

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2015-509903

(P2015-509903A)

(43) 公表日 平成27年4月2日 (2015. 4. 2)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C03C 3/085 (2006.01)	C O 3 C 3/085	4 G 0 6 2
C03C 3/087 (2006.01)	C O 3 C 3/087	
C03C 3/091 (2006.01)	C O 3 C 3/091	
C03C 3/093 (2006.01)	C O 3 C 3/093	
C03C 3/083 (2006.01)	C O 3 C 3/083	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 21 頁)		

(21) 出願番号 特願2014-559993 (P2014-559993)
 (86) (22) 出願日 平成25年2月27日 (2013. 2. 27)
 (85) 翻訳文提出日 平成26年10月20日 (2014. 10. 20)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2013/028070
 (87) 国際公開番号 W02013/130646
 (87) 国際公開日 平成25年9月6日 (2013. 9. 6)
 (31) 優先権主張番号 13/408, 169
 (32) 優先日 平成24年2月29日 (2012. 2. 29)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 397068274
 コーニング インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148
 31 コーニング リヴァーフロント プ
 ラザ 1
 (74) 代理人 100073184
 弁理士 柳田 征史
 (74) 代理人 100090468
 弁理士 佐久間 剛
 (72) 発明者 マウロ, ジョン クリストファー
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148
 30 コーニング スカイライン ドライ
 ヴ 10712エー

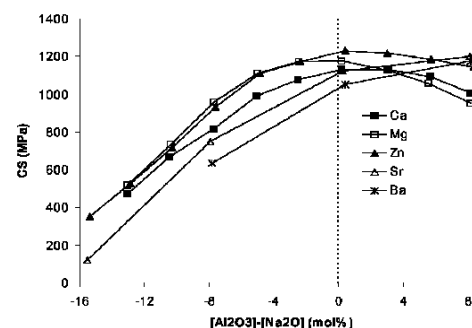
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イオン交換用のアルミノケイ酸塩ガラス

(57) 【要約】

イオン交換により化学強化されたガラスシートを提供するために使用できるガラス組成物。このガラス組成物は、高い圧縮応力及び深い層深度を同時に促進するため、又は所定の圧縮応力及び層深度を生成するためのガラスのイオン交換に必要な時間を削減するために選択される。

FIG. 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

約 14 モル% ~ 約 20 モル% の Al_2O_3 、及び約 12 モル% ~ 約 20 モル% の少なくとも 1 つのアルカリ金属酸化物 R_2O を含むアルカリアルミノケイ酸塩ガラスであって、前記少なくとも 1 つのアルカリ金属酸化物 R_2O は Na_2O を含み、
 Al_2O_3 (モル%) - Na_2O (モル%) - 4 モル% を満たし、
 前記アルカリアルミノケイ酸塩ガラスはイオン交換可能である、アルカリアルミノケイ酸塩ガラス。

【請求項 2】

前記アルカリアルミノケイ酸塩ガラスは、約 55 モル% ~ 約 70 モル% の SiO_2 ；約 14 モル% ~ 約 20 モル% の Al_2O_3 ；約 0 モル% ~ 約 10 モル% の B_2O_3 ；約 0 モル% ~ 約 20 モル% の Li_2O ；約 0 モル% ~ 約 20 モル% の Na_2O ；約 0 モル% ~ 約 8 モル% の K_2O ；約 0 モル% ~ 約 10 モル% の MgO ；及び約 0 モル% ~ 約 10 モル% の ZnO を含む、請求項 1 に記載のアルカリアルミノケイ酸塩ガラス。

【請求項 3】

12 モル% $Li_2O + Na_2O + K_2O$ 20 モル% を満たす、請求項 1 又は 2 に記載のアルカリアルミノケイ酸塩ガラス。

【請求項 4】

少なくとも 1 つの二価金属酸化物 RO を更に含み、
 R は Mg 、 Ca 、 Ba 、 Sr 及び ZnO の少なくとも 1 つである、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のアルカリアルミノケイ酸塩ガラス。

【請求項 5】

前記アルカリアルミノケイ酸塩ガラスは 0 モル% の B_2O_3 を含有する、請求項 4 に記載のアルカリアルミノケイ酸塩ガラス。

【請求項 6】

前記アルカリアルミノケイ酸塩ガラスは前記二価金属酸化物を含有しない、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のアルカリアルミノケイ酸塩ガラス。

【請求項 7】

前記アルカリアルミノケイ酸塩ガラスは、イオン交換され、前記アルカリアルミノケイ酸塩ガラスの表面からある層深度 (DOL) まで前記アルカリアルミノケイ酸塩ガラス内へと延在する圧縮層を有する、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のアルカリアルミノケイ酸塩ガラス。

【請求項 8】

前記圧縮層は、少なくとも 1 GPa の圧縮応力下である、請求項 7 に記載のアルカリアルミノケイ酸塩ガラス。

【請求項 9】

前記アルカリアルミノケイ酸塩ガラスは、少なくとも 7 GPa のナノ硬さを有する、請求項 7 又は 8 に記載のアルカリアルミノケイ酸塩ガラス。

【請求項 10】

少なくとも 1 つの清澄剤を含み、
 前記清澄剤は、 SnO_2 、 As_2O_3 、及び Sb_2O_3 の少なくとも 1 つを含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載のアルカリアルミノケイ酸塩ガラス。

【発明の詳細な説明】

【関連出願の相互参照】

【0001】

本出願は、米国特許法第 120 条の下で、2012 年 2 月 29 日出願の米国特許出願第 13/408169 号の優先権を主張するものであり、本明細書は上記特許出願の内容に依存したものであり、また上記特許出願の内容は参照によりその全体が本明細書に援用される。

【技術分野】

【 0 0 0 2 】

本開示はイオン交換可能なガラスに関する。より詳細には本開示は、イオン交換されると少なくとも約 1 GPa の圧縮応力下の表面層を有する、イオン交換可能なガラスに関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 3 】

イオン交換処理は、塩浴から得られる K^+ 等の比較的大きいアルカリイオンを、ガラス内の Na^+ 等のより小さいアルカリイオンで置換することにより、ガラス表面において圧縮応力を生成してガラスを強化するために用いられる。ガラスは典型的には張力下で破損するので、表面において生成された圧縮応力はガラス強度を改善する。従ってイオン交換ガラスは、タッチスクリーンデバイス、通信及び娯楽デバイス等の携帯式電子デバイス、建築及び自動車部品等の様々な用途に使用される。

10

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 4 】

ガラスをイオン交換により強化すると、ガラスは表面における高い圧縮応力及び相当な深さのイオン交換層を同時に備えることになる。ソーダ石灰ガラスはイオン交換で妥当な強度を達成するために長時間の塩浴処置を必要とするので、これをイオン交換により化学強化することは困難である。

20

【 0 0 0 5 】

本発明は、イオン交換により化学強化されたガラスシートを製造するために使用できるガラス組成物を提供する。これらのガラス組成物は、高い圧縮応力及び深い層深度を同時に促進するため、又は所定の圧縮応力及び層深度を生成するためのガラスのイオン交換に必要な時間を削減するために選択される。

【 0 0 0 6 】

従って本開示の第 1 の態様は、あるアルカリアルミノケイ酸塩ガラスを提供することである。このアルカリアルミノケイ酸塩ガラスは、約 14 モル% ~ 約 20 モル%の Al_2O_3 、並びに約 12 モル% ~ 約 20 モル%の、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O 及び Cs_2O で構成される群から選択される少なくとも 1 つのアルカリ金属酸化物 R_2O を含み、ここでアルカリアルミノケイ酸塩ガラスはイオン交換可能である。

