

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6327407号  
(P6327407)

(45) 発行日 平成30年5月23日 (2018. 5. 23)

(24) 登録日 平成30年4月27日 (2018. 4. 27)

(51) Int. Cl.	F I
C O 3 C 21/00 (2006. 01)	C O 3 C 21/00 1 O 1
C O 3 C 3/097 (2006. 01)	C O 3 C 3/097
C O 3 C 3/083 (2006. 01)	C O 3 C 3/083

請求項の数 25 (全 58 頁)

(21) 出願番号	特願2017-562079 (P2017-562079)	(73) 特許権者	000000044
(86) (22) 出願日	平成29年1月19日 (2017. 1. 19)		旭硝子株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2017/001755		東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
(87) 国際公開番号	W02017/126607	(74) 代理人	110002000
(87) 国際公開日	平成29年7月27日 (2017. 7. 27)		特許業務法人栄光特許事務所
審査請求日	平成29年11月29日 (2017. 11. 29)	(72) 発明者	村山 優
(31) 優先権主張番号	特願2016-10002 (P2016-10002)		東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内
(32) 優先日	平成28年1月21日 (2016. 1. 21)	(72) 発明者	大原 盛輝
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2016-204745 (P2016-204745)	(72) 発明者	李 清
(32) 優先日	平成28年10月18日 (2016. 10. 18)		東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
早期審査対象出願			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学強化ガラスおよび化学強化用ガラス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

表面圧縮応力 (CS) が 300 MPa 以上の化学強化ガラスであって、  
 ガラス表面から 90 μm の深さの部分の圧縮応力値 (CS<sub>90</sub>) が 25 MPa 以上、又は、ガラス表面から 100 μm の深さの部分の圧縮応力値 (CS<sub>100</sub>) が 15 MPa 以上であり、

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<sub>2</sub> を 58 ~ 80 %、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 13 ~ 18 %、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 0 ~ 5 %、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を 0.5 ~ 4 %、Li<sub>2</sub>O を 4 ~ 10 %、Na<sub>2</sub>O を 5 ~ 14 %、K<sub>2</sub>O を 0 ~ 2 %、MgO を 0 ~ 11 %、CaO を 0 ~ 20 %、SrO を 0 ~ 20 %、BaO を 0 ~ 15 %、ZnO を 0 ~ 10 %、TiO<sub>2</sub> を 0 ~ 1 %、ZrO<sub>2</sub> を 0 ~ 2 % を含有し、

前記化学強化ガラスの母組成における SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Li<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、MgO、CaO、SrO、BaO 及び ZrO<sub>2</sub> の各成分の酸化物基準のモル百分率表示による含有量を用いて、下記式に基づき算出される X の値が 30000 以上である化学強化ガラス。

$$X = \text{SiO}_2 \times 329 + \text{Al}_2\text{O}_3 \times 786 + \text{B}_2\text{O}_3 \times 627 + \text{P}_2\text{O}_5 \times (-941) + \text{Li}_2\text{O} \times 927 + \text{Na}_2\text{O} \times 47.5 + \text{K}_2\text{O} \times (-371) + \text{MgO} \times 1230 + \text{CaO} \times 1154 + \text{SrO} \times 733 + \text{ZrO}_2 \times 51.8$$

【請求項 2】

表面圧縮応力 (CS) が 300 MPa 以上の化学強化ガラスであって、

10

20

ガラス表面から  $90\text{ }\mu\text{m}$  の深さの部分の圧縮応力値 ( $CS_{90}$ ) が  $25\text{ MPa}$  以上、又は、ガラス表面から  $100\text{ }\mu\text{m}$  の深さの部分の圧縮応力値 ( $CS_{100}$ ) が  $15\text{ MPa}$  以上であり、

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  $58\sim 80\%$ 、 $Al_2O_3$  を  $13\sim 18\%$ 、 $B_2O_3$  を  $0\sim 5\%$ 、 $P_2O_5$  を  $0.5\sim 4\%$ 、 $Li_2O$  を  $4\sim 10\%$ 、 $Na_2O$  を  $5\sim 14\%$ 、 $K_2O$  を  $0\sim 2\%$ 、 $MgO$  を  $0\sim 11\%$ 、 $CaO$  を  $0\sim 20\%$ 、 $SrO$  を  $0\sim 20\%$ 、 $BaO$  を  $0\sim 15\%$ 、 $ZnO$  を  $0\sim 10\%$ 、 $TiO_2$  を  $0\sim 1\%$ 、 $ZrO_2$  を  $0\sim 2\%$  を含有し、

前記化学強化ガラスの母組成における  $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $P_2O_5$ 、 $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$ 、 $MgO$ 、 $CaO$ 、 $SrO$ 、 $BaO$  及び  $ZrO_2$  の各成分の酸化物基準のモル百分率表示による含有量を用いて、下記式に基づき算出される  $Z$  の値が  $20000$  以上である化学強化ガラス。

$$Z = SiO_2 \times 237 + Al_2O_3 \times 524 + B_2O_3 \times 228 + P_2O_5 \times (-756) + Li_2O \times 538 + Na_2O \times 44.2 + K_2O \times (-387) + MgO \times 660 + CaO \times 569 + SrO \times 291 + ZrO_2 \times 510$$

#### 【請求項 3】

板厚  $t$  が  $2\text{ mm}$  以下の板状である請求項 1 または 2 のいずれかに記載の化学強化ガラス

#### 【請求項 4】

表面圧縮応力 ( $CS$ ) が  $300\text{ MPa}$  以上であり、かつ、

母組成が、酸化物基準のモル百分率表示で、 $SiO_2$  を  $58\sim 80\%$ 、 $Al_2O_3$  を  $13\sim 18\%$ 、 $B_2O_3$  を  $0\sim 5\%$ 、 $P_2O_5$  を  $0.5\sim 4\%$ 、 $Li_2O$  を  $4\sim 10\%$ 、 $Na_2O$  を  $5\sim 14\%$ 、 $K_2O$  を  $0\sim 2\%$ 、 $MgO$  を  $0\sim 11\%$ 、 $CaO$  を  $0\sim 20\%$ 、 $SrO$  を  $0\sim 20\%$ 、 $BaO$  を  $0\sim 15\%$ 、 $ZnO$  を  $0\sim 10\%$ 、 $TiO_2$  を  $0\sim 1\%$ 、 $ZrO_2$  を  $0\sim 2\%$  を含有し、

下記式 (1) 及び (2) を満たす化学強化ガラス。

$$StL(t) = a \times t + 7000 \quad (\text{単位: MPa} \cdot \mu\text{m}) \quad (1)$$

$$a = 30000 \quad (\text{単位: MPa} \cdot \mu\text{m/mm}) \quad (2)$$

(ここで、 $t$  は板厚 ( $\text{mm}$ ) であり、 $StL(t)$  は板厚  $t$  のときの  $St\text{ Limit}$  の値である。)

#### 【請求項 5】

$a = 35000$  である請求項 4 に記載の化学強化ガラス。

#### 【請求項 6】

表面圧縮応力 ( $CS$ ) が  $300\text{ MPa}$  以上であり、かつ、

母組成が、酸化物基準のモル百分率表示で、 $SiO_2$  を  $58\sim 80\%$ 、 $Al_2O_3$  を  $13\sim 18\%$ 、 $B_2O_3$  を  $0\sim 5\%$ 、 $P_2O_5$  を  $0.5\sim 4\%$ 、 $Li_2O$  を  $4\sim 10\%$ 、 $Na_2O$  を  $5\sim 14\%$ 、 $K_2O$  を  $0\sim 2\%$ 、 $MgO$  を  $0\sim 11\%$ 、 $CaO$  を  $0\sim 20\%$ 、 $SrO$  を  $0\sim 20\%$ 、 $BaO$  を  $0\sim 15\%$ 、 $ZnO$  を  $0\sim 10\%$ 、 $TiO_2$  を  $0\sim 1\%$ 、 $ZrO_2$  を  $0\sim 2\%$  を含有し、

下記式 (3)、(4) 及び (5) を満たす化学強化ガラス。

$$CTL(t) = -b \times \ln(t) + c \quad (\text{単位: MPa}) \quad (3)$$

$$b = 14 \quad (\text{単位: MPa}) \quad (4)$$

$$c = 48.4 \quad (\text{単位: MPa}) \quad (5)$$

(ここで、 $t$  は板厚 ( $\text{mm}$ ) であり、 $CTL(t)$  は板厚  $t$  のときの  $CT\text{ Limit}$  の値である。)

#### 【請求項 7】

前記板厚  $t$  が  $2\text{ mm}$  以下の板状である請求項 4～6 のいずれか 1 項に記載の化学強化ガラス。

#### 【請求項 8】

ガラス表面から  $90\text{ }\mu\text{m}$  の深さの部分の圧縮応力値 ( $CS_{90}$ ) が  $25\text{ MPa}$  以上、又

は、ガラス表面から  $100\text{ }\mu\text{m}$  の深さの部分の圧縮応力値 ( $CS_{100}$ ) が  $15\text{ MPa}$  以上である請求項 4 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の化学強化ガラス。

【請求項 9】

下記条件での砂上落下試験による平均割れ高さが  $250\text{ mm}$  以上であり、

下記条件での圧子圧入試験による破砕数が 30 個以下であり、

板厚  $t$  が  $0.4 \sim 2\text{ mm}$  であり、

母組成が、酸化物基準のモル百分率表示で、 $SiO_2$  を  $58 \sim 80\%$ 、 $Al_2O_3$  を  $13 \sim 18\%$ 、 $B_2O_3$  を  $0 \sim 5\%$ 、 $P_2O_5$  を  $0.5 \sim 4\%$ 、 $Li_2O$  を  $4 \sim 10\%$ 、 $Na_2O$  を  $5 \sim 14\%$ 、 $K_2O$  を  $0 \sim 2\%$ 、 $MgO$  を  $0 \sim 11\%$ 、 $CaO$  を  $0 \sim 20\%$ 、 $SrO$  を  $0 \sim 20\%$ 、 $BaO$  を  $0 \sim 15\%$ 、 $ZnO$  を  $0 \sim 10\%$ 、 $TiO_2$  を  $0 \sim 1\%$ 、 $ZrO_2$  を  $0 \sim 2\%$  を含有し、

表面圧縮応力 ( $CS$ ) が  $300\text{ MPa}$  以上であり、かつ、

圧縮応力層の深さ ( $DOL$ ) が  $100\text{ }\mu\text{m}$  以上である化学強化ガラス。

砂上落下試験条件：

硬質ナイロン製のモック板 ( $50\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ 、重量： $54\text{ g}$ ) に化学強化ガラス ( $50\text{ mm} \times 50\text{ mm} \times$  板厚  $t$  ( $\text{mm}$ )) をスポンジ両面テープ ( $50\text{ mm} \times 50\text{ mm} \times$  厚み  $3\text{ mm}$ ) を介して貼り合わせ、測定試料を作製する。次に、 $15\text{ cm} \times 15\text{ cm}$  のサイズの SUS 板上に、 $1\text{ g}$  のけい砂 (竹折社製 5 号けい砂) を均一となるようにまき、作製した測定試料を、化学強化ガラスを下にして、けい砂がまかれた SUS 板の表面に所定の高さ (落下高さ) から落下させる。落下試験は、落下高さ： $10\text{ mm}$  から開始して、 $10\text{ mm}$  ずつ高さを上げて実施し、化学強化ガラスが割れた高さを割れ高さ (単位  $\text{mm}$ ) とする。落下試験は各例について 5 回以上実施し、落下試験での割れ高さの平均値を、平均割れ高さ (単位： $\text{mm}$ ) とする。

圧子圧入試験条件：

$25\text{ mm} \times 25\text{ mm} \times$  板厚  $t$  ( $\text{mm}$ ) の化学強化ガラスに対して、対面角の圧子角度  $60$  度を有するダイヤモンド圧子を用いて、 $3 \sim 10\text{ kgf}$  の荷重を  $15$  秒間保持する圧子圧入試験により、化学強化ガラスを破壊させて、破壊後の化学強化ガラスの破砕数を計測する。 $25\text{ mm} \times 25\text{ mm}$  より大きなサイズの化学強化ガラスを用いるときは、化学強化ガラス内に  $25\text{ mm} \times 25\text{ mm}$  の領域を表示し、その領域内で圧子圧入試験および破砕数の計測を行う。化学強化ガラスが曲面形状を持つときは、投影面積で  $25\text{ mm} \times 25\text{ mm}$  のサイズを化学強化ガラスの曲面上に表示させ、その領域内で圧子圧入試験および破砕数の計測を行う。

【請求項 10】

ガラス表面から  $100\text{ }\mu\text{m}$  の深さの部分の圧縮応力値と板厚  $t$  ( $\text{mm}$ ) の二乗との積 ( $CS_{100} \times t^2$ ) が  $5\text{ MPa} \cdot \text{mm}^2$  以上である請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の化学強化ガラス。

【請求項 11】

圧縮応力層の面積  $Sc$  ( $\text{MPa} \cdot \mu\text{m}$ ) が  $30000\text{ MPa} \cdot \mu\text{m}$  以上である請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の化学強化ガラス。

【請求項 12】

内部の圧縮応力の大きさが表面圧縮応力 ( $CS$ ) の  $2$  分の  $1$  になる部分の深さ  $d_h$  が  $8\text{ }\mu\text{m}$  以上である請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の化学強化ガラス。

【請求項 13】

圧縮応力が最大となる位置  $d_m$  がガラス表面から  $5\text{ }\mu\text{m}$  の範囲にある請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の化学強化ガラス。

【請求項 14】

圧縮応力層の深さ ( $DOL$ ) が  $110\text{ }\mu\text{m}$  以上である請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の化学強化ガラス。

【請求項 15】

前記化学強化ガラスの母組成を有するガラスの破壊靱性値 ( $K1c$ ) が  $0.7\text{ MPa} \cdot$

$m^{1/2}$  以上である請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の化学強化ガラス。

【請求項 16】

内部引張層の面積  $S_t$  (MPa・ $\mu m$ ) が、 $S_{tL}(t)$  (MPa・ $\mu m$ ) 以下である請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の化学強化ガラス。

(ここで、 $t$  は板厚 (mm) であり、 $S_{tL}(t)$  は板厚  $t$  のときの  $S_t$  Limit の値である。)

【請求項 17】

内部引張層応力  $CT$  (MPa) が、 $CT_L(t)$  (MPa) 以下である請求項 1 ~ 16 のいずれか 1 項に記載の化学強化ガラス。

(ここで、 $t$  は板厚 (mm) であり、 $CT_L(t)$  は板厚  $t$  のときの  $CT$  Limit の値である。)

【請求項 18】

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  $CaO$  を 0 ~ 1 % 含有する請求項 1 ~ 17 のいずれか 1 項に記載の化学強化ガラス。

【請求項 19】

酸化物基準のモル百分率表示で、 $SiO_2$  を 58 ~ 80 %、 $Al_2O_3$  を 13 ~ 18 %、 $B_2O_3$  を 0 ~ 5 %、 $P_2O_5$  を 0.5 ~ 4 %、 $Li_2O$  を 4 ~ 10 %、 $Na_2O$  を 5 ~ 14 %、 $K_2O$  を 0 ~ 2 %、 $MgO$  を 0 ~ 11 %、 $CaO$  を 0 ~ 5 %、 $SrO$  を 0 ~ 20 %、 $BaO$  を 0 ~ 15 %、 $ZnO$  を 0 ~ 10 %、 $TiO_2$  を 0 ~ 1 %、 $ZrO_2$  を 0 ~ 2 % を含有し、

$SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $P_2O_5$ 、 $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$ 、 $MgO$ 、 $CaO$ 、 $SrO$ 、 $BaO$  及び  $ZrO_2$  の各成分の酸化物基準のモル百分率表示による含有量を用いて、下記式に基づき算出される  $X$  の値が 30000 以上である化学強化用ガラス。

$$X = SiO_2 \times 329 + Al_2O_3 \times 786 + B_2O_3 \times 627 + P_2O_5 \times (-941) + Li_2O \times 927 + Na_2O \times 47.5 + K_2O \times (-371) + MgO \times 1230 + CaO \times 1154 + SrO \times 733 + ZrO_2 \times 51.8$$

【請求項 20】

酸化物基準のモル百分率表示による  $ZrO_2$  の含有量が 1.2 % 以下である請求項 19 に記載の化学強化用ガラス。

【請求項 21】

失透温度  $T$  が、粘度が  $10^4$  dPa・s となる温度  $T_4$  以下である、請求項 19 または 20 に記載の化学強化用ガラス。

【請求項 22】

酸化物基準のモル百分率表示で、 $SiO_2$  を 58 ~ 80 %、 $Al_2O_3$  を 13 ~ 18 %、 $B_2O_3$  を 0 ~ 5 %、 $P_2O_5$  を 0.5 ~ 4 %、 $Li_2O$  を 4 ~ 10 %、 $Na_2O$  を 5 ~ 14 %、 $K_2O$  を 0 ~ 2 %、 $MgO$  を 0 ~ 11 %、 $CaO$  を 0 ~ 20 %、 $SrO$  を 0 ~ 20 %、 $BaO$  を 0 ~ 15 %、 $ZnO$  を 0 ~ 10 %、 $TiO_2$  を 0 ~ 1 %、 $ZrO_2$  を 0 ~ 2 % を含有し、

$SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $P_2O_5$ 、 $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$ 、 $MgO$ 、 $CaO$ 、 $SrO$ 、 $BaO$  及び  $ZrO_2$  の各成分の酸化物基準のモル百分率表示による含有量を用いて、下記式に基づき算出される  $Z$  の値が 20000 以上である化学強化用ガラス。

$$Z = SiO_2 \times 237 + Al_2O_3 \times 524 + B_2O_3 \times 228 + P_2O_5 \times (-756) + Li_2O \times 538 + Na_2O \times 44.2 + K_2O \times (-387) + MgO \times 660 + CaO \times 569 + SrO \times 291 + ZrO_2 \times 510$$

【請求項 23】

$SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $P_2O_5$ 、 $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$ 、 $MgO$ 、 $CaO$ 、 $SrO$ 、 $BaO$  及び  $ZrO_2$  の各成分の酸化物基準のモル百分率表示による含有量を用いて、下記式に基づき算出される  $Y$  の値が 0.7 以上である請求項 19 ~ 22 のい

10

20

30

40

50

いずれか 1 項に記載の化学強化用ガラス。

$$Y = SiO_2 \times 0.00884 + Al_2O_3 \times 0.0120 + B_2O_3 \times (-0.00373) + P_2O_5 \times 0.000681 + Li_2O \times 0.00735 + Na_2O \times (-0.00234) + K_2O \times (-0.00608) + MgO \times 0.0105 + CaO \times 0.00789 + SrO \times 0.00752 + BaO \times 0.00472 + ZrO_2 \times 0.0202$$

【請求項 2 4】

$Ta_2O_5$ 、 $Gd_2O_3$ 、 $As_2O_3$ 、 $Sb_2O_3$  を含有しない、請求項 1 9 ~ 2 3 のいずれか 1 項に記載の化学強化用ガラス。

【請求項 2 5】

酸化物基準のモル百分率表示で  $CaO$  を 0 ~ 1 % 含有する請求項 1 9 ~ 2 4 のいずれか 1 項に記載の化学強化用ガラス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、化学強化ガラスに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、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のディスプレイ装置の保護ならびに美観を高めるために、化学強化ガラスからなるカバーガラスが用いられている。

【0003】

化学強化ガラスにおいては、表面圧縮応力 (値) ( $CS$ ) や圧縮応力層の深さ ( $DOL$ ) が高くなるほど強度が高くなる傾向がある。一方で、表面圧縮応力との均衡を保つために、ガラス内部には内部引張応力 ( $CT$ ) が発生するので、 $CS$  や  $DOL$  が大きいほど  $CT$  が大きくなる。 $CT$  が大きいガラスが割れるときには、破片数が多い激しい割れ方となり、破片が飛散する危険性が大きくなる。

【0004】

そこで、たとえば特許文献 1 は強化ガラスの内部引張応力の許容限界を示す式 (10) を開示し、下記  $CT'$  を調節することで化学強化ガラスの強度を大きくしても破片の飛散が少ない化学強化ガラスが得られるとしていた。特許文献 1 に記載の内部引張応力  $CT'$  は  $CS$  および  $DOL'$  の測定値を使用し、下記式 (11) にて導出している。

$$CT' = 38.7 \times \ln(t) + 48.2 \quad (10)$$

$$CS \times DOL' = (t - 2 \times DOL') \times CT' \quad (11)$$

ここで、 $DOL'$  はイオン交換層の深さに相当する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】米国特許第 8075999 号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明者らの研究によれば、特許文献 1 の方法では化学強化ガラスの強度が不足する場合があった。これは、ガラス組成の影響が十分に考慮されていないこと、 $CT'$  を求める上記式では、応力プロファイルを線形で近似していること、応力がゼロとなる点をイオン拡散層深さと等しいと仮定していることなどが原因と考えられる。本発明は、これらの問題を改善し、強度をより高くした化学強化ガラスを提供する。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の第一の態様は、表面圧縮応力 ( $CS$ ) が 300 MPa 以上の化学強化ガラスで

10

20

30

40

50

あって、ガラス表面から  $90\ \mu\text{m}$  の深さの部分の圧縮応力値 ( $CS_{90}$ ) が  $25\ \text{MPa}$  以上、又は、ガラス表面から  $100\ \mu\text{m}$  の深さの部分の圧縮応力値 ( $CS_{100}$ ) が  $15\ \text{MPa}$  以上であり、

前記化学強化ガラスの母組成における  $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $P_2O_5$ 、 $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$ 、 $MgO$ 、 $CaO$ 、 $SrO$ 、 $BaO$  及び  $ZrO_2$  の各成分の酸化物基準のモル百分率表示による含有量を用いて、下記式に基づき算出される  $X$  の値が  $30000$  以上である化学強化ガラスである。

$$X = SiO_2 \times 329 + Al_2O_3 \times 786 + B_2O_3 \times 627 + P_2O_5 \times (-941) + Li_2O \times 927 + Na_2O \times 47.5 + K_2O \times (-371) + MgO \times 1230 + CaO \times 1154 + SrO \times 733 + ZrO_2 \times 51.8$$

10

【0008】

本発明の第一の態様は、表面圧縮応力 ( $CS$ ) が  $300\ \text{MPa}$  以上の化学強化ガラスであって、ガラス表面から  $90\ \mu\text{m}$  の深さの部分の圧縮応力値 ( $CS_{90}$ ) が  $25\ \text{MPa}$  以上、又は、ガラス表面から  $100\ \mu\text{m}$  の深さの部分の圧縮応力値 ( $CS_{100}$ ) が  $15\ \text{MPa}$  以上であり、

前記化学強化ガラスの母組成における  $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $P_2O_5$ 、 $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$ 、 $MgO$ 、 $CaO$ 、 $SrO$ 、 $BaO$  及び  $ZrO_2$  の各成分の酸化物基準のモル百分率表示による含有量を用いて、下記式に基づき算出される  $Z$  の値が  $20000$  以上である化学強化ガラスでもよい。

$$Z = SiO_2 \times 237 + Al_2O_3 \times 524 + B_2O_3 \times 228 + P_2O_5 \times (-756) + Li_2O \times 538 + Na_2O \times 44.2 + K_2O \times (-387) + MgO \times 660 + CaO \times 569 + SrO \times 291 + ZrO_2 \times 510$$

20

【0009】

第一の態様の化学強化ガラスは、板厚  $t$  が  $2\ \text{mm}$  以下の板状であることが好ましい。

【0010】

本発明の第二の態様は、表面圧縮応力 ( $CS$ ) が  $300\ \text{MPa}$  以上であり、かつ、下記式 (1) 及び (2) を満たす化学強化ガラスである。

$$StL(t) = a \times t + 7000 \quad (\text{単位: } \text{MPa} \cdot \mu\text{m}) \quad (1)$$

$$a = 30000 \quad (\text{単位: } \text{MPa} \cdot \mu\text{m} / \text{mm}) \quad (2)$$

(ここで、 $t$  は板厚 ( $\text{mm}$ ) であり、 $StL(t)$  は板厚  $t$  のときの  $St\ Limit$  の値である。)

