(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
2024年1月4日(04.01.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/004965 A1

(51) 国際特許分類:
C03C 10/12 (2006.01)　*C03C 21/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2023/023677

(22) 国際出願日：　2023年6月26日(26.06.2023)

(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 2022-106563　2022年6月30日(30.06.2022)　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: 山崎　芳樹 (**YAMAZAKI Yoshiki**); 〒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). 秋葉 周作 (**AKIBA Shusaku**); 〒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). 長野 幹雄 (**NAGANO Mikio**); 〒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). 金原 一樹 (**KANEHARA Kazuki**); 〒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).

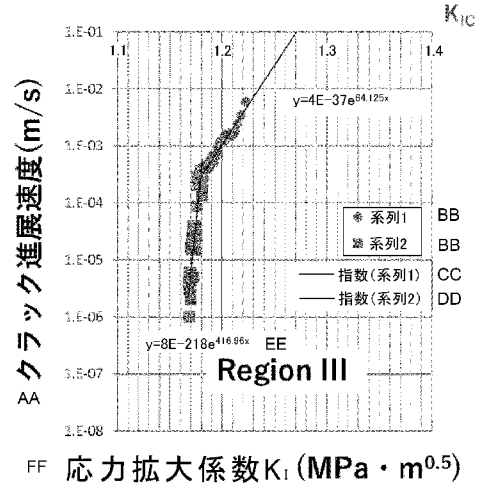
(74) 代理人: 弁理士法人栄光事務所 (**EIKOH, P.C.**); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目７番１３号 虎ノ門イーストビルディング１０階 Tokyo (JP).

(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, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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,

(54) **Title:** CRYSTALLIZED GLASS, CHEMICALLY TOUGHENED GLASS, AND METHOD FOR PRODUCING CRYSTALLIZED GLASS

(54) 発明の名称： 結晶化ガラス、化学強化ガラス及び結晶化ガラスの製造方法

[図3]



AA Crack propagation rate (m/s)
BB Series
CC Index (series 1)
DD Index (series 2)
EE Region III
FF Stress intensity factor K_I (MPa·m$^{0.5}$)

(57) **Abstract:** The present invention provides crystallized glass that achieves excellent strength by chemical toughening, and that is excellent in both strength when dropped and transparency. The present invention relates to crystallized glass that comprises a lithium disilicate type crystal and/or a solid solution crystal thereof, a virgilite type crystal and/or a solid solution crystal thereof, and a residual glass phase, and that has a fracture toughness value K_{IC} of not less than 1.0 MPa・m$^{0.5}$ and a haze value of not more than 0.8% based on a thickness of 0.7 mm.

(57) 要約：化学強化により優れた強度が得られ、かつ、落下時の強度と透明性の両方に優れる結晶化ガラスを提供すること。本発明は、リチウムダイシリケート型結晶及びその固溶体結晶の少なくとも一方、ヴァージライト型結晶及びその固溶体結晶の少なくとも一方、並びに残存ガラス相を含み、破壊靭性値K_{IC}が１．０ＭＰａ・ｍ$^{0.5}$以上であり、厚さ０．７ｍｍ換算のヘーズ値が０．８％以下である、結晶化ガラスに関する。

WO 2024/004965 A1

［続葉有］

SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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 ：

結晶化ガラス、化学強化ガラス及び結晶化ガラスの製造方法

技術分野

[0001]　本発明は、結晶化ガラス、化学強化ガラス及び結晶化ガラス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は、携帯端末を落としても容易に割れない強度が求められることから、化学強化ガラスが広く用いられている。化学強化ガラスは、ガラスを硝酸ナトリウムなどの溶融塩に浸漬する等の方法で、ガラス中に含まれるアルカリイオンと、溶融塩に含まれるイオン半径がより大きいアルカリイオンとのイオン交換を生じさせ、それによってガラスの表層部分に圧縮応力層を形成したガラスである。

[0003]　結晶化ガラスは、ガラス中に結晶を析出させたものであり、結晶を含まない非晶質ガラスと比較して硬く、傷つきにくい。そして、化学強化可能な結晶化ガラスは、非晶質ガラスと比較して、破砕を防止しながら高強度にできる。

[0004]　加えて、携帯端末のカバーガラス等には、ディスプレイの視認性等を向上するため、高い透明性が求められることが多い。すなわち、携帯端末のカバーガラス等においては、強度、とりわけ落下時の強度と、透明性との両立が求められる場合がある。

[0005]　例えば、特許文献１には、携帯型電子機器や光学機器などの保護部材、特に背面カバーとして適している結晶化ガラスが記載されている。

特許文献２には、３０～６５重量％の二ケイ酸リチウムの第１の結晶相；及び２０～６０重量％のβ－スポジュメンの第２の結晶相を含む、ガラスセラミックが記載されている。特許文献１及び特許文献２に記載の結晶化ガラスはそれぞれ、化学強化可能な結晶化ガラスである。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特表２０２１－５０９６５８号公報

特許文献2：特表２０１６－５２９２０１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献１、２に記載される化学強化可能な結晶化ガラスでは、落下時の強度と透明性との両立について依然として不十分な場合がある。すなわち、これらの特性により優れ、かつ、化学強化可能な結晶化ガラスが求められている。

[0008] 上記の課題に鑑み、本発明は、化学強化により優れた強度が得られ、かつ、落下時の強度と透明性の両方に優れる結晶化ガラスの提供を目的とする。また、本発明は、落下時の強度と透明性の両方に優れる化学強化ガラスの提供を目的とする。本発明は、前記結晶化ガラスの製造方法の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、所定の結晶を含有し、破壊靱性値K_{IC}が所定値以上かつヘーズ値が所定値以下である結晶化ガラスにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] すなわち、本発明は、以下の１～２２に関する。

１．リチウムダイシリケート型結晶及びその固溶体結晶の少なくとも一方、ヴァージライト型結晶及びその固溶体結晶の少なくとも一方、並びに残存ガラス相を含み、

破壊靱性値K_{IC}が１．０ＭＰａ・$m^{0.5}$以上であり、

厚さ０．７ｍｍ換算のヘーズ値が０．８％以下である、結晶化ガラス。

２．リチウムダイシリケート型結晶及びその固溶体結晶の少なくとも一方、βスポジュメン型結晶及びその固溶体結晶の少なくとも一方、並びに残存ガ

ラス相を含み、

破壊靭性値K_{IC}が１．２ＭＰａ・$m^{0.5}$以上であり、

厚さ０．７ｍｍ換算のヘーズ値が２．０％以下である、結晶化ガラス。

３．前記結晶化ガラスについて応力拡大係数K_I（単位：ＭＰａ・$m^{0.5}$）とクラック進展速度ｖ（単位：ｍ／ｓ）との関係を示すK_I－ｖ曲線を測定した際に、

前記K_I－ｖ曲線は、前記クラック進展速度ｖの小さい領域からＲｅｇｉｏｎ　Ｉ、Ｒｅｇｉｏｎ　ＩＩ及びＲｅｇｉｏｎ　ＩＩＩを有し、

前記K_I－ｖ曲線は前記Ｒｅｇｉｏｎ　ＩＩＩにおいて屈曲点を有し、

前記Ｒｅｇｉｏｎ　ＩＩＩにおける前記屈曲点を境に前記クラック進展速度ｖが小さい領域をＲｅｇｉｏｎ　ＩＩＩ－１、前記クラック進展速度ｖが大きい領域をＲｅｇｉｏｎ　ＩＩＩ－２とし、前記クラック進展速度ｖを前記応力拡大係数K_Iに対して指数関数でフィッティングした際に、

前記Ｒｅｇｉｏｎ　ＩＩＩ－１側での指数関数の指数の値（ｘ＿ＲｅｇｉｏｎＩＩＩ－１、）と前記Ｒｅｇｉｏｎ　ＩＩＩ－２側の指数関数の指数の値（ｘ＿ＲｅｇｉｏｎＩＩＩ－２）の比（ｘ＿ＲｅｇｉｏｎＩＩＩ－２／ｘ＿ｒｅｇｉｏｎＩＩＩ－１）が０．２５未満である、前記１又は２に記載の結晶化ガラス。

４．表面に圧縮応力層を有する化学強化ガラスであって、前記３に記載の結晶化ガラスである、化学強化ガラス。

５．母ガラスの組成が、酸化物基準のモル百分率表示で、

SiO_2を６５～７５％、

Li_2Oを２３～２５％、

Al_2O_3を４～８％、

P_2O_5を０．５～２．５％、

ZrO_2を０．６～２％、

B_2O_3を０～１％、

Na_2Oを０～１．５％、

K_2Oを０～１％、

ＺｎＯを０～１％、

SnO_2を０～１％含み、

Li_2O、Al_2O_3及びSiO_2のモル比率の和に対して、P_2O_5、ZrO_2、B_2O_3、Na_2O、K_2O、ＺｎＯ及びSnO_2のモル比率の和が５％以下である、前記１又は２に記載の結晶化ガラス。

６．母ガラスの組成が、酸化物基準のモル百分率表示で、

SiO_2を６５～７５％、

Li_2Oを２３～２５％、

Al_2O_3を４～８％、

P_2O_5を０．７～２．５％、

ZrO_2を０．６～１．１％、

B_2O_3を０～１％、

Na_2Oを０～１．５％、

K_2Oを０～１％、

ＺｎＯを０～１％、

SnO_2を０～１％含み、

Li_2O、Al_2O_3及びSiO_2のモル比率の和に対して、P_2O_5、ZrO_2、B_2O_3、Na_2O、K_2O、ＺｎＯ及びSnO_2のモル比率の和が４％以下である、前記１又は２に記載の結晶化ガラス。

７．前記母ガラスの組成が、酸化物基準のモル百分率表示で、B_2O_3を実質的に含有しない、前記６に記載の結晶化ガラス。

８．表面に圧縮応力層を有する化学強化ガラスであって、

表面圧縮応力値ＣＳが１５０ＭＰａ以上であり、

リチウムダイシリケート型結晶及びその固溶体結晶の少なくとも一方、ヴァージライト型結晶及びその固溶体結晶の少なくとも一方、並びに残存ガラス相を含み、

破壊靭性値K_{IC}が１．０ＭＰａ・$m^{0.5}$以上であり、

厚さ０．７ｍｍ換算のヘーズ値が０．８％以下であり、

結晶化ガラスである化学強化ガラス。

９．表面に圧縮応力層を有する化学強化ガラスであって、

表面圧縮応力値ＣＳが１００ＭＰａ以上であり、

リチウムダイシリケート型結晶及びその固溶体結晶の少なくとも一方、βスポジュメン型結晶及びその固溶体結晶の少なくとも一方、並びに残存ガラス相を含み、

破壊靭性値K_{IC}が１．２ＭＰａ・$m^{0.5}$以上であり、

厚さ０．７ｍｍ換算のヘーズ値が２．０％以下であり、

結晶化ガラスである化学強化ガラス。

１０．前記化学強化ガラスの母組成が、酸化物基準のモル百分率表示で、

SiO_2を６５～７５％、

Li_2Oを２３～２５％、

Al_2O_3を４～８％、

P_2O_5を０．５～２．５％、

ZrO_2を０．６～２％、

B_2O_3を０～１％、

Na_2Oを０～１．５％、

K_2Oを０～１％、

ＺｎＯを０～１％、

SnO_2を０～１％含み、

Li_2O、Al_2O_3及びSiO_2のモル比率の和に対して、P_2O_5、ZrO_2、B_2O_3、Na_2O、K_2O、ＺｎＯ及びSnO_2のモル比率の和が５％以下である、前記８又は９に記載の化学強化ガラス。

１１．前記１又は２に記載の結晶化ガラスの製造方法であって、

酸化物基準のモル百分率表示で、

SiO_2を６５～７５％、

Li_2Oを２３～２５％、

Al_2O_3を４～８％、

P_2O_5を０．５～２．５％、

ZrO_2を０．６～２％、

B_2O_3を０～１％、

Na_2Oを０～１．５％、

K_2Oを０～１％、

ＺｎＯを０～１％、

SnO_2を０～１％含み、

Li_2O、Al_2O_3及びSiO_2のモル比率の和に対して、P_2O_5、ZrO_2、B_2O_3、Na_2O、K_2O、ＺｎＯ及びSnO_2のモル比率の和が５％以下である非晶質ガラスを熱処理することを含み、

前記熱処理は、複数段階の熱処理を含み、

前記複数段階の熱処理は、一段階目の熱処理として５００～５４０℃で１０分～２４時間保持することと、最終段階の熱処理として７００℃～８５０℃未満で２～８時間、又は８３０℃～８６０℃で１０分～６０分保持することと、を含み、

各段階の熱処理における昇温速度及び降温速度が５～１２０℃／分である、前記１又は２に記載の結晶化ガラスの製造方法。

１２．前記１又は２に記載の結晶化ガラスの製造方法であって、

酸化物基準のモル百分率表示で、

SiO_2を６５～７５％、

Li_2Oを２３～２５％、

Al_2O_3を４～８％、

P_2O_5を０．５～２．５％、

ZrO_2を０．６～２％、

B_2O_3を０～１％、

Na_2Oを０～１．５％、

K_2Oを０～１％、

ＺｎＯを０～１％、

SnO_2を０～１％含み、

Li_2O、Al_2O_3及びSiO_2のモル比率の和に対して、P_2O_5、ZrO_2、B_2O_3、Na_2O、K_2O、ＺｎＯ及びSnO_2のモル比率の和が５％以下である非晶質ガラスを熱処理することを含み、

前記熱処理は、複数段階の熱処理を含み、

前記複数段階の熱処理は、一段階目の熱処理として５００～５４０℃で１０分～２４時間保持することと、最終段階の熱処理として７３０℃～８００℃未満で２～８時間、又は８３０℃～８６０℃で１０分～６０分保持することと、を含み、

各段階の熱処理における昇温速度及び降温速度が５～１２０℃／分である、前記１又は２に記載の結晶化ガラスの製造方法。

１３．結晶を含有する結晶化ガラスであって、

前記結晶化ガラスについて応力拡大係数K_I（単位：$MPa \cdot m^{0.5}$）とクラック進展速度ｖ（単位：ｍ／ｓ）との関係を示すK_I－ｖ曲線を測定した際に、

前記K_I－ｖ曲線は、前記クラック進展速度ｖの小さい領域からＲｅｇｉｏｎ　Ｉ、Ｒｅｇｉｏｎ　ＩＩ及びＲｅｇｉｏｎ　ＩＩＩを有し、

前記K_I－ｖ曲線は前記Ｒｅｇｉｏｎ　ＩＩＩにおいて屈曲点を有し、

前記Ｒｅｇｉｏｎ　ＩＩＩにおける前記屈曲点を境に前記クラック進展速度ｖが小さい領域をＲｅｇｉｏｎ　ＩＩＩ－１、前記クラック進展速度ｖが大きい領域をＲｅｇｉｏｎ　ＩＩＩ－２とし、前記クラック進展速度ｖを前記応力拡大係数K_Iに対して指数関数でフィッティングした際に、

前記Ｒｅｇｉｏｎ　ＩＩＩ－１側での指数関数の指数の値（ｘ＿ＲｅｇｉｏｎＩＩＩ－１、）と前記Ｒｅｇｉｏｎ　ＩＩＩ－２側の指数関数の指数の値（ｘ＿ＲｅｇｉｏｎＩＩＩ－２）の比（ｘ＿ＲｅｇｉｏｎＩＩＩ－２／ｘ＿ｒｅｇｉｏｎＩＩＩ－１）が０．２５未満である、結晶化ガラス。

１４．母ガラスの組成が、酸化物基準のモル百分率表示で、

SiO_2を６５～７５％、

Li_2Oを２３～２５％、

Al_2O_3を４～８％、

P_2O_5を０．５～２．５％、

ZrO_2を０．６～２％、

B_2O_3を０～１％、

Na_2Oを０～１．５％、

K_2Oを０～１％、

ＺｎＯを０～１％、

SnO_2を０～１％含み、

Li_2O、Al_2O_3及びSiO_2のモル比率の和に対して、P_2O_5、ZrO_2、B_2O_3、Na_2O、K_2O、ＺｎＯ及びSnO_2のモル比率の和が５％以下である、前記１３に記載の結晶化ガラス。

１５．母ガラスの組成が、酸化物基準のモル百分率表示で、

SiO_2を６５～７５％、

Li_2Oを２３～２５％、

Al_2O_3を４～８％、

P_2O_5を０．７～２．５％、

ZrO_2を０．６～１．１％、

B_2O_3を０～１％、

Na_2Oを０～１．５％、

K_2Oを０～１％、

ＺｎＯを０～１％、

SnO_2を０～１％含み、

Li_2O、Al_2O_3及びSiO_2のモル比率の和に対して、P_2O_5、ZrO_2、B_2O_3、Na_2O、K_2O、ＺｎＯ及びSnO_2のモル比率の和が４％以下である、前記１３に記載の結晶化ガラス。

１６．前記母ガラスの組成が、酸化物基準のモル百分率表示で、B_2O_3を実

質的に含有しない、前記１５に記載の結晶化ガラス。

１７．表面に圧縮応力層を有する化学強化ガラスであって、前記１３～１６のいずれか１に記載の結晶化ガラスである、化学強化ガラス。

１８．結晶化ガラスについて応力拡大係数K_I（単位：ＭＰａ・$m^{0.5}$）とクラック進展速度ｖ（単位：ｍ／ｓ）の関係を示すＫＩ－ｖ曲線を測定した際に、

１×10^{-4} ｍ／ｓから１×10^{-1}ｍ／ｓの間のクラック進展速度ｖをK_Iに対してｅを底とする指数関数でフィッティングした際に指数内の応力拡大係数に対する係数値が１３０（$MPa^{-1}\cdot m^{-0.5}$）未満であり、

厚さ０．７ｍｍ換算のヘーズ値が２．０％未満である、結晶化ガラス。

１９．表面に圧縮応力層を有する化学強化ガラスであって、前記１８に記載の結晶化ガラスである、化学強化ガラス。

２０．母ガラスの組成が、酸化物基準のモル百分率表示で、

SiO_2を６５～７５％、

Li_2Oを２３～２５％、

Al_2O_3を４～８％、

P_2O_5を０．５～２．５％、

ZrO_2を０．６～２％、

B_2O_3を０～１％、

Na_2Oを０～１．５％、

K_2Oを０～１％、

ＺｎＯを０～１％、

SnO_2を０～１％含み、

Li_2O、Al_2O_3及びSiO_2のモル比率の和に対して、P_2O_5、ZrO_2、B_2O_3、Na_2O、K_2O、ＺｎＯ及びSnO_2のモル比率の和が５％以下である、前記１８又は１９に記載の結晶化ガラス。

２１．母ガラスの組成が、酸化物基準のモル百分率表示で、

SiO_2を６５～７５％、

Li_2Oを２３～２５％、

Al_2O_3を４～８％、

P_2O_5を０．７～２．５％、

ZrO_2を０．６～１．１％、

B_2O_3を０～１％、

Na_2Oを０～１．５％、

K_2Oを０～１％、

ＺｎＯを０～１％、

SnO_2を０～１％含み、

Li_2O、Al_2O_3及びSiO_2のモル比率の和に対して、P_2O_5、ZrO_2、B_2O_3、Na_2O、K_2O、ＺｎＯ及びSnO_2のモル比率の和が４％以下である、前記１８又は１９に記載の結晶化ガラス。

２２．前記母ガラスの組成が、酸化物基準のモル百分率表示で、B_2O_3を実質的に含有しない、前記２１に記載の結晶化ガラス。

発明の効果

[0011] 本発明の結晶化ガラスは、所定の結晶を含有し、破壊靭性値K_{IC}が所定値以上かつヘーズ値が所定値以下であることで、化学強化により優れた強度が得られ、かつ、落下時の強度と透明性の両方に優れる。

[0012] 本発明の化学強化ガラスは、結晶化ガラスであり、所定の結晶を含有し、破壊靭性値K_{IC}が所定値以上かつヘーズ値が所定値以下であることで、落下時の強度と透明性の両方に優れる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]図１は、ＤＣＤＣ法に用いられるサンプル形状を例示する図である。

[図2]図２は、K_I－ｖ曲線を模式的に示す図である。

[図3]図３は、例３の結晶化ガラスについて、K_I－ｖ曲線のＲｅｇｉｏｎ ＩＩＩを示す図である。

[図4]図４は、例３、８、９の結晶化ガラスのＸ線回折測定結果を示す図である。

[図5]図５は、例３、８、９の結晶化ガラスを化学強化した際の応力プロファイルを示す図である。

発明を実施するための形態

[0014] 本明細書において数値範囲を示す「～」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。特段の定めがない限り、以下本明細書において「～」は、同様の意味で使用される。

[0015] 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、「化学強化ガラスの母組成」とは、化学強化用ガラスのガラス組成である。化学強化ガラスにおいては、極端なイオン交換処理がされた場合を除いて、板厚ｔの１／２の深さにおけるガラス組成は、化学強化ガラスの母組成である。

[0016] 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、本明細書において「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モル％未満である。

[0017] 本明細書において「応力プロファイル」はガラス表面からの深さを変数として圧縮応力値を表したものをいう。また、「圧縮応力層深さ（ＤＯＬ）」は、圧縮応力値（ＣＳ）がゼロとなる深さである。「内部引張応力値（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。