30

【 0 0 0 7 】

本開示の第 2 の態様は、あるアルカリアルミノケイ酸塩ガラスを提供することである。このアルカリアルミノケイ酸塩ガラスは、約 55 モル% ~ 約 70 モル%の SiO_2 ；約 14 モル% ~ 約 20 モル%の Al_2O_3 ；0 モル% ~ 約 10 モル%の B_2O_3 ；約 12 モル% ~ 約 20 モル%の R_2O （ここで R_2O は Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O 及び Cs_2O で構成される群から選択される）；0 モル% ~ 約 10 モル%の MgO ；並びに 0 モル% ~ 約 10 モル%の ZnO を含む。アルカリアルミノケイ酸塩ガラスはイオン交換され、アルカリアルミノケイ酸塩ガラスの表面からある層深度までアルカリアルミノケイ酸塩ガラス内へと延在する圧縮層を有する。圧縮層は、少なくとも 1 GPa の圧縮応力下にある。

40

【 0 0 0 8 】

これらの及び他の態様、利点及び突出した特徴は、以下の詳細な説明、添付の図面及び添付の請求項より明らかとなるであろう。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 0 9 】

【 図 1 】 $[Al_2O_3]$ - $[R_2O]$ に応じた圧縮応力をプロットしたグラフ

【 図 2 】 $[Al_2O_3]$ - $[Na_2O]$ に応じた層深度 (DOL) をプロットしたグラフ

【 図 3 】 $[MgO] / ([MgO] + [CaO])$ 比に応じた、50 μm に固定された層深度に関する圧縮応力 (CS) をプロットしたグラフ

【 図 4 】 本明細書に記載のガラスのボロアルミノケイ酸塩基の組成に応じた拡散係数 D_N

50

a - k をプロットしたグラフ

【図5】等温拡散率及び鉄レドックス比の組成依存性をプロットしたグラフ

【図6】組成に応じた、Fe 非含有ボロアルミノケイ酸塩ガラス及びFe 含有ボロアルミノケイ酸塩ガラス両方の圧縮応力(CS)をプロットしたグラフ

【図7】表6の鉄非含有ボロアルミノケイ酸塩ガラスA117.5に施した実験の負荷及び浸透深度条件をプロットしたグラフ

【図8】イオン含有ボロアルミノケイ酸塩ガラス及び鉄非含有ボロアルミノケイ酸塩ガラスについての、負荷力98mNにおけるナノ硬さ(H_{nan})の組成依存性をプロットしたグラフ

【発明を実施するための形態】

10

【0010】

以下の説明では、図面に示す複数の図を通して、類似する又は対応する部品は類似の参照符号で示す。また、そうでないことが明記されていない限り、「上部(top)」「底部(bottom)」「外側(outward)」「内側(inward)」等は便宜上使用する語句であり、限定する用語として解釈されるべきではないことを理解されたい。また、ある群が、複数の要素の群及びそれらの組み合わせのうちの少なくとも1つを含むものとして記載されている場合、この群は、列挙された複数の要素のうちいずれの数の要素を別個に又は互いに組み合わせて含むか、本質的に構成されるか、又は構成されることを理解されたい。同様に、群が複数の要素の群及びそれらの組み合わせの少なくとも1つから構成されるものとして記載されている場合、この群は、列挙された複数の要素のうち

20

【0011】

図面全般及び特に図1を参照すると、これらの図面は、特定の実施形態の説明を目的としたものであり、本開示又は添付の請求項を限定することを意図したものではないことが理解されるであろう。図面は必ずしも実寸ではなく、特定の特徴及び特定の図は、明確さ

30

【0012】

本開示は、イオン交換が可能な、即ちイオン交換により強化される、イオン交換可能なアルカリアルミノケイ酸塩ガラスの一般的な分野に関する。イオン交換処理は、塩浴から得られる比較的大きいアルカリイオン(例えばK⁺)を、ガラス内のより小さいアルカリイオン(例えばNa⁺)で置換することにより、ガラス表面において圧縮応力を生成するために用いられる。ガラスは典型的には張力下で破損するので、表面において生成された圧縮応力はガラスの強度を改善する。従って、イオン交換されたガラスは、タッチスクリーンデバイス、通信及び娯楽デバイス等の携帯式電子デバイス、建築及び自動車部品等の

40

【0013】

イオン交換可能なガラス組成物は、表面における高い圧縮応力(CS)及びイオン交換層の深い深度(層深度、即ち「DOL」)を同時に提供できるよう設計すべきである。ソーダ石灰ガラスはこのようなイオン交換により妥当な強度を達成するために長時間の塩浴処置を必要とするので、これをイオン交換により化学強化することは困難である。

【0014】

本明細書に記載の様々なガラス組成物を用いて、イオン交換による化学強化ガラスシートを製造できる。これらのガラス組成物は、高い圧縮応力及び深い層深度を同時に促進するため、又はイオン交換に必要な時間を低減するために選択される。本明細書に記載のガラス組成物は、必ずしもフュージョン形成可能又はダウンドロー(例えばフュージョンド

50

ロー又はスロットドロ－)可能ではなく、従来技術で公知の他の形成方法(例えばフロートガラス処理)を用いて製造してよい。

【0015】

本明細書に記載のガラスは、約14モル%～約20モル%の Al_2O_3 、並びに約12モル%～約20モル%の、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O 及び Cs_2O で構成される群から選択される少なくとも1つのアルカリ金属酸化物 R_2O を含む、イオン交換可能なアルカリアルミノケイ酸塩ガラスである。いくつかの実施形態では、上記少なくとも1つのアルカリ金属酸化物は Na_2O を含み、 Al_2O_3 (モル%) - Na_2O (モル%) 約 - 4モル%を満たす。

【0016】

いくつかの実施形態では、本明細書に記載のガラスは、イオン交換により強化されると、ガラスの表面からある層深度(DOL)までガラス本体内部へと延在する圧縮応力下の領域(圧縮層CS)を有する。強化されたガラスの圧縮応力は少なくとも約1GPaである。いくつかの実施形態では、圧縮応力は少なくとも約1GPaであり、 Al_2O_3 (モル%) - Na_2O (モル%) 約 - 4モル%を満たす。

【0017】

いくつかの実施形態では、ガラスは：約55モル%～約70モル%の SiO_2 ；約14モル%～約20モル%の Al_2O_3 ；0モル%～約10モル%の B_2O_3 ；0モル%～約20モル%の Li_2O ；0モル%～約20モル%の Na_2O ；0モル%～約8モル%の K_2O ；0モル%～約10モル%の MgO ；及び0モル%～約10モル%の ZnO を含む。特定の实施形態では、12モル% $Li_2O + Na_2O + K_2O$ 20モル%を満たす。

【0018】

一態様では、アルカリアルミノケイ酸塩ガラスは、異なる種類の二価陽イオン酸化物RO(本明細書中では「二価金属酸化物」又は単に「二価酸化物」とも呼ぶ)を更に含むアルミノケイ酸ナトリウムガラスであり、シリカ対アルミナ比($[SiO_2]/[Al_2O_3]$)は固定ではなく、可変であってよい。一実施形態では、これらの二価金属酸化物ROとして、 MgO 、 ZnO 、 CaO 、 SrO 、及び BaO が挙げられる。一般式(76-x)モル%の SiO_2 、xモル%の Al_2O_3 、16モル%の Na_2O 、及び8モル%のRO(ここでx=0、2.7、5.3、8、10.7、13.3、16、18.7、21.3、24)を有するこのような組成物の非限定的な例及び各組成物に関する特性を、R=Mg、R=Zn、R=Caについてそれぞれ表1、2、3に列記する。モル%で(76-x) SiO_2 -x Al_2O_3 -16 Na_2O -8RO(ここでx=0、8、16、24)のように表されるこのような組成物の非限定的な例及びこのような組成物に関する特性を、R=Sr、Baについて表5に列記する。x=16については、 Na_2O を K_2O に置換した SiO_2 含有比が高いガラスに加え、 $[MgO]/[CaO]$ 比が0.25、0.67、1.5、及び4に等しい4種のガラスについても調査した(表4)。いくつかの実施形態では、これらのガラスは、ホウ素及び(例えば B_2O_3 等の)ホウ素含有化合物を含有しない(即ち0モル%を含有する)。