30

【0011】

前記第二の態様の化学強化ガラスは、 $a = 35000$  であることが好ましい。

【0012】

また、第二の態様は、表面圧縮応力 ( $CS$ ) が  $300\ \text{MPa}$  以上の化学強化ガラスであって、下記式 (3)、(4) 及び (5) を満たす化学強化ガラスでもよい。

$$CTL(t) = -b \times \ln(t) + c \quad (\text{単位: } \text{MPa}) \quad (3)$$

$$b = 14 \quad (\text{単位: } \text{MPa}) \quad (4)$$

$$c = 48.4 \quad (\text{単位: } \text{MPa}) \quad (5)$$

(ここで、 $t$  は板厚 ( $\text{mm}$ ) であり、 $CTL(t)$  は板厚  $t$  のときの  $CT\ Limit$  の値である。)

40

【0013】

第二の態様の化学強化ガラスは、板厚  $t$  が  $2\ \text{mm}$  以下の板状であることが好ましい。

【0014】

第二の態様の化学強化ガラスは、ガラス表面から  $90\ \mu\text{m}$  の深さの部分の圧縮応力値 ( $CS_{90}$ ) が  $25\ \text{MPa}$  以上、又は、ガラス表面から  $100\ \mu\text{m}$  の深さの部分の圧縮応力値 ( $CS_{100}$ ) が  $15\ \text{MPa}$  以上であることが好ましい。

【0015】

本発明の第三の態様は、後述する砂上落下試験による平均割れ高さが  $250\ \text{mm}$  以上であり、後述する圧子圧入試験による破砕数が  $30$  個以下であり、板厚  $t$  が  $0.4 \sim 2\ \text{mm}$

50

であり、表面圧縮応力（ $CS$ ）が $300\text{ MPa}$ 以上であり、かつ、圧縮応力層の深さ（ $DOL$ ）が $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上である化学強化ガラスである。

【0016】

本発明の化学強化ガラスは、ガラス表面から $100\text{ }\mu\text{m}$ の深さの部分の圧縮応力値と板厚 $t\text{ (mm)}$ の二乗との積（ $CS_{100} \times t^2$ ）が $5\text{ MPa} \cdot \text{mm}^2$ 以上であることが好ましい。

【0017】

本発明の化学強化ガラスは、圧縮応力層の面積 $S_c\text{ (MPa} \cdot \mu\text{m)}$ が $30000\text{ MPa} \cdot \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

【0018】

本発明の化学強化ガラスは、内部の圧縮応力の大きさが表面圧縮応力（ $CS$ ）の2分の1になる部分の深さ $d_h$ が $8\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

【0019】

本発明の化学強化ガラスは、圧縮応力が最大となる位置 $d_M$ がガラス表面から $5\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。

【0020】

本発明の化学強化ガラスは、圧縮応力層の深さ（ $DOL$ ）が $110\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

【0021】

また、本発明の化学強化ガラスにおいては、 $DOL$ から $20\text{ }\mu\text{m}$ ガラス表面側の深さにおける圧縮応力値 $CS_{DOL-20}$ を用いて下記式により算出される $CS_{DOL-20}$ （単位： $\text{MPa} / \mu\text{m}$ ）が $0.4$ 以上であることが好ましい。

$$CS_{DOL-20} = CS_{DOL} / 20$$

【0022】

また、本発明の化学強化ガラスにおいては、 $CS_{90}$ と $CS_{100}$ とを用いて下記式により算出される $CS_{100-90}$ （単位： $\text{MPa} / \mu\text{m}$ ）が $0.4$ 以上であることが好ましい。

$$CS_{100-90} = (CS_{90} - CS_{100}) / (100 - 90)$$

【0023】

本発明の化学強化ガラスにおいては、化学強化ガラスの母組成を有するガラスの破壊靱性値（ $K1c$ ）が $0.7\text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上であることが好ましい。

【0024】

本発明の化学強化ガラスは、内部引張層の面積 $S_t\text{ (MPa} \cdot \mu\text{m)}$ が、 $S_{tL}(t)\text{ (MPa} \cdot \mu\text{m)}$ 以下であることが好ましい。

（ここで、 $t$ は板厚（ $\text{mm}$ ）であり、 $S_{tL}(t)$ は板厚 $t$ のときの $S_{t\text{ Limit}}$ の値である。）

【0025】

本発明の化学強化ガラスは、内部引張層応力 $CT\text{ (MPa)}$ が、 $CT_L(t)\text{ (MPa)}$ 以下であることが好ましい。

（ここで、 $t$ は板厚（ $\text{mm}$ ）であり、 $CT_L(t)$ は板厚 $t$ のときの $CT\text{ Limit}$ の値である。）

【0026】

本発明の化学強化ガラスは、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 $50 \sim 80\%$ 、 $Al_2O_3$ を $1 \sim 30\%$ 、 $B_2O_3$ を $0 \sim 6\%$ 、 $P_2O_5$ を $0 \sim 6\%$ 、 $Li_2O$ を $0 \sim 20\%$ 、 $Na_2O$ を $0 \sim 8\%$ 、 $K_2O$ を $0 \sim 10\%$ 、 $MgO$ を $0 \sim 20\%$ 、 $CaO$ を $0 \sim 20\%$ 、 $SrO$ を $0 \sim 20\%$ 、 $BaO$ を $0 \sim 15\%$ 、 $ZnO$ を $0 \sim 10\%$ 、 $TiO_2$ を $0 \sim 5\%$ 、 $ZrO_2$ を $0 \sim 8\%$ を含有することが好ましい。

【0027】

また、本発明は、酸化物基準のモル百分率表示で、 $SiO_2$ を $63 \sim 80\%$ 、 $Al_2O_3$

10

20

30

40

50

$\text{Li}_2\text{O}$  を 7 ~ 30 %、 $\text{B}_2\text{O}_3$  を 0 ~ 5 %、 $\text{P}_2\text{O}_5$  を 0 ~ 4 %、 $\text{Li}_2\text{O}$  を 5 ~ 15 %、 $\text{Na}_2\text{O}$  を 4 ~ 8 %、 $\text{K}_2\text{O}$  を 0 ~ 2 %、 $\text{MgO}$  を 3 ~ 10 %、 $\text{CaO}$  を 0 ~ 5 %、 $\text{SrO}$  を 0 ~ 20 %、 $\text{BaO}$  を 0 ~ 15 %、 $\text{ZnO}$  を 0 ~ 10 %、 $\text{TiO}_2$  を 0 ~ 1 %、 $\text{ZrO}_2$  を 0 ~ 8 % を含有し、

$\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  を含有せず、

$\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$  及び  $\text{ZrO}_2$  の各成分の酸化物基準のモル百分率表示による含有量を用いて、下記式に基づき算出される X の値が 30000 以上である化学強化用ガラスにも関する。

$$X = \text{SiO}_2 \times 329 + \text{Al}_2\text{O}_3 \times 786 + \text{B}_2\text{O}_3 \times 627 + \text{P}_2\text{O}_5 \times (-941) + \text{Li}_2\text{O} \times 927 + \text{Na}_2\text{O} \times 47.5 + \text{K}_2\text{O} \times (-371) + \text{MgO} \times 1230 + \text{CaO} \times 1154 + \text{SrO} \times 733 + \text{ZrO}_2 \times 51.8 \quad 10$$

【0028】

上記化学強化用ガラスにおいては、酸化物基準のモル百分率表示による  $\text{ZrO}_2$  の含有量が 1.2 % 以下であることが好ましい。

また、酸化物基準のモル百分率表示による  $\text{K}_2\text{O}$  の含有量が 0.5 % 以上であることが好ましい。

また、酸化物基準のモル百分率表示による  $\text{B}_2\text{O}_3$  の含有量が 1 % 以下であることが好ましい。

また、酸化物基準のモル百分率表示による  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の含有量が 11 % 以下であることが好ましい。 20

また、失透温度 T が、粘度が  $10^4 \text{ dPa} \cdot \text{s}$  となる温度 T4 以下であることが好ましい。

【発明の効果】

【0029】

本発明は、破壊による破片の飛散が抑制された高強度の化学強化ガラスを提供する。

【図面の簡単な説明】

【0030】

【図1】図1は、化学強化ガラスの応力プロファイルを表す概念図であり、(a)は化学強化ガラスの応力プロファイルの一例を示す図であり、(b)は(a)の応力プロファイルの左側半分の拡大図であり、(c)はプロファイルA及びBのそれぞれにおける圧縮応力が最大となる位置の深さを示す図である。 30

【図2】図2は、化学強化ガラスの表面圧縮応力(CS)を測定するためのサンプルを作製する様子を表す概要図であり、(a)は研磨前のサンプルを示し、(b)は研磨後の薄片化されたサンプルを示す。

【図3】図3は、砂上落下試験の試験方法を表す模式図である。

【図4】図4は、化学強化ガラスまたはガラスのDOLと平均割れ高さとの関係をプロットしたグラフである。

【図5】図5は、化学強化ガラスまたはガラスのCTと平均割れ高さとの関係をプロットしたグラフである。 40

【図6】図6は、化学強化ガラスのCTと平均割れ高さとの関係をプロットしたグラフである。

【図7】図7は、化学強化ガラスまたはガラスの、表面圧縮応力値CSと平均割れ高さとの関係をプロットしたグラフである。

【図8】図8は、化学強化ガラスまたはガラスの圧縮応力値CS<sub>90</sub>と平均割れ高さとの関係をプロットしたグラフである。

【図9】図9は、化学強化ガラスまたはガラスの、圧縮応力値CS<sub>100</sub>と平均割れ高さとの関係をプロットしたグラフである。

【図10】図10は、化学強化ガラスまたはガラスの、圧縮応力値CS<sub>100</sub>と板厚tの二乗との積(CS<sub>100</sub> × t<sup>2</sup>)と平均割れ高さとの関係をプロットしたグラフである。 50



【図 1 1】図 1 1 は、化学強化ガラスについての、4 点曲げ試験の試験結果を表すグラフである。

【図 1 2】図 1 2 は、化学強化ガラスについての、CS と曲げ強度との関係をプロットしたグラフである。

【図 1 3】図 1 3 は、化学強化ガラスについての、DOL と、曲げ強度との関係をプロットしたグラフである。

【図 1 4】図 1 4 は、仮想的な化学強化ガラスの応力プロファイルを示すグラフである。

【図 1 5】図 1 5 は、St Limit 及び CT Limit の測定例を示し、(a) は内部引張応力層の面積 St と破砕数の関係を示すグラフであり、(b) は (a) 中の点線で囲まれた部分の拡大図であり、(c) は内部引張応力 CT と破砕数の関係を示すグラフであり、(d) は (c) 中の点線で囲まれた部分の拡大図である。

10

【図 1 6】図 1 6 は、DCDC 法による破壊靱性値測定に用いるサンプルの説明図である。

【図 1 7】図 1 7 は、DCDC 法による破壊靱性値測定に用いる、応力拡大係数 K1 とクラック進展速度 v との関係を示す K1 - v 曲線を示す図である。

【図 1 8】図 1 8 は、化学強化ガラスについての、St Limit と X 値との関係をプロットしたグラフである。

【図 1 9】図 1 9 は、化学強化ガラスについての、St Limit と Z 値との関係をプロットしたグラフである。

【図 2 0】図 2 0 は、化学強化ガラスについての、St Limit とヤング率との関係をプロットしたグラフである。

20

【図 2 1】図 2 1 は化学強化ガラスについての、X 値と Z 値との関係をプロットしたグラフである。

【図 2 2】図 2 2 は、化学強化ガラスの ST Limit を板厚 t に対してプロットしたグラフである。

【図 2 3】図 2 3 は、化学強化ガラスの CT Limit を板厚 t に対してプロットしたグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0031】

以下において、本発明の化学強化ガラスについて詳細に説明する。

30

【0032】

< 第 1 の態様 >

まず、第 1 の態様に係る化学強化ガラスについて説明する。

【0033】

第 1 の態様は、表面圧縮応力 (CS) が 300 MPa 以上であり、かつ、ガラス表面から 90 μm の深さの部分の圧縮応力値 (CS<sub>90</sub>) が 25 MPa 以上、またはガラス表面から 100 μm の深さの部分の圧縮応力値 (CS<sub>100</sub>) が 15 MPa 以上の化学強化ガラスである。

本態様は、前記化学強化ガラスの母組成における SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Li<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、MgO、CaO、SrO、BaO 及び ZrO<sub>2</sub> の各成分の酸化物基準のモル百分率表示による含有量を用いて、下記式に基づき算出される X の値が 30000 以上、及び / 又は、下記式に基づき算出される Z の値が 20000 以上である。

40

$$X = \text{SiO}_2 \times 329 + \text{Al}_2\text{O}_3 \times 786 + \text{B}_2\text{O}_3 \times 627 + \text{P}_2\text{O}_5 \times (-941) + \text{Li}_2\text{O} \times 927 + \text{Na}_2\text{O} \times 47.5 + \text{K}_2\text{O} \times (-371) + \text{MgO} \times 1230 + \text{CaO} \times 1154 + \text{SrO} \times 733 + \text{ZrO}_2 \times 51.8$$

$$Z = \text{SiO}_2 \times 237 + \text{Al}_2\text{O}_3 \times 524 + \text{B}_2\text{O}_3 \times 228 + \text{P}_2\text{O}_5 \times (-756) + \text{Li}_2\text{O} \times 538 + \text{Na}_2\text{O} \times 44.2 + \text{K}_2\text{O} \times (-387) + \text{MgO} \times 660 + \text{CaO} \times 569 + \text{SrO} \times 291 + \text{ZrO}_2 \times 510$$

【0034】

50

第1の態様の化学強化ガラスは、表面に化学強化処理（イオン交換処理）によって形成された圧縮応力層を有する。化学強化処理では、ガラスの表面をイオン交換し、圧縮応力が残留する表面層を形成させる。具体的には、ガラス転移点以下の温度でイオン交換によりガラス板表面付近に存在するイオン半径が小さなアルカリ金属イオン（典型的には、 $\text{Li}$ イオンまたは $\text{Na}$ イオン）をイオン半径のより大きいアルカリイオン（典型的には、 $\text{Li}$ イオンに対しては $\text{Na}$ イオンまたは $\text{K}$ イオンであり、 $\text{Na}$ イオンに対しては $\text{K}$ イオン）に置換する。これにより、ガラスの表面に圧縮応力が残留し、ガラスの強度が向上する。

【0035】

第1の態様において、化学強化ガラスの表面圧縮応力（ $\text{CS}$ ）は $300\text{MPa}$ 以上である。スマートフォンやタブレットPCを落下させたときには、カバーガラス表面には引張応力が発生し、その大きさは $350\text{MPa}$ 程度に達する。このとき、 $\text{CS}$ が $300\text{MPa}$ 以上であると、落下によって生じる引張応力が相殺されるために破壊しにくくなるので好ましい。化学強化ガラスの $\text{CS}$ は、好ましくは $350\text{MPa}$ 以上であり、より好ましくは $400\text{MPa}$ 以上であり、さらに好ましくは $450\text{MPa}$ 以上である。

【0036】

一方、化学強化ガラスの $\text{CS}$ の上限は特に限定されるものではないが、 $\text{CS}$ が大きすぎると万一破壊が生じた場合には、破片が飛び散る等の危険が大きくなるので、破壊時の安全上の観点からは、例えば $2000\text{MPa}$ 以下であり、好ましくは $1500\text{MPa}$ 以下であり、より好ましくは $1000\text{MPa}$ 以下であり、さらに好ましくは $800\text{MPa}$ 以下である。

【0037】

なお、化学強化ガラスの $\text{CS}$ は、化学強化条件やガラスの組成等を調整することにより、適宜調整することができる。

【0038】

また、第1の態様における化学強化ガラスの $\text{CS}$ は、下記二種類の測定方法による値 $\text{CS}_F$ および $\text{CS}_A$ により、次のように定義される。ガラス表面から $x\text{ }\mu\text{m}$ の深さの部分の圧縮応力値（ $\text{CS}_x$ ）についても同様である。

$$\text{CS} = \text{CS}_F = 1.28 \times \text{CS}_A$$

【0039】

ここで、 $\text{CS}_F$ は折原製作所社製の表面応力計FSM-6000により測定され表面応力計の付属プログラムFs m Vにより求められる値である。

【0040】

また、 $\text{CS}_A$ は株式会社東京インスツルメンツ製複屈折イメージングシステムAbrio-IMを用いて以下の手順で測定される値である。図2に示すように $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ サイズ以上、厚さ $0.2 \sim 2\text{mm}$ 程度の化学強化ガラスの断面を $150 \sim 250\text{ }\mu\text{m}$ の範囲に研磨し薄片化を行う。研磨手順としては#1000ダイヤ電着砥石により目的厚みのプラス $50\text{ }\mu\text{m}$ 程度まで研削し、その後#2000ダイヤ電着砥石を用いて目的厚みのプラス $10\text{ }\mu\text{m}$ 程度まで研削し、最後に酸化セリウムによる鏡面出しを行い目的厚みとする。以上のように作成した $200\text{ }\mu\text{m}$ 程度に薄片化されたサンプルに対し、光源に $\lambda = 546\text{nm}$ の単色光を用い、透過光での測定を行い、複屈折イメージングシステムにより、化学強化ガラスが有する位相差（リタデーション）の測定を行い、得られた値と下記式（A）を用いることで応力を算出する。

$$F = \lambda / (C \times t') \cdots \text{式(A)}$$

式（A）中、 $F$ は応力（ $\text{MPa}$ ）、 $\lambda$ は位相差（リタデーション）（ $\text{nm}$ ）、 $C$ は光弾性定数（ $\text{nm} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{MPa}$ ）、 $t'$ はサンプルの厚さ（ $\text{cm}$ ）を示す。

【0041】

また、本発明者らは、DOLが所定値以上であり、かつ圧縮応力層内部の所定深さにおける圧縮応力値が所定値以上である化学強化ガラス（以下、高DOLガラスともいう）は、優れた砂上落下耐性を有することを見出した。また、そのような高DOLガラスは、CTが比較的大きい場合でも砂上落下耐性が高いことを見出した。

以上の観点から、第1の態様においては、化学強化ガラスの、ガラス表面から $90\mu\text{m}$ の深さの部分の圧縮応力値( $CS_{90}$ )が $25\text{MPa}$ 以上であることが好ましく、 $30\text{MPa}$ 以上であることがより好ましい。また、化学強化ガラスの、ガラス表面から $100\mu\text{m}$ の深さの部分の圧縮応力値( $CS_{100}$ )が $15\text{MPa}$ 以上であることが好ましく、 $20\text{MPa}$ 以上であることがより好ましい。また、第1の態様の化学強化ガラスにおいては、ガラス表面から $100\mu\text{m}$ の深さの部分の圧縮応力値と板厚 $t(\text{mm})$ の二乗との積 $CS_{100} \times t^2$ が $5\text{MPa} \cdot \text{mm}^2$ 以上であることが好ましい。

#### 【0042】

$CS_{90}$ が $25\text{MPa}$ 以上であると、実用的な場面において化学強化ガラスに衝突する砂等の鋭角物との衝突によって生じる傷に起因する破壊に対して、十分な耐性を有することができ、すなわち、砂上落下耐性に優れる。また、本発明者らは、 $CS_{90}$ が $25\text{MPa}$ 以上の化学強化ガラスにおいては、 $CT$ が比較的大きくとも砂上落下耐性の高い化学強化ガラスを提供できることを見出した。

10

#### 【0043】

$CS_{90}$ は、より好ましくは $30\text{MPa}$ 以上であり、さらに好ましくは $35\text{MPa}$ 以上であり、よりさらに好ましくは $40\text{MPa}$ 以上であり、特に好ましくは $45\text{MPa}$ 以上であり、最も好ましくは $50\text{MPa}$ 以上である。

#### 【0044】

一方、 $CS_{90}$ の上限は特に限定されるものではないが、破壊時の安全性の観点からは、例えば $250\text{MPa}$ 以下であり、好ましくは $200\text{MPa}$ 以下であり、さらに好ましくは $150\text{MPa}$ 以下であり、特に好ましくは $100\text{MPa}$ 以下であり、最も好ましくは $75\text{MPa}$ 以下である。

20

#### 【0045】

上記と同様に、 $CS_{100}$ は、より好ましくは $20\text{MPa}$ 以上であり、さらに好ましくは $23\text{MPa}$ 以上であり、よりさらに好ましくは $26\text{MPa}$ 以上であり、特に好ましくは $30\text{MPa}$ 以上であり、最も好ましくは $33\text{MPa}$ 以上である。 $CS_{100}$ の上限は特に限定されるものではないが、破壊時の安全性の観点からは、例えば $200\text{MPa}$ 以下であり、好ましくは $150\text{MPa}$ 以下であり、さらに好ましくは $100\text{MPa}$ 以下であり、特に好ましくは $75\text{MPa}$ 以下であり、最も好ましくは $50\text{MPa}$ 以下である。

#### 【0046】

また、 $CS_{100} \times t^2$ は、好ましくは $5\text{MPa} \cdot \text{mm}^2$ 以上であり、より好ましくは $7\text{MPa} \cdot \text{mm}^2$ 以上であり、さらに好ましくは $10\text{MPa} \cdot \text{mm}^2$ 以上であり、特に好ましくは $15\text{MPa} \cdot \text{mm}^2$ 以上であり、最も好ましくは $20\text{MPa} \cdot \text{mm}^2$ 以上である。 $CS_{100} \times t^2$ の上限は特に限定されるものではないが、破壊時の安全性の観点からは、例えば $120\text{MPa} \cdot \text{mm}^2$ 以下であり、好ましくは $100\text{MPa} \cdot \text{mm}^2$ 以下であり、さらに好ましくは $80\text{MPa} \cdot \text{mm}^2$ 以下であり、特に好ましくは $60\text{MPa} \cdot \text{mm}^2$ 以下であり、最も好ましくは $40\text{MPa} \cdot \text{mm}^2$ 以下である。

30

#### 【0047】

第1の態様の化学強化ガラスにおいては、内部の圧縮応力の大きさが表面圧縮応力( $CS$ )の2分の1になる部分の深さ $d_h$ (図1(b)参照)が $8\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。 $d_h$ が $8\mu\text{m}$ 以上であると、加傷時の曲げ強度の強度低下に対する耐性が向上する。 $d_h$ は好ましくは $8\mu\text{m}$ 以上であり、より好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上であり、さらに好ましくは $12\mu\text{m}$ 以上であり、特に好ましくは $15\mu\text{m}$ 以上である。一方、 $d_h$ の上限は特に限定されるものではないが、破壊時の安全性の観点からは、例えば $70\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $60\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $50\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $40\mu\text{m}$ 以下であり、特に好ましくは $30\mu\text{m}$ 以下である。

40

#### 【0048】

第1の態様の化学強化ガラスにおいては、圧縮応力が最大となる位置の深さ $d_m$ (図1(c)参照)がガラス表面から $10\mu\text{m}$ 以下の範囲にあることが好ましい。 $d_m$ がガラス表面から $10\mu\text{m}$ より深い部分に位置する場合、化学強化処理による曲げ強度向上の効果

50

が十分に得られず、曲げ強度低下につながる恐れがある。 $d_M$ は好ましくは $10\mu m$ 以下であり、より好ましくは $8\mu m$ 以下であり、さらに好ましくは $5\mu m$ 以下である。

【0049】

第1の態様において、DOLは、 $100\mu m$ 以上であることが好ましい。DOLが $100\mu m$ 以上であると、実用的な場面において化学強化ガラスに衝突しうる砂等の鋭角物との衝突によって生じる傷に起因する破壊に対して、十分な耐性を有することができる。DOLは、より好ましくは $110\mu m$ 以上であり、さらに好ましくは $120\mu m$ 以上であり、特に好ましくは $130\mu m$ 以上である。

【0050】

一方、DOLの上限は特に限定されるものではないが、破壊時の安全性の観点からは、例えば $200\mu m$ 以下であり、好ましくは $180\mu m$ 以下であり、さらに好ましくは $160\mu m$ 以下であり、特に好ましくは $150\mu m$ 以下である。