[0018] 本明細書における応力プロファイルは、散乱光光弾性応力計（たとえば有限会社折原製作所製ＳＬＰ－１０００）を用いて測定できる。散乱光光弾性応力計は、表面散乱の影響を受けて、試料表面付近の測定精度が低下する場合がある。しかし、例えばガラス中のリチウムイオンと外部のナトリウムイオンとのイオン交換のみによって圧縮応力が生じている場合には、深さの関数で表した圧縮応力値が相補誤差関数に従うので、内部の応力値を測定する

ことで、表面の応力値を求められる。相補誤差関数に従わない場合等は、表面部分を別の方法、たとえば、表面応力計で測定する方法等によって測定する。

[0019] 本明細書においては、「非晶質ガラス」と「結晶化ガラス」とを合わせて「ガラス」ということがある。本明細書において「非晶質ガラス」とは、粉末Ｘ線回折法によって、結晶を示す回折ピークが認められないガラスをいう。

[0020] 本明細書において、「結晶化ガラス」とは、「非晶質ガラス」を加熱処理して、結晶を析出させたものをいい、ガラス中に結晶が析出したものである。本明細書において「結晶化ガラス」とは、Ｘ線回折法（ＸＲＤ：Ｘ－ｒａｙ Ｄｉｆｆｒａｃｔｉｏｎ）によって結晶を示す回折ピークが認められるガラスをいう。Ｘ線回折測定は、例えば、ＣｕＫα線を用いて２θが１０°～８０°の範囲を測定する方法で行える。非晶質ガラスを加熱処理して結晶化ガラスを得る場合、加熱処理前の非晶質ガラスを「結晶化ガラスの母ガラス」ということがある。

[0021] 本明細書において、結晶化ガラスに析出した結晶の同定は粉末Ｘ線回折（ＰＸＲＤ）測定により行える。本明細書において、結晶化ガラスにおける各結晶の含有量は、結晶化ガラス全体を１００モル％として、その組成と温度で析出する結晶が化学量論組成で析出しているとして、結晶モル分率が最大になるような割合を考えた際の各結晶の結晶モル分率とする。

[0022] （結晶化ガラス）

本発明の第１の実施形態に係る結晶化ガラスは、リチウムダイシリケート型結晶及びその固溶体結晶の少なくとも一方、ヴァージライト型結晶及びその固溶体結晶の少なくとも一方、並びに残存ガラス相を含み、破壊靭性値K_{IC}が１．０ＭＰａ・$m^{0.5}$以上であり、厚さ０．７ｍｍ換算のヘーズ値が０．８％以下である。

本発明の第２の実施形態に係る結晶化ガラスは、リチウムダイシリケート型結晶及びその固溶体結晶の少なくとも一方、βスポジュメン型結晶及びそ

の固溶体結晶の少なくとも一方、並びに残存ガラス相を含み、破壊靭性値K_{IC}が１．２ＭＰａ・$m^{0.5}$以上であり、厚さ０．７ｍｍ換算のヘーズ値が２．０％以下である。

本明細書において、第１の実施形態に係る結晶化ガラスと、第２の実施形態に係る結晶化ガラスとを総称して、本実施形態に係る結晶化ガラスという場合がある。

[0023] （結晶）

（第１の実施形態）

第１の実施形態に係る結晶化ガラスは、リチウムダイシリケート型結晶及びその固溶体結晶の少なくとも一方、ヴァージライト型結晶及びその固溶体結晶の少なくとも一方、並びに残存ガラス相を含む。

[0024] 第１の実施形態に係る結晶化ガラスは、リチウムダイシリケート型結晶及びその固溶体結晶の少なくとも一方を含む。リチウムダイシリケート型結晶は、組成が$Li_2Si_2O_5$で表される結晶である。リチウムダイシリケート型結晶及びその固溶体結晶とは、完全なリチウムダイシリケート（$Li_2Si_2O_5$）、欠陥を含むリチウムダイシリケート、及び異種元素が固溶したリチウムダイシリケート等を含む。以下、「リチウムダイシリケート型結晶及びその固溶体結晶の少なくとも一方」を「リチウムダイシリケート系の結晶」という場合がある。

[0025] 第１の実施形態に係る結晶化ガラスがリチウムダイシリケート系の結晶を含有することで、結晶化ガラスの破壊靭性値K_{IC}を高められ、これにより落下時の強度を向上できる。第１の実施形態に係る結晶化ガラスにおけるリチウムダイシリケート系の結晶の含有量は、破壊靭性値K_{IC}を向上する観点から３６モル％以上が好ましく、４２モル％以上がよりさらに好ましく、４８モル％以上が特に好ましい。一方、残存ガラス相やヴァージライト析出量を適切なものとするの観点からは、かかる含有量は６３モル％以下が好ましく、５６モル％以下が特に好ましい。

[0026] 結晶化ガラスがリチウムダイシリケート系の結晶を含有することは、ＸＲ

Ｄパターンにおいて、（１３０）、（０４０）、（１１１）面に帰属されるピークが２θ＝２３～２５°の間に存在することから確認できる。

[0027] 第１の実施形態に係る結晶化ガラスは、ヴァージライト型結晶及びその固溶体結晶の少なくとも一方を含む。ヴァージライト型結晶は、組成がＬｉＡｌＳｉ$_2$Ｏ$_6$で表される六方晶型の結晶である。ヴァージライト型結晶及びその固溶体結晶とは、完全なヴァージライト（ＬｉＡｌＳｉ$_2$Ｏ$_6$）、欠陥を含むヴァージライト、及び異種元素が固溶したヴァージライト等を含み、より具体的には、六方晶型のＬｉＡｌＳｉ$_2$Ｏ$_6$のＬｉサイトにＮａ及びＫ並びに２価の陽イオン原子からなる群から選ばれる少なくとも１以上が置換されたものや、Ａｌサイト及びＳｉサイトの少なくとも一方に３価の陽イオンが置換されたものを含む。以下、「ヴァージライト型結晶及びその固溶体結晶の少なくとも一方」を、「ヴァージライト系の結晶」という場合がある。

[0028] 本発明者らは、結晶化ガラスがリチウムダイシリケート系の結晶とともにヴァージライト系の結晶を含むことで、結晶化ガラスの破壊靱性値Ｋ$_{IC}$を比較的高くしつつ、かつ、ヘーズ値を比較的小さくできることを見出した。この理由としては、リチウムダイシリケート系の結晶は結晶化ガラスの破壊靱性値Ｋ$_{IC}$を高めやすいこと、また、ヴァージライト系の結晶生成によるリチウムダイシリケート相との屈折率マッチング等によりヘーズが抑制されることが考えられる。すなわち第１の実施形態に係る結晶化ガラスは、リチウムダイシリケート系の結晶及びヴァージライト系の結晶を含むことで、落下時の強度と透明性の両方に優れる。

[0029] 第１の実施形態に係る結晶化ガラスにおけるヴァージライト系の結晶の含有量は、結晶析出により高靱性化するの観点から１８モル％以上が好ましく、２１モル％以上がよりさらに好ましく、２４モル％以上が特に好ましい。一方、リチウムダイシリケートとの相補生成の観点からは、かかる含有量は３６モル％以下が好ましく、３２モル％以下がよりさらに好ましく、２８モル％以下が特に好ましい。

[0030] 結晶化ガラスがヴァージライト系の結晶を含有することは、ＸＲＤパター

ンにおいて、（１０１）面に帰属されるピークが２θ＝２５．７°～２５．９°の間に存在することから確認できる。

[0031] 第１の実施形態に係る結晶化ガラスは、高靭性かつ低ヘーズとする観点からリチウムダイシリケート系の結晶とヴァージライト系の結晶を合計で５４モル％以上含むことが好ましい。リチウムダイシリケート系の結晶とヴァージライト系の結晶の合計の含有量は、６３モル％以上がより好ましく、７２モル％以上が特に好ましく、８１モル％以上が一層好ましい。前記合計の含有量は、残存ガラスも含めた成形性や化学強化の観点から９５モル％以下が好ましく、９３モル％以下がより好ましく、９１モル％以下がよりさらに好ましく、９０モル％以下が特に好ましい。

[0032] 第１の実施形態に係る結晶化ガラスは、本発明の効果を阻害しない範囲において、リチウムダイシリケート系の結晶及びヴァージライト系の結晶以外の結晶（他の結晶）を任意で含有してもよい。ただし、他の結晶としてβスポジュメン系の結晶を含む場合については、第２の実施形態として後述する。前述した他の結晶としては、ペタライト、ユークリプタイト、リン酸リチウムから選択される少なくとも1つの結晶を含有してもよい。

[0033] 他の結晶としては、例えば、ZrO_2、ＺｎＯ等をベースとした混晶化合物が挙げられる。

第１の実施形態に係る結晶化ガラスが他の結晶を含有する場合、その好ましい含有量は、具体的には例えば、結晶の種類ごとにそれぞれ、ヘーズ値を抑制する観点から５モル％以下が好ましく、４モル％以下がより好ましく、３モル％以下がよりさらに好ましく、２モル％以下が特に好ましい。他の結晶の含有量は、核形成の観点から、結晶の種類ごとにそれぞれ０モル％以上が好ましいが、核形成種としてだけの機能を持つ程度の含有量が好ましく、出来る限り主結晶析出量を増やすことが好ましい。

[0034] また、他の結晶の合計の含有量は、ヘーズ抑制の観点から５モル％以下が好ましく、４モル％以下がより好ましく、３モル％以下がよりさらに好ましく、２モル％以下が特に好ましい。他の結晶の合計の含有量は、核形成の観

点から、０モル％以上が好ましいが、核形成種としてだけの機能を持つ程度の含有量が好ましく、出来る限り主結晶析出量を増やすことが好ましい。

[0035] 第１の実施形態に係る結晶化ガラスの結晶化度は、高靭性とする観点から５６モル％以上が好ましく、６５モル％以上がより好ましく、７４モル％以上がよりさらに好ましく、８３モル％以上が特に好ましい。結晶化度は、残存ガラス相による成形性の観点から９７モル％以下が好ましく、９５モル％以下がより好ましく、９３モル％以下がよりさらに好ましく、９２モル％以下が特に好ましい。結晶化度は、結晶化ガラスにおける各結晶の析出割合の合計であり、リチウムダイシリケート系の結晶、ヴァージライト系の結晶及び他の結晶の含有割合の合計である。

[0036] 第１の実施形態に係る結晶化ガラスは残存ガラス相を含む。残存ガラス相とは、結晶化ガラスにおける非晶質相である。第１の実施形態に係る結晶化ガラスにおいて、残存ガラス相の割合は４４モル％以下が好ましく、３５モル％以下がより好ましく、２６モル％以下がよりさらに好ましく、１７モル％以下が特に好ましい。残存ガラス相の割合は、成形性を向上するの観点から３モル％以上が好ましく、５モル％以上がより好ましく、７モル％以上がよりさらに好ましく、８モル％以上が特に好ましい。ここで、本明細書において、残存ガラス相の割合とは、結晶化ガラス全体を１００モル％として、その組成と温度で析出する結晶が化学量論組成で析出しているとして、結晶モル分率が最大になるような割合を考え、そのような結晶モル分率を１００モル％から引いた値のことをいう。

[0037] 第１の実施形態に係る結晶化ガラスにおいて、析出結晶の平均粒径は、透明性を向上する観点から８０ｎｍ以下が好ましく、７０ｎｍ以下がより好ましく、６０ｎｍ以下がさらに好ましく、５０ｎｍ以下がよりさらに好ましく、４０ｎｍ以下が特に好ましく、３０ｎｍ以下が最も好ましい。析出結晶の平均粒径は、強度を高くするために、例えば５ｎｍ以上が好ましく、６ｎｍ以上がより好ましく、７ｎｍ以上がよりさらに好ましく、８ｎｍ以上が特に好ましく、９ｎｍ以上が一層好ましく、１０ｎｍ以上が最も好ましい。析出

結晶の平均粒径は、透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）像から求められる。析出結晶の平均粒径は、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）像から推定できる。

[0038] （第２の実施形態）

第２の実施形態に係る結晶化ガラスは、リチウムダイシリケート型結晶及びその固溶体結晶の少なくとも一方、βスポジュメン型結晶及びその固溶体結晶の少なくとも一方、並びに残存ガラス相を含む。

[0039] 第２の実施形態に係る結晶化ガラスは、リチウムダイシリケート型結晶及びその固溶体結晶の少なくとも一方を含む。リチウムダイシリケート型結晶は、組成が$Li_2Si_2O_5$で表される結晶である。リチウムダイシリケート型結晶及びその固溶体結晶とは、完全なリチウムダイシリケート（$Li_2Si_2O_5$）、欠陥を含むリチウムダイシリケート、及び異種元素が固溶したリチウムダイシリケート等を含む。以下、「リチウムダイシリケート型結晶及びその固溶体結晶の少なくとも一方」を「リチウムダイシリケート系の結晶」という場合がある。

[0040] 第２の実施形態に係る結晶化ガラスがリチウムダイシリケート系の結晶を含有することで、結晶化ガラスの破壊靭性値K_{IC}を高められ、これにより落下時の強度を向上できる。第２の実施形態に係る結晶化ガラスにおけるリチウムダイシリケート系の結晶の含有量は、破壊靭性値K_{IC}を向上する観点から３６モル％以上が好ましく、４２モル％以上がよりさらに好ましく、４８モル％以上が特に好ましい。一方、化学強化の観点からは、かかる含有量は６３モル％以下が好ましく、５６モル％以下が特に好ましい。

[0041] 結晶化ガラスがリチウムダイシリケート系の結晶を含有することは、第１の実施形態における方法と同様の方法で確認できる。

[0042] 第２の実施形態に係る結晶化ガラスは、βスポジュメン型結晶及びその固溶体結晶の少なくとも一方を含む。βスポジュメン型結晶は、組成が$LiAlSi_2O_6$で表される正方晶型の結晶である。βスポジュメン型結晶及びその固溶体結晶とは、完全なβスポジュメン（$LiAlSi_2O_6$）、欠陥を含むβスポジュメン、及び異種元素が固溶したβスポジュメン等を含み、より

具体的には、正方晶型のＬｉＡｌＳｉ$_2$Ｏ$_6$のＬｉサイトにＮａ及びＫ並びに２価の陽イオン原子からなる群から選ばれる少なくとも１以上が置換されたものや、Ａｌサイト及びＳｉサイトの少なくとも一方に３価の陽イオンが置換されたものを含む。以下、「βスポジュメン型結晶及びその固溶体結晶の少なくとも一方」を、「βスポジュメン系の結晶」という場合がある。

[0043] 本発明者らは、結晶化ガラスがリチウムダイシリケート系の結晶とともにβスポジュメン系の結晶を含むことで、結晶化ガラスの破壊靱性値Ｋ$_{IC}$を比較的高くしつつ、かつ、ヘーズ値を比較的小さくし得ることを見出した。この理由としては、リチウムダイシリケート系の結晶は結晶化ガラスの破壊靱性値Ｋ$_{IC}$を高めやすいこと、また、βスポジュメン系の結晶生成によるリチウムダイシリケート相との屈折率マッチング等によりヘーズが抑制されることが考えられる。すなわち第２の実施形態に係る結晶化ガラスは、リチウムダイシリケート系の結晶及びβスポジュメン系の結晶を含むことで、落下時の強度と透明性の両方に優れる。加えて、βスポジュメン系の結晶は、結晶化ガラスの化学強化特性をより優れたものとしやすい。したがって、第２の実施形態に係る結晶化ガラスは、落下時の強度と透明性の両方に優れ、かつ、化学強化特性にもより優れる。なお、ここで化学強化特性に優れるとは、化学強化処理により表面と内部で圧縮応力差を生じさせ、強度を高めやすいことをいう。

[0044] βスポジュメン系の結晶と、上述したヴァージライト系の結晶とは、組成が同じで異なる結晶種の関係にある。そして、ヴァージライト系の結晶は、βスポジュメン系の結晶の前駆体として析出し得る結晶種である。よって、第２の実施形態に係る結晶化ガラスは、リチウムダイシリケート系の結晶及びβスポジュメン系の結晶に加えてヴァージライト系の結晶をさらに含んでいてもよい。この場合、第２の実施形態に係る結晶化ガラスは、同時に第１の実施形態に係る結晶化ガラスでもあり得る。

[0045] 第２の実施形態に係る結晶化ガラスにおけるβスポジュメン系の結晶の含有量は、結晶析出により高靱性化する観点、化学強化特性を向上する観点か

ら１８モル％以上が好ましく、２１モル％以上がよりさらに好ましく、２４モル％以上が特に好ましい。一方、リチウムダイシリケートとの相補生成の観点からは、かかる含有量は３６モル％以下が好ましく、３２モル％以下がよりさらに好ましく、２８モル％以下が特に好ましい。

[0046] 結晶化ガラスがβスポジュメン系の結晶を含有することは、ＸＲＤパターンにおいて、（１０２）面に帰属されるピークが２θ＝２２．５°～２３．３°の間に存在することから確認できる。

[0047] 第２の実施形態に係る結晶化ガラスにおけるヴァージライト系の結晶の含有量はβスポジュメン系結晶生成量と関係する。更にβスポジュメン系結晶を含むことにより化学強化特性を向上する観点から、ヴァージライト系の結晶の含有量は１３モル％以上が好ましく、１５モル％以上がさらに好ましく、１８モル％以上が特に好ましい。一方、ヘーズを低減する観点からは３６モル％以下が好ましく、３０モル％以下がよりさらに好ましく、２７モル％以下が特に好ましい。

[0048] 結晶化ガラスがヴァージライト系の結晶を含有することは、第１の実施形態における方法と同様の方法で確認できる。

[0049] 第２の実施形態に係る結晶化ガラスは、結晶析出により高靭性化する観点、化学強化特性を向上する観点から、βスポジュメン系の結晶及びヴァージライト系の結晶を合計で１１モル％以上含むことが好ましい。βスポジュメン系とヴァージライト系の結晶の合計の含有量は、１３モル％以上がよりさらに好ましく、１５モル％以上が特に好ましく、１７モル％以上が一層好ましい。合計の含有量は、ヘーズ低減の観点から３６モル％以下が好ましく、３４モル％以下がより好ましく、３２モル％以下がよりさらに好ましく、３０モル％以下が特に好ましい。

[0050] 第２の実施形態に係る結晶化ガラスは、化学強化しやすく高靭性である材料を得る観点からリチウムダイシリケート系の結晶、βスポジュメン系の結晶及びヴァージライト系の結晶を合計で５４モル％以上含むことが好ましい。リチウムダイシリケート系の結晶とβスポジュメン系の結晶の合計の含有

量は、６３モル％以上がよりさらに好ましく、７２モル％以上が特に好ましく、８１モル％以上が一層好ましい。合計の含有量は、残存ガラスも含めた成形性や化学強化特性の観点から９５モル％以下が好ましく、９３モル％以下がより好ましく、９１モル％以下がよりさらに好ましく、９０モル％以下が特に好ましい。

[0051] 第２の実施形態に係る結晶化ガラスは、本発明の効果を阻害しない範囲において、リチウムダイシリケート系の結晶、βスポジュメン系の結晶及びヴァージライト系の結晶以外の結晶（他の結晶）を任意で含有してもよい。前述した他の結晶としては、ペタライト、ユークリプタイト、リン酸リチウムから選択される少なくとも1つの結晶を含有してもよい。

[0052] 他の結晶としては、例えば、ZrO_2、ＺｎＯ等をベースとした混晶化合物が挙げられる。

第２の実施形態に係る結晶化ガラスが他の結晶を含有する場合、その好ましい含有量は、具体的には例えば、結晶の種類ごとにそれぞれ、ヘーズ抑制の観点から５モル％以下が好ましく、４モル％以下がより好ましく、３モル％以下がよりさらに好ましく、２モル％以下が特に好ましい。他の結晶の含有量は、核形成の観点から、結晶の種類ごとにそれぞれ０モル％以上が好ましいが、核形成種としてだけの機能を持ち出来る限り主結晶析出量を増やした方が好ましい。

[0053] また、他の結晶の合計の含有量は、ヘーズ抑制の観点から５モル％以下が好ましく、４モル％以下がより好ましく、３モル％以下がよりさらに好ましく、２モル％以下が特に好ましい。他の結晶の合計の含有量は、核形成の観点から、０モル％以上が好ましいが、核形成種としてだけの機能を持つ程度の含有量が好ましく、出来る限り主結晶析出量を増やすことが好ましい。

[0054] 第２の実施形態に係る結晶化ガラスの結晶化度は、破壊靭性と化学強化のしやすさを両立する観点から５６モル％以上が好ましく、６５モル％以上がより好ましく、７４モル％以上がよりさらに好ましく、８３モル％以上が特に好ましい。結晶化度は、残存ガラス相による成形性の観点から９７モル％

以下が好ましく、９５モル％以下がより好ましく、９３モル％以下がよりさらに好ましく、９２モル％以下が特に好ましい。結晶化度は、結晶化ガラスにおける各結晶の析出割合の合計であり、リチウムダイシリケート系の結晶、βスポジュメン系の結晶、ヴァージライト系の結晶及び他の結晶の含有割合の合計である。

[0055] 第２の実施形態に係る結晶化ガラスは残存ガラス相を含む。第２の実施形態に係る結晶化ガラスにおいて、残存ガラス相の割合は４４モル％以下が好ましく、３５モル％以下がより好ましく、２６モル％以下がよりさらに好ましく、１７モル％以下が特に好ましい。残存ガラス相の割合は、成形性の観点から３モル％以上が好ましく、５モル％以上がより好ましく、７モル％以上がよりさらに好ましく、８モル％以上が特に好ましい。残存ガラス相の定義は第１の実施形態と同様であり、その割合は第１の実施形態における方法と同様の方法で求められる。

