

(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
2016年7月28日(28.07.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/117479 A1

- (51) 国際特許分類:
C03C 21/00 (2006.01) C03C 23/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/051179
- (22) 国際出願日: 2016年1月15日(15.01.2016)
- (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 2015-008851 2015年1月20日(20.01.2015) JP
- (71) 出願人: 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [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: 鹿島 出(KASHIMA Izuru); 〒1008405 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 Tokyo (JP). 藤原 祐輔(FUJIWARA Yusuke); 〒1008405 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 Tokyo (JP). 玉井 喜芳(TAMAI Kiyoshi); 〒1008405 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 Tokyo (JP). 鈴木 祐一(SUZUKI Yuichi); 〒1008405 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 Tokyo (JP). 世良 洋一(SERA Yoichi); 〒1008405 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 Tokyo (JP). 山田 拓(YAMADA Taku); 〒1008405 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 Tokyo (JP). 小林 大介(KOBAYASHI Daisuke); 〒1008405 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 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: GLASS SUBSTRATE PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: ガラス基材の製造方法

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a glass substrate that has high surface strength. The present invention relates to a glass substrate production method that includes: a step for bringing raw glass into contact with an inorganic salt that includes potassium nitrate and thereby performing an ion exchange between Na ions in the glass and K ions in the inorganic salt, wherein the inorganic salt includes a specific salt and has a K/Na mass ratio of 1-15; a step for cleaning the glass after the ion exchange step; a step for performing an acid treatment on the glass after the cleaning step; and a step for performing an alkali treatment on the glass after the acid treatment step.

(57) 要約: 本発明は面強度の高いガラス基材を提供することを目的とする。本発明は生ガラスと、硝酸カリウムを含む無機塩とを接触させることによって、ガラス中のNaイオンと前記無機塩中のKイオンとをイオン交換する工程を含むガラス基材の製造方法であって、前記無機塩は特定の塩を含みK/Na比率が質量比で1以上15以下であり、かつ前記イオン交換する工程の後にガラスを洗浄する工程、前記洗浄する工程の後にガラスを酸処理する工程、前記酸処理する工程の後にガラスをアルカリ処理する工程を含む、ガラス基材の製造方法に関する。



WO 2016/117479 A1

明 細 書

発明の名称： ガラス基材の製造方法

技術分野

[0001] 本発明はガラス基材の製造方法に関する。

背景技術

[0002] デジタルカメラ、携帯電話または携帯情報端末PDA (Personal Digital Assistants) 等のフラットパネルディスプレイ装置において、ディスプレイの保護および美観を高めるために、画像表示部分よりも広い領域となるように薄い板状のカバーガラスをディスプレイの前面に配置することが行われている。

[0003] フラットパネルディスプレイ装置に対する軽量化および薄型化の要求に伴い、カバーガラス自身も薄くすることが要求されている。したがってカバーガラスには、その目的を満たすために表面及び端面ともにさらなる強度が求められる。

[0004] ガラスは理論強度が高いものの、傷がつくことで強度が大幅に低下するため、強度が求められるカバーガラスには、イオン交換等によりガラス表面に圧縮応力層を形成した化学強化ガラスが用いられている。

化学強化ガラスは、フロート法、フュージョン法等の製造方法により製造された生ガラスに、所望の形状に切断する切断処理や面取り処理等の加工処理を行なった後、化学強化処理が行なわれることで製造されている。

[0005] ここで、特許文献1及び特許文献2には、生ガラスに切断等の加工処理を行った後に、化学強化処理を2段階で行うことで表面圧縮応力を高めた化学強化ガラスの製造方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：日本国特表2011-529438号公報

特許文献2：日本国特許第5293908号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら生ガラスは、搬送中や切断処理中及び加工処理中に傷がつくおそれがあった。このような傷は扱い傷と呼ばれ、一度扱い傷が発生するとその後に化学強化処理が施された場合でも、最終製品に影響を与えるおそれがあった。

そこで、本発明は、生ガラスよりも面強度が高く、扱い傷の発生を抑制可能なガラス基材の製造方法を提供することを目的とする。

[0008] 本発明は、面強度の高いガラス基材を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、特定の塩を含む無機塩によりイオン交換処理を行い、その後、酸とアルカリによる処理を行うことで、ガラスの面強度が改善されることを見出し、本発明を完成させた。

[0010] すなわち本発明は以下の通りである。

< 1 >

生ガラスと、硝酸カリウムを含む無機塩とを接触させることによって、前記生ガラス中のNaイオンと前記無機塩中のKイオンとをイオン交換する工程を含むガラス基材の製造方法であって、

前記無機塩は K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 $KHCO_3$ 、 $NaHCO_3$ 、 K_3PO_4 、 Na_3PO_4 、 K_2SO_4 、 Na_2SO_4 、 KOH 及び $NaOH$ からなる群より選ばれる少なくとも一種の塩を含み、K／Na比率が質量比で1以上15以下であり、かつ