【0019】

他の実施形態では、本明細書に記載のアルカリアルミノケイ酸塩ガラスは、可変のシリカ対アルミナ比を有する最大約10モル%の B_2O_3 を含むボロアルミノケイ酸塩ガラスである。いくつかの実施形態では、これらのボロアルミノケイ酸塩ガラスは上述のような二価金属酸化物ROを含有しない(即ち0モル%含有する)。モル%で(80-y)モル%の SiO_2 、yモル%の Al_2O_3 、15モル%の Na_2O 、5モル%の B_2O_3 (ここでy=0、1、2.5、5、7.5、10、12.5、15、17.5、20)のように表される公称組成物を有するこのようなボロアルミノケイ酸塩ガラスの非限定的な例及び関連する特性を、表6に列記する。

【0020】

本明細書に記載のガラス組成物では、 SiO_2 が主要なガラス形成酸化物として機能する。接触用途に適した十分高い化学的耐久性をガラスに提供するために、 SiO_2 の濃度

10

20

30

40

50

は十分高くすべきである。しかしながら、純粋 SiO_2 又は高 SiO_2 ガラスの溶融温度（即ち 200 ポアズの温度）は高すぎて気泡等の欠陥が生じ得るので、ほとんどの製造工程では実施できない。更に、ホウ素酸化物（ B_2O_3 ）を除く全ての酸化物と比較して、 SiO_2 はイオン交換により生成される圧縮応力を低下させる。

【0021】

アルミナ（ Al_2O_3 ）もまた、本明細書に記載のガラスのガラス形成剤として機能できる。 SiO_2 と同様、アルミナは一般に溶解の粘度を上昇させ、ガラス内でアルカリ又はアルカリ土類に対する Al_2O_3 の量を増加させると、一般に耐久性が改善される。アルミニウムイオンの構造的な役割はガラスの組成に依存する。アルカリ金属酸化物 [R_2O] の濃度がアルミナ [Al_2O_3] の濃度よりも高い場合、全てのアルミニウムはまず、アルカリイオンが電荷バランスとして作用する 4 配位となる。[Al_2O_3] > [R_2O] の場合、4 配位の全てのアルミニウムを電荷バランスするのに、アルカリ金属酸化物の量が不十分である。しかしながら、二価陽イオン酸化物（ RO ）は 4 配位アルミニウムを様々な程度に電荷バランスすることもできる。カルシウム、ストロンチウム及びバリウムは全て、主に 2 つのアルカリイオンと同様に働くのに対し、高磁界強度マグネシウム及び亜鉛イオンは、4 配位のアルミニウムを十分に電荷バランスしないので、5 配位及び 6 配位のアルミニウムを形成してしまう。 Al_2O_3 は、アルカリイオンの比較的迅速な拡散率をもたらす一方、強力な網目バックボーン（即ち、高歪点）を提供するか又はこれを可能とするため、一般にイオン交換可能なガラスにおいて重要な役割を果たす。工業グレードの KNO_3 において 410 で 8 時間のイオン交換を実施した後の、表 1 ~ 5 に列記したガラス組成物に関する、[Al_2O_3] - [R_2O] に応じた圧縮応力をプロットした図 1 のグラフから明らかなように、4 配位アルミニウムの存在により、高い圧縮応力が容易に得られる。図 1 に示すように、圧縮応力 CS は一般に、アルミナ含有量の増加と二価陽イオンのサイズの減少とに伴って増加する。アルミニウムが多すぎるレジメンでは、より大きい二価陽イオンを有することによる利点が存在する。多くの場合、これらの陽イオンは、4 配位アルミニウムを電荷バランスするよう作用するが、 MgO 及び ZnO 中のより小さい二価陽イオンは同程度に作用しない。しかしながら、過剰なマグネシウム及び亜鉛を有するガラスでは、アルミナの添加により、[Al_2O_3] > [R_2O] となった場合、所定のイオン交換時間に対する圧縮層の深度が小さくなる。

【0022】

B_2O_3 もガラス形成酸化物であるが、これを用いて粘度及び液相温度を低下させることができる。一般に B_2O_3 が 1 モル % 増加すると、ガラスの組成の詳細及び問題の粘度に応じて、ある等価粘性係数となる温度が 10 ~ 14 低下する。しかしながら、 B_2O_3 は液相温度を 1 モル % につき 18 ~ 22 低下させることができ、粘度を低下させるよりも速く液相温度を低下させる効果を有するので、これにより液相粘度が上昇する。更に、 B_2O_3 はベースガラスの固有の損傷耐久性に良好な影響を有する。しかしながら、 B_2O_3 は拡散率及び圧縮応力の両方を低下させるので、イオン交換性能に負の影響を有する。例えば、 B_2O_3 を SiO_2 に置き換えると、イオン交換性能は向上するが、同時に溶融粘度が上昇する。

【0023】

アルカリ金属酸化物（ Li_2O 、 Na_2O 、及び K_2O ）は、低溶融温度及び低液相温度を達成する補助として機能する。しかしながら、アルカリ金属酸化物の添加により、劇的に熱膨張係数（ CTE ）が上昇し、化学的耐久性が低下する。

【0024】

Li_2O 及び / 又は Na_2O 等の小さいアルカリ金属酸化物の存在は、塩浴からのイオン交換を実施してガラス内の所望のレベルの表面圧縮応力を達成するために、より大きいアルカリイオン（例えば K^+ ）との交換に必要である。一般に 3 タイプのイオン交換： $\text{Na}^+ - \text{Li}^+$ の交換（層深度は深いが、低い圧縮応力をもたらす）； $\text{K}^+ - \text{Li}^+$ の交換（層深度は浅いが、比較的大きな圧縮応力をもたらす）； $\text{K}^+ - \text{Na}^+$ の交換（中間の層深度及び圧縮応力をもたらす）を実施できる。圧縮応力はイオン交換によりガラスから得

10

20

30

40

50

られるアルカリ金属イオンの数に比例するので、小さいアルカリ金属酸化物の濃度が十分に高いことが、ガラス内に大きな圧縮応力を提供するためには必要である。少量の K_2O の存在は一般に、拡散率を改善して液相温度を低下させるが、CTEを増加させる。

【0025】

これらに限定されないが、アルカリ土類酸化物及び ZnO 等の二価陽イオン酸化物 RO もまた、ガラスの溶融挙動を改善する。しかしながらイオン交換性能に関しては、二価陽イオンの存在は、アルカリ金属イオンの流動性を低下させるよう作用する。イオン交換性能への影響は、図2に示すように、例えば Sr^{2+} 及び Ba^{2+} 等のより大きな二価陽イオンで特に表れる。図2は、 $(76-x)$ モル%の SiO_2 、 x モル%の Al_2O_3 、16モル%の Na_2O 、8モル%の RO (ここで $R = Mg$ (表1)、 Zn (表2)、 Ca (表3) について $x = 0, 2.7, 5.3, 8, 10.7, 13.3, 16, 18.7, 21.3, 24$ 、及び $R = Sr, Ba$ (表5) について $x = 0, 8, 16, 24$) の組成を有するイオン交換されたガラスに関する、 $[Al_2O_3] - [Na_2O]$ に応じた層深度(DOL)をプロットしたグラフである。工業グレード KNO_3 の溶融塩浴において410で8時間のイオン交換を実施した。図2に示すように、DOLは一般に、特にアルミニウムが多すぎるレジメンにおける MgO 及び ZnO を含有するガラスについて、アルミナ含有量の増加に伴って減少する。更に、図1に示すように、より小さい二価陽イオン酸化物は一般に、より大きい二価陽イオン酸化物よりも強く圧縮応力を支援する。本明細書に記載のガラスでは、 SrO 及び BaO の濃度は特に最小限に維持されている。

