

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-205816

(P2015-205816A)

(43) 公開日 平成27年11月19日(2015.11.19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO3C 3/085 (2006.01)	CO3C 3/085	
CO3C 3/091 (2006.01)	CO3C 3/091	
CO3C 21/00 (2006.01)	CO3C 21/00 101	
GO2F 1/1333 (2006.01)	GO2F 1/1333 500	
CO3C 3/093 (2006.01)	GO2F 1/1333	

審査請求 有 請求項の数 27 O L (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-121411 (P2015-121411)
 (22) 出願日 平成27年6月16日 (2015.6.16)
 (62) 分割の表示 特願2013-544350 (P2013-544350) の分割
 原出願日 平成24年11月16日 (2012.11.16)
 (31) 優先権主張番号 特願2011-253102 (P2011-253102)
 (32) 優先日 平成23年11月18日 (2011.11.18)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2012-126388 (P2012-126388)
 (32) 優先日 平成24年6月1日 (2012.6.1)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000000044
 旭硝子株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
 (74) 代理人 110002000
 特許業務法人栄光特許事務所
 (72) 発明者 秋葉 周作
 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内
 (72) 発明者 澤村 茂輝
 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内
 (72) 発明者 村山 優
 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内

最終頁に続く

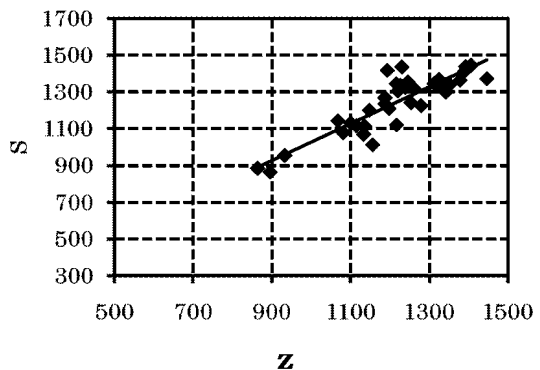
(54) 【発明の名称】 ガラス板および化学強化ガラス

(57) 【要約】

【課題】 化学強化による十分な強度向上が可能であり、しかも化学強化ガラスとして使用する時につく圧痕を起点としたクラックが発生しにくい化学強化用ガラスを提供する。

【解決手段】 モル百分率表示で、SiO₂を60～69%、Al₂O₃を8～16%、Na₂Oを9～22%、K₂Oを0～2%、MgOを0～14%、ZrO₂を0～2%、B₂O₃を0～6%含有し、Na₂O含有量からAl₂O₃含有量を減じた差が5%未満であり、SiO₂、Al₂O₃、Na₂OおよびMgOの各成分のモル百分率表示含有量を用いて算出されるXが1.0以下であり、SiO₂、Al₂O₃、Na₂O、MgO、B₂O₃およびK₂Oの各成分のモル百分率表示含有量を用いてZが870以上であるガラス板。(なお、X及びZは明細書中に定義されている。)

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記酸化物基準のモル百分率表示で、 SiO_2 を 60 ~ 69 %、 Al_2O_3 を 8 ~ 16 %、 Na_2O を 9 ~ 22 %、 K_2O を 0 ~ 2 %、 MgO を 0 ~ 14 %、 ZrO_2 を 0 ~ 2 %、 B_2O_3 を 0 ~ 6 % 含有し、

Na_2O 含有量から Al_2O_3 含有量を減じた差が 5 % 未満であり、

SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2O および MgO の各成分のモル百分率表示含有量を用いて下記式により算出される X が 1.1 以下であり、

SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2O 、 MgO 、 B_2O_3 および K_2O の各成分のモル百分率表示含有量を用いて下記式により算出される Z が 870 以上であるガラス板。

$$X = -0.4 \times \text{SiO}_2 - 0.5 \times \text{Al}_2\text{O}_3 - 0.4 \times \text{Na}_2\text{O} - 0.4 \times \text{MgO} + 41.5$$

$$Z = 2 \times \text{SiO}_2 + 55 \times \text{Al}_2\text{O}_3 + 22 \times \text{Na}_2\text{O} + 15 \times \text{MgO} - 30 \times \text{B}_2\text{O}_3 - 126 \times \text{K}_2\text{O}$$

【請求項 2】

下記酸化物基準のモル百分率表示で、 SiO_2 を 60 ~ 69 %、 Al_2O_3 を 8 ~ 16 %、 Na_2O を 9 ~ 22 %、 K_2O を 0 ~ 2 %、 MgO を 0 ~ 14 %、 ZrO_2 を 0 ~ 2 %、 B_2O_3 を 0 ~ 6 % 含有し、

Na_2O 含有量から Al_2O_3 含有量を減じた差が 5 % 未満であり、

SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2O および MgO の各成分のモル百分率表示含有量を用いて下記式により算出される X が 1.1 以下であり、

SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2O 、 MgO および ZrO_2 の各成分のモル百分率表示含有量を用いて下記式により算出される $Z2$ が 1200 以上であるガラス板。

$$X = -0.4 \times \text{SiO}_2 - 0.5 \times \text{Al}_2\text{O}_3 - 0.4 \times \text{Na}_2\text{O} - 0.4 \times \text{MgO} + 41.5$$

$$Z2 = 3.5 \times \text{SiO}_2 + 85 \times \text{Al}_2\text{O}_3 + 0.80 \times \text{Na}_2\text{O} + 2.0 \times \text{MgO} + 81 \times \text{ZrO}_2$$

【請求項 3】

下記酸化物基準のモル百分率表示で、 SiO_2 を 60 ~ 69 %、 Al_2O_3 を 8 ~ 16 %、 Na_2O を 9 ~ 22 %、 K_2O を 0 ~ 2 %、 MgO を 0 ~ 14 %、 ZrO_2 を 0 ~ 2 %、 B_2O_3 を 0 ~ 6 % 含有し、

Na_2O 含有量から Al_2O_3 含有量を減じた差が 5 % 未満であり、

SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2O および MgO の各成分のモル百分率表示含有量を用いて下記式により算出される X が 1.1 以下であり、

Al_2O_3 、 K_2O および MgO の各成分のモル百分率表示含有量を用いて下記式により算出される $Z4$ が 24 以上であるガラス板。

$$X = -0.4 \times \text{SiO}_2 - 0.5 \times \text{Al}_2\text{O}_3 - 0.4 \times \text{Na}_2\text{O} - 0.4 \times \text{MgO} + 41.5$$

$$Z4 = 3 \times \text{Al}_2\text{O}_3 - 10 \times \text{K}_2\text{O} + \text{MgO}$$

【請求項 4】

SiO_2 含有量から MgO 含有量を減じた差が 64 % 以下である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のガラス板。

【請求項 5】

Al_2O_3 含有量から MgO 含有量を減じた差が 9 % 以下である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のガラス板。

【請求項 6】

Al_2O_3 を 12 ~ 16 % 含有する請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のガラス板。

【請求項 7】

Na_2O を 9 ~ 17.8 % 含有する請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のガラス板。

【請求項 8】

10

20

30

40

50

B_2O_3 を 0 ~ 5 % 含有する請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のガラス板。

【請求項 9】

B_2O_3 を 0 ~ 3 % 含有する請求項 8 に記載のガラス板。

【請求項 10】

B_2O_3 を 0 ~ 1 % 含有する請求項 9 に記載のガラス板。

【請求項 11】

CaO 、 SrO 、 BaO および ZrO_2 の含有量の合計が 1 . 5 % 未満である請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載のガラス板。

【請求項 12】

MgO を 0 ~ 8 . 5 % 含有する請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載のガラス板。 10

【請求項 13】

CaO を 0 ~ 1 % 未満含有する請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載のガラス板。

【請求項 14】

ZrO_2 を 0 ~ 0 . 5 % 含有する請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載のガラス板。

【請求項 15】

Li_2O を 0 ~ 0 . 05 % 含有する請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載のガラス板。

【請求項 16】

SiO_2 および Al_2O_3 の含有量の合計 $SiO_2 + Al_2O_3$ が 80 % 以下である請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項に記載のガラス板。

【請求項 17】 20

SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2O および MgO の含有量の合計が 98 % 以上である請求項 1 ~ 16 のいずれか 1 項に記載のガラス板。

【請求項 18】

SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2O 、 MgO および B_2O_3 の含有量の合計が 98 % 以上である請求項 17 に記載のガラス板。

【請求項 19】

SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2O 、 MgO 、 K_2O および B_2O_3 の各成分のモル百分率表示含有量を用いて下記式により算出される $Y1$ が - 600 未満である請求項 1 ~ 18 のいずれか 1 項に記載のガラス板。

$$Y1 = SiO_2 + 15 \times Al_2O_3 - 50 \times Na_2O - 25 \times K_2O - 25 \times MgO - 25 \times B_2O_3 \quad 30$$

【請求項 20】

SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2O 、 MgO 、 K_2O および B_2O_3 の各成分のモル百分率表示含有量を用いて下記式により算出される $Y2$ が - 245 未満である請求項 1 ~ 19 のいずれか 1 項に記載のガラス板。

$$Y2 = SiO_2 + 25 \times Al_2O_3 - 40 \times Na_2O - 20 \times K_2O - 10 \times MgO - 10 \times B_2O_3$$

【請求項 21】

SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2O 、 MgO および ZrO_2 の各成分のモル百分率表示含有量を用いて下記式により算出される $Z3$ が 0 . 150 以下である請求項 1 ~ 20 のいずれか 1 項に記載のガラス板。 40

$$Z3 = - 0 . 00722 \times SiO_2 + 0 . 0264 \times Al_2O_3 + 0 . 0149 \times Na_2O + 0 . 0035 \times MgO - 0 . 0204 \times ZrO_2$$

【請求項 22】

SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2O 、 MgO および K_2O の各成分のモル百分率表示含有量を用いて下記式により算出される R が - 100 以上である請求項 1 ~ 21 のいずれか 1 項に記載のガラス板。

$$R = 0 . 5 \times SiO_2 + 15 \times Al_2O_3 - 17 \times Na_2O - 5 \times K_2O + 1 . 5 \times MgO$$

【請求項 23】 50

液相温度が、粘度が $10^4 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度以下である請求項 1 ~ 22 のいずれか 1 項に記載のガラス板。

