     |      | 270     |      | 245          |      | 240     |      |
| 圧子損傷閾値荷重(gf)                                                                  |         |      |         |      |              |      |         |      |
| Pre-IX                                                                        | 1000    |      | 1000    |      | 1000         |      | 500     |      |
| Post-IX                                                                       |         |      |         |      |              |      |         |      |
| 10 時間に亘る 390°C での<br>NaNO <sub>3</sub>                                        | 3000    |      | 3000    |      | 3000         |      | 3000    |      |
| 10 時間に亘る 390°C での<br>60%KNO <sub>3</sub> /40%NaNO <sub>3</sub>                | 5000    |      | 7000    |      | 6000         |      | 6000    |      |

## 【0025】

アルカリアルミノホウケイ酸ガラス中の B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比が、ここに記載したガラスの軟化点を低下させる一因であることが分かった。表 1 a に列挙されたガラスの軟化点が B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> モル比の関数として図 2 にプロットされている。高温での粘度および軟化点のデータに基づいて、一般に、1600℃未満の200P温度（すなわち、ガラスが200ポアズの粘度を有する温度）により、ガラスの軟化点が750℃未満となる。図 2

に示されたデータの線形回帰分析から計算できるように、ここに記載したアルカリアルミノホウケイ酸ガラスについて750℃未満の軟化点を達成するためには、1.2超の $B_2O_3/Al_2O_3$ モル比が必要である。

#### 【0026】

ここに記載したアルカリアルミノホウケイ酸ガラスは、アルカリアルミノケイ酸塩ガラスおよびソーダ石灰ガラスよりも、より損傷耐性である。これらのアルカリアルミノホウケイ酸ガラスの本質的に高い損傷耐性は、その構造中に非架橋酸素の欠如と関連付けられる。この本質的な損傷耐性は、イオン交換によってガラスに圧縮層を加えることによってさらに改善することができる。イオン交換前（pre-IX）およびイオン交換後（post-IX）の様々なガラスについて得られた損傷閾値荷重が、図3において比較されている。アルカリアルミノケイ酸塩ガラスおよびソーダ石灰ガラスは、それぞれ、100gと300gのイオン交換前の損傷閾値を有するのに対し、ここに記載したアルカリアルミノホウケイ酸ガラスは、少なくとも500gの、いくつかの場合には、少なくとも1000gの（表の例を参照）イオン交換前の損傷閾値を有する。イオン交換により強化したときに、ここに記載したアルカリアルミノホウケイ酸ガラスのいくつかの実施の形態は、7000gほど高い損傷閾値を示す。対照的に、約10μmの圧縮層の深さおよび約650MPaの圧縮応力を有する、イオン交換済みのソーダ石灰ガラスは、約800gの最大損傷閾値に到達する。約50μmのDOLおよび約750MPaの圧縮応力を有する、イオン交換済みのアルカリアルミノケイ酸塩ガラスにおいて、5000gほど高い損傷閾値が達成され得る。ここに記載したガラスのシリカ含有量を増加させることにより、および／またはアルミナ濃度を減少させることにより、ここに記載したガラスへの暴露の際にジルコンの反応性または破損の程度を減少させることができる。

#### 【0027】

前記アルカリアルミノホウケイ酸ガラスは、いくつかの実施の形態において、そのガラスがイオン交換により強化されたときに、圧縮応力下にある表面層、900℃未満の軟化点、および少なくとも5kgの圧子損傷閾値を有する。これらの実施の形態において、このガラスは、50～70モル%の $SiO_2$ 、5～15モル%の $Al_2O_3$ 、5～20モル%の $B_2O_3$ 、0～15モル%の $Li_2O$ 、0～20モル%の $Na_2O$ 、および0～10モル%の $K_2O$ を含み、から実質的になり、またはからなり、かつアルカリ土類酸化物を実質的に含まない。いくつかの実施の形態において、前記ガラスは、10モル%までの $P_2O_5$ をさらに含んでも差し支えない、および／または3.3モル%までの $SnO_2$ を清澄剤として加えても差し支えない。いくつかの実施の形態において、前記アルカリアルミノホウケイ酸ガラスは、リチウム、アンチモン、ヒ素、鉛、銀、および銅の内の少なくとも1種類も実質的に含まない。他の実施の形態において、フッ素、塩素、および臭素などのハロゲンを清澄剤として前記アルカリアルミノホウケイ酸ガラスに加えても差し支えない。これらのガラスの様々な成分の濃度を調節することによって、低い軟化点、高い靱性、高い圧縮応力、大きい層の深さ、および低いジルコン破損粘度などの所望の特性の組合せを有するガラスを得ることができる。例えば、ガラスのホウ素とアルカリの含有量を増加させつつ、シリカおよびアルミナの濃度を低下させることによって、低い軟化点を得ることができる。