前記イオン交換する工程の後にガラスを洗浄する工程、

前記洗浄する工程の後にガラスを酸処理する工程、及び

前記酸処理する工程の後にガラスをアルカリ処理する工程を含む、ガラス基材の製造方法。

< 2 >

前記酸処理する工程の後に、ガラスを洗浄する工程を有することを特徴と

する前記＜１＞記載のガラス基材の製造方法。

＜３＞

前記アルカリ処理する工程の後に、ガラスを洗浄する工程を有することを特徴とする前記＜１＞記載のガラス基材の製造方法。

＜４＞

生ガラスと、無機塩とを接触させることによって、前記生ガラス中のＮａイオンと前記無機塩中のＫイオンとをイオン交換する工程を含むガラス基材の製造方法であって、

前記無機塩は、Ｋ／Ｎａ比率が質量比で１以上１５以下であり、かつ

前記イオン交換する工程の後にガラスを洗浄する工程、

前記洗浄する工程の後にガラスを酸処理する工程、及び

前記酸処理する工程の後にガラスをアルカリ処理する工程を含む、ガラス基材の製造方法。

＜５＞

前記無機塩は、硝酸カリウムを含む前記＜４＞記載のガラス基材の製造方法。

＜６＞

前記酸処理する工程は、ｐＨ７未満である溶液を用いることを特徴とする前記＜１＞または＜４＞記載のガラス基材の製造方法。

＜７＞

前記ｐＨ７未満である溶液は弱酸であることを特徴とする前記＜６＞記載のガラス基材の製造方法。

＜８＞

前記ｐＨ７未満である溶液は強酸であることを特徴とする前記＜６＞記載のガラス基材の製造方法。

＜９＞

前記酸処理する工程は、１００℃以下の温度でおこなうことを特徴とする前記＜１＞または＜４＞記載のガラス基材の製造方法。

< 1 0 >

前記酸処理する工程をおこなう時間は、10秒～5時間であることを特徴とする前記< 1 >または< 4 >記載のガラス基材の製造方法。

< 1 1 >

前記アルカリ処理する工程は、pH 7 超過の溶液を用いることを特徴とする前記< 1 >または< 4 >記載のガラス基材の製造方法。

< 1 2 >

前記pH 7 超過の溶液は弱塩基であることを特徴とする前記< 1 1 >記載のガラス基材の製造方法。

< 1 3 >

前記pH 7 超過の溶液は強塩基であることを特徴とする前記< 1 1 >記載のガラス基材の製造方法。

< 1 4 >

前記アルカリ処理する工程は、0℃以上100℃以下の温度でおこなうことを特徴とする前記< 1 >または< 4 >記載のガラス基材の製造方法。

< 1 5 >

前記アルカリ処理する工程をおこなう時間は、10秒～5時間であることを特徴とする前記< 1 >または< 4 >記載のガラス基材の製造方法。

発明の効果

[0011] 本発明の製造方法によれば、生ガラスよりも面強度が高いガラス基材を得ることができる。

また本発明の製造方法によれば、圧縮応力層を有するが、最表面の圧縮応力値（CS）が低いガラス基材が得られる。このガラス基材は圧縮応力層を有するので、ガラス表面にクラックが発生しにくく扱い傷を抑制することができる。さらに、後の加工処理時にガラスが割れることが抑制され、扱い傷の発生を抑制しつつ、その後の処理を円滑に行なうことができる。また、最表面の圧縮応力値（CS）が低いので、内部引張応力（CT）を低く抑えることができるため、切断等の加工が容易である。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図1は、ボールオンリング試験の方法を説明するための概略図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、任意に変形して実施することができる。

[0014] ここで、本明細書において“質量％”と“重量％”とは同義である。

[0015] また、本明細書において、「生ガラス (raw glass)」とは、表面にイオン交換による圧縮応力層を有さないガラスである。「ガラス基材 (base glass)」とは、生ガラスに、イオン交換処理、酸処理、アルカリ処理を行ったものである。このガラス基材は、表面にイオン交換された圧縮応力層を有し且つ、最表面の圧縮応力値 (CS) が低いことを特徴とする。最表面の圧縮応力値 (CS) が低いので、内部引張応力 (CT) を低く抑えることができ、切断等の加工が容易である。また、「化学強化ガラス」とは、生ガラスまたはガラス基材に化学強化処理を施したものをいう。この化学強化ガラスは、表面にイオン交換された圧縮応力層を有し且つ、最表面の圧縮応力値 (CS) が高いことを特徴とする。最表面の圧縮応力値 (CS) が高いため、内部引張応力 (CT) も高くなり、切断等の加工が容易ではない。

[0016] <ガラス基材の製造方法>

本発明に係るガラス基材を製造する方法の一態様を以下に説明するが、本発明はこれに限定されない。

[0017] (ガラス組成)

本発明で使用されるガラスはナトリウムを含んでいればよく、成形、化学強化処理による強化が可能な組成を有するものである限り、種々の組成のものを使用することができる。具体的には、例えば、アルミノシリケートガラス、ソーダライムガラス、ボロシリケートガラス、鉛ガラス、アルカリバリウムガラス、アルミノボロシリケートガラス等が挙げられる。

[0018] 生ガラスの製造方法は特に限定されず、所望のガラス原料を連続溶融炉に投入し、ガラス原料を好ましくは $1500\sim1600^{\circ}\text{C}$ で加熱溶融し、清澄した後、成形装置に供給した上で溶融ガラスを成形し、徐冷することにより製造することができる。

[0019] なお、生ガラスの成形には種々の方法を採用することができる。例えば、ダウンドロー法（例えば、オーバーフローダウンドロー法、スロットダウン法およびリドロー法等）、フロート法、ロールアウト法およびプレス法等の様々な成形方法を採用することができる。

[0020] 生ガラスの厚みは、特に制限されるものではないが、イオン交換処理や化学強化処理を効果的に行うために、通常 5 mm 以下であることが好ましく、 3 mm 以下であることがより好ましい。

[0021] また、本発明で使用されるガラスの形状は特に限定されない。例えば、均一な板厚を有する平板形状、表面と裏面のうち少なくとも一方に曲面を有する形状および屈曲部等を有する立体的な形状等の様々な形状のガラスを採用することができる。

[0022] 本発明の生ガラスの組成としては特に限定されないが、例えば、以下のガラスの組成が挙げられる。

(i) モル％で表示した組成で、 SiO_2 を $50\sim80\%$ 、 Al_2O_3 を $2\sim25\%$ 、 Li_2O を $0\sim10\%$ 、 Na_2O を $0\sim18\%$ 、 K_2O を $0\sim10\%$ 、 MgO を $0\sim15\%$ 、 CaO を $0\sim5\%$ および ZrO_2 を $0\sim5\%$ を含むガラス

(ii) モル％で表示した組成が、 SiO_2 を $50\sim74\%$ 、 Al_2O_3 を $1\sim10\%$ 、 Na_2O を $6\sim14\%$ 、 K_2O を $3\sim11\%$ 、 MgO を $2\sim15\%$ 、 CaO を $0\sim6\%$ および ZrO_2 を $0\sim5\%$ 含有し、 SiO_2 および Al_2O_3 の含有量の合計が 75% 以下、 Na_2O および K_2O の含有量の合計が $12\sim25\%$ 、 MgO および CaO の含有量の合計が $7\sim15\%$ であるガラス