【0051】

なお、DOLは、化学強化条件やガラスの組成等を調整することにより、適宜調整することができる。

【0052】

本発明の化学強化ガラスにおいては、DOLから $20\mu m$ ガラス表面側の深さにおける圧縮応力値 $CS_{DOL-20}$ を用いて下記式により算出される $CS_{DOL-20}$ （単位： $MPa/\mu m$ ）が $0.4$ 以上であることが好ましい。

$$CS_{DOL-20} = CS_{DOL-20} / 20$$

$CS_{DOL-20}$ を $0.4$ 以上とすることにより、鋭角物で加傷された後の曲げ強度（加傷後曲げ強度）を高くすることができる。 $CS_{DOL-20}$ は、より好ましくは、以下、段階的に、 $0.5$ 以上、 $0.6$ 以上、 $0.7$ 以上、 $0.8$ 以上、 $0.9$ 以上、 $1.0$ 以上、 $1.2$ 以上、 $1.4$ 以上、 $1.5$ 以上である。一方、 $CS_{DOL-20}$ の上限は特に限定されるものではないが、破碎の安全性の観点からは、例えば $4.0$ 以下であり、好ましくは $3.0$ 以下、より好ましくは $2.0$ 以下、さらに好ましくは $1.7$ 以下、典型的には $1.6$ 以下である。

【0053】

また、本発明の化学強化ガラスにおいては、 $CS_{90}$ と $CS_{100}$ とを用いて下記式により算出される $CS_{100-90}$ （単位： $MPa/\mu m$ ）が $0.4$ 以上であることが好ましい。

$$CS_{100-90} = (CS_{90} - CS_{100}) / (100 - 90)$$

$CS_{100-90}$ を $0.4$ 以上とすることにより、鋭角物で加傷された後の曲げ強度（加傷後曲げ強度）を高くすることができる。 $CS_{100-90}$ は、より好ましくは、以下、段階的に、 $0.5$ 以上、 $0.6$ 以上、 $0.7$ 以上、 $0.8$ 以上、 $0.9$ 以上、 $1.0$ 以上、 $1.2$ 以上、 $1.4$ 以上、 $1.5$ 以上である。一方、 $CS_{100-90}$ の上限は特に限定されるものではないが、破碎の安全性の観点からは、例えば $4.0$ 以下であり、好ましくは $3.0$ 以下、より好ましくは $2.0$ 以下、さらに好ましくは $1.7$ 以下、典型的には $1.6$ 以下である。

【0054】

また、第1の態様における化学強化ガラスのDOLは応力プロファイル中で応力がゼロになる部分のガラス表面からの深さであり、折原製作所社製の表面応力計FSM-600により測定され付属プログラムFsmVにより解析される値である。また、株式会社東京インスツルメンツ製複屈折イメージングシステムAbrio-IMを用いて図2(b)に示されるような薄片化サンプルを用いて測定することもできる。

【0055】

第1の態様の化学強化ガラスにおいては、圧縮応力層の面積 $S_c$ （ $MPa \cdot \mu m$ ）の値は $30000MPa \cdot \mu m$ 以上であることが好ましい。圧縮応力層の面積 $S_c$ （ $MPa \cdot \mu m$ ）の値が $30000MPa \cdot \mu m$ 以上であると、より大きなCSおよびDOLを導入することで、実用的な場面において化学強化ガラスに衝突しうる砂等の鋭角物との衝突に

10

20

30

40

50

よって生じる傷に起因する破壊に対して、十分な耐性を有する化学強化ガラスを得ることができる。 $S_c$ は $32000\text{MPa}\cdot\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、以下、段階的に $34000\text{MPa}\cdot\mu\text{m}$ 以上、 $36000\text{MPa}\cdot\mu\text{m}$ 以上、 $38000\text{MPa}\cdot\mu\text{m}$ 以上、 $40000\text{MPa}\cdot\mu\text{m}$ 以上、 $42000\text{MPa}\cdot\mu\text{m}$ 以上、 $44000\text{MPa}\cdot\mu\text{m}$ 以上、 $46000\text{MPa}\cdot\mu\text{m}$ 以上がさらに好ましい。

#### 【0056】

また、第1の態様における化学強化ガラスの $S_c$  ( $\text{MPa}\cdot\mu\text{m}$ )は、下記二種類の測定方法による値 $S_{cF}$ および $S_{cA}$ により、次のように定義される。

$$S_c = S_{cF} = 1.515 \times S_{cA}$$

ここで、 $S_{cF}$ は折原製作所社製の表面応力計FSM-6000により測定され付属プログラムFsmVにより解析される値を用いて算出した値であり、 $S_{cA}$ は前述のCSA測定と同様の手法である、複屈折イメージングシステムAbrio-IMおよび薄片化サンプルを用いた測定により得られる値である。

#### 【0057】

また、第1の態様における化学強化ガラスの内部引張層の面積 $S_t$  ( $\text{MPa}\cdot\mu\text{m}$ )は、下記二種類の測定方法による値 $S_{tF}$ および $S_{tA}$ により、次のように定義される。

$$S_t = S_{tF} = 1.515 \times S_{tA}$$

ここで、 $S_{tF}$ は折原製作所社製の表面応力計FSM-6000により測定され付属プログラムFsmVにより解析される値を用いて算出した値であり、 $S_{tA}$ は前述のCSA測定と同様の手法である、複屈折イメージングシステムAbrio-IMおよび薄片化サンプルを用いた測定により得られる値である。上記と同様に二手法により応力プロファイルを作成し、 $S_{tF}$ もしくは $S_{tA}$ を算出し、 $S_t$ を得ることができる。

#### 【0058】

図1(a)に $S_c$ と $S_t$ の概念図を示す。 $S_c$ と $S_t$ は原理的に等しい値であり、 $0.95 < S_c / S_t < 1.05$ となるように算出することが好ましい。

#### 【0059】

また、第1の態様においては、化学強化ガラスの母組成における $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 及び $\text{ZrO}_2$ の各成分の酸化物基準のモル百分率表示による含有量を用いて、下記式に基づき算出される下記Xの値が $30000$ 以上、及び/又は、下記式に基づき算出される下記Zの値が $20000$ 以上である。

なお、化学強化ガラスの母組成とは、化学強化前のガラス(以下、化学強化用ガラスともいう)の組成である。ここで、化学強化ガラスの引張応力を有する部分(以下、引張応力部分ともいう)はイオン交換されていない部分である。そして、化学強化ガラスの厚みが十分大きい場合には、化学強化ガラスの引張応力部分は、化学強化前のガラスと同じ組成を有している。その場合には、引張応力部分の組成を母組成とみなすことができる。また、化学強化ガラスの母組成の好ましい態様については後述する。

$$X = \text{SiO}_2 \times 329 + \text{Al}_2\text{O}_3 \times 786 + \text{B}_2\text{O}_3 \times 627 + \text{P}_2\text{O}_5 \times (-941) + \text{Li}_2\text{O} \times 927 + \text{Na}_2\text{O} \times 47.5 + \text{K}_2\text{O} \times (-371) + \text{MgO} \times 1230 + \text{CaO} \times 1154 + \text{SrO} \times 733 + \text{ZrO}_2 \times 51.8$$

$$Z = \text{SiO}_2 \times 237 + \text{Al}_2\text{O}_3 \times 524 + \text{B}_2\text{O}_3 \times 228 + \text{P}_2\text{O}_5 \times (-756) + \text{Li}_2\text{O} \times 538 + \text{Na}_2\text{O} \times 44.2 + \text{K}_2\text{O} \times (-387) + \text{MgO} \times 660 + \text{CaO} \times 569 + \text{SrO} \times 291 + \text{ZrO}_2 \times 510$$

#### 【0060】

本発明者らは、上記式に基づき算出されるX値およびZ値が、化学強化ガラスの破壊(破碎)時に生じる破片の数(破碎数)とよく相関し、X値およびZ値が大きくなるほど、ガラスの破壊時の破碎数が少なくなる傾向があることを実験的に見出した。

#### 【0061】

前記知見に基づいて、破碎数が少なくより安全性の高いガラスとする観点から、第1の態様の化学強化ガラスにおいては、X値は $30000\text{MPa}\cdot\mu\text{m}$ 以上であることが好ま

10

20

30

40

50

しく、以下、段階的に、 $32000\text{MPa} \cdot \mu\text{m}$ 以上、 $34000\text{MPa} \cdot \mu\text{m}$ 以上、 $36000\text{MPa} \cdot \mu\text{m}$ 以上、 $38000\text{MPa} \cdot \mu\text{m}$ 以上、 $40000\text{MPa} \cdot \mu\text{m}$ 以上、 $42000\text{MPa} \cdot \mu\text{m}$ 以上、 $44000\text{MPa} \cdot \mu\text{m}$ 以上、 $45000\text{MPa} \cdot \mu\text{m}$ 以上、 $46000\text{MPa} \cdot \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。

#### 【0062】

また、同様の観点から、Z値は $20000\text{MPa} \cdot \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、以下、段階的に、 $22000\text{MPa} \cdot \mu\text{m}$ 以上、 $24000\text{MPa} \cdot \mu\text{m}$ 以上、 $26000\text{MPa} \cdot \mu\text{m}$ 以上、 $28000\text{MPa} \cdot \mu\text{m}$ 以上、 $29000\text{MPa} \cdot \mu\text{m}$ 以上、 $30000\text{MPa} \cdot \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。

#### 【0063】

X値およびZ値は化学強化ガラスの母組成における前記各成分量によって調整することができる。第1の態様において、化学強化ガラスの母組成は特に限定されるものではないが、化学強化後のガラスに前述した化学強化特性を与える化学強化処理を適用可能であり、かつ、前記Xの値が30000以上、及び/又は、前記Zの値が20000以上となるガラス組成を適宜選択すればよい。

#### 【0064】

また、下記式に基づき算出されるY値が、化学強化ガラスの破壊（破砕）時に生じる破片の数（破砕数）と相関し、Y値が大きくなるほど、ガラスの破壊時の破砕数が少なくなる傾向があることを実験的に見出した。

$$Y = \text{SiO}_2 \times 0.00884 + \text{Al}_2\text{O}_3 \times 0.0120 + \text{B}_2\text{O}_3 \times (-0.00373) + \text{P}_2\text{O}_5 \times 0.000681 + \text{Li}_2\text{O} \times 0.00735 + \text{Na}_2\text{O} \times (-0.00234) + \text{K}_2\text{O} \times (-0.00608) + \text{MgO} \times 0.0105 + \text{CaO} \times 0.00789 + \text{SrO} \times 0.00752 + \text{BaO} \times 0.00472 + \text{ZrO}_2 \times 0.0202$$

#### 【0065】

前記知見に基づいて、ガラスが破壊する場合であっても破砕数が少なくより安全性の高いガラスとする観点から、第1の態様の化学強化ガラスにおいては、Y値は0.7以上であることが好ましく、0.75以上であることがより好ましく、0.77以上であることがさらに好ましく、0.80以上であることが特に好ましく、0.82以上であることが最も好ましい。

#### 【0066】

本発明の化学強化用ガラスは、失透温度Tが、粘度が $10^4\text{dPa} \cdot \text{s}$ となる温度T4以下であることが好ましい。失透温度TがT4より高い場合には、フロート法等によるガラス板成形時に失透による品質低下が生じやすいからである。

#### 【0067】

第1の態様の化学強化ガラスは、板状（ガラス板）である場合、その板厚（t）は、特に限定されるものではないが、化学強化の効果を高くするためには、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、最も好ましくは0.7mm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

#### 【0068】

なお、第1の態様の化学強化ガラスは、適用される製品や用途等に応じて、板状以外の形状でもよい。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、上記ガラス板は、2つの主面と、これらに隣接して板厚を形成する端面とを有し、2つの主面は互いに平行な平坦面を形成していてもよい。ただし、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く、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

10

20

30

40

50

板であってもよい。

#### 【0069】

第1の態様によれば、CTもしくはStが大きくても破砕数がより少なく、安全性が高い化学強化ガラスが得られる。

たとえば、スマートフォン等のモバイル機器は、誤って落下した際に、砂などの、角度の小さい衝突部分を有する衝突物（以下、鋭角物ともいう）に衝突し、カバーガラスとしての化学強化ガラスが破損してしまう機会が比較的高いため、鋭角物に衝突した場合でも破損しにくい化学強化ガラスが求められている。

第1の態様に係る化学強化ガラスは、実用的な場面において衝突しうる砂等の鋭角物との衝突によって生じる傷に起因する破壊に対する耐性（砂上落下耐性）にも優れる。

10

#### 【0070】

<第2の態様>

つづいて、第2の態様に係る化学強化ガラスについて説明する。

第2の態様の化学強化ガラスの一つは、表面圧縮応力（CS）が300MPa以上であり、かつ、下記式（1）及び（2）を満たす化学強化ガラスである。

$$StL(t) = a \times t + 7000 \quad (\text{単位: MPa} \cdot \mu\text{m}) \quad (1)$$

$$a \geq 30000 \quad (\text{単位: MPa} \cdot \mu\text{m/mm}) \quad (2)$$

（ここで、tは板厚（mm）であり、StL(t)は板厚tのときのSt Limitの値である。）

#### 【0071】

20

ここで、StL(t)は、次の測定により求められる値である。25mm×25mm×板厚t（mm）のガラスに対して、内部引張応力面積（St；単位MPa・μm）が変化するように種々の化学強化処理条件で化学強化処理を行って、種々の内部引張応力面積（St；単位MPa・μm）を有する化学強化ガラスを作製する。そして、対面角の圧子角度60度を有するダイヤモンド圧子を用いて、3～10kgfの荷重を15秒間保持する圧子圧入試験により、これら化学強化ガラスをそれぞれ破壊させて、破壊後の化学強化ガラスの破片の数（破砕数）をそれぞれ計測する。そして、破砕数が10個となった内部引張応力面積（St；単位MPa・μm）を、板厚t（mm）のときのSt Limit値 = StL(t)と規定する。破砕数が10個をまたぐ場合、10個未満となる最大破砕数n個のSt値であるStn値と、10個超となる最小破砕数m個のSt値であるStm値

30

$$StL(t) \text{ 値} = Stn + (10 - n) \times (Stm - Stn) / (m - n)$$

25mm×25mmより大きなサイズの化学強化ガラスを用いるときは、化学強化ガラス内に25mm×25mmの領域を表示し、その領域内で上記のStL(t)測定を行う。

#### 【0072】

また、StL(t)は板厚t（mm）、およびaに依存し、aはガラス組成に依存するパラメータである。StL(t)はtに対して線形的に変化し、かつその傾きは組成で変化するパラメータaで記述できる。また、aの値を30000MPa・μm/mm以上とすることにより、より大きなCSおよびDOLを導入したときでも、より破砕数が少なく安全性の高い破砕様式とすることができる。

40

#### 【0073】

aの値は、より好ましくは32000MPa・μm/mm以上であり、以下、段階的に、34000MPa・μm/mm以上、36000MPa・μm/mm以上、38000MPa・μm/mm以上、40000MPa・μm/mm以上、42000MPa・μm/mm以上、44000MPa・μm/mm以上、46000MPa・μm/mm以上、48000MPa・μm/mm以上、50000MPa・μm/mm以上がより好ましい。

#### 【0074】

また、本実施形態の化学強化ガラスにおいて、aが53000MPa・μm/mmより

50

大きい場合は、ガラスの失透温度が高くなり、ガラス製造において生産性が悪化するおそれがある。したがって、 $a$ の値は $53000 \text{ MPa} \cdot \mu\text{m/mm}$ 以下であることが好ましい。

#### 【0075】

また、第2の態様の化学強化ガラスの一つは、表面圧縮応力(CS)が $300 \text{ MPa}$ 以上であり、かつ、下記式(3)、(4)及び(5)を満たす化学強化ガラスである。

$$CTL(t) = b \times \ln(t) + c \quad (\text{単位: MPa}) \quad (3)$$

$$b \geq 1.4 \quad (\text{単位: MPa}) \quad (4)$$

$$c \geq 48.4 \quad (\text{単位: MPa}) \quad (5)$$

(ここで、 $t$ は板厚(mm)であり、 $CTL(t)$ は板厚 $t$ のときの $CTL$  Limitの値である。)

#### 【0076】

ここで、 $CTL(t)$ は次の測定により求められる値である。具体的には、 $25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times$ 板厚 $t$ (mm)のガラスに対して、内部引張応力 $CT$ (単位: MPa)が変化するように種々の化学強化処理条件で化学強化処理を行って、種々の内部引張応力 $CT$ (単位: MPa)を有する化学強化ガラスを作製する。そして、対面角の圧子角度 $60$ 度を有するダイヤモンド圧子を用いて、 $3 \sim 10 \text{ kgf}$ の荷重を $15$ 秒間保持する圧子圧入試験により、これら化学強化ガラスをそれぞれ破壊させて、破壊後の化学強化ガラスの破片の数(破砕数)をそれぞれ計測する。そして、破砕数が $10$ 個となった内部引張応力 $CT$ (単位: MPa)を、板厚 $t$ (mm)のときの $CTL$  Limit値 $= CTL(t)$ と規定する。破砕数が $10$ 個をまたぐ場合、 $10$ 個未満となる最大破砕数 $n$ 個の $CT$ 値である $CTn$ 値と、 $10$ 個超となる最小破砕数 $m$ 個の $CT$ 値である $CTm$ 値を用いて、下式によって $CTL(t)$ 値を規定する。

$$CTL(t) \text{ 値} = CTn + (10 - n) \times (CTm - CTn) / (m - n)$$

$25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ より大きなサイズの化学強化ガラスを用いるときは、化学強化ガラス内に $25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ の領域を表示し、その領域内で上記の $CTL(t)$ 測定を行う。

#### 【0077】

また、 $CTL(t)$ は板厚 $t$ (mm)、 $b$ 、及び $c$ に依存し、 $b$ 及び $c$ はガラス組成に依存するパラメータである。 $CTL(t)$ は $t$ の増加に対して減少し、式(3)のように自然対数を用いて記述できる。本実施形態によれば、 $b$ 及び $c$ の値をそれぞれ $1.4 \text{ MPa}$ 以上及び $48.4 \text{ MPa}$ 以上とすることにより、従来よりも大きなCSおよびDOLを導入したときでも、より破砕数が少なく安全性の高い破砕様式とすることができる。

#### 【0078】

$b$ の値は、より好ましくは $1.4 \text{ MPa}$ 以上であり、以下、段階的に、 $1.5 \text{ MPa}$ 以上、 $1.6 \text{ MPa}$ 以上、 $1.7 \text{ MPa}$ 以上、 $1.8 \text{ MPa}$ 以上、 $1.9 \text{ MPa}$ 以上、 $2.0 \text{ MPa}$ 以上、 $2.1 \text{ MPa}$ 以上、 $2.2 \text{ MPa}$ 以上、 $2.3 \text{ MPa}$ 以上、 $2.4 \text{ MPa}$ 以上、 $2.5 \text{ MPa}$ 以上、 $2.6 \text{ MPa}$ 以上、 $2.7 \text{ MPa}$ 以上、 $2.8 \text{ MPa}$ 以上、 $2.9 \text{ MPa}$ 以上、 $3.0 \text{ MPa}$ 以上であることが好ましい。

#### 【0079】

$c$ の値は、より好ましくは $48.4 \text{ MPa}$ 以上であり、以下、段階的に、 $4.9 \text{ MPa}$ 以上、 $5.0 \text{ MPa}$ 以上、 $5.1 \text{ MPa}$ 以上、 $5.2 \text{ MPa}$ 以上、 $5.3 \text{ MPa}$ 以上、 $5.4 \text{ MPa}$ 以上、 $5.5 \text{ MPa}$ 以上、 $5.6 \text{ MPa}$ 以上、 $5.7 \text{ MPa}$ 以上、 $5.8 \text{ MPa}$ 以上、 $5.9 \text{ MPa}$ 以上、 $6.0 \text{ MPa}$ 以上、 $6.1 \text{ MPa}$ 以上、 $6.2 \text{ MPa}$ 以上、 $6.3 \text{ MPa}$ 以上、 $6.4 \text{ MPa}$ 以上、 $6.5 \text{ MPa}$ 以上であることが好ましい。

#### 【0080】

本実施形態の化学強化ガラスにおいて、 $b$ が $3.5 \text{ MPa}$ より大きく、また $c$ が $7.5 \text{ MPa}$ より大きい場合、一般にガラスの失透性が悪くなり、ガラス製造において生産性が悪化するおそれがある。したがって、 $CTL(t)$ は $-3.5 \times \ln(t) + 7.5$ より小さい方が好ましい。



## 【 0 0 8 1 】

なお、 $S t$  値及び  $C T$  値は、折原製作所社製の表面応力計  $F S M - 6 0 0 0$  により測定され付属プログラム  $F s m V$  により解析される値  $S t_F$  及び  $C T_F$ 、もしくは複屈折イメージングシステム  $A b r i o - I M$  および薄片化サンプルを用いた測定により得られる値  $S t_A$  及び  $C T_A$  を用いて、それぞれ次のように定義される。

$$S t = S t_F = 1.515 \times S t_A$$

$$C T = C T_F = 1.28 \times C T_A$$

ここで、 $C T_F$  は  $F s m V$  にて解析される値  $C T_{CV}$  と等しい値であり、下記式 ( 1 1 ) で求められる  $C T'$  とは異なるものである。

$$C S \times D O L' = (t - 2 \times D O L') \times C T' \quad ( 1 1 )$$

10

ここで、 $D O L'$  はイオン交換層の深さに相当する。 $C T'$  を求める上記式は、応力プロファイルを線形で近似しており、また、応力がゼロとなる点をイオン拡散層深さと等しいと仮定している為、実際の内部引張応力よりも大きく見積もってしまうという問題があり、本実施形態における内部引張応力の指標としては不適である。

## 【 0 0 8 2 】

第 2 の態様の化学強化ガラスは、表面に化学強化処理（イオン交換処理）によって形成された圧縮応力層を有する。

## 【 0 0 8 3 】

第 2 の態様の化学強化ガラスは、表面圧縮応力 ( $C S$ ) が  $300 \text{ MPa}$  以上である。ここで、第 2 の態様の化学強化ガラスにおける  $C S$  の限定理由及び好ましい数値範囲は第 1

20

## 【 0 0 8 4 】

また、第 2 の態様の化学強化ガラスにおける  $C S_{90}$ 、 $C S_{100}$  及び  $C S_{100} \times t^2$  の好ましい数値範囲及びそれに付随する技術的効果は、第 1 の態様と同様である。特に、ガラス表面から  $90 \mu\text{m}$  の深さの部分の圧縮応力値 ( $C S_{90}$ ) が  $25 \text{ MPa}$  以上、又は、ガラス表面から  $100 \mu\text{m}$  の深さの部分の圧縮応力値 ( $C S_{100}$ ) が  $15 \text{ MPa}$  以上であれば、実用的な場面において化学強化ガラスに衝突しうる砂等の鋭角物との衝突によって生じる傷に起因する破壊に対して、十分な耐性を有することができ、すなわち、砂上落下耐性にも優れた化学強化ガラスとできる。

また、第 2 の態様の化学強化ガラスにおける  $d_h$  及び  $d_m$  の好ましい数値範囲及びそれに付随する技術的効果は、第 1 の態様と同様である。

30

また、第 2 の態様の化学強化ガラスにおける  $D O L$  の好ましい数値範囲及びそれに付随する技術的効果は、第 1 の態様と同様である。

さらに、第 2 の態様の化学強化ガラスにおける  $S c$  及び  $S t$  の好ましい数値範囲及びそれに付随する技術的効果は、第 1 の態様と同様である。

## 【 0 0 8 5 】

また、第 2 の態様の化学強化ガラスは、板厚  $t$  が  $2 \text{ mm}$  以下の板状であることが好ましい。第 2 の態様の化学強化ガラスにおける板厚  $t$  の好ましい数値範囲及びそれに付随する技術的効果は、第 1 の態様と同様である。

また、第 2 の態様の化学強化ガラスは、第 1 の態様の化学強化ガラスと同様に、板状以外の各種形状をとりうる。

40

## 【 0 0 8 6 】

< 第 3 の態様 >

つづいて、第 3 の態様に係る化学強化ガラスについて説明する。

## 【 0 0 8 7 】

第 3 の態様は、下記条件での砂上落下試験による平均割れ高さが  $250 \text{ mm}$  以上であり、

下記条件での圧子圧入試験による破砕数が  $30$  個以下であり、

板厚  $t$  が  $0.4 \sim 2 \text{ mm}$  であり、

表面圧縮応力 ( $C S$ ) が  $300 \text{ MPa}$  以上であり、かつ、

50

圧縮応力層の深さ (DOL) が  $100\text{ }\mu\text{m}$  以上である化学強化ガラスに関する。

【0088】

第3の態様における化学強化ガラスの砂上落下試験による平均割れ高さは、優れた砂上落下耐性を有するとの観点から、 $250\text{ mm}$  以上であり、好ましくは  $300\text{ mm}$  以上であり、より好ましくは  $350\text{ mm}$  以上である。ここで、第3の態様における化学強化ガラスの平均割れ高さは、下記条件での砂上落下試験により測定されるものとする。

