(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
2013 年 10 月 3 日(03.10.2013)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2013/146441 A1

(51) 国際特許分類:
C03C 23/00 (2006.01) *C03C 21/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/057728

(22) 国際出願日: 2013 年 3 月 18 日(18.03.2013)

(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 2012-069557 2012 年 3 月 26 日(26.03.2012) JP
特願 2012-078171 2012 年 3 月 29 日(29.03.2012) JP
特願 2012-081072 2012 年 3 月 30 日(30.03.2012) JP
特願 2012-081073 2012 年 3 月 30 日(30.03.2012) JP
特願 2012-276840 2012 年 12 月 19 日(19.12.2012) 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: 岡畑 直樹(OKAHATA Naoki); 〒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). 中川 浩司(NAKAGAWA Koji); 〒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). 山中 一彦(YAMANAKA Kazuhiko); 〒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). 渡邉 邦夫 (WATANABE Kunio); 〒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). 谷井 史朗(TANII Shiro); 〒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). 井川 信彰(IKAWA Nobuaki); 〒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). 宮下 純一(MIYASHITA Junichi); 〒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). 加藤 亮祐(KATO Ryosuke); 〒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). 仁平 敏史 (NIHEI Toshifumi); 〒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). 林 泰夫(HAYASHI Yasuo); 〒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). 府川 真(FUKAWA Makoto); 〒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: 濱田 百合子, 外(HAMADA Yuriko et al.); 〒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 栄光特許事務所 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, 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, 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, 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, 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 SHEET CAPABLE OF BEING INHIBITED FROM WARPING THROUGH CHEMICAL STRENGTHENING

(54) 発明の名称 : 化学強化時の反りを低減できるガラス板

(57) **Abstract**: The purpose of the present invention is to provide a glass sheet which can be effectively inhibited from warping through chemical strengthening and which enables polishing, etc., as treatments to be conducted before chemical strengthening, to be omitted or simplified. The invention relates to a glass sheet which, when analyzed with a secondary-ion mass spectrometer (SIMS), gives depth-direction profiles in which the abscissa is depth and the ordinate is F/Si intensity ratio, wherein the average value of the depth-direction profile in the depth range of 0-20 μm of one surface is larger than the average value of the depth-direction profile in the depth range of 0-20 μm of the other surface, the ratio of the two values being higher than 1.4.

(57) 要約: 本発明は、化学強化後の反りを効果的に抑制することができるとともに、化学強化前の研磨処理等を省略または簡略化することができるガラス板を提供することを目的とする。本発明は、横軸を深さとし、且つ縦軸をＦ／Ｓｉ強度比とする二次イオン質量分析装置（ＳＩＭＳ）による深さ方向プロファイル上で、一方の面の深さ０～２０μmにおける深さ方向プロファイルの平均値がもう一方の面の深さ０～２０μmにおける深さ方向プロファイルの平均値より大きく、両者の比が１．４より大きいガラス板に関する。

WO 2013/146441 A1

明 細 書

発明の名称 ： 化学強化時の反りを低減できるガラス板

技術分野

[0001] 本発明は、化学強化時の反りを低減できるガラス板に関する。

背景技術

[0002] 近年、携帯電話または携帯情報端末（ＰＤＡ）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] このようなフラットパネルディスプレイ装置に対しては、軽量および薄型化が要求されており、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。

[0004] 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、使用中または携帯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る。

[0005] このため従来のカバーガラスは、耐傷性を向上させるため、フロート法により製造されたフロートガラスを、化学強化することで表面に圧縮応力層を形成しカバーガラスの耐傷性を高めている。

[0006] フロートガラスは化学強化後に反りが生じて平坦性が損なわれることが報告されている（特許文献１～３）。該反りは、フロート成形時に溶融錫と接触していないガラス面（以下、トップ面ともいう。）と、溶融錫と接触しているガラス面（以下、ボトム面ともいう。）との化学強化の入り方が異なることにより生じるとされている。

[0007] 前記フロートガラスの反りは化学強化の入り方が強いほど大きくなるため、高い耐傷性への要求に応えるべく開発された、前記表面圧縮応力が６００ＭＰａ以上であり、圧縮応力層の深さが１５μｍ以上である化学強化フロー

トガラスにおいて、従来の表面圧縮応力（ＣＳ）が５００ＭＰａ程度で圧縮応力層の深さ（ＤＯＬ）が１０μｍ程度の化学強化フロートガラスと比べて、反りの問題がより顕在化することとなる。

[0008] 特許文献１には、ガラス表面にSiO_2膜を形成した後に化学強化することにより、化学強化時にガラスに入るイオンの量を調整するガラスの強化方法が開示されている。また、特許文献２および３には、トップ面側の表面圧縮応力を特定範囲とすることにより、化学強化後の反りを低減する方法が開示されている。

[0009] また、従来、前記反りの問題を低減するために、化学強化による強化応力を小さくしたり、ガラスの少なくとも一方の面を研削処理または研磨処理等することにより表面異質層を除去した後に化学強化する対処方法がなされている。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：米国特許出願公開第２０１１／０２９３９２８号明細書
特許文献2：国際公開第２００７／００４６３４号
特許文献3：日本国特開昭６２－１９１４４９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] しかしながら、特許文献１に記載のガラス表面にSiO_2膜を形成した後に化学強化する方法では、化学強化の際の予熱条件が限定され、さらには条件によってはSiO_2膜の膜質が変化して反りに影響を与える可能性がある。また、特許文献２および３に記載のように、トップ面側の表面圧縮応力を特定範囲とする方法では、ガラスの強度の観点から問題がある。

[0012] また、化学強化前にガラスの少なくとも一方の面を研削処理または研磨処理等する方法は、生産性を向上させる観点から問題があり、これらの研削処理または研磨処理等を省略することが好ましい。

[0013] 化学強化後にある程度以上の反りが生じる場合、カバーガラスの黒枠を印刷する時にガラスとステージの間に隙間が大きくなりすぎガラスがステージに吸着しなくなることがある。また、タッチパネル一体型のカバーガラスに使用される場合には、後工程にて大板の状態でＩＴＯ（Ｉｎｄｉｕｍ Ｔｉｎ Ｏｘｉｄｅ）等の成膜を行う場合があり、その際に薬液処理槽や洗浄槽のエアーナイフに接触する等の搬送異常が生じたり、ＩＴＯ製膜中に反りが増大し、基板周辺部のＩＴＯの製膜状態が適切にならず、剥がれてしまう等の不具合を生じることがある。さらに、ＬＣＤ（Ｌｉｑｕｉｄ Ｃｒｙｓｔａｌ Ｄｉｓｐｌａｙ）とタッチパネルが貼りつけられたカバーガラスの間に空間が存在するタイプの場合、カバーガラスの一定以上の反りがある場合、輝度ムラやニュートンリングが生じることがある。

[0014] したがって、本発明は、化学強化後の反りを効果的に抑制することができるとともに、化学強化前の研磨処理等を省略または簡略化することができるガラス板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

[0015] 本発明者らは、ガラス表面をフッ化処理することにより、ガラスの一方の面ともう一方の面において化学強化の入り方に差が生じるのを抑制し、化学強化後の反りを低減できることを見出し、この知見に基づいて、本発明を完成させた。

[0016] すなわち、本発明は以下の通りである。

１．横軸を深さとし、且つ縦軸をＦ／Ｓｉ強度比とする二次イオン質量分析装置（ＳＩＭＳ）による深さ方向プロファイルで、一方の面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値がもう一方の面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値より大きく、両者の比が１．４より大きいガラス板。以下、前記平均値のうち大きい方を$Ｓ_1$、小さい方を$Ｓ_2$ということがある。

