



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I870075 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 01 月 11 日

(21)申請案號：112140734 (22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 03 月 06 日

(51)Int. Cl. : **C03B27/02 (2006.01)** **C03B27/04 (2006.01)**
C03C10/12 (2006.01) **C03C17/22 (2006.01)**

(30)優先權：2019/03/06 日本 2019-040205
2019/03/06 日本 2019-040206

(71)申請人：日商小原股份有限公司 (日本) OHARA INC. (JP)
日本

(72)發明人：小笠原康平 OGASAWARA, KOHEI (JP)；八木俊剛 YAGI, TOSHITAKA (JP)；小田望 ODA, NOZOMU (JP)

(74)代理人：張耀暉

(56)參考文獻：
CN 1306946A CN 101462829A

審查人員：李南漳

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 19 頁

(54)名稱

無機組成物物品

(57)摘要

一種無機組成物物品，含有選自 α -白矽石以及 α -白矽石固溶體中一種類以上作為主結晶相，以氧化物換算之質量%計， SiO_2 成分之含量為 50.0%至 75.0%， Li_2O 成分之含量為 3.0%至 10.0%， Al_2O_3 成分之含量為 5.0%以上至未達 15.0%， Al_2O_3 成分與 ZrO_2 成分之合計含量為 10.0%以上，表面之壓縮應力值為 600MPa 以上。



I870075

【發明摘要】

【中文發明名稱】 無機組成物物品

【中文】

一種無機組成物物品，含有選自 α -白矽石以及 α -白矽石固溶體中一種類以上作為主結晶相，以氧化物換算之質量%計， SiO_2 成分之含量為 50.0% 至 75.0%， Li_2O 成分之含量為 3.0% 至 10.0%， Al_2O_3 成分之含量為 5.0% 以上至未達 15.0%， Al_2O_3 成分與 ZrO_2 成分之合計含量為 10.0% 以上，表面之壓縮應力值為 600MPa 以上。

【指定代表圖】 無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】 無機組成物物品

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種表面硬之無機組成物物品以及結晶化玻璃。

【先前技術】

【0002】 各種的無機材料被期待使用來作為用以保護智慧型手機或桌上型PC等行動電子機器之顯示器的覆蓋玻璃或框體，或是作為用以保護車載用光學機器之透鏡的防護件、內裝用表框(bezel)或主控面板、觸控面板素材、智慧鎖等。此外，此等機器被要求使用於較硬碟用基板所需來得更嚴酷的環境中，對於具有更高硬度之無機材料的需求增強。

【0003】 作為提高玻璃強度的物有結晶化玻璃。結晶化玻璃係於玻璃內部析出結晶，已知相較於非晶質玻璃有優異的機械強度。

【0004】 另一方面，作為提高玻璃強度的方法，已知有化學強化。使得存在於玻璃表面層的鹼性成分來和離子半徑較該鹼性成分來得大的鹼性成分進行交換反應，而於表面形成壓縮應力層，藉此可抑制龜裂的進展而提高機械強度。為此，必須獲得充分高的壓縮應力值。

【0005】 專利文獻1揭示了一種可達成化學強化之資訊記錄媒體用無機組成物物品。專利文獻1所記載之 α -白矽石系無機組成物物品可達成化學強化，可作為高強度之材料基板來利用。但是，針對以硬碟用基板為代表之資訊記錄媒體用結晶化玻璃，並未設想到使用於嚴酷環境中，而就伴隨化學強化之表面壓縮應力值尚未探討。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

[專利文獻1] 日本特開2008-254984。

【發明內容】

【0007】 本發明之目的在於提供一種表面硬度高的無機組成物物品以及結晶化玻璃。

【0008】 本發明提供以下內容。

(構成 1)

一種無機組成物物品，含有選自 α -白矽石以及 α -白矽石固溶體中一種類以上作為主結晶相，以氧化物換算之質量%計， SiO_2 成分之含量為 50.0% 至 75.0%， Li_2O 成分之含量為 3.0% 至 10.0%， Al_2O_3 成分之含量為 5.0% 以上至未達 15.0%， Al_2O_3 成分與 ZrO_2 成分之合計含量為 10.0% 以上，表面之壓縮應力值為 600MPa 以上。

(構成 2)

如構成 1 所記載之無機組成物物品，以氧化物換算之質量%計， ZrO_2 成分之含量為超過 0% 至 10.0% 以下， K_2O 成分之含量為 0% 至 10.0%， P_2O_5 成分之含量為 0% 至 10.0%。

(構成 3)

如構成 1 或構成 2 所記載之無機組成物物品，以氧化物換算之質量%計， Na_2O 成分之含量為 0% 至 10.0%， MgO 成分之含量為 0% 至 10.0%， CaO 成分之

含量為 0%至 10.0%，SrO 成分之含量為 0%至 10.0%，BaO 成分之含量為 0%至 10.0%，ZnO 成分之含量為 0%至 10.0%，Sb₂O₃ 成分之含量為 0%至 3.0%。

(構成 4)

