

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2022年7月7日(07.07.2022)



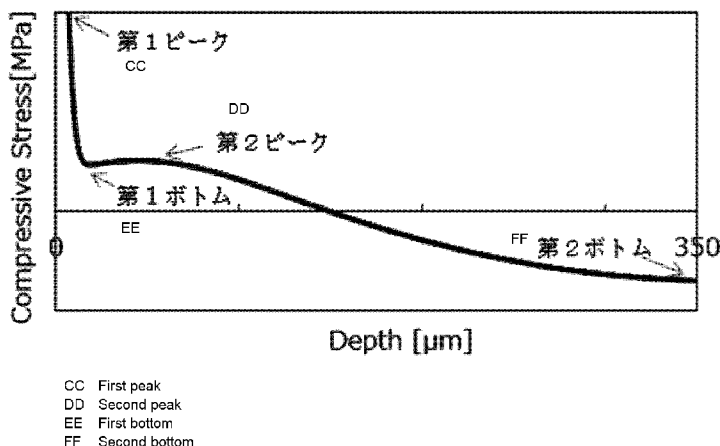
(10) 国際公開番号

WO 2022/145340 A1

- (51) 国際特許分類:  
C03C 3/097 (2006.01) C03C 21/00 (2006.01)  
C03C 3/11 (2006.01) G09F 9/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/047907
- (22) 国際出願日: 2021年12月23日(23.12.2021)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2020-219761 2020年12月29日(29.12.2020) JP
- (71) 出願人: 日本電気硝子株式会社(NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐二丁目7番1号 Shiga (JP).
- (72) 発明者: 結城 健(YUKI Ken); 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐二丁目7番1号 日本電気硝子株式会社内 Shiga (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,

(54) Title: STRENGTHENED GLASS PLATE AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 強化ガラス板及びその製造方法



(57) Abstract: The strengthened glass plate according to the present invention has a compressive stress layer on the surface thereof, and is characterized by having a glass composition containing, on a molar basis, 55-80% of SiO<sub>2</sub>, 11-25% of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.4-10% of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.02-15% of Li<sub>2</sub>O, 1-21% of Na<sub>2</sub>O, 0-10% of K<sub>2</sub>O, 0.01-5% of MgO, 0-15% of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and 0-0.30% of SnO<sub>2</sub>, and having a molar ratio [MgO]/[Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] ≤ 0.20 and a molar ratio ([Li<sub>2</sub>O] + [Na<sub>2</sub>O] + [K<sub>2</sub>O])/[Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] ≥ 0.80.

(57) 要約: 本発明の強化ガラス板は、表面に圧縮応力層を有する強化ガラス板において、ガラス組成として、モル%で、SiO<sub>2</sub> 55~80%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 11~25%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.4~10%、Li<sub>2</sub>O 0.02~15%、Na<sub>2</sub>O 1~21%、K<sub>2</sub>O 0~10%、MgO 0.01~5%、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0~15%、SnO<sub>2</sub> 0~0.30%を含有し、モル比[MgO]/[Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] ≤ 0.20であり、且つモル比([Li<sub>2</sub>O] + [Na<sub>2</sub>O] + [K<sub>2</sub>O])/[Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] ≥ 0.80であることを特徴とする。

WO 2022/145340 A1

MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

## 明 細 書

**発明の名称**：強化ガラス板及びその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、強化ガラス板及びその製造方法に関し、特に携帯電話、デジタルカメラ、PDA（携帯端末）等のタッチパネルディスプレイのカバーガラスに好適な強化ガラス板及びその製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 携帯電話、デジタルカメラ、PDA（携帯端末）等の用途には、タッチパネルディスプレイのカバーガラスとして、イオン交換処理された強化ガラス板が用いられている（特許文献1～3、非特許文献1参照）。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0003] 特許文献1：特開2006-83045号公報  
特許文献2：特表2016-524581号公報  
特許文献3：特表2011-510903号公報

#### 非特許文献

[0004] 非特許文献1：泉谷徹郎等、「新しいガラスとその物性」、初版、株式会社経営システム研究所、1984年8月20日、p. 451-498

### 発明の開示

#### 発明が解決しようとする課題

[0005] ところで、スマートフォンを誤って路面等に落とすと、カバーガラスが破損して、スマートフォンを使用できなくなることがある。よって、このような事態を回避するために、強化ガラス板の強度を高めることが重要となる。

[0006] 強化ガラス板の強度を高める方法として、応力深さを深くすることが有用である。詳述すると、スマートフォンの落下時にカバーガラスが路面と衝突すると、路面の突起物や砂粒が、カバーガラスに貫入し引っ張り応力層に達

して、破損に至る。そこで、圧縮応力層の応力深さを深くすると、路面の突起物や砂粒が引っ張り応力層まで到達し難くなり、カバーガラスの破損確率を低下させることが可能になる。

[0007] リチウムアルミノシリケートガラスは、深い応力深さを得る上で有利である。特に、 $\text{NaNO}_3$ を含む溶融塩中に、リチウムアルミノシリケートガラスからなる強化用ガラス板を浸漬し、ガラス中のLiイオンと溶融塩中のNaイオンをイオン交換すると、深い応力深さを有する強化ガラス板を得ることができる。

[0008] しかし、従来のリチウムアルミノシリケートガラスでは、圧縮応力層の圧縮応力値が小さくなり過ぎる虞がある。その一方で、圧縮応力層の圧縮応力値を大きくするようにガラス組成を設計すると、化学的安定性が低下する虞があった。

[0009] また、板状成形する際に、オーバーフローダウンドロー法を用いた場合、成形体耐火物として、アルミナ系耐火物やジルコニア系耐火物が使用される。従来のリチウムアルミノシリケートガラスでは、これらの成形体耐火物（特にアルミナ系耐火物）との適合性が低いため、泡やブツ等が生じ易く、板状成形が困難になる虞があった。

[0010] 本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、その技術的課題は、成形体耐火物との適合性が良好であり、化学的安定性に優れており、且つ落下時に破損し難い強化ガラス板を提供することである。

### 課題を解決するための手段

[0011] 本発明者が種々の検討を行った結果、ガラス組成を所定範囲に規制することにより、上記技術的課題を解決し得ることを見出し、本発明として提案するものである。すなわち、本発明の強化ガラス板は、表面に圧縮応力層を有する強化ガラス板において、ガラス組成として、モル%で、 $\text{SiO}_2$  55～80%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  11～25%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  0～10%、 $\text{Li}_2\text{O}$  0.02～15%、 $\text{Na}_2\text{O}$  1～21%、 $\text{K}_2\text{O}$  0～10%、 $\text{MgO}$  0.01～5%、 $\text{P}_2\text{O}_5$  0～15%、 $\text{SnO}_2$  0～0.30%を含有し、モル比[M

$gO]/[Al_2O_3] \leq 0.20$ であり、且つモル比  $([Li_2O] + [Na_2O] + [K_2O]) / [Al_2O_3] \geq 0.80$ であることを特徴とする。ここで、 $[X]$ は、 $X$ 成分のモル%含有量を指す。例えば、 $[Li_2O]$ は、 $Li_2O$ のモル%含有量を指す。 $[Na_2O]$ は、 $Na_2O$ のモル%含有量を指す。 $[K_2O]$ は、 $K_2O$ のモル%含有量を指す。 $[Al_2O_3]$ は、 $Al_2O_3$ のモル%含有量を指す。 $[MgO]$ は、 $MgO$ のモル%含有量を指す。 $([Li_2O] + [Na_2O] + [K_2O]) / [Al_2O_3]$ は、 $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 及び $K_2O$ の合量を $Al_2O_3$ の含有量で除した値を指す。 $[MgO] / [Al_2O_3]$ は、 $MgO$ の含有量を $Al_2O_3$ の含有量で除した値を指す。

[0012] また、本発明の強化ガラス板は、 $Li_2O$ の含有量が11.4モル%以下であることが好ましい。

[0013] また、本発明の強化ガラス板は、 $P_2O_5$ の含有量が0.001モル%以上であることが好ましい。

[0014] また、本発明の強化ガラス板は、 $K_2O$ の含有量が0.001モル%以上であることが好ましい。

[0015] また、本発明の強化ガラス板は、 $B_2O_3$ の含有量が0.4モル%以上であることが好ましい。

[0016] また、本発明の強化ガラス板は、 $Cl$ の含有量が0.02モル%以上であることが好ましい。

[0017] また、本発明の強化ガラス板は、アルミナ耐火物に $10^{4.5} \text{ dPa} \cdot \text{s}$ における温度以上の温度で48時間接触させた際に失透ブツが発生しないことが好ましい。