[0056] 第２の実施形態に係る結晶化ガラスにおいて、析出結晶の平均粒径は、透明性を向上する観点から８０ｎｍ以下が好ましく、７０ｎｍ以下がより好ましく、６０ｎｍ以下がさらに好ましく、５０ｎｍ以下がよりさらに好ましく、４０ｎｍ以下が特に好ましく、３０ｎｍ以下が最も好ましい。析出結晶の平均粒径は、強度を高くするために、例えば５ｎｍ以上が好ましく、６ｎｍ以上がより好ましく、７ｎｍ以上がよりさらに好ましく、８ｎｍ以上が特に好ましく、９ｎｍ以上が一層好ましく、１０ｎｍ以上が最も好ましい。析出結晶の平均粒径は、透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）像から求められる。析出結晶の平均粒径は、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）像から推定できる。

[0057] （破壊靭性値K_{IC}）

第１の実施形態に係る結晶化ガラスは、破壊靭性値K_{IC}が１．０ＭＰａ・$m^{0.5}$以上である。破壊靭性値K_{IC}が比較的大きいことで、クラック進展が抑制されるため、本実施形態に係る結晶化ガラスは落下時の強度に優れる。第１の実施形態に係る結晶化ガラスは、破壊靭性値K_{IC}は１．１ＭＰａ・$m^{0.5}$以上であることがより好ましく、１．２ＭＰａ・$m^{0.5}$以上がさらに好ましい

。

第２の実施形態に係る結晶化ガラスは、破壊靭性値K_{IC}が１．２ＭＰａ・$m^{0.5}$以上である。破壊靭性値K_{IC}が比較的大きいことで、クラック進展が抑制されるため、本実施形態に係る結晶化ガラスは落下時の強度に優れる。第２の実施形態に係る結晶化ガラスは、破壊靭性値K_{IC}は１．１ＭＰａ・$m^{0.5}$以上であることがより好ましく、１．２ＭＰａ・$m^{0.5}$以上がさらに好ましい。

破壊靭性値K_{IC}の上限は特に限定されないが、例えば１．４ＭＰａ・$m^{0.5}$以下であってもよい。

[0058] 破壊靭性値K_{IC}を上記範囲にする方法としては、例えば結晶化ガラスが含む結晶種を上述のものとすることが挙げられ、好ましくは、結晶化度を比較的高めること、ガラス組成を後述する好ましい範囲にすること、結晶比率を調整すること等が挙げられる。本明細書において破壊靭性値K_{IC}とは、ＤＣＤＣ（Ｄｏｕｂｌｅ Ｃｌｅａｖａｇｅ Ｄｒｉｌｌｅｄ Ｃｏｍｐｒｅｓｓｉｏｎ）法（Ａｃｔａ ｍｅｔａｌｌ．ｍａｔｅｒ． Ｖｏｌ．４３、ｐｐ．３４５３－３４５８、１９９５）、またはＪＩＳ Ｒ１６０７に規定されるＳＥＰＢ法により測定される値をいう。ＤＣＤＣ法は、ＳＥＰＢ法に比べてより正確に破壊靭性値K_{IC}を求められるため、破壊靭性値K_{IC}はＤＣＤＣ法により求められる値であることがより好ましい。

[0059] ＤＣＤＣ法により破壊靭性値を測定する場合、より具体的には、Ｍ．Ｙ．Ｈｅ，Ｍ．Ｒ．Ｔｕｒｎｅｒ ａｎｄ Ａ．Ｇ．Ｅｖａｎｓ，Ａｃｔａ Ｍｅｔａｌｌ．Ｍａｔｅｒ．４３（１９９５）３４５３．に記載の方法を参考に、ＤＣＤＣ法により、図１に示される形状のサンプル及びＳＨＩＭＡＤＺＵオートグラフＡＧＳ－Ｘ５ＫＮを用いて、亀裂の進展の様子を、高速度カメラを用いて測定することにより実施される。さらに具体的には、９ｍｍ以上の長距離を速度変化しながら進展する亀裂を撮影するために、Ｒｅｇｉｏｎ ＩＩＩのうちで亀裂が1×10^{-4}ｍ／ｓ以上の高速で進展する領域においては、上記高速度カメラを５００μｍ／ｓ以上の速

度で亀裂に追従させ、撮影を実施し、１×１０$^{-4}$ｍ／ｓ未満の低速で亀裂が進展する領域においては、亀裂するカメラ速度で撮影する。なお、カメラはクラック進展速度を十分評価可能である短時間の間隔で露光する。上記手法により亀裂の進展挙動を撮影することで、図２に示されるような、応力拡大係数K_I（単位：ＭＰａ・ｍ$^{0.5}$）とクラック進展速度ｖ（単位：ｍ／ｓ）との関係を示すK_I－ｖ曲線を測定し、得られたＲｅｇｉｏｎ　ＩＩＩのデータを一次式で回帰、外挿し、０．１ｍ／ｓの応力拡大係数K_Iを破壊靭性値K_{IC}とする。ただし、後述するように、K_I－ｖ曲線がＲｅｇｉｏｎ　ＩＩＩにおいて屈曲点を有する場合は、Ｒｅｇｉｏｎ　ＩＩＩ－２のデータを一次式で回帰、外装し、０．１ｍ／ｓの応力拡大係数K_Iを破壊靭性値K_{IC}とする。

[0060]　なお、図２に示すように、K_I－ｖ曲線はクラック進展速度ｖの小さい領域からＲｅｇｉｏｎ　Ｉ、Ｒｅｇｉｏｎ　ＩＩ及びＲｅｇｉｏｎ　ＩＩＩを有する。K_I－ｖ曲線におけるＲｅｇｉｏｎ　Ｉとは結合開裂反応によるクラックの緩やかな成長領域のことをいい、Ｒｅｇｉｏｎ　ＩＩとは水やその他の分子がクラック前線で反応を伴うクラック成長領域のことをいい、Ｒｅｇｉｏｎ　ＩＩＩとは、クラック進展速度が加速して不安定破壊へ移行する領域のことをいう（入門ガラスの破壊学、吉田、ＮｅｗＧｌａｓｓ誌（２００８．９）、熱間金型材料の疲労亀裂進展性、山田，豊田中研Ｒ＆Ｄレビュー Ｖｏｌ２７，（１９９２．１２））。

[0061]　（K_I－ｖ曲線）

また、本発明者らは、本実施形態に係る結晶化ガラスが、K_I－ｖ曲線のＲｅｇｉｏｎＩＩＩに特異な屈曲を有することを併せて見出した。

すなわち、本実施形態に係る結晶化ガラスについて応力拡大係数K_I（単位：ＭＰａ・ｍ$^{0.5}$）とクラック進展速度ｖ（単位：ｍ／ｓ）との関係を示すK_I－ｖ曲線を測定した際に、K_I－ｖ曲線はＲｅｇｉｏｎ　ＩＩＩにおいて屈曲点を有することが好ましい。

図３は、後述する実施例である例３の結晶化ガラスのK_I－ｖ曲線について、ＲｅｇｉｏｎＩＩＩを示す図である。図２と図３とを比較して明らかなよ

うに、図２に例示されるような、ガラス等の材料について測定される一般的なＫ$_{I}$－ｖ曲線のＲｅｇｉｏｎ　ＩＩＩは屈曲を有しないのに対して、本実施形態に係る結晶化ガラスについて測定されるＫ$_{I}$－ｖ曲線はＲｅｇｉｏｎ　ＩＩＩに屈曲点を有することがわかる。ここで、Ｒｅｇｉｏｎ　ＩＩＩに屈曲点を有するとは、あるＫ$_{I}$の値の前後でｖを最もよく表現できるＫ$_{I}$の冪乗値が変化することをいい、例えば図３における屈曲点は、ｙ軸を、底を１０とした対数プロットとした時の式「ｙ＝８Ｅ－２１８ｅ$^{416.96x}$」と式「ｙ＝４Ｅ－３７ｅ$^{64.125x}$」の交点である。

[0062]　この屈曲は、あるクラック進展速度になるとクラック進展が内部結晶もしく残存ガラス組織にトラップされ、クラック進展の最先端部の動きが組織構造に捕縛されることにより、クラック進展速度の増加率が減少したものと考えられる。そして、本実施形態に係る結晶化ガラスが、Ｋ$_{I}$－ｖ曲線のＲｅｇｉｏｎ　ＩＩＩに屈曲を有することは、上述のように本実施形態に係る結晶化ガラスが比較的大きい破壊靭性値Ｋ$_{IC}$を有することに寄与していると考えられる。

[0063]　また、Ｒｅｇｉｏｎ　ＩＩＩにおける屈曲を境にクラック進展速度ｖが小さい領域をＲｅｇｉｏｎ　ＩＩＩ－１、クラック進展速度ｖが大きい領域をＲｅｇｉｏｎ　ＩＩＩ－２とし、クラック進展速度ｖを応力拡大係数Ｋ$_{I}$に対して指数関数でフィッティングした際に、Ｒｅｇｉｏｎ　ＩＩＩ－１側での指数関数の肩の値（ｘ＿ＲｅｇｉｏｎＩＩＩ－１）と前記Ｒｅｇｉｏｎ　ＩＩＩ－２側の指数関数の肩の値（ｘ＿ＲｅｇｉｏｎＩＩＩ－２）の比（ｘ＿ＲｅｇｉｏｎＩＩＩ－２／ｘ＿ｒｅｇｉｏｎＩＩＩ－１）が０．２５未満であることが好ましい。

[0064]　クラック進展速度（ｍ／ｓ）が応力拡大係数（ＭＰａ・ｍ$^{0.5}$）に対して指数関数でフィッティング出来るとして、Ｒｅｇｉｏｎ　ＩＩＩ－１側での指数関数の肩の値（ｘ＿ＲｅｇｉｏｎＩＩＩ－１）とＲｅｇｉｏｎ　ＩＩＩ－２側の指数関数の肩の値（ｘ＿ＲｅｇｉｏｎＩＩＩ－２）を算出すると、これらはそれぞれＲｅｇｉｏｎＩＩＩ－１、Ｒｅｇｉｏｎ　ＩＩＩ－２でのク

ラック伝搬速度の程度を表す指標になると考えられる。そのため、ｘ＿ＲｅｇｉｏｎＩＩＩ－２／ｘ＿ｒｅｇｉｏｎＩＩＩ－１というパラメータを考えると、これは材料組織のクラック進展の程度を表す指標と考えられる。この比が小さいほど、高速のクラック進展領域でクラックの進展に必要なエネルギーが大きくなり、破壊靭性が増強されることを表している。かかる観点から、比（ｘ＿ＲｅｇｉｏｎＩＩＩ－２／ｘ＿ｒｅｇｉｏｎＩＩＩ－１）が０．２５未満であることが好ましく、０．２０以下がより好ましい。比（ｘ＿ＲｅｇｉｏｎＩＩＩ－２／ｘ＿ｒｅｇｉｏｎＩＩＩ－１）の下限は特に制限されないが、一様な破壊過程を達成する観点から、０．０１以上であることが好ましい。

[0065] また、本実施形態の一態様として、結晶を含有する結晶化ガラスであって、該結晶化ガラスについて応力拡大係数K_I（単位：ＭＰａ・$m^{0.5}$）とクラック進展速度ｖ（単位：ｍ／ｓ）との関係を示すK_I－ｖ曲線を測定した際に、該K_I－ｖ曲線は、該クラック進展速度ｖの小さい領域からＲｅｇｉｏｎ Ｉ、Ｒｅｇｉｏｎ ＩＩ及びＲｅｇｉｏｎ ＩＩＩを有し、該K_I－ｖ曲線は該Ｒｅｇｉｏｎ ＩＩＩにおいて屈曲点を有し、該Ｒｅｇｉｏｎ ＩＩＩにおける該屈曲点を境に該クラック進展速度ｖが小さい領域をＲｅｇｉｏｎ ＩＩＩ－１、該クラック進展速度ｖが大きい領域をＲｅｇｉｏｎ ＩＩＩ－２とし、該クラック進展速度ｖを該応力拡大係数K_Iに対して指数関数でフィッティングした際に、該Ｒｅｇｉｏｎ ＩＩＩ－１側での指数関数の指数の値（ｘ＿ＲｅｇｉｏｎＩＩＩ－１、）と該Ｒｅｇｉｏｎ ＩＩＩ－２側の指数関数の指数の値（ｘ＿ＲｅｇｉｏｎＩＩＩ－２）の比（ｘ＿ＲｅｇｉｏｎＩＩＩ－２／ｘ＿ｒｅｇｉｏｎＩＩＩ－１）が０．２５未満である、結晶化ガラスが挙げられる。

なお、K_I－ｖ曲線について上述の特徴を備える結晶化ガラスを化学強化して、表面に圧縮応力層を有し、K_I－ｖ曲線について上述の特徴を備える結晶化ガラスである化学強化ガラスを得てもよい。

[0066] 破壊靭性値K_{IC}を算出する方法としてＤＣＤＣ（Ｄｏｕｂｌｅ Ｃｌｅａ

ｖａｇｅ Ｄｒｉｌｌｅｄ Ｃｏｍｐｒｅｓｓｉｏｎ）法（Ａｃｔａ ｍｅｔａｌｌ．ｍａｔｅｒ． Ｖｏｌ．４３、ｐｐ．３４５３－３４５８、１９９５）を用いる場合、他に下記条件で破壊に対する指標を算出することができる。亀裂の進展の様子を、高速度カメラを用いて測定することにより実施される。さらに具体的には、９ｍｍ以上の長距離を速度変化しながら進展する亀裂を撮影するために、Ｒｅｇｉｏｎ ＩＩＩの内亀裂が１×１０$^{-4}$ｍ／ｓ以上の高速で進展する領域においては、上記高速度カメラを５００μｍ／ｓ以上の速度で亀裂に追従させ、撮影を実施する。

ＲｅｇｉｏｎＩＩＩ－２の領域のＫＩ－ｖ曲線に対して、指数関数の肩の値は、破壊靭性値K_{IC}の値の主要因である材料固有値を表していると考えられる。そのため、ｘ＿ＲｅｇｉｏｎＩＩＩ－２のパラメータ自体がよりクラック進展の抵抗力になる支配的な因子になると考えられる。このような観点から、ｘ＿ＲｅｇｉｏｎＩＩＩ－２（単位：ＭＰａ$^{-1}$・ｍ$^{-0.5}$）、つまり１×１０$^{-4}$ｍ／ｓから１×１０$^{-1}$ｍ／ｓの間のクラック進展速度ｖをＫＩに対してｅを底とする指数関数でフィッティングした際に指数内の応力拡大係数に対する係数値（ＭＰａ$^{-1}$・ｍ$^{-0.5}$）は１３０未満が好ましく、１２０未満がより好ましく、以下順に１１０未満、１００未満、９０未満が最も好ましい。

[0067] また、本実施形態の一態様として、結晶化ガラスについて応力拡大係数K_I（単位：ＭＰａ・ｍ$^{0.5}$）とクラック進展速度ｖ（単位：ｍ／ｓ）の関係を示すＫＩ－ｖ曲線を測定した際に、１×１０$^{-4}$ｍ／ｓから１×１０$^{-1}$ｍ／ｓの間のクラック進展速度ｖをK_Iに対してｅを底とする指数関数でフィッティングした際に指数内の応力拡大係数に対する係数値が１３０（ＭＰａ$^{-1}$・ｍ$^{-0.5}$）未満であり、厚さ０．７ｍｍ換算のヘーズ値が２．０％未満である、結晶化ガラスが挙げられる。

[0068] （ヘーズ値）

第１の実施形態に係る結晶化ガラスは、厚さ０．７ｍｍ換算のヘーズ値が０．８％以下である。これにより、第１の実施形態に係る結晶化ガラスは透

明性に優れる。第１の実施形態に係る結晶化ガラスは、０．７％以下がより好ましく、０．６％以下がさらに好ましく、０．５％以下がよりさらに好ましく、０．３％以下が特に好ましく、０．２％以下がさらに特に好ましく、０．１５％以下が最も好ましい。

第２の実施形態に係る結晶化ガラスは、厚さ０．７ｍｍ換算のヘーズ値が２．０％以下である。これにより、第２の実施形態に係る結晶化ガラスは透明性に優れる。第２の実施形態に係る結晶化ガラスは、該ヘーズ値は１．８％以下が好ましく、１．６％以下がより好ましく、以下順に、１．４％以下、１．２％以下、１．０％以下、０．８％以下、０．７％以下、０．６％以下がさらに好ましく、０．５％以下がよりさらに好ましく、０．３％以下が特に好ましく、０．２％以下がさらに特に好ましく、０．１５％以下が最も好ましい。

ヘーズ値の下限は特に限定されないが、例えば０．１％以上であってもよい。ヘーズ値を上記範囲にする方法としては、例えば結晶化ガラスが含む結晶種を上述のものとすることが挙げられ、好ましくは、結晶の生成条件を調整すること、残存ガラス成分を調整すること等が挙げられる。ヘーズ値はＪＩＳ　Ｋ７１３６（２０００年）にしたがい測定される値である。

[0069] なお、板厚ｔ［ｍｍ］の結晶化ガラスの、全光線可視光透過率が１００×Ｔ［％］、片面の表面反射率が１００×Ｒ［％］であった場合、ランベルト・ベールの法則（Ｌａｍｂｅｒｔ－Ｂｅｅｒ　ｌａｗ）を援用することにより、定数αを用いて、$T=(1-R)^{2}\times\exp(-\alpha t)$の関係がある。

ここからαをＲ、Ｔ、ｔで表し、ｔ＝０．７ｍｍとすれば、Ｒは板厚によって変化しないので、０．７ｍｍ換算の全光線可視光透過率$T_{0.7}$は$T_{0.7}=100\times T^{0.7/t}/(1-R)\hat{}(1.4/t-2)$［％］と計算できる。ただしＸ＾ＹはＸ^{Y}を表す。

そして、板厚ｔ［ｍｍ］の結晶化ガラスの全光線可視光透過率が１００×Ｔ［％］、ヘーズ値が１００×Ｈ［％］の場合、ランベルト・ベールの法則を援用することにより、上述した定数αを用いて、

$$dH/dt \propto \exp(-\alpha t) \times (1-H)$$

と表せる。

すなわち、ヘーズ値は、板厚が増すごとに内部直線透過率に比例した分増えると考えられるので、０．７ｍｍの場合のヘーズ値$H_{0.7}$は、以下の式で求められる。ただし、「Ｘ＾Ｙ」は「X^Y」を表す。

$$H_{0.7}=100\times[1-(1-H)\hat{}\{((1-R)^2-T_{0.7})/((1-R)^2-T)\}]\ [\%]$$

また、板厚ｔが０．７ｍｍよりも大きいガラスの場合は、研磨やエッチングなどで板厚を０．７ｍｍに調整して、ヘーズ値を実際に測定してもよい。

[0070] （結晶化ガラスの組成）

本実施形態に係る結晶化ガラスの組成は、後述する製造方法における結晶化前の非晶質ガラスのガラス組成、すなわち結晶化ガラスの母ガラスの組成と同じである。したがって、本実施形態に係る結晶化ガラスの組成と、結晶化ガラスの母ガラスのガラス組成とで、それらの好ましい態様は同じである。ここで、本明細書における結晶化ガラスの組成とは、結晶化ガラスの結晶相と非晶質相の組成を合計した組成を指す。また、結晶化ガラスの組成は、結晶化ガラスに対し融点以上の温度で熱処理を行い、ガラス化したものを分析することで求められる。分析の手法としては蛍光Ｘ線分析法が挙げられる。

[0071] 本実施形態に係る結晶化ガラスの組成は特に限定されないが、好ましい態様の一例は以下の通りである。組成において、必須でない成分の好ましい含有量の下限は０％である。

[0072] 本実施形態に係る結晶化ガラスはSiO_2、Al_2O_3及びLi_2Oを含有するリチウムアルミノシリケートガラスである。リチウムアルミノシリケートガラスは、最もイオン半径の小さいアルカリイオンであるリチウムイオンを含有しているので、種々の溶融塩を用いてイオン交換する化学強化処理によって、好ましい応力プロファイルを有する化学強化ガラスを得やすい。

[0073] SiO_2は、リチウムダイシリケート系の結晶、ヴァージライト系の結晶及

びβスポジュメン系の結晶を構成する成分であり、必須成分である。SiO_2は、ガラスのネットワークを構成する成分でもあり、化学的耐久性を上げる成分でもある。SiO_2の含有量は、リチウムダイシリケート系の結晶、並びにヴァージライト系の結晶及びβスポジュメン系の結晶の少なくとも一方を析出させる観点、化学的耐久性を向上する観点から６５％以上が好ましく、６６％以上がより好ましく、６７％以上がよりさらに好ましく、６８％以上が特に好ましい。SiO_2の含有量は、ガラス製造時の溶融性を良好にするためには、７５％以下が好ましく、７４％以下がより好ましく、７３％以下がよりさらに好ましく、７２％以下が特に好ましい。

[0074] Li_2Oは、リチウムダイシリケート系の結晶、ヴァージライト系の結晶及びβスポジュメン系の結晶を構成する成分であり、必須成分である。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、ガラスの溶融性を向上させる成分でもある。結晶化ガラスがLi_2Oを含有することにより、ガラス表面のＬｉイオンをＮａイオンにイオン交換し、さらにＮａイオンをＫイオンにイオン交換する方法で、表面圧縮応力および圧縮応力層がともに大きな応力プロファイルが得られる。Li_2Oの含有量は、リチウムダイシリケート系の結晶、並びにヴァージライト系の結晶及びβスポジュメン系の結晶の少なくとも一方を析出させる観点、化学強化により強度を向上する観点から２３％以上が好ましく、２３．５％以上がより好ましく、２４％以上が特に好ましい。一方、ガラスを安定にするために、Li_2Oの含有量は、２５％以下が好ましく、２４．９％以下が特に好ましい。