如構成 1 至構成 3 中任一記載之無機組成物物品，以氧化物換算之質量%計，Nb₂O₅ 成分之含量為 0%至 10.0%，Ta₂O₅ 成分之含量為 0%至 10.0%，TiO₂ 成分之含量為 0%以上至未達 7.0%。

(構成 5)

一種結晶化玻璃，含有選自 α -白矽石以及 α -白矽石固溶體中一種類以上作為主結晶相，以氧化物換算之質量%計，SiO₂ 成分之含量為 50.0%至 75.0%，Li₂O 成分之含量為 3.0%至 10.0%，Al₂O₃ 成分之含量為 5.0%以上至未達 15.0%，ZrO₂ 成分之含量為超過 0%至 10.0%以下，Al₂O₃ 成分與 ZrO₂ 成分之合計含量為 10.0% 以上。

(構成 6)

如構成 5 所記載之結晶化玻璃，以氧化物換算之質量%計，K₂O 成分之含量為 0%至 5.0%，P₂O₅ 成分之含量為 0%至 10.0%。

(構成 7)

如構成 5 或構成 6 所記載之結晶化玻璃，以氧化物換算之質量%計，Na₂O 成分之含量為 0%至 4.0%，MgO 成分之含量為 0%至 4.0%，CaO 成分之含量為 0%至 4.0%，SrO 成分之含量為 0%至 4.0%，BaO 成分之含量為 0%至 5.0%，ZnO 成分之含量為 0%至 10.0%，Sb₂O₃ 成分之含量為 0%至 3.0%。

(構成 8)

如構成 5 至構成 7 中任一所記載之結晶化玻璃，以氧化物換算之質量%計， Nb_2O_5 成分之含量為 0%至 5.0%， Ta_2O_5 成分之含量為 0%至 6.0%， TiO_2 成分之含量為 0%以上至未達 1.0%。

【0009】依據本發明，可提供一種表面硬度高之無機組成物物品以及結晶化玻璃。

【0010】本發明之無機組成物物品以及結晶化玻璃可活用作為具有高強度之無機材料來使用於機器之保護構件等。可利用作為智慧型手機之覆蓋玻璃或框體、桌上型PC或可穿戴式終端等行動電子機器之構件，或是利用作為在車輛或飛機等輸送機體所使用之保護防護件或抬頭顯示器用基板等構件。此外，可使用於其他電子機器或機械器具類、建築構件、太陽能面板用構件、投影機用構件、眼鏡或時鐘用覆蓋玻璃(防風)等。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

【0011】以下，針對本發明之無機組成物物品之實施形態以及實施例來詳細說明，但本發明完全不受限於以下之實施形態以及實施例，在本發明之目的範圍內，可做適宜變更來實施。

【0012】本發明之無機組成物物品，含有選自 α -白矽石以及 α -白矽石固溶體中一種類以上作為主結晶相，以氧化物換算之質量%計， SiO_2 成分之含量為 50.0%至75.0%， Li_2O 成分之含量為3.0%至10.0%， Al_2O_3 成分之含量為5.0%以上

至未達15.0%， Al_2O_3 成分與 ZrO_2 成分之合計含量為10.0%以上，表面之壓縮應力值為600MPa以上。

藉由具有此主結晶相、組成以及壓縮應力值而可得到硬的無機組成物物品。

【0013】 本發明中所謂「無機組成物物品」係由玻璃、結晶化玻璃、陶瓷、或是此等之複合材料等無機組成物材料所構成。本發明之物品係對應到例如將此等無機材料予以加工或以基於化學反應之合成等而成形為所期望形狀的物品。此外，也對應到將無機材料經粉碎後加壓而得到之壓粉體或壓粉體經燒結所得之燒結體等。此處所得物品之形狀在平滑度、曲率、大小等不受限定。例如，可為板狀之基板，可為具有曲率之成形體，可為具有複雜形狀的立體結構體等。

【0014】 本發明之結晶化玻璃係含有選自 α -白矽石以及 α -白矽石固溶體中一種類以上作為主結晶相，以氧化物換算之質量%計， SiO_2 成分之含量為50.0%至75.0%， Li_2O 成分之含量為3.0%至10.0%， Al_2O_3 成分之含量為5.0%以上至未達15.0%， ZrO_2 成分之含量為超過0%至10.0%以下， Al_2O_3 成分與 ZrO_2 成分之合計含量為10.0%以上。

藉由具有此主結晶相以及組成，可得到質硬且表面具有高壓縮應力值之結晶化玻璃。

【0015】 結晶化玻璃也稱為玻璃陶瓷，係對於玻璃進行熱處理而於玻璃內部析出結晶的材料。結晶化玻璃為具有結晶相與玻璃相之材料，與非晶質固體不同。一般而言，結晶化玻璃之結晶相係使用X射線繞射分析之X射線繞射圖形中所出現的波峰之角度來判定。