【0026】

MgO 及び ZnO は、アルカリ拡散率への悪影響を最小化しながら、改善された応力緩和に関していくつかの利点を提供する。しかしながら、ガラス内の MgO 及び ZnO の含有量が高い場合、これらの酸化物はフォーステライト (Mg_2SiO_4)、及びガーナイト ($ZnAl_2O_4$) 又はウイレマイト (Zn_2SiO_4) を形成する傾向にあり、 MgO 及び ZnO の含有量に伴って液相温度の極めて急勾配の上昇を引き起こす。更に、図3に示すように、2つのアルカリ土類酸化物の混合物を有することによるいくつかの利点が存在し得る。図3は、60モル%の SiO_2 、16モル%の Al_2O_3 、16モル%の Na_2O 、8モル%の RO の組成を有するイオン交換後のガラスに関する、 $[MgO] / ([MgO] + [CaO])$ 比に応じた固定層深度 $50\mu m$ の圧縮応力(CS)をプロットしたグラフである。ガラスに対して、工業グレード KNO_3 の溶融塩浴において410で異なる時間のイオン交換を実施した。図3に示すように、 $50\mu m$ の圧縮応力CSは一般にマグネシア含有量の増加に伴って増加するが、高 MgO レジメンにおいて CaO と MgO との混合物を有することには利点がある。

【0027】

ガラス内の欠陥を排除及び削減するために、上述の酸化物に加え、他の酸化物を本明細書に記載のガラスに添加してもよい。例えば、 SnO_2 、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 等を清澄剤としてガラス内に含んでよい。 SnO_2 、 As_2O_3 、又は Sb_2O_3 の濃度を上昇させると、一般に清澄性能が改善されるが、これらは比較的高価な原料なので、ガス状の包有異質物を適切な低レベルとするために必要な量を超えて添加しないことが望ましい。

【0028】

ケイ酸溶融物のうち、形成/安定成分の陽イオン及び分子としては、主に Si^{4+} 、 Al 、 B 、 Fe^{3+} 、 Ti 、 P 等が挙げられる。網目修飾成分の陽イオン及び分子としては、主に、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 F^- 、 Cl^- 、 H_2O が挙げられるが、構造の画定においてこれらが果たす役割については論争がある。一般には Fe^{2+} (第1鉄) 鉄が網目修飾成分と考えられるが、 Fe^{3+} (第2鉄) である鉄は、 Fe^{3+} / fe 比に応じて、配位数 IV 若しくは V を有する網目形成成分、及び/又は配位数 V 若しくは VI を有する網目修飾成分であり得る。第1鉄及び第2鉄はいずれも液体として存在できるので、鉄の酸化状態の変化は重合化の程度にも著しく影響し得る。従って、4配位あたりの非架橋酸素数 ($(NBO) / T$) に応じたいずれの溶融特性は、 Fe^{3+} / fe 比の影響を受けることがある。 Si 及び Al の大部分は、大気圧において5配位

10

20

30

40

50

で存在できる。

【0029】

ボロアルミノケイ酸塩ガラス内のナトリウムが果たす異なる構造的役割を調査する目的で、異なる形式のナトリウムの挙動に到達するために様々な $[Al_2O_3]/[SiO_2]$ 比の10個の $Na_2O - B_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$ ガラスを設計した。更に、同じ塩基組成を有するが1モル%の Fe_2O_3 にドーブした10個の追加ガラスを準備し、 Fe_2O_3 のイオン交換特性への影響を調査した。これらのガラスの組成は、 x モル%の Al_2O_3 、5モル%の B_2O_3 、 $(80 - x)$ モル%の SiO_2 、15モル%の Na_2O （ここで $x = 0, 1, 2.5, 5, 7.5, 10, 12.5, 15, 17.5, 20$ ）として設計され、分析した組成物はバッチした組成物とは若干異なる。表6に示すような $x Al_2O_3$ に基づく元の命名規則が保持されている。この作業の結果、ナトリウムの網目形成陽イオン（ Si 、 B 、及び Al ）への異なる役割/影響が明らかとなり、かつ数量化された。 $Na < Al$ の場合、全てのナトリウムは、ガラス内に存在し、ガラス内のナトリウム量が不十分であることにより電荷補償成分として作用する、 $[AlO_4]$ 及び $[AlO_5]$ 群の電荷補償に使用される。 $Na > Al$ の場合、ナトリウムはまず $[AlO_4]$ を電荷補償し、これにより、全ての Al は4配位となり、他の組成変化の影響を受けなくなる。過剰なナトリウムは、メカニズム間の競合により、 $[BO_3]$ の $[BO_4]$ への変換、又は Si 若しくは B における非架橋酸素（ NBO_s ）の生成に使用できる。

10

【0030】

本明細書に記載のガラスにおいてイオン交換実験を実施し、 Na^+ と K^+ との間の有効相互拡散係数

20

$$\bar{D}_{Na-K}$$

【0031】

及び圧縮応力（ CS ）を得た。研磨後の $25\text{ mm} \times 25\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ のガラス試料を工業グレード KNO_3 の溶融塩浴において 410°C で8時間浸漬することにより、イオン交換を実施した。イオン交換に続いて、 $FSM - 6000$ 表面応力計（ FSM ）を用いてカリウムイオンの浸透深度を測定した。 $K^+ - Na^+$ のイオン交換により、ガラス表面に内側よりも高い屈折率を与える；即ち、表面が導波路として作用する。これは、屈折率プロファイルの飽和深度（これはカリウムの拡散深度に対応する）を測定するために FSM 機器で利用されている。各サンプルにつき、合計8回の FSM 測定を実施した（1面につき4回の 90° 回転を用いた）。

30

【0032】

これらのイオン交換実験の結果は、 $[SiO_2]/[Al_2O_3]$ 又は $[SiO_2]/[Oxi]$ の増加に伴うアルカリ拡散率の低下を表している（ここで $[Oxi] = [SiO_2] + [Al_2O_3] + [B_2O_3] + [Fe_2O_3] + [As_2O_3]$ は、鉄含有ガラス及び鉄非含有ガラス両方についての比である）。図4は、本明細書に記載の一連のボロアルミノケイ酸塩ガラスの組成に応じた拡散係数 D_{Na-K} をプロットしたグラフである。図4でプロットされたデータは、 $[SiO_2]/[Al_2O_3]$ 比が変化することにつれてナトリウム及びホウ素の役割が変化することを示す。この傾向は、2つの因子に帰することができる。1つ目は、ナトリウム拡散に影響するナトリウムの構造的役割が、 $[SiO_2]/[Al_2O_3]$ 比に依存していることである。 Al_2O_3 含有が高いと、 Na^+ は4配位のアルミニウム種の電荷補償に使用される。この場合、図5に示すように Na^+ の拡散は比較的速い。図5は、 410°C のイオン交換実験により決定された等温拡散率（ $K^+ - Na^+$ 有効相互拡散係数

40

$$(\bar{D}_{Na-K})$$

【0033】

）及び ^{57}Fe メスバウアー分光分析により決定されたイオンレドックス状態の組成依存性をプロットしたグラフである。この Na の速い拡散率は、 Na^+ がガラス網目の剛性部

