

(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
2019年1月31日(31.01.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/022035 A1

- (51) 国際特許分類:
C03C 10/12 (2006.01) *C03C 21/00* (2006.01)
C03B 32/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/027579
- (22) 国際出願日: 2018年7月23日(23.07.2018)
- (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 2017-144868 2017年7月26日(26.07.2017) JP
特願 2018-002200 2018年1月10日(10.01.2018) JP
- (71) 出願人: A G C 株式会社 (AGC INC.) [JP/JP];
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 李 清 (LI Qing); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 今北 健二 (IMAKITA Kenji); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 小池 章夫 (KOIKE Akio); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 前田 枝里子 (MAEDA Eriko); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所 (EIKOH PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング10階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, 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, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, 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))

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

(54) 発明の名称: 化学強化ガラスおよびその製造方法

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a chemically strengthened glass having excellent transparency and strength and being scratch resistant. The present invention pertains to a chemically strengthened glass that: has a compressive stress layer on the surface thereof; has a visible light transmittance of at least 70% when the thickness thereof is converted to 0.8 mm; has a surface compressive stress of at least 600 MPa; has a compressive stress depth of at least 80 μm; and contains a β-spodumene.

(57) 要約: 本発明は、透明性と強度に優れ、かつ傷つきにくい化学強化ガラスの提供を目的とする。本発明は、表面に圧縮応力層を有する化学強化ガラスであって、厚さが0.8mmに換算した可視光透過率が70%以上であり、表面圧縮応力が600MPa以上かつ圧縮応力深さが80μm以上であり、β-スポジュメンを含有する化学強化ガラスに関する。



WO 2019/022035 A1

明 細 書

発明の名称：化学強化ガラスおよびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、化学強化ガラスおよびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 携帯端末のカバーガラス等には、化学強化ガラスが用いられている。

化学強化ガラスは、例えばアルカリ金属イオンを含む熔融塩にガラスを接触させて、ガラス中のアルカリ金属イオンと、熔融塩中のアルカリ金属イオンとの間でイオン交換を生じさせ、ガラス表面に圧縮応力層を形成したものである。

[0003] 結晶化ガラスは、ガラス中に結晶を析出させたものであり、結晶を含まない非晶質ガラスと比較して硬く、傷つきにくい。特許文献1には、結晶化ガラスをイオン交換処理して化学強化した例が記載されている。しかし、結晶化ガラスは、透明性の点で非晶質ガラスに及ばない。

[0004] 特許文献2には、透明結晶化ガラスが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特表2016-529201号公報

特許文献2：日本国特開昭64-52631号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、透明結晶化ガラスでもカバーガラスに適するほどの高い透明性を有するものは少ない。また、特許文献2に記載の結晶化ガラスは化学強化されていないので、カバーガラスとしては強度が不十分である。

[0007] 携帯端末のカバーガラスは、画面の視認性を確保するために、使用中に変色や透過率の低下が生じないことが求められる。しかし、一般的なガラスに光を照射すると、ガラス中に少量含まれる遷移金属イオンの価数が増加する

等のために色の变化や透過率の低下（ソラリゼーション）が生じることが知られている。

[0008] 結晶化ガラスの化学強化特性は、ガラス組成や析出結晶の影響を強く受ける。結晶化ガラスの傷付きにくさや透明性も、ガラス組成や析出結晶の影響を強く受ける。そこで、化学強化特性と透明性の両方が優れる結晶化ガラスを得るためには、ガラス組成や析出結晶の微妙な調整が必要となる。

本発明は、透明性と強度に優れ、かつ傷つきにくい化学強化ガラスを提供する。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は、表面に圧縮応力層を有する化学強化ガラスであって、表面圧縮応力が600MPa以上、圧縮応力深さが80 μ m以上であり、 β -スポジューメンを含有する結晶化ガラスであり、厚さが0.8mmにおける可視光透過率が70%以上である化学強化ガラスを提供する。

また、酸化物基準の質量%表示で、SiO₂を58~70%、Al₂O₃を15~30%、Li₂Oを2~10%、Na₂Oを0~5%、K₂Oを0~2%、SnO₂を0.5~6%、ZrO₂を0.5~6%、P₂O₅を0~6%含有し、Na₂OおよびK₂Oの含有量の合計が1~5%である非晶質ガラスを結晶化して β -スポジューメンを含む結晶化ガラスとし、該結晶化ガラスを化学強化する、化学強化ガラスの製造方法を提供する。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、透明性と機械的強度に優れ、傷つきにくい化学強化ガラスが得られる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図1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る。

[図2]図2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る。

[図3]図3は、結晶化ガラスの粉末X線回折パターンの一例を示す図である。

[図4]図4は、結晶化ガラス表面のSEM像の一例を示す。

[図5]図5は、結晶化ガラス薄片のTEM像の一例を示す。

発明を実施するための形態

[0012] 本明細書において数値範囲を示す「～」とは、特段の定めがない限り、その前後に記載された数値を下限值及び上限値として含む意味で使用される。

[0013] 本明細書においては、「非晶質ガラス」と「結晶化ガラス」とを合わせて「ガラス」という。本明細書において「非晶質ガラス」は、粉末X線回折法によって、結晶を示す回折ピークが認められないガラスをいう。「結晶化ガラス」は、「非晶質ガラス」を加熱処理して、結晶を析出させたものであり、結晶を含有する。

粉末X線回折測定は、CuK α 線を用いて 2θ が $10^\circ \sim 80^\circ$ の範囲を測定し、回折ピークが現れた場合には、例えば、3強線法によって析出結晶を同定する。

[0014] 以下において、「化学強化ガラス」は、化学強化処理を施した後のガラスを指し、「化学強化用ガラス」は、化学強化処理を施す前のガラスを指す。

また、「化学強化ガラスの母組成」とは、化学強化用ガラスのガラス組成であり、極端なイオン交換処理がされた場合を除いて、化学強化ガラスの圧縮応力深さ(DOL)より深い部分のガラス組成は化学強化ガラスの母組成である。

[0015] 本明細書において、ガラス組成は、特に断らない限り酸化物基準の質量%表示で表し、質量%を単に「%」と表記する。

また、本明細書において「実質的に含有しない」とは、原材料等に含まれる不純物レベル以下である、つまり意図的に加えたものではないことをいう。具体的には、たとえば0.1%未満である。

[0016] 本明細書において「応力プロファイル」はガラス表面からの深さを変数として圧縮応力値を表したものをいう。一例を図1、図2に示す。応力プロファイルにおいて、引張応力は負の圧縮応力として表される。

「圧縮応力値(CS)」は、ガラスの断面を薄片化し、該薄片化したサンプルを複屈折イメージングシステムで解析することによって測定できる。複屈折イメージングシステムとしては、例えば、東京インストルメンツ製複屈

折イメージングシステム *Abrio-IM* がある。また、散乱光光弾性を利用して測定できる。この方法では、ガラスの表面から光を入射し、その散乱光の偏光を解析して CS を測定できる。散乱光光弾性を利用した応力測定器としては、例えば、折原製作所製散乱光光弾性応力計 *SLP-1000* がある。

また、「圧縮応力層深さ (DOL)」は、圧縮応力値 CS がゼロとなる深さである。

[0017] 以下では表面圧縮応力を CS_0 、深さが $DOL/4$ における圧縮応力を CS_1 、深さが $DOL/2$ における圧縮応力を CS_2 と記載することがある。

また、圧縮応力値が $CS_0/2$ となる深さを DOL_1 とし、次の式で表される m_1 をガラス表面から深さ DOL_1 における応力プロファイルの傾きとする。

$$m_1 = (CS_0 - CS_0/2) / (0 - DOL_1)$$

次の式で表される m_2 を深さ $DOL/4$ から深さ $DOL/2$ における応力プロファイルの傾きとする。

$$m_2 = (CS_1 - CS_2) / (DOL/4 - DOL/2)$$

次の式で表される m_3 を深さ $DOL/2$ から深さ DOL における応力プロファイルの傾きとする。

$$m_3 = (CS_2 - 0) / (DOL/2 - DOL)$$

[0018] 本明細書において「内部引張応力 (CT)」は、板厚 t の $1/2$ の深さにおける引張応力値をいう。

[0019] 本明細書において「可視光透過率」は、 $380\text{nm} \sim 780\text{nm}$ における平均透過率をいう。また、「ヘーズ値」は C 光源を使用し、*JIS K3761:2000* に従って測定する。

本明細書において、「ソラリゼーション耐性」は、ソラリゼーションを生じにくいガラスの性質であり、以下の方法で評価できる。

厚さ 0.8mm のガラス板について、 250W の低圧水銀ランプの光を 50mm の距離から 60 分間照射する前後に彩度 C^* を測定し、照射前後の彩度

差を評価する。彩度 C^* は1976年に国際照明委員会(CIE)で規格化された $L^*a^*b^*$ 表色系により次式で表される。

[0020] [数1]

$$(C^*) = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2}$$

[0021] 彩度 C^* の値は、分光光度計により、積分球を用いて380~780nmの透過率を測定してXYZ表色系の色座標を算出し、 $L^*a^*b^*$ 表色系に換算して求められる。

[0022] 本明細書において「ピッカース硬度」は、JIS R1610:2003に規定されるピッカース硬さ(HVO.1)である。

また、「破壊韌性値」は、JIS R1607:2010に規定される圧子圧入法(IF法)破壊韌性値をいう。

[0023] <化学強化ガラス>

本発明の化学強化ガラス(以下において、「本強化ガラス」ということがある)は、後に説明する結晶化ガラスである化学強化用ガラス(以下において「本結晶化ガラス」ということがある)を化学強化して得られる。