【0016】 以下，針對本發明之無機組成物物品以及結晶化玻璃(以下也簡稱為無機組成物物品)來說明。無機組成物物品較佳為經強化之結晶化玻璃。

無機組成物物品含有選自 α -白矽石以及 α -白矽石固溶體中一種類以上作為主結晶相。析出此等結晶相之無機組成物物品具有高機械強度。

本說明書中所說的「主結晶相」係對應於從X射線繞射圖形之波峰所判定之在無機組成物物品中含有最多的結晶相。

【0017】 本說明書中各成分之含量只要無特別限定，全部以氧化物換算之質量%來表示。此處，所謂「氧化物換算」係假設無機組成物物品之構成成分全部分解變化成為氧化物的情況下，以該氧化物之總質量為100質量%時，以質量%註記無機組成物物品中所含有之各成分之氧化物之量。本說明書中，A%至B%表示A%以上至B%以下。

【0018】 SiO_2 成分係構成選自 α -白矽石以及 α -白矽石固溶體一種類以上所需的必要成分。較佳為上限設為75.0%以下、未達74.0%、未達73.7%、未達72.5%、或是未達72.0%。此外較佳為下限設為50.0%以上、55.0%以上、58.0%以上、60.0%以上、62.0%以上、或是64.0%以上。

【0019】 Li_2O 成分係提升原無機組成物之熔融性的重要成分， Li_2O 成分之量未達3.0%則無法得到上述效果，原玻璃之熔融變得困難，此外，若超過10.0%則會增加二矽酸鋰結晶之生成。

較佳為下限設為3.0%以上、3.5%以上、4.0%以上、4.5%以上、5.0%以上、或是5.5%以上。此外較佳為上限設為10.0%以下、9.0%以下、8.5%以下、或是8.0%以下。

【0020】 Al_2O_3 成分係提升無機組成物物品之機械強度的適切成分。較佳為上限設為未達15.0%、14.5%以下、14.0%以下、13.5%以下、或是13.0%以下。此外較佳為下限設為5.0%以上、5.5%以上、5.8%以上、6.0%以上、或是6.5%以上。

【0021】 ZrO_2 成分係用以提升機械強度而添加之任意成分。較佳為上限設為10.0%以下、9.5%以下、9.0%以下、8.8%以下、或是8.5%以下。此外較佳為下限設為超過0%、0.1%以上、1.0%以上、1.5%以上、1.8%以上、或是2.0%以上。

【0022】 若 Al_2O_3 成分與 ZrO_2 成分之含量和、亦即〔 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ 〕多，則進行化學強化、熱處理強化、離子注入強化時，表面之壓縮應力會變大。較佳為〔 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ 〕之下限為10.0%以上、10.5%以上、11.0%以上、12.0%以上、13.0%以上或是超過13.5%。

另一方面，〔 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ 〕之上限較佳為22.0%以下、21.0%以下、20.0%以下、或是19.0%以下。

【0023】 可將 SiO_2 成分、 Li_2O 成分、 Al_2O_3 成分以及 ZrO_2 成分之合計含量之下限設定為75.0%以上、80.0%以上、83.0%以上、或是85.0%以上。

【0024】 P_2O_5 成分係發揮無機組成物之結晶成核劑作用所能添加之任意成分。較佳為上限設為10.0%以下、9.0%以下、8.0%以下、或是7.5%以下。此外較佳為下限設為0%以上、0.5%以上、1.0%以上、或是1.5%以上。

【0025】 K_2O 成分係用以提升表面壓縮應力所能添加之任意成分。較佳為下限設為0%以上、0.1%以上、0.3%以上、0.5%以上、或是0.8%以上。

此外若過剩含有則有時結晶變得難以析出。是以，較佳為上限設為10.0%以下、6.0%以下、5.0%以下、4.0%以下、3.5%、或是3.0%以下。

【0026】 Na_2O 成分係用以提升表面壓縮應力所能添加之任意成分。若過剩含有則有時難以得到所希望之結晶相。較佳為上限設為10.0%以下、5.0%以下、4.0%以下、3.0%以下、或是2.5%以下。

【0027】 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 ZnO 成分為任意成分，用以提升無機組成物之熔融性，但若過剩含有，則所得之結晶容易粗大化。因此 MgO 成分較佳為上限設為10.0%以下、7.0%以下、5.0%以下、4.0%以下、3.0%以下、或是2.5%以下。 CaO 成分較佳為上限設為10.0%以下、7.0%以下、5.0%以下、4.0%以下、3.0%以下、或是2.0%以下。 SrO 成分較佳為上限設為10.0%以下、7.0%以下、4.0%以下、3.0%以下、2.5%以下、或是2.3%以下。 BaO 成分較佳為上限設為10.0%以下、8.0%以下、7.0%以下、6.0%以下、5.0%以下、或是4.0%以下。 ZnO 成分較佳為上限設為10.0%以下、9.0%以下、8.8%以下、8.5%以下、8.0%以下、或是7.5%以下。

【0028】 SrO 、 BaO 成分之合計量以未達12.0%為佳。更佳為上限設為未達10.0%、未達8.0%、未達6.0%、或是4.5%以下。

【0029】 無機組成物物品在不損及本發明之效果的範圍內也可分別含有 Nb_2O_5 成分、 Ta_2O_5 成分、 TiO_2 成分，或也可不含此等成分。 Nb_2O_5 成分較佳為上限設為10.0%以下、6.0%以下、5.0%、或是3.0%。 Ta_2O_5 成分較佳為上限設為10.0%以下、8.0%、6.0%、或是4.0%以下。 TiO_2 成分較佳為上限設為未達7.0%、5.0%以下、3.0%以下、2.0%以下、未達1.0%、0.5%以下、或是0.1%以下。