【請求項 24】

化学強化用である請求項 1 ~ 23 のいずれか 1 項に記載のガラス板。

【請求項 25】

請求項 1 ~ 23 のいずれか 1 項のガラス板を化学強化して得られた化学強化ガラス。

【請求項 26】

表面圧縮応力が 900 MPa 以上である請求項 25 に記載の化学強化ガラス。

【請求項 27】

圧縮応力厚みが $20 \mu\text{m}$ 以上である請求項 25 または 26 に記載の化学強化ガラス。

【請求項 28】

温度が 90 、濃度が 0.1 モル% である塩酸中に 20 時間浸漬したときの単位表面積当たりの質量減少が 1.02 mg/cm^2 以下である請求項 25 ~ 27 のいずれか 1 項に記載の化学強化ガラス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、携帯電話、携帯情報端末 (PDA)、タブレット PC などのモバイル機器、タッチパネル、大型液晶テレビなどの大型薄型テレビ等のディスプレイ装置、ディスプレイ装置のカバーガラスなどに好適なディスプレイ装置用ガラス板、ならびに、そのようなガラス板などに好適な化学強化用ガラスおよび化学強化ガラスに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯電話、PDA、タブレット PC などのモバイル機器、タッチパネル、液晶テレビなどのディスプレイ装置に対しては、ディスプレイの保護ならびに美観を高めるためのカバーガラス (保護ガラス) が用いられることが多くなっている。また、液晶テレビなど薄型テレビのカバーガラスなどには、たとえば反射防止、衝撃破損防止、電磁波遮蔽、近赤外線遮蔽、色調補正などの機能を有する膜の形成などの表面加工が行われることがある。

このようなディスプレイ装置に対しては、薄型デザインによる差異化や移動のための負担の減少のため、軽量・薄型化が要求されている。そのため、ディスプレイ保護用に使用されるカバーガラスも薄くすることが要求されている。しかし、カバーガラスの厚さを薄くしていくと、強度が低下し、据え置き型の場合には物体の飛来や落下による衝撃、または携帯機器の場合には使用中の落下などによりカバーガラス自身が割れてしまうことがあり、ディスプレイ装置を保護するという本来の役割を果たすことができなくなるという問題があった。

【0003】

上記問題を解決するためには、カバーガラスの強度を高めることが考えられ、その方法としてガラス表面に圧縮応力層を形成させる手法が一般的に知られている。

ガラス表面に圧縮応力層を形成させる手法としては、軟化点付近まで加熱したガラス板表面を風冷などにより急速に冷却する風冷強化法 (物理強化法) と、ガラス転移点以下の温度でイオン交換によりガラス板表面のイオン半径が小さなアルカリ金属イオン (典型的には Li イオン、 Na イオン) をイオン半径のより大きいアルカリイオン (典型的には K イオン) に交換する化学強化法が代表的である。

【0004】

前述したようにカバーガラスの厚さは薄いことが要求されている。しかしながら、カバーガラスとして要求される、厚みが 2 mm を下回るような薄いガラス板に対して風冷強化法を適用すると、表面と内部の温度差がつきにくいために圧縮応力層を形成することが困難であり、目的の高強度という特性を得ることができない。そのため、化学強化法によって強化されたカバーガラスが通常用いられている。

【0005】

このようなカバーガラスとしてはソーダライムガラスを化学強化したものが広く用いられている（たとえば特許文献1参照）。

ソーダライムガラスは安価であり、また化学強化によってガラス表面に形成した圧縮応力層の表面圧縮応力 S （以下、本明細書において「表面圧縮応力 S 」を単に「 S 」と記すこともある。）を 550MPa 以上にできるという特徴があるが、圧縮応力層の厚み t （以下、本明細書において「圧縮応力層の厚み」を「圧縮応力層深さ」ということもある。）を $20\mu\text{m}$ 以上にすることが容易ではないという問題があった。なお、後述する例49のガラスはソーダライムガラスである。

【0006】

そこで、ソーダライムガラスとは異なる $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ 系ガラスを化学強化したものがこのようなカバーガラスとして提案されている（たとえば特許文献2、3参照）。

前記 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ 系ガラスには前記 S を 550MPa 以上にできるだけでなく、前記 t を $20\mu\text{m}$ 以上にすることも可能であるという特徴がある。なお、後述する例47のガラスもこのようなガラスであり、従来カバーガラスとして使用されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】日本特開2007-11210号公報

【特許文献2】米国特許出願公開第2009/0298669号明細書

【特許文献3】米国特許出願公開第2008/0286548号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

モバイル機器は、手やポケットやカバンから落としてしまいそのカバーガラスに傷（圧痕）がつく機会が多く、また、落としたモバイル機器を踏んだりモバイル機器をポケットに入れたままその上に座ってしまうこともあるので、カバーガラスに大きな負荷がかかる機会も多い。

従来広く用いられているカバーガラスの表面圧縮応力 S は $650 \sim 750\text{MPa}$ であるが、近年は S がそれよりも大きいカバーガラスが求められている。

一方、液晶テレビ、プラズマテレビなどの薄型テレビ、特に大きさが20インチ以上の大型の薄型テレビにおいてもそのカバーガラスの面積が大きいので、傷がつく機会が多く、また、画面が大きいのでその傷を破壊起点として破壊する可能性が高くなる。さらに、薄型テレビが壁掛けタイプで使用されると落下する可能性もあり、その場合カバーガラスに大きな負荷がかかる。

タッチパネルはその使用時にスクラッチなどの傷がつく機会が多い。

【0009】

このような大小のディスプレイ装置がより広く利用されるようになってくると、利用数が少なかったときに比べてカバーガラスが破壊する事象数そのものが増大する。

【0010】

カバーガラスの主表面である外面側の表面を単に表面といい、内面側の表面を裏面ということにしてカバーガラスの割れる部分を分類すると、カバーガラスのエッジの表面側、カバーガラスのエッジの裏面側、カバーガラスの表面、カバーガラスの裏面と分類することができる。エッジの裏面側は曲げモードに近いので S は大きい方がよく、エッジの表面側はヘルツコーンタイプの破壊をするため S が大きい方がよく、カバーガラスの裏面から割れる場合もボールオンリングの曲げモードで破壊するため S が大きい方がよいと考えられている。そのため、 S を大きくすることが可能なカバーガラスが求められている。

【0011】

10

20

30

40

50

一方、カバーガラスの表面から破壊する割れモードは、表面から発生するクラックが内部引張応力に作用して破壊する。そのため、内部引張応力が小さい方が割れにくいということが本発明者の検討により明らかになった。

本発明は従来のもものよりも、大きな負荷がかかっても割れにくく、さらに傷がつきにくいという特性を兼ねそなえた化学強化ガラスおよび化学強化用ガラスの提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は、下記酸化物基準のモル百分率表示で、 SiO_2 を56~72%、 Al_2O_3 を8~20%、 Na_2O を9~25%、 K_2O を0~2%、 MgO を0~15%含有し、表面圧縮応力が900MPa以上、内部引張応力CT（以下、本明細書において「内部引張応力CT」を単に「CT」と記すこともある。）が34MPa以下、好ましくは30MPa以下である化学強化ガラスを提供する。

上記した数値範囲においてたとえば「56~72%」とは「56%以上72%以下」の意である。

【0013】

表面圧縮応力Sを900MPa以上とすることにより、最近市場で使われている従来ガラス（後述する例47のガラス。ただしSは884MPa。）よりも、エッジの表面側、エッジの裏面側、カバーガラスの裏面からの破壊を低減することができる。また、CTを上述のようにすることによりカバーガラスの表面からの破壊を低減することができる。このことは図1のサンドペーパーボールドロップ試験のプロットにおいて、CTが38MPaまで低下するとこの衝撃試験に対する抵抗が高くなり始め、CTが34MPa以下、好ましくは30MPa以下でこの抵抗が明らかに高くなっていることからわかる。そのため、CTが30MPa以下でカバーガラスを使用することにより、より高いスロークラック耐性を持った状態でガラスを使用することができる。なお、図1に結果を示す前記試験には後述する例17のガラスを用いた。

【0014】

ここで、サンドペーパーボールドロップ試験とは、化学強化ガラス板を花崗岩からなる基台上に配置し、#30のサンドペーパーの擦り面に化学強化ガラス板の上面を接触させた状態で、質量が28g、すなわち直径が0.75インチ、すなわち19.1mmであるステンレス鋼製の球体を落下させ、スロークラック割れを発生させる試験である。

【0015】

ここで、スロークラック割れとは、化学強化したカバーガラスの圧縮応力層を突き抜ける傷を起点にガラスが比較的遅い速度で割れる割れのことである。フラットパネルディスプレイ装置を誤って落下させた場合などカバーガラスに衝撃を与えた際にその衝撃がさほど大きくない場合でも化学強化したカバーガラスが割れることがあるが、これは圧縮応力層を突き抜ける傷を起点にガラスが比較的遅い速度で割れるスロークラックが生じたためと考えられる。

【0016】

図1は50mm×50mm×1mm tで両面鏡面研磨を施した後述する例17のガラスに化学強化処理を行って種々の内部引張応力を有する化学強化ガラスを作製し、それらの破壊高さを前記試験で調べた結果である。横軸に内部引張応力CT、縦軸にステンレス球落下高さHeightをプロットしたものである。落下高さの値は各15点の平均であり、その標準偏差を誤差バーとして表示してある。

【0017】

また、温度が90℃、濃度が0.1モル%である塩酸中に20時間浸漬したときの単位表面積当たりの質量減少が $1.02\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下である前記化学強化ガラスを提供する。

また、大きさが40mm×40mm×(0.6~1.3mm t)であるガラスを90℃に温めた0.1mol/lの塩酸に20時間浸漬したときの 1cm^2 当たりの質量減少が

10

20

30

40

50

0.31 mg 以下である前記化学強化ガラスを提供する。

【0018】

また、下記酸化物基準のモル百分率表示で、 SiO_2 を 56 ~ 72 %、 Al_2O_3 を 8 ~ 20 %、 Na_2O を 9 ~ 25 %、 K_2O を 0 ~ 2 %、 MgO を 0 ~ 15 % 含有し、表面圧縮応力が 900 MPa 以上、圧縮応力層厚み（以下、本明細書において「圧縮応力層厚み」を単に「t」と記すこともある。）が 32 μm 以下であり、厚みが 1 mm 以下である化学強化ガラス板を提供する。

【0019】

表面圧縮応力 S を 900 MPa 以上とすることでエッジの表面およびエッジの裏面、ガラスの裏面の強度を飛躍的に向上させることができる。また、圧縮応力層厚み t を 32 μm 以上とすることにより典型的な傷がついた後の曲げ強度の耐性を十分とすることができる。このことは図 2 のデータのプロットより 32 μm あれば十分ということからわかる。

【0020】

図 2 は、モル百分率表示で SiO_2 : 73 %、 Al_2O_3 : 7 %、 MgO : 6 %、 Na_2O : 14 % である 50 mm x 50 mm x 0.8 mm t のガラス板を用意して、その 50 mm x 50 mm の面を鏡面研磨した後、化学強化処理を行い表面圧縮応力が 700 MPa、圧縮応力層厚みが 15 μm 、29 μm 、52 μm である 3 種類の化学強化ガラス板を作製し、これらについて下スパン 40 mm、上スパン 10 mm で四点曲げ試験したときの四点曲げ破壊応力をプロットしたものである。縦軸は四点曲げ破壊強度であり、同図では 4 P B S t r e s s と記し、横軸は圧縮応力層厚みであり、同図では D O L と記す。また、未強化のガラス板についても試験を行いその結果も D O L が 0 μm のところにプロットしている。四点曲げ破壊応力の値は各 15 点の平均であり、その標準偏差を誤差バーとして表示してある。