(iii) モル％で表示した組成が、 SiO_2 を $68\sim80\%$ 、 Al_2O_3 を $4\sim10\%$ 、 Na_2O を $5\sim15\%$ 、 K_2O を $0\sim1\%$ 、 MgO を $4\sim15\%$ および ZrO_2 を $0\sim1\%$ 含有するガラス

(i v) モル％で表示した組成が、 SiO_2 を67～75％、 Al_2O_3 を0～4％、 Na_2O を7～15％、 K_2O を1～9％、 MgO を6～14％および ZrO_2 を0～1.5％含有し、 SiO_2 および Al_2O_3 の含有量の合計が71～75％、 Na_2O および K_2O の含有量の合計が12～20％であり、 CaO を含有する場合その含有量が1％未満であるガラス

[0023] 本発明に係るガラス基材は、表面にイオン交換された圧縮応力層を有し且つ、最表面の圧縮応力値(CS)が低いことを特徴とする。イオン交換法では、ガラスの表面をイオン交換し、圧縮応力が残留する圧縮応力層を形成させる。具体的には、ガラス転移点以下の温度でイオン交換によりガラス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、 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)に置換する。これにより、ガラスの表面に圧縮応力が残留し、ガラスの強度が向上する。本発明に係るガラス基材の製造方法では、以下に示すように特定の無機塩と接触させることで、わずかにガラス表面がイオン交換され、圧縮応力層を有し、且つ、最表面の圧縮応力値(CS)が低いガラス基材を得ることができる。

[0024] 本発明の製造方法においては、硝酸カリウム(KNO_3)を含み、 K/Na 比率が質量比で特定範囲である無機塩と、生ガラスとを接触させる。これによりガラス表面の Na イオンと無機塩中の K イオンとがイオン交換されることで高密度な圧縮応力層が形成される。前記無機塩は、さらに後述する特定の塩(融剤)を含むことが好ましい。

無機塩に生ガラスを接触させる方法としては、ペースト状の無機塩を塗布する方法、無機塩の水溶液を生ガラスに噴射する方法、融点以上に加熱した溶融塩の塩浴に生ガラスを浸漬させる方法などが可能であるが、これらの中では、溶融塩に浸漬させる方法が望ましい。

[0025] 無機塩としてはガラスの歪点(通常500～600℃)以下に融点を有するものが好ましく、硝酸カリウム(融点330℃)を含有する塩が好ましい

。硝酸カリウムを含有することでガラスの歪点以下で熔融状態であり、かつ使用温度領域においてハンドリングが容易となる。無機塩における硝酸カリウムの含有量は50質量%以上であることがより好ましい。

[0026] 無機塩はさらに、 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 $KHCO_3$ 、 $NaHCO_3$ 、 K_3PO_4 、 Na_3PO_4 、 K_2SO_4 、 Na_2SO_4 、 KOH 及び $NaOH$ からなる群より選ばれる少なくとも一種の塩を含有することがより好ましい。中でも K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 $KHCO_3$ 及び $NaHCO_3$ からなる群より選ばれる少なくとも一種の塩を含有することがさらに好ましい。

[0027] 上記塩（以下、「融剤」と称することもある。）は、 $Si-O-Si$ 結合に代表されるガラスのネットワークを切断する性質を有する。ガラスの $Si-O$ 間の共有結合が適度に切断されることで、後述する低密度層の形成を促進する。

[0028] なお、共有結合を切断する度合いはガラス組成や用いる塩（融剤）の種類、無機塩を接触させる温度、時間等の処理条件によっても異なるが、 Si から伸びている4本の共有結合のうち、1～2本の結合が切れる程度の条件を選択することが好ましいものと考えられる。

[0029] 融剤の添加量は、後述する低密度層除去量確保の点から0.1mol%以上が好ましく、0.5mol%以上がさらに好ましく、1mol%以上がより好ましく、2mol%以上が特に好ましい。また生産性の観点から各塩の飽和溶解度以下が好ましい。過剰に添加するとガラスの腐食につながるおそれがある。

[0030] 例えば融剤として K_2CO_3 を混合して用いる場合には、無機塩における融剤の含有量を0.1mol%以上とし、24mol%以下が好ましく、12mol%以下がより好ましく、8mol%以下が特に好ましい。また、ガラス接触温度を350～500℃とすると、ガラス接触時間は1分～50時間が好ましく、5分～40時間がより好ましく、10分～30時間がさらに好ましい。また上限は10時間がよりさらに好ましく、8時間がことさらに好ましく、4時間が特に好ましい。

[0031] 例えば融剤として Na_2CO_3 を混合して用いる場合には、無機塩における融剤の含有量を 0.1 mol % 以上とし、24 mol % 以下が好ましく、12 mol % 以下がより好ましく、8 mol % 以下が特に好ましい。また、ガラス接触温度を 350～500℃ とすると、ガラス接触時間は 1 分～50 時間が好ましく、5 分～40 時間がより好ましく、10 分～30 時間がさらに好ましい。また上限は 10 時間がよりさらに好ましく、8 時間がことさらに好ましく、4 時間が特に好ましい。

[0032] 本発明の製造方法において、上記無機塩は、K／Na 比率が質量比で 1 以上 15 以下、好ましくは 2 以上 12 以下、より好ましくは 2 以上 10 以下である。かかる K／Na 質量比率の無機塩を生ガラスと接触させることで、イオン交換がわずかに起こるため、圧縮応力層を有しつつ、且つ、最表面の圧縮応力値 (CS) が低いガラス基材を得ることができる。K／Na 質量比率は、例えば無機塩に NaNO_3 、 KNO_3 、及び上記した融剤等を添加することによって調整することができる。

[0033] 無機塩は、上記の他に、本発明の効果を阻害しない範囲で他の化学種を含んでいてもよく、例えば、塩化ナトリウム、塩化カリウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム等のアルカリ塩酸塩やアルカリホウ酸塩などが挙げられる。これらは単独で添加しても、複数種を組み合わせで添加してもよい。