[0075] Al_2O_3は、ヴァージライト系の結晶及びβスポジュメン系の結晶を構成する成分であり、必須成分である。Al_2O_3は、化学強化の際のイオン交換性能を向上させ、強化後の表面圧縮応力を大きくする観点から有効な成分である。Al_2O_3は、化学的耐久性を向上する成分でもある。Al_2O_3の含有量は、ヴァージライト系の結晶及びβスポジュメン系の結晶の少なくとも一方を析出させるため、また化学的耐久性や化学強化特性を向上するために、４％以上が好ましく、４．５％以上がより好ましい。Al_2O_3の含有量は、

リチウムダイシリケート析出の観点から８％以下が好ましく、７％以下がより好ましく、６．５％以下がよりさらに好ましく、６％以下が特に好ましい。

[0076] Li_2OとAl_2O_3の合計の含有量は、生成する結晶を適切に調整する観点から２７％以上が好ましく、２８％以上がより好ましく、２９％以上がよりさらに好ましく、２９．５％以上が特に好ましい。Li_2OとAl_2O_3の合計の含有量は、生成結晶と残存ガラス相調整の観点から３３％以下が好ましく、３２％以下がより好ましく、３１％以下がよりさらに好ましく、３０．５％以下が特に好ましい。

[0077] Li_2Oの含有量に対するAl_2O_3の含有量の比（Al_2O_3／Li_2O）は、析出する結晶の比率に影響し得る。すなわち、（Al_2O_3／Li_2O）の値が比較的大きいと、リチウムダイシリケート系の結晶に対する、ヴァージライト系の結晶及びβスポジュメン系の結晶の少なくとも一方の析出割合の比率が大きくなる傾向がある。そのため、各結晶の析出割合を上述した好ましい範囲にする観点から、（Al_2O_3／Li_2O）は０．１５以上が好ましく、０．２０以上がより好ましい。同様の観点から、（Al_2O_3／Li_2O）は０．５０以下が好ましく、０．３６以下がより好ましい。

[0078] P_2O_5は、リチウムダイシリケート系の結晶の結晶核となる成分である。P_2O_5の含有量は、リチウムダイシリケート系の結晶を析出させる観点から０．５％以上が好ましく、０．７％以上がより好ましく、１．０％以上がよりさらに好ましい。P_2O_5の含有量は、耐酸性を高くする観点から２．５％以下が好ましく、２．０％以下がより好ましく、１．８％以下がよりさらに好ましく、１．６％以下が特に好ましい。なお、P_2O_5は、リチウムダイシリケート系の結晶だけでなく、ヴァージライト系の結晶及びβスポジュメン系の結晶の少なくとも一方の結晶の析出にも影響を与え得る。これは、P_2O_5がこれらの結晶の結晶核にもなり得ることや、リチウムダイシリケート型結晶の生成により変化した残存ガラスがこれらの結晶の生成に影響し得ることが考えられるためである。

[0079] ＺｒＯ$_2$は、化学強化ガラスの表面圧縮応力を増大させ得る成分であり、核形成剤にもなり得る成分である。本実施形態に係る結晶化ガラスは、ＺｒＯ$_2$を０．６％以上含有することが好ましく、０．７％以上がより好ましく、０．８％以上がさらに好ましい。ＺｒＯ$_2$の含有量は、ヘーズ抑制の観点から２％以下が好ましく、１．５％以下がより好ましく、１．３％以下がよりさらに好ましく、１．１％以下が特に好ましい。

[0080] Ｂ$_2$Ｏ$_3$は、必須成分ではないが、ガラスの脆性を小さくし耐クラック性を向上させ、βスポジュメン系の結晶を析出しやすくし得る成分である。本実施形態に係る結晶化ガラスはＢ$_2$Ｏ$_3$を含有してもよい。本実施形態に係る結晶化ガラスがＢ$_2$Ｏ$_3$を含有する場合の含有量は０．２％以上が好ましく、０．３％以上がより好ましい。Ｂ$_2$Ｏ$_3$の含有量は、耐酸性を高くする観点から１％以下が好ましく、０．７％以下がより好ましい。本実施形態に係る結晶化ガラスは、ヘーズ低減の観点からは、Ｂ$_2$Ｏ$_3$を実質的に含有しないことが最も好ましい。

[0081] Ｎａ$_2$Ｏ及びＫ$_2$Ｏは、いずれも必須成分ではないが、ガラスの溶融性を向上させる成分であり、イオン交換性能を向上させる成分でもある。本実施形態に係る結晶化ガラスは、これらの効果を得るためにＮａ$_2$Ｏ及びＫ$_2$Ｏの少なくとも一方を含有してもよい。Ｎａ$_2$Ｏ及びＫ$_2$Ｏの合計含有量は、ガラスの溶融性を向上させる観点、イオン交換性能を向上させる観点から０％以上が好ましく、０．５％以上がより好ましく、０．７％以上がさらに好ましい。一方で、Ｎａ$_2$Ｏ及びＫ$_2$Ｏの合計含有量は、化学強化特性及び化学的耐久性の低下の抑制とヘーズを抑制する観点から３％以下が好ましく、１％以下がより好ましい。

[0082] Ｎａ$_2$Ｏは、カリウム塩を用いる化学強化処理において表面圧縮応力層を形成させる成分であり、またガラスの溶融性を向上させ得る成分である。本実施形態に係る結晶化ガラスがＮａ$_2$Ｏを含有する場合の含有量は、０％以上が好ましく、０．５％以上がより好ましい。一方、Ｎａ$_2$Ｏの含有量が多すぎると化学強化によって、表面から比較的深い部分の圧縮応力を高くしにくくな

る場合がある。また、ヘーズが比較的高くなる場合がある。かかる観点からは、Na_2Oの含有量は、１．５％以下が好ましく、１％以下がより好ましい。

[0083] K_2Oは、ガラスの溶融性を向上させる成分であり、イオン交換性能を向上させる成分でもある。本実施形態に係る結晶化ガラスがK_2Oを含有する場合の含有量は、その効果を得る観点から０％以上が好ましく、０．１％以上がより好ましい。K_2Oの含有量は、化学強化特性及び化学的耐久性の低下を抑制する観点から１％以下が好ましく、ヘーズを抑制する観点からはK_2Oを含有しないことが好ましい。

[0084] ＺｎＯは、必須成分ではないが、ガラスの溶融性を向上させ得る成分である。本実施形態に係る結晶化ガラスはＺｎＯを含有してもよい。本実施形態に係る結晶化ガラスがＺｎＯを含有する場合のＺｎＯの含有量は０．１％以上が好ましく、０．２％以上がより好ましい。ＺｎＯの含有量は、耐候性を向上する観点から１％以下が好ましく、０．７％以下がより好ましく、０．５％以下がよりさらに好ましい。

[0085] SnO_2は、必須成分ではないが、溶解温度を下げ、ガラスの微細泡を取り得る成分である。本実施形態に係る結晶化ガラスはSnO_2を含有してもよい。本実施形態に係る結晶化ガラスがSnO_2を含有する場合のSnO_2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。SnO_2の含有量は、着色を低減する観点から１％以下が好ましく、０．９％以下がより好ましい。

[0086] 本実施形態に係る結晶化ガラスにおいて、Li_2O、Al_2O_3及びSiO_2のモル比率の和に対して、P_2O_5、ZrO_2、B_2O_3、Na_2O、K_2O、ＺｎＯ及びSnO_2のモル比率の和が５％以下であることが好ましい。これは、本実施形態に係る結晶化ガラスにおいて、リチウムダイシリケート系の結晶、ヴァージライト系の結晶及びβスポジュメン系の結晶を構成する成分、すなわちLi_2O、Al_2O_3及びSiO_2の合計の割合が比較的多いことを意味する。これにより、リチウムダイシリケート系の結晶、並びにヴァージライ

ト系の結晶及びβスポジュメン系の結晶の少なくとも一方を含む結晶化ガラスをより得やすくなり、また、これらの結晶の析出割合を多くでき、結晶化度も向上しやすい。Li_2O、Al_2O_3及びSiO_2のモル比率の和に対して、P_2O_5、ZrO_2、B_2O_3、Na_2O、K_2O、ＺｎＯ及びSnO_2のモル比率の和は４％以下がより好ましく、３％以下がさらに好ましい。一方で、核形成の観点から上記割合は０．７％以上が好ましい。

[0087] Nb_2O_5、Ta_2O_5、Gd_2O_3及びCeO_2は、それぞれガラスのソラリゼーションを抑制する成分であり、溶融性を改善する成分である。本実施形態に係る結晶化ガラスはこれらの成分の少なくとも１種以上を含有してもよい。本実施形態に係る結晶化ガラスがこれらの成分を含有する場合の合計の含有量は、好ましくは０．０３％以上、より好ましくは０．１％以上、よりさらに好ましくは０．３％以上、特に好ましくは０．５％以上、一層好ましくは０．８％以上、最も好ましくは１％以上である。一方、これらの含有量が多すぎると化学強化処理時に圧縮応力値を大きくしにくくなる。かかる観点からは、これらの成分の合計の含有量は好ましくは３％以下であり、より好ましくは２．５％以下であり、よりさらに好ましくは２％以下であり、特に好ましくは１．５％以下であり、一層好ましくは１％以下であり、最も好ましくは０．５％以下である。

[0088] Fe_2O_3は熱線を吸収するのでガラスの溶解性を向上させ得る成分である。大型の溶解窯を用いてガラスを大量生産する場合には、本実施形態に係る結晶化ガラスはFe_2O_3を含有することが好ましい。その場合のFe_2O_3の含有量は酸化物基準の重量％において、好ましくは０．００２％以上、より好ましくは０．００３％以上、よりさらに好ましくは０．００５％以上、特に好ましくは０．００７％以上、一層好ましくは０．００８％以上、最も好ましくは０．０１％以上である。一方、Fe_2O_3は過剰に含有すると着色が生じるので、その含有量はガラスの透明性を高める観点から、酸化物基準の重量％において、０．３％以下が好ましく、より好ましくは０．０４％以下、よりさらに好ましくは０．０３％以下、特に好ましくは０．０２５％以下

、一層好ましくは０．０２％以下、最も好ましくは０．０１５％以下である。

[0089] なお、ここではガラス中の鉄酸化物をすべてFe_2O_3として説明したが、実際には、酸化状態のＦｅ（ＩＩＩ）と還元状態のＦｅ（ＩＩ）が混在しているのが普通である。このうちＦｅ（ＩＩＩ）は黄色の着色を生じ、Ｆｅ（ＩＩ）は青色の着色を生じ、両者のバランスでガラスに緑色の着色が生じる。

[0090] さらに、本実施形態に係る結晶化ガラスは、本発明の効果を阻害しない範囲において着色成分を含有してもよい。着色成分としては、例えば、Co_3O_4、MnO_2、ＮｉＯ、ＣｕＯ、Cr_2O_3、V_2O_5、Bi_2O_3、SeO_2、CeO_2、Er_2O_3、Nd_2O_3等が好適なものとして挙げられる。

[0091] 着色成分の含有量は、酸化物基準の百分率表示で、合計で５％以下が好ましく、より好ましくは４％以下であり、よりさらに好ましくは３％以下であり、特に好ましくは２％以下であり、一層好ましくは１％以下である。ガラスの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。

[0092] ガラスの溶融の際の清澄剤等として、SO_3、塩化物、フッ化物などを適宜含有してもよい。As_2O_3は含有しないことが好ましい。Sb_2O_3を含有する場合は、その含有量は０．３％以下が好ましく、０．１％以下がより好ましく、含有しないことが最も好ましい。

[0093] 本実施形態に係る結晶化ガラス（結晶化ガラスの母ガラス）の好ましい組成の具体例として、限定されるものではないが、例えば以下が挙げられる。

[0094] 母ガラスの組成が、酸化物基準のモル百分率表示で、

SiO_2を６５～７５％、

Li_2Oを２３～２５％、

Al_2O_3を４～８％、

P_2O_5を０．５～２．５％、

ZrO_2を０．６～２％、

B_2O_3を０～１％、

Na_2Oを０～１．５％、

K_2Oを０～１％、

ＺｎＯを０～１％、

SnO_2を０～１％含む結晶化ガラス。

[0095] 母ガラスの組成が、酸化物基準のモル百分率表示で、

SiO_2を６５～７５％、

Li_2Oを２３～２５％、

Al_2O_3を４～８％、

P_2O_5を０．５～２．５％、

ZrO_2を０．６～２％、

B_2O_3を０～１％、

Na_2Oを０～１．５％、

K_2Oを０～１％、

ＺｎＯを０～１％、

SnO_2を０～１％含み、

Li_2O、Al_2O_3及びSiO_2のモル比率の和に対して、P_2O_5、ZrO_2、B_2O_3、Na_2O、K_2O、ＺｎＯ及びSnO_2のモル比率の和が５％以下である、結晶化ガラス。

[0096] 母ガラスの組成が、酸化物基準のモル百分率表示で、

SiO_2を６５～７５％、

Li_2Oを２３～２５％、

Al_2O_3を４～８％、

P_2O_5を０．７～２．５％、

ZrO_2を０．６～１．１％、

B_2O_3を０～１％、

Na_2Oを０～１．５％、

K_2Oを０～１％、

ＺｎＯを０～１％、

SnO_2を０～１％含み、

Li_2O、Al_2O_3及びSiO_2のモル比率の和に対して、P_2O_5、ZrO_2、B_2O_3、Na_2O、K_2O、ＺｎＯ及びSnO_2のモル比率の和が４％以下である、結晶化ガラス。

[0097] （物性）

本実施形態に係る結晶化ガラスのヤング率は、化学強化時の強化による反りを抑制するため、また、破壊靭性を向上する観点から、好ましくは１００ＧＰａ以上、より好ましくは１０２ＧＰａ以上、よりさらに好ましくは１０５ＧＰａ以上である。ヤング率の上限値は特に限定されないが、ヤング率は例えば１２０ＧＰａ以下であってもよい。ヤング率は、例えば超音波法により測定できる。

[0098] 本実施形態に係る結晶化ガラスの母ガラス（非晶質ガラス）におけるガラス転移温度は、結晶化ガラスの製造プロセスでの取り扱いやすさの観点から４００℃以上が好ましい。一方で、ガラス転移温度は、冷却プロセスの関便化の観点から６００℃以下が好ましい。ガラス転移温度は、例えば示差走査熱量計により測定されるＤＳＣ曲線から求められる。

[0099] 結晶化ガラスの母ガラス（非晶質ガラス）における失透温度は、母ガラス作製の簡便さの観点から１２００℃以下が好ましく、１１５０℃以下がより好ましい。失透温度の下限値は特に限定されないが、失透温度は例えば１０００℃以上であってもよい。ガラスの失透温度とは、白金製の皿に粉砕されたガラス粒子を入れ、一定温度に制御された電気炉中で１７時間熱処理を行い、熱処理後の試料の光学顕微鏡観察によって、ガラスの表面および内部に結晶が析出する最高温度と結晶が析出しない最低温度との平均値である。

[0100] 結晶化ガラスの母ガラス（非晶質ガラス）の失透粘性η［ｄＰａ・ｓ］について、ｌｏｇηの値は、連続製造しやすさの観点から２．５以上が好ましく、３．０以上がより好ましい。ｌｏｇηの上限値は特に限定されないが、ｌｏｇηは例えば４以下であってもよい。本明細書における失透粘性ηとは

、失透温度における粘性値であり、円筒回転法により求められる。

[0101] （形状）

本実施形態に係る結晶化ガラスの形状は特に限定されないが、例えば板状が好ましい。本実施形態に係る結晶化ガラスが板状（ガラス板）である場合、その板厚（ｔ）は、化学強化の効果を高くする観点から、例えば２ｍｍ以下であり、好ましくは１．５ｍｍ以下であり、より好ましくは１ｍｍ以下であり、さらに好ましくは０．９ｍｍ以下であり、特に好ましくは０．８ｍｍ以下であり、一層好ましくは０．７ｍｍ以下であり、最も好ましくは０．６ｍｍ以下である。また、当該板厚は、化学強化処理による十分な強度向上の効果を得る観点からは、例えば０．１ｍｍ以上が好ましく、より好ましくは０．２ｍｍ以上であり、さらに好ましくは０．３ｍｍ以上であり、よりさらに好ましくは０．３５ｍｍ以上であり、特に好ましくは０．４ｍｍ以上であり、さらに特に好ましくは０．５ｍｍ以上である。

[0102] 本実施形態に係る結晶化ガラスの形状は、適用される製品や用途等に応じて、板状以外であってもよい。またガラス板は、外周の厚みが異なる縁取り形状などを有していてもよい。また、ガラス板の形態はこれに限定されず、例えば２つの主面は互いに平行でなくともよい。また、２つの主面の一方又は両方の全部又は一部が曲面であってもよい。より具体的には、ガラス板は、例えば、反りの無い平板状のガラス板であってもよく、また、湾曲した表面を有する曲面ガラス板であってもよい。

[0103] （化学強化ガラス）

本実施形態に係る化学強化ガラスは、上述の本実施形態に係る結晶化ガラスを化学強化して得られる。すなわち、本実施形態に係る化学強化ガラスの母組成は、上述の本実施形態に係る結晶化ガラスの組成と同様であり、好ましい組成範囲も同様である。

化学強化ガラスが例えば板状である場合、厚さ方向の表層と中心とでアルカリ金属元素の含有割合が異なる。一方で、極端なイオン交換処理がされた場合を除いて、化学強化ガラスの表面から最も深い部分におけるガラス組成

は、化学強化ガラスの母組成と同じである。化学強化ガラスが板状である場合、ガラス表面から最も深い部分とは、例えば板厚ｔの１／２の深さである。

[0104] 本実施形態に係る結晶化ガラスを化学強化することで、強度を向上できる。そして、本実施形態に係る化学強化ガラスが含有する結晶及びその含有量は、極端なイオン交換処理等がなされた場合を除いて、本実施形態に係る結晶化ガラスと同様である。すなわち、本実施形態に係る化学強化ガラスは本実施形態に係る結晶化ガラスと同様の理由で落下時の強度及び透明性に優れる。なお、破壊靭性値K_{IC}が比較的大きいことと、化学強化されたガラスであることは、いずれも化学強化ガラスの強度の向上に寄与するものである。しかしながら、破壊靭性値K_{IC}が比較的高いガラスはバルク全体の強度が強く、化学強化されたガラスは割れの起点となる表面付近の強度への寄与が大きいという点で、両者は異なる。本実施形態に係る化学強化ガラスは、破壊靭性値が比較的高く、かつ、化学強化されているので、これらの特性を共に備えた、強度により優れる化学強化ガラスである。

[0105] 本実施形態に係る化学強化ガラスとして、例えば以下の第３の実施形態に係る化学強化ガラス及び第４の実施形態に係る化学強化ガラスが例示される。

[0106] 第３の実施形態に係る化学強化ガラスは、表面に圧縮応力層を有する化学強化ガラスであって、表面圧縮応力値ＣＳが１５０ＭＰａ以上であり、リチウムダイシリケート型結晶及びその固溶体結晶の少なくとも一方、ヴァージライト型結晶及びその固溶体結晶の少なくとも一方、並びに残存ガラス相を含み、破壊靭性値K_{IC}が１．０ＭＰａ・$m^{0.5}$以上であり、厚さ０．７ｍｍ換算のヘーズ値が０．８％以下であり、結晶化ガラスである。すなわち、前記化学強化ガラスは、第１の実施形態に係る結晶化ガラスである化学強化ガラスである。

[0107] 第４の実施形態に係る化学強化ガラスは、表面に圧縮応力層を有する化学強化ガラスであって、表面圧縮応力値ＣＳが１００ＭＰａ以上であり、リチ

ウムダイシリケート型結晶及びその固溶体結晶の少なくとも一方、βスポジュメン型結晶及びその固溶体結晶の少なくとも一方、並びに残存ガラス相を含み、破壊靭性値K_{IC}が１．２ＭＰａ・$m^{0.5}$以上であり、厚さ０．７ｍｍ換算のヘーズ値が２．０％以下であり、結晶化ガラスである。すなわち、前記化学強化ガラスは、第２の実施形態に係る結晶化ガラスである化学強化ガラスである。

[0108] 本実施形態に係る化学強化ガラスの母組成は、酸化物基準のモル百分率表示で、

SiO_2を６５～７５％、

Li_2Oを２３～２５％、

Al_2O_3を４～８％、

P_2O_5を０．５～２．５％、

ZrO_2を０．６～２％、

B_2O_3を０～１％、

Na_2Oを０～１．５％、

K_2Oを０～１％、

ＺｎＯを０～１％、

SnO_2を０～１％含み、

Li_2O、Al_2O_3及びSiO_2のモル比率の和に対して、P_2O_5、ZrO_2、B_2O_3、Na_2O、K_2O、ＺｎＯ及びSnO_2のモル比率の和が５％以下であることが好ましい。化学強化ガラスの母組成のより好ましい範囲は、上述した結晶化ガラス又は結晶化ガラスの母ガラスの組成の好ましい範囲と同様である。