なお、同図中の近似曲線は、圧縮応力層厚みを x、四点曲げ破壊強度を y として、 $y = 0.0021x^3 - 0.4919x^2 + 27.519x + 118.49$ で表わされる。

この図より圧縮応力層厚みが 29 μm 以上の領域では曲げ破壊強度の顕著な増大は見られなくなり、36 μm ないし 37 μm で曲げ破壊強度は最大となり、それ以上の圧縮応力層厚みでは曲げ破壊強度は減少傾向となり、結局のところ圧縮応力層厚みは 36 μm ないし 37 μm あればよく、32 μm あれば十分であることがわかる。なお、圧縮応力層厚みが 36 μm ないし 37 μm 以上の領域で曲げ破壊強度が減少傾向となるのは、圧縮応力層を厚くするべく長時間化学強化を行ったので応力緩和により表面圧縮応力が低下したからであると考えられる。また、図 2 は表面圧縮応力が 700 MPa のときのものであるが、上で述べた結論はたとえば表面圧縮応力が 500 MPa であっても 900 MPa であっても表面圧縮応力が 700 MPa のときとは変わらない。その理由は、表面圧縮応力の大きさが変わった場合曲げ強度の大きさが変わるだけであると考えられ、圧縮応力層厚みに対する曲げ強度の関係は、化学強化によって付加した圧縮応力層の厚みが表面に分布している傷の長さをカバーしているかどうか依存しているのであって、表面圧縮応力の大きさには依存しないからである。

一方で、これまでカバーガラスに使われてきた、ソーダライムガラスは圧縮応力層厚みが 9 μm 程度で使われてきた。これらのことより、圧縮応力層厚みは 9 ~ 32 μm の範囲が適切と考えられる。

【0021】

また、温度が 90 °C、濃度が 0.1 モル % である塩酸中に 20 時間浸漬したときの単位表面積当たりの質量減少が 1 mg / cm^2 以下である前記化学強化ガラス板を提供する。

また、大きさが 40 mm x 40 mm x (0.6 ~ 1.3 mm t) であるガラスを 90 °C に温めた 0.1 mol / l の塩酸に 20 時間浸漬したときの 1 cm^2 当たりの質量減少が 1 mg 以下である前記化学強化ガラス板を提供する。

【0022】

また、下記酸化物基準のモル百分率表示で、 SiO_2 を 56 ~ 73 %、 Al_2O_3 を 6 ~ 20 %、 Na_2O を 9 ~ 25 %、 K_2O を 0 ~ 2 %、 MgO を 0 ~ 15 % 含有する化学

10

20

30

40

50

強化用ガラスを提供する（以下、この化学強化用ガラスを本発明のガラスということがある）。

また、下記酸化物基準のモル百分率表示で、 SiO_2 を56～72%、 Al_2O_3 を8～20%、 Na_2O を9～25%、 K_2O を0～2%、 MgO を0～15%含有する化学強化用ガラスを提供する（この化学強化用ガラスは本発明のガラスである）。

【0023】

また、下記酸化物基準のモル百分率表示で、 SiO_2 を56～69%、 Al_2O_3 を8～16%、 Na_2O を9～22%、 K_2O を0～1%、 MgO を5.5～14%、 ZrO_2 を0～2%、 B_2O_3 を0～6%含有する化学強化用ガラスを提供する（以下、この化学強化用ガラスを本発明のガラスAということがある）。

10

【0024】

また、 MgO が7%以上、 ZrO_2 が0～0.5%である前記化学強化用ガラスを提供する。

また、 SiO_2 含有量（ SiO_2 のモル百分率表示含有量、以下同様）から MgO 含有量を減じた差（ $\text{SiO}_2 - \text{MgO}$ ）が64%以下である前記化学強化用ガラスを提供する。

また、 Al_2O_3 含有量から MgO 含有量を減じた差（ $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ ）が9%以下である前記化学強化用ガラスを提供する。

【0025】

また、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2O 、 MgO 、 B_2O_3 および K_2O の各成分のモル百分率表示含有量を用いて下記式により算出されるZが1000以上である前記化学強化用ガラスを提供する。

20

$$Z = 2 \times \text{SiO}_2 + 55 \times \text{Al}_2\text{O}_3 + 22 \times \text{Na}_2\text{O} + 15 \times \text{MgO} - 30 \times \text{B}_2\text{O}_3 - 126 \times \text{K}_2\text{O}.$$

【0026】

図3は後述する例1、3、5～6、9、11～21、26、27、29、34～50のガラスの組成から算出したZと、これらガラスを425の KNO_3 溶融塩に10時間浸漬する化学強化処理を行ったときの表面圧縮応力S（単位：MPa）をプロットした図である。なお、図中の直線の式は $S = 0.9993 \times Z + 29.985$ である。

図3からわかるように、ZはSと相関があり、Zを870以上にするとSは900MPa以上となり、従来ガラスよりも4つの割れモードのうちエッジの表面側、エッジの裏面側、ガラスの裏面側の3つの割れモードによるカバーガラスの破壊を低減することができるという効果が得られる。Zを1000以上とすることにより、Sを1030MPa以上とすることができ、さらに強度が向上する。

30

また、 Al_2O_3 、 K_2O および MgO の各成分のモル百分率表示含有量を用いて下記式により算出されるZ4が35以上である前記化学強化用ガラスを提供する。

$$Z4 = 3 \times \text{Al}_2\text{O}_3 - 10 \times \text{K}_2\text{O} + \text{MgO}.$$

【0027】

図4は後述する例1、3、5～6、9、11～21、26、27、29、34～50のガラスの組成から算出したZ4と、これらガラスを425の KNO_3 溶融塩に10時間浸漬する化学強化処理を行ったときの表面圧縮応力S（単位：MPa）をプロットした図である。なお、図中の直線の式は $S = 18.851 \times Z4 + 442.34$ である。

40

図4からわかるように、Z4はSと相関があり、Z4を24以上とすることにより、Sを900MPa以上とすることができ、従来ガラスよりも4つの割れモードのうちエッジの表面側、エッジの裏面側、ガラスの裏面側の3つの割れモードによるカバーガラスの破壊を低減することができるという効果が得られる。Z4を35以上とすることにより、Sを1000MPa以上とすることができ、さらに強度が向上する。

【0028】

また、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2O および MgO の各成分のモル百分率表示含有量を用いて下記式により算出されるXが1.3以下である前記化学強化用ガラスを提供する

50

。

$X = -0.4 \times \text{SiO}_2 - 0.5 \times \text{Al}_2\text{O}_3 - 0.4 \times \text{Na}_2\text{O} - 0.4 \times \text{MgO} + 41.5$ 。

【0029】

図5は後述する例1~21、29、30、47~49のガラスの組成から算出したXと、これらガラスについて化学強化処理を行ったものの後述するクラック発生率P（以下、本明細書において、「クラック発生率P」を単に「P」と記すこともある。）をプロットした図である。なお、図中の曲線の式は、 $P = 0.2027 \times \text{LN}(X) + 0.6959$ である。ここでLN(X)はXの自然対数である。

図5からわかるように、XはPと相関があり、Xを1.3以下とすることにより、Pを前記従来ガラスのPすなわち0.75より小さくできる。Xは好ましくは1以下である。

【0030】

また、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2O 、 MgO 、 K_2O および B_2O_3 の各成分のモル百分率表示含有量を用いて下記式により算出されるY1が-600未満である前記化学強化用ガラスを提供する。

$Y1 = \text{SiO}_2 + 15 \times \text{Al}_2\text{O}_3 - 50 \times \text{Na}_2\text{O} - 25 \times \text{K}_2\text{O} - 25 \times \text{MgO} - 25 \times \text{B}_2\text{O}_3$ 。

また、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2O 、 MgO 、 K_2O および B_2O_3 の各成分のモル百分率表示含有量を用いて下記式により算出されるY2が-245未満である前記化学強化用ガラスを提供する。

$Y2 = \text{SiO}_2 + 25 \times \text{Al}_2\text{O}_3 - 40 \times \text{Na}_2\text{O} - 20 \times \text{K}_2\text{O} - 10 \times \text{MgO} - 10 \times \text{B}_2\text{O}_3$ 。

【0031】

また、 Na_2O 含有量から Al_2O_3 含有量を減じた差($\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$)が5%未満である前記化学強化用ガラスを提供する。

また、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2O 、 MgO および K_2O の各成分のモル百分率表示含有量を用いて下記式により算出されるRが-100以上である前記化学強化用ガラスを提供する。

$R = 0.5 \times \text{SiO}_2 + 15 \times \text{Al}_2\text{O}_3 - 17 \times \text{Na}_2\text{O} - 5 \times \text{K}_2\text{O} + 1.5 \times \text{MgO}$ 。

また、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2O 、 MgO および ZrO_2 の各成分のモル百分率表示含有量を用いて下記式により算出されるZ2が860以上である前記化学強化用ガラスを提供する。

$Z2 = 3.5 \times \text{SiO}_2 + 85 \times \text{Al}_2\text{O}_3 + 0.80 \times \text{Na}_2\text{O} + 2.0 \times \text{MgO} + 81 \times \text{ZrO}_2$ 。

図6は後述する例1、3、5~7、9、11~21、27、29、34~46、48、50、52~56のガラスの組成から算出したZ2と、これらガラスを425の KNO_3 溶解塩に10時間浸漬する化学強化処理を行ったときの表面圧縮応力S（単位：MPa）をプロットした図である。なお、図中の直線の式は $S = 0.8828 \times Z2 + 140.83$ である。

図6からわかるように、Z2はSと相関があり、Z2を860以上にするとSは900MPa以上となり、従来ガラスよりも4つの割れモードのうちエッジの表面側、エッジの裏面側、ガラスの裏面側の3つの割れモードによるガラスの破壊を低減できる。Sを1000MPa以上、1100MPa以上、1200MPa、1300MPa以上としたい場合、Z2はそれぞれ1000以上、1100以上、1200以上、1300以上とすることが好ましい。Z2は好ましくは1300以上である。

また、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2O 、 MgO および ZrO_2 の各成分のモル百分率表示含有量を用いて下記式により算出されるZ3が0.150以下である前記化学強化用ガラスを提供する。

$Z3 = -0.00722 \times \text{SiO}_2 + 0.0264 \times \text{Al}_2\text{O}_3 + 0.0149 \times \text{Na}$

10

20

30

40

50

$2 \text{O} + 0.0035 \times \text{MgO} - 0.0204 \times \text{ZrO}_2$ 。

図7は後述する例17、29、30、34、35、38～45、52～56のガラスの組成から算出したZ3と、これらガラスを90に温めた0.1mol/lの塩酸に20時間浸漬し浸漬前後での質量減少量をガラス表面積で除した値(単位: mg/cm^2)を耐酸性の指標としてプロットした図である。図7から、Z3を0.150以下とすれば耐酸性が著しく向上し前記耐酸性指標が、後述する好ましいレベルすなわち $1 \text{mg}/\text{cm}^2$ に比べて顕著に小さくなるのがわかる。