#### 【0028】

イオン交換によるガラスの強化後のより大きい靱性（すなわち、より大きい損傷閾値）は、 $\Sigma R'_2O_3/\Sigma R_2O$ のモル比が約1.5から約1.7までの範囲にあり、かつ $\Sigma R_2O/Al_2O_3$ のモル比が1.12以下となるように、アルミナと $B_2O_3$ （一緒にして、ここでは $R'_2O_3$ と称される）およびアルカリ金属酸化物（一緒にして、ここでは $R_2O$ と称される）の濃度を調節することによって達成することができる。 $\Sigma R'_2O_3/\Sigma R_2O$ のモル比の損傷閾値への影響が図4に示されている。モル比の値が、 $1.5 \leq \Sigma R'_2O_3/\Sigma R_2O$ のモル比 $\leq 1.7$ の範囲から外に移るにつれて、損傷閾値は急激に下落する。 $\Sigma R_2O/Al_2O_3$ のモル比の圧子荷重の影響が図5に示されている。このモル比がより大きい値から電荷が釣り合う組成（1.00）に近づくにつれて、圧子荷重が急激に増加

する。より大きい層の深さおよび表面圧縮応力は、ガラスのアルミナ含有量を増加させることにより、および／またはホウ素含有量を低下させることにより、イオン交換によって達成できる。

#### 【0029】

ここに記載したアルカリアルミノホウケイ酸ガラスの組成は、各ガラスが示す軟化温度と靱性の組合せにしたがって分類することができる。そのようなガラスの群の1つは、ガラスが約725℃から約775℃までの範囲の軟化点および約1150℃から約1600℃までの範囲の200ポアズ(200P)温度を有する場合の、「軟質かつ靱性」であると判断される。イオン交換により強化した場合、これらのガラスは、約5kgから約15kgまでの範囲の損傷閾値荷重を有する。組成的に、これらの軟質かつ靱性のガラスについての $\Sigma R'_2O_3 / \Sigma R_2O$ のモル比は1.5未満であり、 $\Sigma R_2O / Al_2O_3$ のモル比は1.12超である。その上、そのような軟質かつ靱性のガラスは、1MP(メガポアズ)超の液相線粘度および約5kP(キロポアズ)から約15kPまでの範囲のジルコン破損粘度を有する。軟質かつ靱性のアルカリアルミノホウケイ酸ガラスの性質および代表的な組成が、表2に列挙されている。