[0109] 第３の実施形態に係る化学強化ガラスは、表面圧縮応力値ＣＳが１５０ＭＰａ以上であり、１６０ＭＰａ以上がより好ましく、１７０ＭＰａ以上がさらに好ましく、１８０MPa以上がよりさらに好ましい。

第４の実施形態に係る化学強化ガラスは、表面圧縮応力値ＣＳが１００ＭＰａ以上であり、１４０ＭＰａ以上が好ましく、１５０ＭＰａ以上がより好

ましく、１６０ＭＰａ以上がさらに好ましく、１７０ＭＰａ以上がよりさらに好ましい。

表面圧縮応力値ＣＳの上限値は特に限定されないが、表面圧縮応力値ＣＳは例えば１４００ＭＰａ以下であってもよい。

[0110] 本実施形態に係る化学強化ガラスの応力プロファイルにおいて、表面からの深さ５０μｍにおける圧縮応力値$ＣＳ_{50}$は４０ＭＰａ以上が好ましく、５０ＭＰａ以上がよりさらに好ましい。$ＣＳ_{50}$が大きいことで化学強化ガラスが落下する等によって傷ついた時に割れにくくなる。$ＣＳ_{50}$の上限値は特に限定されないが、$ＣＳ_{50}$は例えば１５０ＭＰａ以下であってもよい。

[0111] 本実施形態に係る化学強化ガラスの内部引張応力値ＣＴは４０ＭＰａ以上が好ましく、５０ＭＰａ以上がよりさらに好ましい。ＣＴが上記値以上であることで、表面付近の圧縮応力が大きくなり、強度が高くなる。本発明の効果を奏する範囲において、ＣＴの上限値は特に限定されないが、ＣＴは例えば１５０ＭＰａ以下が好ましく、１２０ＭＰａ以下が更に好ましい。

[0112] 本実施形態に係る化学強化ガラスの圧縮応力層深さＤＯＬは、厚さｔ（ｍｍ）に対して大きすぎるとＣＴが大きくなり過ぎる場合があるので０．３ｔ以下が好ましい。また、強度を向上する観点から、ＤＯＬは０．１ｔ以上であることが好ましく、０．２ｔ以上がより好ましい。なお本実施形態に係る化学強化ガラスの好ましい板厚（ｔ）や好ましい形状は上述の本実施形態に係る結晶化ガラスの好ましい板厚（ｔ）や形状と同様である。

[0113] ＜結晶化ガラス及び化学強化ガラスの製造方法＞

本実施形態に係る化学強化ガラスは、上述した本実施形態に係る結晶化ガラスを化学強化処理して製造できる。また、本実施形態に係る結晶化ガラスは、非晶質ガラス（結晶化ガラスの母ガラス）を加熱処理して結晶化して製造できる。

[0114] （非晶質ガラスの製造）

非晶質ガラスは、例えば、以下の方法で製造できる。なお、以下に記す製造方法は、板状の結晶化ガラス及び化学強化ガラスを製造する場合の例であ

る。

[0115] 好ましい組成のガラスが得られるようにガラス原料を調合し、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溶融ガラスを均質化し、公知の成形法により所定の厚さのガラス板に成形し、徐冷する。または、溶融ガラスを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。なお、非晶質ガラス作製時に核形成が起こらないように、ガラス転移点よりも数十度低い温度で徐冷することが好ましい。また、表面に加工などで傷がつくと、傷が起点となり表面結晶化を誘起するため、極力表面に傷が入らないように処理をすることが好ましい。

ここで、非晶質ガラスの好ましいガラス組成は、上述した結晶化ガラス又は結晶化ガラスの母ガラスの好ましい組成と同様である。

[0116] （結晶化処理）

上記の手順で得られた非晶質ガラスを加熱処理（熱処理）することで結晶化ガラスが得られる。

[0117] 熱処理の方法は特に限定されないが、例えば次の方法が好ましい。

熱処理は、複数段階の熱処理を含み、前記複数段階の熱処理は、一段階目の熱処理として５００～５４０℃で１０分～２４時間保持することと、最終段階の熱処理として７３０℃～８６０℃で１０分～２４時間保持することと、を含み、各段階の熱処理における昇温速度及び降温速度が５～１２０℃／分であることが好ましい。なお、複数段階の熱処理とは、所定の温度域で所定時間保持することを、温度域等を変化させて複数回行う熱処理のことをいう。

[0118] すなわち、熱処理は、少なくとも２段階の熱処理を含むことが好ましく、ヘーズ抑制の観点から、３段階であることがより好ましい。

[0119] 複数段階の熱処理において、一段階目の熱処理は５００～５４０℃で１０分～２４時間保持する熱処理であることが好ましい。一段階目の熱処理の温度域は、そのガラス組成において結晶核生成速度が大きくなる温度域が好ましい。また、一段階目の熱処理の保持時間は、充分な数の結晶核が生成する

ように比較的長い時間が好ましい。多数の結晶核が生成することで、各結晶の大きさが小さくなり、透明性の高い結晶化ガラスを得やすい。

[0120] かかる観点から、一段階目の熱処理の温度域は５００～５４０℃が好ましく、５２０～５４０℃がより好ましい。

また、一段階目の熱処理の保持時間は１０分～２４時間が好ましく、２～１０時間がより好ましい。

[0121] 複数段階の熱処理において、最終段階の熱処理は７３０℃～８００℃未満で２～８時間、又は８３０℃～８６０℃で１０分～６０分保持する熱処理であることが好ましい。最終段階の熱処理の温度域は、そのガラス組成において結晶核生成速度が大きくなる温度域が好ましい。そして、本発明者らによれば、最終段階の熱処理において、温度域が８００℃以上かつ比較的長時間の熱処理を行う場合、βスポジュメンが生成しやすくなるが、それとともにヘーズが大きくなる傾向があることがわかった。かかる観点からは、最終段階の熱処理は７３０℃～８００℃未満で２～８時間が好ましい。一方で、温度域が８００℃以上であっても、比較的短時間の熱処理であれば、βスポジュメンが生成しやすくなるが、ヘーズの上昇は抑制されることがわかった。この場合、最終段階の熱処理は８３０℃～８６０℃で１０分～６０分保持する熱処理が好ましい。したがって、上記のように、最終段階の熱処理は７３０℃～８００℃未満で２～８時間、又は８３０℃～８６０℃で１０分～６０分保持する熱処理であることが好ましい。

[0122] 最終段階の熱処理が７３０℃～８００℃未満で２～８時間保持する熱処理である場合、温度域は７６０℃～７９０℃がより好ましく、保持時間は１時間～６時間がより好ましい。

最終段階の熱処理が８３０℃～８６０℃で１０分～６０分保持する熱処理である場合、温度域は８４０℃～８５０℃がより好ましく、保持時間は１５分～４０分がより好ましい。

[0123] 熱処理が３段階以上の熱処理を含む場合、すなわち一段階目と最終段階との間にさらに熱処理を含む場合、当該熱処理は前駆体結晶を生成する観点か

ら、５４０℃～６５０℃で１０分～２４時間保持する熱処理であることが好ましく、５８０℃～６３０℃で３０分～６時間保持する熱処理であることがより好ましい。

[0124] 各段階の熱処理における昇温速度及び降温速度は５～１２０℃／分であることが好ましい。昇温速度及び降温速度が５℃／分以上であることで、材料内での結晶生成速度への追従が出来るため好ましい。一方で、昇温速度及び降温速度が１２０℃／分以下であることで、材料の変形を抑制できるため好ましい。

[0125] ここで、特に、第２の実施形態に係る結晶化ガラスを製造する場合において、最終段階の熱処理の温度域まで昇温する際の昇温速度は比較的大きいことが好ましく、具体的には５０～１２０℃／分が好ましい。これにより、透明性を保ちつつ、結晶化ガラスにβスポジュメン系の結晶を析出させやすい。その理由は、組織形状の大きな変化を抑制しながらβスポジュメン系の結晶を生成させられるためと考えられる。また、最終段階の熱処理を８３０℃～８６０℃で１０分～６０分保持する熱処理とし、かつ、最終段階の熱処理の温度域まで昇温する際の昇温速度を５０～１２０℃／分とすることが、ヘーズを抑制しながらβスポジュメン系の結晶を析出させる観点でより好ましい。

[0126] なお、結晶化の形態としては、光散乱の原因になる析出結晶の配向を防ぐ観点から体積結晶化が好ましい。例えば、得られた結晶化ガラスを光学顕微鏡により観察した際に、ガラスと空気界面から連続的な組織形成をしていた場合は結晶化の形態が表面結晶化であり、表面結晶化が見られず結晶化している場合は体積結晶化であると判断できる。結晶化の形態が体積結晶化である結晶化ガラスを得るためには、上述の組成や熱処理といった条件を好ましい範囲に調整することが考えられる。

[0127] 溶融ガラスを均質化し、所定の厚さのガラス板に成形し、または、溶融ガラスをブロック状に成形し、引き続いて、連続的に結晶化処理を行ってもよい。

[0128] 板状のガラスを加熱処理する場合、セッター板としては、例えば、炭化ケイ素板、窒化ケイ素板、ＳｉＮ板、アルミナ板、ムライトコーディライト板、ムライト板、結晶化ガラス板などが挙げられる。また、熱処理時の温度ムラを低減するために熱伝導率が大きい材質が好ましい。セッター板の熱伝導率は、好ましくは２Ｗ／（ｍ・Ｋ）以上であり、より好ましくは２０Ｗ／（ｍ・Ｋ）以上であり、さらに好ましくは４０Ｗ／（ｍ・Ｋ）以上である。

[0129] ガラスがセッター板と固着を防ぐために離型剤を使用できる。離型剤としては、例えば、アルミナクロス、ガラスクロスが挙げられる。また、例えば、粉状の窒化ホウ素、アルミナ、鉱物などが挙げられる。粉状の離型剤は溶剤と混ぜ、スプレー等で塗布してもよい。粒子状のものを用いる場合、平均粒径は８０μｍ以下が好ましく、より好ましくは５０μｍ以下、さらに好ましくは３０μｍ以下である。

[0130] ガラスを熱処理する場合、作業効率を高めるために積層してもよい。積層する場合には、ガラスとガラスの間に離型剤を用いることが好ましい。また、ガラスとガラスとの間にセッター板を置いてもよい。

[0131] 上記手順で得られた結晶化ガラスを必要に応じて研削及び研磨処理して、結晶化ガラス板を形成する。結晶化ガラス板を所定の形状及びサイズに切断したり、面取り加工を行ったりする場合、化学強化処理を施す前に、切断や面取り加工を行えば、その後の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。

[0132] （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ることにより、ガラス中の小さなイオン半径の金属イオンが大きなイオン半径の金属イオンと置換させる処理である。ここで、小さなイオン半径の金属イオンとは、典型的には、ＮａイオンまたはＬｉイオンである。大きなイオン半径の金属イオンとは、典型的には、ＮａイオンまたはＫイオンであり、より具体的には、Ｌｉイオンに対してはＮａイオンまたはＫイオンであり、Ｎ

ａイオンに対してはＫイオンである。

[0133] 化学強化処理の速度を速くするためには、ガラス中のＬｉイオンをＮａイオンと交換する「Ｌｉ－Ｎａ交換」を利用することが好ましい。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ＮａイオンをＫイオンと交換する「Ｎａ－Ｋ交換」を利用することが好ましい。

[0134] 化学強化処理を行うための溶融塩としては、例えば、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。

[0135] 化学強化処理の処理条件は、ガラス組成や溶融塩の種類などを考慮して、時間及び温度等を選択できる。例えば、本実施形態に係る結晶化ガラスを好ましくは４５０℃以下にて好ましくは２０時間以下、化学強化処理することが好ましい。

[0136] 化学強化処理は、例えば、次のように２段階のイオン交換によってもよい。まず、本実施形態に係る結晶化ガラスを好ましくは３５０～５００℃程度のＮａイオンを含む金属塩（例えば、硝酸ナトリウム）に好ましくは０．１～１０時間程度浸漬する。これによって結晶化ガラス中のＬｉイオンと金属塩中のＮａイオンとのイオン交換が生じ、比較的深い圧縮応力層が形成できる。

[0137] 次に、好ましくは３５０～５００℃程度のＫイオンを含む金属塩（例えば、硝酸カリウム）に好ましくは０．１～１０時間程度浸漬する。これによって、前の処理で形成された圧縮応力層の、例えば深さ１０μｍ程度以内の部分に、大きな圧縮応力が生じる。このような２段階の処理によれば、表面圧

縮応力値が大きい応力プロファイルが得られやすい。

[0138] （用途）

本実施形態に係る結晶化ガラス及び本実施形態に係る化学強化ガラスは、落下時の強度と透明性の両方に優れることから、電子デバイスに用いられるカバーガラスや回路基板として有用である。本実施形態に係る結晶化ガラス及び本実施形態に係る化学強化ガラスは、携帯電話、スマートフォン、携帯情報端末（ＰＤＡ）、タブレット端末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（ＴＶ）、パーソナルコンピュータ（ＰＣ）、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）、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、また曲げ加工や成形により板状でない曲面形状を有する筐体等の用途にも有用である。

実施例

[0139] 以下に実施例を挙げ、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

[0140] 表１、表２に酸化物基準のモル百分率表示で示した組成となるように、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。次いで、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。

[0141] 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℃程度低い温度に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し、研削し、最後に両面を鏡面研磨して、厚さが２ｍｍのガラス板を得た（非晶質ガラス０～非晶質ガラス１２）。

[0142] 表１、表２に非晶質ガラス０～非晶質ガラス１２の組成と各非晶質ガラスのガラス転移温度、失透温度及び失透粘性η（ｌｏｇη）を示す。各物性の測定方法は次の通りである。なお、表１、２の空欄は当該物性を未測定であ

ることを示す。

[0143] （ガラス転移温度）

ガラス転移温度は、メノウ乳鉢を用いて非晶質ガラスを粉砕し、約８０ｍｇの粉末を白金セルに入れて昇温速度を１０℃／分として室温から１１００℃まで昇温しながら、示差走査熱量計（ブルカー社製；ＤＳＣ３３００ＳＡ）を用いてＤＳＣ曲線を測定する方法により求めた。

[0144] （失透温度）

白金製の皿に粉砕されたガラス粒子を入れ、一定温度に制御された電気炉中で１７時間熱処理を行った。熱処理後の試料の光学顕微鏡観察によって、ガラスの表面および内部に結晶が析出する最高温度と結晶が析出しない最低温度との平均値を失透温度として求めた。

[0145] （失透粘性η）

失透粘性ηは、回転円筒法により測定した。

[0146]

[0147]

[表1]

表1

組成比率(mol%)	非晶質ガラス0	非晶質ガラス1	非晶質ガラス2	非晶質ガラス3	非晶質ガラス4	非晶質ガラス5	非晶質ガラス6
SiO_2	68.6	68.3	68.3	68.3	68.4	68.3	70.0
Al_2O_3	4.4	4.4	4.9	5.4	4.9	4.9	4.5
Li_2O	25.0	24.9	24.4	23.9	24.4	21.5	25.5
ZrO_2	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.0
TiO_2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
SnO_2	0.0	0.5	0.5	0.5	0.0	0.5	0.0
P_2O_5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.1	1.0	0.0
B_2O_3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ZnO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	0.0
Na_2O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.9	0.0
$Li_2O+Al_2O_3$	29.4	29.3	29.3	29.3	29.3	26.3	30.0
Al_2O_3/Li_2O	0.18	0.18	0.20	0.22	0.20	0.23	0.18
$(P_2O_5+ZrO_2+B_2O_3+Na_2O+K_2O+ZnO+SnO_2)/(Li_2O+Al_2O_3+SiO_2)$	2.0%	2.5%	2.5%	2.5%	2.4%	5.7%	0.0%
ガラス転移温度（℃）			480				
失透温度（℃）		1060					
失透粘性 $\log\eta$		3.3					

[表2]

表2

組成比率(mol%)	非晶質ガラス7	非晶質ガラス8	非晶質ガラス9	非晶質ガラス10	非晶質ガラス11	非晶質ガラス12
SiO_2	64.1	64.1	68.6	68.6	70.0	67.9
Al_2O_3	4.3	4.3	4.9	4.9	10.0	6.8
Li_2O	27.7	27.7	24.5	24.5	20.0	22.3
ZrO_2	0.0	3.8	0.5	0.5	0.0	1.0
TiO_2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
SnO_2	3.8	0.0	0.5	0.5	0.0	1.0
P_2O_5	0.0	0.0	1.0	1.0	0.0	1.0
B_2O_3	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0
ZnO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Na_2O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$Li_2O+Al_2O_3$	32.1	32.1	29.4	29.4	30.0	29.1
Al_2O_3/Li_2O	0.16	0.16	0.20	0.20	0.50	0.30
$(P_2O_5+ZrO_2+B_2O_3+Na_2O+K_2O+ZnO+SnO_2)/(Li_2O+Al_2O_3+SiO_2)$	4.0%	4.0%	2.0%	2.1%	0.0%	3.1%
ガラス転移温度（℃）						
失透温度（℃）						
失透粘性 $\log\eta$						

[0148] 得られた非晶質ガラスに対し、熱処理を行って、例１～例２３の結晶化ガラスを得た。すなわち、表３～６に示す各番号の非晶質ガラスに対し、「熱処理条件」に記載の条件で熱処理を行うことで、結晶化ガラスを得た。例えば、例１の結晶化ガラスにおける「熱処理条件」の列の記載は、１段階目の熱処理として、昇温速度１０℃／ｍｉｎで５４０℃に昇温し、５４０℃で４時間保持し、２段階目の熱処理として、昇温速度１０℃／ｍｉｎで６００℃に昇温し、６００℃で４時間保持し、３段階目の熱処理として、昇温速度１０℃／ｍｉｎで７８０℃に昇温し、７８０℃で４時間保持したことを意味する。

[0149] 得られた結晶化ガラスから表３～６に記載の物性を得た。例１～５と例８～１５の結晶化ガラスは実施例であり、例６、７、１６～２３の結晶化ガラスは比較例である。

[0150] 以下に各物性の測定方法を示す。

（結晶化ガラスのＰＸＲＤ測定）

得られた結晶化ガラスについて、下記手順でＰＸＲＤ測定を行い、結晶種の同定を行った。

（ＰＸＲＤ測定サンプル作製条件）

ＳＰＤＲ法に供した結晶化ガラス板をメノウ乳鉢およびメノウ乳棒を用いて粉砕しＰＸＲＤ測定用粉末を得た。

（ＰＸＲＤ測定条件）

以下の条件で粉末Ｘ線回折を測定し、析出結晶を同定した。

結晶種の同定にはＩＣＳＤ無機結晶構造データベースおよびＩＣＤＤ粉末回折データベースに収録されている回折ピークパターンを用いた。

測定装置：株式会社リガク製　ＳｍａｒｔＬａｂ

測定方法：集中法

管電圧：４５ｋＶ

管電流：２００ｍＡ

使用Ｘ線：ＣｕＫα線

測定範囲：２θ＝１０°～８０°

スピード：１０°／分

ステップ：０．０２°

[0151] （結晶及び残存ガラス相の含有量）

結晶化ガラスにおける各結晶の含有量（割合）は、結晶化ガラス全体を１００モル％として、その組成と温度で析出する結晶が化学量論組成で析出しているとして、結晶モル分率が最大になるような割合を考えた際の各結晶の結晶モル分率とした。また、かかる各結晶の結晶モル分率の合計を１００モル％から引いた値を残存ガラス相の割合とした。なお、例１４においては、ヴァージライト系の結晶とβスポジュメン系の結晶の含有量はこれらの合計量として示した。

[0152] （結晶化の形態）

結晶化の形態は、光学顕微鏡により特定した。光学顕微鏡により観察した際に、材料と空気界面から連続的な結晶性組織形成が観察された場合は表面結晶化、表面結晶化が見られずＸ線回折で結晶ピークが見られる場合は体積結晶化とした。

[0153] （ヘーズ値・外観）

結晶化ガラスに対し、ヘーズメーター（スガ試験機製；ＨＺ－Ｖ３）を用いて、Ｃ光源でのヘーズ値［単位：％］測定した。また、結晶化ガラスの外観を目視で確認した。

[0154] （ヤング率　Ｅ）

ガラスのヤング率は、超音波法で測定した。

[0155] （破壊靭性値K_{IC}）

破壊靭性値K_{IC}［単位：$MPa \cdot m^{0.5}$］は、ＳＥＰＢ法又はＤＣＤＣ法により測定した。ＳＥＰＢ法での測定は、ＪＩＳ　Ｒ１６０７に準拠する方法で実施した。

また、ＤＣＤＣ法での測定は次のように行った。Ｍ．Ｙ．Ｈｅ，Ｍ．Ｒ．Ｔｕｒｎｅｒ ａｎｄ Ａ．Ｇ．Ｅｖａｎｓ，Ａｃｔａ Ｍｅ

ｔａｌｌ．　Ｍａｔｅｒ．　４３　（１９９５）　３４５３．に記載の方法を参考に、ＤＣＤＣ法により、図１に示される形状のサンプル及びＳＨＩＭＡＤＺＵオートグラフＡＧＳ－Ｘ５ＫＮを用いて、図２に示されるような、応力拡大係数K_I（単位：ＭＰａ・$m^{0.5}$）とクラック進展速度ｖ（単位：ｍ／ｓ）との関係を示すK_I－ｖ曲線を測定し、得られたＲｅｇｉｏｎＩＩＩのデータを一次式で回帰、外挿し、０．１ｍ／ｓの応力拡大係数K_Iを破壊靭性値K_{IC}とした。相対湿度は１％以下の条件で測定した。