50

分ではないことに起因する。低 Al_2O_3 組成の領域では、ナトリウムイオンのいくらかは $Si-O$ 又は $B-O$ と結合した $NBOs$ を生成し、これらのナトリウムイオンは流動性が低い。2 つ目は、ホウ素種分化と化学組成との差異が、ガラス網目の原子充填における差異を引き起こすことである。 $[SiO_2] / [Al_2O_3]$ 比の増加に伴い、網目はより高密度で充填され、これがアルカリ拡散率の低下に貢献する。図 5 により、アルカリ拡散率は、鉄含有ガラス内よりも鉄非含有ガラス内で大きいことがわかる。更に、鉄非含有ガラスと鉄含有ガラスとの間のアルカリ拡散率の差異は、 $[SiO_2] / [Al_2O_3]$ 比の増加に伴って減少し、一方で同時に $[Fe^{3+}] / [Fe]_{total}$ 比が増加する（図 5 の第 2 の y 軸を参照）。従って、 Fe^{2+} はアルカリ拡散率に対して Fe^{3+} より大きな障害となる。換言すると、鉄が Fe^{3+} として存在する場合、アルカリ拡散率はほとんど又は全く低下しない。アルカリ拡散率への鉄の影響は、2 つの因子に帰することができる。1 つ目は、 AlO_4^- 及び BO_4^- ユニットの電荷補償について陽イオン間で競合が存在することである。アルカリイオンは Fe^{2+} より効率的な電荷補償成分であるにもかかわらず、 Fe^{2+} はアルミノケイ酸塩ガラス内で AlO_4^- ユニットの電荷補償できることが示されている。従って、 AlO_4^- （場合によっては BO_4^- ）の補償についていくらかの Fe^{2+} イオンが Na^+ イオンと競合し、これにより、ナトリウムイオンのいくらかが 4 配位ケイ素又は 3 配位ホウ素に $NBOs$ を生成し得る。上記の議論によると、これはアルカリ拡散率を低下させる。2 つ目は、比較的緩慢に移動する二価陽イオンの存在が、迅速に移動する一価アルカリ陽イオンの流動性を低下させることである。 Fe^{2+} イオンはガラス網目において網目修飾成分の役割を果たすので、（アルカリ土類イオンのアルカリ拡散率への影響と同様に）迅速に移動する Na^+ イオンの拡散経路を封鎖できる。一方、 Fe^{3+} イオンは網目においてより強い網目形成成分の役割を果たすので、 Na^+ イオンが拡散するのに使用する部位を占有しない。

【0034】

図 6 は、組成（即ち、 $[Al_2O_3] - [Na_2O]$ ）に応じた、鉄非含有ボロアルミノケイ酸塩ガラス及び鉄含有ボロアルミノケイ酸塩ガラス両方の圧縮応力（CS）のグラフである。工業グレード KNO_3 の溶融塩浴において 410 で 8 時間化学強化された、アニールされた試料上で F S M により CS を測定した。図 6 に示すように、イオン交換により生成された圧縮応力は、ボロアルミノケイ酸塩ガラス内の Al_2O_3 密度の上昇に伴い、単調に増加することがわかった。この発見は、異なる二価陽イオンを有するナトリウムアルミノケイ酸塩ガラスについて上記で報告された結果と一致する。また、特にアルカリが多すぎるレジメンにおいて、一般に鉄含有ガラスは対応する鉄非含有ガラスより高い CS を有することがわかった。

【0035】

更に、本明細書に記載のいくつかのガラスに対して、各組成についてナノインデンテーション技術を用いた 8 回の硬度測定を実施した。表 6 に報告された硬度値を、598 nm ~ 998 nm の範囲のインデンテーション深度から計算した。図 7 は、表 6 に列記された試料 A117.5 に施した実験の負荷及び浸透深度条件をプロットしたグラフである。図 8 に、イオン含有ボロアルミノケイ酸塩ガラス及びイオン非含有ボロアルミノケイ酸塩ガラスに関する、負荷力 98 mN におけるナノ硬さ（ H_{nan} ）の組成依存性がプロットされている。図 8 の灰色及び黒色のベタ塗り記号は、工業グレード KNO_3 において 410 で 8 時間のイオン交換を実施するイオン交換の前後をそれぞれ表している。ナノインデンテーション硬度技術は、イオン非含有ガラス及びイオン含有ガラスの硬度の差異について、工業グレード KNO_3 において 410 で 8 時間の化学強化を実施する前後のいずれについても大きな差異を示していない。いくつかの実施形態では、本明細書に記載のガラスは、イオン交換後に少なくとも 7 GPa のナノ硬さを有する。それでも、イオン交換後の過アルミニウム（ $Al > Na$ ）ガラス端部部材は、化学強化表面を有さないガラスと比較して 1.5 GPa のナノ硬さの体系的な増加を提示する。過アルカリ（ $Al < Na$ ）イオン交換後の端部部材もまた、化学強化表面を有さないガラスと比較してナノ硬さの増加を示すが、その差異はほんの約 0.5 GPa である。これは、これらの過アルカリ組成

10

20

30

40

50

物（図 6）において、生成された圧縮応力が比較的低いことに起因すると考えられる。

【 0 0 3 6 】

典型的な実施形態を図示の目的で明示してきたが、上述の説明は本開示又は添付の請求項の範囲を制限するものと捉えるべきではない。従って、本開示又は添付の請求項の精神及び範囲を逸脱することなく、様々な修正例、改変例、及び代替例が当業者には想起されるであろう。

【 0 0 3 7 】

【 表 1 】

表 1. MgOを含有するイオン交換可能なガラス組成物の例。アニールされた試料に工業グレードKNO₃において410℃で16時間の処置を施し、圧縮応力（CS）及び層深度（DOL）を得た。

10

組成 (モル%)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	75.83	73.70	70.88	68.07	65.33	62.77	59.92	56.62	54.64	52.02
Al ₂ O ₃	0.07	2.71	5.32	7.99	10.72	13.31	15.98	18.63	21.33	23.97
Na ₂ O	15.63	15.73	15.68	15.71	15.74	15.78	15.77	15.55	15.78	15.82
K ₂ O										
MgO	8.11	7.62	7.88	7.98	7.95	7.90	8.08	8.94	7.99	7.93
ZnO										
CaO	0.19	0.07	0.09	0.09	0.09	0.08	0.09	0.09	0.09	0.09
SrO										
BaO										
SnO ₂	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.15	0.16	0.16	0.16	0.16
特性	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ア ニ ー ル 点 (C):	507	541	578	617	652	683	698	712	723	732
歪点 (C):	462	495	530	568	601	632	648	662	674	685
密度 (g/cm ³):	2.415	2.424	2.437	2.448	2.461	2.47	2.49	2.501	2.513	2.527
CTE (x10 ⁻⁷ /C):	87.4	86.2	86.1	85.8	84.1	82.80	80.50	76.2	74.5	70.3
軟化点 (C):	708.7	748.7	791.8	836.1	875.1	909.40	924.90	936.8	939.7	938.6
24 時間液相 (C):	985	失透 無し	失透 無し	失透 無し	1180	>1250	1250	>1385	>1385	>1385
初期失透相:	トリジ マイト				フォル ステラ イト	フォル ステラ イト	フォル ステラ イト	フォル ステラ イト	不明	不明
液相粘度 (ポアズ):	30364				21433		11390	<1517	<1010	<813
ポアソン比:	0.212	0.215	0.204	0.219	0.206	0.22	0.22	0.215	0.225	0.22
剛 性 率 (GPa):	27.59	28.06	28.70	29.22	30.00	30.54	31.16	31.92	32.66	33.38
ヤ ン グ 率 (GPa):	66.89	68.20	69.09	71.24	72.36	74.44	76.16	77.59	80.03	81.46
屈折率:	1.4971	1.4992	1.5011	1.5034	1.5061	1.5090	1.5123	1.5160	1.5196	1.5234
SOC (nm/cm/MPa):	28.49	28.66	28.54	28.67	28.75	28.60	28.36	27.96	27.5	27.14
CS (MPa):	128	441	663	876	1062	1154	1192	1166	1124	1056
DOL (μm):	44.19	48.63	47.90	46.45	46.33	43.88	39.59	32.26	24.96	19.21

20

30

40

【 0 0 3 8 】

50

【表 2】

表 2. ZnO を含有するイオン交換可能なガラス組成物の例。アニールされた試料に工業グレード KNO_3 に
 おいて 410°C で 16 時間の処置を施し、圧縮応力 (CS) 及び層深度 (DOL) を得た。