【0030】 此外無機組成物物品在不損及本發明之效果的範圍內也可分別含有 B_2O_3 成分、 La_2O_3 成分、 Y_2O_3 成分、 WO_3 成分、 TeO_2 成分、 Bi_2O_3 成分，

也可不含此等成分。配合量可分別設為0%至2.0%、0%以上至未達2.0%、或是0%至1.0%。

【0031】 進而無機組成物物品可在不損及本發明之無機組成物物品之特性的範圍內含有上述以外的其他成分，也可不含此等成分。例如有Gd、Yb、Lu、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ag以及Mo等金屬成分(包含此等之金屬氧化物)等。

【0032】 也可含有 Sb_2O_3 成分作為玻璃之清澄劑。較佳為上限設為3.0%以下，更佳為1.0%以下、特佳為0.6%以下。

【0033】 此外作為玻璃之清澄劑除了 Sb_2O_3 成分以外，也可含有選自 SnO_2 成分、 CeO_2 成分、 As_2O_3 成分、以及F、 NO_x 、 SO_x 之群中一種或是二種以上，也可不含此等成分。其中，清澄劑之含量較佳為上限設為3.0%以下，更佳為1.0%以下，最佳為0.6%以下。

【0034】 另一方面，Pb、Th、Tl、Os、Be、Cl以及Se之各成分由於近年來成為有害化學物質傾向於減少使用，故以實質不含此等成分為佳。

【0035】 本發明之無機組成物物品於表面形成有壓縮應力值CS(MPa)為600MPa以上之壓縮應力層。此外，本發明之結晶化玻璃可於表面形成壓縮應力層。壓縮應力層之壓縮應力值較佳為600MPa以上、更佳為650MPa以上、甚佳為680MPa以上、特佳為700MPa以上。上限例如為1400MPa以下、1300MPa以下、1200MPa以下、或是1100MPa以下。藉由具有此種壓縮應力值，可抑制龜裂之進展，提高機械強度。

【0036】 壓縮應力層之厚度DOLzero(μm)由於也取決於無機組成物物品之厚度故無限定，例如為厚度10mm之結晶化玻璃基板的情況，壓縮應力層之厚度

在下限方面可設為1 μm 以上、30 μm 以上、50 μm 以上、70 μm 以上、100 μm 以上、130 μm 以上、150 μm 以上、180 μm 以上、或是200 μm 以上。

【0037】 例如無機組成物物品為結晶化玻璃基板時，此物品能以以下方法來製作。亦即，以上述各成分成為預定含量範圍內的方式來將原料均勻混合，經熔解成形來製造原玻璃。其次，將此原玻璃結晶化來製作結晶化玻璃。

【0038】 用以結晶析出之熱處理能以1階段或是2階段的溫度來進行熱處理。

2階段熱處理中，首先以第1溫度來熱處理而進行成核步驟，在此成核步驟後，以溫度高於成核步驟的第2溫度來熱處理以進行結晶成長步驟。

2階段熱處理之第1溫度較佳為450 $^{\circ}\text{C}$ 至750 $^{\circ}\text{C}$ ，更佳為500 $^{\circ}\text{C}$ 至720 $^{\circ}\text{C}$ ，特佳為550 $^{\circ}\text{C}$ 至680 $^{\circ}\text{C}$ 。第1溫度之保持時間較佳為30分鐘至2000分鐘，更佳為180分鐘至1440分鐘。

2階段熱處理之第2溫度較佳為600 $^{\circ}\text{C}$ 至800 $^{\circ}\text{C}$ ，更佳為650 $^{\circ}\text{C}$ 至750 $^{\circ}\text{C}$ 。第2溫度之保持時間較佳為30分鐘至600分鐘，更佳為60分鐘至400分鐘。

1階段熱處理中，係以1階段的溫度來連續進行成核步驟與結晶成長步驟。通常，升溫直到預定之熱處理溫度，在到達該熱處理溫度後保持該溫度達一定時間，之後再降溫。

以1階段溫度來熱處理之情況，熱處理之溫度較佳為600 $^{\circ}\text{C}$ 至800 $^{\circ}\text{C}$ ，更佳為630 $^{\circ}\text{C}$ 至770 $^{\circ}\text{C}$ 。此外，熱處理溫度之保持時間較佳為30分鐘至500分鐘，更佳為60分鐘至400分鐘。

【0039】 結晶化玻璃可利用例如磨削以及研磨加工之手段等來製作玻璃成形體。可藉由將玻璃成形體加工成為薄板狀來製作結晶化玻璃基板。

【0040】 作為無機組成物物品之壓縮應力層之形成方法、以及無壓縮應力層之結晶玻璃中的壓縮應力層之形成方法有：例如將存在於結晶化玻璃基板之表面層的鹼性成分，來和離子半徑較該鹼性成分來得大的鹼性成分進行交換反應，而於表面層形成壓縮應力層之化學強化法。此外，尚有加熱結晶化玻璃基板之後驟冷之熱強化法、對於結晶化玻璃基板之表面層注入離子之離子注入法。