図8は図7の原点近傍の拡大図であり、図8中の直線の式は耐酸性指標をWとして $W = 0.8567 \times Z3 - 0.0009$ である。

図8からわかるように、Z3と前記耐酸性指標の間にはZ3が0.150以下では一次相関がある。Z3を0.150以下にすると耐酸性は0.18以下となり、フォトリソグラフィ工程などで有利な高い耐酸性を有する化学強化ガラスおよびガラスを得ることができる。

また、下記酸化物基準のモル百分率表示で、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2O 、 MgO および B_2O_3 の含有量の合計が98%以上である前記化学強化用ガラスを提供する。

また、下記酸化物基準のモル百分率表示で、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2O および MgO の含有量の合計が98%以上である前記化学強化用ガラスを提供する。

また、液相温度TLが、粘度が $10^4 \text{dPa} \cdot \text{s}$ となる温度T4以下である前記化学強化用ガラスを提供する。(TL - T4)は、好ましくは-10以下、より好ましくは-20以下である。

【0032】

また、厚み1mmのガラス板にして化学強化したものの鏡面仕上げ表面に対稜角が110°のピラミッド型ダイヤモンド圧子を用い1.96Nの力を加えた時にその化学強化したガラス板の表面にクラックが発生するクラック発生率Pが0.80以下である化学強化用ガラスを提供する。

また、前記化学強化用ガラスからなるガラス板を提供する。

【0033】

また、前記化学強化用ガラスを化学強化して得られた化学強化ガラスを提供する。

また、化学強化を425以上の硝酸カリウム塩を用いて10時間以内で行う前記化学強化ガラスを提供する。

また、表面圧縮応力が1000MPa以上である前記化学強化ガラスを提供する。

また、圧縮応力層厚みが20 μm 以上である前記化学強化ガラスを提供する。

【0034】

また、前記化学強化用ガラスからなるガラス板を化学強化して得られたディスプレイ装置用ガラス板を提供する。

また、前記ディスプレイ装置用ガラス板からなるカバーガラスを有するディスプレイ装置を提供する。

また、前記化学強化ガラスまたは前記化学強化ガラス板からなるカバーガラスを提供する。

また、前記カバーガラスを有するディスプレイ装置を提供する。

また、ディスプレイ装置がモバイル機器、タッチパネルまたは大きさが20インチ以上の薄型テレビである前記ディスプレイ装置を提供する。

【0035】

また、入力位置検出用電極が形成されたガラス基板を有するタッチパネルであって、当該ガラス基板が前記化学強化ガラスまたは前記化学強化ガラス板からなるタッチパネルを提供する。

本発明のタッチパネルは入力位置検出用電極が形成されたガラス、すなわちタッチセンサ付化学強化ガラスを備える。タッチセンサ付化学強化ガラスは、タッチセンサと、該タッチセンサを搭載する化学強化ガラスと、を備え、2-in-1方式のディスプレイ装置に使用される。すなわち、タッチセンサ付化学強化ガラスは、カバーガラスとしての機能

10

20

30

40

50

と、センサ基板としての機能とを兼ね備えるものである。

【0036】

タッチセンサ付化学強化ガラスは、タッチセンサを形成するに際し、フォトリソグラフィ技術を用いて製造することができる。そのため、本発明の化学強化ガラスおよび本発明のガラスは耐酸性を有していることが好ましく、具体的には化学強化ガラスを温度90、0.1mol%塩酸中に20時間浸漬したときの質量減少が $1\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $0.18\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下、特に好ましくは $0.15\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下である。このように耐酸性が高い化学強化ガラスを用いることで、フォトリソグラフィ技術を用いて化学強化ガラスにタッチセンサを搭載することができる。なお、フォトリソグラフィ技術を用いる場合、前記質量減少は $0.1\text{mg}/\text{cm}^2$ 未満であることが好ましい。

10

【0037】

従来、カバーガラスのクラック発生の耐性に関してはピッカーズ圧子を用いて試験されていたが、より鋭角である 110° の圧子を用いてガラス組成とクラック発生の関係を探ることににより、また、ガラスの SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2O 、 MgO の含有量と前記Sとの間に顕著な相関があることを見出し、本発明のガラスAに係る発明をなすに至った。

【0038】

カバーガラスのクラック発生の耐性に関しては、どのような物質がガラスと接触するかが、ガラス表面に傷が残るかという観点で重要である。特に、砂（主に SiO_2 などから形成される砂）などの硬い物質と接触するとガラス表面が押し込まれ圧痕およびそれから発生するクラック、または削られた傷が残る。その時に接触する物質の角度が、その傷からクラックが発生するかどうかという点で重要である。実際に横浜市（日本国）の砂の角度の分布を測定すると、 $90\sim 110^\circ$ 程度の角度をもったものの頻度が高かった。

20

【0039】

これまでは、カバーガラスのクラック発生の耐性に関してはピッカーズ圧子を用いて試験されていたが、ピッカーズ圧子の対稜角は 136° であり、実際の砂の角度分布と比較して鈍角であった。そこで我々はより鋭角な圧子を用いた場合にクラック発生の優劣をつけるべきであるということこのたび考えた。カバーガラスのクラック発生の優劣を判断するためには、そのような角度をもった物体との接触時に破壊しにくいカバーガラスが求められていると考えられるためである。

30

【発明の効果】

【0040】

本発明によれば、化学強化による十分な強度向上が可能であり、しかも化学強化ガラスとして使用する時につく圧痕を起点としたクラックが発生しにくいガラス板が得られる。

また、圧痕が付いたとしても、ガラスの強度が低下しにくいため、ガラスに衝撃や静荷重などの負荷がかかっても割れにくい化学強化ガラスおよびそのような化学強化ガラスに好適なガラス板が得られる。

また、そのような化学強化ガラスをカバーガラスなどのディスプレイ装置用ガラス板として使用した、モバイル機器、タッチパネル、薄型テレビなどのディスプレイ装置が得られる。

40

【図面の簡単な説明】

【0041】

【図1】内部引張応力とサンドペーパードロップ試験破壊高さの関係を示す図である。

【図2】圧縮応力層厚みと4点曲げ破壊応力の関係を示す図である。

【図3】前記Zと表面圧縮応力の関係を示す図である。

【図4】前記Z4と表面圧縮応力の関係を示す図である。

【図5】前記Xとクラック発生率の関係を示す図である。

【図6】前記Z2と表面圧縮応力の関係を示す図である。

【図7】前記Z3と耐酸性指標の関係を示す図である。

50

【図 8】図 7 の原点付近の拡大図である。

【発明を実施するための形態】

【0042】

本発明の化学強化ガラスおよびディスプレイ装置用ガラス板はいずれも本発明の化学強化用ガラスを化学強化して得られるものであり、以下、本発明の強化ガラスと総称する。

本発明の強化ガラスの表面圧縮応力 S はディスプレイ装置などに用いられる場合好ましくは 800 MPa 以上、より好ましくは 900 MPa 以上、特に好ましくは 1000 MPa 以上である。 S が 1300 MPa 以上とすることも可能である。また、ガラスの厚みが 2 mm を下回るような場合などには、 S は 1600 MPa 以下であることが好ましい。 1600 MPa 超では内部引張応力が大きくなりすぎるおそれがある。

本発明の強化ガラスの圧縮応力層の厚み t は、ディスプレイ装置などに用いられる場合、 $10 \mu\text{m}$ 超であることが好ましく、より好ましくは $15 \mu\text{m}$ 超、典型的には $20 \mu\text{m}$ 超または $30 \mu\text{m}$ 以上である。また、厚みが 2 mm を下回るような場合などには t は $90 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。 $90 \mu\text{m}$ 超では内部引張応力が大きくなりすぎるおそれがある。より好ましくは $80 \mu\text{m}$ 以下、典型的には $70 \mu\text{m}$ 以下である。

【0043】

本発明の強化ガラスを得るための化学強化処理の方法としては、ガラス表層の Na と溶融塩中の K とをイオン交換できるものであれば特に限定されないが、たとえば加熱された硝酸カリウム溶融塩にガラスを浸漬する方法が挙げられる。なお、本発明において硝酸カリウム溶融塩または硝酸カリウム塩は、 KNO_3 の他、 KNO_3 と 10 質量% 以下の NaNO_3 を含有するものなどを含む。

ガラスに所望の表面圧縮応力を有する化学強化層（圧縮応力層）を形成するための化学強化処理条件はガラス板であればその厚みなどによっても異なるが、 $350 \sim 550$ の硝酸カリウム溶融塩に $2 \sim 20$ 時間ガラス基板を浸漬させることが典型的である。経済的な観点からは $350 \sim 500$ 、 $2 \sim 16$ 時間の条件で浸漬させることが好ましく、より好ましい浸漬時間は $2 \sim 10$ 時間である。

【0044】

本発明の化学強化ガラス、特に本発明のディスプレイ装置用ガラス板はビッカース硬度計に対稜角 110° のピラミッド型の圧子を装着し、それで試験を行い $0.1 \text{ kgf} = 0.98 \text{ N}$ の力を加えてもクラックが発生しない、すなわち破壊率が 0 であることが好ましい。

また、 $0.2 \text{ kgf} = 1.96 \text{ N}$ の力を加えても破壊率が 1 未満であることが好ましく、より好ましくは 1.96 N の力を加えた時の破壊率が 0.80 以下である。

【0045】

本発明のディスプレイ装置用ガラス板は通常、本発明の化学強化用ガラスからなるガラス板を切断、穴あけ、研磨などして加工して得られたガラス板を化学強化して得られる。

本発明のディスプレイ装置用ガラス板の厚みは通常は $0.3 \sim 2 \text{ mm}$ 、典型的には 1.5 mm 以下である。

本発明のディスプレイ装置用ガラス板は典型的にはカバーガラスである。

【0046】

前記化学強化用ガラスからなるガラス板の製造方法は特に限定されないが、たとえば種々の原料を適量調合し、約 $1400 \sim 1800$ に加熱し溶融した後、脱泡、攪拌などにより均質化し、周知のフロート法、ダウンドロー法、プレス法などによって板状に成形し、徐冷後、所望のサイズに切断して製造される。

【0047】

本発明の化学強化用ガラス、すなわち本発明のガラスのガラス転移点 T_g は 400 以上であることが好ましい。 400 未満ではイオン交換時に表面圧縮応力が緩和してしまい、十分な応力を得られないおそれがある。より好ましくは 550 以上である。

本発明のガラスの粘度が $10^2 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度 T_2 は好ましくは 1800 以下、より好ましくは 1750 以下である。