本強化ガラスは、表面圧縮応力 CS_0 が600MPa以上なので、撓み等の変形によって割れにくく、好ましい。本強化ガラスの表面圧縮応力は、800MPa以上がより好ましい。

[0024] 本強化ガラスは、圧縮応力深さDOLが80 μ m以上なので、表面に傷が生じた時も割れにくく、好ましい。DOLは、好ましくは100 μ m以上である。

また、圧縮応力値が50MPa以上となる最大深さ(以下において「50MPa深さ」ということがある。)が80 μ m以上であると、アスファルト落下強度が高くなるのでより好ましい。50MPa深さは、さらに好ましくは100 μ m以上である。

[0025] ここで、アスファルト落下強度は、以下のアスファルト落下試験によって評価できる。

(アスファルト落下試験)

評価対象のガラス板 (120 mm × 60 mm × 0.8 mm) をスマートフォンのカバーガラスに見立てて、スマートフォンを模擬した筐体に取り付けて、平坦なアスファルト面上に落下する。ガラス板と筐体を合わせた質量は約140 gとする。

高さ30 cmから試験を開始し、化学強化ガラス板が割れなかったら、高さを10 cm高くして落下させる試験を繰り返し、割れたときの高さ [単位: cm] を記録する。この試験を1セットとして、10セット繰り返し、割れたときの高さの平均値を「落下高さ」とする。

本強化ガラスのアスファルト落下試験における落下高さは、100 cm以上が好ましい。

[0026] 本強化ガラスにおいて、ガラス表面から深さ DOL_1 における応力プロファイルの傾き m_1 は $-50 MPa/\mu m$ 以下が好ましく、 $-55 MPa/\mu m$ 以下がより好ましく、 $-60 MPa/\mu m$ 以下がさらに好ましい。化学強化ガラスは、表面に圧縮応力層を形成したガラスであり、表面から遠い部分には引張応力が発生することから、その応力プロファイルは、深さがゼロの表面から内部に向かって負の傾きを有している。そこで m_1 は負の値であり、その絶対値が大きいことで、表面圧縮応力 CS_0 が大きく、かつ内部引張応力 CT が小さい応力プロファイルが得られる。

深さ $DOL/4$ から深さ $DOL/2$ における応力プロファイルの傾き m_2 は負の値を有する。傾き m_2 は、強化ガラスが破壊した時の破片の飛散を抑制するために -5 以上が好ましく、 -3 以上がより好ましく、 -2 以上がさらに好ましい。 m_2 は大きすぎると $50 MPa$ 深さが小さくなり、アスファルト落下強度が不足するおそれがある。 $50 MPa$ 深さを大きくするために、 m_2 は -0.3 以下が好ましく、 -0.5 以下がより好ましく、 -0.7 以下がさらに好ましい。

[0027] 本強化ガラスにおいて、深さ $DOL/2$ から DOL における応力プロファイルの傾き m_3 は、負の値を有する。強化ガラスが破壊した時の破片の飛散を

抑制するために、 m_3 は、 -5 以上が好ましく、 -3 以上がより好ましく、 -2 以上がさらに好ましい。 m_3 の絶対値は小さすぎると 50MPa 深さが小さくなり、傷付いた際に割れやすくなる。 50MPa 深さを大きくするために、 m_3 は -0.3 以下が好ましく、 -0.5 以下がより好ましく、 -0.7 以下がさらに好ましい。

傾き m_2 と傾き m_3 の比 m_2/m_3 は 2 以下であると、深い DOL とともに小さい CT が得られるので好ましい。 m_2/m_3 は 1.5 以下がより好ましく、 1 以下がさらに好ましい。強化ガラスの端面にクラックが発生することを防止するためには、 m_2/m_3 は 0.3 以上が好ましく、 0.5 以上がより好ましく、 0.7 以上がさらに好ましい。

[0028] 本強化ガラスの内部引張応力 (CT) は 110MPa 以下であると、化学強化ガラスが破壊した時に破片の飛散が抑制されるので好ましい。 CT は、より好ましくは 100MPa 以下、さらに好ましくは 90MPa 以下である。一方で CT を小さくすると CS が小さくなり、十分な強度が得られ難くなる傾向がある。そのため、 CT は 50MPa 以上が好ましく、 55MPa 以上がより好ましく、 60MPa 以上がさらに好ましい。

[0029] 本強化ガラスの4点曲げ強度は、 900MPa 以上が好ましい。

ここで4点曲げ強度は、 $40\text{mm} \times 5\text{mm} \times 0.8\text{mm}$ の試験片を用いて、下スパン 30mm 、上スパン 10mm 、クロスヘッドスピード $0.5\text{mm}/\text{分}$ で測定する。 10 試験片の平均値を4点曲げ強度とする。

[0030] 本強化ガラスのビッカース硬度は、化学強化処理によって、強化前よりも大きくなる傾向がある。結晶中の小さいイオンと熔融塩中の大きいイオンとのイオン交換によって、結晶中に圧縮応力が生じるため、と考えられる。

本強化ガラスのビッカース硬度は、 720 以上が好ましく、 740 以上がより好ましく、 780 以上がさらに好ましい。また、本強化ガラスのビッカース硬度は、通常は 950 以下である。

[0031] 図3に本強化ガラスと強化前の結晶化ガラス（化学強化用ガラス）とのX線回折パターンの例を示す。図3において、実線は強化前の結晶化ガラス板

について測定されたX線回折パターンであり、図3中に黒丸で示した β ースポジューメン結晶の回折線が認められる。点線で示したのは、化学強化後の結晶化ガラス板について測定されたX線回折パターンである。化学強化によって回折ピークの位置が低角度側にシフトしているのは、結晶中の小さいイオンと熔融塩中の大きいイオンとのイオン交換が生じて、格子面間隔が大きくなったためと考えられる。

しかし、本発明者等が化学強化前後の粉末X線回折パターンを比較したところ、このような回折線のシフトは認められなかった。これは、化学強化処理による格子面間隔の変化が、ガラス板の表面付近でのみ生じ、内部の結晶については化学強化処理による変化が生じないためと考えられる。

[0032] 本強化ガラスの可視光透過率は、厚さが0.8mmの場合に、70%以上なので、携帯ディスプレイのカバーガラスに用いた場合に、画面が見えやすい。可視光透過率は80%以上が好ましく、85%以上がより好ましく、88%以上がさらに好ましい。可視光透過率は、高い程好ましいが、通常は90%以下である。90%は普通の非晶質ガラスと同等の透過率である。

また、ヘーズ値は、厚さ0.8mmの場合に、1.5%以下が好ましく、1.2%以下がより好ましく、1%以下がさらに好ましく、0.8%以下が極めて好ましく、0.5%以下が最も好ましい。ヘーズ値は小さい程好ましいが、ヘーズ値を小さくするために結晶化率を下げたり、結晶粒径を小さくしたりすると、機械的強度が低下する。機械的強度を高くするためには、厚さ0.8mmの場合のヘーズ値は0.05%以上が好ましく、0.1%以上がより好ましい。

[0033] 本強化ガラスの母組成（化学強化用ガラスの組成）は、酸化物基準の質量%表示で SiO_2 を58~70%、 Al_2O_3 を15~30%、 Li_2O を2~10%、 Na_2O を0~5%、 K_2O を0~2%、 SnO_2 を0.5~6%、 ZrO_2 を0.5~6%、 P_2O_5 を0~6%含有し、 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ が1~5%が好ましい。すなわち、本強化ガラスは、該組成の非晶質ガラスを結晶化して、化学強化したものが好ましい。

本強化ガラスは、極端なイオン交換処理がされた場合を除いて、全体として強化前の結晶化ガラスとほぼ同じ組成を有している。特に、ガラス表面から最も深い部分の組成は、極端なイオン交換処理がされた場合を除いて、強化前の結晶化ガラスの組成と同じである。

[0034] <結晶化ガラス（化学強化用ガラス）>

本強化ガラスは、 β -スポジュメンが析出した結晶化ガラスである。 β -スポジュメンは、 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ と表され、一般的には、X線回折スペクトルにおいてブラッグ角（ 2θ ）が $25.55^\circ \pm 0.05^\circ$ 、 $22.71^\circ \pm 0.05^\circ$ 、 $28.20^\circ \pm 0.05^\circ$ に回折ピークを示す結晶である。しかしながら、リートベルト法を用いることで、結晶構造が歪んだ場合でも、X線回折スペクトルから β -スポジュメンの析出を確認することができる。

本結晶化ガラス（以下において、「本化学強化用ガラス」ということがある）は、後に説明する非晶質ガラスを加熱処理して結晶化することで得られる。

[0035] β -スポジュメンを含有する結晶化ガラスは、化学強化特性が優れる。 β -スポジュメンが析出し得る非晶質ガラスは、熱処理条件等によって β -石英固溶体が析出する場合がある。また、バージライトは、 β -スポジュメンと同様に $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ と表される結晶である。 β -石英固溶体やバージライトを含有しても、 β -スポジュメンを含まない結晶化ガラスと比較して、 β -スポジュメンを含有する結晶化ガラスは化学強化によってCSが大きくなる。 β -スポジュメンは結晶構造が β -石英固溶体やバージライトに比べて緻密なので、化学強化のためのイオン交換処理によって析出結晶中のイオンがより大きいイオンに置換されたときに高い圧縮応力が発生し、化学強化の効果が高くなると考えられる。