組成 (モル%)	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
SiO_2	76.35	73.53	71.04	68.24	65.50	62.91	60.03	57.34	54.70	52.01	
Al_2O_3	0.02	2.72	5.34	8.03	10.74	13.38	16.02	18.80	21.36	24.05	
Na_2O	15.42	15.61	15.61	15.64	15.57	15.74	15.62	15.79	15.66	15.74	
K_2O											
MgO											
ZnO	8.06	7.98	7.86	7.93	8.03	7.82	8.17	7.92	8.12	8.04	10
CaO											
SrO											
BaO											
SnO_2	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	
特性	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
ア ニ ール 点											
($^\circ\text{C}$):	513	544	577	609	639	658	673	684	696	708	
歪 点 ($^\circ\text{C}$):	467	497	528	562	589	609	625	635	647	660	
密度 (g/cm^3):	2.541	2.558	2.566	2.570	2.581	2.585	2.600	2.611	2.623	2.636	
CTE ($\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$):	86.4	85.6	85.7	84.8	83.4	81.8	78.3	75.8	71.7	68.9	20
軟化点 ($^\circ\text{C}$):	706	742	779	819	857	885	902	909	910	915	
24 時 間 液 相		失透			失透						
($^\circ\text{C}$):	1040	無し	870	935	無し	1070	1370	>1390	>1390	>1390	
初期失透相:	トリジ マイト		アルバイ ト	アルバイ ト		不明	スピネ ル	不明	不明	不明	
液相粘度											
(ポアズ):	8634		1912534	872342		199960	1849	<1231	<909	<10	
ポアソン比:	0.218	0.214	0.216	0.217	0.223	0.22	0.23	0.228	0.226	0.24100	
剛性率 (GPa):	27.02	27.78	28.65	29.04	29.50	30.21	30.77	31.53	32.31	32.96	
ヤ ン グ 率											
(GPa):	65.81	67.48	69.00	70.69	72.13	73.79	75.50	77.41	79.22	81.82	
屈折率:	1.5080	1.5102	1.5123	1.5141	1.5161	1.5345	1.5215	1.5247	1.5286	1.5325	30
SOC											
($\text{nm}/\text{cm}/\text{MPa}$):	33.08	32.94	32.99	32.74	32.22	31.65	31.01	30.36	29.67	29.10	
CS (MPa):		467	659	872	1070	1134	1186	1165	1123	1023	
DOL (μm):		50.01	49.50	47.01	45.57	44.24	39.31	32.32	25.63	19.65	

【 0 0 3 9 】

【表 3】

表 3. CaO を含有するイオン交換可能なガラス組成物の例。アニールされた試料に工業グレード KNO₃ において 410°C で 16 時間の処置を施し、圧縮応力 (CS) 及び層深度 (DOL) を得た。

組成(モル%)	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
SiO ₂	75.88	73.19	70.73	68.08	65.20	62.58	59.83	57.18	54.26	51.82
Al ₂ O ₃	0.03	2.71	5.30	8.02	10.72	13.29	16.01	18.71	21.34	23.97
Na ₂ O	15.72	15.76	15.78	15.72	15.77	15.80	15.79	15.68	15.70	15.81
K ₂ O										
MgO	0.10	0.10	0.11	0.09	0.12	0.12	0.13	0.13	0.13	0.13
ZnO										
CaO	8.11	8.10	7.91	7.92	8.03	8.05	8.08	8.15	8.40	8.11
SrO										
BaO										
SnO ₂	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.15	0.16	0.16
特性	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
ア ニ ー ル 点										
(C):	525	548	567	591	619	647	678	710	738	756
歪 点 (C):	483	505	524	547	574	601	630	661	690	709
密度 (g/cm ³):	2.474	2.485	2.491	2.499	2.509	2.52	2.52	2.528	2.537	2.547
CTE										
(x10 ⁻⁷ /C):	92.5	90.9	89.4	88.2	87.7	87.00	85.40	82.8	80.2	77.3
軟化点 (C):	700.2	725.1	749.9	779.5	811	845.00	882.10	921.5		
24 時間液相										
(C):	990	900	990	1070	1250	1250	1155	1245	1300	1295
初期失透相:	トリジ マイト	デビト ライト	デビト ライト	デビト ライト	アノー サイト	アノー サイト	霞石	霞石	不明	不明
液相粘度										
(ポアズ):	10657				2165	3704	29476	10457	4955	4573
ポアソン比:	0.212	0.212	0.223	0.221	0.223	0.23	0.22	0.237	0.238	0.221
剛 性 率										
(GPa):	28.78	29.28	29.70	30.10	30.53	30.91	31.25	31.62	32.16	32.82
ヤ ン グ 率										
(GPa):	69.75	71.00	72.62	73.48	74.66	75.70	76.47	78.24	79.64	80.17
屈折率:	1.5119	1.5138	1.5150	1.5166	1.5183	1.5198	1.5218	1.5235	1.5259	1.5292
SOC										
(nm/cm/MPa):	27.33	27.41	27.5	27.49	27.36	27.39	27.45	27.35	27.11	26.71
CS (MPa):		381	601	738	911	1037	1123	1152	1139	1068
DOL (μm):		25.18	24.85	25.90	26.98	28.10	27.81	25.83	22.11	18.07

10

20

30

【 0 0 4 0 】

【表 4】

表 4. MgO 及び CaO の混合物を含有するイオン交換可能なガラス組成物の例。

アニールされた試料に工業グレード KNO₃ において 410℃ で 16 時間の処置を施し、

圧縮応力 (CS) 及び層深度 (DOL) を得た。

組成 (モル%)	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	
SiO ₂	59.85	59.81	59.73	59.91	60.11	59.93	60.08	60.00	61.92	63.96	
Al ₂ O ₃	15.97	16.02	16.00	15.99	15.96	15.98	15.99	15.99	15.18	14.39	
Na ₂ O	15.85	15.70	15.75	15.79	15.82	15.83	14.67	13.86	15.00	14.21	
K ₂ O							1.07	1.87			
MgO	1.65	3.41	5.14	5.76	6.39	7.33	5.65	5.74	5.46	5.14	10
ZnO											
CaO	6.52	4.90	3.23	2.40	1.57	0.78	2.38	2.39	2.28	2.14	
SrO											
BaO											
	0.16	0.16	0.15	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.15	
特性	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	
ア ニール 点											
(C):	677	681	683	686	692	695	684	685	689	693	
歪点 (C):	629	632	633	637	642	645	635	635	639	641	
密度 (g/cm ³):	2.516	2.507	2.5	2.496	2.492	2.49	2.50	2.495	2.485	2.472	20
CTE (×10 ⁻⁷ /C):	84.5	82.9	82.4	81.8	81.7	81.60	84.10	85.2	78.9	76.5	
軟化点 (C):	889	901	910	914	919	922	917	920	923	934	
24 時間											
液相 (C):	1150	1160	1150	1160	1190	1240	1160	1185	1165	1160	
初期失透相:	霞石	霞石	霞石	フォル ステラ イト	フォル ステラ イト	フォル ステラ イト	フォル ステラ イト	フォル ステラ イト	フォル ステラ イト	フォル ステラ イト	
液相粘度 (ポアズ):	37523	49496	58629	53212		13399	58464	38735	63867	98439	
ポアソン比:	0.229	0.225	0.222	0.229	0.226	0.225	0.227	0.227	0.22	0.216	
剛 性 率 (GPa):	31.2	31.3	31.4	31.3	31.3	31.3	31.5	31.5	31.1	31.0	30
ヤ ン グ 率 (GPa):	76.8	76.6	76.6	77.0	76.7	76.7	77.2	77.3	76.0	75.3	
屈折率:	1.5198	1.5177	1.5159	1.5151	1.5138	1.5132	1.5149	1.5149	1.5128	1.5102	
SOC (nm/cm/MPa):	27.61	27.79	27.94	28.04	28.14	28.16	27.93	27.94	28.38	28.68	
CS (MPa):	1168	1196	1210	1212	1202	1197	1140	1088	1172	1136	
DOL (μm):	29.31	31.62	33.19	34.60	37.27	38.52	41.24	45.69	36.11	38.15	