10

20

30

40

50

本発明のガラスの粘度が 10^4 dPa・s となる温度 T_4 は、1350 以下であることが好ましい。

本発明のガラスの液相温度は、ガラス成形時の失透抑制の観点からは T_4 より低いことが好ましく、 T_4 より20 以上低いことがより好ましい。

【0048】

本発明のガラスの比重は2.43~2.49であることが好ましい。

本発明のガラスのヤング率 E は68GPa以上であることが好ましい。68GPa未満ではガラスの耐クラック性や破壊強度が不十分となるおそれがある。

本発明のガラスのポアソン比は0.25以下であることが好ましい。0.25超ではガラスの耐クラック性が不十分となるおそれがある。

10

【0049】

次に、本発明のガラスおよびガラスAの組成について、特に断らない限りモル百分率表示含有量を用いて説明する。

SiO_2 はガラスの骨格を構成する必須成分であり、また、ガラス表面に傷(圧痕)がついた時のクラックの発生を低減させる、または化学強化後に圧痕をつけた時の破壊率を小さくする成分である。 SiO_2 が56%未満ではガラスとしての安定性や耐酸性、耐候性またはチップング耐性が低下する。 SiO_2 は好ましくは58%以上、より好ましくは60%以上である。 SiO_2 が73%超ではガラスの粘性が増大して溶融性が低下する、または表面圧縮応力を大きくしにくくなる。好ましくは72%以下、より好ましくは69%以下であり、ガラスAでは69%以下とされる。

20

【0050】

Al_2O_3 はイオン交換性能およびチップング耐性を向上させるために有効な成分であり、表面圧縮応力を大きくする成分であり、または110°圧子で圧痕をつけた時のクラック発生率を小さくする必須成分である。 Al_2O_3 が6%未満ではイオン交換により、所望の表面圧縮応力値または圧縮応力層厚みが得られなくなる。好ましくは8%以上、より好ましくは9%以上である。 Al_2O_3 が20%超ではガラスの粘性が高くなり均質な溶融が困難になる、または耐酸性が低下する。 Al_2O_3 は好ましくは16%以下、より好ましくは15%以下、典型的には14%以下であり、ガラスAでは16%以下とされる。

【0051】

SiO_2 および Al_2O_3 の含有量の合計 $SiO_2 + Al_2O_3$ は80%以下であることが好ましい。80%超では高温でのガラスの粘性が増大し、溶融が困難となるおそれがあり、好ましくは79%以下、より好ましくは78%以下である。また、 $SiO_2 + Al_2O_3$ は70%以上であることが好ましい。70%未満では圧痕がついた時のクラック耐性が低下し、より好ましくは72%以上である。

30

【0052】

Na_2O はイオン交換により表面圧縮応力層を形成させ、またガラスの溶融性を向上させる必須成分である。 Na_2O が9%未満ではイオン交換により所望の表面圧縮応力層を形成することが困難となり、好ましくは10%以上、より好ましくは10.5%以上または11%以上である。 Na_2O が25%超では耐候性または耐酸性が低下する、または圧痕からクラックが発生しやすくなる。好ましくは22%以下、より好ましくは21%以下であり、ガラスAでは22%以下とされる。耐酸性を向上させたい場合、 Na_2O は好ましくは17%以下、より好ましくは16.5%以下である。

40

【0053】

K_2O は必須ではないがイオン交換速度を増大させるため、2%以下の範囲で含有してもよい。2%超では圧痕からクラックが発生しやすくなる、または硝酸カリウム溶融塩中の $NaNO_3$ 濃度による表面圧縮応力の変化が大きくなるおそれがある。 K_2O は好ましくは2%未満、より好ましくは1%以下、さらに好ましくは0.8%以下、特に好ましくは0.5%以下、典型的には0.3%以下であり、ガラスAでは1%以下とされる。硝酸カリウム溶融塩中の $NaNO_3$ 濃度による表面圧縮応力の変化を小さくしたい場合にはK

50

SiO_2 は含有しないことが好ましい。

【0054】

MgO は必須ではないが、表面圧縮応力を大きくする成分であり、また溶融性を向上させる成分である。 MgO を含有する場合その含有量は好ましくは5.5%以上、より好ましくは7%以上である。ガラスAにおいて MgO は必須であって5.5%以上とされ、好ましくは7%以上である。応力緩和を抑制したい場合などには MgO は8%以上であることが好ましい。 MgO が8%未満では化学強化処理を行う際に溶融塩温度のばらつきに起因して応力緩和の度合いが化学強化処理槽の場所により変化しやすくなり、その結果安定した圧縮応力値を得ることが困難になるおそれがある。また、 MgO が15%超ではガラスが失透しやすくなり、または硝酸カリウム溶融塩中の NaNO_3 濃度による表面圧縮応力

10

【0055】

前記した SiO_2 含有量から MgO 含有量を減じた差($\text{SiO}_2 - \text{MgO}$)は、好ましくは64%以下、より好ましくは62%以下、典型的には61%以下である。

前記した Al_2O_3 含有量から MgO 含有量を減じた差($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$)は、好ましくは9%以下、より好ましくは8%以下である。

【0056】

SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2O および MgO の含有量の合計は98%以上であることが好ましい。当該合計が98%未満ではクラック耐性を維持しつつ所望の圧縮応力層を得ることが困難になるおそれがある。典型的には98.3%以上である。

20

表面圧縮応力を大きくし、かつ耐酸性を向上させたい場合、たとえば前記Sを1150MPa以上かつ前記Wを0.15mg/cm²以下としたい場合、 SiO_2 は62~66%、 Al_2O_3 は10.5~13%、 Na_2O は14~17%、 MgO は6~9%、であることが好ましく、これら成分の含有量の合計は97%以上であることがより好ましい。

表面圧縮応力をより大きくし、かつ耐酸性をより向上させたい場合、たとえば前記Sを1300MPa以上かつ前記Wを0.1mg/cm²以下としたい場合、 SiO_2 は63~66%、 Al_2O_3 は10.5~13%、 Na_2O は14~17%、 MgO は6~9%、 ZrO_2 は0.2~2%、であることが好ましく、これら成分の含有量の合計は97.5%以上であることがより好ましい。

30

【0057】

本発明のガラスは本質的に以上で説明した成分からなるが、本発明の目的を損なわない範囲でその他の成分を含有してもよい。そのような成分を含有する場合、それら成分の含有量の合計は5%未満であることが好ましく、より好ましくは2%以下、典型的には1%以下である。

【0058】

ZrO_2 は必須ではないが、高温での粘性を低下させるために、または表面圧縮応力を大きくするために、または耐酸性を向上させるために2%までの範囲で含有してもよく、表面圧縮応力を大きくするために含有する場合その含有量は0.2%以上が好ましく、たとえば0.5%以上または0.5%超である。 ZrO_2 が2%超では、圧痕からクラックが発生する可能性が高まるおそれがある。クラック発生を抑制したいなどの場合、 ZrO_2 は好ましくは1%以下、より好ましくは0.5%以下であり、典型的には ZrO_2 は含有しない。

40

【0059】

B_2O_3 は必須ではないが、高温での溶融性またはガラス強度の向上等のために6%以下の範囲で含有してもよい。 B_2O_3 が6%超では均質なガラスを得にくくなり、ガラスの成型が困難になるおそれがある、またはクラック耐性が低下するおそれがある。典型的には B_2O_3 は含有しない。

【0060】

SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2O および MgO の含有量の合計は好ましくは98%以上

50

である。

前記 Z は好ましくは 1 0 0 0 以上、より好ましくは 1 0 5 0 以上、典型的には 1 1 0 0 以上である。

前記 Z 4 は、好ましくは 3 5 以上、より好ましくは 3 8 以上である。

前記 X は、好ましくは 1 以下、より好ましくは 0 . 8 以下である。

【 0 0 6 1 】

前記 Y 1 は好ましくは - 6 0 0 未満、より好ましくは - 6 5 0 以下である。

前記 Y 2 は好ましくは - 2 4 5 未満、より好ましくは - 2 6 0 以下である。

前記した Na_2O 含有量から Al_2O_3 を減じた差 (前記 $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$) は好ましくは 5 % 未満である。

前記 R は好ましくは - 1 0 0 以上、より好ましくは - 7 0 以上である。

【 0 0 6 2 】

本発明のガラス A は本質的に以上で説明した成分からなるが、本発明の目的を損なわない範囲でその他の成分を含有してもよい。そのような成分を含有する場合、それら成分の含有量の合計は 2 % 未満であることが好ましく、より好ましくは 1 % 以下である。以下、上記その他成分について例示的に説明する。

【 0 0 6 3 】

ZnO はガラスの高温での溶融性を向上するためにたとえば 2 % まで含有してもよい場合があるが、好ましくは 1 % 以下であり、フロート法で製造する場合などには 0 . 5 % 以下にすることが好ましい。ZnO が 0 . 5 % 超ではフロート成形時に還元し製品欠点となるおそれがある。典型的には ZnO は含有しない。

TiO₂ はガラス中に存在する Fe イオンと共存することにより、可視光透過率を低下させ、ガラスを褐色に着色するおそれがあるので、含有するとしても 1 % 以下であることが好ましく、典型的には含有しない。

【 0 0 6 4 】

Li₂O は歪点を低くして応力緩和を起こりやすくし、その結果安定した表面圧縮応力層を得られなくする成分であるので含有しないことが好ましく、含有する場合であってもその含有量は 1 % 未満であることが好ましく、より好ましくは 0 . 0 5 % 以下、特に好ましくは 0 . 0 1 % 未満である。

【 0 0 6 5 】

また、Li₂O は化学強化処理時に KNO₃ などの溶融塩中に溶出することがあるが、Li を含有する溶融塩を用いて化学強化処理を行うと表面圧縮応力が著しく低下する。Li₂O はこの観点からは含有しないことが好ましい。

【 0 0 6 6 】

CaO は高温での溶融性を向上させる、または失透を起こりにくくするために 1 % 未満の範囲で含有してもよい。CaO が 1 % 以上ではイオン交換速度またはクラック発生に対する耐性が低下する。典型的には CaO は含有しない。

SrO は必要に応じて含有してもよいが、MgO、CaO に比べてイオン交換速度を低下させる効果が大きいので含有する場合であってもその含有量は 1 % 未満であることが好ましい。典型的には SrO は含有しない。

BaO はアルカリ土類金属酸化物の中でイオン交換速度を低下させる効果が最も大きいので、BaO は含有しないこととするか、含有する場合であってもその含有量は 1 % 未満とすることが好ましい。

【 0 0 6 7 】

SrO または BaO を含有する場合、それらの含有量の合計は 1 % 以下であることが好ましく、より好ましくは 0 . 3 % 未満である。

CaO、SrO、BaO および ZrO₂ のいずれか 1 以上を含有する場合、それら 4 成分の含有量の合計は 1 . 5 % 未満であることが好ましい。当該合計が 1 . 5 % 以上ではイオン交換速度が低下するおそれがあり、典型的には 1 % 以下である。

【 0 0 6 8 】

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。ただし、タッチパネルなどディスプレイ装置の視認性を上げるため、可視域に吸収をもつ Fe_2O_3 、 NiO 、 Cr_2O_3 など原料中の不純物として混入するような成分はできるだけ減らすことが好ましく、各々質量百分率表示で0.15%以下であることが好ましく、より好ましくは0.05%以下である。