[0036] β -スポジュメンを含有する結晶化ガラスは、熱膨張係数が小さいことでも知られている。本結晶化ガラスは熱膨張係数が小さいので化学強化等に伴う熱処理による反りの発生が抑制される。また、耐熱衝撃性に優れるので、

急速に加熱または冷却することが可能であり、扱いやすい。本結晶化ガラスの50℃～350℃における平均熱膨張係数は、好ましくは $30 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以下、より好ましくは $25 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以下、さらに好ましくは $20 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以下、特に好ましくは $15 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以下である。50℃～350℃における平均熱膨張係数は、小さい程好ましいが、通常は、 $10 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以上である。

[0037] β -スポジューメンは、結晶成長速度が大きいことが知られている。そこで、 β -スポジューメンを含有する結晶化ガラスは含有する結晶が大きくなりやすく、そのために透明性が低く、ヘーズ値が大きいことが多い。しかし、本化学強化用ガラスは、微小な結晶を多数含有しているので、結晶化率が高くても透明性が高く、ヘーズ値が小さい。

また、特にヘーズを小さくするためには、本結晶化ガラスは β -スポジューメンのみが結晶として析出した結晶化ガラスであることが特に好ましい。

[0038] 本化学強化用ガラスの結晶化率は、機械的強度を高くするために10%以上が好ましく、15%以上がより好ましく、20%以上がさらに好ましく、25%以上が特に好ましい。透明性を高くするために、70%以下が好ましく、60%以下がより好ましく、50%以下が特に好ましい。結晶化率が小さいことは、加熱して曲げ成形等しやすい点でも優れている。

結晶化率は、X線回折強度からリートベルト法で算出できる。リートベルト法については、日本結晶学会「結晶解析ハンドブック」編集委員会編、「結晶解析ハンドブック」（協立出版 1999年刊、p492～499）に記載されている。

[0039] 本化学強化用ガラスの析出結晶の平均粒径は、300nm以下が好ましく、200nm以下がより好ましく、150nm以下がさらに好ましく、100nm以下が特に好ましい。析出結晶の平均粒径は、透過型電子顕微鏡（TEM）で観察することにより求められる。また、簡易的には走査型電子顕微鏡（SEM）像から推定できる。

図4に結晶化ガラスの断面を鏡面研磨してフッ酸でエッチングし、走査型

電子顕微鏡（SEM）で観察したSEM像の一例を示す。図4のSEM像において、明るく見える部分が析出結晶であり、暗く見える部分が残留ガラス相である。図5は同じ結晶化ガラスについて得られたTEM像である。

[0040] 本化学強化用ガラスの破壊靱性値は、 $0.8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上、より好ましくは $1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上であると、化学強化ガラスが割れた時に破片が飛散しにくいので好ましい。

本化学強化用ガラスは、結晶を含むために、ビッカース硬度が大きい。そのために傷つきにくく、耐摩耗性にも優れる。耐摩耗性を大きくするために、ビッカース硬度は680以上が好ましく、700以上がより好ましく、740以上がさらに好ましい。

硬度が高過ぎると加工しにくくなるため、本化学強化用ガラスのビッカース硬度は、1100以下が好ましく、1050以下がより好ましく、1000以下がさらに好ましい。

[0041] 本化学強化用ガラスの可視光透過率やヘーズ値は、本強化ガラスの場合と同様なので説明を省略する。

また、本化学強化用ガラスのガラス組成は、結晶化前の非晶質ガラスの組成と同じなので、非晶質ガラスの項で説明する。

[0042] <非晶質ガラス>

本発明にかかる非晶質ガラスは、酸化物基準の質量％表示で SiO_2 を58～70％、 Al_2O_3 を15～30％、 Li_2O を2～10％、 Na_2O を0～5％、 K_2O を0～2％、 SnO_2 を0.5～6％、 ZrO_2 を0.5～6％、 P_2O_5 を0～6％含有し、 Na_2O 及び K_2O の含有量の合計が1～5％である。

以下、このガラス組成を説明する。

[0043] 本発明にかかる非晶質ガラスにおいて、 SiO_2 はガラスのネットワーク構造を形成する成分である。また、化学的耐久性を上げる成分であり、析出結晶であるβ-スポジューメンの構成成分でもある。 SiO_2 の含有量は58％以上が好ましい。 SiO_2 の含有量は、より好ましくは、60％以上、さらに好

ましくは64%以上である。一方、溶融性をよくするために、 SiO_2 の含有量は70%以下が好ましく、より好ましくは68%以下、さらに好ましくは66%以下である。

[0044] Al_2O_3 は化学強化による表面圧縮応力を大きくするために有効な成分である。また、 β -スポジュメンの構成成分であり、必須である。 Al_2O_3 の含有量は15%以上が好ましい。 Al_2O_3 の含有量は、より好ましくは、20%以上である。一方、ガラスの失透温度が高くなりすぎないために、 Al_2O_3 の含有量は、30%以下が好ましく、25%以下がより好ましい。

[0045] Li_2O は、イオン交換により表面圧縮応力を形成させる成分であり、 β -スポジュメンの構成成分であり、必須である。

Li_2O の含有量は、好ましくは2%以上であり、より好ましくは4%以上である。一方、 Li_2O の含有量は、10%以下が好ましく、より好ましくは8%以下、さらに好ましくは6%以下である。

[0046] Li_2O と Al_2O_3 の含有量比 $\text{Li}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ は透明性を高くするために0.3以下が好ましい。 $\text{Li}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ が大きすぎると熱処理時に結晶化が急激に進行して結晶の粒径が大きくなり、透明性が低下すると考えられる。

[0047] Na_2O は、ガラスの溶融性を向上させる成分である。

Na_2O は必須ではないが、好ましくは0.5%以上、より好ましくは1%以上である。 Na_2O は多すぎると β -スポジュメン結晶が析出しにくくなり、または化学強化特性が低下するため、5%以下が好ましく、4%以下がより好ましく、3%以下がさらに好ましい。

[0048] K_2O は、 Na_2O と同じくガラスの溶融温度を下げる成分であり、含有してもよい。 K_2O を含有する場合の含有量は、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。また Na_2O と K_2O との合計の含有量 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ は1%以上が好ましく、2%以上がより好ましい。

K_2O は多すぎると β -スポジュメン結晶が析出しにくくなるため、2%以下が好ましい。また Na_2O と K_2O との合計の含有量 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ が5%

以上になると熱処理時に結晶化の促進が阻害され、透明性が低下するおそれがあるため、5%以下が好ましく、4%以下がより好ましく、3%以下がさらに好ましい。

[0049] ZrO_2 は、結晶化処理に際して、結晶核を構成する成分であり、含有することが好ましい。 ZrO_2 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、溶融時の失透を抑制するために、 ZrO_2 の含有量は6%以下が好ましく、5%以下がより好ましく、4%以下がさらに好ましい。

[0050] SnO_2 は、結晶化処理に際して、結晶核を構成する成分であり、 β -スポジューメン結晶の析出を促進する効果が高いので、0.5%以上含有することが好ましい。 SnO_2 の含有量は、1%以上がより好ましく、1.5%以上がさらに好ましい。 SnO_2 の含有量は6%以下であると、ガラス中に未融物による欠点が生じにくく好ましい。より好ましくは5%以下、さらに好ましくは4%以下である。

SnO_2 は、ソラリゼーション耐性を高める成分でもある。 SnO_2 の含有量は、ソラリゼーションを抑制するために1%以上が好ましく、1.5%以上がより好ましい。

[0051] 一般的に、結晶化ガラスの結晶核形成成分として、 TiO_2 や ZrO_2 が知られているが、本発明者等の検討によれば、本結晶化ガラスにおいては、 TiO_2 よりも ZrO_2 の効果が高かった。また、 SnO_2 を加えることで、結晶化ガラスの透明性が高くなった。

[0052] SnO_2 と ZrO_2 との含有量の合計 $SnO_2 + ZrO_2$ が3%以上になると ZrO_2 核が大量に形成され、それぞれの核の成長を抑えられるので透過率が向上する。 $SnO_2 + ZrO_2$ 含有量は4%以上がより好ましく、5%以上がさらに好ましく、6%以上が特に好ましく、7%以上が最も好ましい。また、 $SnO_2 + ZrO_2$ は、ガラス中に未融物による欠点が生じにくいために12%以下が好ましく、10%以下がより好ましく、9%以下がさらに好ましく、8%以下が特に好ましい。

[0053] SnO_2 と ZrO_2 とをともに含有する場合、その合計量に対する SnO_2 量の比 $\text{SnO}_2 / (\text{SnO}_2 + \text{ZrO}_2)$ は透明性を高くするために0.3以上が好ましく、0.35以上がより好ましく、0.45以上がさらに好ましい。

また $\text{SnO}_2 / (\text{SnO}_2 + \text{ZrO}_2)$ は、強度を高くするために0.7以下が好ましく、0.65以下がより好ましく、0.6以下がさらに好ましい。

[0054] TiO_2 は、結晶化ガラスの核形成成分となり、また化学強化ガラスが破壊した時に破片が飛散しにくくする成分であり、含有してもよい。 TiO_2 を含有する場合の含有量は、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_2 の含有量が5%超であると熔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。好ましくは、3%以下、より好ましくは1.5%以下である。