２．フロート法により製造されたガラス板である前項１に記載のガラス板。

３．フロート法により製造されたガラス板であって、横軸を深さとし、且つ

縦軸をＦ／Ｓｉ強度比とする二次イオン質量分析装置（ＳＩＭＳ）による深さ方向プロファイル上で、トップ面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値（S_T）がボトム面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値（S_B）より大きいガラス板。前項１に関していえば、トップ面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値がS_1、ボトム面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値がS_2に相当する。

４．トップ面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値とボトム面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値の比が４．７４以上である前項３に記載のガラス板。

５．一方の面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値（S_1）をもう一方の面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値（S_2）で除した値（S_3）を１以上になるようにS_3を定義した時、S_3の常用対数が０．１５より大きく７未満である前項１～４のいずれか１項に記載のガラス板。

すなわち、$S_3 = S_1 / S_2$（$S_3 \geqq 1$）であり、$0.15 < \log(S_3) < 7$である。

[0017] ６．一方の面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値（S_1）をもう一方の面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値（S_2）で除した値（S_3）を１以上になるようにS_3を定義した時、S_3の常用対数が０より大きく７未満である前項３または前項４に記載のガラス板。

すなわち、$S_3 = S_1 / S_2$（$S_3 \geqq 1$）であり、$0 < \log(S_3) < 7$である。

７．横軸を深さとし、且つ縦軸をＦ／Ｓｉ強度比とする二次イオン質量分析装置（ＳＩＭＳ）による深さ方向プロファイル上で、少なくとも一方の面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値（S_1）を、同方向から見た深さ５０～７０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値（S_4）

で除した値が１より大きいガラス板。

すなわち、S_1／S_4＞１である。

[0018] ８．少なくとも一方の面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値（S_1）を、同方向から見た深さ５０～７０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値（S_4）で除した値（S_1／S_4）が２．１以上である前項７に記載のガラス板。

９．少なくとも一方の面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値（S_1）を、同方向から見た深さ５０～７０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値（S_4）で除した値（S_1／S_4）が２．１～５０である前項１～８のいずれか1項に記載のガラス板。

１０．少なくとも一方の面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値（S_1）を、深さ５０～７０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値（S_4）で除した値の常用対数が０より大きく４未満である前項７に記載のガラス板。

すなわち、０＜ｌｏｇ（S_1／S_4）＜4である。

[0019] １１．厚みが１．５ｍｍ以下である前項１～１０のいずれか１項に記載のガラス板。

１２．厚みが０．８ｍｍ以下である前項１～１１のいずれか１項に記載のガラス板。

１３．一方の面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値が大きい方の表面に直径が１０ｎｍ以上である凹部が存在しない、または同凹部が６個／μm^2以下の密度で存在する前項１～１２のいずれか１項に記載のガラス板。

１４．フロート法により製造されたガラス板である前項３～１３のいずれか１項に記載のガラス板。

１５．フロート法により製造され、フロートバスにおいて一方の面がＨＦ処理されたガラス板であって、ＨＦ処理温度とＨＦ総接触量が下記式（ａ）を満たすガラス板。

Ｙ＞８１ｌｎＸ＋１５００…（ａ）

式（ａ）において、ＹはＨＦ処理温度（℃）、ＸはＨＦ総接触量（ｍｏｌ／ｃｍ²）を表わし、Ｘは下記式（ｂ）により求められる。

［ＨＦ総接触量（ｍｏｌ／ｃｍ²）］＝［ＨＦガス濃度（体積％）］×［ガス流量（ｍｏｌ／ｓ／ｃｍ²）］×［処理時間（ｓ）］…（ｂ）

[0020] １６．前項１～１５のいずれか１項に記載のガラス板を化学強化して得られるガラス板。

１７．化学強化されたガラス板であって、横軸を深さとし、且つ縦軸をＦ／Ｓｉ強度比とする二次イオン質量分析装置（ＳＩＭＳ）による深さ方向プロファイルで、一方の面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値がもう一方の面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値より大きく、両者の比が１．４より大きいガラス板。

１８．フロート法により製造されたガラス板が化学強化されたものである前項１７に記載のガラス板。

１９．フロート法により製造されたガラス板を化学強化したガラス板であって、横軸を深さとし、且つ縦軸をＦ／Ｓｉ強度比とする二次イオン質量分析装置（ＳＩＭＳ）による深さ方向プロファイル上で、トップ面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値（S_T）がボトム面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値（S_B）より大きいガラス板。前項１７に関していえば、トップ面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値がS_1、ボトム面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値がS_2に相当する。

２０．トップ面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値とボトム面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値の比が４．７４以上である前項１９に記載のガラス板。

２１．一方の面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値（S_1）をもう一方の面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値（S_2）で除した値（S_3）を１以上になるようにS_3を定義した時、Ｓ

$_3$の常用対数が０．１５より大きく７未満である前項１７～２０のいずれか１項に記載のガラス板。

２２．一方の面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値（S_1）をもう一方の面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値（S_2）で除した値（S_3）を１以上になるようにS_3を定義した時、S_3の常用対数が０より大きく７未満である前項１９または前項２０に記載のガラス板。

すなわち、$S_3 = S_1 / S_2$（$S_3 \geqq 1$）であり、$0 < \log(S_3) < 7$である。

２３．化学強化されたガラス板であって、横軸を深さとし、且つ縦軸をＦ／Ｓｉ強度比とする二次イオン質量分析装置（ＳＩＭＳ）による深さ方向プロファイル上で、少なくとも一方の面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値（S_1）を、同方向から見た深さ５０～７０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値（S_4）で除した値が１より大きいガラス板。

２４．少なくとも一方の面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値（S_1）を、深さ５０～７０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値（S_4）で除した値の常用対数が０より大きく４未満である前項２１に記載のガラス板。

２５．溶融ガラスを溶融金属上に供給してガラスリボンに成形する工程を含むフロートガラスの製造方法であって、該ガラスのＴｇが５５０℃以上であり、その構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体を６００℃以上の該ガラスリボンに吹き付けるフロートガラスの製造方法。

２６．前記ガラスのＴｇが６５０℃超である前項２５に記載のフロートガラスの製造方法。

２７．両面にフッ素を含有し、一方の面におけるフッ素濃度が他方の面におけるフッ素濃度より大きいフッ素含有ガラス板であって、下記式で表されるａが－０．２以下であるガラス板。

$$a = (F_{20} - F_3) / 17$$

F_{20}＝（フッ素濃度の大きい面における深さ２０μｍのＳＩＭＳによるフッ素濃度）／（フッ素濃度の小さい面における深さ２０μｍのＳＩＭＳによるフッ素濃度）

F_{3}＝（フッ素濃度の大きい面における深さ３μｍのＳＩＭＳによるフッ素濃度）／（フッ素濃度の小さい面における深さ３μｍのＳＩＭＳによるフッ素濃度）

なお、本発明における「フッ素を含有し」とは不純物としてフッ素を含有する場合も含み、典型的なフッ素含有量は1×10^{15}ａｔｏｍｓ／cm^{3}以上である。

２８．両面にフッ素を含有し、一方の面におけるフッ素濃度が他方の面におけるフッ素濃度より大きいフッ素含有ガラス板であって、下記式で表されるｂが５以上であるガラス板。