【実施例】

【0069】

表の例1~21、25、29、30、31~48、52~56について SiO_2 から K_2O までの欄にモル百分率表示で示す組成になるように、酸化物、水酸化物、炭酸塩または硝酸塩等一般に使用されているガラス原料を適宜選択し、ガラスとして400gとなるように秤量した。この秤量したものにその質量の0.2%に相当する質量の硫酸ナトリウムを添加したのについて混合した。ついで、混合した原料を白金製るつぼに入れ、1650の抵抗加熱式電気炉に投入し、6時間溶融し、脱泡、均質化した。得られた溶融ガラスを型材に流し込み、 $T_g + 50$ の温度で1時間保持した後、0.5/分の速度で室温まで冷却し、ガラスブロックを得た。

10

【0070】

また、例49は別に用意したソーダライムガラスであり、例22~24、32、33については上で述べたようなガラスの溶融等を行っていない。また、表中の*を付したデータは組成から計算または推定して求めたものである。

例1~47、52~56は本発明の化学強化ガラスの実施例、例48は参考例、例49~51は比較例であり、例1~25、29~46、52~56は本発明のガラスAの実施例である。

20

【0071】

また、表中に SiO_2 等の各成分のモル百分率表示含有量を用いて算出した前記Zの値を示す。たとえば例1(ガラスの SiO_2 含有量は64モル%)のZの算出においては SiO_2 を64とした。

また、表中に前記Z2、Z3、Z4、Xの値を示す。

【0072】

これらガラスのヤング率E(単位:GPa)、比重d、ガラス転移点 T_g (単位:)、粘度が 10^2 dPa·sとなる温度T2(単位:)、粘度が 10^4 dPa·sとなる温度T4(単位:)、液相温度TL(単位:)、50~350における平均線膨張係数(単位: $^{-7}/$)、耐酸性(単位: mg/cm^2)、クラック発生率Pを表に示す。なお、表中の「-」は測定または計算をしなかったことを示し、「*」はガラス組成等から計算したことを示す。

30

【0073】

耐酸性は次のようにして測定した。すなわち、ガラスブロックを切断、研削し、最後に両面を鏡面に加工して、サイズが40mm×40mm、厚みが1.0mm~1.3mmである板状ガラスを得た。鏡面研磨に至る工程は、板状のガラスを#1000の砥石を用いて300~1000 μm 研削して板状ガラスを得、その後、酸化セリウムを用いて研磨してその表面を鏡面とした。得られた板状ガラスを90に温めた0.1mol/lの塩酸に20時間浸漬し、浸漬前後での質量減少量を測定し、それを板状ガラス表面積で除して耐酸性を算出した。

40

前記ガラスブロックを切断、研削し、最後に両面を鏡面に加工して、サイズが30mm×30mm、厚みが1.0mmおよび3.0mmである板状ガラスを得た。鏡面研磨に至る工程は、板状のガラスを#1000の砥石を用いて300~1000 μm 研削して板状ガラスを得、その後、酸化セリウムを用いて研磨してその表面を鏡面とした。

液相温度は次のようにして測定した。すなわち、白金皿に大きさが1~4mm程度のガラス10gを載せ、一定温度に保った電気炉にて17時間以上溶解したのち、取り出して室温にてガラスを急冷した。このガラスサンプルを偏光顕微鏡で観察し結晶の有無を確認し、結晶の確認できる温度と結晶の確認できない温度を求めた。結果はこれら2個の温度

50

を「 - 」で結ぶ形で示すが、液相温度はこれら 2 個の温度の間にある。なお、例 5 5、例 5 6 においては 1 2 5 0 でのみ結晶の有無を確認し、その結果同温度で結晶が確認されたので液相温度は 1 2 5 0 超である。

【 0 0 7 4 】

次に、例 1、3、5 ~ 7、1 1 ~ 2 4、2 9 ~ 4 9、5 2 ~ 5 6 の板状ガラスについて次のような化学強化処理を行った。すなわち、これらガラスを 4 2 5 の KNO_3 溶融塩にそれぞれ 1 0 時間浸漬し、化学強化処理を行った。なお、 KNO_3 溶融塩の KNO_3 含有割合は 9 9 . 7 ~ 1 0 0 質量%、 NaNO_3 含有割合は 0 ~ 0 . 3 質量%である。

【 0 0 7 5 】

化学強化処理後の各ガラスについて、折原製作所社製表面応力計 F S M - 6 0 0 0 にて表面圧縮応力 S (単位 : M P a) および圧縮応力層深さ t (単位 : μm) を測定した。結果を表の該当欄に示す。

10

【 0 0 7 6 】

また、例 1 ~ 1 0、1 2 ~ 2 0、2 1 ~ 5 1 のガラスについて 4 2 5 の KNO_3 溶融塩にそれぞれ 2 時間浸漬した場合および例 1 1 のガラスについて 4 2 5 の KNO_3 溶融塩に 1 時間浸漬した場合の表面圧縮応力、圧縮応力層深さおよびこれらの値から算出した内部引張応力を表の C S (単位 : M P a)、D O L (単位 : μm) および C T (単位 : M P a) の欄にそれぞれ示す。

【 0 0 7 7 】

別に、例 1、3、5 ~ 7、1 1 ~ 2 4、4 7 ~ 4 9 の板状ガラスについて次のような化学強化処理を行った。すなわち、これらガラスを KNO_3 含有割合が 9 5 質量%、 NaNO_3 含有割合が 5 質量%である 4 5 0 の溶融塩にそれぞれ浸漬し、化学強化処理を行った。

20

化学強化処理後の各ガラスについて、表面圧縮応力および圧縮応力層深さを測定した。結果を表の P 用 C S (単位 : M P a) および P 用 D O L (単位 : μm) の欄に示す。

【 0 0 7 8 】

この 4 5 0 の化学強化処理を行ったサンプルを用いて、ピッカーズ硬度計に対稜角が 1 1 0 ° のピラミッド型ダイヤモンド圧子を用いて 2 0 0 g f (= 1 . 9 6 N) の荷重をかけた時のクラック発生率 P を測定した。すなわち、大気雰囲気下、温度 2 4 、露点 3 5 ~ 4 5 の条件で、ピッカーズ硬度計の荷重を 2 0 0 g として 1 0 点ピッカーズ圧子を打ち込み、圧痕の四隅に発生するクラックの本数を測定した。この発生したクラック本数をクラック発生可能本数 4 0 で除したものをクラック発生率 P とした。なお、例 2 2 ~ 2 5、2 8、5 0、5 1 の P は、厚みが 3 . 0 mm、P 用 C S が 8 0 0 M P a、P 用 D O L が 4 5 μm のときのものである。

30

クラック発生率は低い方が好ましい。具体的には P は 0 . 8 0 以下であることが好ましい。本発明の実施例のガラスは P が 0 . 8 0 を超えるものがなく、クラックが発生しにくいことがわかる。

なお、C T が同じであれば C S が大きい方が P は小さくなる。その理由は次の通りである。すなわち、対稜角が 1 1 0 ° のピラミッド型ダイヤモンド圧子をガラスに押し込んで圧入すると、押し込み方向に垂直方向のクラックが発生する。その発生したクラックを引き裂き、ガラスを分断破壊しようとする力として内部引張応力が働くため、C T が大きいガラスにクラックが入るとガラスは破壊しやすくなる。一方、C T が同じであれば内部引張応力の引き裂く力に対抗する C S が大きいガラスの方が破壊しにくい。

40

また、C T が小さい方が P は小さくなる。その理由は次の通りである。すなわち、前記ダイヤモンド圧子押し込みによって発生したクラックは表面から垂直方向に伸展するタイプのものがメインであるため、そのクラック発生は押し込み中の弾性変形により発生している応力分布に起因する。そのため、強化ガラスに関しては厚み方向に分布している表面の圧縮応力および引張応力がそのクラック発生に影響するが、特に弾性変形による応力場は厚み方向に広く分布するため、広い領域に発生している引張応力層の影響が大きい。

【 0 0 7 9 】

50

前記化学強化処理後の例12、17、49のガラスについて先に述べたようにして耐酸性を測定したところ、それぞれ12.35、0.04、0.02 mg/cm²であった。これらデータと表2、6の化学強化処理前の耐酸性データを対比すると両者の間には正の相関があり、化学強化処理後の耐酸性は化学強化処理前の耐酸性の1.02倍となることがわかる。

【0080】

【表1】

表1

例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	64	62	64	62	60	62	60	58	60	60
Al ₂ O ₃	12	14	14	12	14	14	12	14	14	12
B ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MgO	8	8	8	10	10	10	12	12	12	8
CaO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ZrO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Na ₂ O	16	16	14	16	16	14	16	16	14	20
K ₂ O	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
E	72	75	75	74	75	75	75	77	78*	72
d	2.46	2.47	2.46	2.47	2.48	2.47	2.49	2.49	2.49*	2.48
Tg	659*	689*	724*	661*	691*	726*	663*	693*	728*	589*
T2	1657*	1691*	1783*	1611*	1645*	1737*	1565	1598	1691	1473*
T4	1242*	1292*	1370*	1221*	1271*	1349*	1200	1250	1328	1086*
TL	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
α	87*	87*	80*	88*	89*	82*	90*	90*	83*	100*
耐酸性	0.12*	0.19*	0.14*	0.14*	0.21*	0.16*	0.16*	0.23*	0.19*	0.21*
S	1321	1431*	1334	1374*	1439	1341	1346	1287*	1364	1343*
t	41	42*	43	42*	34	31	26	24*	25	40*
CS	1400	1512	1393	1448	1514	1419	1400*	1338*	1419*	1397*
DOL	18	17	17	16	15	14	12*	11*	11*	18*
CT	27	27	24	23	23	21	17*	15*	16*	26*
P用CS	924	954	890	916	923	892	883	858	909	895
P用DOL	43	41	45	43	41	43	44	44	42	30
P	0.15	0.2	0.05	0.05	0.1	0.1	0.55	0.3	0.3	0.25
Z	1260	1366	1326	1286	1392	1352	1312	1418	1378	1340
Z2	1273	1436	1441	1270	1433	1438	1267	1430	1435	1262
Z3	0.121	0.188	0.144	0.143	0.210	0.166	0.164	0.231	0.187	0.210
Z4	44	50	50	46	52	52	48	54	54	44
X	0.3	0.1	0.1	0.3	0.1	0.1	0.3	0.1	0.1	0.3