また、ガラス中に Fe_2O_3 が含まれる場合に、ガラスが TiO_2 を含有するとイルメナイト複合体とよばれる複合体が形成され、黄色または褐色の着色を生じやすい。 Fe_2O_3 はガラス中に不純物として普通に含まれるので、着色を防止するためには TiO_2 の含有量は1%以下が好ましく、より好ましくは0.5%以下、さらに好ましくは0.25%以下であり、実質的に含有しないことが特に好ましい。

[0055] P_2O_5 は、必須ではないが、ガラスの分相を促して結晶化を促進する効果があり、含有してもよい。 P_2O_5 を含有する場合の含有量は、好ましくは0.1%以上であり、より好ましくは0.5%以上、さらに好ましくは1%以上、特に好ましくは2%以上である。一方、 P_2O_5 の含有量が多すぎると、化学強化ガラスが破壊した時に破片が飛散しやすくなる、また耐酸性が著しく低下する。 P_2O_5 の含有量は、好ましくは6%以下、より好ましくは5%以下、さらに好ましくは4%以下、特に好ましくは3%以下、極めて好ましくは2%以下である。耐酸性をさらに高くするためには実質的に含有しないことが好ましい。

[0056] B_2O_3 は、化学強化用ガラスまたは化学強化ガラスのチップング耐性を向

上させ、また溶融性を向上させる成分であり、含有してもよい。 B_2O_3 は必須ではないが、 B_2O_3 を含有する場合の含有量は、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、 B_2O_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。 B_2O_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実質的に含有しないことが好ましい。

[0057] 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、化学強化ガラスが破壊した時に破片の飛散を抑制する成分であり、含有してもよい。 MgO を含有する場合の含有量は、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、溶融時の失透を抑制するためには5%以下が好ましく、4%以下がより好ましく、3%以下がさらに好ましい。

[0058] 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、溶融時の失透を防止し、かつ熱膨張係数の上昇を抑制しながら溶解性を向上させるため含有してもよい。 CaO を含有する場合の含有量は、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、イオン交換特性を高くするために、 CaO の含有量は4%以下が好ましく、3%以下がより好ましく、2%以下が特に好ましい。

[0059] SrO は、化学強化用ガラスの溶融性を向上する成分であり、またガラスの屈折率を向上させて、結晶化後の残留ガラス相の屈折率と析出結晶の屈折率を近づけることによって結晶化ガラスの透過率を向上できるため含有してもよい。 SrO を含有する場合の含有量は、好ましくは0.1%以上であり、より好ましくは0.5%以上であり、さらに好ましくは1%以上である。一方、 SrO 含有量が多すぎるとイオン交換速度が低下するため3%以下が好ましく、2.5%以下がより好ましく、2%以下がさらに好ましく、1%以下が特に好ましい。

[0060] BaO は、化学強化用ガラスの溶融性を向上する成分であり、またガラス

の屈折率を向上させて、結晶化後の残留ガラス相の屈折率と β -スポジューメン結晶相の屈折率を近づけることによって結晶化ガラスの透過率を向上できるため含有してもよい。 BaO を含有する場合の含有量は、好ましくは0.1%以上であり、より好ましくは0.5%以上であり、さらに好ましくは1%以上である。一方、 BaO 含有量が多すぎるとイオン交換速度が低下するため3%以下が好ましく、2.5%以下がより好ましく、2%以下がさらに好ましく、1%以下が特に好ましい。

[0061] ZnO は、化学強化用ガラスの熱膨張係数を低下させ、化学的耐久性を増大させる成分であり、またガラスの屈折率を向上し、結晶化後の残留ガラス相の屈折率と β -スポジューメン結晶相の屈折率を近づけることによって結晶化ガラスの透過率を向上するため含有させてもよい。 ZnO を含有させる場合の含有量は、好ましくは0.5%以上、より好ましくは1%以上、さらに好ましくは1.5%以上、特に好ましくは2%以上である。一方、熔融時の失透を抑制するためには4%以下が好ましく、3%以下がより好ましく、2%以下がさらに好ましい。

[0062] Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Nb_2O_5 および Ta_2O_5 は、いずれも化学強化ガラスが破壊した時に破片が飛散しにくくする成分であり、屈折率を高くするために、含有させてもよい。これらの成分を含有させる場合、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Nb_2O_5 の含有量の合計 $Y_2O_3+La_2O_3+Nb_2O_5$ は好ましくは0.5%以上、より好ましくは1%以上、さらに好ましくは1.5%以上、特に好ましくは2%以上である。また、熔融時にガラスが失透しにくくなるために、 $Y_2O_3+La_2O_3+Nb_2O_5$ の含有量は4%以下が好ましく、より好ましくは3%以下、さらに好ましくは2%以下であり、特に好ましくは1%以下である。

Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Nb_2O_5 および Ta_2O_5 の合計の含有量 $Y_2O_3+La_2O_3+Nb_2O_5+Ta_2O_5$ は好ましくは0.5%以上であり、より好ましくは1%以上であり、さらに好ましくは1.5%以上であり、特に好ましくは2%以上である。また、熔融時にガラスが失透しにくくなるために、 Y_2O_3

+ La_2O_3 + Nb_2O_5 + Ta_2O_5 は 4% 以下が好ましく、より好ましくは 3% 以下であり、さらに好ましくは 2% 以下であり、特に好ましくは 1% 以下である。

[0063] また、 CeO_2 を含有してもよい。 CeO_2 はガラスを酸化する効果があり、 SnO_2 が多く含有する場合着色成分の SnO に還元することを抑制して着色を抑える場合がある。 CeO_2 を含有する場合の含有量は 0.03% 以上が好ましく、0.05% 以上がより好ましく、0.07% 以上がさらに好ましい。 CeO_2 を酸化剤として用いる場合には、 CeO_2 の含有量は、多すぎるとガラスが着色しやすくなるため、透明性を高くするためには 1.5% 以下が好ましく、1% 以下がより好ましい。

[0064] さらに、強化ガラスを着色して使用する際は、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、 Co_3O_4 、 MnO_2 、 Fe_2O_3 、 NiO 、 CuO 、 Cr_2O_3 、 V_2O_5 、 Bi_2O_3 、 SeO_2 、 Er_2O_3 、 Nd_2O_3 が好適なものとして挙げられる。

着色成分の含有量は、合計で 1% 以下の範囲が好ましい。ガラスの可視光透過率をより高くしたい場合は、これらの成分は実質的に含有しないことが好ましい。

また、ガラスの溶融の際の清澄剤として、 SO_3 、塩化物、フッ化物などを適宜含有してもよい。 As_2O_3 は含有しないことが好ましい。 Sb_2O_3 を含有する場合は、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。

[0065] <化学強化ガラスの製造方法>

本発明の化学強化ガラスは、上記の非晶質ガラスを加熱処理して結晶化ガラスを得、得られた結晶化ガラスを化学強化処理して製造する。

[0066] (非晶質ガラスの製造)

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

好ましい組成のガラスが得られるようにガラス原料を調合し、ガラス溶融窯で加熱溶融する。その後、バブリング、攪拌、清澄剤の添加等により溶融ガラスを均質化し、公知の成形法により所定の厚さのガラス板に成形し、徐冷する。または、溶融ガラスをブロック状に成形して、徐冷した後に切断する方法で板状に成形してもよい。

[0067] 板状ガラスの成形法としては、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、大型のガラス板を製造する場合は、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、たとえば、フュージョン法及びダウンドロー法も好ましい。

[0068] (結晶化処理)

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

加熱処理は、室温から第一の処理温度まで昇温して一定時間保持した後、第一の処理温度より高温である第二の処理温度に一定時間保持する２段階の加熱処理によることが好ましい。

[0069] 二段階の加熱処理による場合、第一の処理温度は、そのガラス組成において結晶核生成速度が大きくなる温度域が好ましく、第二の処理温度は、そのガラス組成において結晶成長速度が大きくなる温度域が好ましい。また、第一の処理温度での保持時間は、十分な数の結晶核が生成するように長く保持することが好ましい。多数の結晶核が生成することで、各結晶の大きさが小さくなり、透明性の高い結晶化ガラスが得られる。

第一の処理温度は、たとえば550℃～800℃であり、第二の処理温度は、たとえば850℃～1000℃であり、第一処理温度で2時間～10時間保持した後、第二処理温度で2時間～10時間保持する。

[0070] 上記手順で得られた結晶化ガラスを必要に応じて研削及び研磨処理して、結晶化ガラス板を形成する。結晶化ガラス板を所定の形状及びサイズに切断したり、面取り加工を行ったりする場合、化学強化処理を施す前に、切断や面取り加工を行えば、その後の化学強化処理によって端面にも圧縮応力層が

形成されるため、好ましい。

[0071] (化学強化処理)

化学強化処理は、大きなイオン半径の金属イオン（典型的には、NaイオンまたはKイオン）を含む金属塩（例えば、硝酸カリウム）の融液に浸漬する等の方法で、ガラスを金属塩に接触させることにより、ガラス中の小さなイオン半径の金属イオン（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（典型的には、Liイオンに対してはNaイオンまたはKイオンであり、Naイオンに対してはKイオン）と置換させる処理である。

化学強化処理の速度を速くするためには、ガラス中のLiイオンをNaイオンと交換する「Li-Na交換」を利用することが好ましい。またイオン交換により大きな圧縮応力を形成するためには、ガラス中のNaイオンをKイオンと交換する「Na-K交換」を利用することが好ましい。