[0156]　上述の通り、本実施形態に係る結晶化ガラスにおいて、K_I－ｖ曲線のＲｅｇｉｏｎＩＩＩに特異な屈曲が見られた。図３は、例３の結晶化ガラスについて、K_I－ｖ曲線のＲｅｇｉｏｎ　ＩＩＩを示す図である。K_I－ｖ曲線における屈曲点を境にクラック進展速度ｖが小さい領域をＲｅｇｉｏｎ　ＩＩＩ－１、クラック進展速度ｖが大きい領域をＲｅｇｉｏｎ　ＩＩＩ－２とし、クラック進展速度ｖを応力拡大係数K_Iに対して指数関数でフィッティングした。図３では、Ｒｅｇｉｏｎ　ＩＩＩ－１側の指数関数の指数の値（ｘ＿ＲｅｇｉｏｎＩＩＩ－１）は４１６．９６ｘであり、Ｒｅｇｉｏｎ　ＩＩＩ－２側の指数関数の指数の値（ｘ＿ＲｅｇｉｏｎＩＩＩ－２）は６４．１２５ｘである。よって、これらの比（ｘ＿ＲｅｇｉｏｎＩＩＩ－２／ｘ＿ｒｅｇｉｏｎＩＩＩ－１）は０．１５である。このようなK_I－ｖ曲線のＲｅｇｉｏｎＩＩＩの特異な屈曲は、例３以外の実施例（例８）においても確認され、いずれの例についても比（ｘ＿ＲｅｇｉｏｎＩＩＩ－２／ｘ＿ｒｅｇｉｏｎＩＩＩ－１）は０．２５未満であった。

[0157]

[表3]

表3

		例1	例2	例3	例4	例5	例6
非晶質ガラス		0	1	1	1	1	1
熱処理条件		540°C 4時間（10°C／min） 600°C 4時間（10°C／min） 780°C 4時間（10°C／min）	500°C 4時間（10°C／min） 600°C 4時間（10°C／min） 780°C 4時間（10°C／min）	540°C 4時間（10°C／min） 600°C 4時間（10°C／min） 780°C 4時間（10°C／min）	560°C 4時間（10°C／min） 600°C 4時間（10°C／min） 780°C 4時間（10°C／min）	540°C 24時間（10°C／min） 600°C 4時間（10°C／min） 780°C 4時間（10°C／min）	540°C 4時間（10°C／min） 600°C 4時間（10°C／min） 800°C 4時間（10°C／min）
結晶化の形態		体積結晶化	体積結晶化	体積結晶化	体積結晶化	体積結晶化	体積結晶化
K_{IC}(DCDC法)		-	-	1.28	-	-	-
K_{IC}(SEPB法)		-	1.28	1.28	-	-	-
ヘーズ/外観		0.47%/無色透明	0.77%/若干乳白色透明	0.58%/若干乳白色透明	0.67%/若干乳白色透明	0.61%/若干乳白色透明	3.39%/若干乳白色透明
析出結晶		$Li_2Si_2O_5$, $LiAlSi_2O_6$(Virgilite)	$Li_2Si_2O_5$, $LiAlSi_2O_6$(Virgilite)	$Li_2Si_2O_5$, $LiAlSi_2O_6$(Virgilite)	$Li_2Si_2O_5$, $LiAlSi_2O_6$(Virgilite)	$Li_2Si_2O_5$, $LiAlSi_2O_6$(Virgilite)	$Li_2Si_2O_5$, $LiAlSi_2O_6$(Virgilite)
最大析出結晶量割合	リチウムダイシリケート系の結晶	61.8mol%	61.5mol%	61.5mol%	61.5mol%	61.5mol%	61.5mol%
	ヴァージライト系の結晶	26.5mol%	26.3mol%	26.3mol%	26.3mol%	26.3mol%	26.3mol%
	βスポジュメン系の結晶	-	-	-	-	-	-
Li_2O-Al_2O_3-SiO_2系最大析出結晶の場合の残存成分		12mol%	12.5mol%	12.5mol%	12.5mol%	12.5mol%	12.5mol%
ヤング率（ＧＰａ）		107.7	-	108	-	-	-

[0158] [表4]

表4

		例7	例8	例9	例10	例11	例12
非晶質ガラス		2	2	3	4	4	4
熱処理条件		540℃ 4時間（10℃／min） - 780℃ 4時間（10℃／min）	540℃ 4時間（10℃／min） 600℃ 4時間（10℃／min） 780℃ 4時間（10℃／min）	540℃ 4時間（10℃／min） 600℃ 4時間（10℃／min） 780℃ 4時間（10℃／min）	540℃ 4時間（10℃／min） 600℃ 4時間（10℃／min） 720℃ 4時間（10℃／min）	540℃ 4時間（10℃／min） 590℃ 4時間（10℃／min） 780℃ 4時間（10℃／min）	540℃ 4時間（10℃／min） 600℃ 4時間（10℃／min） 780℃ 4時間（10℃／min）
結晶化の形態		体積結晶化	体積結晶化	体積結晶化	体積結晶化	体積結晶化	体積結晶化
K_{IC}(DCDC法)		-	1.24	-	-	-	-
K_{IC}(SEPB法)		-	1.24	1.20	1.17	-	-
ヘーズ/外観		2.65%/若干乳白色透明	0.38%/無色透明	0.28%/無色透明	0.09%/無色透明	0.17%/無色透明	0.14%/無色透明
析出結晶		$Li_2Si_2O_5$, $LiAlSi_2O_6$(Virgilite)	$Li_2Si_2O_5$, $LiAlSi_2O_6$(Virgilite)	$Li_2Si_2O_5$, $LiAlSi_2O_6$(Virgilite)	$Li_2Si_2O_5$, $LiAlSi_2O_6$(Virgilite) $LiAlSi_4O_{10}$(Petalite)	$Li_2Si_2O_5$, $LiAlSi_2O_6$(Virgilite)	$Li_2Si_2O_5$, $LiAlSi_2O_6$(Virgilite)
最大析出結晶量割合	リチウムダイシリケート系の結晶	58.5mol%	58.5mol%	52.7mol%	-	58.6mol%	58.6mol%
	ヴァージライト系の結晶	29.3mol%	29.3mol%	35.1mol%	-	29.3mol%	29.3mol%
	βスポジュメン系の結晶	-	-	-	-	-	-
Li_2O-Al_2O_3-SiO_2系最大析出結晶の場合の残存成分		12.5mol%	12.5mol%	12.5mol%	12.4mol%	12.4mol%	12.4mol%
ヤング率（ＧＰａ）		-	107.3	105.8	-	-	107
KI-v曲線 クラック進展速度大領域の指数関数係数(MPa^{-1}・$m^{-0.5}$)			76±24				

[0159]

[0160]

[表5]

表5

		例13	例14	例15	例16	例17	例18
非晶質ガラス		4	4	1	5	6	7
熱処理条件		540°C 4時間（10°C／min） 640°C 4時間（10°C／min） 780°C 4時間（10°C／min）	540°C 4時間（10°C／min） 640°C 4時間（10°C／min） 780°C 8時間（10°C／min）	540°C 4時間（10°C／min） 600°C 4時間（10°C／min） 780°C 4時間（10°C／min） 850°C 20分（約100°C／min）	540°C 4時間（10°C／min） 600°C 4時間（10°C／min） 780°C 4時間（10°C／min）	540°C 4時間（10°C／min） 600°C 4時間（10°C／min） 780°C 4時間（10°C／min）	540°C 4時間（10°C／min） 600°C 4時間（10°C／min） 780°C 4時間（10°C／min）
結晶化の形態		体積結晶化	体積結晶化	体積結晶化	体積結晶化	表面結晶化	表面結晶化(内部はガラス)
K_{IC}(DCDC法)		-	-	-	-	-	-
K_C(SEPB法)		-	-	-	-	-	-
ヘーズ/外観		0.18%/無色透明	0.38%/無色透明	1.78%/若干乳白色透明	-/黄着色白濁	-/無色透明	-/少し白濁
析出結晶		$Li_2Si_2O_5$, $LiAlSi_2O_6$(Virgilite)	$Li_2Si_2O_5$, $LiAlSi_2O_6$(Virgilite)	$Li_2Si_2O_5$, $LiAlSi_2O_6$(Virgilite), $LiAlSi_2O_6$(βスポジュメン)	$Li_2Si_2O_5$	-	Li_2SiO_3, $LiAlSi_2O_6$(Virgilite)
最大析出結晶量割合	リチウムダイシリケート系の結晶	58.6mol%	58.6mol%	61.5mol%	-	63mol%	-
	ヴァージライト系の結晶	29.3mol%	29.3mol%	26.3mol%	-	27mol%	-
	βスポジュメン系の結晶	-	-		-	-	-
Li_2O-Al_2O_3-SiO_2系最大析出結晶の場合の残存成分		12.4mol%	12.4mol%	12.5mol%	-	0mol%	-
ヤング率（ＧＰａ）		-	-	-	-	-	-
KI-v曲線 クラック進展速度大領域の指数関数係数(MPa ^{1}・m $^{0.5}$)							

[表6]

表6

		例19	例20	例21	例22	例23
非晶質ガラス		8	9	10	11	12
熱処理条件		540°C 4時間（10°C／min） 600°C 4時間（10°C／min） 780°C 4時間（10°C／min）	540°C 4時間（10°C／min） 600°C 4時間（10°C／min） 780°C 4時間（10°C／min）	540°C 4時間（10°C／min） 600°C 4時間（10°C／min） 740°C 4時間（10°C／min）	- - 830°C 4時間（10°C／min）	540°C 4時間（10°C／min） 600°C 4時間（10°C／min） 740°C 4時間（10°C／min）
結晶化の形態		表面結晶化(内部はガラス)	体積結晶化	体積結晶化	体積結晶化	体積結晶化
K_{IC}(DCDC法)		-	-	-	-	-
K_{IC}(SEPB法)		-	-	-	-	-
ヘーズ/外観		-/少し白濁	-	-/白色	-/白色	-/白色
析出結晶		Li_2SiO_3, $LiAlSi_2O_6$(Virgilite)	$Li_2Si_2O_5$, $LiAlSi_2O_6$(Virgilite)	$Li_2Si_2O_5$, $LiAlSi_2O_6$(βスポジュメン)	$LiAlSi_2O_6$(βスポジュメン)	-
最大析出結晶量割合	リチウムダイシリケート系の結晶	-	-	61.5mol%	-	-
	ヴァージライト系の結晶	-	-	-	-	-
	βスポジュメン系の結晶	-	-	26.3mol%	60mol%	-
Li_2O-Al_2O_3-SiO_2系最大析出結晶の場合の残存成分		-	-	12.5mol%	40mol%	-
ヤング率（ＧＰａ）		-	-	102.4	-	-
KI-v曲線 クラック進展速度大領域の指数関数係数(MPa^{-1}・$m^{-0.5}$)						

[0161] 表２の結果から、実施例である例１～５、例８～１４では、ヘーズが低減された結晶化ガラスが得られたことがわかる。また、P_2O_5を導入することで表面結晶化から体積結晶化が誘起されていることがわかる。また、結晶化ガラスの母ガラスにおいて、Al_2O_3リッチでLi_2Oプアであるとリチウムダイシリケート型結晶量が低減して、ヴァージライト型結晶が増加する傾向があることが示唆される。図４に示す例３、８、９のＸ線回折測定結果を示す図からも、この傾向が確認できる。

[0162] （熱処理条件によるヘーズ値の比較）

各種の非晶質ガラスに対し異なる複数の熱処理条件で熱処理を行い、それぞれの熱処理において結晶化ガラスを得て、各結晶化ガラスのヘーズ値を上述と同様の方法で測定した。結果を表７に示す。表７において、例えば「非晶質ガラス１」の列には、非晶質ガラス１を各熱処理条件で処理して得られた結晶化ガラスのヘーズ値（％）をそれぞれ示す。

[0163]

［表7］

表 7

熱処理条件／非晶質ガラス		非晶質ガラス９	非晶質ガラス１	非晶質ガラス２	非晶質ガラス３	非晶質ガラス４	非晶質ガラス10
条件１	540℃ 4h 600℃ 4h 780℃ 4h	0.47	0.58	0.38	0.33	0.14	白色化 βスポジュメン生成
条件２	540℃ 4h 600℃ 4h 780℃ 4h 850℃ 20min		1.78 一部βスポジュメン生成				
条件３	540℃ 4h 600℃ 8h 780℃ 4h		0.5				
条件４	540℃ 4h 600℃ 4h 800℃ 4h		3.4 一部βスポジュメン生成	4.37 一部βスポジュメン生成	6.86 一部βスポジュメン生成		
条件５	760℃ 6h	6.31					
条件６	830℃ 6h	69.76 一部βスポジュメン生成					

［0164］　表７の結果から、βスポジュメンは８００℃以上でより生成しやすい傾向があること、また、生成とともにヘーズが大きくなる傾向があることがわか

った。一方で、８５０℃で比較的短時間保持する熱処理をした条件２ではβスポジュメンが生成するが、ヘーズの上昇は比較的低いことが確認された。

[0165] （化学強化特性）

例３、８、９の各結晶化ガラスに対し、異なる条件で化学強化処理を行った結果を比較した。結果を図５に示す。図５の（ａ）は、各結晶化ガラスを硝酸ナトリウム１００％の塩に３８０℃で４時間浸漬した際の応力プロファイルを示す図である。（ｂ）は、各結晶化ガラスを硝酸ナトリウム１００％の塩に４５０℃で４時間浸漬した際の応力プロファイルを示す図である。（ｃ）は、各結晶化ガラスを硝酸ナトリウム１００％の塩に３８０℃で８時間浸漬した際の応力プロファイルを示す図である。（ｄ）は、各結晶化ガラスを硝酸ナトリウム１００％の塩に４５０℃で８時間浸漬した際の応力プロファイルを示す図である。なお、応力プロファイルは、散乱光光弾性応力計（有限会社折原製作所製ＳＬＰ－１０００）により測定した。また、図５の各応力プロファイルの横軸は表面からの深さ（μｍ）を表し、縦軸は圧縮応力値（ＭＰａ）を表す。

図５の結果から、実施例である例３、８、９の結晶化ガラスは、化学強化により優れた強度が得られることが確認された。また、３８０℃処理では組成による圧縮応力の大小関係は処理時間を延ばしても維持される傾向があるが、４５０℃処理では処理時間と共に表面は緩和する傾向にあるもののＤＯＬは増えていく傾向があることが確認された。

[0166] 以上説明したように、本明細書には次の事項が開示されている。

１．リチウムダイシリケート型結晶及びその固溶体結晶の少なくとも一方、ヴァージライト型結晶及びその固溶体結晶の少なくとも一方、並びに残存ガラス相を含み、

破壊靭性値K_{IC}が１．０ＭＰａ・$m^{0.5}$以上であり、

厚さ０．７ｍｍ換算のヘーズ値が０．８％以下である、結晶化ガラス。

２．リチウムダイシリケート型結晶及びその固溶体結晶の少なくとも一方、βスポジュメン型結晶及びその固溶体結晶の少なくとも一方、並びに残存ガ

ラス相を含み、

破壊靭性値K_{IC}が１．２ＭＰａ・$m^{0.5}$以上であり、

厚さ０．７ｍｍ換算のヘーズ値が２．０％以下である、結晶化ガラス。

３．前記結晶化ガラスについて応力拡大係数K_I（単位：ＭＰａ・$m^{0.5}$）とクラック進展速度ｖ（単位：ｍ／ｓ）との関係を示すK_I－ｖ曲線を測定した際に、

前記K_I－ｖ曲線は、前記クラック進展速度ｖの小さい領域からＲｅｇｉｏｎ　Ｉ、Ｒｅｇｉｏｎ　ＩＩ及びＲｅｇｉｏｎ　ＩＩＩを有し、

前記K_I－ｖ曲線は前記Ｒｅｇｉｏｎ　ＩＩＩにおいて屈曲点を有し、

前記Ｒｅｇｉｏｎ　ＩＩＩにおける前記屈曲点を境に前記クラック進展速度ｖが小さい領域をＲｅｇｉｏｎ　ＩＩＩ－１、前記クラック進展速度ｖが大きい領域をＲｅｇｉｏｎ　ＩＩＩ－２とし、前記クラック進展速度ｖを前記応力拡大係数K_Iに対して指数関数でフィッティングした際に、

前記Ｒｅｇｉｏｎ　ＩＩＩ－１側での指数関数の指数の値（ｘ＿ＲｅｇｉｏｎＩＩＩ－１、）と前記Ｒｅｇｉｏｎ　ＩＩＩ－２側の指数関数の指数の値（ｘ＿ＲｅｇｉｏｎＩＩＩ－２）の比（ｘ＿ＲｅｇｉｏｎＩＩＩ－２／ｘ＿ｒｅｇｉｏｎＩＩＩ－１）が０．２５未満である、前記１又は２に記載の結晶化ガラス。

４．表面に圧縮応力層を有する化学強化ガラスであって、前記３に記載の結晶化ガラスである、化学強化ガラス。

５．母ガラスの組成が、酸化物基準のモル百分率表示で、

SiO_2を６５～７５％、

Li_2Oを２３～２５％、

Al_2O_3を４～８％、

P_2O_5を０．５～２．５％、

ZrO_2を０．６～２％、

B_2O_3を０～１％、

Na_2Oを０～１．５％、

K_2Oを０～１％、

ＺｎＯを０～１％、

SnO_2を０～１％含み、

Li_2O、Al_2O_3及びSiO_2のモル比率の和に対して、P_2O_5、ZrO_2、B_2O_3、Na_2O、K_2O、ＺｎＯ及びSnO_2のモル比率の和が５％以下である、前記１～３のいずれか１に記載の結晶化ガラス。

６．母ガラスの組成が、酸化物基準のモル百分率表示で、

SiO_2を６５～７５％、

Li_2Oを２３～２５％、

Al_2O_3を４～８％、

P_2O_5を０．７～２．５％、

ZrO_2を０．６～１．１％、

B_2O_3を０～１％、

Na_2Oを０～１．５％、

K_2Oを０～１％、

ＺｎＯを０～１％、

SnO_2を０～１％含み、

Li_2O、Al_2O_3及びSiO_2のモル比率の和に対して、P_2O_5、ZrO_2、B_2O_3、Na_2O、K_2O、ＺｎＯ及びSnO_2のモル比率の和が４％以下である、前記１～３又は５のいずれか１に記載の結晶化ガラス。

７．前記母ガラスの組成が、酸化物基準のモル百分率表示で、B_2O_3を実質的に含有しない、前記１～３又は５若しくは６のいずれか１に記載の結晶化ガラス。

８．表面に圧縮応力層を有する化学強化ガラスであって、

表面圧縮応力値ＣＳが１５０ＭＰａ以上であり、

リチウムダイシリケート型結晶及びその固溶体結晶の少なくとも一方、ヴァージライト型結晶及びその固溶体結晶の少なくとも一方、並びに残存ガラス相を含み、

破壊靭性値K_{IC}が１．０ＭＰａ・$m^{0.5}$以上であり、

厚さ０．７ｍｍ換算のヘーズ値が０．８％以下であり、

結晶化ガラスである化学強化ガラス。

９．表面に圧縮応力層を有する化学強化ガラスであって、

表面圧縮応力値ＣＳが１００ＭＰａ以上であり、

リチウムダイシリケート型結晶及びその固溶体結晶の少なくとも一方、βスポジュメン型結晶及びその固溶体結晶の少なくとも一方、並びに残存ガラス相を含み、

破壊靭性値K_{IC}が１．２ＭＰａ・$m^{0.5}$以上であり、

厚さ０．７ｍｍ換算のヘーズ値が２．０％以下であり、

結晶化ガラスである化学強化ガラス。

１０．前記化学強化ガラスの母組成が、酸化物基準のモル百分率表示で、

SiO_2を６５～７５％、

Li_2Oを２３～２５％、

Al_2O_3を４～８％、

P_2O_5を０．５～２．５％、

ZrO_2を０．６～２％、

B_2O_3を０～１％、

Na_2Oを０～１．５％、

K_2Oを０～１％、

ＺｎＯを０～１％、

SnO_2を０～１％含み、

Li_2O、Al_2O_3及びSiO_2のモル比率の和に対して、P_2O_5、ZrO_2、B_2O_3、Na_2O、K_2O、ＺｎＯ及びSnO_2のモル比率の和が５％以下である、前記８又は９に記載の化学強化ガラス。

１１．前記１～３又は５～７のいずれか１に記載の結晶化ガラスの製造方法であって、

酸化物基準のモル百分率表示で、

SiO_2を６５～７５％、

Li_2Oを２３～２５％、

Al_2O_3を４～８％、

P_2O_5を０．５～２．５％、

ZrO_2を０．６～２％、

B_2O_3を０～１％、

Na_2Oを０～１．５％、

K_2Oを０～１％、

ＺｎＯを０～１％、

SnO_2を０～１％含み、

Li_2O、Al_2O_3及びSiO_2のモル比率の和に対して、P_2O_5、ZrO_2、B_2O_3、Na_2O、K_2O、ＺｎＯ及びSnO_2のモル比率の和が５％以下である非晶質ガラスを熱処理することを含み、

前記熱処理は、複数段階の熱処理を含み、

前記複数段階の熱処理は、一段階目の熱処理として５００～５４０℃で１０分～２４時間保持することと、最終段階の熱処理として７００℃～８５０℃未満で２～８時間、又は８３０℃～８６０℃で１０分～６０分保持することと、を含み、