10

20

30

【0081】

【表 2】

表2

例	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
SiO ₂	58	60	66	66	66	68	68	68	68	68
Al ₂ O ₃	14	14	11	12	13	9	10	11	9	10
B ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MgO	8	8	8	8	8	8	8	8	10	10
CaO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ZrO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Na ₂ O	20	18	15	14	13	15	14	13	13	12
K ₂ O	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
E	73	73	72	73	75	71	72	73	73	74
d	2.49	2.48	2.45	2.45	2.45	2.44	2.44	2.43	2.44	2.44
Tg	619*	654*	662*	694*	727*	632*	665*	697*	669*	702*
T2	1507*	1645	1687*	1750*	1812*	1687*	1716	1779*	1699*	1762*
T4	1136*	1227	1255*	1319*	1384*	1225*	1263	1333*	1261*	1326*
TL	—	1200- 1220	—	—	—	—	1220- 1230	—	—	—
α	101*	94*	83*	80*	77*	82*	79*	76*	77*	74*
耐酸性	0.28*	11.54	0.06*	0.08*	0.09*	0*	0.01	0.02*	0*	0*
S	1373	1446	1269	1307	1242	1078	1117	1201	1143	1131
t	46	42	40	40	38	44	42	40	34	33
CS	1524	1530	1324	1355	1352	1165	1248	1272	1198	1182
DOL	10	13	18	18	17	20	18	18	15	15
CT	16	20	25	25	23	24	23	24	19	18
P用CS	929	968	894	903	875	827	858	847	811	800
P用DOL	42	45	44	43	45	46	44	42	41	40
P	0.65	0.4	0.25	0.15	0.1	0.8	0.45	0.5	0.55	0.45
Z	1446	1406	1187	1220	1253	1081	1114	1147	1067	1100
Z2	1425	1430	1194	1278	1362	1031	1115	1199	1033	1118
Z3	0.277	0.233	0.065	0.077	0.088	-0.002	0.010	0.021	-0.025	-0.013
Z4	50	50	41	44	47	35	38	41	37	40
X	0.1	0.1	0.4	0.3	0.2	0.6	0.5	0.4	0.6	0.5

10

20

30

【 0 0 8 2 】

【表 3】

表3

例	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
SiO ₂	68	61	60	58	55	63	70	65	66	64
Al ₂ O ₃	11	15	15	15	20	14	9	15	11	12
B ₂ O ₃	0	1	3	5	0	7.4	0	0	0	0
MgO	10	8	7	7	10	0.1	7	5	8	8
CaO	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0
ZrO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Na ₂ O	11	15	15	15	15	15	14	15	15	16
K ₂ O	0	0	0	0	0	0.6	0	0	0	0
E	75	80*	78*	76*	79*	64	72	78*	76	77
d	2.44	2.47*	2.46*	2.46*	2.50*	2.38	2.42	2.45*	2.45	2.47
Tg	734*	716*	704*	693*	696*	628	649	719*	662	659
T2	1825*	1734*	1717*	1677*	1791*	1932	1723	1823*	1707	1677
T4	1390*	1344*	1331*	1307*	1462*	1426	1254	1388*	1285	1272
TL	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
α	71*	83*	82*	81*	82*	79	78	82*	83	87
耐酸性	0*	0.21*	0.21*	0.22*	0.39*	0.14*	0*	0.17*	0.06	0.14
S	1069	1318*	1244*	1175*	1348*	954	991	1398*	1235	1317
t	33	38*	34*	25*	19*	44	47	56*	41	43
CS	1117	1371*	1294*	1222*	1402*	992*	1031*	1454*	1320	1399
DOL	14	16*	20*	14*	11*	25*	27*	16*	20	18
CT	17	22*	26*	18*	16*	27*	30*	24*	27	26
P用CS	773	—	—	—	—	954	1101	—	—	—
P用DOL	39	—	—	—	—	44	33	—	—	—
P	0.6	0*	0.3*	0.7*	1*	1	0.8	0.1*	—	—
Z	1133	1367	1290	1226	1690	932	1048	1360	1187	1260
Z2	1202	—	—	—	1925	—	1035	1525	1194	1273
Z3	-0.002	—	—	—	0.389	—	-0.035	0.168	0.065	0.121
Z4	43	53	52	52	70	36	34	50	41	44
X	0.4	0.4	1.2	2	-0.5	3.26	0.6	0	0.4	0.3

10

20

30

【 0 0 8 3 】

【表 4】

表4

例	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
SiO ₂	62	61.4	62.7	64.1	65.4	61.2	62.6	65.3	66.7	63.7
Al ₂ O ₃	13	12.9	11.8	10.7	9.6	14.3	13.1	10.9	9.8	11.4
B ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MgO	8	7.9	7.8	7.8	7.7	8.2	8.1	7.9	7.8	8
CaO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ZrO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
Na ₂ O	17	17.8	17.6	17.5	17.3	16.3	16.2	15.8	15.7	15.9
K ₂ O	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
E	78*	77*	76*	74*	73*	80*	78*	75*	74*	75
d	2.48*	2.49*	2.48*	2.47*	2.46*	2.48*	2.47*	2.46*	2.45*	2.49
Tg	657*	640*	627*	614*	601*	688*	673*	646*	632*	667
T2	1648*	1610*	1601*	1593*	1585*	1697*	1687*	1668*	1659*	1665
T4	1258*	1223*	1203*	1183*	1163*	1315*	1293*	1250*	1230*	1245
TL	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1210- 1220
α	90*	93*	92*	91*	90*	88*	87*	86*	85*	85
耐酸性	1.88	3.92	0.31	0.11	0.06	11.3	0.67	0.07	0.04	0.07
S	1352	1300	1226	1120	1012	1414	1369	1210	1115	1337
t	42	43	46	46	47	40	40	43	44	37
CS	1482	1424	1319	1204	1107	1502	1446	1299	1201	1426
DOL	19	20	21	22	22	18	18	19	20	17
CT	30	30	28	27	26	28	28	26	25	25
P用CS	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
P用DOL	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
P	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Z	1333	1342	1278	1217	1156	1390	1324	1197	1135	1226
Z2	1352	1341	1252	1163	1074	1459	1362	1183	1095	1302
Z3	0.177	0.190	0.148	0.108	0.066	0.207	0.164	0.079	0.038	0.086
Z4	47	47	43	40	37	51	47	41	37	42
X	0.2	0.2	0.3	0.4	0.5	0.1	0.2	0.4	0.5	0.8

10

20

30

【 0 0 8 4 】

【表5】

表5

例	41	42	43	44	45	46
SiO ₂	63.4	64	64	64	64	68.2
Al ₂ O ₃	10.9	12	12	12	12	10.9
B ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0
MgO	7.9	8	8	7	6	5.8
CaO	0	0	0	0	0	0.1
ZrO ₂	2	1	2	1	2	0
Na ₂ O	15.8	15	14	16	16	15.1
K ₂ O	0	0	0	0	0	0
E	77*	78	75	76	76	73*
d	2.53*	2.51	2.48	2.51	2.48	2.44*
Tg	645*	705	676	693	689	644*
T2	1668*	1724*	1770*	1701*	1724*	1752*
T4	1250*	1310*	1349*	1282*	1292*	1303*
TL	—	1250- 1260	—	—	—	—
α	88*	77	86	81	80	82*
耐酸性	0.06	0.06	0.06	0.11	0.07	1.1
S	1418	1325	1344	1356	1437	1044
t	34.3	50	31.4	40	39.6	49
CS	1488	1420	1406	1439	1514	1085
DOL	15	17	14	18	18	22
CT	24	24	21	28	28	25
P用CS	—	—	—	—	—	—
P用DOL	—	—	—	—	—	—
P	—	—	—	—	—	—
Z	1193	1238	1216	1245	1230	1154
Z2	1339	1353	1433	1352	1431	—
Z3	0.052	0.086	0.051	0.097	0.073	—
Z4	41	44	44	43	42	38
X	1.2	0.7	1.1	0.7	1.1	0.4

10

20

30

【0085】

【表 6】

表6

例	47	48	49	50	51
SiO ₂	67	72.5	72	73	84
Al ₂ O ₃	11	6.2	1.1	9	3
B ₂ O ₃	0	0	0	0	0
MgO	6	8.5	5.5	6	1
CaO	0	0	8.6	0	0
ZrO ₂	0	0	0	0	0
Na ₂ O	13	12.8	12.8	12	12
K ₂ O	2	0	0.2	0	0
E	71	71	73	72	59
d	2.44	2.41	2.49	2.4	2.33
Tg	595	627	540	683	589
T2	1825	1697	1681	1838	1853
T4	1354	1214	1116	1342	1242
TL	—	—	—	—	—
α	93	74	88	71	66
耐酸性	0.02*	0*	0.02	0*	0*
S	884	864	600	1011	275
t	48	31	14	52	74
CS	919	899	624	1051*	286*
DOL	28	18	8	30*	43*
CT	27	17	5	34*	13*
P用CS	899	790	500	—	—
P用DOL	46	45	34	—	—
P	0.75	0.75	1	0.9*	1*
Z	863	895	—	995	612
Z2	—	808	—	1042	561
Z3	—	-0.139	—	-0.090	-0.345
Z4	19	27.1	6.8	33	10
X	1.6	0.88	4.83	0.6	1.2

10

20

30

40

【表 7】

表7

例	52	53	54	55	56
SiO ₂	64.5	64	64.5	65	64.6
Al ₂ O ₃	12	12	11.5	12.5	12.1
B ₂ O ₃	0	0	0	0	0
MgO	8	8	8	8	8
CaO	0	0	0	0	0
ZrO ₂	0.5	0.5	1	0.5	0.7
Na ₂ O	15	15.5	15	14	14.6
K ₂ O	0	0	0	0	0
E	75*	75*	76*	76	76
d	2.47*	2.47*	2.5*	2.47*	2.48*
Tg	678*	672*	679*	694*	686*
T2	1713*	1695*	1708*	1754*	1729*
T4	1276*	1260*	1269*	1317*	1291*
TL	1250- 1260	1240- 1250	1230- 1240	>1250	>1250
α	82*	84*	82*	78*	80*
耐酸性	0.056	0.07	0.03	0.04	0.04
S	1337	1361	1351	1316	1345
t	38.7	36.3	38.6	36.6	36.4
CS	—	—	—	—	—
DOL	—	—	—	—	—
CT	—	—	—	—	—
P用CS	—	—	—	—	—
P用DOL	—	—	—	—	—
P	—	—	—	—	—
Z	1230	1239	1249	1211	1245
Z2	1314	1313	1312	1358	1339
Z3	0.092	0.103	0.069	0.087	0.084
Z4	42	44	44	42.5	45.5
X	—	—	—	—	—