【0041】 化學強化法能以例如以下的步驟來實施。讓結晶化玻璃母材接觸或是浸漬於含有鉀或是鈉之鹽，例如接觸或是浸漬於硝酸鉀(KNO_3)、硝酸鈉(NaNO_3)或是其混合鹽、複合鹽之熔融鹽。接觸或是浸漬於此熔融鹽之處理(化學強化處理)能以1階段或是2階段來處理。

【0042】 例如若為2階段化學強化處理之情況，首先在加熱至 350°C 至 550°C 之鈉鹽或是鉀與鈉的混合鹽中接觸或是浸漬1分鐘至1440分鐘，較佳為90分鐘至500分鐘。接著在加熱至 350°C 至 550°C 之鉀鹽或是鉀與鈉的混合鹽中接觸或是浸漬1分鐘至1440分鐘，較佳為60分鐘至600分鐘。

為1階段化學強化處理之情況，係在加熱至 350°C 至 550°C 之含有鉀或是鈉的鹽、或是其混合鹽中接觸或是浸漬1分鐘至1440分鐘。

【0043】 無機組成物物品之化學強化能以1階段或多階段來處理，但為了高效率地提升表面壓縮應力、加大壓縮應力層之厚度，較佳為先利用鈉之熔融鹽來進行強化後，其次利用鉀之熔融鹽來進行強化(亦即二階段強化處理)。

【0044】 關於熱強化法並無特別限定，例如可將無機組成物物品母材加熱至 300°C 至 600°C 後，實施水冷以及／或是空冷等急速冷卻，藉由玻璃基板之表面與內部的溫差來形成壓縮應力層。此外，藉由組合熱強化法與上述化學處理法，可更有效地形成壓縮應力層。

【0045】 關於離子注入法並無特別限定，例如對於無機組成物物品母材表面，使得任意的離子以不致破壞母材表面之程度的加速能量、加速電壓來衝撞母材表面而注入離子。之後視必要性進行熱處理，藉此可和其他方法同樣地在表面形成壓縮應力層。

[實施例]

【0046】 實施例1至實施例28、比較例1與比較例2

作為結晶化玻璃之各成分的原料，分別選擇相對應的氧化物、氫氧化物、碳酸鹽、硝酸鹽、氟化物、氯化物、偏磷酸化合物等原料，以成為表1至表3所記載之組成的方式秤量此等原料並均勻混合。

【0047】 其次，將混合後的原料投入鉑坩堝中，配合玻璃組成之熔融難易度以電爐在1300°C至1600°C熔融2小時至24小時。之後，將熔融後的玻璃加以攪拌來均質化，然後將溫度下降到1000°C至1450°C再澆鑄至模具中，緩冷來製作原玻璃。於實施例1至實施例24以及比較例1、比較例2中，係使得所得到的原玻璃以2階段熱處理來結晶化，製作結晶化玻璃。第1階段係以表1至表3之「成核條件」所顯示的溫度與時間來進行成核，第2階段係以表1至表3之「結晶化條件」所顯示的溫度與時間來進行結晶化。實施例25至實施例28中係使得原玻璃以1階段熱處理來結晶化，製作結晶化玻璃。以表3之「結晶化條件」所顯示之溫度與時間來成核並結晶化。

【0048】 實施例1至實施例28以及比較例1、比較例2之結晶化玻璃之結晶相係從使用有X射線繞射分析裝置(BRUKER公司製造，D8Dsicover)之X射線繞射圖形中所出現的波峰之角度來判定。確認實施例1至實施例28以及比較例1、比較例2之結晶化玻璃之X射線繞射圖形的結果，認定均在和 α -白矽石以及/或

是 α -白矽石固溶體之波峰圖案相對應之位置處出現了主波峰(強度最高之波峰面積大的波峰)，而判定均有 α -白矽石以及 α -白矽石固溶體作為主結晶相來析出之情況。

【0049】 對於所製作之結晶化玻璃進行切斷以及磨削，進而以厚度成為10mm的方式進行對面平行研磨，得到結晶化玻璃基板。其次，實施例1至實施例23、實施例25、實施例26中，使用結晶化玻璃基板作為母材來進行2階段強化而得到了化學強化結晶化玻璃基板。具體而言，係以表1至表3所示溫度與時間來浸漬於 NaNO_3 熔融鹽(第1階段)之後，以表1至表3所示溫度與時間來浸漬於 KNO_3 熔融鹽(第2階段)。實施例24、比較例1、比較例2所得之基板係以表3所示溫度與時間來浸漬於 KNO_3 熔融鹽進行了1階段強化。比較例1、比較例2之強化基板係對應於在專利文獻1所記載之實施例25以及實施例27的化學強化結晶化玻璃基板。實施例27、實施例28所得之基板係以表3所示之溫度與時間來浸漬於 NaNO_3 熔融鹽進行了1階段強化。