各段階の熱処理における昇温速度及び降温速度が５～１２０℃／分である、前記１又は２に記載の結晶化ガラスの製造方法。

１２．前記１～３又は５～７のいずれか１に記載の結晶化ガラスの製造方法であって、

酸化物基準のモル百分率表示で、

SiO_2を６５～７５％、

Li_2Oを２３～２５％、

Al_2O_3を４～８％、

P_2O_5を０．５～２．５％、

ZrO_2を０．６～２％、

B_2O_3を０～１％、

Na_2Oを０～１．５％、

K_2Oを０～１％、

ＺｎＯを０～１％、

SnO_2を０～１％含み、

Li_2O、Al_2O_3及びSiO_2のモル比率の和に対して、P_2O_5、ZrO_2、B_2O_3、Na_2O、K_2O、ＺｎＯ及びSnO_2のモル比率の和が５％以下である非晶質ガラスを熱処理することを含み、

前記熱処理は、複数段階の熱処理を含み、

前記複数段階の熱処理は、一段階目の熱処理として５００～５４０℃で１０分～２４時間保持することと、最終段階の熱処理として７３０℃～８００℃未満で２～８時間、又は８３０℃～８６０℃で１０分～６０分保持することと、を含み、

各段階の熱処理における昇温速度及び降温速度が５～１２０℃／分である、前記１又は２に記載の結晶化ガラスの製造方法。

１３．結晶を含有する結晶化ガラスであって、

前記結晶化ガラスについて応力拡大係数K_I（単位：$MPa \cdot m^{0.5}$）とクラック進展速度ｖ（単位：ｍ／ｓ）との関係を示すK_I－ｖ曲線を測定した際に、

前記K_I－ｖ曲線は、前記クラック進展速度ｖの小さい領域からＲｅｇｉｏｎ　Ⅰ、Ｒｅｇｉｏｎ　ⅠⅠ及びＲｅｇｉｏｎ　ⅠⅠⅠを有し、

前記K_I－ｖ曲線は前記Ｒｅｇｉｏｎ　ⅠⅠⅠにおいて屈曲点を有し、

前記Ｒｅｇｉｏｎ　ⅠⅠⅠにおける前記屈曲点を境に前記クラック進展速度ｖが小さい領域をＲｅｇｉｏｎ　ⅠⅠⅠ－１、前記クラック進展速度ｖが大きい領域をＲｅｇｉｏｎ　ⅠⅠⅠ－２とし、前記クラック進展速度ｖを前記応力拡大係数K_Iに対して指数関数でフィッティングした際に、

前記Ｒｅｇｉｏｎ　ⅠⅠⅠ－１側での指数関数の指数の値（ｘ＿ＲｅｇｉｏｎⅠⅠⅠ－１、）と前記Ｒｅｇｉｏｎ　ⅠⅠⅠ－２側の指数関数の指数の

値（ｘ＿Ｒｅｇｉｏｎ｜｜｜－２）の比（ｘ＿Ｒｅｇｉｏｎ｜｜｜－２／ｘ＿ｒｅｇｉｏｎ｜｜｜－１）が０．２５未満である、結晶化ガラス。

１４．母ガラスの組成が、酸化物基準のモル百分率表示で、

SiO_2を６５～７５％、

Li_2Oを２３～２５％、

Al_2O_3を４～８％、

P_2O_5を０．５～２．５％、

ZrO_2を０．６～２％、

B_2O_3を０～１％、

Na_2Oを０～１．５％、

K_2Oを０～１％、

ＺｎＯを０～１％、

SnO_2を０～１％含み、

Li_2O、Al_2O_3及びSiO_2のモル比率の和に対して、P_2O_5、ZrO_2、B_2O_3、Na_2O、K_2O、ＺｎＯ及びSnO_2のモル比率の和が５％以下である、前記１３に記載の結晶化ガラス。

１５．母ガラスの組成が、酸化物基準のモル百分率表示で、

SiO_2を６５～７５％、

Li_2Oを２３～２５％、

Al_2O_3を４～８％、

P_2O_5を０．７～２．５％、

ZrO_2を０．６～１．１％、

B_2O_3を０～１％、

Na_2Oを０～１．５％、

K_2Oを０～１％、

ＺｎＯを０～１％、

SnO_2を０～１％含み、

Li_2O、Al_2O_3及びSiO_2のモル比率の和に対して、P_2O_5、ＺｒＯ

$_2$、B_2O_3、Na_2O、K_2O、ＺｎＯ及びSnO_2のモル比率の和が４％以下である、前記１３又は１４に記載の結晶化ガラス。

１６．前記母ガラスの組成が、酸化物基準のモル百分率表示で、B_2O_3を実質的に含有しない、前記１３～１５のいずれか１に記載の結晶化ガラス。

１７．表面に圧縮応力層を有する化学強化ガラスであって、前記１３～１６のいずれか１に記載の結晶化ガラスである、化学強化ガラス。

１８．結晶化ガラスについて応力拡大係数K_I（単位：$MPa \cdot m^{0.5}$）とクラック進展速度ｖ（単位：ｍ／ｓ）の関係を示すＫＩ－ｖ曲線を測定した際に、

1×10^{-4} ｍ／ｓから1×10^{-1}ｍ／ｓの間のクラック進展速度ｖをK_Iに対してｅを底とする指数関数でフィッティングした際に指数内の応力拡大係数に対する係数値が１３０（$MPa^{-1} \cdot m^{-0.5}$）未満であり、

厚さ０．７ｍｍ換算のヘーズ値が２．０％未満である、結晶化ガラス。

１９．表面に圧縮応力層を有する化学強化ガラスであって、前記１８に記載の結晶化ガラスである、化学強化ガラス。

２０．母ガラスの組成が、酸化物基準のモル百分率表示で、

SiO_2を６５～７５％、

Li_2Oを２３～２５％、

Al_2O_3を４～８％、

P_2O_5を０．５～２．５％、

ZrO_2を０．６～２％、

B_2O_3を０～１％、

Na_2Oを０～１．５％、

K_2Oを０～１％、

ＺｎＯを０～１％、

SnO_2を０～１％含み、

Li_2O、Al_2O_3及びSiO_2のモル比率の和に対して、P_2O_5、ZrO_2、B_2O_3、Na_2O、K_2O、ＺｎＯ及びSnO_2のモル比率の和が５％以下

である、前記１８又は１９に記載の結晶化ガラス。

２１．母ガラスの組成が、酸化物基準のモル百分率表示で、

SiO_2を６５～７５％、

Li_2Oを２３～２５％、

Al_2O_3を４～８％、

P_2O_5を０．７～２．５％、

ZrO_2を０．６～１．１％、

B_2O_3を０～１％、

Na_2Oを０～１．５％、

K_2Oを０～１％、

ＺｎＯを０～１％、

SnO_2を０～１％含み、

Li_2O、Al_2O_3及びSiO_2のモル比率の和に対して、P_2O_5、ZrO_2、B_2O_3、Na_2O、K_2O、ＺｎＯ及びSnO_2のモル比率の和が４％以下である、前記１８～２０のいずれか１に記載の結晶化ガラス。

２２．前記母ガラスの組成が、酸化物基準のモル百分率表示で、B_2O_3を実質的に含有しない、前記１８～２１のいずれか１に記載の結晶化ガラス。

[0167] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加え得ることは、当業者にとって明らかである。なお、本出願は、２０２２年６月３０日付けで出願された日本特許出願（特願２０２２－１０６５６３）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] リチウムダイシリケート型結晶及びその固溶体結晶の少なくとも一方、ヴァージライト型結晶及びその固溶体結晶の少なくとも一方、並びに残存ガラス相を含み、

破壊靭性値K_{IC}が１．０ＭＰａ・$m^{0.5}$以上であり、

厚さ０．７ｍｍ換算のヘーズ値が０．８％以下である、結晶化ガラス。

[請求項2] リチウムダイシリケート型結晶及びその固溶体結晶の少なくとも一方、βスポジュメン型結晶及びその固溶体結晶の少なくとも一方、並びに残存ガラス相を含み、

破壊靭性値K_{IC}が１．２ＭＰａ・$m^{0.5}$以上であり、

厚さ０．７ｍｍ換算のヘーズ値が２．０％以下である、結晶化ガラス。

[請求項3] 前記結晶化ガラスについて応力拡大係数K_I（単位：ＭＰａ・$m^{0.5}$）とクラック進展速度ｖ（単位：ｍ／ｓ）との関係を示すK_I－ｖ曲線を測定した際に、

前記K_I－ｖ曲線は、前記クラック進展速度ｖの小さい領域からＲｅｇｉｏｎ　Ｉ、Ｒｅｇｉｏｎ　ＩＩ及びＲｅｇｉｏｎ　ＩＩＩを有し、

前記K_I－ｖ曲線は前記Ｒｅｇｉｏｎ　ＩＩＩにおいて屈曲点を有し、

前記Ｒｅｇｉｏｎ　ＩＩＩにおける前記屈曲点を境に前記クラック進展速度ｖが小さい領域をＲｅｇｉｏｎ　ＩＩＩ－１、前記クラック進展速度ｖが大きい領域をＲｅｇｉｏｎ　ＩＩＩ－２とし、前記クラック進展速度ｖを前記応力拡大係数K_Iに対して指数関数でフィッティングした際に、

前記Ｒｅｇｉｏｎ　ＩＩＩ－１側での指数関数の指数の値（ｘ＿ＲｅｇｉｏｎＩＩＩ－１、）と前記Ｒｅｇｉｏｎ　ＩＩＩ－２側の指数

関数の指数の値（ｘ＿Ｒｅｇｉｏｎｌｌｌ－２）の比（ｘ＿Ｒｅｇｉｏｎｌｌｌ－２／ｘ＿ｒｅｇｉｏｎｌｌｌ－１）が０．２５未満である、請求項１又は２に記載の結晶化ガラス。

[請求項4] 表面に圧縮応力層を有する化学強化ガラスであって、請求項３に記載の結晶化ガラスである、化学強化ガラス。

[請求項5] 母ガラスの組成が、酸化物基準のモル百分率表示で、

SiO_2を６５～７５％、

Li_2Oを２３～２５％、

Al_2O_3を４～８％、

P_2O_5を０．５～２．５％、

ZrO_2を０．６～２％、

B_2O_3を０～１％、

Na_2Oを０～１．５％、

K_2Oを０～１％、

ＺｎＯを０～１％、

SnO_2を０～１％含み、

Li_2O、Al_2O_3及びSiO_2のモル比率の和に対して、P_2O_5、ZrO_2、B_2O_3、Na_2O、K_2O、ＺｎＯ及びSnO_2のモル比率の和が５％以下である、請求項１又は２に記載の結晶化ガラス。

[請求項6] 母ガラスの組成が、酸化物基準のモル百分率表示で、

SiO_2を６５～７５％、

Li_2Oを２３～２５％、

Al_2O_3を４～８％、

P_2O_5を０．７～２．５％、

ZrO_2を０．６～１．１％、

B_2O_3を０～１％、

Na_2Oを０～１．５％、

K_2Oを０～１％、

ＺｎＯを０～１％、

SnO_2を０～１％含み、

Li_2O、Al_2O_3及びSiO_2のモル比率の和に対して、P_2O_5、ZrO_2、B_2O_3、Na_2O、K_2O、ＺｎＯ及びSnO_2のモル比率の和が４％以下である、請求項１又は２に記載の結晶化ガラス。

[請求項7] 前記母ガラスの組成が、酸化物基準のモル百分率表示で、B_2O_3を実質的に含有しない、請求項６に記載の結晶化ガラス。

[請求項8] 表面に圧縮応力層を有する化学強化ガラスであって、

表面圧縮応力値ＣＳが１５０ＭＰａ以上であり、

リチウムダイシリケート型結晶及びその固溶体結晶の少なくとも一方、ヴァージライト型結晶及びその固溶体結晶の少なくとも一方、並びに残存ガラス相を含み、

破壊靭性値K_{IC}が１．０ＭＰａ・$m^{0.5}$以上であり、

厚さ０．７ｍｍ換算のヘーズ値が０．８％以下であり、

結晶化ガラスである化学強化ガラス。

[請求項9] 表面に圧縮応力層を有する化学強化ガラスであって、

表面圧縮応力値ＣＳが１００ＭＰａ以上であり、

リチウムダイシリケート型結晶及びその固溶体結晶の少なくとも一方、βスポジュメン型結晶及びその固溶体結晶の少なくとも一方、並びに残存ガラス相を含み、

破壊靭性値K_{IC}が１．２ＭＰａ・$m^{0.5}$以上であり、

厚さ０．７ｍｍ換算のヘーズ値が２．０％以下であり、

結晶化ガラスである化学強化ガラス。

[請求項10] 前記化学強化ガラスの母組成が、酸化物基準のモル百分率表示で、

SiO_2を６５～７５％、

Li_2Oを２３～２５％、

Al_2O_3を４～８％、

P_2O_5を０．５～２．５％、

ZrO_2を０．６～２％、

B_2O_3を０～１％、

Na_2Oを０～１．５％、

K_2Oを０～１％、

ＺｎＯを０～１％、

SnO_2を０～１％含み、

Li_2O、Al_2O_3及びSiO_2のモル比率の和に対して、P_2O_5、ZrO_2、B_2O_3、Na_2O、K_2O、ＺｎＯ及びSnO_2のモル比率の和が５％以下である、請求項８又は９に記載の化学強化ガラス。

［請求項11］　請求項１又は２に記載の結晶化ガラスの製造方法であって、

酸化物基準のモル百分率表示で、

SiO_2を６５～７５％、

Li_2Oを２３～２５％、

Al_2O_3を４～８％、

P_2O_5を０．５～２．５％、

ZrO_2を０．６～２％、

B_2O_3を０～１％、

Na_2Oを０～１．５％、

K_2Oを０～１％、

ＺｎＯを０～１％、

SnO_2を０～１％含み、

Li_2O、Al_2O_3及びSiO_2のモル比率の和に対して、P_2O_5、ZrO_2、B_2O_3、Na_2O、K_2O、ＺｎＯ及びSnO_2のモル比率の和が５％以下である非晶質ガラスを熱処理することを含み、

前記熱処理は、複数段階の熱処理を含み、

前記複数段階の熱処理は、一段階目の熱処理として５００～５４０℃で１０分～２４時間保持することと、最終段階の熱処理として７００℃～８５０℃未満で２～８時間、又は８３０℃～８６０℃で１０分

～６０分保持することと、を含み、

各段階の熱処理における昇温速度及び降温速度が５～１２０℃／分である、請求項１又は２に記載の結晶化ガラスの製造方法。

[請求項12] 請求項１又は２に記載の結晶化ガラスの製造方法であって、

酸化物基準のモル百分率表示で、

SiO_2を６５～７５％、

Li_2Oを２３～２５％、

Al_2O_3を４～８％、

P_2O_5を０．５～２．５％、

ZrO_2を０．６～２％、

B_2O_3を０～１％、

Na_2Oを０～１．５％、

K_2Oを０～１％、

ＺｎＯを０～１％、

SnO_2を０～１％含み、

Li_2O、Al_2O_3及びSiO_2のモル比率の和に対して、P_2O_5、ZrO_2、B_2O_3、Na_2O、K_2O、ＺｎＯ及びSnO_2のモル比率の和が５％以下である非晶質ガラスを熱処理することを含み、

前記熱処理は、複数段階の熱処理を含み、

前記複数段階の熱処理は、一段階目の熱処理として５００～５４０℃で１０分～２４時間保持することと、最終段階の熱処理として７３０℃～８００℃未満で２～８時間、又は８３０℃～８６０℃で１０分～６０分保持することと、を含み、

各段階の熱処理における昇温速度及び降温速度が５～１２０℃／分である、請求項１又は２に記載の結晶化ガラスの製造方法。

[請求項13] 結晶を含有する結晶化ガラスであって、

前記結晶化ガラスについて応力拡大係数K_I（単位：$MPa \cdot m^{0.5}$）とクラック進展速度ｖ（単位：ｍ／ｓ）との関係を示すK_I－ｖ

曲線を測定した際に、

前記K_I－ｖ曲線は、前記クラック進展速度ｖの小さい領域からＲｅｇｉｏｎ　Ｉ、Ｒｅｇｉｏｎ　ＩＩ及びＲｅｇｉｏｎ　ＩＩＩを有し、

前記K_I－ｖ曲線は前記Ｒｅｇｉｏｎ　ＩＩＩにおいて屈曲点を有し、

前記Ｒｅｇｉｏｎ　ＩＩＩにおける前記屈曲点を境に前記クラック進展速度ｖが小さい領域をＲｅｇｉｏｎ　ＩＩＩ－１、前記クラック進展速度ｖが大きい領域をＲｅｇｉｏｎ　ＩＩＩ－２とし、前記クラック進展速度ｖを前記応力拡大係数K_Iに対して指数関数でフィッティングした際に、

前記Ｒｅｇｉｏｎ　ＩＩＩ－１側での指数関数の指数の値（ｘ＿ＲｅｇｉｏｎＩＩＩ－１、）と前記Ｒｅｇｉｏｎ　ＩＩＩ－２側の指数関数の指数の値（ｘ＿ＲｅｇｉｏｎＩＩＩ－２）の比（ｘ＿ＲｅｇｉｏｎＩＩＩ－２／ｘ＿ｒｅｇｉｏｎＩＩＩ－１）が０．２５未満である、結晶化ガラス。

［請求項14］　母ガラスの組成が、酸化物基準のモル百分率表示で、

SiO_2を６５～７５％、

Li_2Oを２３～２５％、

Al_2O_3を４～８％、

P_2O_5を０．５～２．５％、

ZrO_2を０．６～２％、

B_2O_3を０～１％、

Na_2Oを０～１．５％、

K_2Oを０～１％、

ＺｎＯを０～１％、

SnO_2を０～１％含み、

Li_2O、Al_2O_3及びSiO_2のモル比率の和に対して、P_2O_5

、ZrO_2、B_2O_3、Na_2O、K_2O、ＺｎＯ及びSnO_2のモル比率の和が５％以下である、請求項１３に記載の結晶化ガラス。

[請求項15] 母ガラスの組成が、酸化物基準のモル百分率表示で、

SiO_2を６５～７５％、

Li_2Oを２３～２５％、

Al_2O_3を４～８％、

P_2O_5を０．７～２．５％、

ZrO_2を０．６～１．１％、

B_2O_3を０～１％、

Na_2Oを０～１．５％、

K_2Oを０～１％、

ＺｎＯを０～１％、

SnO_2を０～１％含み、

Li_2O、Al_2O_3及びSiO_2のモル比率の和に対して、P_2O_5、ZrO_2、B_2O_3、Na_2O、K_2O、ＺｎＯ及びSnO_2のモル比率の和が４％以下である、請求項１３に記載の結晶化ガラス。

[請求項16] 前記母ガラスの組成が、酸化物基準のモル百分率表示で、B_2O_3を実質的に含有しない、請求項１５に記載の結晶化ガラス。

[請求項17] 表面に圧縮応力層を有する化学強化ガラスであって、請求項１３～１６のいずれか１項に記載の結晶化ガラスである、化学強化ガラス。

[請求項18] 結晶化ガラスについて応力拡大係数K_I（単位：$MPa \cdot m^{0.5}$）とクラック進展速度ｖ（単位：ｍ／ｓ）の関係を示すＫＩ－ｖ曲線を測定した際に、

1×10^{-4} ｍ／ｓから1×10^{-1}ｍ／ｓの間のクラック進展速度ｖをK_Iに対してｅを底とする指数関数でフィッティングした際に指数内の応力拡大係数に対する係数値が１３０（$MPa^{-1} \cdot m^{-0.5}$）未満であり、

厚さ０．７ｍｍ換算のヘーズ値が２．０％未満である、結晶化ガラ

ス。

[請求項19] 表面に圧縮応力層を有する化学強化ガラスであって、請求項１８に記載の結晶化ガラスである、化学強化ガラス。

[請求項20] 母ガラスの組成が、酸化物基準のモル百分率表示で、

SiO_2を６５～７５％、

Li_2Oを２３～２５％、

Al_2O_3を４～８％、

P_2O_5を０．５～２．５％、

ZrO_2を０．６～２％、

B_2O_3を０～１％、

Na_2Oを０～１．５％、

K_2Oを０～１％、

ＺｎＯを０～１％、

SnO_2を０～１％含み、

Li_2O、Al_2O_3及びSiO_2のモル比率の和に対して、P_2O_5、ZrO_2、B_2O_3、Na_2O、K_2O、ＺｎＯ及びSnO_2のモル比率の和が５％以下である、請求項１８又は１９に記載の結晶化ガラス。