[0072] 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、例えば、硝酸リチウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸セシウム、硝酸銀などが挙げられる。硫酸塩としては、例えば、硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸セシウム、硫酸銀などが挙げられる。炭酸塩としては、例えば、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、などが挙げられる。塩化物としては、例えば、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化セシウム、塩化銀などが挙げられる。これらの溶融塩は単独で用いてもよいし、複数種を組み合わせて用いてもよい。

[0073] 化学強化処理の処理条件は、ガラス組成や溶融塩の種類などを考慮して、時間及び温度等を適切に選択すればよい。

[0074] 本強化ガラスは、たとえば以下の2段階の化学強化処理によって得ることが好ましい。

まず、本結晶化ガラスを350～500℃程度のNaイオンを含む金属塩（たとえば硝酸ナトリウム）に0.1～10時間程度浸漬する。これによっ

て結晶化ガラス中のLiイオンと金属塩中のNaイオンとのイオン交換が生じ、たとえば表面圧縮応力が200MPa以上で圧縮応力深さが80μm以上の圧縮応力層が形成できる。一方、表面圧縮応力が1000MPaを超えると、CTを低く保ちつつ、DOLを大きくすることが困難になる。表面圧縮応力は好ましくは900MPa以下であり、より好ましくは700MPa以下、さらに好ましくは600MPa以下である。

次に、350～500℃程度のKイオンを含む金属塩（たとえば硝酸カリウム）に0.1～10時間程度浸漬する。これによって、前の処理で形成された圧縮応力層の、たとえば深さ10μm程度以内の部分に、大きな圧縮応力が生じる。

このような2段階の処理によれば、表面圧縮応力が600MPa以上の、好ましい応力プロファイルが得られやすい。

[0075] はじめにNaイオンを含む金属塩に浸漬した後、大気中で350～500℃に1～5時間保持してから、Kイオンを含む金属塩に浸漬してもよい。保持温度は好ましくは425℃～475℃、さらに好ましくは440℃～460℃である。

大気中で高温に保持することで、はじめの処理によって金属塩からガラス内部に導入されたNaイオンが、ガラス中で熱拡散することで、より好ましい応力プロファイルが形成され、それによってアスファルト落下強度が高められる。

[0076] または、Naイオンを含む金属塩に浸漬した後、大気中で保持するかわりに、350～500℃の、NaイオンとLiイオンとを含む金属塩（たとえば硝酸ナトリウムと硝酸リチウムとの混合塩）に0.1～20時間浸漬してもよい。

NaイオンとLiイオンとを含む金属塩に浸漬することで、ガラス中のNaイオンと金属塩中のLiイオンとのイオン交換が生じ、より好ましい応力プロファイルが形成され、それによってアスファルト落下強度が高められる。

[0077] このような2段階または3段階の強化処理を行う場合には、生産効率の点から、処理時間は合計で10時間以下が好ましく、5時間以下がより好ましく、3時間以下がさらに好ましい。一方、所望の応力プロファイルを得るためには、処理時間は合計で0.5時間以上必要である。より好ましくは1時間以上である。

[0078] 本強化ガラスは、携帯電話、スマートフォン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、パーソナルコンピュータ、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）にも有用である。また、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、また曲面形状を有する筐体等の用途にも有用である。

また、本強化ガラスは、透明性は高いが紫外光の透過率が低いので、特に有機ELディスプレイ用カバーガラスに用いると、有機ELディスプレイの動作安定性や高寿命化につながり、好ましい。

実施例

[0079] 以下、本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれによって限定されない。例1～11、例18～25は実施例、例12～17は比較例である。

表1～3に酸化物基準の質量%表示で示したガラス組成となるようにガラス原料を調合し、800gのガラスが得られるように秤量した。ついで、混合したガラス原料を白金るつぼに入れ、1500～1700℃の電気炉に投入して5時間程度溶融し、脱泡し、均質化した。

得られた溶融ガラスを型に流し込み、ガラス転移点の温度において1時間保持した後、0.5℃/分の速度で室温まで冷却してガラスブロックを得た。ただし、ガラス1についてはガラスブロックを複数用意した。

[0080] （ガラス転移点）

JIS R1618：2002に基づき、熱膨張計（ブルカー・エイエツ

クスエス社製；TD5000SA)を用いて、昇温速度を10℃/分として熱膨張曲線を得た。また、得られた熱膨張曲線からガラス転移点T_g [単位：℃]を求めた。表の空欄は未評価を示す。

[0081] [表1]

表1

	ガラス1	ガラス2	ガラス3	ガラス4	ガラス5	ガラス6	ガラス7
SiO ₂	65.4	65.0	65.4	64.5	65.4	65.4	64.4
Al ₂ O ₃	22.4	22.2	22.4	21.2	22.4	22.4	21.4
Li ₂ O	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
Na ₂ O	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
K ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ZrO ₂	2.3	2.6	2.0	2.6	2.3	2.3	3.3
SnO ₂	2.1	2.4	2.4	2.4	2.1	2.1	3.1
P ₂ O ₅	1.5	1.5	1.5	1.5	0.0	0.0	0.0
B ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ZnO	0.0	0.0	0.0	1.5	1.5	0.0	0.0
MgO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.5	1.5
Na ₂ O+K ₂ O	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
T _g	739	738	736	710	715	721	712

[0082] [表2]

表2

	ガラス8	ガラス9	ガラス10	ガラス11	ガラス12	ガラス13	ガラス14
SiO ₂	64.4	63.9	62.9	66.1	73.1	68.6	66.8
Al ₂ O ₃	21.4	20.9	20.9	21.0	7.0	16.6	22.9
Li ₂ O	4.3	4.3	5.3	1.9	11.7	4.9	4.4
Na ₂ O	2.0	2.0	2.0	0.5	1.6	3.0	2.0
K ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.5	0.0
ZrO ₂	3.3	3.8	3.8	4.8	0.0	2.0	2.4
SnO ₂	3.1	3.6	3.6	0.0	0.0	0.0	0.0
P ₂ O ₅	1.5	1.5	1.5	0.0	1.9	0.0	1.5
B ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	4.7	0.0	0.0
ZnO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MgO	0.0	0.0	0.0	5.7	0.0	3.3	0.0
Na ₂ O+K ₂ O	2.0	2.0	2.0	0.5	1.6	4.5	2.0
T _g	734	730	716			586	

[0083]

[表3]

表3

	ガラス15	ガラス16	ガラス17	ガラス18	ガラス19	ガラス20
SiO ₂	63.9	62.9	61.9	62.9	63.5	62.4
Al ₂ O ₃	22.4	22.4	22.4	22.4	22.4	21.9
Li ₂ O	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
Na ₂ O	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
K ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ZrO ₂	2.3	2.3	2.3	2.3	2.0	2.3
SnO ₂	2.1	2.1	2.1	2.1	1.8	2.1
P ₂ O ₅	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
B ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ZnO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MgO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
SrO	0.0	1.0	2.0	0.0	0.0	0.0
BaO	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	2.0
Ta ₂ O ₅	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0
Na ₂ O+K ₂ O	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Tg		714		718		714

[0084] <結晶化処理>

ガラス1～9、ガラス11～20については、得られたガラスブロックを50mm×50mm×1.5mmに加工してから、表4～6に記載した条件で熱処理して結晶化ガラス（例1～例16、例18～例25）を得た。表の結晶化条件欄は、上段が核生成処理条件、下段が結晶成長処理条件であり、たとえば上段に750℃-4h、下段に920℃-4hと記載した場合は、750℃で4時間保持した後、920℃に4時間保持したことを意味する。

[0085] 得られた結晶化ガラスを加工し、鏡面研磨して厚さtが0.8mmの結晶化ガラス板を得た。また、熱膨張係数を測定するための棒状試料を作製した。残った結晶化ガラスの一部は粉碎して、析出結晶の分析に用いた。（熱膨張係数）

JIS R1618:2002に基づき、熱膨張計（ブルカー・エイエックスエス社製；TD5000SA）を用いて、50℃～350℃における平均熱膨張係数〔単位：×10⁻⁷/℃〕を測定した。昇温速度は、10℃/分と

した。

[0086] (析出結晶：粉末X線回折測定)

以下の条件で粉末X線回折を測定し、析出結晶を同定した。また、リートベルト法を用いて、結晶化率 [単位：％] を計算した。結果を表4～6に示す。表中 β SPは β -スポジュメン、LDはニケイ酸リチウム、 β Qは β 石英、Virはバージライトを意味する。

測定装置：リガク社製 SmartLab

使用X線：CuK α 線

測定範囲： $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$

スピード： $10^\circ / \text{分}$

ステップ： 0.02°

[0087] (析出結晶：SEM観察)

例1の結晶化ガラスの表面を5%HF水溶液で1分間エッチングしたのについて、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用い、観察倍率50000倍で反射電子像を観察した。SEM像を図4に示す。SEM像から求めた析出結晶の平均粒径はおよそ150nmであった。

(析出結晶：TEM観察)

例1の結晶化ガラスをイオンミリング法で薄片化し、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて観察倍率50000倍で観察したTEM像を図5に示す。またTEM像から求めた析出結晶の平均粒径を表中に示す。

[0088] (透過率)

分光光度計 (PerkinElmer社製；LAMBDA950) を用いて、結晶化ガラス板の380～780nmにおける平均透過率 [単位：％] を測定した。結果を表4～6に示す。(ヘーズ値)

ヘーズメーター (スガ試験機製；HZ-2) を用いて、C光源でのヘーズ値 [単位：％] 測定した。結果を表4～6に示す。

[0089] (ビッカース硬度)