$b = F_{3} - 3 \times a$

$a = (F_{20} - F_{3}) / 17$

F_{20}＝（フッ素濃度の大きい面における深さ２０μｍのＳＩＭＳによるフッ素濃度）／（フッ素濃度の小さい面における深さ２０μｍのＳＩＭＳによるフッ素濃度）

F_{3}＝（フッ素濃度の大きい面における深さ３μｍのＳＩＭＳによるフッ素濃度）／（フッ素濃度の小さい面における深さ３μｍのＳＩＭＳによるフッ素濃度）

２９．両面にフッ素を含有し、一方の面におけるフッ素濃度が他方の面におけるフッ素濃度より大きいフッ素含有ガラス板であって、下記式で表されるF_{3}が５以上であるガラス板。

F_{3}＝（フッ素濃度の大きい面における深さ３μｍのＳＩＭＳによるフッ素濃度）／（フッ素濃度の小さい面における深さ３μｍのＳＩＭＳによるフッ素濃度）

発明の効果

[0021] 本発明のガラス板はその表面がフッ化処理されていることにより、ガラス

の一方の面ともう一方の面において化学強化の入り方に差が生じるのを抑制し、化学強化による応力を小さくすることなく、また化学強化前の研磨処理等を簡略化または省略しても、化学強化後におけるガラスの反りを低減し、優れた平坦度を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]図１は、本発明で用いることのできる両流しタイプのインジェクタを模式的に示す図である。

[図2]図２は、本発明で用いることのできる片流しタイプのインジェクタを模式的に示す図である。

[図3]図３は、本発明の化学強化用フロートガラスを化学強化した後、フラットパネルディスプレイ用のカバーガラスとして用いたフラットパネルディスプレイの断面図である。

[図4]図４は、$ＳｉＯ_2$処理または$Ｎ_2$処理したガラス板を化学強化した後に、Δ反り量を測定した結果を示す図である。（実施例１）

[図5]図５はＨＦ処理または$Ｎ_2$処理したガラス板を化学強化した後に、Δ反り量を測定した結果を示す図である。（実施例１）

[図6]図６は、ＨＦ処理または$Ｎ_2$処理したガラスを、予熱３０分間で化学強化した場合と予熱１２０分間で化学強化した場合との化学強化後のガラス板のΔ反り量差を示す図である。（実施例１）

[図7]図７は、実施例で用いた実験装置の斜視図である。（実施例２）

[図8]図８は、ＨＦまたはフロンで表面処理したガラスの化学強化前の、（１）処理面０－２０μｍ深さのＦ／Ｓｉ強度比平均値を、（２）処理面５０－７０μｍ深さのＦ／Ｓｉ強度比平均値で除した値（１）／（２）と、Δ反り量の関係を示す図である。（実施例２）

[図9]図９は、実施例で用いた実験装置の概略断面図である。（実施例３）

[図10]図１０（ａ）にフロート法によるガラス板の製造において、その構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体をビームにより供給してガラスリボンの表面を処理する方法の概略説明図を示す。図１０（ｂ）は、図１

０（ａ）のＡ－Ａ断面図である。

[図11]図１１（ａ）～（ｄ）は、気体の量をガラスリボンの幅方向で３分割して調整可能なビームの断面図を示す。

[図12]図１２（ａ）～（ｃ）は、実施例５－７のＳＩＭＳプロファイルを示す図である。図１２（ａ）はＨＦ処理面（トップ面）におけるフッ素のＳＩＭＳプロファイル、図１２（ｂ）はＨＦ非処理面（ボトム面）におけるフッ素のＳＩＭＳプロファイル、図１２（ｃ）は縦軸を（フッ素濃度の多い面のフッ素濃度）／（フッ素濃度の少ない面のフッ素濃度）としたＳＩＭＳプロファイルを示す。

[図13]図１３（ａ）～（ｃ）は、比較例５－１のＳＩＭＳプロファイルを示す図である。図１３（ａ）はトップ面におけるフッ素のＳＩＭＳプロファイル、図１３（ｂ）はボトム面におけるフッ素のＳＩＭＳプロファイル、図１３（ｃ）は縦軸を（フッ素濃度の多い面のフッ素濃度）／（フッ素濃度の少ない面のフッ素濃度）としたＳＩＭＳプロファイルを示す。

[図14]図１４（ａ）は、横軸を$Ｆ_{3}$＝（フッ素濃度の大きい面における深さ３μｍのＳＩＭＳによるフッ素濃度）／（フッ素濃度の小さい面における深さ３μｍのＳＩＭＳによるフッ素濃度）とし、縦軸をΔ反り量としてプロットした図を示す。図１４（ｂ）は、横軸をａ＝（$Ｆ_{20}$－$Ｆ_{3}$）／１７、縦軸をΔ反り量としてプロットした図を示す。図１４（ｃ）は、横軸をｂ＝$Ｆ_{3}$－３×ａ、縦軸をΔ反り量としてプロットした図を示す。図１４（ａ）～（ｃ）は、$Ｒ^{2}$＝０．８６である。

[図15]図１５は、（１）処理面０－２０μｍ深さのＦ／Ｓｉ強度比平均値を、（２）非処理面０－２０μｍ深さのＦ／Ｓｉ強度比平均値で除した値（１）／（２）と反り改善率との相関関係を示す図である。

[図16]図１６は、凹部の有無を、ＨＦ総接触量（ｍｏｌ／$ｃｍ^{2}$）とＨＦ処理温度（℃）に対してプロットした結果を示す。

[図17]図１７（ａ）～（ｄ）は、ＨＦ処理による凹部発生のメカニズムの説明図を示す。

[図18]図１８は、ＢＯＲ試験の結果、およびガラス板をＳＥＭにより観察した結果を示す。

発明を実施するための形態

[0023] １．ガラス板

本発明において、「ガラス板」とは、溶融硝子が板状に成型されているものも含む。ガラス板の化学強化後の反りは、ガラス板の一方の面ともう一方の面において化学強化の入り方が異なることにより生じる。具体的には、例えば、フロートガラスの場合、フロート成形時に溶融錫と接触していないガラス面（トップ面）と溶融金属（通常、錫）と接触しているガラス面（ボトム面）において化学強化の入り方が異なることにより化学強化後の反りが生じる。

[0024] 本発明によれば、ガラス板上をフッ化処理して一方の面のフッ化処理の程度ともう一方の面のフッ化処理の程度に差をつけることにより、ガラス板の一方の面ともう一方の面におけるイオンの拡散速度を調整して、一方の面ともう一方の面における化学強化の入り方を均衡化することができる。そのため、本発明のガラス板は、強化応力を調整したり、化学強化処理の前に研削および研磨等の処理をすることなく、化学強化後のガラス板の反りを低減することができる。

[0025] また、片面のガラス板上のフッ化処理の程度を変更することにより、処理面のイオン拡散速度と非処理面のイオン拡散速度が同じになるように調整して、化学強化の入り方を均衡化することができる。

[0026] ガラス板の表面をフッ化処理することにより化学強化後の反りが低減できるメカニズムとしては、以下のような現象が生じていると考えられる。

（１）ガラスの表面に取り込まれたフッ素により緩和が促進され、フッ素化処理された面のＣＳ（ｃｏｍｐｒｅｓｓｉｖｅ　ｓｔｒｅｓｓ、表面圧縮応力）が低下する。

（２）ガラスの表面に取り込まれたフッ素によりイオン交換が阻害され、フッ素化処理された面のＤＯＬ（ｄｅｐｔｈ　ｏｆ　ｌａｙｅｒ、圧縮応力深

さ）が低下する。

（３）フッ素化処理により、ガラスの脱アルカリが生じる。

（４）フッ素化処理によりガラス表面の主成分が変化し、ガラス中のＳｉがSiF_4またはH_2SiF_6としてガラス表面から減少するため、応力の入り方が変化する。

（５）フッ素化処理により、ガラス表面からの脱水が抑制されるかあるいは水が侵入することにより、反りが低減される。

[0027] 本発明のガラス板は、横軸をガラス表面をゼロとした時の深さとし、且つ縦軸をＦ／Ｓｉ強度比とする二次イオン質量分析装置（ＳＩＭＳ）による深さ方向プロファイル上で、一方の面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値がもう一方の面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値より大きいガラス板である。すなわち、一方の面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値をS_1、もう一方の面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値をS_2とした場合に、$S_1/S_2 \neq 1$である。