【0050】 針對以上述方式所得之強化結晶化玻璃，測定了表面之壓縮應力值(CS)。實施例1至實施例26、比較例1、比較例2係使用折原製作所製造之玻璃表面應力計FSM-6000LE系列，實施例27、實施例28係使用散射光光彈性應力計SLP-1000來進行了測定。如表1至表3所示，在FSM-6000LE系列，測定機之光源係依據強化深度而選擇了波長為596nm或是365nm之光源來進行了測定。在SLP-1000，係使用波長為640nm之光源來進行了測定。

【0051】 成為CS測定條件的折射率之值係使用了表1至表3所示之值。於CS測定所使用之折射率係使用了在測定中所採用之光源的波長(640nm、596nm或是365nm)之折射率之值。此外，預定波長中之折射率之值係依據JISB7071-2：

2018所規定之V區塊(block)法而從C線、d線、F線、g線之波長中的折射率測定值以二次近似式來算出。

【0052】 成為CS測定條件之光彈性常數之值係使用了表1至表3所示之值。於CS測定所使用之光彈性常數係使用了在測定中所採用光源之波長(640nm、596nm或是365nm)之光彈性常數之值。此外，波長640nm、596nm或是365nm中之光彈性常數係從波長435.8nm、波長546.1nm、波長643.9nm中之光彈性常數之測定值以二次近似式來算出。

【0053】 光彈性常數(β)之測定方法係進行對面研磨將試料形狀做成直徑25mm、厚度8mm之圓板狀，朝預定方向施加壓縮荷重，測定在玻璃中心所出現的光程差，以 $\delta = \beta \cdot d \cdot F$ 之關係式來求出。上述式中，光程差記為 $\delta(\text{nm})$ ，玻璃之厚度記為 $d(\text{cm})$ ，應力記為 $F(\text{MPa})$ 。

【0054】 在壓縮應力層之壓縮應力為0MPa時的深度DOLzero(μm)(也稱為應力深度)之測定中，由於裝置之感度隨DOLzero(μm)之深度而不同，故依照深度來選擇測定裝置。

在實施例1至實施例23、實施例25至實施例28之深度測定中係使用散射光光彈性應力計SLP-1000，在實施例24、比較例1、比較例2中係使用折原製作所製造之玻璃表面應力計FSM-6000LE系列來進行了測定。測定光源之波長、試料之折射率以及光彈性常數係使用表中顯示的值來算出。其中，當DOLzero(μm)超過500 μm 之情況，無法以上述測定機來進行測定，因而記載成為「> 500」。

【0055】 結果如表1至表3所示。從表1至表3可知，本發明之無機組成物物品(結晶化玻璃)在表面具有CS高的壓縮應力層，而為堅硬之物。

【0056】 [表1]

組成(mass%)		實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	實施例6	實施例7	實施例8	實施例9	實施例10	
SiO ₂		68.50	66.80	65.70	65.57	66.80	71.02	69.52	67.42	67.42	68.02	
Li ₂ O		7.00	7.00	7.00	6.80	6.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.40	
Na ₂ O						2.00						
K ₂ O		2.00	2.00	2.00	1.40	1.00	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	
Al ₂ O ₃		7.50	7.50	7.50	7.20	7.50	9.00	10.50	12.20	12.20	10.00	
P ₂ O ₅		2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.40	2.40	2.00	2.00	2.00	
MgO		0.70	0.40	0.50	0.25	0.40	2.00	2.00	0.30	0.30	0.50	
CaO												
SrO							0.50	0.50				
BaO		0.72	0.72	0.72	3.40	0.72	0.50	0.50				
ZnO		6.50	6.50	6.50	6.40	6.50	2.00	2.00	4.00	4.00	2.50	
ZrO ₂		5.00	5.00	5.00	4.90	5.00	4.00	4.00	5.50	5.50	8.00	
Nb ₂ O ₅			2.00		2.00	2.00						
TiO ₂												
Ta ₂ O ₅				3.00								
Sb ₂ O ₃		0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	
合計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	
Al ₂ O ₃ +ZrO ₂		12.5	12.5	12.5	12.1	12.5	13.0	14.5	17.7	17.7	18.0	
結晶化條件	成核條件	溫度(°C)	600	600	600	600	600	600	600	600	600	
		保持時間(h)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
	結晶化條件	溫度(°C)	700	690	700	690	690	690	690	690	705	690
		保持時間(h)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
強化條件	第1階段(NaNO ₃)強化條件	溫度(°C)	420	420	420	420	420	420	420	420	420	
		保持時間(h)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	第2階段(KNO ₃)強化條件	溫度(°C)	420	420	420	420	420	420	420	420	400	420
		保持時間(h)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
CS測定條件	測定裝置	FSM 6000LE	FSM 6000LE	FSM 6000LE	FSM 6000LE	FSM 6000LE	FSM 6000LE	FSM 6000LE	FSM 6000LE	FSM 6000LE	FSM 6000LE	
	測定光源波長(nm)	596	596	596	596	596	596	596	365	365	365	
	折射率n	1.528	1.538	1.539	1.541	1.535	1.523	1.523	1.549	1.549	1.553	
	光彈性常數(nm/cm/MPa)	30.3	31.2	31.2	31.2	31.2	29.2	29.2	34.0	34.0	34.0	
DO L zero測定	測定裝置	SLP-1000	SLP-1000	SLP-1000	SLP-1000	SLP-1000	SLP-1000	SLP-1000	SLP-1000	SLP-1000	SLP-1000	
	測定光源波長(nm)	640	640	640	640	640	640	640	640	640	640	
	折射率n	1.526	1.536	1.536	1.538	1.532	1.520	1.520	1.526	1.526	1.532	