[0018] また、本発明の強化ガラス板では、軟化点が $920^\circ\text{C}$ 以下であることを特徴とする。

[0019] また、本発明の強化ガラス板では、圧縮応力層の最表面の圧縮応力値が $200 \sim 1200 \text{ MPa}$ であることが好ましい。

[0020] また、本発明の強化ガラス板は、圧縮応力層の応力深さが $50 \sim 200 \mu\text{m}$ であることが好ましい。ここで、「最表面の圧縮応力値」と「応力深さ」

は、例えば、散乱光弾性応力計SLP-1000（株式会社折原製作所製）を用いて観察される位相差分布曲線から測定した値を指す。そして、応力深さは、応力値がゼロになる深さを指す。なお、応力特性の算出に当たり、各測定試料の屈折率を1.51、光学弾性定数を29.0 [(nm/cm)/MPa]とする。

[0021] また、本発明の強化ガラス板は、高温粘度 $10^{2.5}$  dPa·sにおける温度が1680℃未満であることが好ましい。ここで、「高温粘度 $10^{2.5}$  dPa·sにおける温度」は、例えば、白金球引き上げ法で測定することができる。

[0022] また、本発明の強化ガラス板は、板厚方向の中央部にオーバーフロー合流面を有することが好ましい。ここで、「オーバーフローダウンドロー法」は、成形体耐火物の両側から熔融ガラスを溢れさせて、溢れた熔融ガラスを成形体耐火物の下端で合流させながら、下方に延伸成形してガラス板を製造する方法である。

[0023] また、本発明の強化ガラス板は、タッチパネルディスプレイのカバーガラスに用いることが好ましい。

[0024] また、本発明の強化ガラス板は、 $Fe_2O_3$ の含有量が0.001~0.1モル%であることが好ましい。

[0025] また、本発明の強化ガラス板は、 $TiO_2$ の含有量が0.001~0.1モル%であることが好ましい。

[0026] また、本発明の強化ガラス板は、 $SnO_2$ の含有量が0.001モル%以上であることが好ましい。

[0027] また、本発明の強化ガラス板は、厚み方向の応力プロファイルが、屈曲していることが好ましい。

[0028] また、本発明の強化ガラス板は、厚み方向の応力プロファイルが、少なくとも第1ピーク、第2ピーク、第1ボトム、第2ボトムを有することが好ましい。

[0029] また、本発明の強化ガラス板の製造方法は、ガラス組成として、モル%で

、 $\text{SiO}_2$  55～80%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  11～25%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  0～10%、 $\text{Li}_2\text{O}$  0.02～15%、 $\text{Na}_2\text{O}$  1～21%、 $\text{K}_2\text{O}$  0～10%、 $\text{MgO}$  0.01～5%、 $\text{P}_2\text{O}_5$  0～15%、 $\text{SnO}_2$  0～0.30%を含有し、モル比 $[\text{MgO}]/[\text{Al}_2\text{O}_3] \leq 0.20$ であり、且つモル比 $([\text{Li}_2\text{O}] + [\text{Na}_2\text{O}] + [\text{K}_2\text{O}]) / [\text{Al}_2\text{O}_3] \geq 0.80$ である強化用ガラス板を用意する準備工程と、該強化用ガラス板に対して、複数回のイオン交換処理を行い、表面に圧縮応力層を有する強化ガラス板を得るイオン交換工程と、を備えることを特徴とする。

[0030] 本発明の強化用ガラス板は、ガラス組成として、モル%で、 $\text{SiO}_2$  55～80%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  11～25%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  0～10%、 $\text{Li}_2\text{O}$  0.02～15%、 $\text{Na}_2\text{O}$  1～21%、 $\text{K}_2\text{O}$  0～10%、 $\text{MgO}$  0.01～5%、 $\text{P}_2\text{O}_5$  0～15%、 $\text{SnO}_2$  0～0.30%を含有し、モル比 $[\text{MgO}]/[\text{Al}_2\text{O}_3] \leq 0.20$ であり、且つモル比 $([\text{Li}_2\text{O}] + [\text{Na}_2\text{O}] + [\text{K}_2\text{O}]) / [\text{Al}_2\text{O}_3] \geq 0.80$ であることを特徴とする。

### 図面の簡単な説明

[0031] [図1]第1ピーク、第2ピーク、第1ボトム、第2ボトムを有する応力プロファイルを例示する説明図である。

### 発明を実施するための形態

[0032] 本発明の強化ガラス板（強化用ガラス板）は、ガラス組成として、モル%で、 $\text{SiO}_2$  55～80%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  11～25%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  0～10%、 $\text{Li}_2\text{O}$  0.02～15%、 $\text{Na}_2\text{O}$  1～21%、 $\text{K}_2\text{O}$  0～10%、 $\text{MgO}$  0.01～5%、 $\text{P}_2\text{O}_5$  0～15%、 $\text{SnO}_2$  0～0.30%を含有し、モル比 $[\text{MgO}]/[\text{Al}_2\text{O}_3] \leq 0.20$ であり、且つモル比 $([\text{Li}_2\text{O}] + [\text{Na}_2\text{O}] + [\text{K}_2\text{O}]) / [\text{Al}_2\text{O}_3] \geq 0.80$ である。各成分の含有範囲を限定した理由を下記に示す。なお、各成分の含有範囲の説明において、%表示は、特に断りがない限り、モル%を指す。

[0033]  $\text{SiO}_2$ は、ガラスのネットワークを形成する成分である。 $\text{SiO}_2$ の含有量が少な過ぎると、ガラス化し難くなり、また熱膨張係数が高くなり過ぎて

、耐熱衝撃性が低下し易くなる。よって、 $\text{SiO}_2$ の好適な下限範囲は55%以上、57%以上、59%以上、特に61%以上である。一方、 $\text{SiO}_2$ の含有量が多過ぎると、熔融性や成形性が低下し易くなり、また熱膨張係数が低くなり過ぎて、周辺材料の熱膨張係数に整合させ難くなる。よって、 $\text{SiO}_2$ の好適な上限範囲は80%以下、70%以下、68%以下、66%以下、65%以下、特に64.5%以下である。

[0034]  $\text{Al}_2\text{O}_3$ は、イオン交換性能を高める成分であり、また歪点、ヤング率、破壊靱性、ビッカース硬度を高める成分である。よって、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の好適な下限範囲は11%以上、11.4%以上、11.6%以上、11.8%以上、12%以上、12.5%以上、13%以上、13.5%以上、14%以上、14.4%以上、15%以上、15.3%以上、15.6%以上、16%以上、16.5%以上、17%以上、17.2%以上、17.5%以上、17.8%以上、18%以上、18%超、18.3%以上、特に18.5%以上、18.6%以上、18.7%以上、18.8%以上である。一方、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の含有量が多過ぎると、高温粘度が上昇して、熔融性や成形性が低下し易くなる。またガラスに失透結晶が析出し易くなって、オーバーフローダウンドロー法等で板状に成形し難くなる。特に、成形体耐火物としてアルミナ系耐火物を用いて、オーバーフローダウンドロー法で板状に成形する場合、アルミナ系耐火物との界面にスピネルの失透結晶が析出し易くなる。更に耐酸性も低下し、酸処理工程に適用し難くなる。よって、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の好適な上限範囲は25%以下、21%以下、20.5%以下、20%以下、19.9%以下、19.5%以下、19.0%以下、特に18.9%以下である。イオン交換性能への影響の大きい $\text{Al}_2\text{O}_3$ の含有量を好適な範囲にすれば、第1ピーク、第2ピーク、第1ボトム、第2ボトムを有するプロファイルを形成し易くなる。

[0035]  $\text{B}_2\text{O}_3$ は、高温粘度や密度を低下させると共に、ガラスを安定化させて、結晶を析出させ難くし、液相温度を低下させる成分である。さらには陽イオンによる酸素電子の拘束力を高め、ガラスの塩基度を下げる成分である。 $\text{B}_2$