[0034] 以下、生ガラスを溶融塩に浸漬させる方法によりイオン交換を行う態様を例に、本発明の製造方法を説明する。

[0035] (溶融塩の製造 1)

溶融塩は下記に示す工程により製造することができる。

工程 1 a : 硝酸カリウム溶融塩の調製

工程 2 a : 硝酸カリウム溶融塩への融剤の添加

[0036] (工程 1 a – 硝酸カリウム溶融塩の調製 –)

工程 1 a では、硝酸カリウムを含有する無機塩を容器に投入し、融点以上の温度に加熱して溶融することで、溶融塩を調製する。溶融は、硝酸カリウムの融点 (330℃) と、沸点 (500℃) の範囲内の温度で行う。特に溶

融温度を350～500℃とすることが、ガラスに付与できる表面圧縮応力（CS）と圧縮応力層深さ（DOL）のバランスおよび強化時間の点からより好ましく、350～470℃がさらに好ましい。

[0037] 無機塩を溶融する容器は、金属、石英、セラミックスなどを用いることができる。中でも、耐久性の観点から金属材質が望ましく、耐食性の観点からはステンレススチール（SUS）材質が好ましい。

[0038] （工程2a－硝酸カリウム溶融塩への融剤の添加－）

工程2aでは、工程1aで調製した硝酸カリウム溶融塩中に、先述した融剤や、K／Na比率を調整するための化学種を添加し、温度を一定範囲に保ちながら、攪拌翼などにより、全体が均一になるように混合する。複数の融剤を併用する場合、添加順序は限定されず、同時に添加してもよい。

温度は、硝酸カリウムの融点以上、すなわち330℃以上が好ましく、350～500℃がより好ましい。また、攪拌時間は1分～50時間が好ましく、10分～30時間がより好ましい。また上限は10時間がよりさらに好ましく、2時間が特に好ましい。

[0039] （溶融塩の製造2）

上記の溶融塩の製造1では、硝酸カリウムを含有する溶融塩の調製後に融剤を加える方法を例示したが、溶融塩はまた、下記に示す工程により製造することができる。

工程1b：硝酸カリウムを含有する無機塩と融剤の混合

工程2b：硝酸カリウムを含有する無機塩と融剤との混合塩の溶融

[0040] （工程1b－硝酸カリウムを含有する無機塩と融剤の混合－）

工程1bでは、硝酸カリウムを含有する無機塩と融剤とを容器に投入して、攪拌翼などにより混合する。複数の融剤を併用する場合、添加順序は限定されず、同時に添加してもよい。容器は上記工程1aで用いるものと同様のものを用いることができる。

[0041] （工程2b－硝酸カリウムを含有する無機塩と融剤との混合塩の溶融－）

工程2bでは、工程1bにより得られる混合塩を加熱して溶融する。溶融

は、硝酸カリウムの融点（ 330°C ）と、沸点（ 500°C ）の範囲内の温度で行う。特に熔融温度を $350\sim 470^{\circ}\text{C}$ とすることが、ガラスに付与できる表面圧縮応力（CS）と圧縮応力層深さ（DOL）のバランスおよび強化時間の点からより好ましい。攪拌時間は1分～10時間が好ましく、10分～2時間がより好ましい。

[0042] 上記工程1 a及び工程2 a又は工程1 b及び工程2 bを経て得られる溶融塩において、融剤の添加により析出物が発生する場合には、生ガラスのイオン交換処理を行う前に、当該析出物が容器の底に沈殿するまで静置する。この析出物には、飽和溶解度を越えた分の融剤や、融剤のカチオンが溶融塩中で交換された塩が含まれる。

[0043] （イオン交換処理）

次に、調製した溶融塩を用いてイオン交換処理を行う。イオン交換処理は、生ガラスを溶融塩に浸漬し、生ガラス中の金属イオン（Naイオン）を、溶融塩中のイオン半径の大きな金属イオン（Kイオン）と置換することで行われる。このイオン交換によってガラス表面の組成を変化させ、ガラス表面が高密度化した圧縮応力層を形成することができる。このガラス表面の高密度化によって圧縮応力が発生することから、生ガラスを強化することができる。

[0044] なお実際には、ガラスの密度は、ガラスの中心に存在する中間層（バルク）の外縁から圧縮応力層表面に向かって徐々に高密度化してくるため、中間層と圧縮応力層との間には、密度が急激に変化する明確な境界はない。ここで中間層とは、ガラス中心部に存在し、圧縮応力層に挟まれる層を表す。この中間層は圧縮応力層とは異なり、イオン交換がされていない層である。

[0045] 本発明におけるイオン交換処理は、具体的には、下記工程3により行うことができる。

工程3：生ガラスのイオン交換処理

[0046] （工程3－生ガラスのイオン交換処理－）

工程3では、生ガラスを予熱し、上記工程1 a及び工程2 a又は工程1 b

及び工程 2 b で調製した熔融塩を、化学強化を行う温度に調整する。次いで予熱した生ガラスを熔融塩中に所定の時間浸漬したのち、熔融塩中から引き上げ、放冷する。

[0047] 生ガラスの予熱温度は、熔融塩に浸漬する温度に依存するが、一般に 100℃以上であることが好ましい。

[0048] イオン交換処理温度は、硝酸カリウムの融点以上、すなわち 330℃以上が好ましい。また、生ガラスの歪点（通常 500～600℃）以下が好ましく、歪み点よりマイナス 50℃以下がより好ましい。特に熔融温度を 350～500℃とすることが、ガラスに付与できる表面圧縮応力（CS）と圧縮応力深さ（DOL）のバランスおよび強化時間の点からより好ましい。

[0049] 生ガラスの熔融塩への浸漬時間は 1 分～50 時間が好ましく、5 分～40 時間がより好ましく、10 分～30 時間がさらに好ましい。また上限は 10 時間がよりさらに好ましく、8 時間がことさらに好ましく、4 時間が特に好ましい。かかる範囲にあれば、強度と圧縮応力層の深さのバランスに優れたガラス基材を得ることができる。