[0028] なお、フロート法により製造されたガラス板である場合、少なくともトップ面の深さ０～２０μｍにおける該深さ方向プロファイルの平均値がボトム面の深さ０～２０μｍにおける該深さ方向プロファイルの平均値より大きいことが好ましい。

[0029] 本発明のガラス板は、横軸を深さとし、且つ縦軸をＦ／Ｓｉ強度比とする二次イオン質量分析装置（ＳＩＭＳ）による深さ方向プロファイル上で、一方の面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値をもう一方の面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値で除した値が1.0×10^0より大きく、1.0×10^5未満であることが好ましく、1.1×10^0より大きく、1.0×10^4未満であることがより好ましく、1.3×10^0より大きく、1.0×10^3未満であることがさらに好ましく、典型的には７．２２／５．１９超すなわち１．４超である。尚、割り算の値が１以上になるように計算することとする。

[0030] 本発明のガラス板は、横軸を深さとし、且つ縦軸をＦ／Ｓｉ強度比とする二次イオン質量分析装置（ＳＩＭＳ）による深さ方向プロファイル上で、一方の面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値をもう一方の面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値で除した値を１．０×１０^{5}未満とすることにより、反りの改善が進行しすぎて反対側に大きく反ってしまうのを防ぐことができる。一方の面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値をもう一方の面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値で除した値を１．０より大きくすることにより、反りの改善効果が小さくなってしまうのを防ぐことができる。

[0031] 本発明のガラス板は、化学強化後のガラス板である場合にも、横軸を深さとし、且つ縦軸をＦ／Ｓｉ強度比とする二次イオン質量分析装置（ＳＩＭＳ）による深さ方向プロファイル上で、一方の面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値がもう一方の面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値より大きいガラス板である。

[0032] 本発明のガラス板は、化学強化後のガラス板である場合にも、横軸を深さとし、且つ縦軸をＦ／Ｓｉ強度比とする二次イオン質量分析装置（ＳＩＭＳ）による深さ方向プロファイル上で、一方の面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値をもう一方の面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値で除した値S_1／S_2が１．０×１０^{0}より大きく、１．０×１０^{5}未満であることが好ましく、１．１×１０^{0}より大きく、１．０×１０^{4}未満であることがより好ましく、１．３×１０^{0}より大きく、１．０×１０^{3}未満であることがさらに好ましい。S_1／S_2はさらには１．４超、１．８超、特には２．１超であることが好ましい。

[0033] また、本発明のガラス板は、一方の面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値（S_1）をもう一方の面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値（S_2）で除した値（S_3）を１以上になるようにS_3を定義した時、S_3の常用対数が０．１５より大きく７未満であることが好ましい、または、フロートガラス板の場合にはS_TがS_Bよりも大きく

かつS_3の常用対数が０より大きく７未満であることが好ましい。S_3の常用対数は４未満であることがより好ましい。すなわち、$S_3=S_1/S_2$（$S_3\geqq1$）であり、０．１５＜ｌｏｇ（S_3）＜7、または、フロートガラス板の場合にはS_TがS_Bよりも大きく０＜ｌｏｇ（S_3）＜7であることが好ましい。S_3の常用対数を０．１５より大きくし、S_TがS_Bよりも大きいフロートガラス板の場合には０より大きくすることにより、ガラス板の反りを低減させることができる。また、S_3の常用対数を７未満とすることにより反りの改善が進行しすぎて反対側に大きく反ってしまうことを抑制することができる。なお、本発明のガラス板が、化学強化後のガラス板である場合にも同様である。

[0034]　また、本発明のガラス板は、横軸を深さとし、且つ縦軸をＦ／Ｓｉ強度比とする二次イオン質量分析装置（ＳＩＭＳ）による深さ方向プロファイル上で、少なくとも一方の面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値が、深さ５０～７０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値より大きいガラス板である。すなわち、少なくとも一方の面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値をS_1、同方向から見た深さ５０～７０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値をS_4とした場合に、$S_1/S_4>1$であり、２．１以上であることが好ましく、２．１以上５０以下であることがより好ましい。

[0035]　なお、フロート法により製造されたガラス板である場合、トップ面の深さ０～２０μｍにおける該深さ方向プロファイルの平均値が、深さ５０～７０μｍにおける該深さ方向プロファイルの平均値より大きいことが好ましく、少なくともトップ面において、深さ０～２０μｍにおける該深さ方向プロファイルの平均値が、深さ５０～７０μｍにおける該深さ方向プロファイルの平均値より大きいことがより好ましい。

[0036]　本発明のガラス板は、横軸を深さとし、且つ縦軸をＦ／Ｓｉ強度比とする二次イオン質量分析装置（ＳＩＭＳ）による深さ方向プロファイル上で、少なくとも一方の面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均

値を、深さ５０～７０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値で除した値が１．０×１０^{0}より大きく、１．０×１０^{5}未満であることが好ましく、１．１×１０^{0}より大きく、１．０×１０^{4}未満であることがより好ましく、１．３×１０^{0}より大きく、１．０×１０^{3}未満であることがさらに好ましい。S_1／S_2はさらには１．４超、１．８超、特には２．１超であることが好ましい。

[0037] 横軸を深さとし、且つ縦軸をＦ／Ｓｉ強度比とする二次イオン質量分析装置（ＳＩＭＳ）による深さ方向プロファイル上で、少なくとも一方の面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値を、深さ５０～７０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値で除した値を１．０×１０^{4}未満とすることにより、反りの改善が進行しすぎて反対側に大きく反ってしまうのを防ぐことができる。また、少なくとも一方の面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値を、深さ５０～７０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値で除した値を１．０より大きくすることにより、反りの改善効果が小さくなってしまうのを防ぐことができる。

[0038] 本発明のガラス板は、化学強化後のガラス板である場合にも、横軸を深さとし、且つ縦軸をＦ／Ｓｉ強度比とする二次イオン質量分析装置（ＳＩＭＳ）による深さ方向プロファイル上で、少なくとも一方の面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値が、深さ５０～７０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値より大きいガラス板である。

[0039] 本発明のガラス板は、化学強化後のガラス板である場合にも、横軸を深さとし、且つ縦軸をＦ／Ｓｉ強度比とする二次イオン質量分析装置（ＳＩＭＳ）による深さ方向プロファイル上で、少なくとも一方の面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値を、深さ５０～７０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値で除した値が１．０×１０^{0}より大きく、１．０×１０^{5}未満であることが好ましく、１．１×１０^{0}より大きく、１．０×１０^{4}未満であることがより好ましく、１．３×１０^{0}より大きく、１．０×１０^{3}未満であることがさらに好ましい。S_1／S_2はさらには１．４超、１．

８超、特には２．１超であることが好ましい。

[0040] また、本発明のガラス板は、少なくとも一方の面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値（S_1）を、深さ５０～７０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値（S_4）で除した値の常用対数が０より大きく４未満であることが好ましく、０より大きく３未満であることがより好ましい。すなわち、$0 < \log(S_1/S_4) < 4$であることが好ましい。$\log(S_1/S_4)$を０より大きくすることにより、ガラス板の反りを低減させることができる。また、$\log(S_1/S_4)$を４未満とすることにより、反りの改善が進行しすぎて反対側に大きく反ってしまうことを抑制することができる。なお、本発明のガラス板が、化学強化後のガラス板である場合にも同様である。