【0089】

砂上落下試験条件：

硬質ナイロン製のモック板 ( $50\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ 、重量： $54\text{ g}$ ) に化学強化ガラス ( $50\text{ mm} \times 50\text{ mm} \times$  板厚  $t\text{ (mm)}$ ) をスポンジ両面テープ ( $50\text{ mm} \times 50\text{ mm} \times$  厚み  $3\text{ mm}$ ) を介して貼り合わせ、測定試料を作製する。次に、 $15\text{ cm} \times 15\text{ cm}$  のサイズの SUS 板上に、 $1\text{ g}$  のけい砂 (竹折社製5号けい砂) を均一となるようにまき、作製した測定試料を、化学強化ガラスを下にして、けい砂がまかれた SUS 板の表面に所定の高さ (落下高さ) から落下させる。落下試験は、落下高さ： $10\text{ mm}$  から開始して、 $10\text{ mm}$  ずつ高さを上げて実施し、化学強化ガラスが割れた高さを割れ高さ (単位  $\text{mm}$ ) とする。落下試験は各例について5回以上実施し、落下試験での割れ高さの平均値を、平均割れ高さ (単位： $\text{mm}$ ) とする。

【0090】

また、第3の態様における化学強化ガラスの圧子圧入試験による破砕数は、万が一破壊 (破砕) してもより安全な破壊 (破砕) となるとの観点から、 $30$  個以下であり、好ましくは  $20$  個以下であり、より好ましくは  $10$  個以下であり、さらに好ましくは  $5$  個以下であり、特に好ましくは  $2$  個以下である。ここで、第3の態様における化学強化ガラスの破砕数は、下記条件での圧子圧入試験により測定されるものとする。

【0091】

圧子圧入試験条件：

$25\text{ mm} \times 25\text{ mm} \times$  板厚  $t\text{ (mm)}$  の化学強化ガラスに対して、対面角の圧子角度  $60$  度を有するダイヤモンド圧子を用いて、 $3 \sim 10\text{ kgf}$  の荷重を  $15$  秒間保持する圧子圧入試験により、化学強化ガラスを破壊させて、破壊後の化学強化ガラスの破砕数を計測する。 $25\text{ mm} \times 25\text{ mm}$  より大きなサイズの化学強化ガラスを用いるときは、化学強化ガラス内に  $25\text{ mm} \times 25\text{ mm}$  の領域を表示し、その領域内で圧子圧入試験および破砕数の計測を行う。化学強化ガラスが曲面形状を持つときは、投影面積で  $25\text{ mm} \times 25\text{ mm}$  のサイズを化学強化ガラスの曲面上に表示させ、その領域内で圧子圧入試験および破砕数の計測を行う。

【0092】

また、第3の態様の化学強化ガラスは、板状 (ガラス板) であり、その板厚 ( $t$ ) は、化学強化により顕著な強度向上を可能にするとの観点から、例えば  $2\text{ mm}$  以下であり、好ましくは  $1.5\text{ mm}$  以下であり、より好ましくは  $1\text{ mm}$  以下であり、さらに好ましくは  $0.9\text{ mm}$  以下であり、特に好ましくは  $0.8\text{ mm}$  以下であり、最も好ましくは  $0.7\text{ mm}$  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  $0.3\text{ mm}$  以上であり、好ましくは  $0.4\text{ mm}$  以上であり、より好ましくは  $0.5\text{ mm}$  以上である。

【0093】

第3の態様の化学強化ガラスは、表面圧縮応力 (CS) が  $300\text{ MPa}$  以上である。ここで、第3の態様の化学強化ガラスにおける CS の限定理由及び好ましい数値範囲は第1の態様と同様である。

【0094】

また、第3の態様の化学強化ガラスにおける DOL は、実用的な場面において化学強化ガラスに衝突しうる砂等の鋭角物との衝突によって生じる傷に起因する破壊に対して、十分な耐性を有するとの観点より、 $100\text{ }\mu\text{m}$  以上である。DOL は、より好ましくは  $110\text{ }\mu\text{m}$  以上であり、さらに好ましくは  $120\text{ }\mu\text{m}$  以上であり、特に好ましくは  $130\text{ }\mu\text{m}$

以上である。

【 0 0 9 5 】

また、第 3 の態様の化学強化ガラスにおける  $CS_{90}$ 、 $CS_{100}$  及び  $CS_{100} \times t^2$  の好ましい数値範囲及びそれに付随する技術的效果は、第 1 の態様と同様である。

また、第 3 の態様の化学強化ガラスにおける  $d_h$  及び  $d_m$  の好ましい数値範囲及びそれに付随する技術的效果は、第 1 の態様と同様である。

さらに、第 3 の態様の化学強化ガラスにおける  $Sc$  及び  $St$  の好ましい数値範囲及びそれに付随する技術的效果も、第 1 の態様と同様である。

【 0 0 9 6 】

第 3 の態様に係る化学強化ガラスは、 $CT$  もしくは  $St$  が大きくても破砕数が少なく、安全性が高い化学強化ガラスである。

【 0 0 9 7 】

< 化学強化用ガラス >

つづいて、本発明の化学強化用ガラスについて説明する。

【 0 0 9 8 】

以下において化学強化用ガラスのガラス組成を、化学強化ガラスの母組成ということがある。

化学強化ガラスの厚みが十分大きい場合には、化学強化ガラスの引張応力を有する部分（以下、引張応力部分ともいう）は、イオン交換されていない部分であるから、化学強化ガラスの引張応力部分は、化学強化前のガラスと同じ組成を有している。その場合は、化学強化ガラスの、引張応力部分の組成を化学強化ガラスの母組成とみなすことができる。

【 0 0 9 9 】

ガラスの組成は、簡易的には蛍光エックス線法による半定量分析によって求めることも可能であるが、より正確には、ICP 発光分析等の湿式分析法により測定できる。

なお、各成分の含有量は、特に断りのない限り、酸化物基準のモル百分率表示で表すものとする。

【 0 1 0 0 】

本発明の化学強化用ガラス用の組成（本発明の化学強化ガラスの母組成）としては、例えば、 $SiO_2$  を 50 ~ 80 %、 $Al_2O_3$  を 1 ~ 30 %、 $B_2O_3$  を 0 ~ 5 %、 $P_2O_5$  を 0 ~ 4 %、 $Li_2O$  を 3 ~ 20 %、 $Na_2O$  を 0 ~ 8 %、 $K_2O$  を 0 ~ 10 %、 $MgO$  を 3 ~ 20 %、 $CaO$  を 0 ~ 20 %、 $SrO$  を 0 ~ 20 %、 $BaO$  を 0 ~ 15 %、 $ZnO$  を 0 ~ 10 %、 $TiO_2$  を 0 ~ 1 %、 $ZrO_2$  を 0 ~ 8 % を含有するものが好ましい。

たとえば、 $SiO_2$  を 63 ~ 80 %、 $Al_2O_3$  を 7 ~ 30 %、 $B_2O_3$  を 0 ~ 5 %、 $P_2O_5$  を 0 ~ 4 %、 $Li_2O$  を 5 ~ 15 %、 $Na_2O$  を 4 ~ 8 %、 $K_2O$  を 0 ~ 2 %、 $MgO$  を 3 ~ 10 %、 $CaO$  を 0 ~ 5 %、 $SrO$  を 0 ~ 20 %、 $BaO$  を 0 ~ 15 %、 $ZnO$  を 0 ~ 10 %、 $TiO_2$  を 0 ~ 1 %、 $ZrO_2$  を 0 ~ 8 % を含有し、 $Ta_2O_5$ 、 $Gd_2O_3$ 、 $As_2O_3$ 、 $Sb_2O_3$  を含有しないガラスが挙げられる。

本化学強化用ガラスは、 $X = SiO_2 \times 329 + Al_2O_3 \times 786 + B_2O_3 \times 627 + P_2O_5 \times (-941) + Li_2O \times 927 + Na_2O \times 47.5 + K_2O \times (-371) + MgO \times 1230 + CaO \times 1154 + SrO \times 733 + ZrO_2 \times 51.8$  に基づき算出される  $X$  の値が 30000 以上であることが好ましい。

また、 $Z = SiO_2 \times 237 + Al_2O_3 \times 524 + B_2O_3 \times 228 + P_2O_5 \times (-756) + Li_2O \times 538 + Na_2O \times 44.2 + K_2O \times (-387) + MgO \times 660 + CaO \times 569 + SrO \times 291 + ZrO_2 \times 510$  に基づき算出される  $Z$  の値が 20000 以上であることが好ましい。

【 0 1 0 1 】

$SiO_2$  はガラスの骨格を構成する成分である。また、化学的耐久性を上げる成分であり、ガラス表面に傷（圧痕）がついた時のクラックの発生を低減させる成分であり、 $SiO_2$  の含有量は 50 % 以上であることが好ましい。 $SiO_2$  の含有量は、より好ましくは、以下、段階的に、54 % 以上、58 % 以上、60 % 以上、63 % 以上、66 % 以上、6

10

20

30

40

50

8 % 以上である。一方、 $\text{SiO}_2$  の含有量が 80 % 超であると溶融性が著しく低下する。 $\text{SiO}_2$  の含有量は 80 % 以下であり、より好ましくは 78 % 以下、さらに好ましくは 76 % 以下、特に好ましくは 74 % 以下、最も好ましくは 72 % 以下である。

#### 【0102】

$\text{Al}_2\text{O}_3$  は化学強化ガラスの破砕性を向上する成分である。ここでガラスの破砕性が高いとは、ガラスが割れた際の破片数が少ないことをいう。破砕性の高いガラスは、破壊した時に破片が飛び散りにくいことから、安全性が高いといえる。また、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  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ために有効な成分であるため、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の含有量は 1 % 以上であることが好ましい。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  はガラスの Tg を高くする成分であり、ヤング率を高くする成分でもある。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の含有量は、より好ましくは、以下、段階的に、3 % 以上、5 % 以上、7 % 以上、8 % 以上、9 % 以上、10 % 以上、11 % 以上、12 % 以上、13 % 以上である。一方、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の含有量が 30 % 超であるとガラスの耐酸性が低下し、または失透温度が高くなる。また、ガラスの粘性が増大し溶融性が低下する。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の含有量は、好ましくは 30 % 以下であり、より好ましくは 25 % 以下、さらに好ましくは 20 % 以下、特に好ましくは 18 % 以下、最も好ましくは 15 % 以下である。一方、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の含有量が大きい場合はガラス溶融時の温度が大きくなり生産性が低下する。ガラスの生産性を考慮する場合は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の含有量は好ましくは 11 % 以下であり、以下、段階的に、10 % 以下、9 % 以下、8 % 以下、7 % 以下であることが好ましい。

#### 【0103】

$\text{B}_2\text{O}_3$  は、化学強化用ガラスまたは化学強化ガラスのチッピング耐性を向上させ、また溶融性を向上させる成分である。 $\text{B}_2\text{O}_3$  は必須ではないが、 $\text{B}_2\text{O}_3$  を含有させる場合の含有量は、溶融性を向上するために好ましくは 0.5 % 以上であり、より好ましくは 1 % 以上、さらに好ましくは 2 % 以上である。一方、 $\text{B}_2\text{O}_3$  の含有量が 5 % を超えると溶融時に脈理が発生し化学強化用ガラスの品質が低下しやすいため 5 % 以下が好ましい。 $\text{B}_2\text{O}_3$  の含有量は、より好ましくは 4 % 以下、さらに好ましくは 3 % 以下であり、特に好ましくは 1 % 以下である。耐酸性を高くするためには含有しないことが好ましい。

#### 【0104】

$\text{P}_2\text{O}_5$  は、イオン交換性能およびチッピング耐性を向上させる成分である。 $\text{P}_2\text{O}_5$  は含有させなくてもよいが、 $\text{P}_2\text{O}_5$  を含有させる場合の含有量は、好ましくは 0.5 % 以上であり、より好ましくは 1 % 以上、さらに好ましくは 2 % 以上である。一方、 $\text{P}_2\text{O}_5$  の含有量が 4 % 超では、化学強化ガラスの破砕性が低下する、また耐酸性が著しく低下する。 $\text{P}_2\text{O}_5$  の含有量は、好ましくは 4 % 以下、より好ましくは 3 % 以下、さらに好ましくは 2 % 以下、特に好ましくは 1 % 以下である。耐酸性を高くするためには含有しないことが好ましい。

#### 【0105】

$\text{Li}_2\text{O}$  は、また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、化学強化ガラスの破砕性を改善する成分である。

ガラス表面の  $\text{Li}$  イオンを  $\text{Na}$  イオンに交換し、上記  $\text{CS}_{90}$  が 30 MPa 以上になるような化学強化処理を行う場合、 $\text{Li}_2\text{O}$  の含有量は、好ましくは 3 % 以上であり、より好ましくは 4 % 以上、さらに好ましくは 5 % 以上、特に好ましくは 6 % 以上、典型的には 7 % 以上である。一方、 $\text{Li}_2\text{O}$  の含有量が 20 % 超ではガラスの耐酸性が著しく低下する。 $\text{Li}_2\text{O}$  の含有量は、20 % 以下であることが好ましく、より好ましくは 18 % 以下、さらに好ましくは 16 % 以下、特に好ましくは 15 % 以下、最も好ましくは 13 % 以下である。

一方、ガラス表面の  $\text{Na}$  イオンを  $\text{K}$  イオンに交換し、上記  $\text{CS}_{90}$  が 30 MPa 以上になるような化学強化処理を行う場合、 $\text{Li}_2\text{O}$  の含有量が 3 % 超であると、圧縮応力の大きさが低下し、 $\text{CS}_{90}$  が 30 MPa 以上を達成することが難しくなる。この場合、 $\text{Li}_2\text{O}$  の含有量は、3 % 以下であることが好ましく、より好ましくは 2 % 以下、さらに好ましくは 1 % 以下、特に好ましくは 0.5 % 以下であり、最も好ましくは  $\text{Li}_2\text{O}$  を実質的

に含有しない。

なお、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可避の不純物を除いて含有しない、すなわち、意図的に含有させたものではないことを意味する。具体的には、ガラス組成中の含有量が、0.1モル%未満であることを指す。

【0106】

$\text{Na}_2\text{O}$ はイオン交換により表面圧縮応力層を形成させ、またガラスの溶融性を向上させる成分である。

ガラス表面の $\text{Li}$ イオンを $\text{Na}$ イオンに交換し、上記 $\text{CS}_{90}$ が30MPa以上になるような化学強化処理を行う場合、 $\text{Na}_2\text{O}$ は含有しなくてもよいが、ガラスの溶融性を重視する場合は含有してもよい。 $\text{Na}_2\text{O}$ を含有させる場合の含有量は1%以上であると好ましい。 $\text{Na}_2\text{O}$ の含有量は、より好ましくは2%以上、さらに好ましくは3%以上である。一方、 $\text{Na}_2\text{O}$ の含有量が8%超ではイオン交換により形成される表面圧縮応力が著しく低下する。 $\text{Na}_2\text{O}$ の含有量は、好ましくは8%以下であり、より好ましくは7%以下、さらに好ましくは6%以下、特に好ましくは5%以下、最も好ましくは4%以下である。

10

一方、ガラス表面の $\text{Na}$ イオンを $\text{K}$ イオンに交換し、上記 $\text{CS}_{90}$ が30MPa以上になるような化学強化処理を行う場合には $\text{Na}$ は必須であり、その含有量は5%以上である。 $\text{Na}_2\text{O}$ の含有量は、好ましくは5%以上であり、より好ましくは7%以上、さらに好ましくは9%以上、特に好ましくは11%以上、最も好ましくは12%以上である。一方、 $\text{Na}_2\text{O}$ の含有量が20%超ではガラスの耐酸性が著しく低下する。 $\text{Na}_2\text{O}$ の含有量は、好ましくは20%以下であり、より好ましくは18%以下、さらに好ましくは16%以下、特に好ましくは15%以下、最も好ましくは14%以下である。

20

硝酸カリウムと硝酸ナトリウムの混合溶融塩に浸漬する等の方法により、ガラス表面の $\text{Li}$ イオンと $\text{Na}$ イオン、 $\text{Na}$ イオンと $\text{K}$ イオンを同時にイオン交換する場合には、 $\text{Na}_2\text{O}$ の含有量は、好ましくは10%以下であり、より好ましくは9%以下、さらに好ましくは7%以下、特に好ましくは6%以下、最も好ましくは5%以下である。また、 $\text{Na}_2\text{O}$ の含有量は、好ましくは2%以上、より好ましくは3%以上、さらに好ましくは4%以上である。

【0107】

$\text{K}_2\text{O}$ は、イオン交換性能を向上させる等のために含有させてもよい。 $\text{K}_2\text{O}$ を含有させる場合の含有量は、好ましくは0.5%以上であり、より好ましくは1%以上、さらに好ましくは2%以上、特に好ましくは3%以上である。一方、 $\text{K}_2\text{O}$ の含有量が10%超であると、化学強化ガラスの破砕性が低下するため、 $\text{K}_2\text{O}$ の含有量は10%以下であることが好ましい。 $\text{K}_2\text{O}$ の含有量は、より好ましくは8%以下であり、さらに好ましくは6%以下であり、特に好ましくは4%以下であり、最も好ましくは2%以下である。

30

【0108】

$\text{MgO}$ は、化学強化ガラスの表面圧縮応力を増大させる成分であり、破砕性を改善する成分であり、含有させることが好ましい。 $\text{MgO}$ を含有させる場合の含有量は、好ましくは3%以上であり、より好ましくは、以下、段階的に、4%以上、5%以上、6%以上、7%以上、8%以上である。一方、 $\text{MgO}$ の含有量が20%超であると化学強化用ガラスが溶融時に失透しやすくなる。 $\text{MgO}$ の含有量は20%以下が好ましく、より好ましくは、以下、段階的に、18%以下、15%以下、14%以下、13%以下、12%以下、11%以下、10%以下である。

40

【0109】

$\text{CaO}$ は、化学強化用ガラスの溶融性を向上させる成分であり、化学強化ガラスの破砕性を改善する成分であり、含有させてもよい。 $\text{CaO}$ を含有させる場合の含有量は、好ましくは0.5%以上であり、より好ましくは1%以上、さらに好ましくは2%以上であり、特に好ましくは3%以上、最も好ましくは5%以上である。一方、 $\text{CaO}$ の含有量が20%超となるとイオン交換性能が著しく低下するため20%以下が好ましい。 $\text{CaO}$ の含有量は、より好ましくは14%以下であり、さらに好ましくは、以下、段階的に、10%

50

以下、8%以下、6%以下、3%以下、1%以下である。

【0110】

SrOは、化学強化用ガラスの溶融性を向上する成分であり、化学強化ガラスの破砕性を改善する成分であり、含有させてもよい。SrOを含有させる場合の含有量は、好ましくは0.5%以上であり、より好ましくは1%以上、さらに好ましくは2%以上であり、特に好ましくは3%以上、最も好ましくは5%以上である。一方、SrOの含有量が20%超となるとイオン交換性能が著しく低下するため20%以下が好ましい。SrOの含有量の含有量は、より好ましくは14%以下であり、さらに好ましくは、以下、段階的に、10%以下、8%以下、6%以下、3%以下、1%以下である。

【0111】

BaOは、化学強化用ガラスの溶融性を向上する成分であり、化学強化ガラスの破砕性を改善する成分であり、含有させてもよい。BaOを含有させる場合の含有量は、好ましくは0.5%以上であり、より好ましくは1%以上、さらに好ましくは2%以上であり、特に好ましくは3%以上、最も好ましくは5%以上である。一方、BaOの含有量が15%超となるとイオン交換性能が著しく低下する。BaOの含有量は15%以下であることが好ましく、より好ましくは、以下、段階的に、10%以下、8%以下、6%以下、3%以下、1%以下である。

【0112】

ZnOはガラスの溶融性を向上させる成分であり、含有させてもよい。ZnOを含有させる場合の含有量は、好ましくは0.25%以上であり、より好ましくは0.5%以上である。一方、ZnOの含有量が10%超となるとガラスの耐候性が著しく低下する。ZnOの含有量は10%以下であることが好ましく、より好ましくは7%以下、さらに好ましくは5%以下であり、特に好ましくは2%以下であり、最も好ましくは1%以下である。

【0113】

TiO<sub>2</sub>は、化学強化ガラスの破砕性を改善する成分であり、含有させてもよい。TiO<sub>2</sub>を含有させる場合の含有量は、好ましくは0.1%以上であり、より好ましくは0.15%以上、さらに好ましくは0.2%以上である。一方、TiO<sub>2</sub>の含有量が5%超であると溶融時に失透しやすくなり、化学強化ガラスの品質が低下する恐れがある。TiO<sub>2</sub>の含有量は1%以下であることが好ましく、より好ましくは0.5%以下、さらに好ましくは0.25%以下である。

【0114】

ZrO<sub>2</sub>は、イオン交換による表面圧縮応力を増大させる成分であり、化学強化用ガラスの破砕性を改善する効果があり、含有させてもよい。ZrO<sub>2</sub>を含有させる場合の含有量は、好ましくは0.5%以上であり、より好ましくは1%以上である。一方、ZrO<sub>2</sub>の含有量が8%超であると溶融時に失透しやすくなり、化学強化ガラスの品質が低下する恐れがある。ZrO<sub>2</sub>の含有量は8%以下であることが好ましく、より好ましくは6%以下、さらに好ましくは4%以下であり、特に好ましくは2%以下であり、最も好ましくは1.2%以下である。

【0115】

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は、化学強化ガラスの破砕性を改善する成分であり、含有させてもよい。これらの成分を含有させる場合のそれぞれの含有量は、好ましくは0.5%以上であり、より好ましくは1%以上、さらに好ましくは1.5%以上であり、特に好ましくは2%以上、最も好ましくは2.5%以上である。一方、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の含有量はそれぞれ8%超であると溶融時にガラスが失透しやすくなり化学強化ガラスの品質が低下する恐れがある。Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の含有量はそれぞれ、8%以下であることが好ましく、より好ましくは6%以下、さらに好ましくは5%以下であり、特に好ましくは4%以下であり、最も好ましくは3%以下である。

Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、化学強化ガラスの破砕性を改善するために少量含有してもよいが、屈折率や反射率が高くなるので1%以下が好ましく、0.5%以下がより好ましく、含有しないことがさらに好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0116】

さらに、ガラスに着色を行い使用する際は、所望の化学強化特性の達成を阻害しない範囲において着色成分を添加してもよい。着色成分としては、例えば、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SeO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 等が好適なものとして挙げられる。

## 【0117】

着色成分の含有量は、酸化物基準のモル百分率表示で、合計で7%以下の範囲が好ましい。7%を超えるとガラスが失透しやすくなり望ましくない。この含有量は好ましくは5%以下であり、より好ましくは3%以下であり、さらに好ましくは1%以下である。ガラスの可視光透過率を優先させる場合は、これらの成分は実質的に含有しないことが好ましい。

10

## 【0118】

ガラスの溶融の際の清澄剤として、 $\text{SO}_3$ 、塩化物、フッ化物などを適宜含有してもよい。 $\text{As}_2\text{O}_3$ は含有しないことが好ましい。 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ を含有する場合は、0.3%以下が好ましく、0.1%以下がより好ましく、含有しないことが最も好ましい。

## 【0119】

また、本発明の化学強化ガラスは、銀イオンを表面に有することで、抗菌性を付与することができる。

## 【0120】

また、本発明の化学強化用ガラスは、破壊靱性値( $K1c$ )が $0.7\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 以上であることが好ましく、 $0.75\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 以上であることがより好ましく、 $0.77\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 以上であることがさらに好ましく、 $0.80\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 以上であることが特に好ましく、 $0.82\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 以上であることが最も好ましい。当該破壊靱性値( $K1c$ )が $0.7\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 以上であると、ガラスの破壊時の破砕数を効果的に抑制できる。