#### 【0030】

【表 2】

表2. 軟質かつ靱性のアルカリアルミノホウケイ酸ガラスの性質および代表的な組成

|                                | 軟質+靱性なガラス                                             |         |         |         |
|--------------------------------|-------------------------------------------------------|---------|---------|---------|
| 組成範囲                           | $R_2O_3/R_2O < 1.5$ , $R_2O/Al_2O_3 > 1.2$            |         |         |         |
| 典型的な特性                         | 軟化点: 725-775°C<br>200P温度: 1550-1600°C<br>閾値荷重: 5-15kg |         |         |         |
| 例                              | AA                                                    | BB      | CC      | DD      |
| 組成 (モル%)                       |                                                       |         |         |         |
| SiO <sub>2</sub>               | 63.7                                                  | 61.2    | 65.7    | 60.2    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 12.0                                                  | 12.5    | 8.0     | 12.5    |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 8.0                                                   | 10.0    | 10.0    | 10.0    |
| Na <sub>2</sub> O              | 15.7                                                  | 15.7    | 15.7    | 15.7    |
| K <sub>2</sub> O               | 0.6                                                   | 0.6     | 0.6     | 0.6     |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | ---                                                   | ---     | ---     | 1.0     |
| SnO <sub>2</sub>               | 0.1                                                   | 0.1     | 0.1     | 0.1     |
| 軟化点                            | 761°C                                                 | 752°C   | 725°C   | 759°C   |
| 200P 温度                        | 1596°C                                                | 1549°C  | 1446°C  | 1532°C  |
| イオン交換 <sup>1</sup>             |                                                       |         |         |         |
| 温度                             | 390°C                                                 | 410°C   | 420°C   | 420°C   |
| 時間                             | 15 hr                                                 | 12 hr   | 15 hr   | 12 hr   |
| CS                             | 975 MPa                                               | 805 MPa | 642 MPa | 680 MPa |
| DOL                            | 20 μm                                                 | 40 μm   | 35 μm   | 61 μm   |
| 閾値荷重                           | 6 kg                                                  | 15 kg   | 試験せず    | 試験せず    |
| 他の特性                           | 液相線粘度: >1MP<br>ジルコン破損: 5-15 kP                        |         |         |         |

10

20

30

<sup>1</sup> 100% KNO<sub>3</sub> 塩浴中のイオン交換.

## 【0031】

中間の軟性および靱性を有する、ここに記載したアルカリアルミノホウケイ酸ガラスは、イオン交換により強化した場合、約800℃から約825℃までの範囲の軟化点、約1600℃から約1650℃までの範囲の200P温度、および約25kgから約40kgまでの範囲の損傷閾値荷重を有する。その上、このアルカリアルミノホウケイ酸ガラスの中間の群におけるガラスは、1MP超の液相線粘度、および約15kP（キロポアズ）から約40kPまでの範囲のジルコン破損粘度を有する。これらのガラスについての $\Sigma R_2O_3 / \Sigma R_2O$ のモル比は約1.5から約1.7までの範囲にあり、 $\Sigma R_2O / Al_2O_3$ のモル比は約1.1から約1.2までの範囲にある。中間の軟性および靱性を有するアルカリアルミノホウケイ酸ガラスの代表的な組成が、表3に列挙されている。

40

## 【0032】

## 【表 3】

表3. 中間の軟性および靱性を有するアルカリアルミノホウケイ酸ガラスの性質および代表的な組成

|                                | 中間の靱性を有するガラス                                           |         |         |         |         |         |
|--------------------------------|--------------------------------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 組成範囲                           | $R_2O_3/R_2O=1.5-1.7$ ,<br>$R_2O/Al_2O_3=1.1-1.2$      |         |         |         |         |         |
| 典型的な特性                         | 軟化点: 800-825°C<br>200P温度: 1600-1650°C<br>閾値荷重: 25-35kg |         |         |         |         |         |
| 例<br>(196<br>シリーズ)             | EE                                                     | FF      | GG      | HH      | II      | JJ      |
| 組成<br>(モル%)                    | 61.5                                                   | 61.2    | 61.3    | 60.0    | 60.5    | 60.5    |
| SiO <sub>2</sub>               | 13.2                                                   | 13.5    | 14.0    | 14.1    | 13.8    | 14.0    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 10.5                                                   | 10.0    | 9.5     | 10.2    | 10.2    | 10.0    |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 14.3                                                   | 14.7    | 14.7    | 15.2    | 15.0    | 15.0    |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.5                                                    | 0.6     | 0.5     | 0.5     | 0.5     | 0.5     |
| K <sub>2</sub> O               | 0.1                                                    | 0.1     | 0.1     | 0.1     | 0.1     | 0.1     |
| SnO <sub>2</sub>               |                                                        |         |         |         |         |         |
| 軟化点                            | 801°C                                                  | 798°C   | 825°C   | 803°C   | 795°C   | 825°C   |
| 200P 温度                        | 1633°C                                                 | 1630°C  | 1651°C  | 1591°C  | 1590°C  | 1625°C  |
| イオン交換                          |                                                        |         |         |         |         |         |
| <sup>1</sup>                   | 410°C                                                  | 390°C   | 390°C   | 410°C   | 390°C   | 410°C   |
| 温度                             | 15 hr                                                  | 15 hr   | 15 hr   | 15hr    | 15 hr   | 15 hr   |
| 時間                             | 758 MPa                                                | 818 MPa | 830 MPa | 775 MPa | 834 MPa | 701 MPa |
| CS                             | 41 μm                                                  | 35 μm   | 41 μm   | 40 μm   | 39 μm,  | 56 μm   |
| DOL                            | 30-35                                                  | 25-30   | 50 kg   | 35-40   | 35-40   | 30 kg   |
| 閾値荷重                           | kg                                                     | kg      |         | kg      | kg      |         |
| 他の特性                           | 液相線粘度: >1 MP<br>ジルコン破損: 15-40 kP                       |         |         |         |         |         |