$O_3$ の含有量が少な過ぎると、ガラス中に含まれるLiイオンと溶融塩中のNaイオンのイオン交換における応力深さが深くなり過ぎて、結果として圧縮応力層の圧縮応力値( $CS_{Na}$ )が小さくなり易い。また、ガラスが不安定になり、耐失透性が低下する虞もある。また、ガラスの塩基度が大きくなり過ぎて、清澄剤の反応による $O_2$ 放出量が少なくなり、発泡性が低下して、板状成形した際にガラス中に泡が残る虞がある。よって、 $B_2O_3$ の好適な下限範囲は0%以上、0.10%以上、0.12%以上、0.15%以上、0.18%以上、0.20%以上、0.23%以上、0.25%以上、0.27%以上、0.30%以上、0.35%以上、0.38%以上、0.4%以上、0.42%以上、0.45%以上、0.5%以上、0.6%以上、0.7%以上、0.8%以上、0.9%以上、特に1%以上である。一方、 $B_2O_3$ の含有量が多過ぎると、応力深さが浅くなる虞がある。特にガラス中に含まれるNaイオンと溶融塩中のKイオンのイオン交換の効率が低下し易くなり、圧縮応力層の応力深さ( $DOL\_ZERO_K$ )が小さくなり易い。よって、 $B_2O_3$ の好適な上限範囲は10%以下、9.5%以下、9%以下、8.5%以下、8%以下、7.5%以下、7%以下、6%以下、5.5%以下、5%以下、4%以下、3.8%以下、3.5%以下、3.3%以下、3.2%以下、3.1%以下、3%以下、2.9%以下、2.8%以下、2.5%以下、特に2.0%以下である。 $B_2O_3$ の含有量を好適な範囲にすれば、第1ピーク、第2ピーク、第1ボトム、第2ボトムを有するプロファイルを形成し易くなる。

[0036]  $Li_2O$ は、イオン交換成分であり、特にガラス中に含まれるLiイオンと溶融塩中のNaイオンをイオン交換して、深い応力深さを得るために必須の成分である。また、 $Li_2O$ は、高温粘度を低下させて、溶融性や成形性を高める成分であると共に、ヤング率を高める成分である。よって、 $Li_2O$ の好適な下限範囲は0.02%以上、0.03%以上、0.1%以上、0.5%以上、1%以上、2%以上、3%以上、4%以上、5%以上、5.5%以上、6.5%以上、7%以上、7.3%以上、7.5%以上、7.8%以上、

特に8%以上である。よって、 $Li_2O$ の好適な上限範囲は15%以下、13%以下、12%以下、11.5%以下、11.4%以下、11.3%以下、11.2%以下、11.1%以下、11%以下、10.5%以下、10%未満、特に9.9%以下、9%以下、8.9%以下である。

[0037]  $Na_2O$ は、イオン交換成分であり、また高温粘度を低下させて、熔融性や成形性を高める成分である。また $Na_2O$ は、耐失透性を高める成分であり、特にアルミナ系耐火物との反応で生じる失透を抑制する成分である。よって、 $Na_2O$ の好適な下限範囲は1%以上、2%以上、3%以上、4%以上、5%以上、6%以上、7%以上、7.5%以上、8%以上、8.5%以上、8.8%以上、特に9%以上である。一方、 $Na_2O$ の含有量が多過ぎると、熱膨張係数が高くなり過ぎて、耐熱衝撃性が低下し易くなる。またガラス組成の成分バランスが崩れて、かえって耐失透性が低下する場合がある。よって、 $Na_2O$ の好適な上限範囲は21%以下、20%以下、19%以下、特に18%以下、15%以下、13%以下、11%以下、特に10%以下である。

[0038]  $K_2O$ は、高温粘度を低下させて、熔融性や成形性を高める成分である。しかし、 $K_2O$ の含有量が多過ぎると、熱膨張係数が高くなり過ぎて、耐熱衝撃性が低下し易くなる。また最表面の圧縮応力値が低下し易くなる。よって、 $K_2O$ の好適な上限範囲は10%以下、7%以下、6%以下、5%以下、4%以下、3%以下、2%以下、1.5%以下、1%以下、1%未満、0.5%以下、特に0.1%未満である。なお、応力深さを深くする観点を重視すると、 $K_2O$ の好適な下限範囲は0%以上、0.001%以上、0.003%以上、0.005%以上、0.007%以上、0.01%以上、0.02%以上、0.03%以上、0.05%以上、0.08%以上、0.1%以上、0.3%以上、特に0.5%以上である。

[0039] モル比 $[MgO]/[Al_2O_3]$ は、好ましくは0.20以下、0.19以下、0.18以下、0.17以下、0.16以下、0.15以下、0.12以下、特に0.10以下である。 $[MgO]/[Al_2O_3]$ が大き過ぎると、成形体耐火物（特にアルミナ系耐火物）に高温で接触した際に失透ブツが生じ易

くなり、強化用ガラス板の品位が低下する虞がある。一方、モル比 $[MgO] / [Al_2O_3]$ の下限は特に限定されないが、実質的には0.01以上、0.02以上、0.03以上、0.04以上、0.05以上、0.07以上、特に0.08以上である。

[0040] モル比 $([Li_2O] + [Na_2O] + [K_2O]) / [Al_2O_3]$ は、好ましくは0.80以上、0.81以上、0.82以上、0.83以上、0.84以上、0.85以上、0.86以上、0.87以上、0.88以上、0.89以上、0.90以上、0.95以上、0.97以上、0.98以上、0.99以上、1.0以上、1.1以上、1.2以上、特に1.3以上である。モル比 $([Li_2O] + [Na_2O] + [K_2O]) / [Al_2O_3]$ が小さ過ぎると、イオン交換の効率が低下し易くなる。一方、モル比 $([Li_2O] + [Na_2O] + [K_2O]) / [Al_2O_3]$ が大き過ぎてもイオン交換の効率が低下し易くなる。よって、モル比 $([Li_2O] + [Na_2O] + [K_2O]) / [Al_2O_3]$ は、好ましくは2.0以下、1.8以下、1.7以下、1.6以下、1.5以下、1.4以下、特に1.3以下である。

[0041] モル比 $([SiO_2] + [B_2O_3] + [P_2O_5]) / ((100 \times [SnO_2]) \times ([Al_2O_3] + [Li_2O] + [Na_2O] + [K_2O] + [MgO] + [CaO] + [BaO] + [SrO] + [ZnO]))$ は、好ましくは0.15以上、0.20以上、0.22以上、0.25以上、0.26以上、0.27以上、0.30以上、0.33以上、0.35以上、0.37以上、0.38以上、0.39以上、0.40以上、0.41以上、0.42以上、0.43以上、0.44以上、0.45以上、0.48以上、0.50以上、0.51以上、0.52以上、0.53以上、0.54以上、特に0.55以上である。モル比 $([SiO_2] + [B_2O_3] + [P_2O_5]) / ((100 \times [SnO_2]) \times ([Al_2O_3] + [Li_2O] + [Na_2O] + [K_2O] + [MgO] + [CaO] + [BaO] + [SrO] + [ZnO]))$ が小さ過ぎると、 $SnO_2$ ブツが析出し易くなる。更に熔融、成形時に清澄剤から放出される酸素が少なくなり、板状成形した際にガラス中に泡が残り易くなる。モル比 $([$

$[SiO_2] + [B_2O_3] + [P_2O_5] / ((100 \times [SnO_2]) \times ([Al_2O_3] + [Li_2O] + [Na_2O] + [K_2O] + [MgO] + [CaO] + [BaO] + [SrO] + [ZnO]))$ の上限は特に限定されないが、好ましくは40.0以下、20.0以下、10.0以下、8.0以下、5.0以下、4.0以下、3.0以下、2.0以下、1.8以下、1.5以下、1.2以下、1.0以下、0.90以下、0.80以下、特に0.70以下である。なお、 $([SiO_2] + [B_2O_3] + [P_2O_5]) / ((100 \times [SnO_2]) \times ([Al_2O_3] + [Li_2O] + [Na_2O] + [K_2O] + [MgO] + [CaO] + [BaO] + [SrO] + [ZnO]))$ は、 $SiO_2$ 、 $B_2O_3$ 及び $P_2O_5$ の含量を、 $SnO_2$ の含有量の100倍と $Al_2O_3$ 、 $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$ 、 $MgO$ 、 $CaO$ 、 $BaO$ 、 $SrO$ 及び $ZnO$ の含量とを乗じた値で、除したものである。

[0042] モル比 $[Li_2O] / ([Na_2O] + [K_2O])$ は、好ましくは0.4~1.0、0.5~0.9、特に0.6~0.8である。モル比 $[Li_2O] / ([Na_2O] + [K_2O])$ が小さ過ぎると、イオン交換性能を十分に発揮できない虞が生じる。特にガラス中に含まれるLiイオンと溶融塩中のNaイオンのイオン交換の効率が低下し易くなる。一方、モル比 $[Li_2O] / ([Na_2O] + [K_2O])$ が大き過ぎると、ガラスに失透結晶が析出し易くなって、オーバーフローダウンドロー法等で板状に成形し難くなる。なお、「 $[Li_2O] / ([Na_2O] + [K_2O])$ 」は、 $Li_2O$ の含有量を $Na_2O$ と $K_2O$ の含量で除した値を指す。