[0041] 本発明のガラス板は、両面にフッ素を含有し、一方の面におけるフッ素濃度が他方の面におけるフッ素濃度より大きいガラス板であって、下記式で表されるａが－０．２以下であり、好ましくは－０．５以下であり、より好ましくは－３．０以上－０．５以下である。ａは、通常－０．２より高い。図１４（ｂ）に示すように、下記式で表されるａとΔ反り量は相関関係を示し、ａが－０．２以下であることにより、化学強化後のガラス板の反りを低減することができる。

$a = (F_{20} - F_3) / 17$

F_{20}＝（フッ素濃度の大きい面における深さ２０μｍのＳＩＭＳによるフッ素濃度）／（フッ素濃度の小さい面における深さ２０μｍのＳＩＭＳによるフッ素濃度）

F_3＝（フッ素濃度の大きい面における深さ３μｍのＳＩＭＳによるフッ素濃度）／（フッ素濃度の小さい面における深さ３μｍのＳＩＭＳによるフッ素濃度）

[0042] なお、本明細書において、「深さｘμｍのフッ素濃度」とは深さ（ｘ－０．５）～（ｘ＋０．５）μｍの平均フッ素濃度として算出する。例えば、深さ３μｍのフッ素濃度とは深さ２．５～３．５μｍの平均フッ素濃度として

算出し、２０μｍのフッ素濃度とは、１９．５～２０．５μｍの平均フッ素濃度として算出する。

[0043] 本発明のガラス板は、両面にフッ素を含有し、一方の面におけるフッ素濃度が他方の面におけるフッ素濃度より大きいガラス板であって、下記式で表されるｂが５以上であり、１０以上であることが好ましく、１０以上６０以下であることがより好ましい。ｂは、通常５未満である。図１４（ｃ）に示すように、下記式で表されるｂとΔ反り量は相関関係を示し、ｂが５以上であることにより、化学強化後のガラス板の反りを低減することができる。

$b = F_3 - 3 \times a$

$a = (F_{20} - F_3) / 17$

F_{20}＝（フッ素濃度の大きい面における深さ２０μｍのＳＩＭＳによるフッ素濃度）／（フッ素濃度の小さい面における深さ２０μｍのＳＩＭＳによるフッ素濃度）

F_3＝（フッ素濃度の大きい面における深さ３μｍのＳＩＭＳによるフッ素濃度）／（フッ素濃度の小さい面における深さ３μｍのＳＩＭＳによるフッ素濃度）

[0044] 上記においてａ、ｂを求める際に深さ３μｍのＳＩＭＳによるフッ素濃度を考慮するのは、試料の履歴の観点から、深さ０～２μｍにおけるフッ素濃度と比較して、フッ化処理後に試料が受ける影響を受けにくいと考えられるためである。

[0045] 本発明のガラス板は、両面にフッ素を含有し、一方の面におけるフッ素濃度が他方の面におけるフッ素濃度より大きいガラス板であって、下記式で表されるF_3が５以上であり、１０以上であることが好ましく、１０以上５５以下であることがより好ましい。F_3は、通常５未満である。図１４（ａ）に示すように、下記式で表されるF_3とΔ反り量は相関関係を示し、F_3が５以上であることにより、ガラス板の反りを低減することができる。

F_3＝（フッ素濃度の大きい面における深さ３μｍのＳＩＭＳによるフッ素濃度）／（フッ素濃度の小さい面における深さ３μｍのＳＩＭＳによるフッ素

濃度）

[0046] 本発明のガラス板は、少なくとも一方の面におけるフッ素富化度が５以上であることが好ましく、７以上であることがより好ましく、１０以上であることがさらに好ましい。また、フッ素富化度は通常１００以下であることが好ましく、８０以下であることがより好ましく、６０以下であることがさらに好ましい。化学強化後のガラス板である場合にも、同様である。

[0047] 少なくとも一方の面におけるフッ素富化度が５以上であることにより、十分な反り改善効果が得られる。また、フッ素富化度が１００以下であることにより、逆方向に大きく反ることなく効果的に処理された基板が得られる。本発明において、「フッ素富化度」とは、バルク中のフッ素濃度に対する表面（１μｍ深さ）のＳＩＭＳ分析によるフッ素濃度比をいう。

[0048] 本明細書において、ガラス板の一方の面と他方の面とは、板厚方向に対向する一方の面と他方の面をいう。また、ガラス板の両面とは、板厚方向に対向する両面をいう。

[0049] 二次イオン質量分析における元素Ｍの同位体M_1の二次イオン強度I_{M1}は、一次イオン強度I_P、マトリックスのスパッタ率Ｙ、元素Ｍの濃度C_M（全濃度に対する比）、同位体M_1の存在確率α_1、元素Ｍの二次イオン化率β_M、および質量分析計の透過効率η（検出器の検出効率を含む）に比例する。

$$I_{M1}=A\cdot I_P\cdot Y\cdot C_M\cdot \alpha_1\cdot \beta_M\cdot \eta \quad \text{（式１）}$$

[0050] ここで、Ａは一次イオンビームの走査範囲に対する二次イオンの検出面積の比である。

一般的には装置のηを求めるのは困難なためβ_Mの絶対値を求めることができない。そこで、同じ試料の中の主成分元素などを参照元素として用い、（式１）との比をとることによりηを消去する。

[0051] ここで参照元素をＲ、その同位体をR_jとした場合、（式２）が得られる。

$$I_{M1}/I_{Rj}=(C_M\cdot \alpha_1\cdot \beta_M)/(C_R\cdot \alpha_j\cdot \beta_R)=C_M/K \quad \text{（式２）}$$

ここでＫは元素Ｍの元素Ｒに対する相対感度因子である。

$K=(C_R\cdot\alpha_j\cdot\beta_R)/(\alpha_1\cdot\beta_M)$　（式３）

この場合、元素Ｍの濃度は（式４）より求められる。

$C_M=K\cdot I_{M1}/I_{Rj}$　（式４）

[0052]　本発明においては、ＦはM$_1$に、ＳｉはR$_j$にそれぞれ対応する。したがって、（式２）より両者の強度比（Ｆ／Ｓｉ）はフッ素濃度C_MをＫで除したものに等しい。すなわち、Ｆ／Ｓｉはフッ素濃度の直接的な指標である。

[0053]　二次イオン質量分析（Ｓｅｃｏｎｄａｒｙ　Ｉｏｎ　Ｍａｓｓ　Ｓｐｅｃｔｒｏｍｅｔｒｙ、ＳＩＭＳ分析）の分析条件としては、例えば、以下の条件が挙げられる。なお、以下で示す分析条件は例示であり、測定装置、サンプルなどによって適宜変更されるべきものである。また、ＳＩＭＳ分析によって得られる深さ方向プロファイルの横軸の深さは、分析クレーターの深さを触針式膜厚計（例えば、Ｖｅｅｃｏ社製Ｄｅｋｔａｋ１５０）によって測定することで、求められる。