[0050] 本発明の製造方法では続いて、イオン交換処理後に下記工程を行う。

工程 4：ガラスの洗浄

工程 5：工程 4 を経た後のガラスの酸処理

上記工程 5 まで経た時点で、ガラスの表面には圧縮応力層の表層が変質した、具体的には低密度化された、低密度層をさらに有することとなる。低密度層とは、圧縮応力層の最表面から Na や K が抜け（リーチングし）、代わりに H が入り込む（置換する）ことによって形成される。

以下、工程 4 及び工程 5 について詳述する。

[0051] （工程 4－ガラスの洗浄－）

工程 4 では工水、イオン交換水等を用いてガラスの洗浄を行う。中でもイオン交換水が好ましい。洗浄の条件は用いる洗浄液によっても異なるが、イオン交換水を用いる場合には 0～100℃で洗浄することが付着した塩を完全に除去させる点から好ましい。

[0052] (工程 5 - 酸処理 -)

工程 5 では、工程 4 で洗浄したガラスに対して、さらに酸処理を行う。

ガラスの酸処理とは、酸性の溶液中に、ガラスを浸漬させることによって行い、これによりガラス表面の Na 及び / または K を H に置換することができる。

溶液は酸性であれば特に制限されず pH 7 未満であればよく、用いられる酸が弱酸であっても強酸であってもよい。具体的には塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、酢酸、シュウ酸、炭酸及びクエン酸等の酸が好ましい。これらの酸は単独で用いても、複数を組み合わせて用いてもよい。

[0053] 酸処理を行う温度は、用いる酸の種類や濃度、時間によっても異なるが、100℃以下で行うことが好ましい。

酸処理を行う時間は、用いる酸の種類や濃度、温度によっても異なるものの、10秒～5時間が生産性の点から好ましく、1分～2時間がより好ましい。

酸処理を行う溶液の濃度は、用いる酸の種類や時間、温度によって異なるものの、容器腐食の懸念が少ない濃度が好ましく、具体的には0.05重量%～20重量%が好ましい。

[0054] 低密度層は、後述するアルカリ処理により除去されるため、低密度層が厚いほどガラスの表面が除去されやすい。したがって低密度層の厚みはガラスの表面除去量の観点から5nm以上が好ましく、20nm以上がより好ましい。低密度層の厚みはイオン交換処理工程における融剤濃度、温度、時間等により制御することができる。

[0055] 低密度層の密度はガラスの表面除去性の観点から、イオン交換された圧縮応力層よりも深い領域（バルク）の密度に比べて低いことが好ましい。

[0056] 低密度層の厚みはX線反射率法（X-ray-Reflectometry：XRR）によって測定した周期（ $\Delta\theta$ ）から求めることができる。

低密度層の密度はXRRによって測定した臨界角（ θ_c ）により求めることができる。

なお、簡易的には走査型電子顕微鏡（SEM）でガラスの断面を観察することによって、低密度層の形成と層の厚みを確認することも可能である。

[0057] 本発明の製造方法では続いて、酸処理後に下記工程を行う。

工程 6：アルカリ処理

上記工程 6 により、工程 5 までに形成された低密度層の一部又は全部を除去することができる。

以下、工程 6 について詳述する。

[0058] （工程 6－アルカリ処理－）

工程 6 では、工程 5 で酸処理したガラスに対して、さらにアルカリ処理を行う。

アルカリ処理とは、塩基性の溶液中に、ガラスを浸漬させることによって行い、これにより低密度層の一部又は全部を除去することができる。

溶液は塩基性であれば特に制限されず pH 7 超過であればよく、弱塩基を用いても強塩基を用いてもよい。具体的には水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム等の塩基が好ましい。これらの塩基は単独で用いても、複数を組み合わせて用いてもよい。

[0059] アルカリ処理を行う温度は、用いる塩基の種類や濃度、時間によっても異なるが、0～100℃が好ましく、10～80℃がより好ましく、20～60℃が特に好ましい。かかる温度範囲であればガラスが腐食するおそれがなく好ましい。

アルカリ処理を行う時間は、用いる塩基の種類や濃度、温度によっても異なるものの、10秒間～5時間が生産性の点から好ましく、1分間～2時間がより好ましい。

アルカリ処理を行う溶液の濃度は、用いる塩基の種類や時間、温度によって異なるものの、ガラスの表面除去性の観点から0.1重量%～20重量%が好ましい。

[0060] 上記アルカリ処理により、Hが侵入した低密度層の一部又は全部が除去され、面強度が向上したガラス基材を得ることができる。さらに、低密度層が

除去されることでガラス表面に存在していた傷も同時に除去されるので、この点も強度向上に寄与すると考えられる。

[0061] 上記酸処理工程 5 およびアルカリ処理工程 6 の間や、アルカリ処理工程 6 の終了後に、工程 4 と同様の洗浄工程を有することが好ましい。

[0062] 本発明の製造方法によれば取り扱う薬液の安全性が高いため特別な設備を必要としない。したがって、面強度が格段に向上したガラス基材を安全かつ効率的に得ることができる。

[0063] なお、除去される低密度層の量は、アルカリ処理の条件による。低密度層は一部が除去され一部が残存していてもよい。強度向上の観点からは、低密度層の全部が取り除かれずとも効果を得ることができるが、ガラスの透過率を安定的に確保する観点から低密度層の全部を取り除くことが好ましい。

[0064] (ガラス基材の圧縮応力値 (CS)、圧縮応力層深さ (DOL))

本発明の製造方法によれば、ガラス表面がイオン交換され、圧縮応力層を有し、且つ、最表面の圧縮応力値 (CS) が低いガラス基材を得ることができる。

本発明のガラス基材の最表面の圧縮応力値 (CS) としては 100~650 (MPa) が好ましい。ガラス基材の圧縮応力層深さ (DOL) としては 20~150 (μm) が好ましく、20~40 (μm) がさらに好ましい。