[0043]  $MgO$ は、高温粘度を低下させて、溶融性や成形性を高めたり、歪点やピッカーズ硬度を高めたりする成分であり、アルカリ土類金属酸化物の中では、イオン交換性能を高める効果が大きい成分である。しかし、 $MgO$ の含有量が多過ぎると、耐失透性が低下し易くなり、特にアルミナ系耐火物との反応で生じる失透を抑制し難くなる。よって、 $MgO$ の好適な含有量は0.01~5%、0.05~5%、0.02~5%、0.1~6%、0.2~5%、0.5~5%、0.7~4.5%、1.0~4.0%、1.0~3%、1

． 0～2.5%、特に1.0～2%である。

[0044]  $P_2O_5$ は、イオン交換性能を高める成分であり、特に応力深さを深くする成分である。更に耐酸性も向上させる成分である。さらには陽イオンによる酸素電子の拘束力を高め、ガラスの塩基度を下げる成分である。 $P_2O_5$ の含有量が少な過ぎると、イオン交換性能を十分に発揮できない虞が生じる。特にガラス中に含まれるNaイオンと熔融塩中のKイオンのイオン交換の効率が低下し易くなり、圧縮応力層の応力深さ(DOL\_ZERO<sub>K</sub>)が小さくなり易い。また、ガラスが不安定になり、耐失透性が低下する虞もある。また、ガラスの塩基度が大きくなり過ぎて、清澄剤の反応による $O_2$ 放出量が少なくなり、発泡性が低下して、板状成形した際にガラス中に泡が残る虞がある。よって、 $P_2O_5$ の好適な下限範囲は0%以上、0.001%以上、0.005%以上、0.01%以上、0.02%以上、0.03%以上、0.05%以上、0.1%以上、0.4%以上、0.7%以上、1%以上、1.2%以上、1.4%以上、1.6%以上、2%以上、2.3%以上、2.5%以上、2.6%以上、2.7%以上、2.8%以上、2.9%以上、3.0%以上、3.2%以上、3.5%以上、3.8%以上、3.9%以上、4.0%以上、4.1%以上、4.2%以上、4.3%以上、4.4%以上、4.5%以上、特に4.6%以上である。一方、 $P_2O_5$ の含有量が多過ぎると、ガラスが分相したり、耐水性が低下し易くなる。また、ガラス中に含まれるLiイオンと熔融塩中のNaイオンのイオン交換における応力深さが深くなり過ぎて、結果として圧縮応力層の圧縮応力値(CS<sub>Na</sub>)が小さくなり易い。よって、 $P_2O_5$ の好適な上限範囲は15%以下、10%以下、8%以下、7%以下、6%以下、5%以下、4.9%以下、4.8%以下である。 $P_2O_5$ の含有量を好適な範囲にすれば、非単調のプロファイルを形成し易くなる。

[0045]  $SnO_2$ は、清澄剤であると共に、イオン交換性能を高める成分であるが、その含有量が多過ぎると、耐失透性が低下し易くなる。よって、 $SnO_2$ の好適な下限範囲は0%以上、0.001%以上、0.002%以上、0.005%以上、0.007%以上、特に0.010%以上であり、好適な上限範

囲は0.30%以下、0.27%以下、0.25%以下、0.20%以下、0.18%以下、0.15%以下、0.12%以下、0.10%以下、0.09%以下、0.08%以下、0.07%以下、0.06%以下、0.05%以下、0.047%以下、0.045%以下、0.042%以下、0.040%以下、0.038%以下、0.035%以下、0.032%以下、0.030%以下、0.025%以下、0.020%以下、特に0.015%以下である。

[0046] Clは、清澄剤である。特にSnO<sub>2</sub>との併用により、ガラス中の泡径が拡大し易くなり、清澄効果を発揮し易くなる。一方でその含有量が多過ぎると、環境や設備に悪影響を与える成分である。よって、Clの好適な下限範囲は0%以上、0.001%以上、0.005%以上、0.008%以上、0.010%以上、0.015%以上、0.018%以上、0.019%以上、0.020%以上、0.021%以上、0.022%以上、0.023%以上、0.024%以上、0.025%以上、0.027%以上、0.030%以上、0.035%以上、0.040%以上、0.050%以上、0.070%以上、0.090%以上、特に0.100%以上であり、好適な上限範囲は0.3%以下、0.2%以下、0.17%以下、0.15%以下、特に0.12%以下である。

[0047] アルカリ金属酸化物は、イオン交換成分であり、高温粘度を低下させて、溶融性や成形性を高める成分である。アルカリ金属酸化物の含有量（[Li<sub>2</sub>O] + [Na<sub>2</sub>O] + [K<sub>2</sub>O]）が多過ぎると、熱膨張係数が高くなる虞がある。また、耐酸性が低下する虞がある。よって、アルカリ金属酸化物（[Li<sub>2</sub>O] + [Na<sub>2</sub>O] + [K<sub>2</sub>O]）の好適な下限範囲は10%以上、11%以上、12%以上、13%以上、14%以上、14.2%以上、14.5%以上、14.8%以上、15%以上、15.2%以上、15.5%以上、15.8%以上、特に16%以上である。よって、アルカリ金属酸化物（[Li<sub>2</sub>O] + [Na<sub>2</sub>O] + [K<sub>2</sub>O]）の好適な上限範囲は25%以下、23%以下、20%以下、19%以下、18%以下である。

[0048] モル比 ( $[SiO_2] + 1.2 \times [P_2O_5] - 3 \times [Al_2O_3] - [B_2O_3] - 2 \times [Li_2O] - 1.5 \times [Na_2O] - [K_2O]$ ) は、好ましくは−40%以上、−30%以上、−25%以上、−24%以上、−23%以上、−22%以上、−21%以上、−20%以上、−19%以上、特に−18%以上である。モル比 ( $[SiO_2] + 1.2 \times [P_2O_5] - 3 \times [Al_2O_3] - [B_2O_3] - 2 \times [Li_2O] - 1.5 \times [Na_2O] - [K_2O]$ ) が小さ過ぎると、耐酸性が低下し易くなる。一方、モル比 ( $[SiO_2] + 1.2 \times [P_2O_5] - 3 \times [Al_2O_3] - [B_2O_3] - 2 \times [Li_2O] - 1.5 \times [Na_2O] - [K_2O]$ ) が大き過ぎると、イオン交換性能を十分に発揮できない虞が生じる。よって、モル比 ( $[SiO_2] + 1.2 \times [P_2O_5] - 3 \times [Al_2O_3] - [B_2O_3] - 2 \times [Li_2O] - 1.5 \times [Na_2O] - [K_2O]$ ) は、好ましくは30%以下、20%以下、15%以下、10%以下、5%以下、特に0%以下である。なお、「モル比 ( $[SiO_2] + 1.2 \times [P_2O_5] - 3 \times [Al_2O_3] - [B_2O_3] - 2 \times [Li_2O] - 1.5 \times [Na_2O] - [K_2O]$ )」は、 $SiO_2$ の含有量と $P_2O_5$ の含有量の1.5倍との合量から、 $Al_2O_3$ の含有量の3倍、 $B_2O_3$ の含有量、 $Li_2O$ の含有量の2倍、 $Na_2O$ の含有量の1.5倍、 $K_2O$ の含有量の合量を減じたものである。

[0049] 上記成分以外にも、例えば以下の成分を添加してもよい。

[0050]  $CaO$ は、他の成分と比較して、耐失透性の低下を伴うことなく、高温粘度を低下させて、溶融性や成形性を高めたり、歪点やビッカース硬度を高める成分である。しかし、 $CaO$ の含有量が多過ぎると、イオン交換性能が低下したり、イオン交換処理時にイオン交換溶液を劣化させる虞がある。よって、 $CaO$ の好適な上限範囲は6%以下、5%以下、4%以下、3.5%以下、3%以下、2%以下、1%以下、1%未満、0.7%以下、0.5%以下、0.3%以下、0.1%以下、0.05%以下、特に0.01%以下である。

[0051]  $SrO$ と $BaO$ は、高温粘度を低下させて、溶融性や成形性を高めたり、歪点やヤング率を高める成分であるが、それらの含有量が多過ぎると、イオ

ン交換反応が阻害され易くなることに加えて、密度や熱膨張係数が不当に高くなったり、ガラスが失透し易くなる。よって、SrOとBaOの好適な含有量は、それぞれ0～2%、0～1.5%、0～1%、0～0.5%、0～0.1%、特に0～0.1%未満である。