<sup>1</sup> 100% KNO<sub>3</sub> 塩浴中のイオン交換.

## 【0033】

ここに記載した極めて靱性であるアルカリアルミノホウケイ酸ガラスは、約850°Cから約900°Cまでの範囲の軟化点、および約1650°Cから約1700°Cまでの範囲の200P温度を有する。これらのガラスは、イオン交換した場合、少なくとも約45kgの損傷閾値荷重を有する。これらのガラスの各々は、1MP超の液相線粘度および約35kPから約50kPまでの範囲のジルコン破損粘度を有する。 $\Sigma R'_2O_3/\Sigma R_2O$ のモル比は約1.5から約1.7までの範囲にあり、 $\Sigma R_2O/Al_2O_3$ のモル比は約0.95から約1.10までの範囲にある。極めて靱性であるアルカリアルミノホウケイ酸ガラスの代表的な組成が、表4に列挙されている。

## 【0034】

10

20

30

40

【表 4】

表4. 極度の靱性を有するアルカリアルミノホウケイ酸ガラスの性質および代表的な組成

|                                | 超靱性ガラス                                                            |                  |                  |                  |                  |
|--------------------------------|-------------------------------------------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 組成範囲                           | $R_2O_3/R_2O=1.5-1.7$<br>$R_2O/Al_2O_3=0.95-1.10$                 |                  |                  |                  |                  |
| 典型的な特性                         | 軟化点: 850-900°C<br>200P温度: 1650-1700°C<br>閾値荷重: $\geq 45\text{kg}$ |                  |                  |                  |                  |
| 例<br>(196シリーズ)                 | KK                                                                | LL               | MM               | NN               | OO               |
| 組成 (モル%)                       |                                                                   |                  |                  |                  |                  |
| SiO <sub>2</sub>               | 61.5                                                              | 61.0             | 60.5             | 61.5             | 63.0             |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 14.5                                                              | 14.3             | 14.5             | 15.0             | 13.8             |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 9.0                                                               | 9.5              | 9.3              | 9.0              | 9.0              |
| Na <sub>2</sub> O              | 14.5                                                              | 14.7             | 15.2             | 14.0             | 13.7             |
| K <sub>2</sub> O               | 0.5                                                               | 0.5              | 0.5              | 0.5              | 0.5              |
| SnO <sub>2</sub>               | 0.1                                                               | 0.1              | 0.1              |                  |                  |
| 軟化点                            | 801°C                                                             | 798°C            | 825°C            | 899°C            | 894°C            |
| 200P 温度                        | 1633°C                                                            | 1630°C           | 1651°C           | 1660°C           | 1685°C           |
| イオン交換 <sup>1</sup>             |                                                                   |                  |                  |                  |                  |
| 温度                             | 410°C                                                             | 410°C            | 410°C            | 390°C            | 370°C            |
| 時間                             | 15 hr                                                             | 15hr             | 15hr             | 15hr             | 15hr             |
| CS                             | 726MPa                                                            | 805MPa           | 822MPa           | 794MPa           | 718MPa           |
| DOL                            | 52 $\mu\text{m}$                                                  | 48 $\mu\text{m}$ | 49 $\mu\text{m}$ | 44 $\mu\text{m}$ | 56 $\mu\text{m}$ |
| 閾値荷重                           | >50 kg                                                            | 45-50 kg         | 試験せず             | >50 kg           | 40-45 kg         |
| 他の特性                           | 液相線粘度: >1MP<br>ジルコン破損: 35-50kP                                    |                  |                  |                  |                  |

<sup>1</sup> 100% KNO<sub>3</sub> 塩浴中のイオン交換.