島津マイクロビッカース硬度計 (島津製作所製；HMV-2) を用い、荷

重100gfで15秒間圧子を圧入して測定した。なお、ビッカース硬度は、後述の化学強化処理後にも、同様にして測定した。結果を表4～6に示す。

[0090] (破壊靱性値)

JIS R1607:2010に基づき、ビッカース硬度計(フューチュアテック社製; FLC-50V)を用いて、圧子圧入法(IF法)により破壊靱性値 K_c を求めた。温度22℃、相対湿度40%の雰囲気において、荷重3kgfにてインデンテーションを行った。圧痕長さの測定は、低速亀裂進展の影響を考慮し、同一雰囲気にてインデンテーションから20分後に測定した。各試料につき、10点の測定を行い、平均値を算出して、破壊靱性値 K_c [単位: $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$] とした。

(熱伝導率)

結晶化ガラスを直径6mm、厚さ1mmに加工し、示差走査熱量測定装置(ネッチ社製; DSC 404 F3)を用いて、比熱を測定した。また、結晶化ガラスを直径5mm、厚さ1mmに加工し、レーザフラッシュ法熱物性測定装置(京都電子工業社製; LFA-502)を用いて、熱拡散率を測定した。両者の結果から、温度20℃における熱伝導率 [単位: $\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$] を算出した。

[0091] <化学強化処理>

例1～9、例12、例14、例15、例17～25は、450℃の硝酸ナトリウム溶融塩に30分浸漬した後、450℃の硝酸カリウム溶融塩に30分浸漬して化学強化した。

例10は、450℃の硝酸ナトリウムに1時間浸漬した後、大気中で450℃に2.5時間保持し、次に425℃の硝酸カリウムに30分浸漬して化学強化した。

例11は、450℃の硝酸ナトリウム-硝酸カリウム混合塩(硝酸ナトリウムと硝酸カリウムの質量比が10:90のもの)に90分浸漬して化学強化した。

例13は、740℃の硫酸リチウム-硫酸カリウム混合塩（硫酸リチウムと硫酸カリウムの質量比が90：10のもの）に240分浸漬して化学強化した。

例16は化学強化しなかった。

得られた試料について以下の特性を評価した。

[0092]（応力プロファイル）

折原製作所社製の表面応力計FSM-6000及び散乱光弾性を応用した折原製作所社製の測定機SLP1000を用いて応力値を測定し、ガラス表面の圧縮応力値CS。[単位：MPa]と、圧縮応力値がゼロになる深さDOL [単位：μm] および圧縮応力値が50MPa以上となる最大の深さ [単位：μm] を読み取った。

例1の応力プロファイルを図1、例10の応力プロファイルを図2に示す。

[0093]（4点曲げ強度）

得られた化学強化ガラスについて、下スパン30mm、上スパン10mm、クロスヘッドスピード0.5mm/分の条件で4点曲げ試験を行うことにより曲げ強度 [単位：MPa] を測定した。結果を表4～6に示す。

[0094]（アスファルト落下試験）

化学強化ガラスを120mm×60mm×0.8mmの板に加工して、スマートフォンを模擬した筐体に取り付け、前述のアスファルト落下試験を行った。落下高さ [単位：cm] を表4～6に示す。

[0095]（ソラリゼーション耐性）

分光光度計(PerkinElmer社製；LAMBDA950)に積分球ユニットを取り付けて、結晶化ガラス板の380～780nmにおける透過率を測定し、得られたスペクトルから、L*a*b*表色系における光照射前彩度C*₁を算出した。次にランプからガラス板表面までの距離が50mmになるように250Wの低圧水銀ランプを設置し、低圧水銀ランプの光を60分間照射した。光照射後の彩度C*₂を同様にして測定し、光照射前後の彩度差

$\Delta C^* = C^*_2 - C^*_1$ を算出した。

[0096] [表4]

表4

	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8
ガラス組成	ガラス1	ガラス2	ガラス3	ガラス4	ガラス5	ガラス6	ガラス7	ガラス8
結晶化条件	750°C-4h 920°C-4h	650°C-4h 900°C-4h	700°C-4h 900°C-4h	600°C-4h 900°C-4h	750°C-4h 920°C-4h	750°C-4h 900°C-4h	600°C-4h 850°C-4h	750°C-4h 920°C-4h
膨張係数	12	12	12	10	11	15	11	12
ピッカース硬度 強化前(HV0.1)	783	770	703	771		797	804	781
ピッカース硬度 強化後(HV0.1)	830					841	858	839
主結晶	β SP	β SP	β SP	β SP	β SP	β SP	β SP	β SP
結晶化度	25							
結晶平均粒径	119							
透過率	89	89	88	86	77	89	86	89
ヘーズ値	0.5	1.1	0.6	0.4	0.8	0.5	0.8	1.1
CS ₀	1135	1300	1269	1168	1039	960	1271	917
DOL	110	105	110	109	106	110	105	135
CT	65	71	68	65	69			
m ₁	-104	-81	-80	-73	-84			
m ₂	-4.0	-4.3	-4.0	-3.9	-3.5			
m ₃	-3.0	-2.8	-2.8	-2.5	-2.4			
50MPa深さ	95	82	85.5	83.5	80			
4点曲げ強度	950							
落下高さ	180							
Kc	1.2							
20°C熱伝導率	1.48							
b*_UV照射前	3.08							
彩度C* ₁	3.09							
a*_UV照射後	-0.33							
b*_UV照射後	3.46							
彩度C* ₂	3.47							
ΔC^*	0.39							

[0097]

[表5]

表5

	例9	例10	例11	例12	例13	例14	例15	例16	例17	例18
ガラス組成	ガラス9	ガラス1	ガラス1	ガラス1	ガラス11	ガラス12	ガラス1	ガラス1	ガラス9	ガラス14
結晶化条件	750°C-4h 910°C-4h	750°C-4h 920°C-4h	750°C-4h 920°C-4h	750°C-4h 960°C-4h	820°C-4h 875°C-4h	700°C-2h 825°C-4h	750°C-4h 820°C-4h	750°C-4h 920°C-4h		800°C-4h 950°C-4h
膨張係数	12	12	12					12		
ビッカース硬度 強化前(HV0.1)	730							783	641	
ビッカース硬度 強化後(HV0.1)	817							830	700	
主結晶	β SP	β SP	β SP	β SP	β Q	β SP, LD	Vir	β SP	非晶質	β SP
結晶化度								25		
結晶平均粒径	114	119	119					119		74
透過率	89	89	89	66	85	10	80	89		
ヘーズ値	0.3	0.5	0.5	2.6	0.4		0.9	0.5		
CS ₀	1325	1193	646		590		445		670	
DOL	119	167	120		50		195		115	
CT		84								
m ₁		-177								
m ₂		-0.93								
m ₃		-1.01								
50MPa深さ	100	115	102						80	
4点曲げ強度 落下高さ	1028	190	838		145			163	80	
K _c	1.2				1					
20°C熱伝導率	1.48									
a* UV照射前	-0.26									0.04
b* UV照射前	1.41									1.32
彩度C* ₁	1.44									1.32
a* UV照射後	-0.32									-0.10
b* UV照射後	2.06									2.37
彩度C* ₂	2.08									2.38
ΔC*	0.65									1.06

[0098]

[表6]

表6

	例19	例20	例21	例22	例23	例24	例25
ガラス組成	ガラス15	ガラス16	ガラス17	ガラス18	ガラス19	ガラス20	ガラス16
結晶化条件	750°C-4h 900°C-4h	750°C-4h 900°C-4h	750°C-4h 920°C-4h	750°C-4h 900°C-4h	750°C-4h 900°C-4h	750°C-4h 910°C-4h	750°C-4h 880°C-4h
膨張係数							
ビッカース硬度 強化前(HV0.1)	785	730	764	785	745	734	
ビッカース硬度 強化後(HV0.1)	844	820	813		856	804	
主結晶	β SP	β SP	β SP	β SP	β SP		β SP, Vir
結晶化度							
結晶平均粒径		118					70
透過率	91	90	86	90			
ヘーズ値	0.35	0.23	1.5	0.22			0.72
CS ₀	1046	1200	1157		1074	1145	
DOL	124	120	117		129	122	
CT							
m ₁							
m ₂							
m ₃							
50MPa _a 深さ							
4点曲げ強度							
落下高さ		170					
Kc		1.2					
20°C熱伝導率	1.45						

[0099] 例1と例13、15を比較すると、析出結晶が β -スポジューメンの場合に、化学強化特性が優れていることがわかる。

例1と例10、11を比較すると、応力プロファイルを調整することで、高い強度が得られることがわかる。また、同じ結晶化ガラスでも化学強化処理条件によって応力プロファイルが異なることがわかる。