[請求項21] 母ガラスの組成が、酸化物基準のモル百分率表示で、

SiO_2を６５～７５％、

Li_2Oを２３～２５％、

Al_2O_3を４～８％、

P_2O_5を０．７～２．５％、

ZrO_2を０．６～１．１％、

B_2O_3を０～１％、

Na_2Oを０～１．５％、

K_2Oを０～１％、

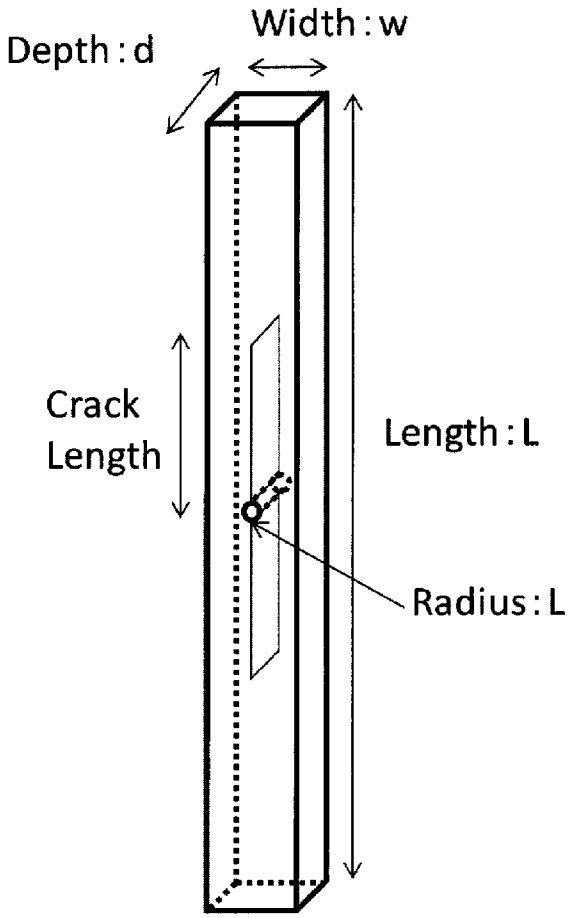
ＺｎＯを０～１％、

SnO_2を０～１％含み、

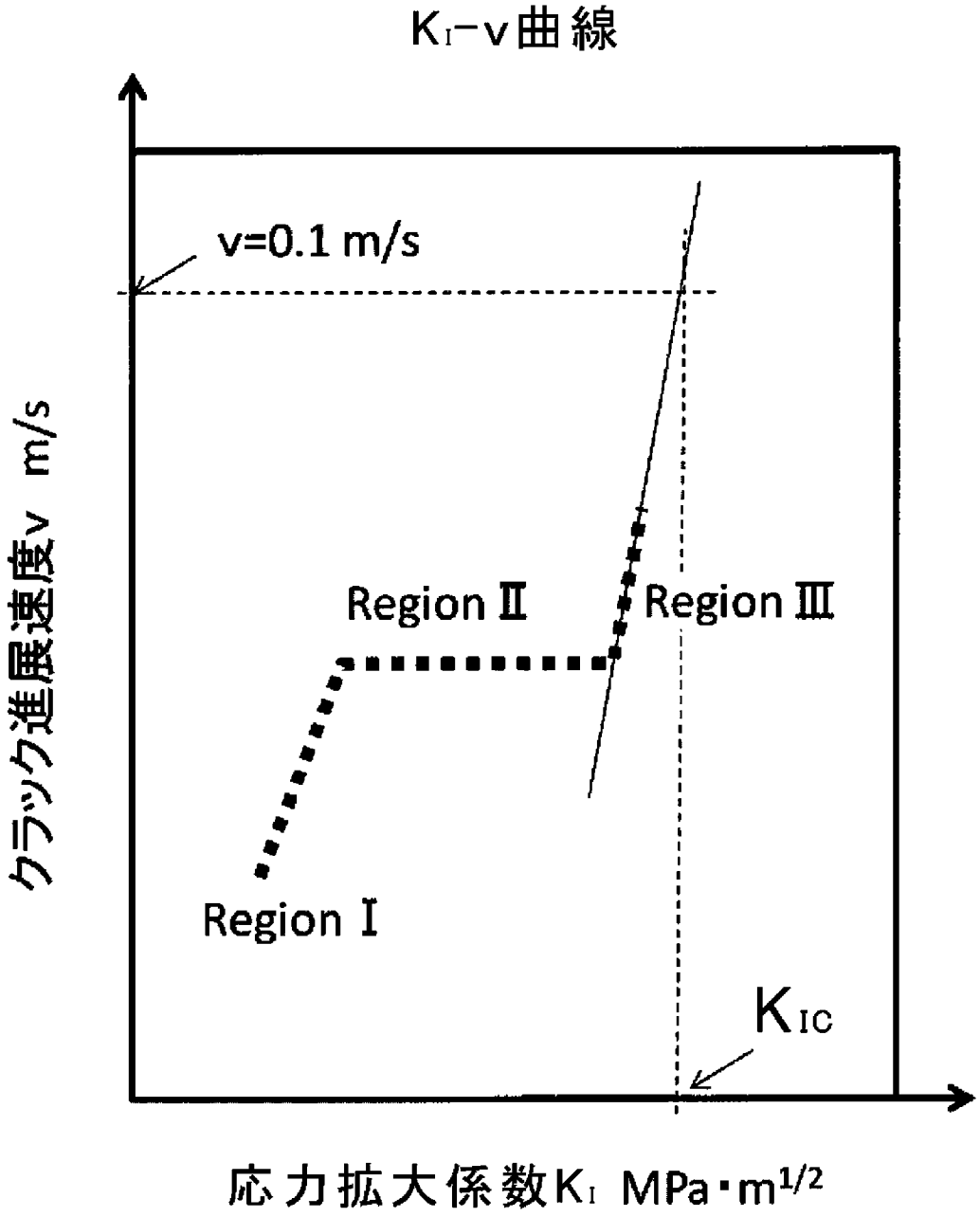
Li_2O、Al_2O_3及びSiO_2のモル比率の和に対して、P_2O_5、ZrO_2、B_2O_3、Na_2O、K_2O、ＺｎＯ及びSnO_2のモル比率の和が４％以下である、請求項１８又は１９に記載の結晶化ガラス。

［請求項22］　前記母ガラスの組成が、酸化物基準のモル百分率表示で、B_2O_3を実質的に含有しない、請求項２１に記載の結晶化ガラス。

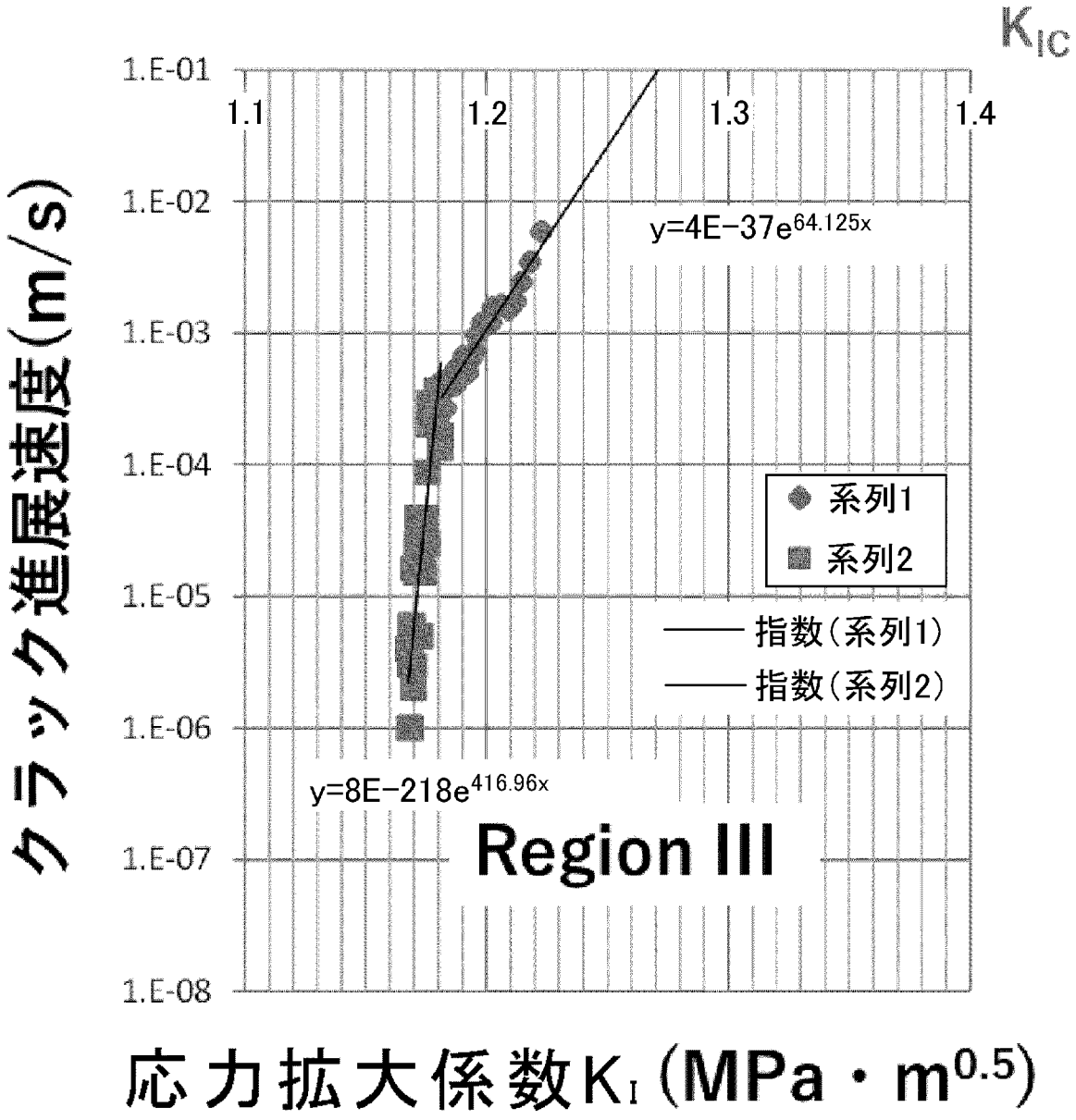
[図1]



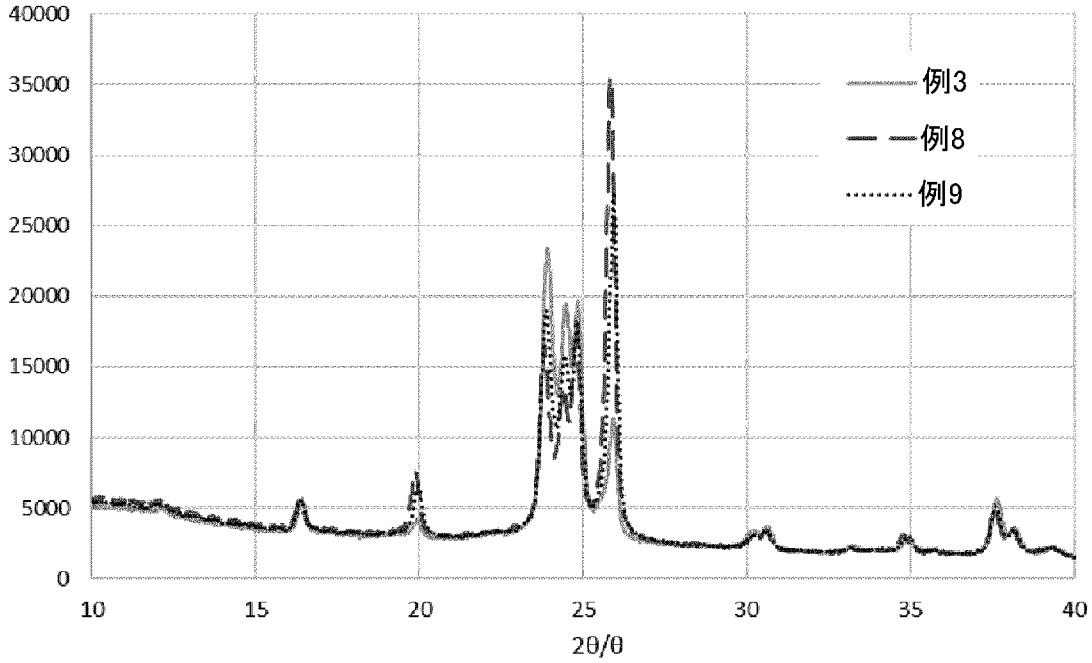
[図2]


KI−v曲線
v=0.1 m/s
クラック進展速度v m/s
Region Ⅱ
Region Ⅲ
Region Ⅰ
KIC
応力拡大係数KI MPa・m1/2

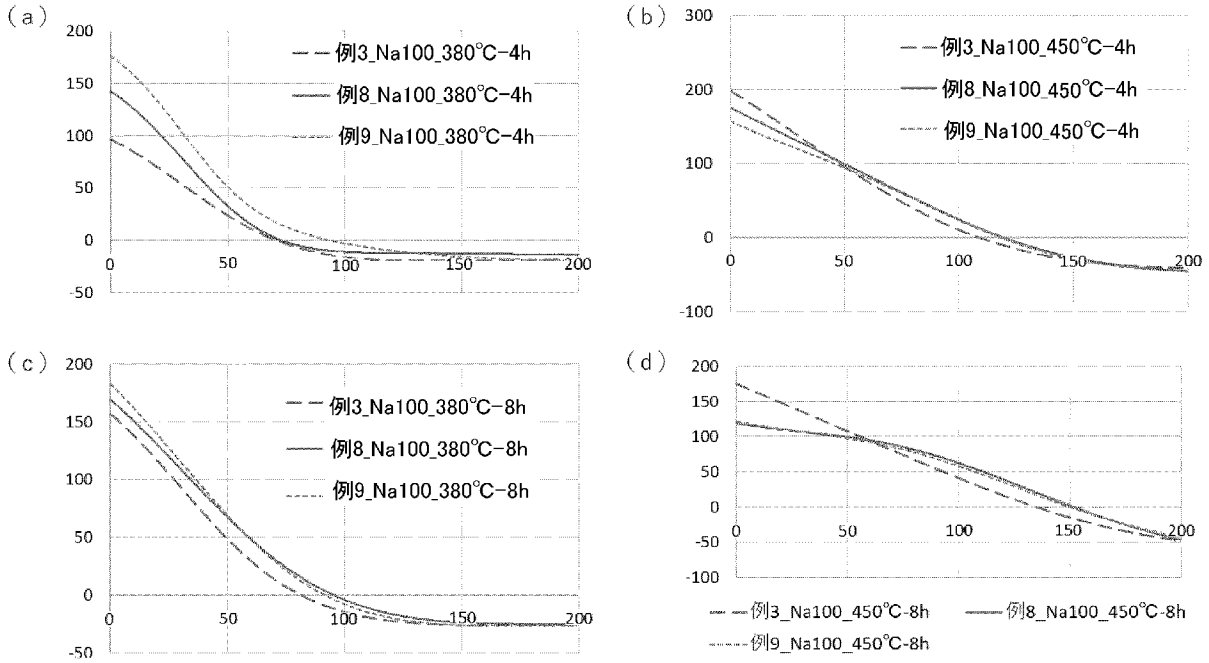
[図3]


K_{IC}
1.E-01
1.E-02
1.E-03
1.E-04
1.E-05
1.E-06
1.E-07
1.E-08
1.1
1.2
1.3
1.4
y=4E−37e^64.125x
y=8E−218e^416.96x
Region III
系列1
系列2
指数(系列1)
指数(系列2)
クラック進展速度(m/s)
応力拡大係数K_I (MPa・$m^{0.5}$)

[図4]


40000
35000
30000
25000
20000
15000
10000
5000
0
10
15
20
25
30
35
40
2θ/θ
例3
例8
例9

[図5]


(a)
例3_Na100_380℃-4h
例8_Na100_380℃-4h
例9_Na100_380℃-4h
(b)
例3_Na100_450℃-4h
例8_Na100_450℃-4h
例9_Na100_450℃-4h
(c)
例3_Na100_380℃-8h
例8_Na100_380℃-8h
例9_Na100_380℃-8h
(d)
例3_Na100_450℃-8h
例8_Na100_450℃-8h
例9_Na100_450℃-8h

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/023677

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C 10/12(2006.01)i; ***C03C 21/00***(2006.01)i
FI: C03C10/12; C03C21/00 101

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)

C03C1/00-14/00; C03C21/00

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 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

INTERGLAD

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2021-531229 A (CORNING INCORPORATED) 18 November 2021 (2021-11-18) claims, paragraphs [0188]-[0189], [0359]-[0360], [0364], [0386]-[0387], table 7, samples 18, 21, 23-28, 30-33, 36-41, 53-54, 56-58	1, 3-4, 8, 13, 17-19
A		2, 5-7, 9-12, 14-16, 20-22
X	WO 2019/022035 A1 (AGC INC) 31 January 2019 (2019-01-31) claims, paragraphs [0023], [0032], [0079]-[0100], tables 4-6, example 14	2-4, 9, 13, 17-19
A		1, 5-8, 10-12, 14-16, 20-22
A	JP 2019-531241 A (DENTSPLY SIRONA INC.) 31 October 2019 (2019-10-31) entire text	1-22
A	JP 2014-515722 A (STRAUMANN HOLDING AG) 03 July 2014 (2014-07-03) entire text	1-22
A	JP 2016-529201 A (CORNING INCORPORATED) 23 September 2016 (2016-09-23) entire text	1-22

☑ 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	Date of mailing of the international search report
09 August 2023	**22 August 2023**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/023677

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2020-33202 A (AGC INC) 05 March 2020 (2020-03-05) entire text	1-22
A	JP 2021-505503 A (CORNING INCORPORATED) 18 February 2021 (2021-02-18) entire text	1-22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/023677

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2021-531229 A	18 November 2021	US 2020/0017398 A1 claims, paragraphs [0295]-[0296], [0481]-[0482], [0486], [0511], table 7, samples 18, 21, 23-28, 30-33, 36-41, 53-54, 56-58 WO 2020/018393 A1 EP 3694813 A1 CN 111417602 A KR 10-2021-0032925 A	
WO 2019/022035 A1	31 January 2019	US 2020/0207660 A1 claims, paragraphs [0047], [0066], [0141]-[0176], tables 4-6, example 14 CN 110958992 A KR 10-2020-0035005 A	
JP 2019-531241 A	31 October 2019	US 2018/0099900 A1 entire text WO 2018/065301 A1 EP 3523259 A1 CN 110139840 A	
JP 2014-515722 A	03 July 2014	US 2014/0141960 A1 entire text WO 2012/143137 A1 EP 2699521 A1 CN 103476723 A KR 10-2014-0005330 A	
JP 2016-529201 A	23 September 2016	US 2015/0274581 A1 entire text WO 2015/034860 A1 EP 3041800 A1 CN 105683109 A KR 10-2016-0048990 A	
JP 2020-33202 A	05 March 2020	(Family: none)	
JP 2021-505503 A	18 February 2021	US 2019/0161395 A1 entire text WO 2019/108823 A1 EP 3717423 A1 CN 111615501 A KR 10-2020-0087863 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/023677

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C03C 10/12(2006.01)i; C03C 21/00(2006.01)i
FI: C03C10/12; C03C21/00 101

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））

C03C1/00-14/00; C03C21/00

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	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３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）

INTERGLAD

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
X	JP 2021-531229 A (コーニング インコーポレイテッド) 18.11.2021 (2021-11-18) 特許請求の範囲, [0188]-[0189], [0359]-[0360], [0364], [0386]-[0387], 表7, サンプル18, 21, 23-28, 30-33, 36-41, 53-54, 56-58	1, 3-4, 8, 13, 17-19
A		2, 5-7, 9-12, 14-16, 20-22
X	WO 2019/022035 A1 (ＡＧＣ株式会社) 31.01.2019 (2019-01-31) 特許請求の範囲, [0023], [0032], [0079]-[0100], 表4-6, 実施例14	2-4, 9, 13, 17-19
A		1, 5-8, 10-12, 14-16, 20-22
A	JP 2019-531241 A (デンツプライ・シロナ・インコーポレイテッド) 31.10.2019 (2019-10-31) 全文	1-22
A	JP 2014-515722 A (ストラウマン ホールディング アーゲー) 03.07.2014 (2014-07-03) 全文	1-22

☑ 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抵触するものではなく、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
09.08.2023	22.08.2023

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）

末松　佳記 4T 1964

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/023677

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
A	JP 2016-529201 A (コーニング インコーポレイテッド) 23.09.2016 (2016-09-23) 全文	1-22
A	JP 2020-33202 A (ＡＧＣ株式会社) 05.03.2020 (2020-03-05) 全文	1-22
A	JP 2021-505503 A (コーニング インコーポレイテッド) 18.02.2021 (2021-02-18) 全文	1-22

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2023/023677

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2021-531229 A	18.11.2021	US 2020/0017398 A1 特許請求の範囲，[0295]-[0296]，[0481]-[0482]，[0486]，[0511]，表7，サンプル18，21，23-28，30-33，36-41，53-54，56-58 WO 2020/018393 A1 EP 3694813 A1 CN 111417602 A KR 10-2021-0032925 A	
WO 2019/022035 A1	31.01.2019	US 2020/0207660 A1 特許請求の範囲，[0047]，[0066]，[0141]-[0176]，表4-6，実施例14 CN 110958992 A KR 10-2020-0035005 A	
JP 2019-531241 A	31.10.2019	US 2018/0099900 A1 全文 WO 2018/065301 A1 EP 3523259 A1 CN 110139840 A	
JP 2014-515722 A	03.07.2014	US 2014/0141960 A1 全文 WO 2012/143137 A1 EP 2699521 A1 CN 103476723 A KR 10-2014-0005330 A	
JP 2016-529201 A	23.09.2016	US 2015/0274581 A1 全文 WO 2015/034860 A1 EP 3041800 A1 CN 105683109 A KR 10-2016-0048990 A	
JP 2020-33202 A	05.03.2020	（ファミリーなし）	
JP 2021-505503 A	18.02.2021	US 2019/0161395 A1 全文 WO 2019/108823 A1 EP 3717423 A1 CN 111615501 A KR 10-2020-0087863 A	