[0054]（分析条件）

一次イオン種：Cs^+

一次イオン入射角：６０°

一次加速電圧：５ｋＶ

[0055]　より具体的な分析条件としては、例えば、以下の条件が挙げられる。

（分析条件）

測定装置：四重極型質量分析器を有する二次イオン質量分析装置

一次イオン種：Cs^+

一次加速電圧：５．０ｋＶ

一次イオンカレント：１μＡ

一次イオン入射角（試料面垂直方向からの角度）：６０°

ラスターサイズ：２００ｘ２００μm^2

検出領域：４０ｘ４０μm^2

二次イオン極性：マイナス

中和用の電子銃使用：有

[0056]　四重極型質量分析器を有する二次イオン質量分析装置としては、例えば、アルバック・ファイ社製ＡＤＥＰＴ１０１０が挙げられる。

[0057] ２．ガラス板の製造方法

本発明において溶融ガラスを板状のガラス板に成形する方法は特に限定されず、また該ガラスは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。例えば、種々の原料を適量調合し、加熱溶融した後、脱泡または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（例えば、フュージョン法など）または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、研磨加工を施して製造される。これらの製造方法の中でも、フロート法により製造されたガラスは、特に本発明の効果である化学強化後の反り改善が発揮され易いため、好ましい。

[0058]　本発明に用いられるガラス板としては、具体的には、例えば、典型的にはソーダライムシリケートガラス、アルミノシリケートガラス、ボレートガラス、リチウムアルミノシリケートガラス、ホウ珪酸ガラスおよび無アルカリガラス並びにその他の各種ガラスからなるガラス板が挙げられる。

[0059]　これらの中でも、Ａｌを含む組成のガラスが好ましい。Ａｌはアルカリが共存すると４配位をとってＳｉと同様にガラスの骨格となる網目の形成に参加する。４配位のＡｌが増えると、アルカリイオンの移動が容易になり、化学強化処理時にイオン交換が進行しやすくなる。

[0060]　ガラス板の厚みは、特に制限されるものではなく、たとえば２ｍｍ、０．８ｍｍ、０．７３ｍｍ、０．７ｍｍが挙げられるが、後述する化学強化処理を効果的に行うために、通常５ｍｍ以下であることが好ましく、３ｍｍ以下であることがより好ましく、１．５ｍｍ以下であることがさらに好ましく、０．８ｍｍ以下であることが特に好ましい。

[0061]　通常、厚み０．７ｍｍのガラス板の化学強化後における反り量は４０μｍ以下であることが求められる。９０ｍｍ角のガラス板でＣＳが７５０ＭＰａ、ＤＯＬが４０μｍの場合、化学強化後の反り量は約１３０μｍである。一

方、化学強化後におけるガラス板の反り量は板厚の２乗と反比例の関係にあるので、ガラス板の厚みが２．０ｍｍのときの反り量は約１６μｍとなり、実質的に反りが問題となることはない。したがって、ガラス板の厚み２ｍｍ未満、典型的には１．５ｍｍ以下で化学強化後における反りの問題が生じる可能性がある。

[0062] 本発明のガラス板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。なお、例えば、「ＭｇＯを０～２５％含む」とは、ＭｇＯは必須ではないが２５％まで含んでもよい、の意であり、ソーダライムシリケートガラスは（ｉ）のガラスに含まれる。なお、ソーダライムシリケートガラスとはモル％表示でSiO_2を６９～７２％、Al_2O_3を０．１～２％、Na_2Oを１１～１４％、K_2Oを０～１％、ＭｇＯを４～８％、ＣａＯを８～１０％含有するガラスである。

（ｉ）モル％で表示した組成で、SiO_2を５０～８０％、Al_2O_3を０．１～２５％、$Li_2O+Na_2O+K_2O$を３～３０％、ＭｇＯを０～２５％、ＣａＯを０～２５％およびZrO_2を０～５％を含むガラスとしては、ソーダライムシリケートガラスや、モル％で表示した組成で、SiO_2を５０～８０％、Al_2O_3を２～２５％、Li_2Oを０～１０％、Na_2Oを０～１８％、K_2Oを０～１０％、ＭｇＯを０～１５％、ＣａＯを０～５％およびZrO_2を０～５％を含むガラスが挙げられる。

（ｉｉ）モル％で表示した組成が、SiO_2を５０～７４％、Al_2O_3を１～１０％、Na_2Oを６～１４％、K_2Oを３～１１％、ＭｇＯを２～１５％、ＣａＯを０～６％およびZrO_2を０～５％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１２～２５％、ＭｇＯおよびＣａＯの含有量の合計が７～１５％であるガラス

（ｉｉｉ）モル％で表示した組成が、SiO_2を６８～８０％、Al_2O_3を４～１０％、Na_2Oを５～１５％、K_2Oを０～１％、ＭｇＯを４～１５％およびZrO_2を０～１％含有するガラス

（ｉｖ）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

[0063] 本発明のガラス板の製造方法では、ガラス板またはガラスリボンの少なくとも一面に対して、その構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体または液体を接触させて表面処理する。ガラスリボンの少なくとも一面に対して前記気体または液体を接触させて表面処理する場合、ガラスリボンの温度は６５０℃以上であることが好ましい。６５０℃以上とすることにより後述する凹部の発生を抑制しつつ、化学強化後のガラスの反り量を低減するのに十分なＨＦ総接触量でＨＦ吹き付け処理を実施しやすくなる。なお、以下ではガラス板という語をガラス板およびガラスリボンを総称するものとして用いることがある。

[0064] その構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体または液体としては、例えば、フッ化水素（ＨＦ）、フロン（例えば、クロロフルオロカーボン、フルオロカーボン、ハイドロクロロフルオロカーボン、ハイドロフルオロカーボン、ハロン）、フッ化水素酸、フッ素単体、トリフルオロ酢酸、四フッ化炭素、四フッ化ケイ素、五フッ化リン、三フッ化リン、三フッ化ホウ素、三フッ化窒素、三フッ化塩素などが挙げられるが、これらの気体または液体に限定されるものではない。

[0065] これらの中でも、フッ化水素、フロンまたはフッ化水素酸がガラス板表面との反応性が高い点で好ましい。またこれらのガスのうち、２種以上を混合して使用してもよい。また、フロートバス内では酸化力が強すぎるので、フッ素単体を使用しないことが好ましい。

[0066] また液体を使用する場合は、液体のまま、例えば、スプレー塗布でガラス板表面に供給しても、液体を気化してからガラス板表面に供給してもよい。また必要に応じて他の液体または気体で希釈してもよい。

[0067] その構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体または液体として

は、それらの液体や気体以外の液体または気体を含んでいてもよく、常温でフッ素原子が存在する分子と反応しない液体または気体であることが好ましい。

[0068] 前記液体または気体としては、例えば、Ｎ$_2$、空気、Ｈ$_2$、Ｏ$_2$、Ｎｅ、Ｘｅ、ＣＯ$_2$、Ａｒ、ＨｅおよびＫｒなどが挙げられるが、これらのものに限定されるものではない。またこれらのガスのうち、２種以上を混合して使用することもできる。

[0069] その構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体のキャリアガスとしては、Ｎ$_2$、アルゴンなどの不活性ガスを用いることが好ましい。また、その構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体には、更にＳＯ$_2$を含んでもよい。ＳＯ$_2$はフロート法などで連続的にガラス板を生産する際に使用されており、徐冷域において搬送ローラーがガラス板と接触して、ガラスに疵を発生させることを防ぐ働きがある。また、高温で分解するガスを含んでいてもよい。

[0070] 更に、その構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体または液体には、水蒸気または水を含んでもよい。水蒸気は加熱した水に窒素、ヘリウム、アルゴン、二酸化炭素などの不活性ガスをバブリングさせて取り出すことができる。大量の水蒸気が必要な場合は、気化器に水を送り込んで直接気化させる方法をとることも可能である。

[0071] 本発明において溶融ガラスを板状のガラス板に成形する方法の具体例としては例えばフロート法が挙げられる。フロート法では、ガラスの原料を溶解する溶融炉と、溶融ガラスを溶融金属（錫等）上に浮かせてガラスリボンを成形するフロートバスと、該ガラスリボンを徐冷する徐冷炉とを有するガラス製造装置を用いてガラス板が製造される。