例1と例12を比較すると、結晶化温処理度によっては透過率が下がることがわかる。

[0100] 例1と例18を比較するとSnO₂を含有するガラス1はSnO₂を含有しないガラス14と比較してソラリゼーション耐性が優れていることがわかる。

例1と例25を比較すると、 β -スポジューメンだけが主結晶として析出した例1は、 β -スポジューメンと他の結晶がともに析出した例25と比較して

ヘーズ値が小さい。

[0101] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。本出願は2017年7月26日出願の日本特許出願（特願2017-144868）、及び2018年1月10日出願の日本特許出願（特願2018-002200）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] 表面に圧縮応力層を有する化学強化ガラスであって、
厚さが0.8mmに換算した可視光透過率が70%以上であり、
表面圧縮応力が600MPa以上かつ圧縮応力深さが80μm以上
であり、
β-スジョメンを含有する結晶化ガラスである化学強化ガラス。
- [請求項2] SnO₂を0.5%以上含有する請求項1に記載の化学強化ガラス
。
- [請求項3] 化学強化ガラスの母組成が、酸化物基準の質量%表示で、
SiO₂を58~70%、
Al₂O₃を15~30%、
Li₂Oを2~10%、
Na₂Oを0~5%、
K₂Oを0~2%、
SnO₂を0.5~6%、
ZrO₂を0.5~6%、
P₂O₅を0~6%含有し、
Na₂OおよびK₂Oの含有量の合計が1~5%である請求項1に
記載の化学強化ガラス。
- [請求項4] 厚さ0.8mmに換算したヘーズ値が1.5%以下である請求項1
~3のいずれか一項に記載の化学強化ガラス。
- [請求項5] 圧縮応力値が50MPa以上である最大の深さが80μm以上であ
る請求項1~4のいずれか一項に記載の化学強化ガラス。
- [請求項6] 50℃~350℃における平均熱膨張係数が30×10⁻⁷/℃以
下である請求項1~5のいずれか一項に記載の化学強化ガラス。
- [請求項7] ピッカース硬さが720以上である請求項1~6のいずれか一項に
記載の化学強化ガラス。
- [請求項8] 酸化物基準の質量%表示で、

SiO_2 を58～70%、

Al_2O_3 を15～30%、

Li_2O を2～10%、

Na_2O を0～5%、

K_2O を0～2%、

SnO_2 を0.5～6%、

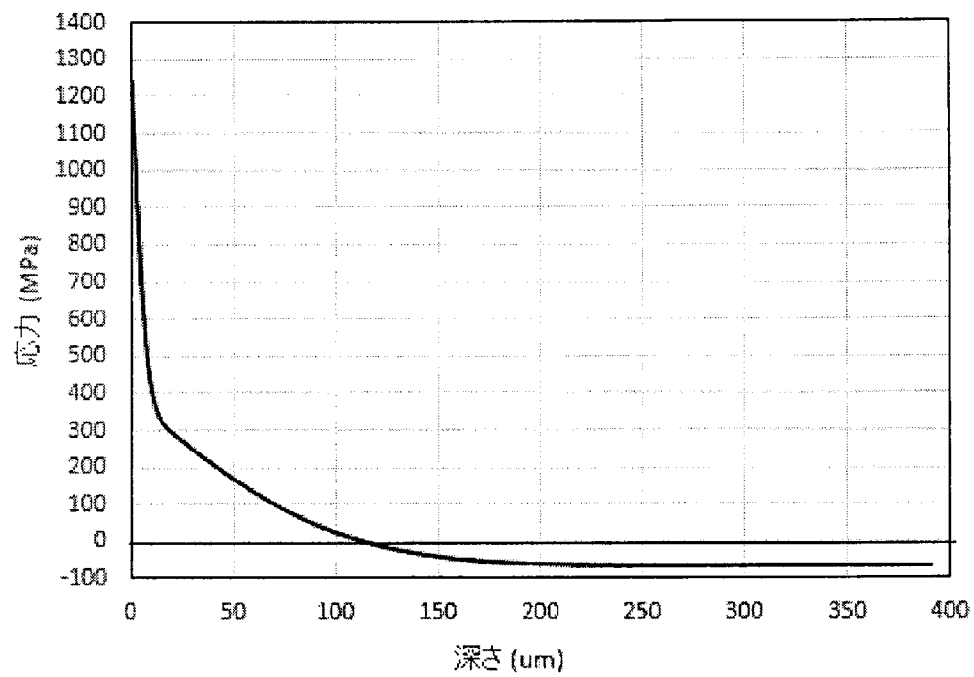
ZrO_2 を0.5～6%、

P_2O_5 を0～6%含有し、

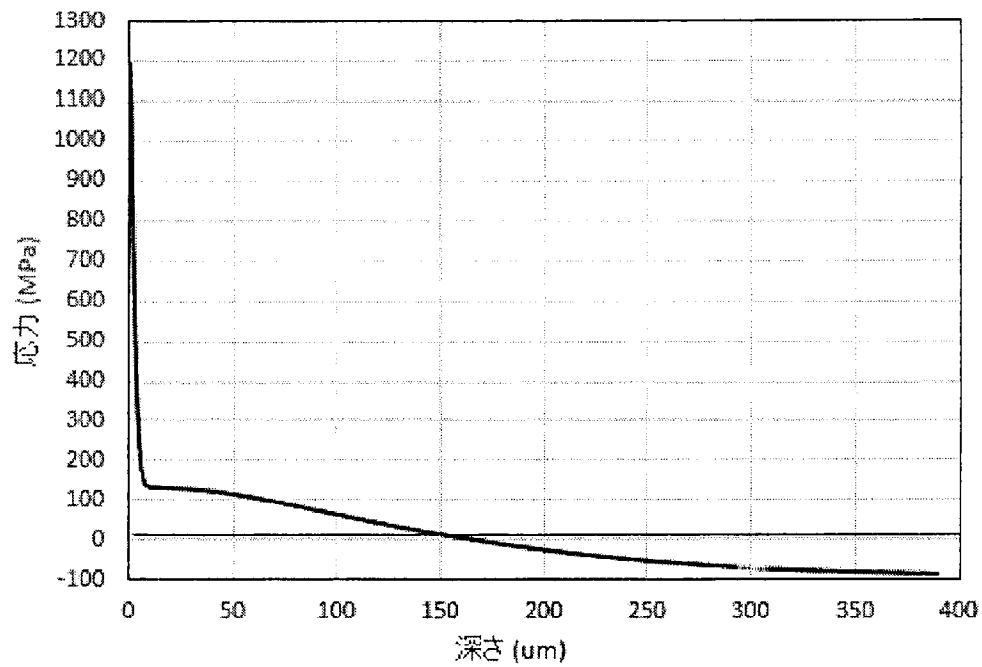
Na_2O および K_2O の含有量の合計が1～5%である非晶質ガラスを結晶化して β -スポジューメンを含む結晶化ガラスとし、

得られた前記結晶化ガラスを化学強化する、化学強化ガラスの製造方法。

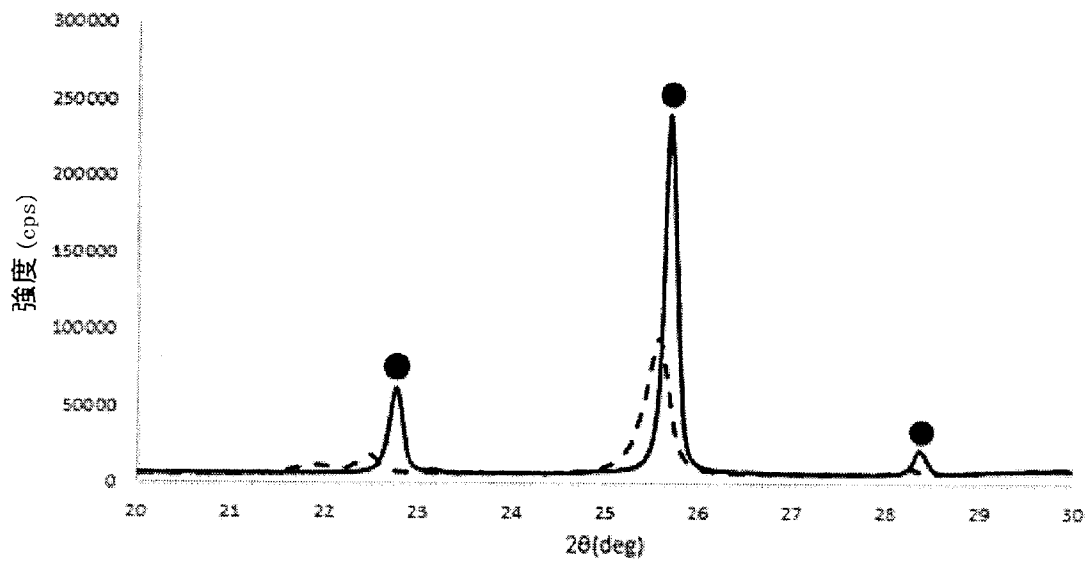
[図1]



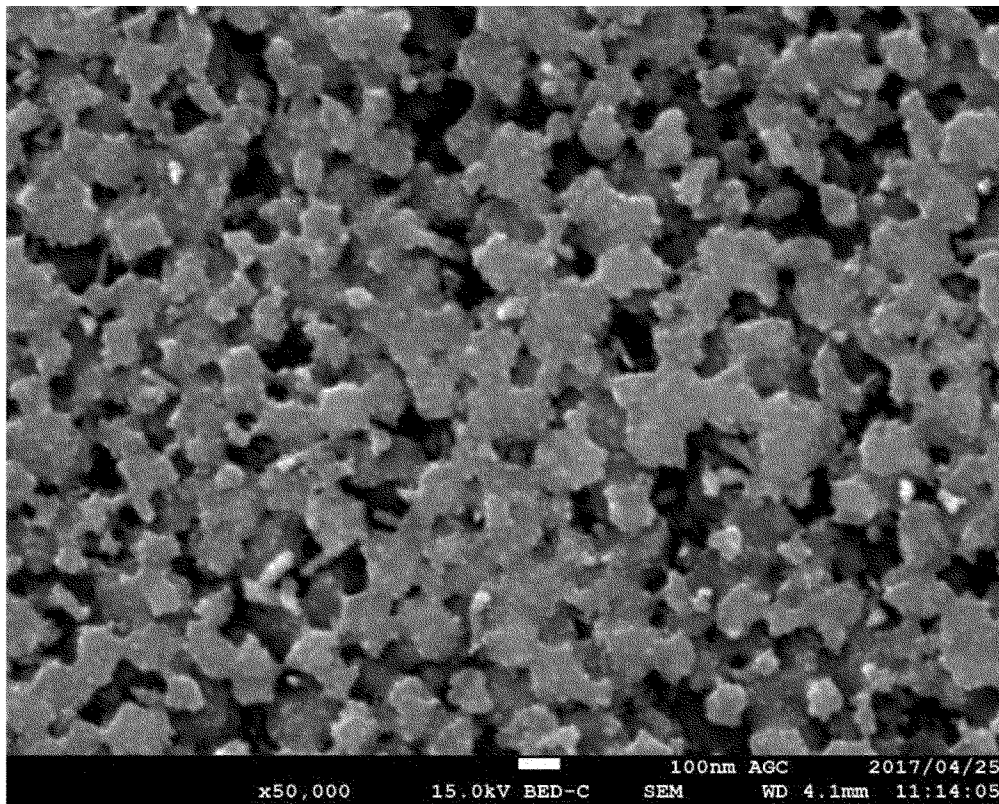
[図2]