## 【0035】

ここに記載されたアルカリアルミノホウケイ酸ガラス物品は、以下に限られないが、電話、他の通信装置、エンターテインメント装置、携帯型コンピュータ、ラップトップコンピュータおよびノート型コンピュータを含む、タッチスクリーンおよび携帯型電子装置などの用途における、ディスプレイウィンドウ、カバープレート、スクリーン、構造上の特徴などとして使用するための平面板に形成することができる。いくつかの実施の形態において、そのようなアルカリアルミノホウケイ酸ガラス物品は、形状が平面（すなわち、実質的に平ら）である。あるいは、これらのガラス物品は、ある程度の曲率、輪郭、または半径プロファイル部分を有する非平面すなわち三次元形状に、垂下、成形、研磨、研削、または当該技術分野に公知の他の手段によって形成しても差し支えない。

## 【0036】

説明目的で典型的な実施の形態を述べてきたが、先に記載は、本開示の範囲または添付の特許請求の範囲への制限であると見なすべきではない。したがって、本開示または添付の特許請求の範囲から逸脱せずに、様々な改変、適用、および変更が当業者に想起される

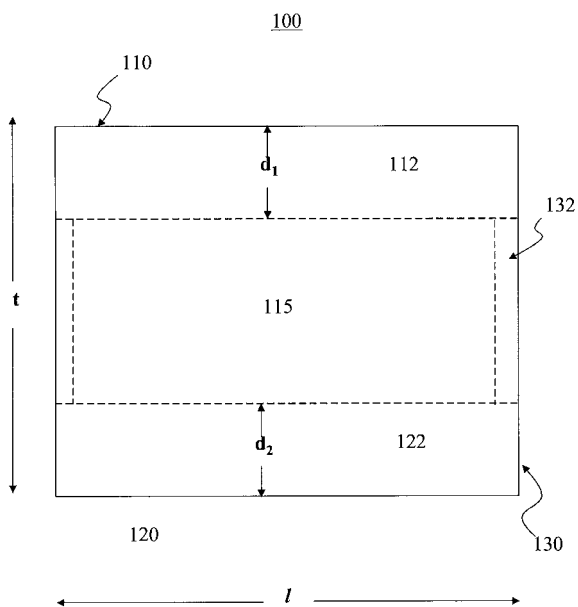
であろう。

【符号の説明】

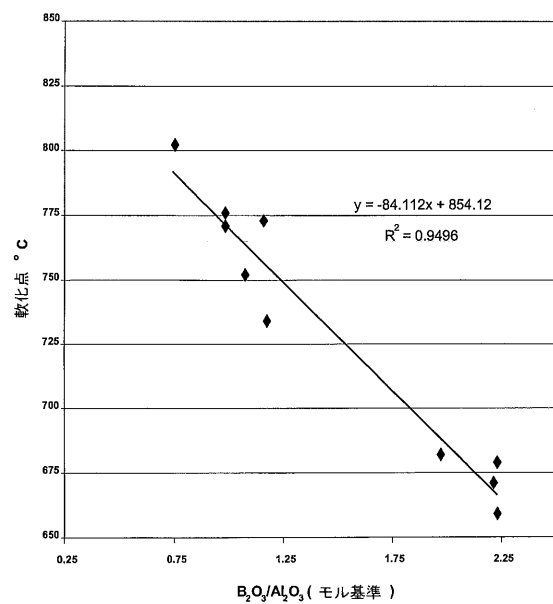
【0037】

100 強化ガラス板  
 110 第1の表面  
 115 中央部分  
 120 第2の表面  
 130 縁  
 112, 122 強化表面層

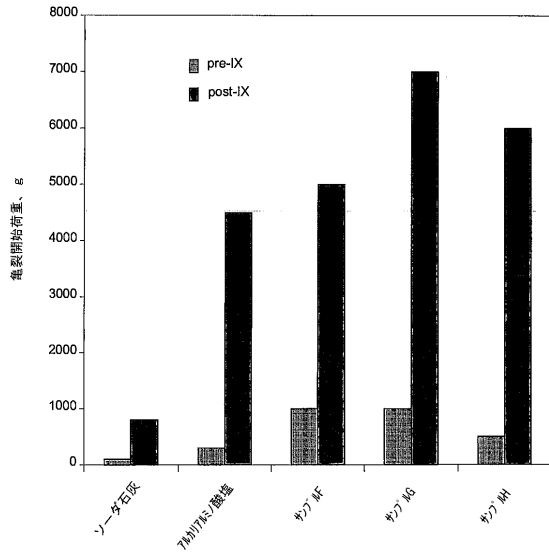
【図1】