[0052] ZnOは、イオン交換性能を高める成分であり、特に最表面の圧縮応力値を高める効果が大きい成分である。また低温粘性を低下させずに、高温粘性を低下させる成分である。ZnOの好適な下限範囲は0%以上、0.1%以上、0.3%以上、0.5%以上、0.7%以上、特に1%以上である。一方、ZnOの含有量が多過ぎると、ガラスが分相したり、耐失透性が低下したり、密度が高くなったり、応力深さが浅くなる傾向がある。よって、ZnOの好適な上限範囲は10%以下、6%以下、5%以下、4%以下、3%以下、2%以下、1.5%以下、1.3%以下、1.2%以下、特に1.1%以下である。

[0053] ZrO<sub>2</sub>は、ビッカース硬度を高める成分であると共に、液相粘度付近の粘性や歪点を高める成分であるが、その含有量が多過ぎると、耐失透性が著しく低下する虞がある。よって、ZrO<sub>2</sub>の好適な含有量は0～3%、0～1.5%、0～1%、特に0～0.1モル%である。

[0054] TiO<sub>2</sub>は、イオン交換性能を高める成分であり、また高温粘度を低下させる成分であるが、その含有量が多過ぎると、透明性や耐失透性が低下し易くなる。よって、TiO<sub>2</sub>の好適な含有量は0～3%、0～1.5%、0～1%、0～0.1%、特に0.001～0.1モル%である。

[0055] 清澄剤として、SO<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>の群（好ましくはSO<sub>3</sub>の群）から選択された一種又は二種以上を0.001～1モル%添加してもよい。

[0056] Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、原料から不可避免的に混入する不純物である。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の好適な含有量は1000ppm以下（0.1%以下）、800ppm未満、600ppm未満、400ppm未満、特に300ppm未満である。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有量が多過ぎると、カバーガラスの透過率が低下し易くなる。

一方、下限範囲は、10ppm以上、20ppm以上、30ppm以上、



50ppm以上、80ppm以上、100ppm以上である。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有量が少な過ぎると、高純度原料を使用する為、原料コストが高騰し、製品を安価に製造できなくなる。

[0057] は、

Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Hf<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の希土類酸化物は、ヤング率を高める成分である。しかし、原料コストが高く、また多量に添加すると、耐失透性が低下し易くなる。よって、希土類酸化物の好適な含有量は5%以下、4%以下、3%以下、2%以下、1%以下、0.5%以下、特に0.1モル%以下である。

[0058] 本発明の強化ガラス板（強化用ガラス板）は、環境的配慮から、ガラス組成として、実質的にAs<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、PbO、及びFを含有しないことが好ましい。また、環境的配慮から、実質的にBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有しないことも好ましい。「実質的に～を含有しない」とは、ガラス成分として積極的に明示の成分を添加しないものの、不純物レベルの添加を許容する趣旨であり、具体的には、明示の成分の含有量が0.05%未満の場合を指す。

[0059] 本発明の強化ガラス板（強化用ガラス板）は、以下の特性を有することが好ましい。

[0060] 密度は、好ましくは2.55g/cm<sup>3</sup>以下、2.53g/cm<sup>3</sup>以下、2.50g/cm<sup>3</sup>以下、2.49g/cm<sup>3</sup>以下、2.45g/cm<sup>3</sup>以下、特に2.35～2.44g/cm<sup>3</sup>である。密度が低い程、強化ガラス板を軽量化することができる。

[0061] 30～380℃における熱膨張係数は、好ましくは150×10<sup>-7</sup>/℃以下、100×10<sup>-7</sup>/℃以下、特に50～95×10<sup>-7</sup>/℃である。なお、「30～380℃における熱膨張係数」は、ディラトメーターを用いて、平均熱膨張係数を測定した値を指す。

[0062] 軟化点は、好ましくは950℃以下、940℃以下、930℃以下、920℃以下、910℃以下、900℃以下、890℃以下、880℃以下、870℃以下、860℃以下、850℃以下、840℃以下、830℃以下、

特に820~700℃である。なお、「軟化点」は、ASTM C338の方法に基づいて測定した値を指す。

[0063] 高温粘度 $10^{2.5}$  dPa·sにおける温度は、好ましくは1680℃以下、1680℃未満、1670℃以下、1660℃以下、1650℃以下、1640℃以下、1630℃以下、1620℃未満、1600℃以下、特に1400~1590℃が好ましい。高温粘度 $10^{2.5}$  dPa·sにおける温度が高過ぎると、熔融性や成形性が低下して、熔融ガラスを板状に成形し難くなる。なお、「高温粘度 $10^{2.5}$  dPa·sにおける温度」は、白金球引き上げ法で測定した値を指す。

[0064] 液相粘度は、好ましくは $10^{3.74}$  dPa·s以上、 $10^{4.5}$  dPa·s以上、 $10^{4.8}$  dPa·s以上、 $10^{4.9}$  dPa·s以上、 $10^{5.0}$  dPa·s以上、 $10^{5.1}$  dPa·s以上、 $10^{5.2}$  dPa·s以上、 $10^{5.3}$  dPa·s以上、 $10^{5.4}$  dPa·s以上、特に $10^{5.5}$  dPa·s以上である。なお、液相粘度が高い程、耐失透性が向上し、成形時に失透ブツが発生し難くなる。ここで、「液相粘度」とは、液相温度における粘度を白金球引き上げ法で測定した値を指す。「液相温度」とは、標準篩30メッシュ(500μm)を通過し、50メッシュ(300μm)に残るガラス粉末を白金ボートに入れて、温度勾配炉中に24時間保持した後、白金ボートを取り出し、顕微鏡観察により、ガラス内部に失透(失透ブツ)が認められた最も高い温度とする。

[0065] ヤング率は、好ましくは70GPa以上、74GPa以上、75~100GPa、特に76~90GPaである。ヤング率が低いと、板厚が薄い場合に、カバーガラスが撓み易くなる。なお、「ヤング率」は、周知の共振法で算出可能である。

[0066] 本発明の強化ガラス板は、表面に圧縮応力層を有している。最表面の圧縮応力値は、好ましくは165MPa以上、200MPa以上、220MPa以上、250MPa以上、280MPa以上、300MPa以上、310MPa以上、特に320MPa以上である。最表面の圧縮応力値が大きい程、

ビッカース硬度が高くなる。一方、表面に極端に大きな圧縮応力が形成されると、強化ガラスに内在する引っ張り応力が極端に高くなり、またイオン交換処理前後の寸法変化が大きくなる虞がある。このため、最表面の圧縮応力値は、好ましくは1200MPa以下、1100MPa以下、1000MPa以下、900MPa以下、700MPa以下、680MPa以下、650MPa以下、特に600MPa以下である。なお、イオン交換時間を短くしたり、イオン交換溶液の温度を下げれば、最表面の圧縮応力値が大きくなる傾向がある。

[0067] 応力深さは、好ましくは50 $\mu$ m以上、60 $\mu$ m以上、80 $\mu$ m以上、100 $\mu$ m以上、特に120 $\mu$ m以上である。応力深さが深い程、スマートフォンを落下させた際に、路面の突起物や砂粒が引っ張り応力層まで到達し難くなり、カバーガラスの破損確率を低下させることが可能になる。一方、応力深さが深過ぎると、イオン交換処理前後で寸法変化が大きくなる虞がある。更に最表面の圧縮応力値が低下する傾向がある。よって、応力深さは、好ましくは200 $\mu$ m以下、180 $\mu$ m以下、150 $\mu$ m以下、特に140 $\mu$ m以下である。なお、イオン交換時間を長くしたり、イオン交換溶液の温度を上げれば、応力深さが深くなる傾向がある。

[0068] 本発明の強化ガラス板において、板厚は、好ましくは2.0mm以下、1.5mm以下、1.3mm以下、1.1mm以下、1.0mm以下、0.9mm以下、特に0.8mm以下である。板厚が小さい程、強化ガラス板の質量を低下させることができる。一方、板厚が薄過ぎると、所望の機械的強度を得難くなる。よって、板厚は、好ましくは0.1mm以上、0.3mm以上、0.4mm以上、0.5mm以上、0.6mm以上、特に0.7mm以上である。

[0069] 本発明の強化ガラス板の製造方法は、ガラス組成として、モル%で、SiO<sub>2</sub> 55~80%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 11~25%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0~10%、Li<sub>2</sub>O 0.02~15%、Na<sub>2</sub>O 1~21%、K<sub>2</sub>O 0~10%、MgO 0.01~5%、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0~15%、SnO<sub>2</sub> 0~0.30%を含有し