20

## 【0121】

なお、本明細書における破壊靱性値( $K1c$ )とは、後述の実施例にて詳述されるDCDC法により $K1-v$ 曲線を測定して求められる破壊靱性値である。

## 【0122】

また、本発明の化学強化ガラスは、内部引張層の面積 $S_t(\text{MPa}\cdot\mu\text{m})$ が $S_{tL}(t)(\text{MPa}\cdot\mu\text{m})$ 以下であることが好ましい。 $S_t$ が $S_{tL}(t)$ 以下であれば、実際に破壊されても破砕数が少なくなる。

30

## 【0123】

また、本発明の化学強化ガラスにおいては、内部引張応力 $CT(\text{MPa})$ が、 $CTL(t)(\text{MPa})$ 以下であることが好ましい。 $CT$ が $CTL(t)$ 以下であれば、実際に破壊されても破砕数が少なくなる。

## 【0124】

また、本発明においては、化学強化用ガラスのヤング率が $70\text{GPa}$ 以上であるとともに、化学強化ガラスの最表面における圧縮応力値( $CS_0$ )とガラス表面から $1\mu\text{m}$ の深さの部分の圧縮応力値( $CS_1$ )との差が $50\text{MPa}$ 以下であることが好ましい。このようにすれば、化学強化処理後にガラス表面の研磨処理を行ったときの反りが生じにくいので好ましい。

40

## 【0125】

化学強化用ガラスのヤング率は、より好ましくは $74\text{GPa}$ 以上、特に好ましくは $78\text{GPa}$ 以上、さらに好ましくは $82\text{GPa}$ 以上である。ヤング率の上限は特に限定されるものではないが、例えば $90\text{GPa}$ 以下であり、好ましくは $88\text{GPa}$ 以下である。ヤング率は、たとえば超音波パルス法により測定できる。

## 【0126】

また、 $CS_0$ と $CS_1$ の差は、好ましくは $50\text{MPa}$ 以下であり、より好ましくは $40\text{MPa}$ 以下であり、さらに好ましくは $30\text{MPa}$ 以下である。

50

## 【0127】

また、 $CS_0$  は、好ましくは300MPa以上であり、より好ましくは350MPa以上であり、さらに好ましくは400MPa以上である。一方、 $CS_0$  の上限は特に限定されるものではないが、例えば1200MPa以下であり、好ましくは1000MPa以下であり、さらに好ましくは800MPa以下である。

## 【0128】

また、 $CS_1$  は、好ましくは250MPa以上であり、より好ましくは300MPa以上であり、さらに好ましくは350MPa以上である。一方、 $CS_1$  の上限は特に限定されるものではないが、例えば1150MPa以下であり、好ましくは1100MPa以下であり、さらに好ましくは1050MPa以下である。

10

## 【0129】

本発明の化学強化ガラスは、例えば、以下のようにして製造することができる。

## 【0130】

まず、化学強化処理に供するガラスを用意する。化学強化処理に供するガラスは、本発明の化学強化用ガラスが好ましい。化学強化処理に供するガラスは通常の方法で製造することができる。例えば、ガラスの各成分の原料を調合し、ガラス溶融窯で加熱溶融する。その後、公知の方法によりガラスを均質化し、ガラス板等の所望の形状に成形し、徐冷する。

## 【0131】

ガラス板の成形法としては、例えば、フロート法、プレス法、フュージョン法及びダウンドロー法が挙げられる。特に、大量生産に適したフロート法が好ましい。また、フロート法以外の連続成形法、すなわち、フュージョン法およびダウンドロー法も好ましい。

20

## 【0132】

その後、成形したガラスを必要に応じて研削および研磨処理して、ガラス基板を形成する。なお、ガラス基板を所定の形状及びサイズに切断したり、ガラス基板の面取り加工を行う場合、後述する化学強化処理を施す前に、ガラス基板の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。

## 【0133】

得られたガラス板に化学強化処理を施した後、洗浄および乾燥することにより、本発明の化学強化ガラスを製造することができる。

30

## 【0134】

化学強化処理は、従来公知の方法によって行うことができる。化学強化処理においては、大きなイオン半径の金属イオン（典型的には、Kイオン）を含む金属塩（例えば、硝酸カリウム）の融液に、浸漬などによってガラス板を接触させることにより、ガラス板中の小さなイオン半径の金属イオン（典型的には、NaイオンまたはLiイオン）が大きなイオン半径の金属イオンと置換される。

## 【0135】

化学強化処理（イオン交換処理）は、特に限定されるものではないが、例えば、360～600 に加熱された硝酸カリウム等の溶融塩中に、ガラス板を0.1～500時間浸漬することによって行うことができる。なお、溶融塩の加熱温度としては、375～500 が好ましく、また、溶融塩中へのガラス板の浸漬時間は、0.3～200時間であることが好ましい。

40

## 【0136】

化学強化処理を行うための溶融塩としては、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩、塩化物などが挙げられる。このうち硝酸塩としては、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、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、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、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用いてもよい。

50



## 【 0 1 3 7 】

本発明において、化学強化処理の処理条件は、特に限定されず、ガラスの特性・組成や溶融塩の種類、ならびに、最終的に得られる化学強化ガラスに所望される表面圧縮応力（ $CS$ ）や圧縮応力層の深さ（ $DOL$ ）等の化学強化特性などを考慮して、適切な条件を選択すればよい。

## 【 0 1 3 8 】

また、本発明においては、化学強化処理を一回のみ行ってもよく、あるいは2以上の異なる条件で複数回の化学強化処理（多段強化）を行ってもよい。ここで、例えば、1段階目の化学強化処理として、 $CS$ が相対的に低くなる条件で化学強化処理を行った後に、2段階目の化学強化処理として、 $CS$ が相対的に高くなる条件で化学強化処理を行うと、化学強化ガラスの最表面の $CS$ を高めつつ、内部引張応力面積（ $St$ ）を抑制でき、結果として内部引張応力（ $CT$ ）を低めに抑えることができる。

10

## 【 0 1 3 9 】

本発明の化学強化ガラスは、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。

20

## 【実施例】

## 【 0 1 4 0 】

以下、本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。なお、表中の各測定結果について、空欄は未測定であることを表す。

## 【 0 1 4 1 】

（化学強化ガラスの作製）

表1～9に示される例 $S-1$ ～ $S-13$ 、 $S-15$ ～ $S-29$ 及び $S-31$ ～ $S-53$ の各化学強化ガラスと、例 $S-14$ 及び $S-30$ のガラスを、以下のようにして作製した。

## 【 0 1 4 2 】

まず、例 $S-1$ ～ $S-6$ 、 $S-13$ ～ $S-23$ 、 $S-30$ ～ $S-33$ について、表中に示される酸化物基準のモル百分率表示の各ガラス組成となるようにガラス板をフロート窯で作製した。酸化物、水酸化物、炭酸塩または硝酸塩等一般に使用されているガラス原料を適宜選択して溶解窯にて溶解し、フロート法で板厚が $1.1 \sim 1.3 \text{ mm t}$ となるように成形した。得られた板ガラスを切断、研削し、最後に両面を鏡面に加工して、縦 $50 \text{ mm} \times$ 横 $50 \text{ mm} \times$ 板厚 $t \text{ (mm)}$ の板状ガラスを得た。なお、板厚 $t \text{ (mm)}$ は、表中に示されている。

30

## 【 0 1 4 3 】

また、例 $S-7$ ～ $S-12$ 、 $S-24$ ～ $S-29$ 、 $S-34$ ～ $S-53$ のガラスについて、表中に示される酸化物基準のモル百分率表示の各ガラス組成となるようにガラス板を白金るつば溶融にて作製した。酸化物、水酸化物、炭酸塩または硝酸塩等一般に使用されているガラス原料を適宜選択し、ガラスとして $1000 \text{ g}$ になるように秤量した。ついで、混合した原料を白金るつばに入れ、 $1500 \sim 1700$  の抵抗加熱式電気炉に投入して3時間程度溶融し、脱泡、均質化した。得られた溶融ガラスを型材に流し込み、ガラス転移点 $+50$  の温度において1時間保持した後、 $0.5$  /分の速度で室温まで冷却し、ガラスブロックを得た。得られたガラスブロックを切断、研削し、最後に両面を鏡面に加工して、縦 $50 \text{ mm} \times$ 横 $50 \text{ mm} \times$ 板厚 $t \text{ (mm)}$ の板状ガラスを得た。なお、板厚 $t \text{ (mm)}$ は、表中に示されている。

40

## 【 0 1 4 4 】

つづいて、例 $S-1$ ～ $S-13$ 、 $S-15$ ～ $S-29$ 及び $S-31$ ～ $S-53$ の各ガラ

50

スに対して、化学強化処理を行うことにより、化学強化ガラスを得た。各ガラスの化学強化処理条件に関しては、表中に示されている。

なお、例 S - 14 及び S - 30 のガラスについては、化学強化処理は行わなかった。

#### 【0145】

例 S - 1 ~ S - 13 及び S - 15 ~ S - 27 の各化学強化ガラスについて、表面圧縮応力  $C_S$  (単位: MPa)、圧縮応力層の厚み  $DOL$  (単位:  $\mu m$ )、内部引張応力  $CT$  (単位: MPa)、ガラス表面から  $x \mu m$  の深さの部分の圧縮応力値  $C_{S_x}$  (単位: MPa)、ガラス表面から  $x \mu m$  の深さの部分の圧縮応力値と板厚  $t$  (mm) の二乗との積  $C_{S_x} \times t^2$  (単位:  $MPa \cdot mm^2$ )、圧縮応力値が表面圧縮応力の2分の1となるガラス表面からの深さ  $d_h$  (単位:  $\mu m$ ) を、折原製作所社製の表面応力計 F S M - 6000 および付属プログラム F s m V により測定した。例 S - 28 ~ S - 29 及び S - 31 ~ S - 37、S - 39、S - 42、S - 44 については、前述した株式会社東京インスツルメンツ製複屈折イメージングシステム A b r i o - I M および薄片サンプルを用いた手法により、 $C_S$ 、 $DOL$ 、 $CT$ 、 $C_{S_x}$ 、 $C_{S_x} \times t^2$ 、 $d_h$  を測定した。S - 38、S - 40、S - 41、S - 43、S - 45 ~ S - 53 については、折原製作所社製の表面応力計 F S M - 6000 により  $C_S$  を測定し、また、上述した A b r i o - I M および薄片サンプルを用いた手法により、 $DOL$ 、 $CT$ 、 $C_{S_x}$ 、 $C_{S_x} \times t^2$ 、 $d_h$  を測定した。これらの結果を表中に示す。

また、いくつかの例については、 $S_c$  値 (単位:  $MPa \cdot \mu m$ )、 $C_{S_{100-90}}$  (単位:  $MPa / \mu m$ )、 $C_{S_{DOL-20}}$  (単位: MPa)、 $C_{S_{DOL-20}}$  (単位:  $MPa / \mu m$ ) をあわせて示す。

#### 【0146】

また、例 S - 1 ~ S - 53 の各例について、ガラスの組成に基づいて、X、Z 値を算出した。なお、例 S - 1 ~ S - 13、S - 15 ~ S - 29 及び S - 31 ~ S - 53 の各化学強化ガラスについては、化学強化処理前のガラス組成 (化学強化ガラスの母組成) に基づき X、Z 値を算出した。これらの結果を表中に示す。

#### 【0147】

< 失透温度 T >

化学強化前のガラスを粉砕し、4 mm メッシュと 2 mm メッシュの篩を用いて分級し、純水で洗浄した後、乾燥してカレットを得た。2 ~ 5 g のカレットを白金皿に載せて一定温度に保った電気炉中で 17 時間保持し、室温の大気中に取り出して冷却した後、偏光顕微鏡で失透の有無を観察する操作を繰り返して、失透温度 T を見積もった。その結果を表 1 中に示す。ここで、失透温度 T が T1 ~ T2 の記載は、T1 で失透有、T2 で失透なしを意味する。

#### 【0148】

< T4 >

化学強化前のガラスについて、回転粘度計 (ASTM C 965 - 96 に準ずる) により粘度が  $10^4$  dPa · s となる温度 T4 を測定した。結果を表中に示す。なお、\* を付している数値は、計算値である。

#### 【0149】

< 砂上落下試験 >

つづいて、例 S - 1 ~ S - 13、S - 15 ~ S - 29 及び S - 31 ~ S - 45 の各化学強化ガラス及び例 S - 14、S - 30 のガラスについて、以下の試験方法により砂上落下試験を行い、平均割れ高さ (単位: mm) を測定した。

#### 【0150】

図 3 に砂上落下試験の試験方法を表す模式図を示す。なお、以下の砂上落下試験の試験方法に関する説明においては、化学強化ガラスについても「ガラス」として記載する。

まず、硬質ナイロン製のモック板 11 (50 mm × 50 mm × 厚み 18 mm、重量: 54 g) にガラス 13 (50 mm × 50 mm × 板厚  $t$  (mm)) をスポンジ両面テープ 12 (積水化学社製の # 2310、50 mm × 50 mm × 厚み 3 mm) を介して貼り合わせ、

測定試料 1 (総重量: 61 g) を作製した。次に、15 cm × 15 cm のサイズの SUS 板 21 上に、1 g のけい砂 22 (竹折社製 5 号けい砂) を均一となるようにまき、作製した測定試料 1 を、ガラス 13 を下にして、けい砂 22 がまかれた SUS 板 21 の表面に所定の高さ (落下高さ) から落下させた。落下試験は、落下高さ: 10 mm から開始して、10 mm ずつ高さを上げて実施し、ガラス 13 が割れた高さを割れ高さ (単位: mm) とした。落下試験は各例について 5 ~ 10 回実施し、落下試験での割れ高さの平均値を、平均割れ高さ (単位: mm) とした。これらの結果を表中に示す。

【0151】

図 4 に、例 S - 1 ~ S - 35 の化学強化ガラスまたはガラスの DOL (単位:  $\mu\text{m}$ ) と平均割れ高さ (単位: mm) との関係をプロットしたグラフを示す。

10

図 5 に、例 S - 1 ~ S - 35 の化学強化ガラスまたはガラスの CT (単位: MPa) と平均割れ高さ (単位: mm) との関係をプロットしたグラフを示す。

また、図 6 に例 S - 1 ~ S - 35 の化学強化ガラスのうち、DOL が 50  $\mu\text{m}$  未満の例について、ガラスの CT (単位: MPa) と平均割れ高さ (単位: mm) との関係をプロットしたグラフを示す。

図 7 に、例 S - 1 ~ S - 35 の化学強化ガラスまたはガラスの、表面圧縮応力値 CS (単位: MPa) と平均割れ高さ (単位: mm) との関係をプロットしたグラフを示す。また、図 8 に、例 S - 1 ~ S - 35 の化学強化ガラスまたはガラスの、ガラス表面から 90  $\mu\text{m}$  の深さの部分の圧縮応力値 CS<sub>90</sub> (単位: MPa) と平均割れ高さ (単位: mm) との関係をプロットしたグラフを示す。さらに、図 9 に、例 S - 1 ~ S - 35 の化学強化ガラスまたはガラスの、ガラス表面から 100  $\mu\text{m}$  の深さの部分の圧縮応力値 CS<sub>100</sub> (単位: MPa)、と平均割れ高さ (単位: mm) との関係をプロットしたグラフを示す。

20

図 10 に、例 S - 1 ~ S - 35 の化学強化ガラスまたはガラスの、ガラス表面から 100  $\mu\text{m}$  の深さの部分の圧縮応力値 CS<sub>100</sub> (単位: MPa) と板厚 t (mm) の二乗との積 (CS<sub>100</sub> × t<sup>2</sup>) (単位: MPa · mm<sup>2</sup>) と平均割れ高さ (単位: mm) との関係をプロットしたグラフを示す。

【0152】

【表 1】

表1

No.		例S-1	例S-2	例S-3	例S-4	例S-5	例S-6
サンプル板厚(mm)		0.55	0.558	0.558	0.558	0.558	0.558
組成成分 m o l %	SiO <sub>2</sub>	67.58	67.58	67.58	67.58	67.58	67.58
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.08	10.08	10.08	10.08	10.08	10.08
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Li <sub>2</sub> O						
	Na <sub>2</sub> O	14.17	14.17	14.17	14.17	14.17	14.17
	K <sub>2</sub> O	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	MgO	8.01	8.01	8.01	8.01	8.01	8.01
	CaO	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
	SrO	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	BaO						
	ZnO						
	TiO <sub>2</sub>						
	ZrO <sub>2</sub>	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
	SUM	100	100	100	100	100	100
X値		40738	40738	40738	40738	40738	40738
Z値		27245	27245	27245	27245	27245	27245
T(°C)		1210-1220	1210-1220	1210-1220	1210-1220	1210-1220	1210-1220
T4(°C)		1263	1263	1263	1263	1263	1263
一段目 化学強化 条件	KN03濃度(wt%)	100	100	100	100	50	40
	NaN03濃度(wt%)					50	60
	強化温度(°C)	425	550	450	500	450	450
	強化時間(h)	4	19	133	40	270	340
二段目 化学強化 条件	KN03濃度(wt%)						80
	NaN03濃度(wt%)						20
	強化温度(°C)						450
	強化時間(h)						4
強化 プロファイル	CS(MPa)	1014.0	259.5	586.1	376.1	153.7	408.4
	DOL(μm)	27.7	142.5	109.0	123.3	111.4	104.8
	CT(MPa)	56.8	211.6	223.8	203.7	59.3	88.0
	dh(μm)		76	50	58	53	17
	Sc値		38911	61103	44740	16568	22306
	CS@DOL120um(MPa)		46.7	-44.5	8.6	-9.9	-15.4
	CS@DOL110um(MPa)		66.5	-4.2	35.5	1.6	-4.2
	CS@DOL100um(MPa)		85.9	39.2	63.3	13.7	9.1
	CS@DOL90um(MPa)		104.7	85.4	92.0	26.3	20.0
	CS@DOL50um(MPa)		176.0	294.1	214.0	80.7	69.9
	CS@DOL30um(MPa)		209.8	408.5	278.1	109.5	118.7
	CS@DOL120um*(t <sup>2</sup> )		14.5	-13.8	2.7	-3.1	-4.8
	CS@DOL110um*(t <sup>2</sup> )		20.7	-1.3	11.1	0.5	-1.3
	CS@DOL100um*(t <sup>2</sup> )		26.7	12.2	19.7	4.3	2.8
	CS@DOL90um*(t <sup>2</sup> )		32.6	26.6	28.7	8.2	6.2
	CS@DOL50um*(t <sup>2</sup> )		54.8	91.6	66.6	25.1	21.8
	CS@DOL30um*(t <sup>2</sup> )		65.3	127.2	86.6	34.1	37.0
砂状落下試験割れ落下高さ平均値(mm)		104.0	432.5	420.0	541.0	228.0	270.0
ΔCS <sub>100-90</sub> (MPa/μm)			1.88	4.63	2.87	1.26	1.08

【 0 1 5 3 】

【表 2】

表2

No.		例S-7	例S-8	例S-9	例S-10	例S-11	例S-12
サンプル板厚(mm)		0.55	0.55	0.55	0.8	0.8	0.8
組成成分 m o l %	SiO <sub>2</sub>	68	68	68	68	68	68
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	10	10	10	10	10
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>						
	Li <sub>2</sub> O						
	Na <sub>2</sub> O	8	8	8	8	8	8
	K <sub>2</sub> O						
	MgO	14	14	14	14	14	14
	CaO						
	SrO						
	BaO						
	ZnO						
	TiO <sub>2</sub>						
	ZrO <sub>2</sub>						
	SUM	100	100	100	100	100	100
X値		47832	47832	47832	47832	47832	47832
Z値		30950	30950	30950	30950	30950	30950
T(°C)		1400以上	1400以上	1400以上	1400以上	1400以上	1400以上
T4(°C)		※1312	※1312	※1312	※1312	※1312	※1312
一段目 化学強化 条件	KN03濃度(wt%)	80	80	80	80	80	80
	NaNO <sub>3</sub> 濃度(wt%)	20	20	20	20	20	20
	強化温度(°C)	500	500	500	500	500	500
	強化時間(h)	578	578	578	578	578	578
二段目 化学強化 条件	KN03濃度(wt%)		100	100		100	100
	NaNO <sub>3</sub> 濃度(wt%)						
	強化温度(°C)		500	500		500	500
	強化時間(h)		1	3		1	3
強化 プロファイル	CS(MPa)	334.6	600.0	588.6	294.1	600.0	647.2
	DOL(μm)	110.7	112.0	113.6	127.0	130.0	139.8
	CT(MPa)	136.4		163.1	70.5		113.1
	dh(μm)	64		19	56		22
	Sc値						
	CS@DOL120um(MPa)	-21.6		-12.2	11.6		37.3
	CS@DOL110um(MPa)	1.6		7.0	29.5		57.4
	CS@DOL100um(MPa)	26.4		26.8	48.9		78.2
	CS@DOL90um(MPa)	52.6		47.2	69.6		99.7
	CS@DOL50um(MPa)	170.2		134.5	162.9		191.9
	CS@DOL30um(MPa)	234.5		206.9	214.2		263.5
	CS@DOL120um*(t <sup>2</sup> )	-6.5		-3.7	7.4		23.9
	CS@DOL110um*(t <sup>2</sup> )	0.5		2.1	18.9		36.7
	CS@DOL100um*(t <sup>2</sup> )	8.0		8.1	31.3		50.0
	CS@DOL90um*(t <sup>2</sup> )	15.9		14.3	44.5		63.8
	CS@DOL50um*(t <sup>2</sup> )	51.5		40.7	104.2		122.8
	CS@DOL30um*(t <sup>2</sup> )	70.9		62.6	137.1		168.6
砂状落下試験割れ落下高さ平均値(mm)		438.0	480.0	576.7	532.0	485.0	600.0
ΔCS <sub>100-90</sub> (MPa/μm)		2.63		2.04	2.07		2.15

【 0 1 5 4 】

【表 3】

表3

No.		例S-13	例S-14	例S-15	例S-16	例S-17	例S-18
サンプル板厚(mm)		0.78	0.825	0.825	0.825	0.825	0.809
組成成分 m o l %	SiO <sub>2</sub>	67.58	67.58	67.58	67.58	67.58	67.58
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.08	10.08	10.08	10.08	10.08	10.08
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Li <sub>2</sub> O						
	Na <sub>2</sub> O	14.17	14.17	14.17	14.17	14.17	14.17
	K <sub>2</sub> O	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	MgO	8.01	8.01	8.01	8.01	8.01	8.01
	CaO	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
	SrO	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	BaO						
	ZnO						
	TiO <sub>2</sub>						
	ZrO <sub>2</sub>	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
	SUM	100	100	100	100	100	100
X値		40738	40738	40738	40738	40738	40738
Z値		27245	27245	27245	27245	27245	27245
T(°C)		1210-1220	1210-1220	1210-1220	1210-1220	1210-1220	1210-1220
T4(°C)		1263	1263	1263	1263	1263	1263
一段目 化学強化 条件	KN03濃度(wt%)	50	強化処理無し	100	100	100	70
	NaN03濃度(wt%)	50	強化処理無し				30
	強化温度(°C)	450		450	450	450	450
	強化時間(h)	270		4hr	6hr		159
二段目 化学強化 条件	KN03濃度(wt%)						
	NaN03濃度(wt%)						
	強化温度(°C)						
	強化時間(h)						
強化 プロファイル	CS(MPa)	208.0	0.0	957.3	920.0	602.8	319.3
	DOL(μm)	118.1	0.0	34.6	46.9	145.5	130.4
	CT(MPa)	67.5	0.0	34.5	59.0	177.3	78.7
	dh(μm)	59		16		67	62
	Sc値	34238		31334		82538	38312
	CS@DOL120um(MPa)	-2.4	0.0	0.0		86.6	12.1
	CS@DOL110um(MPa)	7.4	0.0	0.0		123.7	35.8
	CS@DOL100um(MPa)	32.5	0.0	0.0		162.3	59.9
	CS@DOL90um(MPa)	48.0	0.0	0.0		202.4	81.6
	CS@DOL50um(MPa)	121.8	0.0	0.0		373.8	193.4
	CS@DOL30um(MPa)	158.4	0.0	104.2		464.3	251.3
	CS@DOL120um*(t <sup>2</sup> )	-1.5	0.0	0.0		58.9	7.9
	CS@DOL110um*(t <sup>2</sup> )	4.5	0.0	0.0		84.2	23.4
	CS@DOL100um*(t <sup>2</sup> )	19.8	0.0	0.0		110.5	39.2
	CS@DOL90um*(t <sup>2</sup> )	29.2	0.0	0.0		137.7	53.4
	CS@DOL50um*(t <sup>2</sup> )	74.1	0.0	0.0		254.4	126.6
	CS@DOL30um*(t <sup>2</sup> )	96.3	0.0	70.9		316.0	164.5
砂状落下試験割れ落下高さ平均値(mm)		422.5	139.0	129.0	91.0	449.0	426.0
25mm×25mmサイズ破砕数(個)							
ΔCS <sub>100-90</sub> (MPa/μm)		1.55				4.00	2.17