[0065] (面強度)

本発明のガラス基材の強度 (面強度) は、ボールオンリング試験により評価することができる。

(ボールオンリング試験)

ガラス基材を直径 30 mm、接触部が曲率半径 2.5 mm の丸みを持つステンレスからなるリング上に配置し、該ガラス板に直径 10 mm の鋼からなる球体を接触させた状態で、該球体を静的荷重条件下で該リングの中心に荷重するボールオンリング (Ball on Ring; BOR) 試験により測定した BOR 面強度 F (N) で評価する。

本発明のガラス基材は、 $F \geq 1800 \times t^2$ であることが好ましく、 $F \geq 2$

$0.00 \times t^2$ であることがより好ましい〔式中、 F はボールオンリング試験により測定したBOR面強度（N）であり、 t はガラス基板の板厚（mm）である。〕。BOR面強度 F （N）がかかる範囲であることにより、薄板化した場合にも優れた強度を示す。

[0066] 図1に、本発明で用いたボールオンリング試験を説明するための概略図を示す。ボールオンリング（Ball on Ring；BOR）試験では、ガラス板1を水平に載置した状態で、SUS304製の加圧治具2（焼入れ鋼、直径10mm、鏡面仕上げ）を用いてガラス板1を加圧し、ガラス板1の面強度を測定する。

[0067] 図1において、SUS304製の受け治具3（直径30mm、接触部の曲率 $R2.5$ mm、接触部は焼入れ鋼、鏡面仕上げ）の上に、サンプルとなるガラス板1が水平に設置されている。ガラス板1の上方には、ガラス板1を加圧するための、加圧治具2が設置されている。

[0068] 本実施の形態においては、実施例及び比較例後に得られたガラス板1の上方から、ガラス板1の中央領域を加圧する。なお、試験条件は下記の通りである。

加圧治具2の下降速度：1.0（mm/min）

この時、ガラスが破壊された際の、破壊荷重（単位N）をBOR面強度とし、20回の測定の平均値をBOR平均面強度とする。ただし、ガラス板の破壊起点がボール押しつけ位置より2mm以上離れている場合は、平均値算出のためのデータより除外する。

[0069] 本発明の製造方法により得られるガラス基材は、所望の形状に切断する切断処理や面取り処理等の加工処理が行なわれた後、さらに化学強化処理が施され、所望の面強度を有する化学強化ガラスとすることができる。化学強化ガラスにおける圧縮応力層深さは、30 μ m以上が好ましく、40 μ m以上がより好ましい。また、表面圧縮応力は600MPa以上が好ましく、700MPa以上がより好ましい。具体的には、例えば、425～465℃の硝酸カリウム（ KNO_3 ）溶融塩に2～24時間浸漬させる。なお、ガラス基材

は必ずしも化学強化処理が行われる必要はない。

実施例

[0070] 以下に実施例を挙げ、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

[0071] <評価方法>

本実施例における各種評価は以下に示す分析方法により行った。

(ガラスの評価：表面応力)

本発明のガラス基材の圧縮応力層の圧縮応力値および圧縮応力層の深さは、表面応力計（例えば、折原製作所製FSM-6000）等を用いて測定することができる。また、圧縮応力層の深さは、EPMA (electron probe micro analyzer) 等を用いて測定したイオン交換深さによって代用することができる。実施例では、表面圧縮応力値 (CS、単位はMPa) および圧縮応力層の深さ (DOL、単位は μm) は折原製作所社製表面応力計 (FSM-6000) を用いて測定した。

[0072] (ガラスの評価：除去量)

ガラスの除去量厚みは、薬液処理前後の重量を分析用電子天秤 (HR-202i; AND製) により測定し、次の式を用いて厚み換算することにより求めた。

$$(\text{片面あたりの除去量厚み}) = ((\text{処理前重量}) - (\text{処理後重量})) / (\text{ガラス比重}) / \text{処理面積} / 2$$

[0073] (ガラスの評価：面強度)

前述の〔ボールオンリング試験〕にて記載した方法に従い、ガラス面強度を測定した。

[0074] 下記各試験例のうち、例1-1、1-2、1-3、2-1、2-2、及び2-3は実施例であり、例1-4、及び2-4は比較例である。

[0075] <例1-1>

(生ガラス準備)

サイズが50mm×50mm×0.7mmであり、下記組成および比重の

ガラスAを用いた。

ガラスA組成（モル％表示）： SiO_2 64.4％、 Al_2O_3 8.0％、 Na_2O 12.5％、 K_2O 4.0％、 MgO 10.5％、 CaO 0.1％、 SrO 0.1％、 BaO 0.1％、 ZrO_2 0.5％

ガラスA比重（ g/cm^3 ）：2.48、歪み点：556℃

[0076]（イオン交換処理工程）

SUS製のカップに硝酸カリウム4731g、炭酸カリウム160g、硝酸ナトリウム849gを加え、マントルヒーターで450℃まで加熱して炭酸カリウム2mol％、K／Na質量比率が8.6の溶融塩を調製した。上記により得られたガラスAを200～400℃に予熱した後、450℃の溶融塩に2時間浸漬し、イオン交換処理した後、室温付近まで冷却した。得られたガラスは水洗いし、次の工程に供した。

[0077]（酸処理工程）

6.0重量％の硝酸（ HNO_3 ；関東化学社製）をビーカーに用意し、ウォーターバスを用いて40℃に温度調整を行った。前記イオン交換処理工程で得られたガラスを、調整した塩酸中に120秒間浸漬させ、酸処理を行い、その後純水で数回洗浄した後、エアブローにより乾燥した。こうして得られたガラスを次の工程に供した。

[0078]（アルカリ処理工程）

4.0重量％の水酸化ナトリウム水溶液をビーカーに用意し、ウォーターバスを用いて40℃に温度調整を行った。酸処理工程で得られたガラスを、調整した水酸化ナトリウム水溶液中に120秒間浸漬させ、アルカリ処理を行い、その後純水で数回洗浄した後、エアブローにより乾燥した。