10

20

30

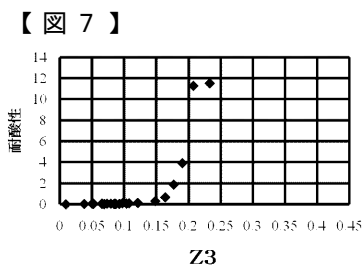
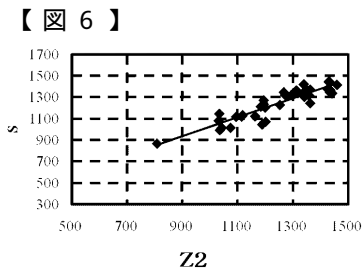
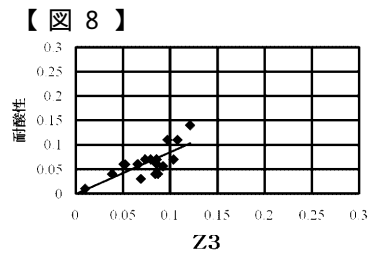
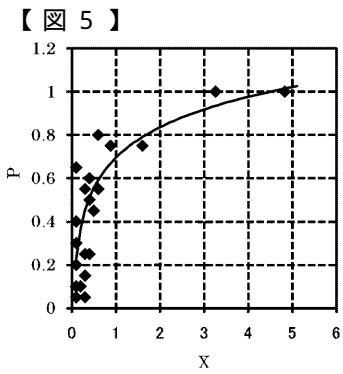
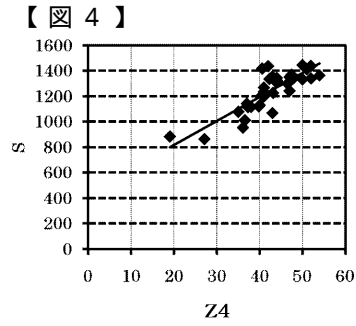
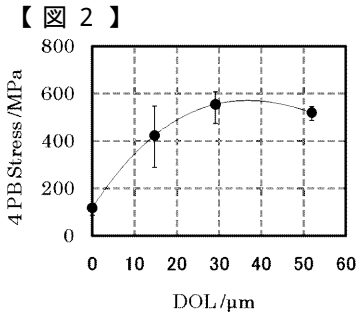
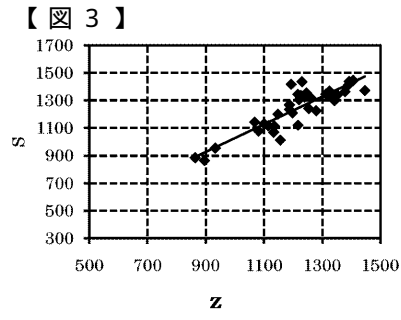
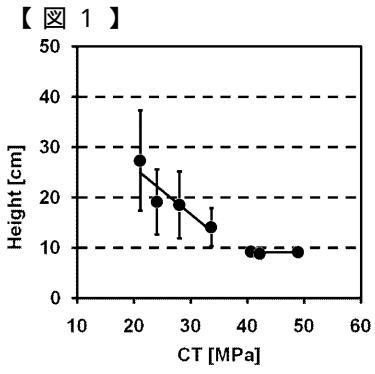
40

【産業上の利用可能性】

【0087】

本発明の化学強化用ガラスおよび化学強化ガラスなどは、ディスプレイ装置のカバーガラスなどに利用できる。また、太陽電池基板や航空機用窓ガラスなどにも利用することができる。

なお、2011年11月18日に出願された日本特許出願2011-253102号および2012年6月1日に出願された日本特許出願2012-126388号の明細書、特許請求の範囲、図面および要約書の全内容をここに引用し、本発明の開示として取り入れるものである。



【手続補正書】

【提出日】平成27年8月27日(2015.8.27)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記酸化物基準のモル百分率表示で、 SiO_2 を60～69%、 Al_2O_3 を8～16%、 Na_2O を9～22%、 K_2O を0～2%、 MgO を0～14%、 ZrO_2 を0～2%、 B_2O_3 を0～6%含有し、

Na_2O 含有量から Al_2O_3 含有量を減じた差が5%未満であり、

SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2O および MgO の各成分のモル百分率表示含有量を用いて下記式により算出される X が1.1以下であり、

SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2O 、 MgO 、 B_2O_3 および K_2O の各成分のモル百分率表示含有量を用いて下記式により算出される Z が870以上である化学強化用ガラス。

$$X = -0.4 \times \text{SiO}_2 - 0.5 \times \text{Al}_2\text{O}_3 - 0.4 \times \text{Na}_2\text{O} - 0.4 \times \text{MgO} + 41.5$$

$$Z = 2 \times \text{SiO}_2 + 55 \times \text{Al}_2\text{O}_3 + 22 \times \text{Na}_2\text{O} + 15 \times \text{MgO} - 30 \times \text{B}_2\text{O}_3 - 126 \times \text{K}_2\text{O}$$

【請求項2】

下記酸化物基準のモル百分率表示で、 SiO_2 を60～69%、 Al_2O_3 を8～16%、 Na_2O を9～22%、 K_2O を0～2%、 MgO を0～14%、 ZrO_2 を0～2%、 B_2O_3 を0～6%含有し、

Na_2O 含有量から Al_2O_3 含有量を減じた差が5%未満であり、

SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2O および MgO の各成分のモル百分率表示含有量を用いて下記式により算出される X が1.1以下であり、

SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2O 、 MgO および ZrO_2 の各成分のモル百分率表示含有量を用いて下記式により算出される $Z2$ が1200以上である化学強化用ガラス。

$$X = -0.4 \times \text{SiO}_2 - 0.5 \times \text{Al}_2\text{O}_3 - 0.4 \times \text{Na}_2\text{O} - 0.4 \times \text{MgO} + 41.5$$

$$Z2 = 3.5 \times \text{SiO}_2 + 85 \times \text{Al}_2\text{O}_3 + 0.80 \times \text{Na}_2\text{O} + 2.0 \times \text{MgO} + 81 \times \text{ZrO}_2$$

【請求項3】

下記酸化物基準のモル百分率表示で、 SiO_2 を60～69%、 Al_2O_3 を8～16%、 Na_2O を9～22%、 K_2O を0～2%、 MgO を0～14%、 ZrO_2 を0～2%、 B_2O_3 を0～6%含有し、

Na_2O 含有量から Al_2O_3 含有量を減じた差が5%未満であり、

SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2O および MgO の各成分のモル百分率表示含有量を用いて下記式により算出される X が1.1以下であり、

Al_2O_3 、 K_2O および MgO の各成分のモル百分率表示含有量を用いて下記式により算出される $Z4$ が24以上である化学強化用ガラス。

$$X = -0.4 \times \text{SiO}_2 - 0.5 \times \text{Al}_2\text{O}_3 - 0.4 \times \text{Na}_2\text{O} - 0.4 \times \text{MgO} + 41.5$$

$$Z4 = 3 \times \text{Al}_2\text{O}_3 - 10 \times \text{K}_2\text{O} + \text{MgO}$$

【請求項4】

SiO_2 含有量から MgO 含有量を減じた差が64%以下である請求項1～3のいずれか1項に記載の化学強化用ガラス。

【請求項5】

Al_2O_3 含有量から MgO 含有量を減じた差が9%以下である請求項1～4のいずれか1項に記載の化学強化用ガラス。

【請求項6】

Al_2O_3 を12～16%含有する請求項1～5のいずれか1項に記載の化学強化用ガラス。

【請求項7】

Na_2O を9～17.8%含有する請求項1～6のいずれか1項に記載の化学強化用ガラス。

【請求項8】

B_2O_3 を0～5%含有する請求項1～7のいずれか1項に記載の化学強化用ガラス。

【請求項9】

B_2O_3 を0～3%含有する請求項8に記載の化学強化用ガラス。

【請求項10】

B_2O_3 を0～1%含有する請求項9に記載の化学強化用ガラス。

【請求項11】

CaO 、 SrO 、 BaO および ZrO_2 の含有量の合計が1.5%未満である請求項1～10のいずれか1項に記載の化学強化用ガラス。

【請求項12】

MgO を0～8.5%含有する請求項1～11のいずれか1項に記載の化学強化用ガラス。

【請求項13】

CaO を0～1%未満含有する請求項1～12のいずれか1項に記載の化学強化用ガラス。

【請求項14】

ZrO_2 を0～0.5%含有する請求項1～13のいずれか1項に記載の化学強化用ガラス。

【請求項15】

Li_2O を0～0.05%含有する請求項1～14のいずれか1項に記載の化学強化用ガラス。

【請求項16】

SiO_2 および Al_2O_3 の含有量の合計 $SiO_2 + Al_2O_3$ が80%以下である請求項1～15のいずれか1項に記載の化学強化用ガラス。

【請求項17】

SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2O および MgO の含有量の合計が98%以上である請求項1～16のいずれか1項に記載の化学強化用ガラス。

【請求項18】

SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2O 、 MgO および B_2O_3 の含有量の合計が98%以上である請求項17に記載の化学強化用ガラス。

【請求項19】

SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2O 、 MgO 、 K_2O および B_2O_3 の各成分のモル百分率表示含有量を用いて下記式により算出される $Y1$ が-600未満である請求項1～18のいずれか1項に記載の化学強化用ガラス。

$$Y1 = SiO_2 + 15 \times Al_2O_3 - 50 \times Na_2O - 25 \times K_2O - 25 \times MgO - 25 \times B_2O_3$$

【請求項20】

SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2O 、 MgO 、 K_2O および B_2O_3 の各成分のモル百分率表示含有量を用いて下記式により算出される $Y2$ が-245未満である請求項1～19のいずれか1項に記載の化学強化用ガラス。

$$Y2 = SiO_2 + 25 \times Al_2O_3 - 40 \times Na_2O - 20 \times K_2O - 10 \times MgO - 10 \times B_2O_3$$

【請求項 2 1】

SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2O 、 MgO および ZrO_2 の各成分のモル百分率表示含有量を用いて下記式により算出されるZ3が0.150以下である請求項1～20のいずれか1項に記載の化学強化用ガラス。

$$Z3 = -0.00722 \times \text{SiO}_2 + 0.0264 \times \text{Al}_2\text{O}_3 + 0.0149 \times \text{Na}_2\text{O} + 0.0035 \times \text{MgO} - 0.0204 \times \text{ZrO}_2$$

【請求項 2 2】

SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2O 、 MgO および K_2O の各成分のモル百分率表示含有量を用いて下記式により算出されるRが-100以上である請求項1～21のいずれか1項に記載の化学強化用ガラス。

$$R = 0.5 \times \text{SiO}_2 + 1.5 \times \text{Al}_2\text{O}_3 - 1.7 \times \text{Na}_2\text{O} - 5 \times \text{K}_2\text{O} + 1.5 \times \text{MgO}$$

【請求項 2 3】

液相温度が、粘度が $10^4 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度以下である請求項1～22のいずれか1項に記載の化学強化用ガラス。

【請求項 2 4】

請求項1～23のいずれか1項の化学強化用ガラスを化学強化して得られた化学強化ガラス。

【請求項 2 5】

表面圧縮応力が900MPa以上である請求項2_4に記載の化学強化ガラス。

【請求項 2 6】

圧縮応力厚みが20 μm 以上である請求項2_4または2_5に記載の化学強化ガラス。

【請求項 2 7】

温度が90、濃度が0.1モル%である塩酸中に20時間浸漬したときの単位表面積当たりの質量減少が1.02 mg/cm^2 以下である請求項2_4～2_6のいずれか1項に記載の化学強化ガラス。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 0 3 C 3/087 (2006.01)	C 0 3 C 3/093	
C 0 3 C 3/083 (2006.01)	C 0 3 C 3/087	
	C 0 3 C 3/083	
(72)発明者 大川 博之 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内		
(72)発明者 小林 裕介 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内		
(72)発明者 小野 和孝 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内		
(72)発明者 中島 哲也 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内		