【 0 1 5 5 】

【表 4】

表4

No.		例S-19	例S-20	例S-21	例S-22	例S-23	例S-24
サンプル板厚(mm)		0.979	0.75	0.75	0.75	0.75	0.8
組成成分 m o l %	SiO <sub>2</sub>	67.58	64.2	64.2	64.2	64.2	64.48
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.08	8	8	8	8	14.38
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00					5.06
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.00					
	Li <sub>2</sub> O						
	Na <sub>2</sub> O	14.17	12.5	12.5	12.5	12.5	13.7
	K <sub>2</sub> O	0.05	4	4	4	4	0.01
	MgO	8.01	10.5	10.5	10.5	10.5	2.31
	CaO	0.06	0.1	0.1	0.1	0.1	0.04
	SrO	0.01	0.1	0.1	0.1	0.1	
	BaO		0.1	0.1	0.1	0.1	
	ZnO						
	TiO <sub>2</sub>						
	ZrO <sub>2</sub>	0.04	0.5	0.5	0.5	0.5	
	SUM	100	100	100	100	100	99.98
X値		40738					39224
Z値		27245					26120
T(°C)		1210-1220	1154以下	1154以下	1154以下	1154以下	
T4(°C)		1263	1176	1176	1176	1176	
一段目 化学強化 条件	KN03濃度(wt%)	50	100	100	100	100	100
	NaNO <sub>3</sub> 濃度(wt%)	50					
	強化温度(°C)	450	450	450	450	450	450
	強化時間(h)	217					3hr
二段目 化学強化 条件	KN03濃度(wt%)						
	NaNO <sub>3</sub> 濃度(wt%)						
	強化温度(°C)						
	強化時間(h)						
強化 プロファイル	CS(MPa)	216.0	401.4	322.7	631.4	600.0	1025.0
	DOL(μm)	124.5	90.7	117.2	95.9	150.0	25.5
	CT(MPa)	35.8	54.3	82.3	107.1	200.0	34.9
	dh(μm)	55	29	53	38		
	Sc値	24747	26914	35176	51737		
	CS@DOL120um(MPa)	5.2	-45.1	-5.7	-72.9		
	CS@DOL110um(MPa)	17.8	-34.0	14.9	-45.3		
	CS@DOL100um(MPa)	31.7	-18.5	37.1	-14.4		
	CS@DOL90um(MPa)	46.9	1.3	60.8	21.4		
	CS@DOL50um(MPa)	116.7	118.8	169.0	231.3		
	CS@DOL30um(MPa)	155.5	195.3	229.0	377.7		
	CS@DOL120um*(t <sup>2</sup> )	4.9	-25.4	-3.2	-41.0		
	CS@DOL110um*(t <sup>2</sup> )	17.1	-19.1	8.4	-25.5		
	CS@DOL100um*(t <sup>2</sup> )	30.4	-10.4	20.9	-8.1		
	CS@DOL90um*(t <sup>2</sup> )	44.9	0.7	34.2	12.0		
	CS@DOL50um*(t <sup>2</sup> )	111.8	66.8	95.1	130.1		
	CS@DOL30um*(t <sup>2</sup> )	149.0	109.9	128.8	212.5		
砂状落下試験割れ落下高さ平均値(mm)		401.0	172.0	370.0	203.0	390.0	94.0
25mm×25mmサイズ破砕数(個)		2					
ΔCS <sub>100-90</sub> (MPa/μm)		1.51	1.98	2.38	3.57		

【 0 1 5 6 】

【表 5】

表5

No.		例S-25	例S-26	例S-27	例S-28	例S-29	例S-30
サンプル板厚(mm)		0.8	0.817	0.843	0.6	0.6	1.1
組成成分 m o l %	SiO <sub>2</sub>	64.48	56.12	56.12	70	70	64.5
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.38	17.18	17.18	6	6	12
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.06			0	0	0
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		6.84	6.84			
	Li <sub>2</sub> O				16	16	12.8
	Na <sub>2</sub> O	13.7	16.77	16.77	4	4	5.5
	K <sub>2</sub> O	0.01	0.30	0.30	0	0	3.4
	MgO	2.31	2.66	2.66	2	2	0
	CaO	0.04			0	0	0
	SrO				0	0	0
	BaO				0	0	0
	ZnO						
	TiO <sub>2</sub>						
	ZrO <sub>2</sub>				2	2	1.8
SUM		99.98	99.88	99.88	100	100	100
X値		39224	29493	29493	45332	45332	41611
Z値		26120	19516	19516	30859	30859	28306
T(°C)					1000以下	1000以下	1000-1050
T4(°C)					1037	1037	1063
一段目 化学強化 条件	KN03濃度(wt%)	80	99.5	50			強化処理無し
	NaN03濃度(wt%)	20	0.5	50	100	100	強化処理無し
	強化温度(°C)	450	400	450			
	強化時間(h)	230hr	2	20			
二段目 化学強化 条件	KN03濃度(wt%)			96			
	NaN03濃度(wt%)						
	強化温度(°C)			400			
	強化時間(h)			0.33			
強化 プロファイル	CS(MPa)	430	1000	887	360	300	0
	DOL(μm)	139	21	94.3	102	150	0
	CT(MPa)	133.0	27.1	45.0			
	dh(μm)	70		7			
	Sc値	62383		28077			
	CS@DOL120um(MPa)	74.8		-37.5			0
	CS@DOL110um(MPa)	100.3		-24.0			0
	CS@DOL100um(MPa)	94.8		-9.2			0
	CS@DOL90um(MPa)	156.9		7.4			0
	CS@DOL50um(MPa)	263.9		96.6			0
	CS@DOL30um(MPa)	343.0		154.4			0
	CS@DOL120um*(t <sup>2</sup> )	47.9		-26.6			0
	CS@DOL110um*(t <sup>2</sup> )	64.2		-17.1			0
	CS@DOL100um*(t <sup>2</sup> )	60.7		-6.6			0
	CS@DOL90um*(t <sup>2</sup> )	100.4		5.2			0
	CS@DOL50um*(t <sup>2</sup> )	168.9		68.6			0
	CS@DOL30um*(t <sup>2</sup> )	219.5		109.7			0
砂状落下試験割れ落下高さ平均値(mm)		514.0	136.0	150.0	129.0	436.0	158.0
ΔCS <sub>100-90</sub> (MPa/μm)		6.21		1.66			
CS <sub>DOL-20</sub> (MPa)				34.3			
ΔCS <sub>DOL-20</sub> (MPa/μm)				1.72			

【 0 1 5 7 】



【表 6】

表6

No.		例S-31	例S-32	例S-33	例S-34	例S-35
サンプル板厚(mm)		1.1	0.8	0.8	0.6	0.6
組成成分 m o l %	SiO <sub>2</sub>	64.5	64.5	64.5	65.67	65.67
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12	12	12	11.67	11.67
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0	0.41	0.41
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>					
	Li <sub>2</sub> O	12.8	12.8	12.8	10.69	10.69
	Na <sub>2</sub> O	5.5	5.5	5.5	9.60	9.60
	K <sub>2</sub> O	3.4	3.4	3.4	0.07	0.07
	MgO	0	0	0	0.00	0.00
	CaO	0	0	0	0.83	0.83
	SrO	0	0	0	0.00	0.00
	BaO	0	0	0		
	ZnO					
	TiO <sub>2</sub>					
	ZrO <sub>2</sub>	1.8	1.8	1.8	1.07	1.07
	SUM	100	100	100	100	100
X値		41611	41611	41611	42387	42387
Z値		28306	28306	28306	28937	28937
T(°C)		1000-1050	1000-1050	1000-1050		
T4(°C)		1063	1063	1063		
一段目 化学強化 条件	KN03濃度(wt%)		95	95	95	95
	NaNO <sub>3</sub> 濃度(wt%)	100	5	5	5	5
	強化温度(°C)	425	380	380	380	380
	強化時間(h)	6	8	15	8	15
二段目 化学強化 条件	KN03濃度(wt%)					
	NaNO <sub>3</sub> 濃度(wt%)					
	強化温度(°C)					
	強化時間(h)					
強化 プロファイル	CS(MPa)	300	432.0	339.4	457.4	452.6
	DOL(μm)	150	100.7	129.5	116.6	118.6
	CT(MPa)		34.3	41.5	55.5	50.4
	dh(μm)		6.5	13.5	4	4.5
	Sc値					
	CS@DOL120um(MPa)		-12.6	4.4	-4.5	-2.9
	CS@DOL110um(MPa)		-8.4	12.1	4.3	3.9
	CS@DOL100um(MPa)		4.2	18.1	11.1	11.8
	CS@DOL90um(MPa)		9.4	27.8	18.5	17.7
	CS@DOL50um(MPa)		56.8	67.3	59.7	45.9
	CS@DOL30um(MPa)		92.0	90.2	84.2	59.0
	CS@DOL120um*(t <sup>2</sup> )		-8.1	2.8	-1.6	-1.1
	CS@DOL110um*(t <sup>2</sup> )		-5.4	7.8	1.6	1.4
	CS@DOL100um*(t <sup>2</sup> )		2.7	11.6	4.0	4.2
	CS@DOL90um*(t <sup>2</sup> )		6.0	17.8	6.6	6.4
	CS@DOL50um*(t <sup>2</sup> )		36.4	43.1	21.5	16.5
	CS@DOL30um*(t <sup>2</sup> )		58.9	57.7	30.3	21.2
砂状落下試験割れ落下高さ平均値(mm)		548.0	256.0	222.0	232.0	204.0
ΔCS <sub>100-90</sub> (MPa/μm)			0.52	0.97	0.74	0.59
CS <sub>DOL-20</sub> (MPa)			18.6	14.1	13.9	12.7
ΔCS <sub>DOL-20</sub> (MPa/μm)			0.93	0.70	0.70	0.64

【 0 1 5 8 】

【表 7】

表7

No.		例S-36	例S-37	例S-38	例S-39	例S-40
サンプル板厚(mm)		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
組成成分 m o l %	SiO <sub>2</sub>	70	70	70	70	70
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	10	10	10	10
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>					
	Li <sub>2</sub> O	10	10	10	10	10
	Na <sub>2</sub> O	3	3	3	3	3
	K <sub>2</sub> O	1	1	1	1	1
	MgO	5	5	5	5	5
	CaO					
	SrO					
	BaO					
	ZnO					
	TiO <sub>2</sub>					
	ZrO <sub>2</sub>	1	1.00	1.00	1	1
	SUM	100	100	100	100	100
X値		46133	46133	46133	46133	46133
Z値		30766	30766	30766	30766	30766
T(°C)		1194-1200	1194-1200	1194-1200	1194-1200	1194-1200
T4(°C)		1211	1211	1211	1211	1211
一段目 化学強化 条件	KN03濃度(wt%)	100	98	98	98	96.5
	NaNO <sub>3</sub> 濃度(wt%)		2	2	2	3.5
	強化温度(°C)	450	400	450	450	450
	強化時間(h)	6	6	6	6	6
二段目 化学強化 条件	KN03濃度(wt%)					
	NaNO <sub>3</sub> 濃度(wt%)	100	100	100	100	100
	強化温度(°C)	425	425	425	425	425
	強化時間(h)	5	1	3	3.25	2.5
強化 プロファイル	CS(MPa)	416	298	537	310	484
	DOL(μm)	124	115	127	124	130
	CT(MPa)	-61	-69	-61	-73	-77
	dh(μm)					
	Sc値	31703	34235	27916	32402	32098
	CS@DOL120um(MPa)					
	CS@DOL110um(MPa)					
	CS@DOL100um(MPa)	22.8	16.5	23.5	26.0	29.2
	CS@DOL90um(MPa)	36.9	28.9	31.8	38.4	40.0
	CS@DOL50um(MPa)					
	CS@DOL30um(MPa)					
	CS@DOL120um*(t <sup>2</sup> )					
	CS@DOL110um*(t <sup>2</sup> )					
	CS@DOL100um*(t <sup>2</sup> )	14.6	10.5	15.0	16.7	18.7
	CS@DOL90um*(t <sup>2</sup> )	23.6	18.5	20.4	24.6	25.6
	CS@DOL50um*(t <sup>2</sup> )					
	CS@DOL30um*(t <sup>2</sup> )					
砂状落下試験割れ落下高さ平均値(mm)		488.0	413.0	460.0	478.0	496.7
25mm×25mmサイズ破砕数(個)		4	2	2	12	6
ΔCS <sub>100-90</sub> (MPa/μm)		1.41	1.25	0.83	1.24	1.08
CS <sub>DOL-20</sub> (MPa)		21.4	25.0	17.3	20.5	16.4
ΔCS <sub>DOL-20</sub> (MPa/μm)		1.07	1.25	0.86	1.02	0.82

【 0 1 5 9 】

【表 8】

表8

No.		例S-41	例S-42	例S-43	例S-44	例S-45
サンプル板厚(mm)		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
組成成分 m o l %	SiO <sub>2</sub>	70	70	70	70	70
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	10	10	10	10
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>					
	Li <sub>2</sub> O	10	10	10	10	10
	Na <sub>2</sub> O	3	3	3	3	3
	K <sub>2</sub> O	1	1	1	1	1
	MgO	5	5	5	5	5
	CaO					
	SrO					
	BaO					
	ZnO					
	TiO <sub>2</sub>					
	ZrO <sub>2</sub>	1	1	1	1	1.00
	SUM	100	100	100	100	100
X値		46133	46133	46133	46133	46133
Z値		30766	30766	30766	30766	30766
T(°C)		1194-1200	1194-1200	1194-1200	1194-1200	1194-1200
T4(°C)		1211	1211	1211	1211	1211
一段目 化学強化 条件	KN03濃度(wt%)	95		95	92.5	90
	NaN03濃度(wt%)	5	100	5	7.5	10
	強化温度(°C)	450	425	450	450	450
	強化時間(h)	6	1.5	7.5	2.5	1.5
二段目 化学強化 条件	KN03濃度(wt%)		95			
	NaN03濃度(wt%)	100	5			
	強化温度(°C)	425	450			
	強化時間(h)	2	6			
強化 プロファイル	CS(MPa)	554	469	691		715
	DOL(μm)	149	173	164	129	120
	CT(MPa)	-83	-77	-44	-73	-55
	dh(μm)					
	Sc値	38570	29319	18731	34849	33479
	CS@DOL120um(MPa)					
	CS@DOL110um(MPa)					
	CS@DOL100um(MPa)	41.0	51.7	37.8	34.2	27.0
	CS@DOL90um(MPa)	52.3	55.3	42.0	47.6	42.0
	CS@DOL50um(MPa)					
	CS@DOL30um(MPa)					
	CS@DOL120um*(t <sup>2</sup> )					
	CS@DOL110um*(t <sup>2</sup> )					
	CS@DOL100um*(t <sup>2</sup> )	26.2	33.1	24.2	21.9	17.3
	CS@DOL90um*(t <sup>2</sup> )	33.5	35.4	26.9	30.5	26.9
	CS@DOL50um*(t <sup>2</sup> )					
	CS@DOL30um*(t <sup>2</sup> )					
砂状落下試験割れ落下高さ平均値(mm)		509.0	360.0	456.0	313.0	406.0
25mm×25mmサイズ破砕数(個)		322	2	2	6	2
ΔCS <sub>100-90</sub> (MPa/μm)		1.14	0.36	0.42	1.34	1.50
CS <sub>DOL-20</sub> (MPa)		17.2	10.6	14.6	23.0	27.0
ΔCS <sub>DOL-20</sub> (MPa/μm)		0.86	0.53	0.73	1.15	1.35

【 0 1 6 0 】

【表 9】

表9

No.	例S-46	例S-47	例S-48	例S-49	例S-50	例S-51	例S-52	例S-53
サンプル板厚(mm)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
組成成分 m o l %	SiO <sub>2</sub>	69	69	69	69	70	70	70
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9	9	9	9	7.5	7.5	7.5
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>							
	Li <sub>2</sub> O	9.5	9.5	9.5	9.5	8	8	8
	Na <sub>2</sub> O	4.5	4.5	4.5	4.5	5.3	5.3	5.3
	K <sub>2</sub> O	1	1	1	1	1	1	1
	MgO	6	6	6	6	7	7	7
	CaO					0.2	0.2	0.2
	SrO							
	BaO							
	ZnO							
	TiO <sub>2</sub>	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
	ZrO <sub>2</sub>	1	1.00	1.00	1	1	1	1
	SUM	100.04	100.04	100.04	100.04	100.04	100.04	100.04
X値	45856	45856	45856	45856	45114	45114	45114	45114
Z値	30462	30462	30462	30462	29915	29915	29915	29915
T(°C)	1116-1130	1116-1130	1116-1130	1116-1130	1090-1100	1090-1100	1090-1100	1090-1100
T4(°C)	1163	1163	1163	1163	1159	1159	1159	1159
一段目 化学強化 条件	KN03濃度(wt%)							
	NaNO <sub>3</sub> 濃度(wt%)	100	100	100	100	100	100	100
	強化温度(°C)	450	450	450	450	450	450	450
	強化時間(h)	1	1	1	1	1	1	1
二段目 化学強化 条件	KN03濃度(wt%)	100	99	98	95	100	99	95
	NaNO <sub>3</sub> 濃度(wt%)		1	2	5		1	5
	強化温度(°C)	450	450	450	450	450	450	450
	強化時間(h)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
強化 プロファイル	CS(MPa)	910	862	859	792	885	851	821
	DOL(μm)	149	143	147	142	134	139	135
	CT(MPa)	56	63	57	67	48	49	49
	dh(μm)							
	Sc値	23020	29456	24529	32824	19597	20477	20680
	CS@DOL120um(MPa)	22.1	25.3	22.0	21.0	9.5	10.7	12.0
	CS@DOL110um(MPa)	29.9	32.7	30.0	33.6	16.7	19.1	17.6
	CS@DOL100um(MPa)	39.5	43.9	41.3	48.1	23.6	27.3	27.6
	CS@DOL90um(MPa)	46.9	54.2	49.8	60.3	31.2	35.5	37.6
	CS@DOL50um(MPa)	79.0	101.5	84.4	119.0	59.7	67.6	74.8
	CS@DOL30um(MPa)	88.3	121.7	94.3	152.1	68.8	77.5	91.0
	CS@DOL120um*(t <sup>2</sup> )	14.2	16.2	14.1	13.5	6.1	6.9	7.7
	CS@DOL110um*(t <sup>2</sup> )	19.1	20.9	19.2	21.5	10.7	12.2	11.3
	CS@DOL100um*(t <sup>2</sup> )	25.3	28.1	26.4	30.8	15.1	17.5	17.7
	CS@DOL90um*(t <sup>2</sup> )	30.0	34.7	31.9	38.6	19.9	22.7	24.1
	CS@DOL50um*(t <sup>2</sup> )	50.6	65.0	54.0	76.1	38.2	43.3	47.9
	CS@DOL30um*(t <sup>2</sup> )	56.5	77.9	60.3	97.3	44.1	49.6	58.3
砂状落下試験割れ落下高さ平均値(mm)								
25mm×25mmサイズ破砕数(個)								
ΔCS <sub>100-90</sub> (MPa/μm)								
CS <sub>DOL-20</sub> (MPa)								
ΔCS <sub>DOL-20</sub> (MPa/μm)								

## 【0161】

表1～9及び図4～6の結果より、DOLが0～50μm付近の領域では、DOLが大きくなるにつれて平均割れ高さはやや低くなる傾向にあることが把握される。また、DOLが50μm未満の領域においては、CTが大きくなるほど平均割れ高さが低くなる傾向が分かる。一方、DOLが100μm以上の例では、平均割れ高さが高くなっている傾向にあることが把握される。

図7～9より、平均割れ高さはCSとの相関性が小さく、内部の圧縮応力CS<sub>90</sub>、CS<sub>100</sub>との相関性が高いことが分かる。CS<sub>90</sub>、CS<sub>100</sub>がそれぞれ、30MPa、20MPaを超えると平均割れ高さが300mm程度以上となり、大幅な強度向上を達成できることが分かる。

図10より、平均割れ高さはCS<sub>100</sub>×t<sup>2</sup>との相関性が高いことが分かる。CS<sub>100</sub>×t<sup>2</sup>が5MPa・mm<sup>2</sup>を超えると平均割れ高さが300mm程度以上となり、大幅な強度向上を達成できることが分かる。

## 【0162】

<圧子圧入試験>

25mm×25mm×板厚t(mm)のサイズを有する例S-19及び例S-36～S

10

20

30

40

50

- 53の化学強化ガラスに対して、対面角の圧子角度60度を有するダイヤモンド圧子を用いて、3～10kgfの荷重を15秒間保持する圧子圧入試験により、化学強化ガラスを破壊させて、破壊後の化学強化ガラスの破砕数を計測した。これらの結果を表4及び表7～9に示す。

#### 【0163】

<加傷後又は未加傷時の4点曲げ試験>

例S-1と同じガラス組成を有し、厚み1.1～1.3mmのガラス板を、例S-1と同じ条件でフロート法により作製した。得られた板ガラスを切断、研削し、最後に両面鏡面に加工して、縦5mm×横40mm×厚み1.0mmの板状ガラスを得た。その後、表10の例4PB-1～4PB-6の欄に示される各化学強化条件で化学強化処理を行って例4PB-1～4PB-6の各化学強化ガラスを作製した。

10

また、例S-7と同じガラス組成を有するガラスブロックを、例S-7と同じ条件で白金るつぼ溶融により作製した。得られたガラスブロックを切断、研削し、最後に両面を鏡面に加工して、縦5mm×横40mm×厚み0.8mmの板状ガラスを得た。その後、下記表10の例4PB-7～4PB-9の欄に示される各化学強化条件で化学強化処理を行って、例4PB-7～4PB-9の各化学強化ガラスを作製した。

なお、表10中の強化温度(単位: )とは、化学強化処理の際の溶融塩の温度である。また、塩濃度とは、化学強化処理の際に使用した溶融塩中の重量基準での $\text{KNO}_3$ の割合 $= (\text{KNO}_3 / (\text{KNO}_3 + \text{Na}_2\text{O})) \times 100$ (単位: %)を示す。また、強化時間とは、溶融塩中へのガラスの浸漬時間(単位: 時間)を表す。

20

#### 【0164】

また、例4PB-1～4PB-9の各化学強化ガラスについて、表面圧縮応力(CS、単位: MPa)及び圧縮応力層の厚み(DOL、単位:  $\mu\text{m}$ )を折原製作所社製の表面応力計FSM-6000および付属プログラムFs m Vにより測定した。また、得られたCS及びDOLに基づき、内部引張応力(CT、単位: MPa)を算出した。これらの結果を表10及び表11に示す。

#### 【0165】

【表 10】

表10

No.	板厚	強化温度1	塩濃度1	強化時間1	強化温度2	塩濃度2	強化時間2	CS	DOL	CT	dh
例4PB-1	1.0	550	80	18				239	138	66.7	
例4PB-2	1.0	550	100	13				352	127	82.9	
例4PB-3	1.0	550	80	37				185	162	71.6	
例4PB-4	1.0	500	100	40				475	153	161	
例4PB-5	1.0	450	50	4				270	26	9.8	13
例4PB-6	1.0	550	80	6				320	91	43.9	
例4PB-7	0.8	500	80	578				294	127	70	56
例4PB-8	0.8	500	80	578	500	100	1	655	124	86	13.5
例4PB-9	0.8	500	80	578	500	100	3	647	140	113	22

10

20

30

40

【0166】

例4PB-1～4PB-9の各化学強化ガラスに対して、ダイヤモンド圧子（対面角の圧子角度：110°）を荷重0.5Kgf、1Kgf、1.5Kgf又は2Kgfとして15秒間押し当てることにより、ガラス表面を加傷した。次に、下スパン30mm、上ス