【表 5】

表 5. S r O又はB a Oを含有するイオン交換可能なガラス組成物の例。アニールされた試料に工業グレードK N O₃において4 1 0℃で1 6時間の処置を施し、圧縮応力（C S）及び層深度（D O L）を得た。

組成 (モル%)	41	42	43	44	45	46	47	48
SiO ₂	76.26	67.91	60.22	52.01	75.99	67.70	60.27	51.86
Al ₂ O ₃	0.03	7.96	15.94	23.96	0.03	8.07	15.98	24.05
Na ₂ O	15.58	15.90	15.72	15.87	15.62	15.89	15.60	15.88
K ₂ O								
MgO								
ZnO								
CaO								
SrO	7.99	8.09	7.98	8.02				
BaO					8.21	8.17	7.99	8.05
SnO ₂	0.14	0.14	0.14	0.15	0.16	0.17	0.16	0.16
特性	41	42	43	44	45	46	47	48
ア ニ ー ル 点 (C):	501	565	659	773	470	539	633	774
歪点 (C):	460	520	610	721	431	496	585	725
密度 (g/cm ³):	2.605	2.635	2.646	2.66	2.732	2.75	2.75	2.764
CTE (x10 ⁻⁷ /C):	96.8	91.2	90	81	100.7	93.90	87.60	86.3
軟化点 (C):	676	751	867		648	722	849	
24 時 間 液 相 (C):	990	1000	1165	>1390	980	860	1240	1360
初期失透相:	トリジ マイト	不明	不明	不明	トリジ マイト	アルバ イト	不明	不明
液相粘度 (ポア ズ):	7898	33812	19965	<1645	5587	517914	10	3545
ポアソン比:	0.225	0.23	0.229	0.232	0.228	0.23		0.23
剛性率 (GPa):	27.65	29.59	31.10	32.28	26.53	28.66		31.67
ヤ ン グ 率 (GPa):	67.77	72.77	76.46	79.57	65.16	70.66		77.92
屈折率:	1.5150	1.5212	1.5251	1.5310	1.5242	1.5296	1.5326	1.5370
SOC (nm/cm/MPa):	26.82	26.62	26.73	25.92	25.43	25.44	25.74	26.35
CS (MPa):		695	1137	1093		571	1053	1040
DOL (μm):		21.46	20.43	18.41		17.40	15.71	18.18

10

20

30

40

【 0 0 4 2 】

【表 6】

表 6. $[\text{SiO}_2] / [\text{Al}_2\text{O}_3]$ 比修正後のボロアルミノケイ酸塩ガラスの分析した組成物と選択した特性。イオンレドックス比は、イオン含有ガラスへの ^{57}Fe メスバウアー分光分析により決定した。

ガラス ID	化学成分 (モル%)						CS (MPa)	N4 (at%)	常用対 数拡散 率 (cm^2/s)	$[\text{Fe}^{3+}] /$ $[\text{Fe}]_{\text{tot}}$ (at%)	硬度 H_{nano} (Gpa)
	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	B_2O_3	Fe_2O_3	As_2O_3					
Al0*	79.4	0.3	14.6	4.9	0.9	0	390	n/a	-10.63	n/a	7.25
Al1*	78.9	0.7	14.5	4.9	0.9	0	421.7	n/a	-10.67	n/a	7.21
Al2.5*	77.4	2.2	14.6	4.9	0.9	0	451	n/a	-10.74	94	7.74
Al5*	74.7	4.7	14.6	5	1	0	558.6	n/a	-10.72	92	7.91
Al7.5*	71.8	7.6	14.7	4.9	1	0	688.3	n/a	-10.59	90	7.85
Al10*	68.9	10.3	14.8	5	1	0	789	n/a	-10.46	81	7.85
Al12.5*	67.1	12.6	14.3	5	1	0	906.8	n/a	-10.26	78	7.78
Al15*	64.1	15.6	14.3	5	1	0	995	n/a	-10.16	76	7.46
Al17.5*	62.3	17.9	13.7	5.1	0.9	0	1073.3	n/a	-10.35	n/a	7.30
Al20*	61.1	19.4	13.6	5	0.9	0	1041.4	n/a	-10.54	n/a	7.27
Al0	80.1	0.2	14.8	4.8	0	0.2	364.8	95	-10.46	n/a	7.08
Al1	79.4	1.2	14.5	4.9	0	0.1	400.4	92	-10.55	n/a	7.19
Al2.5	78.8	2	14.4	4.7	0	0.1	370.6	90	-10.57	n/a	7.45
Al5	78.1	4	13.6	4.2	0	0.1	445.8	87	-10.65	n/a	7.57
Al7.5	76.9	5.7	13	4.3	0	0.1	557	77	-10.64	n/a	8.03
Al10	75.9	7.5	12.3	4.3	0	0.1	602.1	68	-10.52	n/a	7.92
Al12.5	72	10.4	13.1	4.4	0	0.1	760.5	39	-10.31	n/a	7.92
Al15	69.2	12.7	13.5	4.6	0	0.1	869	17	-10.12	n/a	7.79
Al17.5	63	17.2	14.7	5	0	0.1	1058.9	0	-10.17	n/a	7.27
Al20	60.5	19.6	14.7	5	0	0.1	1018	0	-10.42	n/a	7.35

【 図 1 】

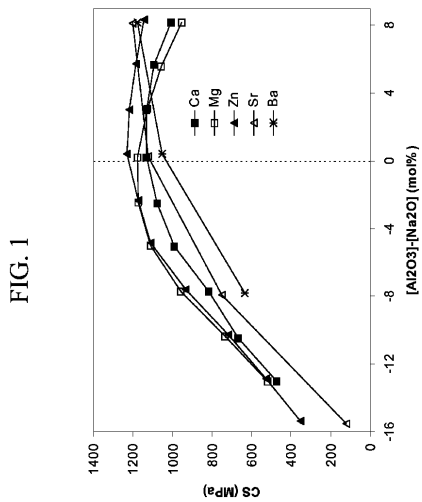
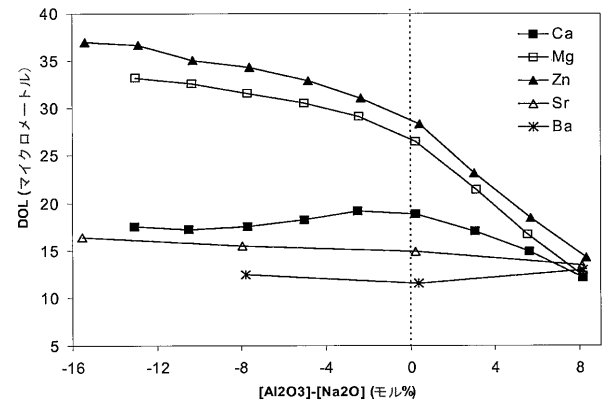