、モル比 $[MgO]/[Al_2O_3] \leq 0.20$ であり、且つモル比 $([Li_2O] + [Na_2O] + [K_2O]) / [Al_2O_3] \geq 0.80$ である強化用ガラス板を用意する準備工程と、該強化用ガラス板に対して、複数回のイオン交換処理を行い、表面に圧縮応力層を有する強化ガラス板を得るイオン交換工程と、を備えることを特徴とする。なお、本発明の強化ガラス板の製造方法は、複数回のイオン交換処理を行うことを特徴にしているが、本発明の強化ガラス板は、複数回のイオン交換処理が行われている場合のみならず、1回だけイオン交換処理が行われている場合も包含するものとする。

[0070] 強化用ガラスを製造する方法は、例えば、以下の通りである。まず所望のガラス組成になるように調合したガラス原料を連続溶融炉に投入して、 $1400 \sim 1700^\circ C$ で加熱溶融し、清澄した後、溶融ガラスを成形装置に供給した上で板状に成形し、冷却することが好ましい。板状に成形した後に、所定寸法に切断加工する方法は、周知の方法を採用することができる。

[0071] 溶融ガラスを板状に成形する方法として、オーバーフローダウンドロー法が好ましい。オーバーフローダウンドロー法では、ガラス板の表面となるべき面は成形体耐火物の表面に接触せず、自由表面の状態に成形される。このため、未研磨でありながら、表面品位が良好なガラス板を安価に製造することができる。更に、オーバーフローダウンドロー法では、成形体耐火物として、アルミナ系耐火物やジルコニア系耐火物が使用される。そして、本発明の強化ガラス板（強化用ガラス板）は、アルミナ系耐火物やジルコニア系耐火物（特にアルミナ系耐火物）との適合性が良好であるため、これらの耐火物と反応して泡やブツ等を発生させ難い性質を有する。

[0072] オーバーフローダウンドロー法以外にも、種々の成形方法を採用することができる。例えば、フロート法、ダウンドロー法（スロットダウンドロー法、リドロー法等）、ロールアウト法、プレス法等の成形方法を採用することができる。

[0073] 溶融ガラスの成形時に、溶融ガラスの徐冷点から歪点の間の温度域を $3^\circ C$ ／分以上、且つ $1000^\circ C$ ／分未満の冷却速度で冷却することが好ましく、

その冷却速度の下限範囲は、好ましくは $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上、 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上、 $30^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上、特に $50^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上であり、上限範囲は、好ましくは $1000^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 未満、 $500^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 未満、特に $300^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 未満である。冷却速度が速過ぎると、ガラスの構造が粗になり、イオン交換処理後にビッカース硬度を高めることが困難になる。一方、冷却速度が遅過ぎると、ガラス板の生産効率が低下してしまう。

[0074] 本発明の強化ガラス板の製造方法では、複数回のイオン交換処理を行う。複数回のイオン交換処理として、 $\text{KNO}_3$ 溶融塩を含む溶融塩に浸漬させるイオン交換処理を行った後、 $\text{NaNO}_3$ 溶融塩を含む溶融塩に浸漬させるイオン交換処理を行うことが好ましい。このようにすれば、深い応力深さを確保しながら、最表面の圧縮応力値を高めることができる。

[0075] 特に、本発明の強化ガラス板の製造方法では、 $\text{NaNO}_3$ 溶融塩又は $\text{NaNO}_3$ と $\text{KNO}_3$ 混合溶融塩に浸漬させるイオン交換処理（第1のイオン交換工程）を行った後、 $\text{KNO}_3$ と $\text{LiNO}_3$ 混合溶融塩に浸漬させるイオン交換処理（第2のイオン交換工程）を行うことが好ましい。このようにすれば、厚み方向に屈曲している応力プロファイルを形成することができる。特に、図1に示す非単調の応力プロファイル、つまり少なくとも第1ピーク、第2ピーク、第1ボトム、第2ボトムを有する応力プロファイルを形成することができる。結果として、スマートフォンを落下させた際のカバーガラスの破損確率を大幅に低下させることが可能になる。

[0076] 第1のイオン交換工程では、ガラス中に含まれる $\text{Li}$ イオンと溶融塩中の $\text{Na}$ イオンがイオン交換し、 $\text{NaNO}_3$ と $\text{KNO}_3$ 混合溶融塩を用いる場合、更にガラス中に含まれる $\text{Na}$ イオンと溶融塩中の $\text{K}$ イオンがイオン交換する。ここで、ガラス中に含まれる $\text{Li}$ イオンと溶融塩中の $\text{Na}$ イオンのイオン交換は、ガラス中に含まれる $\text{Na}$ イオンと溶融塩中の $\text{K}$ イオンのイオン交換よりもスピードが速く、イオン交換の効率が低い。第2のイオン交換工程では、ガラス表面近傍（最表面から板厚の20%までの浅い領域）における $\text{Na}$ イオンと溶融塩中の $\text{Li}$ イオンがイオン交換し、加えてガラス表面近傍（

最表面から板厚の20%までの浅い領域)におけるNaイオンと熔融塩中のKイオンがイオン交換する。すなわち、第2のイオン交換工程では、ガラス表面近傍におけるNaイオンを離脱させつつ、イオン半径の大きいKイオンを導入することができる。結果として、深い応力深さを維持しながら、最表面の圧縮応力値を高めることができる。

[0077] 第1のイオン交換工程では、熔融塩の温度は360~400℃が好ましく、イオン交換時間は30分~6時間が好ましい。第2のイオン交換工程では、イオン交換溶液の温度は370~400℃が好ましく、イオン交換時間は15分~3時間が好ましい。

[0078] 非単調の応力プロファイルを形成する上で、第1のイオン交換工程で用いるNaNO<sub>3</sub>とKNO<sub>3</sub>混合熔融塩では、NaNO<sub>3</sub>の濃度がKNO<sub>3</sub>の濃度よりも高いことが好ましく、第2のイオン交換工程で用いるKNO<sub>3</sub>とLiNO<sub>3</sub>混合熔融塩では、KNO<sub>3</sub>の濃度がLiNO<sub>3</sub>の濃度よりも高いことが好ましい。

[0079] 第1のイオン交換工程で用いるNaNO<sub>3</sub>とKNO<sub>3</sub>混合熔融塩において、KNO<sub>3</sub>の濃度は、0質量%超、好ましくは0.5質量%以上、1質量%以上、5質量%以上、7質量%以上、10質量%以上、15質量%以上、特に20~90質量%である。KNO<sub>3</sub>の濃度が高過ぎると、ガラス中に含まれるLiイオンと熔融塩中のNaイオンがイオン交換する際に形成される圧縮応力値が低下し過ぎる虞がある。また、KNO<sub>3</sub>の濃度が低過ぎると、表面応力計FSM-6000による応力測定が困難になる虞がある。

[0080] 第2のイオン交換工程で用いるKNO<sub>3</sub>とLiNO<sub>3</sub>混合熔融塩において、LiNO<sub>3</sub>の濃度は、好ましくは0超~5質量%、0超~3質量%、0超~2質量%、特に0.1~1質量%である。LiNO<sub>3</sub>の濃度が低過ぎると、ガラス表面近傍におけるNaイオンが離脱し難くなる。一方、LiNO<sub>3</sub>の濃度が高過ぎると、ガラス表面近傍におけるNaイオンと熔融塩中のKイオンのイオン交換によって形成される圧縮応力値が低下し過ぎる虞がある。

## 実施例 1

[0081] 以下、実施例に基づいて、本発明を説明する。なお、以下の実施例は、単なる例示である。本発明は、以下の実施例に何ら限定されない。

[0082] 表1は、本発明の実施例（試料No. 1～6、9、10）および比較例（試料No. 7、8）のガラス組成とガラス特性を示している。なお、表中で「N. A.」は未測定を意味しており、 $(Li + Na + K) / Al$ は、モル比  $([Li_2O] + [Na_2O] + [K_2O]) / [Al_2O_3]$ を意味しており、 $Mg / Al$ は、モル比  $[MgO] / [Al_2O_3]$ を意味している。