50

パン 10 mm、クロスヘッドスピード 0.5 mm / 分の条件で 4 点曲げ試験を行い、各加傷条件における破壊応力 (MPa) を測定した。未加傷時、および各圧子圧入荷重時の 4 点曲げ試験を行った場合の破壊応力値 (曲げ強度、単位: MPa) を表 11 及び図 11 に示す。なお、図 11 中、(a) ~ (i) は、それぞれ、例 4PB - 1 ~ 4PB - 9 の各化学強化ガラスに対する試験結果を表している。

【 0 1 6 7 】

【表 1 1】

表 11	例 4PB-1	例 4PB-2	例 4PB-3	例 4PB-4	例 4PB-5	例 4PB-6	例 4PB-7	例 4PB-8	例 4PB-9
CS	239	352	185	475	270	320	294	655	647
DOL	138	127	162	153	26	91	127	124	140
CT	66.7	82.9	71.6	160.5	9.8	43.9	70	86	113
dh					13		56.0	13.5	22.0
未加傷時の曲げ強度 MPa	254	465	223	654	526	400	346	646	653
0.5kgf加傷時の曲げ強度 MPa	253	450	222	634	86	403	340	459	616
1kgf加傷時の曲げ強度 MPa	257	493	221	624	69	301	339	335	344
2kgf加傷時の曲げ強度 MPa	254	480	222	613	52	0	311	281	330

【0 1 6 8】

図 1 2 に未加傷時の破壊強度と C S の関係をプロットしたものを示す。図 1 2 より、C S が 3 0 0 M P a 以上であると、未加傷時の破壊強度は 3 5 0 M P a 以上を達成できることが分かる。スマートフォンやタブレット P C を落下させたときには、カバーガラス表面

10

20

30

40

50



には引張応力が発生し、その大きさは350MPa程度に達する。この為、CSが300MPa以上であることが望ましい。図13に例4PB-1~4PB-9の2kgf加傷時の破壊強度とDOLの関係をプロットしたものを示す。DOLが100μm以上の化学強化ガラスでは、ダイヤモンド圧子（対面角の圧子角度：110°）による2kgfでの加傷後においても破壊強度が200MPa以上であり、より高い荷重での加傷後においてもより高い破壊強度を保ち、たとえ傷ついた状態でもカバーガラスとしてより高い信頼性をもつことが示される。DOLは、好ましくは100μm以上であり、より好ましくは110μm以上、さらに好ましくは120μm以上、特に好ましくは130μm以上である。

#### 【0169】

以上の結果より、CS<sub>90</sub>、CS<sub>100</sub>、およびCS<sub>100</sub>×t<sup>2</sup>がそれぞれ、30MPa超、20MPa超、5MPa・mm<sup>2</sup>超のとき、砂上落下試験に対し明確な強度向上を達成できることが分かる。また、CS<sub>90</sub>、CS<sub>100</sub>、およびCS<sub>100</sub>×t<sup>2</sup>がそれぞれ、50MPa超、30MPa超、7MPa・mm<sup>2</sup>超のとき、砂上落下試験に対し大幅な強度向上を達成できることが分かる。また、CSが300MPa超のとき、破壊強度が350MPaを十分に超え、カバーガラスとして十分な破壊強度を達成できることが分かる。

#### 【0170】

図14に、板厚1mmの仮想的な化学強化ガラスの応力プロファイルを示す。また、表12にそれぞれのプロファイルのCS、DOL、CT、Sc、Stを示す。図14および表12の強化プロファイルは下式により作成したものである。

$$F(x) = \frac{1}{2} + \text{ERFC}\left(\frac{x}{\beta}\right) - CT$$

なお、xはガラス表面からの深さ、関数ERFC(c)は相補誤差関数である。定数、βの値は表12に示してある。

#### 【0171】

#### 【表12】

表12

	$\alpha$	$\beta$	CS MPa	DOL μm	CT MPa	CS90 MPa	CS100 MPa	圧縮応力層 の面積 Sc MPa・μm	内部引張応 力層の面積 St MPa・μm
プロファイル1	344	0.009	300	120	43.6	43.1	26.3	30000	30200
プロファイル2	398	0.0096	350	115	47.1	41.1	22.3	33300	33400
プロファイル3	458	0.0091	400	119	57.6	55.5	33.2	39600	40000
プロファイル4	511	0.0095	450	116	60.9	54.9	30.7	43100	42900

#### 【0172】

これらのプロファイルをもつ化学強化ガラスは、上記結果より、砂上落下試験および端面曲げに対して高い強度を達成することが予想される。より高いCS値およびより高いCS<sub>90</sub>、CS<sub>100</sub>を導入した化学強化ガラスほど、高強度となることが予想され、表12より、本発明の化学強化ガラスのSc値は30000MPa・μm程度以上となることが分かる。このとき、St値は前述のようにSc値と等しい値である。万が一破壊が起きた時、ガラスがより安全な破砕となることが望ましく、このためには後述するSt Limit値がより大きな値であることが望ましい。

#### 【0173】

< X、Y、Z値とガラスの破砕数の関係 >

ガラス組成と化学強化ガラスの破砕性の関係を評価するため、種々の化学強化条件により種々のSt値をもった化学強化ガラスを作製し、破壊時の破砕数とSt値の関係を調査した。具体的には、25mm×25mm×厚みt(mm)のガラスに対して、内部引張応力面積(St;単位MPa・μm)が変化するように種々の化学強化処理条件で化学強化処理を行って、種々の内部引張応力面積(St;単位MPa・μm)を有する化学強化ガラスを作製した。そして、破砕数が10個となった内部引張応力面積(St;単位MPa・μm)を、St Limit値、また、破砕数が10個となった内部引張り応力CT(

単位：MPa)を、CT Limit値、と規定した。破砕数が10個をまたぐ場合、10個未満となる最大破砕数n個のSt値であるStn値と、10個超となる最小破砕数m個のSt値であるStm値を用いて、下式によってSt Limit値を規定した。

$$St\ Limit\ 値 = Stn + (10 - n) \times (Stm - Stn) / (m - n)$$

また、破砕数が10個をまたぐ場合、10個未満となる最大破砕数n個のCT値であるCTn値と、10個超となる最小破砕数m個のCT値であるCTm値を用いて、下式によってCT Limit値を規定した。

$$CT\ Limit\ 値 = CTn + (10 - n) \times (CTm - CTn) / (m - n)$$

#### 【0174】

なお、St値、およびCT値は折原製作所社製の表面応力計FSM-6000により測定され付属プログラムFsmVにより解析される値St<sub>F</sub>、CT<sub>F</sub>もしくは複屈折イメージングシステムAbrio-IMおよび薄片化サンプルを用いた測定により得られる値St<sub>A</sub>、CT<sub>A</sub>を用いて次のように定義される。

$$St = St_F = 1.515 \times St_A$$

$$CT = CT_F = 1.28 \times CT_A$$

ここで、CT<sub>F</sub>はFsmVにて解析される値CT\_\_CVと等しい値である。

#### 【0175】

図15および表13にtが1mmのときの測定例を示す。図15は、St LimitおよびCT Limitの測定例を示し、(a)は板厚(t)が1mmのときの内部引張応力層の面積St(MPa・μm)と破砕数の関係を示すグラフであり、(b)は(a)中の点線で囲まれた部分の拡大図である。また、(c)は板厚(t)が1mmのときの内部引張応力CT(MPa)と破砕数の関係を示すグラフであり、(d)は(c)中の点線で囲まれた部分の拡大図である。(b)のStL10および(d)のCTL10は、それぞれ、破砕数が10個となるときの内部引張応力面積(St;単位MPa・μm)、および内部引張応力(CT;単位MPa)を示す。

#### 【0176】

#### 【表13】

表13

溶融塩	濃度(%)	温度(℃)	時間(h)	t/μm	CS/MPa	DOL/μm	CT/MPa	内部引張応力層の面積 St MPa・μm	破片数
KNO3	100	450	4.00	1010	957.3	34.6	33.1	31129	2
KNO3	100	450	7.17	1010	904.3	48.0	41.3	37524	2
KNO3	100	450	7.58	1010	915.0	48.5	42.7	38775	7
KNO3	100	450	8.00	1010	905.1	50.2	43.6	39432	8
KNO3	100	450	8.00	1020	901.6	52.7	45.7	41460	11
KNO3	100	450	9.00	1020	889.2	54.7	48.0	43398	27
KNO3	100	450	10.00	1020	880.0	52.5	50.2	45312	83

#### 【0177】

St Limit値やCT Limit値が大きなガラスほど、破砕性が改善されたガラスである。なお、St Limit値やCT Limit値は破砕性の程度を表すための指標であり、破砕様式の許容限界を規定するものではない。

#### 【0178】

上記の手法と同様にして、St limit値を求めた。表14～15に示す。

#### 【0179】

化学強化前のガラスについて、ヤング率E(単位;GPa)、DCDC法によって破壊靱性値K1c(単位;MPa・m<sup>1/2</sup>)を測定した結果を表14～15にあわせて示す。

なお、ヤング率Eは、超音波パルス法(JIS R1602)により測定した。

また、破壊靱性値は、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16に示される形状のサン

プルおよびオリエンテック社製のテンシロンUT A - 5 kNを用いて、図17に示されるような、応力拡大係数 $K_1$ （単位： $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ）とクラック進展速度 $v$ （単位： $\text{m/s}$ ）との関係を示す $K_1 - v$ 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、 $0.1 \text{ m/s}$ の応力拡大係数 $K_1$ を破壊靱性値 $K_{1c}$ とした。

【0180】

例CT - 1 ~ CT - 27の各例について、化学強化前のガラスの組成（化学強化ガラスの母組成）に基づいて、下記式から $X$ 、 $Y$ 、 $Z$ 値を算出した。これらの結果を表14 ~ 15に示す。

$$X = \text{SiO}_2 \times 329 + \text{Al}_2\text{O}_3 \times 786 + \text{B}_2\text{O}_3 \times 627 + \text{P}_2\text{O}_5 \times (-941) + \text{Li}_2\text{O} \times 927 + \text{Na}_2\text{O} \times 47.5 + \text{K}_2\text{O} \times (-371) + \text{MgO} \times 1230 + \text{CaO} \times 1154 + \text{SrO} \times 733 + \text{ZrO}_2 \times 51.8 \quad 10$$

$$Y = \text{SiO}_2 \times 0.00884 + \text{Al}_2\text{O}_3 \times 0.0120 + \text{B}_2\text{O}_3 \times (-0.00373) + \text{P}_2\text{O}_5 \times 0.000681 + \text{Li}_2\text{O} \times 0.00735 + \text{Na}_2\text{O} \times (-0.00234) + \text{K}_2\text{O} \times (-0.00608) + \text{MgO} \times 0.0105 + \text{CaO} \times 0.00789 + \text{SrO} \times 0.00752 + \text{BaO} \times 0.00472 + \text{ZrO}_2 \times 0.0202$$

$$Z = \text{SiO}_2 \times 237 + \text{Al}_2\text{O}_3 \times 524 + \text{B}_2\text{O}_3 \times 228 + \text{P}_2\text{O}_5 \times (-756) + \text{Li}_2\text{O} \times 538 + \text{Na}_2\text{O} \times 44.2 + \text{K}_2\text{O} \times (-387) + \text{MgO} \times 660 + \text{CaO} \times 569 + \text{SrO} \times 291 + \text{ZrO}_2 \times 510$$

【0181】

20

例CT - 1、CT - 5、CT - 7 ~ CT - 12、CT - 14 ~ CT - 19及びCT - 21 ~ CT - 24の化学強化ガラスについて、厚み $t$ が1mmのときの $St \text{ Limit}$ と $X$ 値との関係をプロットしたグラフを図18に、厚み $t$ が1mmのときの $St \text{ Limit}$ と $Z$ 値との関係をプロットしたグラフを図19に、厚み $t$ が1mmのときの $St \text{ Limit}$ とヤング率との関係をプロットしたグラフを図20に、 $X$ 値と $Z$ 値との関係をプロットしたグラフを図21に、それぞれ示す。

【0182】

【表 1 4】

表 14

mol%	例CT-1	例CT-2	例CT-3	例CT-4	例CT-5	例CT-6	例CT-7	例CT-8	例CT-9	例CT-10	例CT-11	例CT-12	例CT-13
SiO <sub>2</sub>	64	62	58	54	58	58	62	62	64	64	64.4	64.48	56.12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12	12	12	12	15	14	12	12	12	12	6	14.38	17.18
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		2				2	4					5.06	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>								4					6.84
Li <sub>2</sub> O	16	16	16	16	19	18	16	16	16	16			
Na <sub>2</sub> O											12	13.7	16.77
K <sub>2</sub> O											4	0.01	0.30
MgO	6	6	6	8	6	6	4	4			11	2.31	2.66
CaO			6	8					6		0.1	0.04	
SrO										6	0.1		
BaO													
ZrO <sub>2</sub>	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2.5		
SUM	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100.1	99.98	99.88
E	90.3	89.0	95.7	96.9	92.2	90.8	86.4	83.4	90.9	89.4	78.0	68.9	64.0
KIc	0.92	0.91	0.93		0.93	0.92	0.88				0.76	0.71	0.69
StALimit	33852				37356		32998	29460	35501	34245			
StFLimit											39443	40926	
StLimit	51286				56594		49992	44632	53785	51880	39443	40926	
X値	52804	53400	57754	61206	55969	55510	52194	45922	52348	49822	38838	39224	29493
Y値	0.93	0.91	0.93	0.93	0.94	0.91	0.88	0.89	0.92	0.91	0.76	0.72	0.69
Z値	35044	35026	37036	38546	36808	36202	34162	30226	34498	32830	26010	26120	19516

【表 1 5】

表15

mol%	例CT-14	例CT-15	例CT-16	例CT-17	例CT-18	例CT-19	例CT-20	例CT-21	例CT-22	例CT-23	例CT-24	例CT-25	例CT-26	例CT-27
SiO <sub>2</sub>	68	68	68	68	68	68	68	60	50	60	58	71.1	68.0	68.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	10	10	10	10	10	10	20	30	20	18	1.1	10.0	10.0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>														
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>											4			
Li <sub>2</sub> O										10	10			
Na <sub>2</sub> O	12	10	8	14	14	14	14	10	10	10	10	12.4	12.0	10.0
K <sub>2</sub> O	6	12										0.2		
MgO	4		14	8				10	10			6.9	10.0	12.0
CaO					8							8.3		
SrO						8								
BaO							8							
ZrO <sub>2</sub>														
SUM	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100.0	100.0	100.0
E	70.9	66.9	80.9	72.0	75.3	74.4	72.6	86.0	99.1	83.3		71.9		
K <sub>1c</sub>	0.69	0.63	0.84	0.78	0.75	0.75	0.73	0.89	0.87			0.75		
StALimit			30901	28014				32109						
StFLimit	33852	25829	48877	39917	38987	35159		49249	51622	44950	40463		43266	
StLimit	33852	25829	48877	39917	38987	35159		49249	51622	44950	40463		43266	
X値	33496	26255	47832	40737	40129	36761	30897	48235	52805	45205	39211	42834	43102	45467
Y値	0.70	0.62	0.85	0.77	0.75	0.75	0.73	0.85	0.88	0.82	0.78	0.75	0.80	0.82
Z値	22204	17154	30950	27255	26527	24303	21975	31742	34612	30522	25976	27172	28486	29718

【0184】

表14～15及び図18～21の結果より、X値およびZ値と1mm時のSt Limitとは高い精度で相関しており、化学強化ガラス破壊時の破砕性を高精度で表わすパラメータであることが分かる。また、X値およびZ値が大きくなるほど、St Limitが大きくなることが分かった。ここで、化学強化ガラスのSt Limitが大きいほど

10

20

30

40

50

、たとえ化学強化ガラスが破壊したとしても破砕数の少ないより安全な破壊となることを表す。例えば、X 値および Z 値が、それぞれ 3 0 0 0 0 以上及び 2 0 0 0 0 以上である化学強化ガラスであれば、S t L i m i t が 3 0 0 0 0 M P a よりも大きく、例えば、上述のように S c もしくは S t が 3 0 0 0 0 M P a 以上である 1 m m の高強度化学強化ガラスの例においても、ガラスの破壊時の破砕数が十分に少ないより安全性の高いガラスが実現できるといえる。

【 0 1 8 5 】

表 1 6 ~ 2 0 の例 2 - 1 ~ 2 - 5 3 に示される酸化物基準のモル百分率表示の各ガラス組成となるようにガラスを次のように作製した。酸化物、水酸化物、炭酸塩または硝酸塩等一般に使用されているガラス原料を適宜選択し、ガラスとして 1 0 0 0 g になるように 10  
秤量した。ついで、混合した原料を白金るつぽに入れ、1 5 0 0 ~ 1 7 0 0 の抵抗加熱式電気炉に投入して 3 時間程度熔融し、脱泡、均質化した。得られた熔融ガラスを型材に流し込み、ガラス転移点 + 5 0 の温度において 1 時間保持した後、0 . 5 / 分の速度で室温まで冷却し、ガラスブロックを得た。得られたガラスブロックを切断、研削、研磨加工し下記の測定を行った。

【 0 1 8 6 】

密度測定は液中ひょう量法 ( J I S Z 8 8 0 7 固体の密度及び比重の測定方法 ) で行った。

線膨張係数 およびガラス転移点 T g 測定は J I S R 3 1 0 2 『ガラスの平均線膨張係数の試験方法』の方法に準じて測定した。 20

ヤング率 E および剛性率 G およびポアソン比測定は超音波パルス法 ( J I S R 1 6 0 2 ) により測定した。

また、例 2 - 1 ~ 2 - 5 3 について X 値、Y 値及び Z 値を示す。

また、上記同様に、失透温度 T を見積もるとともに、粘度が  $1 0 ^ 4$  d P a ・ s となる温度 T 4 を測定した。

これらの結果を表 1 6 ~ 2 0 に示す。

【 0 1 8 7 】

なお、例 2 - 5 1 に記載の例は、米国特許出願公開第 2 0 1 5 / 0 2 5 9 2 4 4 号明細書に記載の実施例である。

【 0 1 8 8 】

例 2 - 1、2 - 3 ~ 2 - 5 0、2 - 5 2 については X 値が 3 0 0 0 0 以上であり、より大きな C S、D O L を導入したときにおいても、ガラスの破壊時の破砕数が十分に少ないより安全性の高いガラスが実現できる例である。一方、例 2 - 2、例 2 - 5 1 においては X 値が 3 0 0 0 0 以下である。

例 2 - 1、2 - 3 ~ 2 - 5 0、2 - 5 2 については Z 値が 2 0 0 0 0 以上であり、より大きな C S、D O L を導入したときにおいても、ガラスの破壊時の破砕数が十分に少ないより安全性の高いガラスが実現できる例である。一方、例 2 - 2、例 2 - 5 1 においては Z 値が 2 0 0 0 0 以下である。

【 0 1 8 9 】

10

20

30

【表 16】

表16

(mol%)	例2-1	例2-2	例2-3	例2-4	例2-5	例2-6	例2-7	例2-8	例2-9	例2-10	例2-11	例2-12
SiO <sub>2</sub>	68	68	68	68	68	68	60	50	50	50	60	60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	10	10	10	10	10	20	30	25	30	20	20
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0											
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0											
Li <sub>2</sub> O	0									10	10	10
Na <sub>2</sub> O	12	10	8	14	14	14	10	10	10			10
K <sub>2</sub> O	6	12	0	0	0	0	0					0
MgO	4	0	14				10	10	10	10	5	0
CaO	0			8								
SrO	0				8							
BaO	0					8						
ZnO												
TiO <sub>2</sub>												
ZrO <sub>2</sub>	0								5		5	0
Sum	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	2.44	2.45	2.45	2.48	2.61	2.73	2.50	2.58	2.72	2.58	2.60	2.44
$\alpha$ 50-350 (10 <sup>-7</sup> /°C)			58.0				57.0					
T <sub>g</sub> (°C)			722				748					
E(GPa)	70.9	66.9	80.9	75.3	74.4	72.6	86.0	99.1	101.0	111.0	100.3	83.3
G	29.1	27.3	33.0	30.3	28.5	26.6	34.4	38.4	37.2	43.0	38.5	34.1
ポアソン比	0.22	0.23	0.22	0.22	0.22	0.22	0.23	0.22	0.21	0.23	0.23	0.22
K <sub>1c</sub>	0.69	0.63	0.84	0.75	0.75	0.73	0.89	0.87		1.03		0.84
X値	33496	26255	47832	40129	36761	30897	48235	52805	49134	61600	51139	45205
Y値	0.70	0.62	0.85	0.75	0.75	0.73	0.85	0.88	0.92	0.98	1.00	0.82
Z値	22204	17154	30950	26527	24303	21975	31742	34612	34542	39550	35930	30522
T (°C)			1400以上									
T <sub>4</sub> (°C)			※1312									

【表 17】

表 17

(mol%)	例2-13	例2-14	例2-15	例2-16	例2-17	例2-18	例2-19	例2-20	例2-21	例2-22	例2-23	例2-24
SiO <sub>2</sub>	58	58	58	58	68	68	62	58	54	58	58	62
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18	18	18	20	10	10	12	12	12	15	14	12
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4						2	0	0	0	2	4
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		4	4	2								
Li <sub>2</sub> O	10	10					16	16	16	19	18	16
Na <sub>2</sub> O	10	10	10	8	8	8	0	0	0	0	0	0
K <sub>2</sub> O				2	0	0	0	0	0	0		0
MgO			10	10	12	12	6	6	8	6	6	4
CaO							0	6	8	0	0	0
SrO							0	0	0	0	0	0
BaO					2		0	0	0	0	0	0
ZnO												
TiO <sub>2</sub>												
ZrO <sub>2</sub>						2	2	2	2	2	2	2
Sum	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
密度 (g/cm <sup>3</sup> )					2.52	2.50	2.47	2.56	2.58	2.50	2.49	2.45
$\alpha$ 50-350 (10 <sup>7</sup> /°C)												
Tg (°C)												
E(GPa)					79.6	82.3	89.0	95.7	96.9	92.2	90.8	86.4
G					31.6	32.9	36.0	37.3	37.5	36.9	36.5	35.3
ポアゾン比					0.22	0.22	0.23	0.24	0.24	0.23	0.23	0.23
K <sub>1c</sub>		0.78					0.91	0.93		0.93	0.92	0.88
X値	45483	39211	42241	44858	45372	45476	53400	57754	61206	55969	55510	52194
Y値	0.76	0.78	0.81	0.83	0.84	0.87	0.91	0.93	0.93	0.94	0.91	0.88
Z値	29912	25976	27196	28894	29630	30650	35026	37036	38546	36808	36202	34162
T (°C)												
T4 (°C)												



【表 18】

表18

(mol%)	例2-25	例2-26	例2-27	例2-28	例2-29	例2-30	例2-31	例2-32	例2-33	例2-34	例2-35	例2-36
SiO <sub>2</sub>	62	64	64	64	70	70	70	70	70	70	70	70
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12	12	12	12	10	10	10	8	11	11	10	10
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0							2	2		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4											
Li <sub>2</sub> O	16	16	16	16	12	12	10	8	11	11	10	8
Na <sub>2</sub> O	0	0	0	0	3	1	1	1	1		4	5
K <sub>2</sub> O	0	0	0	0							1	2
MgO	4	0	0	0	4	6	8	12	4	5	4	4
CaO	0	6	0	0								
SrO	0	0	6	0								
BaO	0	0	0	6								
ZnO												
TiO <sub>2</sub>												
ZrO <sub>2</sub>	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1
Sum	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	2.44	2.52	2.61	2.70	2.42	2.42	2.43	2.45	2.40	2.40	2.43	2.43
$\alpha$ 50-350 (10 <sup>7</sup> /°C)												
T <sub>g</sub> (°C)												
E(GPa)	83.4	90.9	89.4	87.4	87.3	86.5	87.3	88.3	83.7	83.9	83.5	81.7
G	34.2	36.1	34.3	32.3	36.1	35.7	35.9	36.1	34.9	35.0	34.4	33.6
ポアゾン比	0.21	0.23	0.23	0.23	0.23	0.22	0.22	0.22	0.21	0.22	0.21	0.21
K <sub>1c</sub>												
X値	45922	52348	49822	45424	47128	49493	50099	51593	48146	49329	44951	42773
Y値	0.89	0.92	0.91	0.90	0.88	0.91	0.91	0.92	0.88	0.90	0.86	0.84
Z値	30226	34498	32830	31084	31569	32800	33044	33560	31922	32538	30150	28731
T (°C)					1250以上			1300以上		1300以上	1140-1150	1091-1110
T <sub>4</sub> (°C)					※1161			※1223		※1225	1195	1219