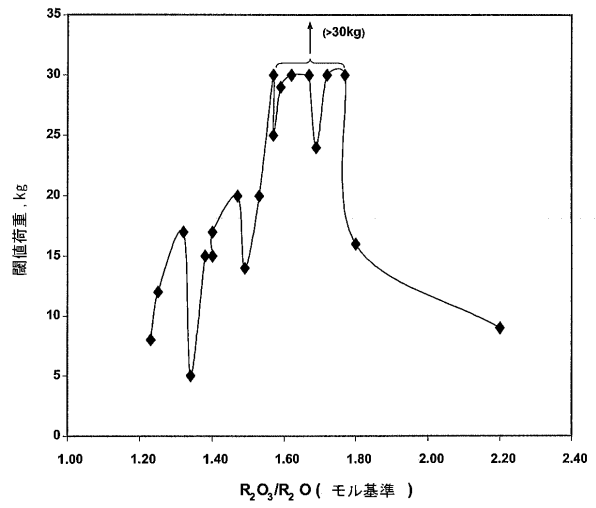
【図2】



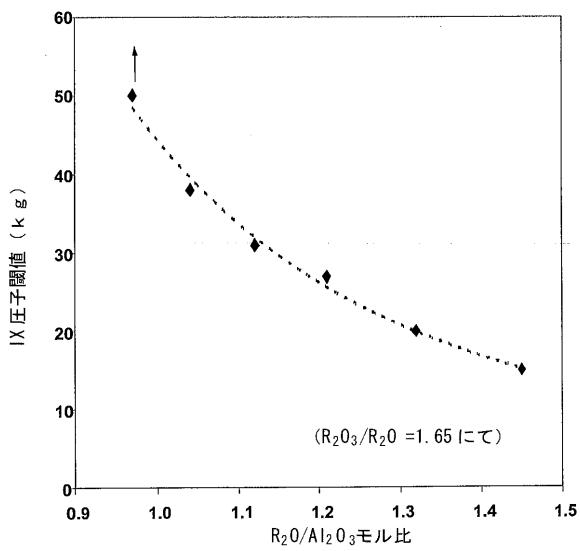
【図 3】



【図 4】



【図 5】



---

フロントページの続き

(72)発明者 リサ エー ランバーソン

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 7 0 ペインテッド ポスト ウェスト ヒル ロード  
3 8 2 2

(72)発明者 ロバート エム モリーナ

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 5 8 リンドレイ ブラウンタウン ロード 1 0 9 0  
4

F ターム(参考) 4G059 AA01 AC16 HB03 HB13 HB14 HB23

4G062 AA01 BB01 CC10 DA06 DB03 DB04 DC03 DC04 DD01 DE01

DF01 EA01 EA02 EA03 EA04 EA10 EB01 EB02 EB03 EB04

EC01 EC02 EC03 ED01 EE01 EF01 EG01 FA01 FA10 FB01

FC01 FD01 FE01 FF01 FG01 FH01 FJ01 FK01 FL01 GA01

GA10 GB01 GC01 GD01 GE01 HH01 HH03 HH05 HH07 HH09

HH11 HH13 HH15 HH17 HH20 JJ01 JJ03 JJ05 JJ07 JJ10

KK01 KK03 KK05 KK07 KK10 MM01 MM12 NN29 NN33