[0072] 溶融金属（錫）浴上でガラスが成形される際に、溶融金属浴上を搬送されるガラス板に対して、金属面に触れていない側からその構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体または液体を供給して当該ガラス板表面を処理してもよい。溶融金属（錫）浴に続く徐冷領域では、ガラス板はローラー

搬送により搬送される。

[0073] ここで、徐冷領域とは、徐冷炉内だけではなく、フロートバス内で上記溶融金属（錫）浴から搬出されてから徐冷炉内に搬送されるまでの部分も含むものである。徐冷領域においては溶融金属（錫）に触れていない側から当該ガスを供給してもよい。

[0074] 図１０（ａ）にフロート法によるガラス板の製造において、その構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体を供給してガラス表面を処理する方法の概略説明図を示す。

[0075] 溶融ガラスを溶融金属（錫等）上に浮かせてガラスリボン１０１を成形するフロートバスにおいて、フロートバス内に挿入したビーム１０２により、その構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体を、該ガラスリボン１０１に吹き付ける。図１０（ａ）に示すように、該気体は、ガラスリボン１０１が溶融金属面に触れていない側からガラスリボン１０１に吹き付けることが好ましい。矢印Ｙａは、フロートバスにおいてガラスリボン１０１が流れる方向を示す。

[0076] ビーム１０２によりガラスリボン１０１に前記気体を吹き付ける位置は、ガラス転移点が５５０℃以上の場合には、ガラスリボン１０１が好ましくは６００～９００℃、より好ましくは７００℃～９００℃、さらに好ましくは７５０～８５０℃、典型的には８００℃の位置であることが好ましい。また、ビーム１０２の位置は、ラジエーションゲート１０３の上流であってもよいし、下流であってもよい。ガラスリボン１０１に吹きつける前記気体の量は、ＨＦとして$１×１０^{-6}$～$５×１０^{-4}$ｍｏｌ／ガラスリボン$１ｃｍ^{2}$であることが好ましい。

[0077] 図１０（ｂ）に図１０（ａ）のＡ－Ａ断面図を示す。ビーム１０２によりＹ１の方向からガラスリボン１０１に吹き付けられた前記気体は、「ＩＮ」から流入して、「ＯＵＴ」の方向から流出する。すなわち、矢印Ｙ４およびＹ５の方向に移動して、ガラスリボン１０１に曝露する。また、矢印Ｙ４の方向に移動した該気体は矢印Ｙ２の方向から流出し、矢印Ｙ５の方向に移動

した該気体は矢印Ｙ３の方向から流出する。

[0078] ガラスリボン１０１の幅方向の位置によって化学強化後におけるガラス板の反り量が変化する場合もあり、そのような場合は、前記気体の量を調整することが好ましい。すなわち、反り量が大きい位置には該気体を吹きつける量を多くし、反り量が少ない位置には該気体を吹きつける量を少なくすることが好ましい。

[0079] ガラスリボン１０１の位置によって化学強化後におけるガラス板の反り量が変化する場合には、ビーム１０２の構造を、ガラスリボン１０１の幅方向で前記気体量を調整可能な構造とすることにより、ガラスリボン１０１の幅方向で反り量を調整してもよい。

[0080] 具体例として、前記気体の量をガラスリボン１０１の幅方向１１０をＩ～ＩＩＩで３分割して調整するビーム１０２の断面図を図１１（ａ）示す。ガス系統１１１～１１３は、隔壁１１４，１１５によって分割されており、それぞれガス吹き穴１１６から該気体を流出させて、ガラスに吹き付ける。

[0081] 図１１（ａ）における矢印は気体の流れを示す。図１１（ｂ）における矢印は、ガス系統１１１における気体の流れを示す。図１１（ｃ）における矢印は、ガス系統１１２における気体の流れを示す。図１１（ｄ）における矢印は、ガス系統１１３における気体の流れを示す。

[0082] ガラス板にその構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体または液体をガラス表面に供給する方法としては、例えば、インジェクタを用いる方法、および導入チューブを用いる方法等が挙げられる。

[0083] 本発明で用いることのできるガラス板の表面処理に用いるインジェクタの模式図を図１および図２に示す。図１は、本発明で用いることのできる両流しタイプのインジェクタを模式的に示す図である。図２は、本発明で用いることのできる片流しタイプのインジェクタを模式的に示す図である。

[0084] インジェクタより供給される「その構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体または液体」が気体である場合、インジェクタの気体吐出口とガラス板との距離は５０ｍｍ以下であることが好ましい。

[0085] 前記距離を５０ｍｍ以下とすることにより、気体が大気中に拡散するのを抑制し、所望するガス量に対して、ガラス板に十分量のガスを到達させることができる。逆にガラス板との距離が短すぎると、例えばフロート法で生産されるガラス板にオンラインで処理をする際に、ガラスリボンの変動により、ガラス板とインジェクタが接触する恐れがある。

[0086] またインジェクタより供給される「その構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体または液体」が液体である場合、インジェクタの液体吐出口とガラス板との距離には特段の制限がなく、ガラス板が均一に処理できるような配置であればよい。

[0087] インジェクタは、両流しまたは片流しなど、いずれの態様で用いてもよく、ガラス板の流れ方向に直列に２個以上並べて、ガラス板表面を処理してもよい。両流しインジェクタとは、図１に示す通り、吐出から排気へのガスの流れがガラス板の移動方向に対して、順方向と逆方向に均等に分かれるインジェクタである。

[0088] 片流しインジェクタとは、図２に示す通り、吐出から排気へのガスの流れがガラス板の移動方向に対して順方向もしくは逆方向のいずれかに固定されるインジェクタである。片流しインジェクタを使用するときは、気流安定性の点でガラス板上のガスの流れとガラス板の移動方向が同じであること方が好ましい。

[0089] また、その構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体または液体の供給口と、未反応のその構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体または液体ならびにガラス板と反応して生成する気体、またはその構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体または液体のうち２種以上のガスが反応して生成する気体の排気口とが、ガラス板の同じ側の面に存在することが好ましい。

[0090] 搬送されているガラス板表面に対してその構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体または液体を供給して表面処理をするにあたっては、例えば、ガラス板がコンベヤーの上を流れている場合は、コンベヤーに触れて

いない側から供給してもよい。また、コンベヤーベルトにメッシュベルトなどのガラス板の一部が覆われていないメッシュ素材を用いることにより、コンベヤーに触れている側から供給してもよい。

[0091] また２つ以上のコンベヤーを直列に並べて、隣り合うコンベヤーの間にインジェクタを設置することにより、コンベヤーに触れている側から当該ガスを供給してガラス板表面を処理してもよい。また、ガラス板がローラーの上を流れている場合は、ローラーに触れていない側から供給してもよいし、ローラーに触れている側において、隣り合うローラーの間から供給してもよい。

[0092] ガラス板の両方の側から同じまたは異なるガスを供給してもよい。例えば、ローラーに触れていない側と、ローラーに触れている側の両方の側からガスを供給してガラス板を表面処理してもよい。例えば、徐冷領域で両方の側からガスを供給する場合は、連続的に搬送されているガラスに対してインジェクタを、ガラス板を挟んで向かい合うように配置して、ローラーに触れていない側とローラーに触れている側の両方の側からガスを供給してもよい。

[0093] ローラーに触れている側に配置されるインジェクタと、ローラーに触れていない側に配置されるインジェクタは、ガラス板の流れ方向に異なる位置に配置してもよい。異なる位置に配置するにあたっては、いずれがガラス板の流れ方向に対して上流に配置されても、下流に配置されてもよい。