【表 19】

表19	例2-37	例2-38	例2-39	例2-40	例2-41	例2-42	例2-43	例2-44	例2-45	例2-46	例2-47	例2-48
(mol%)	70	70	70	70	70	70	70	70	67	65	70	66
SiO <sub>2</sub>	10	10	11	11	12	12	12	12	16	18	10	14
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			2	2			2	2				
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>												
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>												
Li <sub>2</sub> O	10	8	8	6	8	6	7	6	9	10	10	8
Na <sub>2</sub> O	2	3	2	3	3	4	3	3	4	4	3	5
K <sub>2</sub> O	1	2	1	2	1	2	1	1	3	2	1	2
MgO	6	6	5	5	6	6	4	4			5	4
CaO												
SrO												
BaO												
ZnO												
TiO <sub>2</sub>												
ZrO <sub>2</sub>	1	1	1	1			1	2	1	1	1	1
Sum	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	2.43	2.43	2.41	2.41	2.40	2.41	2.40	2.43	2.42	2.44	2.42	2.45
$\alpha$ 50-350 (10 <sup>7</sup> /°C)												
T <sub>g</sub> (°C)												
E(GPa)	85.0	83.2	82.4	80.6	83.8	81.9	81.7	82.6	81.3	83.7	84.2	83.6
G	35.0	34.2	34.3	33.4	34.9	34.0	34.0	34.0	33.6	34.4	34.7	34.2
ポアゾン比	0.22	0.21	0.22	0.21	0.22	0.21	0.22	0.22	0.21	0.22	0.21	0.22
K <sub>1c</sub>												
X値	47316	45138	46272	44094	47030	44852	44948	44073	42091	44303	46133	44601
Y値	0.88	0.86	0.86	0.84	0.87	0.85	0.86	0.87	0.84	0.86	0.87	0.85
Z値	31381	29963	30625	29207	30888	29469	29996	29968	28631	30130	30766	29879
T (°C)	1230-1238										1194-1200	
T <sub>4</sub> (°C)	※1210										1211	

【 0 1 9 3 】

10

20

30

40

【表 20】

表20

(mol%)	例2-49	例2-50	例2-51	例2-52	例2-53
SiO <sub>2</sub>	65	60	57.43	69	70
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14	10	16.1	9	7.5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			6.54		
Li <sub>2</sub> O	8	8		9.5	8
Na <sub>2</sub> O	6	4	17.05	4.5	5.3
K <sub>2</sub> O	2	2		1	1
MgO	4	8	2.81	6	7
CaO		8			0.2
SrO					
BaO					
ZnO					
TiO <sub>2</sub>				0.04	0.04
ZrO <sub>2</sub>	1			1	1
Sum	100	100	99.9	100.0	100.0
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	2.46	2.53		2.44	2.44
$\alpha$ 50-350 (10 <sup>7</sup> /°C)				70	72
T <sub>g</sub> (°C)				552	548
E(GPa)	83.6	88.5		84	82.6
G	34.0	34.9			33.8
ポアソン比	0.22	0.23		0.22	0.22
K <sub>1c</sub>					
X値	44320	53536	29661	45856	
Y値	0.84	0.83	0.69	0.85	
Z値	29686	32999	19711	30462	
T (°C)	1250以上	1120-1133		1116-1130	1090-1100
T <sub>4</sub> (°C)	1227	1027		1163	1159

【0194】

< ガラス板厚と S<sub>t</sub>、C<sub>T</sub> およびガラスの破砕数の関係 >

ガラス板厚と化学強化ガラスの破砕性の関係の評価するため、種々の組成および化学強化条件により種々の S<sub>t</sub> 値、C<sub>T</sub> 値をもった化学強化ガラスを作製し、破壊時の板厚、破砕数、S<sub>t</sub> 値および C<sub>T</sub> 値の関係を調査した。具体的には、25 mm × 25 mm × 厚み t (mm) のガラスに対して、内部引張応力面積 (S<sub>t</sub>; 単位 MPa・μm)、もしくは内部引張り応力 C<sub>T</sub> (単位: MPa) が変化するように種々の化学強化処理条件で化学強化処理を行って、種々の内部引張応力面積 (S<sub>t</sub>; 単位 MPa・μm) もしくは内部引張り応力 C<sub>T</sub> (単位: MPa) を有する化学強化ガラスを作製した。そして、対面角の圧子

角度60度を有するダイヤモンド圧子を用いて、3kgfの荷重を15秒間保持する圧子圧入試験により、これら化学強化ガラスをそれぞれ破壊させて、破壊後のガラスの破片の数（破砕数）をそれぞれ計測した。そして、破砕数が10個となった内部引張応力面積（ $S_t$ ；単位MPa・ $\mu\text{m}$ ）を、 $S_t$  Limit値、また、破砕数が10個となった内部引張り応力CT（単位：MPa）を、CT Limit値、と規定した。破砕数が10個をまたぐ場合、10個未満となる最大破砕数n個の $S_t$ 値である $S_{tn}$ 値と、10個超となる最小破砕数m個の $S_t$ 値である $S_{tm}$ 値を用いて、下式によって $S_t$  Limit値を規定した。

$$S_t \text{ Limit 値} = S_{tn} + (10 - n) \times (S_{tm} - S_{tn}) / (m - n)$$

また、破砕数が10個をまたぐ場合、10個未満となる最大破砕数n個のCT値である $CT_n$ 値と、10個超となる最小破砕数m個のCT値である $CT_m$ 値を用いて、下式によってCT Limit値を規定した。

$$CT \text{ Limit 値} = CT_n + (10 - n) \times (CT_m - CT_n) / (m - n)$$

【0195】

なお、 $S_t$ 値、およびCT値は折原製作所社製の表面応力計FSM-6000により測定され付属プログラムFsmVにより解析される値 $S_{tF}$ 、 $CT_F$ もしくは複屈折イメージングシステムAbrio-IMおよび薄片化サンプルを用いた測定により得られる値 $S_{tA}$ 、 $CT_A$ を用いて次のように定義される。

$$S_t = S_{tF} = 1.515 \times S_{tA}$$

$$CT = CT_F = 1.28 \times CT_A$$

ここで、 $CT_F$ はFsmVにて解析される値 $CT_{CV}$ と等しい値である。

【0196】

表21及び22に、例CT-5、CT-16、CT-17及びCT-26の各化学強化ガラスおよび板厚に関する、 $S_t$  LimitおよびCT Limitの値を示す。また、図22及び23に、例CT-5、CT-16、CT-17及びCT-26の各化学強化ガラスの $S_t$  LimitおよびCT Limitをそれぞれ板厚t（mm）に対してプロットした図を示す。

【0197】

表21および図22より、 $S_t$  Limitは板厚に対し線形的に増加する傾向があり、下記式によって近似的にあらわされることがわかる。

$$S_t(a, t) = a \times t + 7000 \quad (\text{単位：MPa} \cdot \mu\text{m})$$

【0198】

また、上記式中の定数aは化学強化ガラスによって変化することがわかる。ここで、aの値が大きくなほど各板厚において $S_t$  Limitが大きく、より大きなCSおよびDOLを導入しても、より破砕数の少ない化学強化ガラスとして用いることができる。

【0199】

表22および図23より、CT Limitは板厚の増加に対して減少する傾向があり、下記式によって近似的にあらわされることがわかる。

$$CT(b, c, t) = -b \times \ln(t) + c \quad (\text{単位：MPa})$$

【0200】

また、上記式中の定数b及びcは化学強化ガラスによって変化し、bはcに対して単調増加の傾向にあることがわかる。図23より、b及びcの値が大きくなほど各板厚においてCT Limitが大きく、より大きなCSおよびDOLを導入しても、より破砕数の少ない化学強化ガラスとして用いることができる。

【0201】

10

20

30

40

【表 2 1】

表21

		例CT-13	例CT-17	例CT-16	例CT-26	例CT-5
板厚 (mm)	0.4			22476	21252	
	0.55		25519	31734	26847	35000
	0.8	30107		43007	35680	
	1		39917	48877	43266	56594
a			33092	43000	36100	49900

【 0 2 0 2 】

10

【表 2 2】

表22

		例CT-13	例CT-17	例CT-16	例CT-26	例CT-5
板厚 (mm)	0.4			72.4	61.3	
	0.55		52.2	75.4	55.8	72
	0.8	42.6		66.4	50.3	
	1		44.6	56.9	48.4	57.8
b			13	21	14	23
c			44.6	56.9	48.4	57.8

20

【 0 2 0 3 】

本発明を特定の態様を参照して詳細に説明したが、本発明の精神と範囲を離れることなく様々な変更および修正が可能であることは、当業者にとって明らかである。

なお、本出願は、2016年1月21日付けで出願された日本特許出願（特願2016-010002）及び2016年10月18日付けで出願された日本特許出願（特願2016-204745）に基づいており、その全体が引用により援用される。

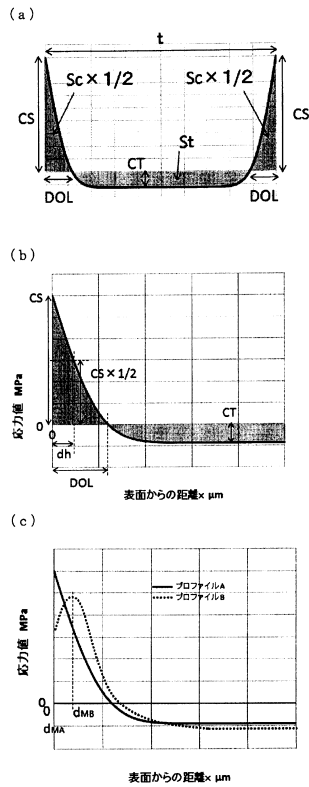
【符号の説明】

【 0 2 0 4 】

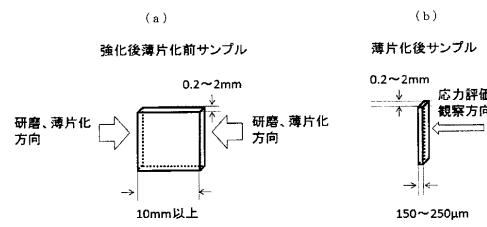
- 1 測定試料
- 11 モック板
- 12 スポンジ両面テープ
- 13 ガラス
- 21 SUS板
- 22 けい砂

30

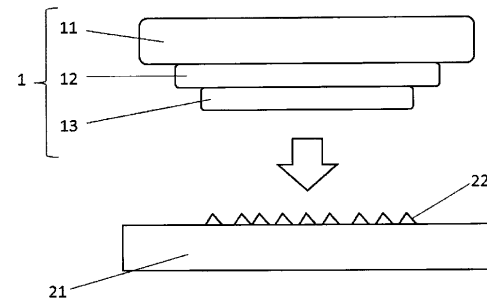
【図 1】



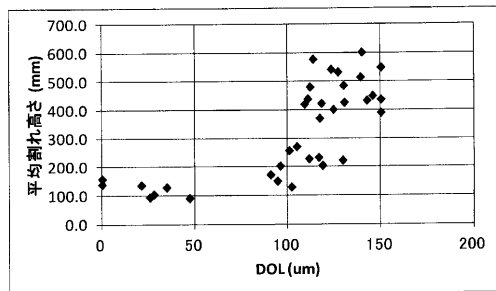
【図 2】



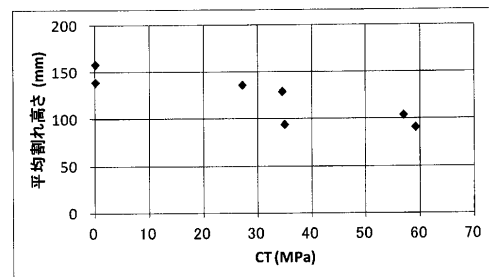
【図 3】



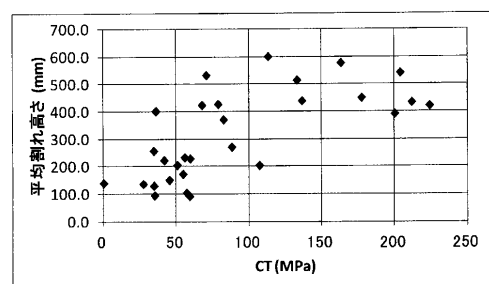
【図 4】



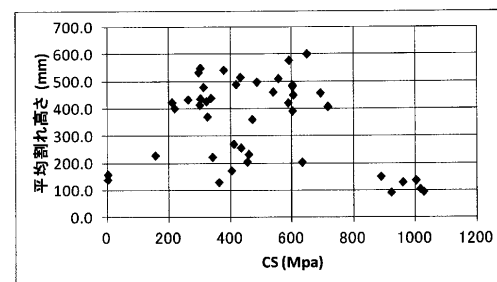
【図 6】



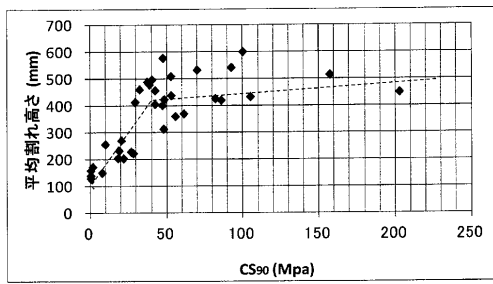
【図 5】



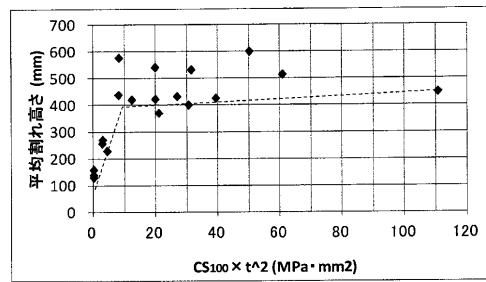
【図 7】



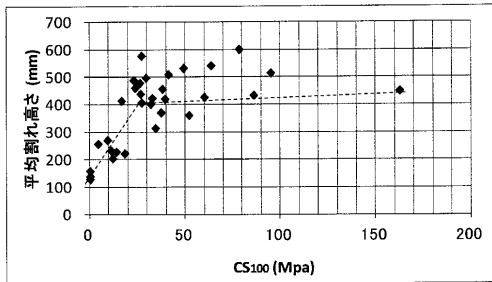
【図 8】



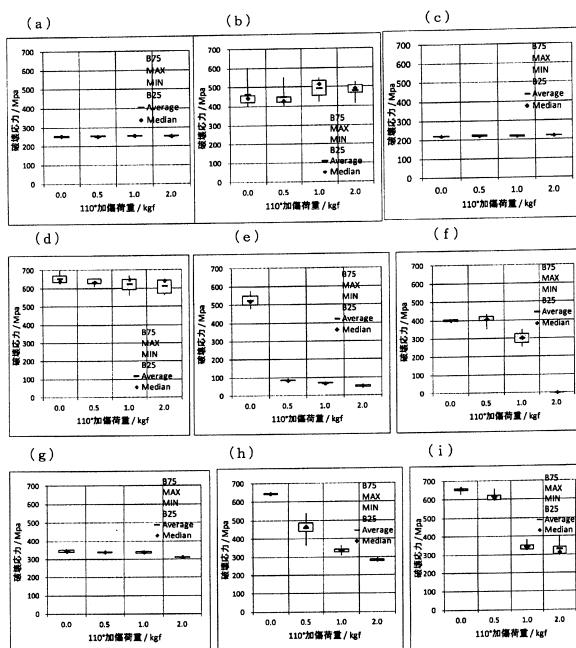
【図 10】



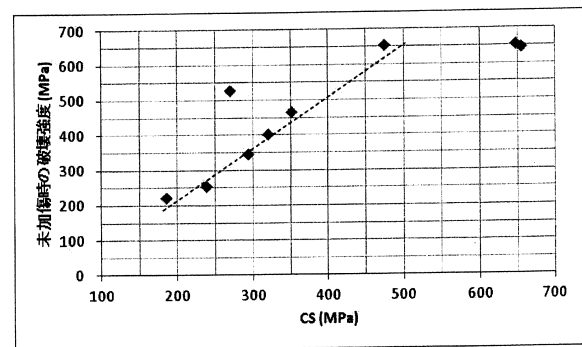
【図 9】



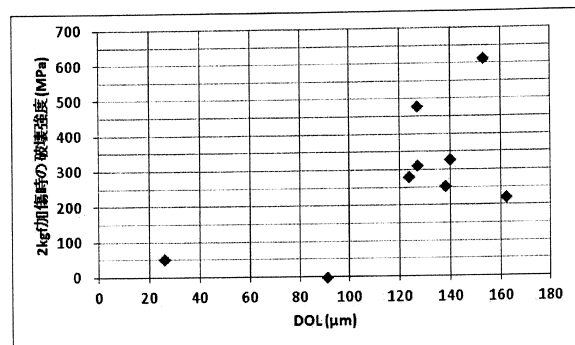
【図 11】



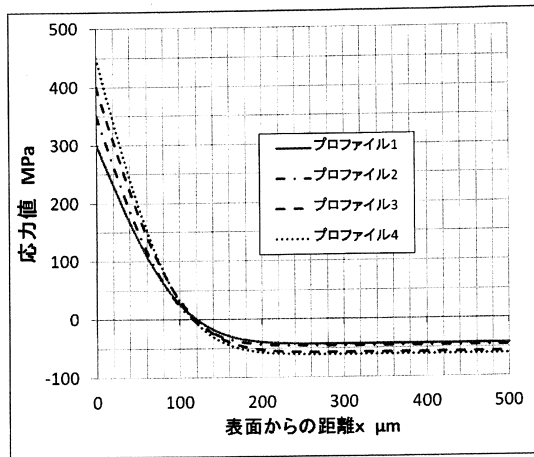
【図 12】



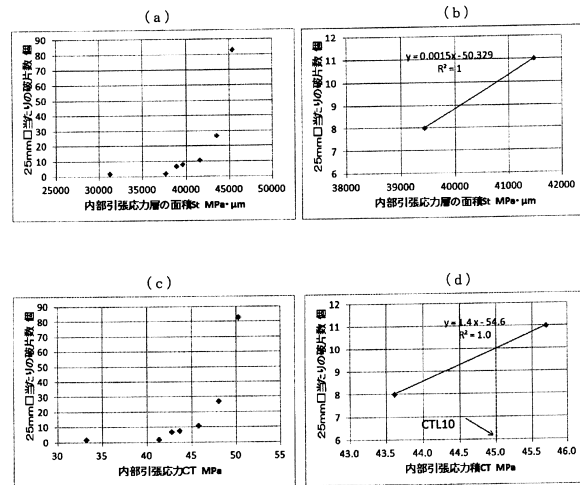
【図 13】



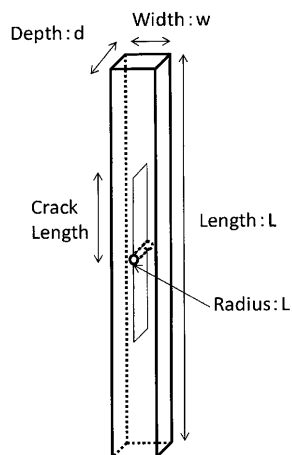
【図 14】



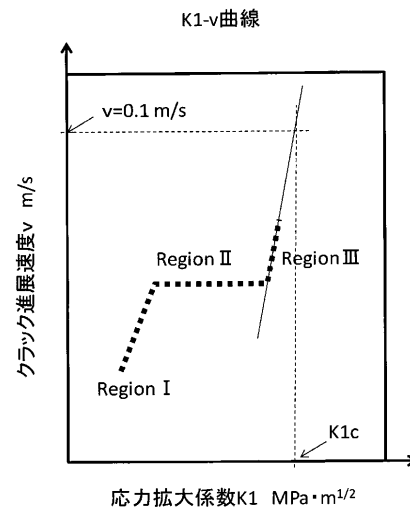
【図 15】



【図 16】

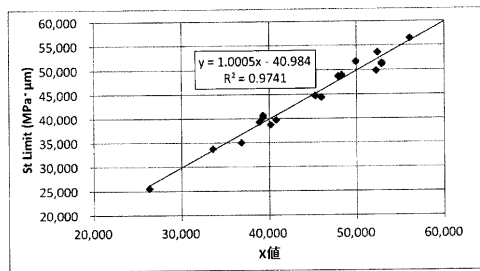


【図 17】

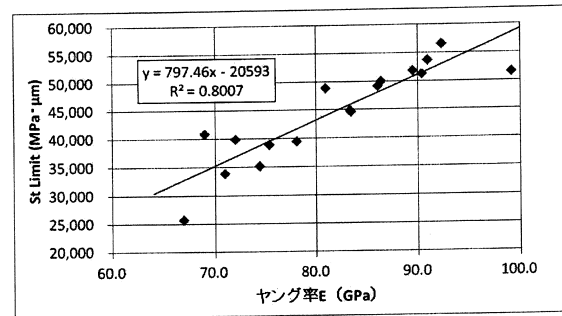




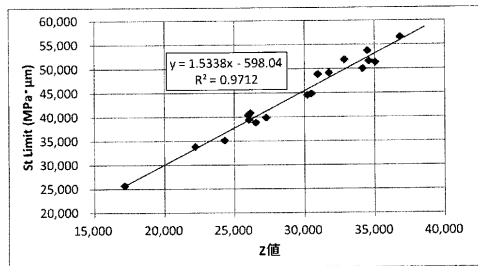
【図 18】



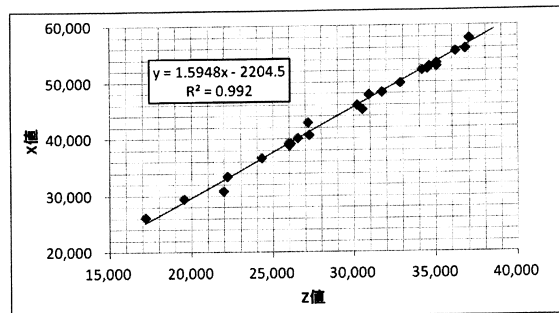
【図 20】



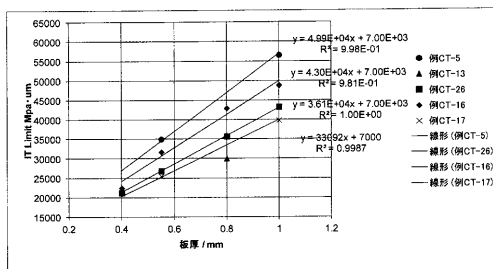
【図 19】



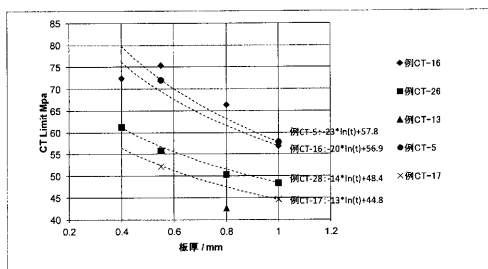
【図 21】



【図 22】



【図 23】



## フロントページの続き

(72)発明者 秋葉 周作

東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内

審査官 吉川 潤

(56)参考文献 国際公開第2007/142324(WO, A1)

牧島亮男 他, “ガラス材料設計支援システム: V i t r E S”, FUJITSU, 日本, 富士通株式会社, 1993年11月10日, 第44巻第6号, 第560 - 565頁, ISSN: 0016-2515

A.J.Burggraaf, "The strengthening of glass by ion exchange. Part 2. Stress formation and stress relaxation after ion exchange in alkali aluminosilicate glasses in connection with structural changes in the glass", Physics and Chemistry of Glasses, 英国, Society of Glass Technology, 1966年10月, Vol.7, No.5, Page.169-172, ISSN:0031-9090

M.D.Ingram et al., "Origins of anomalous mixed-alkali effects in ion-exchanged glasses", Glass Science and Technology, ドイツ, Verlag der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft, 2000年 4月, Vol.73, No.4, Page.89-104, ISSN:0946-0475

H.M.Garfinkel et al., "Ion Concentration and Stress in a Chemically Tempered Glass", Journal of The American Ceramic Society, 米国, The American Ceramic Society, 1970年 12月, Vol.53, No.12, Page.686-691, DOI:10.1111/j.1151-2916.1970.tb12043.x

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C03C 3/076 - 3/097

C03C 21/00

INTERGLAD