以上より、例1-1のガラス基材を得た。

[0079]＜例1-2＞

硝酸カリウム4680g、炭酸カリウム177g、硝酸ナトリウム1384gを加え、を加え、マントルヒーターで450℃まで加熱して炭酸カリウム2mol％、K／Na質量比率が5.3の溶融塩を調製した以外は例1-

1と同様にして例1-2のガラス基材を得た。

<例1-3>

450℃の溶融塩に24時間浸漬した以外は例1-2と同様にして例1-3のガラス基材を得た。

[0080] <例2-1>

ガラスAに代えて、50mm×50mm×0.7mmであって下記組成および比重のガラスBを用いた点以外は例1-1と同様に、例2-1のガラス基材を得た。

ガラスB組成（モル％表示）：SiO₂ 68％、Al₂O₃ 10％、Na₂O 14％、MgO 8％

ガラスB比重（g/cm³）：2.41

[0081] <例2-2>

硝酸カリウム4680g、炭酸カリウム177g、硝酸ナトリウム1384gを加え、を加え、マントルヒーターで450℃まで加熱して炭酸カリウム2mol％、K／Na質量比率が5.3の溶融塩を調製した以外は例2-1と同様にして例2-2のガラス基材を得た。

<例2-3>

450℃の溶融塩に24時間浸漬した以外は例2-2と同様にして例2-3のガラス基材を得た。

[0082] 上記により得られた各ガラス基材の評価結果を表1に示す。また、イオン交換処理工程、酸処理工程、および、アルカリ処理工程を実施していないガラスAの評価結果を例1-4として、イオン交換処理工程、酸処理工程、および、アルカリ処理工程を実施していないガラスBの評価結果を例2-4として表1に示す。

[0083]

[表1]

表1

ガラス種			例1-1 ガラスA	例1-2 ガラスA	例1-3 ガラスA	例1-4 ガラスA	例2-1 ガラスB	例2-2 ガラスB	例2-3 ガラスB	例2-4 ガラスB
イオン交換	K ₂ CO ₃	mol%	2.0	2.0	2.0	—	2.0	2.0	2.0	—
	KNO ₃	mol%	80.8	72.5	72.5	—	80.8	72.5	72.5	—
	NaNO ₃	mol%	17.2	25.5	25.5	—	17.2	25.5	25.5	—
	K/Na	質量比率	8.6	5.3	5.3	—	8.6	5.3	5.3	—
	温度	℃	450	450	450	—	450	450	450	—
	時間	h	2	2	24	—	2	2	24	—
酸処理	薬液	種類	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃	—	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃	—
	濃度	重量%	6	6	6	—	6	6	6	—
	温度	℃	40	40	40	—	40	40	40	—
	時間	sec	120	120	120	—	120	120	120	—
アルカリ処理	薬液	種類	NaOH	NaOH	NaOH	—	NaOH	NaOH	NaOH	—
	濃度	重量%	4	4	4	—	4	4	4	—
	温度	℃	40	40	40	—	40	40	40	—
	時間	sec	120	120	120	—	120	120	120	—
板厚:t		mm	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
表面除去量		nm/side	105	89	403	—	129	100	489	—
CS		MPa	401	318	290	—	615	528	490	—
DOL		μm	39	33	106	—	25	21	56	—
面強度:F	N		1127	1069	1112	801	1133	1239	1229	845
	F/t ²		2281	2145	2269	1635	2168	2366	2508	1724

[0084] 上記より、本発明の製造方法により得られた実施例のガラス基材は、比較例のガラス（未処理の生ガラス）に比べ面強度が大幅に向上した。

[0085] 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2015年1月20日出願の日本特許出願（特願2015-008851）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。

産業上の利用可能性

[0086] 本発明によれば、面強度が大幅に向上したガラス基材を安全かつ低コストで得ることができる。本発明に係るガラス基材は、携帯電話、デジタルカメラまたはタッチパネルディスプレイ等のディスプレイ用カバーガラスや、車両のフロントガラス等の種々の用途に適用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 生ガラスと、硝酸カリウムを含む無機塩とを接触させることによって、前記生ガラス中のNaイオンと前記無機塩中のKイオンとをイオン交換する工程を含むガラス基材の製造方法であって、
- 前記無機塩は K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 $KHCO_3$ 、 $NaHCO_3$ 、 K_3PO_4 、 Na_3PO_4 、 K_2SO_4 、 Na_2SO_4 、 KOH 及び $NaOH$ からなる群より選ばれる少なくとも一種の塩を含み、K／Na比率が質量比で1以上15以下であり、かつ
- 前記イオン交換する工程の後にガラスを洗浄する工程、
- 前記洗浄する工程の後にガラスを酸処理する工程、及び
- 前記酸処理する工程の後にガラスをアルカリ処理する工程を含む、ガラス基材の製造方法。
- [請求項2] 前記酸処理する工程の後に、ガラスを洗浄する工程を有することを特徴とする請求項1記載のガラス基材の製造方法。
- [請求項3] 前記アルカリ処理する工程の後に、ガラスを洗浄する工程を有することを特徴とする請求項1記載のガラス基材の製造方法。
- [請求項4] 生ガラスと、無機塩とを接触させることによって、前記生ガラス中のNaイオンと前記無機塩中のKイオンとをイオン交換する工程を含むガラス基材の製造方法であって、
- 前記無機塩は、K／Na比率が質量比で1以上15以下であり、かつ
- 前記イオン交換する工程の後にガラスを洗浄する工程、
- 前記洗浄する工程の後にガラスを酸処理する工程、及び
- 前記酸処理する工程の後にガラスをアルカリ処理する工程を含む、ガラス基材の製造方法。
- [請求項5] 前記無機塩は、硝酸カリウムを含む請求項4に記載のガラス基材の製造方法。
- [請求項6] 前記酸処理する工程は、pH7未満である溶液を用いることを特徴