條件	光彈性常數 (nm/cm/MPa)	30.0	31.1	31.1	31.1	31.1	28.7	28.7	30.0	30.0	30.0
CS(MPa)		734	719	745	700	823	760	803	910	904	920
DOLzero(μm)		280	284	313	247	405	334	322	286	260	258

【0057】 [表2]

組成(mass%)		實施例 11	實施例 12	實施例 13	實施例 14	實施例 15	實施例 16	實施例 17	實施例 18	實施例 19	實施例 20	
SiO ₂		67.82	68.92	66.42	66.42	66.11	66.70	66.10	66.75	65.66	65.92	
Li ₂ O		7.20	7.50	6.90	6.80	6.76	6.20	7.20	6.93	7.14	7.00	
Na ₂ O												
K ₂ O		1.50	2.00	1.50	1.53	1.52	1.90	1.50	1.48	1.53	1.50	
Al ₂ O ₃		10.50	10.50	11.80	11.01	11.43	8.10	12.50	12.08	12.44	12.20	
P ₂ O ₅		2.00	2.00	5.00	6.70	6.67	2.00	2.10	1.98	2.04	2.00	
MgO		0.40	1.00	0.30	0.29	0.29	2.00	0.82	0.30	1.02	0.80	
CaO									0.99	0.41	1.00	
SrO			2.00				1.70					
BaO							2.50					
ZnO		2.50		3.00	2.39	2.38	6.00	4.10	3.96	4.08	4.00	
ZrO ₂		8.00	6.00	5.00	4.79	4.76	2.40	5.60	5.45	5.60	5.50	
Nb ₂ O ₅												
TiO ₂												
Ta ₂ O ₅												
Sb ₂ O ₃		0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.50	0.08	0.08	0.08	0.08	
合計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	
Al ₂ O ₃ +ZrO ₂		18.5	16.5	16.8	15.8	16.2	10.5	18.1	17.5	18.0	17.7	
結晶化 條件	成核 條件	溫度(°C)	600	600	600	600	600	600	600	600	600	
		保持 時間(h)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
	結晶化 條件	溫度(°C)	690	675	720	720	720	690	700	690	700	
		保持 時間(h)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
強化 條件	第1階段 (NaNO ₃) 強化條件	溫度(°C)	420	420	420	420	420	420	420	400	400	
		保持 時間(h)	4	4	4	4	4	4	6	6	2.5	2.5
	第2階段 (KNO ₃) 強化條件	溫度(°C)	420	420	420	420	420	420	400	400	390	390
		保持 時間(h)	2	5	4	4	4	4	2	2	3	3
CS 測定 條件	測定裝置	FSM 6000LE	FSM 6000LE	FSM 6000LE	FSM 6000LE	FSM 6000LE	FSM 6000LE	FSM 6000LE	FSM 6000LE	FSM 6000LE	FSM 6000LE	
	測定光源 波長 (nm)	365	365	596	596	596	596	596	596	596	596	
	折射率 n	1.553	1.547	1.521	1.516	1.514	1.528	1.531	1.532	1.533	1.533	
	光彈性常數 (nm/cm/MPa)	34.0	34.0	30.3	30.3	30.3	30.3	30.3	30.3	29.6	29.6	
DOL Zero 測定 條件	測定裝置	SLP- 1000	SLP- 1000	SLP- 1000	SLP- 1000	SLP- 1000	SLP- 1000	SLP- 1000	SLP- 1000	SLP- 1000	SLP- 1000	
	測定光源 波長 (nm)	640	640	640	640	640	640	640	640	640	640	
	折射率 n	1.532	1.525	1.519	1.513	1.511	1.525	1.529	1.529	1.530	1.530	
	光彈性常數 (nm/cm/MPa)	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	29.2	29.2	
CS(MPa)		939	710	833	728	686	700	853	881	860	926	
DOLzero(μm)		262	267	>500	>500	>500	221	323	306	283	275	

【0058】 [表3]

組成(mass%)	實施例 21	實施例 22	實施例 23	實施例 24	實施例 25	實施例 26	實施例 27	實施例 28	比較例 1	比較例 2
SiO ₂	64.20	65.47	65.58	65.72	61.62	67.42	68.00	67.42	67.30	69.50
Li ₂ O	6.97	7.42	7.24	7.28	6.30	7.00	7.00	7.00	6.20	7.00
Na ₂ O										
K ₂ O	1.50	1.52	1.55	1.50	1.50	1.00	0.50	1.00	2.00	2.00
Al ₂ O ₃	12.10	12.40	12.62	12.16	6.70	12.20	13.80	12.20	7.40	7.00
P ₂ O ₅	2.60	2.03	2.07	1.99	2.70	2.00	2.50	2.00	2.00	2.20
MgO	1.10	1.02	1.03	0.80		0.30	0.50	0.30	2.00	1.70
CaO	1.25	0.40		1.00						
SrO									1.70	1.00