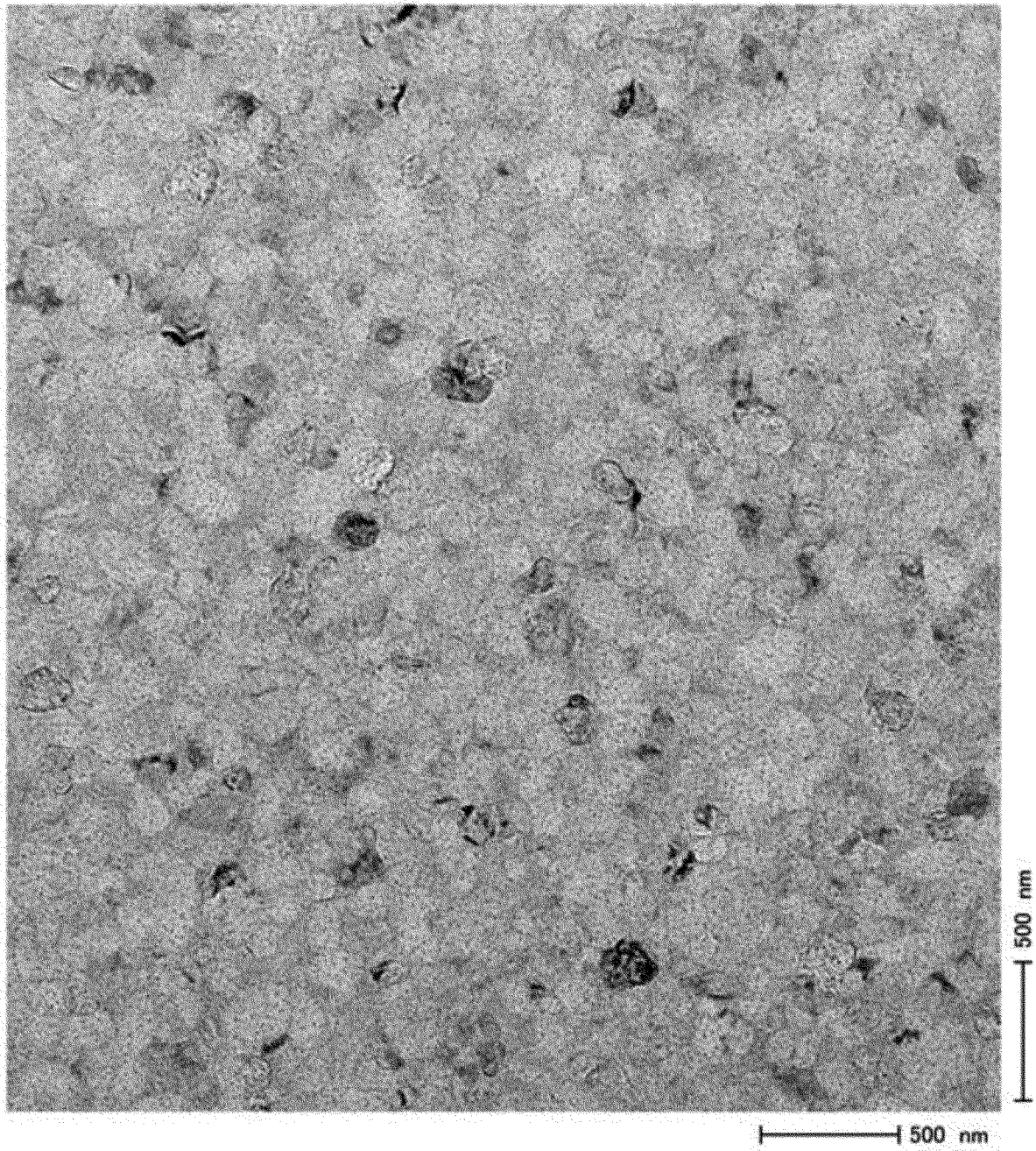
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/027579

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C03C10/12 (2006.01)i, C03B32/02 (2006.01)i, C03C21/00 (2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C03C10/12, C03B32/02, 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 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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

INTERGLAD

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2016/154235 A1 (CORNING INCORPORATED) 29 September 2016, claims, paragraphs [0002]-[0003], [0031]-[0034], [0038], [0044], [0070]-[0077] & JP 2018-513091 A & US 2016/0280589 A1 & KR 10-2017-0130498 A & CN 107646024 A & TW 201641462 A	1, 2, 4-7 1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“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
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“&” document member of the same patent family
“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	

Date of the actual completion of the international search 31 August 2018 (31.08.2018)	Date of mailing of the international search report 11 September 2018 (11.09.2018)
--	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/027579

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2007-527354 A (PPG INDUSTRIES OHIO, INC.) 27 September 2007, claims, paragraphs [0047]-[0050], [0070]-[0084] & WO 2005/042423 A1, claims, paragraphs [0046]-[0049], [0069]-[0082] & US 2005/0090377 A1 & EP 2319812 A1 & CN 1886348 A & HK 1101509 A	1, 2, 4-7 1-8
Y	JP 2001-348250 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) 18 December 2001, claims, examples 3-5, 10 (Family: none)	1-8
Y	JP 2001-316132 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) 13 November 2001, claims, examples 1, 4 (Family: none)	1-8
Y	JP 2002-154840 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) 28 May 2002, claims, examples 7, 8 (Family: none)	1-8
Y	JP 01-052631 A (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD.) 28 February 1989, claims, page 3, upper left column to lower left column, page 4, upper right column to page 8, lower left column, examples 14-17 (Family: none)	1-8
Y	JP 03-023237 A (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD.) 31 January 1991, claims, page 2, upper right column to page 5, upper left column, example 7 (Family: none)	1-8
Y	JP 61-101434 A (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD.) 20 May 1986, claims, page 2, upper right column to page 3, upper left column & US 4755488 A, claims, columns 2-4 & DE 3537561 A1	1-8
A	JP 08-151228 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 11 June 1996, entire text (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. C03C10/12(2006.01)i, C03B32/02(2006.01)i, C03C21/00(2006.01)i

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））
 Int.Cl. C03C10/12, C03B32/02, 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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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 2016/154235 A1 (CORNING INCORPORATED) 2016.09.29, 請求の 範囲、[0002]-[0003]、[0031]-[0034]、[0038]、[0044]、[0070]-[0077]	1, 2, 4-7
Y	& JP 2018-513091 A & US 2016/0280589 A1 & KR 10-2017-0130498 A & CN 107646024 A & TW 201641462 A	1-8

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 31.08.2018	国際調査報告の発送日 11.09.2018
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 有田 恭子 電話番号 03-3581-1101 内線 3465

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2007-527354 A (ピーページー インダストリーズ オハイオ, インコーポレイテッド) 2007. 09. 27, 特許請求の範囲、[0047]—	1, 2, 4-7
Y	[0050]、[0070]—[0084] & WO 2005/042423 A1, 請求の範囲、[0046]—[0049]、[0069]—[0082] & US 2005/0090377 A1 & EP 2319812 A1 & CN 1886348 A & HK 1101509 A	1-8
Y	JP 2001-348250 A (日本電気硝子株式会社) 2001. 12. 18, 特許請求の範囲、実施例 3—5, 10 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2001-316132 A (日本電気硝子株式会社) 2001. 11. 13, 特許請求の範囲、実施例 1, 4 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2002-154840 A (日本電気硝子株式会社) 2002. 05. 28, 特許請求の範囲、実施例 7, 8 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 01-052631 A (日本板硝子株式会社) 1989. 02. 28, 特許請求の範囲、第 3 頁左上欄—左下欄、第 4 頁右上欄—第 8 頁左下欄、実施例 14—17 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 03-023237 A (日本板硝子株式会社) 1991. 01. 31, 特許請求の範囲、第 2 頁右上欄—第 5 頁左上欄、実施例 7 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 61-101434 A (日本板硝子株式会社) 1986. 05. 20, 特許請求の範囲、第 2 頁右上欄—第 3 頁左上欄、& US 4755488 A, 請求の範囲、第 2 欄—第 4 欄 & DE 3537561 A1	1-8
A	JP 08-151228 A (旭硝子株式会社) 1996. 06. 11, 全文 (ファミリーなし)	1-8