とする請求項 1 または 4 記載のガラス基材の製造方法。

[請求項7] 前記 pH 7 未満である溶液は弱酸であることを特徴とする請求項 6 記載のガラス基材の製造方法。

[請求項8] 前記 pH 7 未満である溶液は強酸であることを特徴とする請求項 6 記載のガラス基材の製造方法。

[請求項9] 前記酸処理する工程は、100℃以下の温度でおこなうことを特徴とする請求項 1 または 4 記載のガラス基材の製造方法。

[請求項10] 前記酸処理する工程をおこなう時間は、10秒～5時間であることを特徴とする請求項 1 または 4 記載のガラス基材の製造方法。

[請求項11] 前記アルカリ処理する工程は、pH 7 超過の溶液を用いることを特徴とする請求項 1 または 4 記載のガラス基材の製造方法。

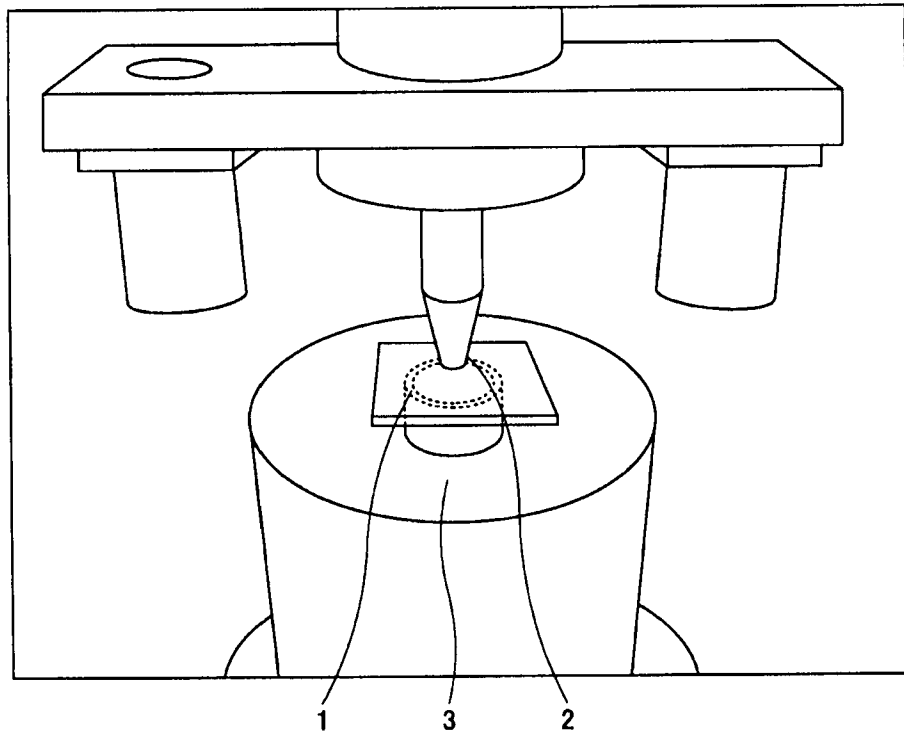
[請求項12] 前記 pH 7 超過の溶液は弱塩基であることを特徴とする請求項 1 1 記載のガラス基材の製造方法。

[請求項13] 前記 pH 7 超過の溶液は強塩基であることを特徴とする請求項 1 1 記載のガラス基材の製造方法。

[請求項14] 前記アルカリ処理する工程は、0℃以上100℃以下の温度でおこなうことを特徴とする請求項 1 または 4 記載のガラス基材の製造方法。

[請求項15] 前記アルカリ処理する工程をおこなう時間は、10秒～5時間であることを特徴とする請求項 1 または 4 記載のガラス基材の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/051179

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C21/00(2006.01)i, C03C23/00(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)

C03C21/00, C03C23/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2004-59391 A (Fuji Electric Holdings Co., Ltd.), 26 February 2004 (26.02.2004), paragraphs [0038] to [0039], [0055] to [0060] (Family: none)	4-7, 10-15 1-3, 8, 9
X A	WO 2007/142324 A1 (Hoya Corp.), 13 December 2007 (13.12.2007), paragraph [0227] & US 2010/0167091 A1 paragraphs [0413] to [0414] & EP 2036867 A1 & CN 102432171 A	4-6, 8-11, 13-15 1-3, 7, 12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ 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
10 March 2016 (10.03.16)

Date of mailing of the international search report
22 March 2016 (22.03.16)

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/JP2016/051179

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-2451 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 09 January 2001 (09.01.2001), paragraph [0030] (Family: none)	1-15
A	JP 2013-67555 A (Hoya Corp.), 18 April 2013 (18.04.2013), claim 1; paragraph [0035] & CN 103781739 A	1-15
P,A	WO 2015/008763 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 22 January 2015 (22.01.2015), claims & CN 104736495 A & TW 201509851 A	1-15
P,A	WO 2015/108076 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 23 July 2015 (23.07.2015), claims & TW 201536709 A	1-15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C03C21/00(2006.01)i, C03C23/00(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. C03C21/00, C03C23/00

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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）

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 A	JP 2004-59391 A（富士電機ホールディングス株式会社）2004.02.26, 段落[0038]－[0039], [0055]－[0060]（ファミリーなし）	4-7, 10-15 1-3, 8, 9
X A	WO 2007/142324 A1（HOYA株式会社）2007.12.13, 段落[0227] & US 2010/0167091 A1, 段落[0413]－[0414] & EP 2036867 A1 & CN 102432171 A	4-6, 8-11, 13-15 1-3, 7, 12
A	JP 2001-2451 A（松下電器産業株式会社）2001.01.09, 段落[0030]（ファミリーなし）	1-15

☒ 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

「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

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.03.2016

国際調査報告の発送日

22.03.2016

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）

増山 淳子

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

4 T

5571

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
A	JP 2013-67555 A (HOYA株式会社) 2013.04.18, 請求項 1, 段落[0035] & CN 103781739 A	1-15
P, A	WO 2015/008763 A1 (旭硝子株式会社) 2015.01.22, 特許請求の範囲 & CN 104736495 A & TW 201509851 A	1-15
P, A	WO 2015/108076 A1 (旭硝子株式会社) 2015.07.23, 特許請求の範囲 & TW 201536709 A	1-15