[0083] [表1]

mol%	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10
SiO <sub>2</sub>	62.01	70.27	66.07	69.27	61.03	67.05	64.34	65.21	69.87	66.87
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.74	11.44	13.50	11.44	16.73	13.52	13.50	13.50	12.10	12.65
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.49	0.47	0.48	0.47	0.49	0.48	0.48	0.48	6.00	7.50
Li <sub>2</sub> O	6.01	0.02	2.34	0.02	5.99	2.36	2.34	2.34	7.70	8.05
Na <sub>2</sub> O	9.93	15.17	13.14	15.17	9.95	13.12	13.14	13.14	2.20	2.30
K <sub>2</sub> O	0.47	1.38	1.02	1.38	0.47	1.02	1.02	1.02	0.005	0.005
MgO	1.00	1.00	2.00	2.00	2.00	1.00	3.73	2.86	2.00	2.50
SnO <sub>2</sub>	0.06	0.15	0.12	0.15	0.06	0.12	0.12	0.12	0.03	0.03
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.002	0.002	0.003	0.002	0.003	0.002	0.003	0.002	0.002	0.002
TiO <sub>2</sub>	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.18	0.01	1.23	0.01	3.17	1.24	1.23	1.23	0.001	0.001
Cl	0.10	0.09	0.09	0.09	0.10	0.09	0.09	0.09	0.1	0.1
Mg/Al	0.06	0.09	0.15	0.17	0.12	0.07	0.28	0.21	0.17	0.20
(Li+Na+K)/Al	0.98	1.45	1.22	1.45	0.98	1.22	1.22	1.22	0.82	0.82
失透ブツ	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○
密度,g/cm <sup>3</sup>	2.410	2.432	2.423	2.435	2.419	2.418	2.442	2.435	2.330	2.334
CTE <sub>30-380℃</sub> , ×10 <sup>-7</sup> /°C	80.4	88.8	88.9	89.8	82.3	88.7	91.4	91.4	N.A.	N.A.
軟化点,°C	907	850.5	890.5	861	888	882.5	887.5	891	877	N.A.
高温粘度10 <sup>2.5</sup> dPa·s,°C	1603	1664	1637	1655	1578	1662	1599	1616	1608	N.A.

[0084] 次のようにして表中の各試料を作製した。まず表中のガラス組成になるように、ガラス原料を調合し、白金ポットを用いて1600℃で21時間溶融した。続いて、得られた溶融ガラスをカーボン板の上に流し出して、平板形状に成形した後、徐冷点から歪点の間の温度域を3℃/分で冷却し、ガラス板（強化用ガラス板）を得た。得られたガラス板について、板厚が1.5mmになるように表面を光学研磨した後、種々の特性を評価した。

- [0085] また、成形体耐火物との反応性の評価は以下のようにして行った。まず、各ガラスを適度なサイズに切断し、成形体耐火物と同成分のアルミナ耐火物と共に、白金ボートに入れ、温度勾配炉中に48時間保持する。その後、白金ボートを取り出し、 $10^{4.5}$  dPa・sにおける温度以上で保持されていた箇所の顕微鏡観察を行い、成形体耐火物との界面に失透（失透ブツ）が認められたものを「×」、認められなかったものを「○」とした。
- [0086] 密度は、周知のアルキメデス法によって測定した値である。
- [0087]  $30\sim 380^{\circ}\text{C}$ における熱膨張係数（ $\text{CTE}_{30-380^{\circ}\text{C}}$ ）は、ディラトメーターを用いて、平均熱膨張係数を測定した値である。
- [0088] 軟化点は、ASTM C338の方法に基づいて測定した値である。
- [0089] 高温粘度 $10^{2.5}$  dPa・sにおける温度は、白金球引き上げ法で測定した値である。
- [0090] 表から明らかのように、試料No. 1～6、9、10は、モル比  $[\text{MgO}] / [\text{Al}_2\text{O}_3]$  が0.20以下であるため、成形体耐火物との失透ブツは認められなかった。更にモル比  $([\text{Li}_2\text{O}] + [\text{Na}_2\text{O}] + [\text{K}_2\text{O}]) / [\text{Al}_2\text{O}_3]$  が0.80以上であるため、イオン交換処理により、高い圧縮応力が形成されると考えられる。
- [0091] 一方、試料No. 7、8は、モル比  $[\text{MgO}] / [\text{Al}_2\text{O}_3]$  が0.20より大きいため、成形体耐火物との失透ブツが認められた。このようにして得られたガラスに対して、例えば $\text{KNO}_3$ 溶融塩を含む溶融塩に浸漬させるイオン交換処理を行った後、 $\text{NaNO}_3$ 溶融塩を含む溶融塩に浸漬させるイオン交換処理を行うことにより、本発明の強化ガラスを得ることができる。

### 産業上の利用可能性

- [0092] 本発明の強化ガラス板は、携帯電話、デジタルカメラ、PDA（携帯端末）等のタッチパネルディスプレイのカバーガラスとして好適である。また、本発明の強化ガラス板は、これらの用途以外にも、高い機械的強度が要求される用途、例えば窓ガラス、磁気ディスク用基板、フラットパネルディスプレイ用基板、フレキシブルディスプレイ用基板、太陽電池用カバーガラス、