BaO						2.60				2.50	1.60	
ZnO		4.60	4.07	4.14	3.99	4.50	3.00	2.52	3.00	6.00	2.80	
ZrO ₂		5.60	5.59	5.69	5.48	5.50	7.00	5.10	7.00	2.40	2.00	
Nb ₂ O ₅						2.50						
TiO ₂											3.00	
Ta ₂ O ₅						6.00						
Sb ₂ O ₃		0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.50	0.20	
合計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	
Al ₂ O ₃ +ZrO ₂		17.7	18.0	18.3	17.6	12.2	19.2	18.9	19.2	9.8	9.0	
結晶化 條件	成核 條件	溫度(°C)	600	600	600	600	-	-	-	-	600	600
		保持 時間(h)	5	5	5	5	-	-	-	-	5	5
	結晶化 條件	溫度(°C)	700	700	720	700	720	720	720	720	690	670
		保持 時間(h)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
強化 條件	第 1 階段 (NaNO ₃) 強化條件	溫度(°C)	400	400	400	-	420	420	420	420	-	-
		保持 時間(h)	2.5	4	4	-	4	4	1	1	-	-
	第 2 階段 (KNO ₃) 強化條件	溫度(°C)	390	400	400	380	380	380	-	-	450	450
		保持 時間(h)	3	2	2	5	3	3	-	-	12	12
CS 測定 條件	測定裝置		FSM 6000LE	FSM 6000LE	FSM 6000LE	FSM 6000LE	FSM 6000LE	SLP- 1000	SLP- 1000	FSM 6000LE	FSM 6000LE	
	測定光源 波長 (nm)		596	596	596	596	365	596	640	640	596	596
	折射率 n		1.536	1.535	1.533	1.533	1.576	1.533	1.524	1.531	1.530	1.534
	光彈性常數 (nm/cm/MPa)		29.6	30.3	30.3	30.3	34.0	29.6	29.2	29.2	30.3	30.3
DOL Zero 測定 條件	測定裝置		SLP- 1000	SLP- 1000	SLP- 1000	FSM 6000LE	SLP- 1000	SLP- 1000	SLP- 1000	SLP- 1000	FSM 6000LE	FSM 6000LE
	測定光源 波長 (nm)		640	640	640	596	640	640	640	640	596	596
	折射率 n		1.533	1.532	1.530	1.533	1.552	1.531	1.524	1.531	1.530	1.534
	光彈性常數 (nm/cm/MPa)		29.2	30.0	30.0	30.3	31.1	29.2	29.2	29.2	30.3	30.3
CS(MPa)		958	895	893	1008	869	1002	628	646	573	529	
DOLzero(μm)		257	235	176	4	184	261	112	114	24	26	

【0059】 以上詳述了幾個本發明之實施形態以及／或是實施例，但發明所屬技術領域具有通常知識者可輕易在不實質脫離本發明之嶄新教示以及效果的前提下，對這些例示之實施形態以及／或是實施例追加諸多變更。從而，這些諸多變更也包含在本發明之範圍中。將本說明書中所記載之文獻內容悉數援引使用。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種無機組成物物品，含有選自 α -白矽石以及 α -白矽石固溶體中一種類以上作為主結晶相，以氧化物換算之質量%計， SiO_2 成分之含量為50.0%至75.0%， Li_2O 成分之含量為3.0%至10.0%， Al_2O_3 成分之含量為5.0%以上至未達15.0%， Al_2O_3 成分與 ZrO_2 成分之合計含量為10.0%以上，表面之壓縮應力值為600MPa以上。

【請求項2】 如請求項1所記載之無機組成物物品，其中以氧化物換算之質量%計， ZrO_2 成分之含量為超過0%至10.0%以下， K_2O 成分之含量為0%至10.0%， P_2O_5 成分之含量為0%至10.0%。

【請求項3】 如請求項1或2所記載之無機組成物物品，其中以氧化物換算之質量%計， Na_2O 成分之含量為0%至10.0%， MgO 成分之含量為0%至10.0%， CaO 成分之含量為0%至10.0%， SrO 成分之含量為0%至10.0%， BaO 成分之含量為0%至10.0%， ZnO 成分之含量為0%至10.0%， Sb_2O_3 成分之含量為0%至3.0%。

【請求項4】 如請求項1或2所記載之無機組成物物品，其中以氧化物換算之質量%計， Nb_2O_5 成分之含量為0%至10.0%， Ta_2O_5 成分之含量為0%至10.0%， TiO_2 成分之含量為0%以上至未達7.0%。

【請求項5】 如請求項3所記載之無機組成物物品，其中以氧化物換算之質量%計， Nb_2O_5 成分之含量為0%至10.0%， Ta_2O_5 成分之含量為0%至10.0%， TiO_2 成分之含量為0%以上至未達7.0%。