FIG. 1

【 図 2 】



【 図 3 】

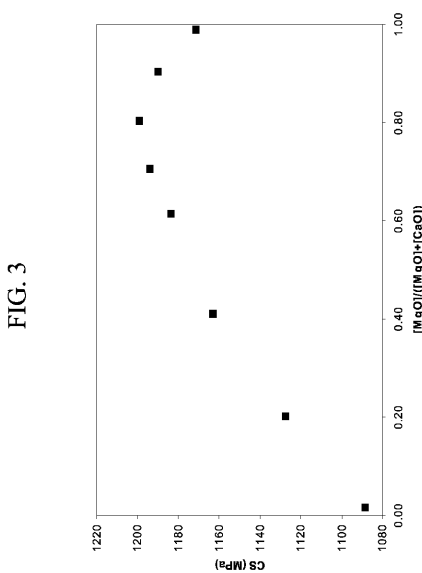
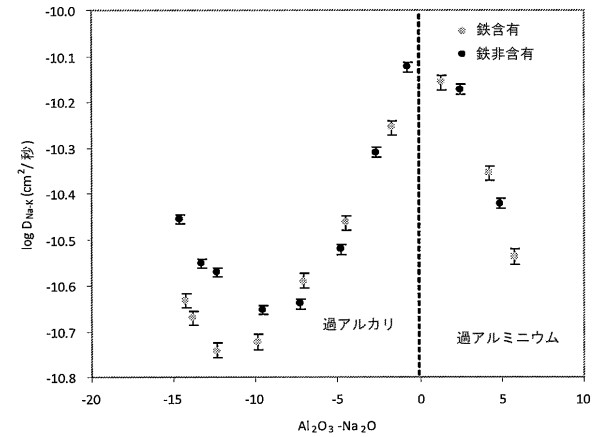
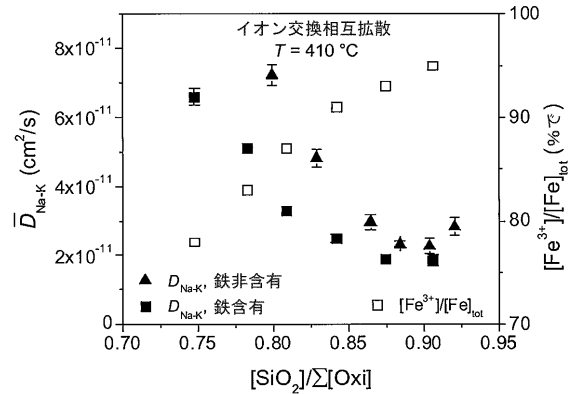


FIG. 3

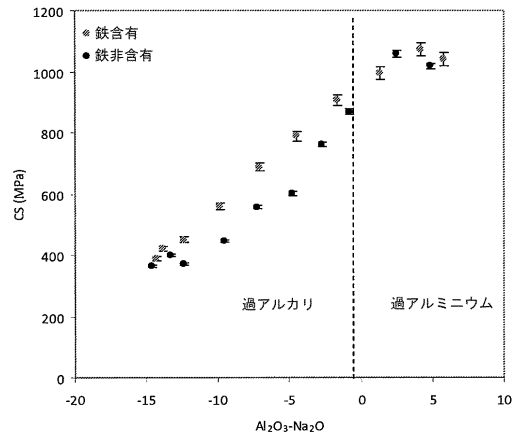
【 図 4 】



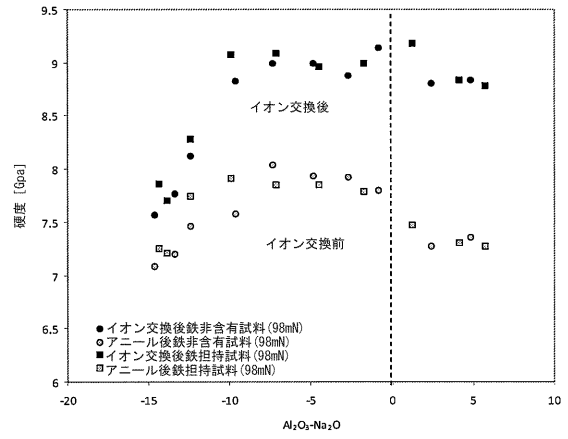
【 図 5 】



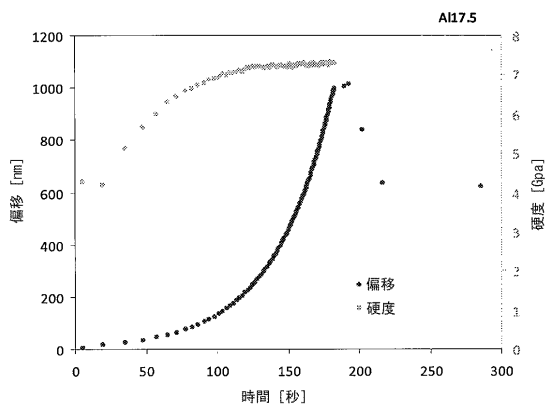
【図 6】



【図 8】



【図 7】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2013/028070

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C03C3/085 C03C3/087 C03C3/091 C03C21/00 ADD.		
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) C03C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011/149811 A1 (CORNING INC [US]; CHAPMAN CHRISTY LYNN [US]; DEJNEKA MATTHEW J [US]; G) 1 December 2011 (2011-12-01) examples 42,50,64-67 -----	1-20
X	JP 2011 057504 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO) 24 March 2011 (2011-03-24) example 3 -----	1-20
X	EP 0 205 262 A1 (CORNING GLASS WORKS [US]) 17 December 1986 (1986-12-17) examples 7,8,13,19-21,23,24,27 -----	1-20
X	WO 2012/008236 A1 (NIPPON ELECTRIC GLASS CO [JP]; MURATA TAKASHI [JP]) 19 January 2012 (2012-01-19) example 6 ----- -/-	1-20
<input checked="" 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		Date of mailing of the international search report
10 July 2013		22/07/2013
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Somann, Karsten

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2013/028070

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	& EP 2 594 536 A1 (NIPPON ELECTRIC GLASS CO [JP]) 22 May 2013 (2013-05-22) example 6	1-20
X	----- US 2010/291353 A1 (DEJNEKA MATTHEW JOHN [US] ET AL) 18 November 2010 (2010-11-18) examples d,f,i -----	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2013/028070

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2011149811 A1	01-12-2011	CN 102971267 A EP 2576468 A1 TW 201210973 A US 2011294648 A1 WO 2011149811 A1	13-03-2013 10-04-2013 16-03-2012 01-12-2011 01-12-2011
JP 2011057504 A	24-03-2011	NONE	
EP 0205262 A1	17-12-1986	CA 1279993 C DE 3672905 D1 EP 0205262 A1 JP S61286245 A US 4726981 A	12-02-1991 30-08-1990 17-12-1986 16-12-1986 23-02-1988
WO 2012008236 A1	19-01-2012	CN 102985382 A EP 2594536 A1 JP 2012036074 A KR 20130024949 A US 2013115422 A1 WO 2012008236 A1	20-03-2013 22-05-2013 23-02-2012 08-03-2013 09-05-2013 19-01-2012
US 2010291353 A1	18-11-2010	CN 102762508 A EP 2467340 A2 JP 2013502371 A KR 20120089472 A TW 201127771 A US 2010291353 A1 US 2011201490 A1 WO 2011022661 A2	31-10-2012 27-06-2012 24-01-2013 10-08-2012 16-08-2011 18-11-2010 18-08-2011 24-02-2011

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(72)発明者 スメディスカジャエル, モートン マットルプ

デンマーク王国 DK - 9 0 0 0 オールボー アンダー リエン 1 2

(72)発明者 ボツザック, マーセル

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 3 0 コーニング タウンゼント アヴェニュー 1 6

Fターム(参考) 4G062 AA01 BB01 BB06 CC10 DA06 DB04 DC01 DC02 DC03 DD01
 DE01 DE02 DE03 DF01 EA01 EA02 EA03 EA04 EB01 EB02
 EB03 EB04 EC01 EC02 EC03 ED01 ED02 ED03 EE01 EE02
 EF01 EF02 EG01 EG02 FA01 FA10 FB01 FC01 FD01 FE01
 FE02 FF01 FG01 FH01 FJ01 FK01 FL01 GA01 GA10 GB01
 GC01 GD01 GE01 HH01 HH03 HH05 HH07 HH09 HH11 HH13
 HH15 HH17 HH20 JJ01 JJ03 JJ04 JJ05 JJ07 JJ10 KK01
 KK03 KK05 KK07 KK10 MM01 MM12 NN40