固体撮像素子用カバーガラス、車載用カバーガラスへの応用が期待される。

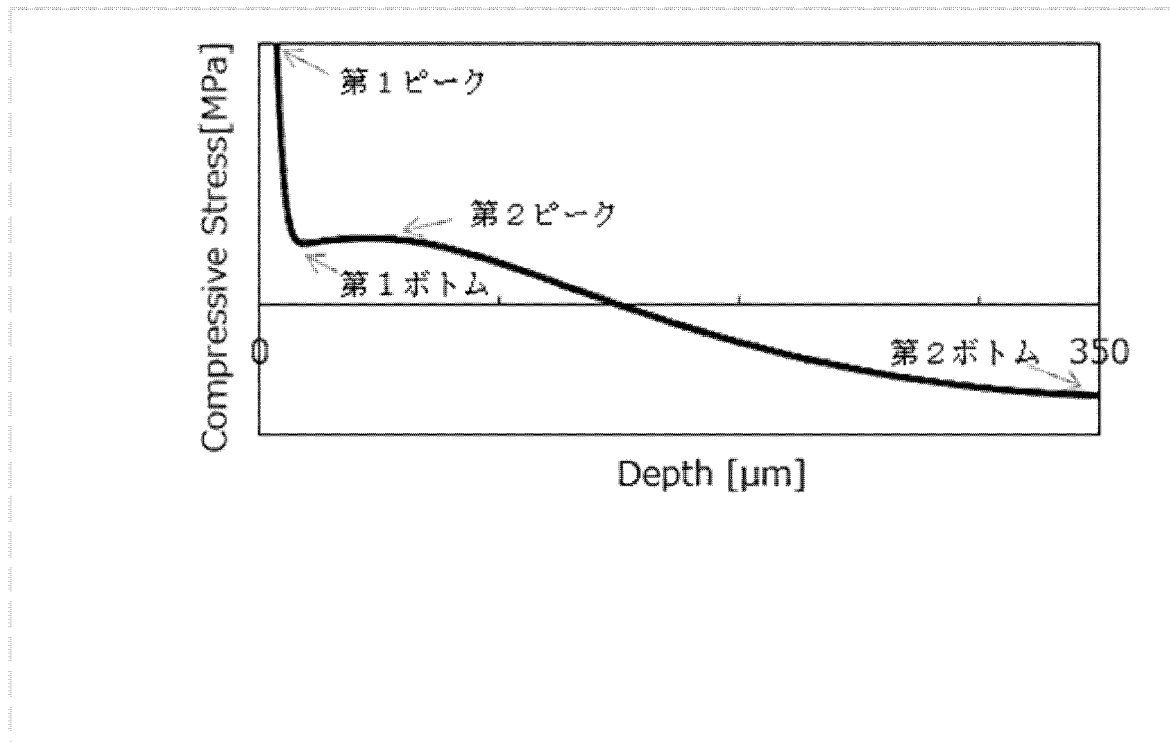
## 請求の範囲

- [請求項1] 表面に圧縮応力層を有する強化ガラス板において、ガラス組成として、モル%で、 $\text{SiO}_2$  55~80%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  11~25%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  0~10%、 $\text{Li}_2\text{O}$  0.02~15%、 $\text{Na}_2\text{O}$  1~21%、 $\text{K}_2\text{O}$  0~10%、 $\text{MgO}$  0.01~5%、 $\text{P}_2\text{O}_5$  0~15%、 $\text{SnO}_2$  0~0.30%を含有し、モル比 $[\text{MgO}]/[\text{Al}_2\text{O}_3] \leq 0.20$ であり、且つモル比 $([\text{Li}_2\text{O}] + [\text{Na}_2\text{O}] + [\text{K}_2\text{O}]) / [\text{Al}_2\text{O}_3] \geq 0.80$ であることを特徴とする強化ガラス板。
- [請求項2]  $\text{Li}_2\text{O}$ の含有量が11.4モル%以下であることを特徴とする請求項1に記載の強化ガラス板。
- [請求項3]  $\text{P}_2\text{O}_5$ の含有量が0.001モル%以上であることを特徴とする請求項1又は2に記載の強化ガラス板。
- [請求項4]  $\text{K}_2\text{O}$ の含有量が0.001モル%以上であることを特徴とする請求項1~3の何れか一項に記載の強化ガラス板。
- [請求項5]  $\text{B}_2\text{O}_3$ の含有量が0.4モル%以上であることを特徴とする請求項1~4の何れか一項に記載の強化ガラス板。
- [請求項6]  $\text{Cl}$ の含有量が0.02モル%以上であることを特徴とする請求項1~5の何れか一項に記載の強化ガラス板。
- [請求項7] アルミナ耐火物に  $10^{4.5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$  における温度以上の温度で48時間接触させた際に失透ブツが発生しないことを特徴とする請求項1~6の何れか一項に記載の強化ガラス板。
- [請求項8] 軟化点が $920^\circ\text{C}$ 以下であることを特徴とする請求項1~7の何れか一項に記載の強化ガラス板。
- [請求項9] 圧縮応力層の最表面の圧縮応力値が $200 \sim 1200 \text{ MPa}$ であることを特徴とする請求項1~8の何れか一項に記載の強化ガラス板。
- [請求項10] 圧縮応力層の応力深さが $50 \sim 200 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1~9の何れか一項に記載の強化ガラス板。

- [請求項11] 高温粘度  $10^{2.5} \text{ dPa} \cdot \text{s}$  における温度が  $1680^\circ\text{C}$  未満であることを特徴とする請求項1～10の何れか一項に記載の強化ガラス板。
- [請求項12] 板厚方向の中央部にオーバーフロー合流面を有することを特徴とする請求項1～11の何れか一項に記載の強化ガラス板。
- [請求項13] タッチパネルディスプレイのカバーガラスに用いることを特徴とする請求項1～12の何れか一項に記載の強化ガラス板。
- [請求項14]  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の含有量が0.001～0.1モル%であることを特徴とする請求項1～13の何れか一項に記載の強化ガラス板。
- [請求項15]  $\text{TiO}_2$ の含有量が0.001～0.1モル%であることを特徴とする請求項1～14の何れか一項に記載の強化ガラス板。
- [請求項16]  $\text{SnO}_2$ の含有量が0.001モル%以上であることを特徴とする請求項1～15の何れか一項に記載の強化ガラス板。
- [請求項17] 厚み方向の応力プロファイルが、屈曲していることを特徴とする請求項1～16の何れか一項に記載の強化ガラス板。
- [請求項18] 厚み方向の応力プロファイルが、少なくとも第1ピーク、第2ピーク、第1ボトム、第2ボトムを有することを特徴とする請求項1～17の何れか一項に記載の強化ガラス板。
- [請求項19] ガラス組成として、モル%で、 $\text{SiO}_2$  55～80%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  11～25%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  0～10%、 $\text{Li}_2\text{O}$  0.02～15%、 $\text{Na}_2\text{O}$  1～21%、 $\text{K}_2\text{O}$  0～10%、 $\text{MgO}$  0.01～5%、 $\text{P}_2\text{O}_5$  0～15%、 $\text{SnO}_2$  0～0.30%を含有し、モル比 $[\text{MgO}]/[\text{Al}_2\text{O}_3] \leq 0.20$ であり、且つモル比 $([\text{Li}_2\text{O}] + [\text{Na}_2\text{O}] + [\text{K}_2\text{O}]) / [\text{Al}_2\text{O}_3] \geq 0.80$ である強化用ガラス板を用意する準備工程と、該強化用ガラス板に対して、複数回のイオン交換処理を行い、表面に圧縮応力層を有する強化ガラス板を得るイオン交換工程と、を備えることを特徴とする強化ガラス板の製造方法。

[請求項20] ガラス組成として、モル%で、 $\text{SiO}_2$  55~80%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  11~25%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  0~10%、 $\text{Li}_2\text{O}$  0.02~15%、 $\text{Na}_2\text{O}$  1~21%、 $\text{K}_2\text{O}$  0~10%、 $\text{MgO}$  0.01~5%、 $\text{P}_2\text{O}_5$  0~15%、 $\text{SnO}_2$  0~0.30%を含有し、モル比 $[\text{MgO}]/[\text{Al}_2\text{O}_3] \leq 0.20$ であり、且つモル比 $([\text{Li}_2\text{O}] + [\text{Na}_2\text{O}] + [\text{K}_2\text{O}]) / [\text{Al}_2\text{O}_3] \geq 0.80$ であることを特徴とする強化用ガラス板。

[図1]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/047907

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C03C 3/097</i> (2006.01)i; <i>C03C 3/11</i> (2006.01)i; <i>C03C 21/00</i> (2006.01)i; <i>G09F 9/00</i> (2006.01)i FI: C03C3/097; C03C21/00 101; C03C3/11; C03C21/00 Z; G09F9/00 313		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C03C1/00-C03C14/00; C03C21/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) INTERGLAD		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2020/138062 A1 (NIPPON ELECTRIC GLASS CO.) 02 July 2020 (2020-07-02) tables 15, 22, 23, no. 146, 155, 213, many other examples, paragraphs [0054], [0069], [0103]-[0115], [0118], [0119], [0122]	1-20
Y		14, 17-18
X	WO 2020/075709 A1 (NIPPON ELECTRIC GLASS CO.) 16 April 2020 (2020-04-16) tables 1, 2, fig. 6, paragraphs [0001], [0058], [0067], [0068], [0097]-[0110]	1-14, 16-20
A		15
X	JP 2019-031428 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO.) 28 February 2019 (2019-02-28) tables 1, 2, no. 2, many other examples, paragraphs [0071]-[0083]	1-16, 19-20
Y		17-18
X	JP 2013-536155 A (CORNING INC.) 19 September 2013 (2013-09-19) table 1, composition 21-23, paragraphs [0015], [0029]	1-5, 7-13, 16, 19-20
Y		14, 17-18
A		6, 15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>18 February 2022</b>		Date of mailing of the international search report <b>01 March 2022</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2021/047907**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2020/138062	A1	02 July 2020	CN	112888663	A	
WO	2020/075709	A1	16 April 2020	CN	112839913	A	
JP	2019-031428	A	28 February 2019	(Family: none)			
JP	2013-536155	A	19 September 2013	US	2012/0052271	A1	
				table 1, composition 21-23, paragraphs [0017], [0031]			
				CN	103068759	A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C03C 3/097(2006.01)i; C03C 3/11(2006.01)i; C03C 21/00(2006.01)i; G09F 9/00(2006.01)i FI: C03C3/097; C03C21/00 101; C03C3/11; C03C21/00 Z; G09F9/00 313		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C03C1/00-C03C14/00; C03C21/00 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） INTERGLAD		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2020/138062 A1（日本電気硝子株式会社）02.07.2020（2020-07-02） 表15, 22-23, No.146, 155, 213、その他実施例多数、段落 [0054] , [0069] , [0103] - [0115] , [0118] - [0119] , [0122]	1-20
Y		14, 17-18
X	WO 2020/075709 A1（日本電気硝子株式会社）16.04.2020（2020-04-16） 表1, 2、図6、段落 [0001] , [0058] , [0067] - [0068] , [0097] - [0110]	1-14, 16-20
A		15
X	JP 2019-031428 A（日本電気硝子株式会社）28.02.2019（2019-02-28） 表1, 2, No.2、その他実施例多数、段落 [0071] - [0083]	1-16, 19-20
Y		17-18
X	JP 2013-536155 A（コーニング インコーポレイテッド）19.09.2013（2013-09-19） 表1、組成21-23、段落 [0015] , [0029]	1-5, 7-13, 16, 19-20
Y		14, 17-18
A		6, 15
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 18.02.2022	国際調査報告の発送日 01.03.2022	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 須藤 英輝 4T 1584 電話番号 03-3581-1101 内線 3465	



国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/047907

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2020/138062 A1	02.07.2020	CN 112888663 A	
WO 2020/075709 A1	16.04.2020	CN 112839913 A	
JP 2019-031428 A	28.02.2019	(ファミリーなし)	
JP 2013-536155 A	19.09.2013	US 2012/0052271 A1 表1、組成21-23、段落 [0017] , [0031]	
		CN 103068759 A	