[0094] フロート法によるガラス製造技術とＣＶＤ技術を組み合わせて、オンラインで機能膜付きガラス板が製造されていることは広く知られている。この場合透明導電膜及びその下地膜については、いずれも錫に触れていない面から、もしくは、ローラーに触れていない面からガスを供給して、ガラス板上に製膜されることが知られている。

[0095] 例えば、このオンラインＣＶＤによる機能膜付きガラス板の製造において、ローラーに触れている面にインジェクタを配置して、そのインジェクタからガラス板にその構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体または液体を供給してガラス板表面を処理してもよい。

[0096]　本発明においては、その構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体または液体を搬送中のガラス板の表面に供給して該表面を処理する際のガラス板の温度は、該ガラス板のガラス転移温度をＴｇとした場合に、ガラス板の表面温度が（Ｔｇ－２００℃）～（Ｔｇ＋３００℃）であることが好ましく、（Ｔｇ－２００℃）～（Ｔｇ＋２５０℃）であることがより好ましい。なお、以上にかかわらずガラス板の表面温度は（Ｔｇ＋３００℃）以下である限り、６５０℃超であることが好ましい。後掲の実施例で示されるようにガラス板の表面温度が６５０℃以下で脱アルカリ処理すると凹部が発生しやすくなる。

[0097]　ガラス板における凹部の発生を抑制し、且つ化学強化後の反りの改善効果を得るためには、（Ｔｇ＋９０）℃以上であることが好ましい。本明細書において、凹部とはＳＥＭにより視認できるガラス板の表面に発生する微小穴である。ガラス板に凹部が発生することにより、ガラス板の強度が低下する。

[0098]　凹部は典型的には、表面から深さ方向に縮径した後、略球状の袋状に広がった形状を示す。このような凹部の直径は、縮径部と袋状部の間のくびれ部分の直径を表し、走査電子顕微鏡（Ｓｃａｎｎｉｎｇ　Ｅｌｅｃｔｒｏｎ　Ｍｉｃｒｏｓｃｏｐｅ：ＳＥＭ）等により観察することができる。凹部の深さは、ガラス表面から袋状部の最深部までの深さを表わし、断面ＳＥＭ観察等により測定することができる。

[0099]　本発明における凹部は大きさが１０ｎｍ以上であるものをいい、通常は２０ｎｍ以上であり、また典型的には直径が４０ｎｍ以下である。凹部の深さはたとえば断面のＳＥＭ観察により測定されるが、その深さは通常１０ｎｍ以上であり、また典型的には１５０ｎｍ以下である。

[0100]　Ｆ濃度が大きい方の表面に凹部が７個／μm^2超の密度で存在すると、化学強化されたガラス板の強度が低下するおそれがある。したがって、凹部が存在するとしてもその密度は６個／μm^2以下であることが好ましく、より好ましくは４個／μm^2以下であり、最も好ましくは０個／μm^2である。なお、

凹部密度が６個／μｍ^{2}のときの凹部平均間隔は４６０ｎｍである。

[0101] 凹部の有無を、ＨＦ総接触量（ｍｏｌ／ｃｍ^{2}）とＨＦ処理温度（℃）に対してプロットすると、図１６に示すグラフのように相関関係を示す。図１６では、凹部未発生を○、凹部発生を×でプロットしている。

[0102] ここで、ＨＦ総接触量とＨＦ処理温度が下記式（ａ）を満たすことにより、ＨＦ処理による凹部は発生しないと考えられる。すなわち、（１）処理温度が低く（フッ化物の揮散速度が遅く）、（２）ＨＦ総接触量が多い（フッ化物の生成速度が速い）場合に、凹部がより発生しやすいと考えられる。

Ｙ＞８１ｌｎＸ＋１５００…式（ａ）

式（ａ）において、ＹはＨＦ処理温度（℃）、ＸはＨＦ総接触量（ｍｏｌ／ｃｍ^{2}）を表わし、Ｘは下記式（ｂ）により求められる。

［ＨＦ総接触量（ｍｏｌ／ｃｍ^{2}）］＝［ＨＦガス濃度（体積％）］×［ガス流量（ｍｏｌ／ｓ／ｃｍ^{2}）］×［処理時間（ｓ）］…（ｂ）

[0103] 図１７にＨＦ処理による凹部発生のメカニズムの説明図を示す。ガラスをＨＦ処理することによりフッ化物の生成と揮散が生じ［図１７（ａ）］、ＨＦと硝子の反応によるフッ化物の生成速度が、生成したフッ化物の揮散速度よりも早い場合に、生成したフッ化物が処理面に残存し［図１７（ｂ）］、溶融したフッ化物がエッチングしながら結晶成長するとともに溶融塩が減少し［図１７（ｃ）］、その結果最終生成物が凹部として観察される［図１７（ｄ）］と考えられる。

[0104] また、その構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体または液体をガラス板表面に供給する際のガラス板表面の圧力は、大気圧－１００パスカルから大気圧＋１００パスカルの圧力範囲の雰囲気であることが好ましく、大気圧－５０パスカルから大気圧＋５０パスカルの圧力範囲の雰囲気であることがより好ましい。

[0105] ガス流量について、その構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体または液体としてＨＦを用いた場合について代表して述べる。ＨＦでガラス板を処理するにあたっては、ＨＦ流量が多いほど化学強化処理時の反り改

善効果が大きいため好ましく、全ガス流量が同じ場合は、ＨＦ濃度が高いほど、化学強化処理時の反り改善効果が大きくなる。

[0106] 全ガス流量とＨＦガス流量の両方が同じ場合は、ガラス板を処理する時間が長いほど、化学強化処理時の反り改善効果が大きくなる。例えばガラス板を加熱した後に、その構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体または液体を用いてガラス板表面を処理する場合、ガラス板の搬送速度が低いほど化学強化後の反りが改善する。全ガス流量やＨＦ流量をうまくコントロールできない設備でも、ガラス板の搬送速度を適宜コントロールすることによって、化学強化後の反りを改善することができる。

[0107] また、図９に、導入チューブを用いてその構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体をガラス板に供給する方法の模式図を示す。導入チューブを用いてその構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体をガラス板に供給する方法としては、具体的には、例えば、予め、処理温度で加熱しておいた管状炉６０中央に設置した反応容器６１内にサンプル乗せ台車６２に乗せたガラス板のサンプル６３を、スライダー６４を動かすことにより移動させる。

[0108] 次に好ましくは６０～１８０秒間均熱化処理を行なった後、導入チューブ６５からその構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体を導入方向６７の方向で導入して保持し、排気方向６８から排気する。保持時間終了後、サンプル６３をサンプル取り出し棒６６で、徐冷条件（例えば、５００℃１分保持および４００℃１分保持）を経てサンプルを取り出す。

[0109] 導入チューブ６５からガラス板に導入するフッ素原子が存在する分子を含有する気体の濃度は０．０１～１％であることが好ましく、０．０５～０．５％であることがより好ましい。また、該気体を導入後の保持時間は、１０～６００秒間であることが好ましく、３０～３００秒間であることがより好ましい。

[0110] ３．化学強化

化学強化は、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イオンまたはＮａイオン）をイオン半径のより大きなアルカリイオン（典型的には、Ｋイオン）に交換することで、ガラス表面に圧縮応力層を形成する処理である。化学強化処理は従来公知の方法によって行うことができる。

[0111] 本発明のガラス板は、化学強化後の反りが改善されたガラス板である。化学強化前のガラス板に対する化学強化後のガラス板の反りの変化量（反り変化量）は、三次元形状測定器（例えば、三鷹光器株式会社製）で測定することができる。

[0112] 本発明において、化学強化後の反りの改善は、その構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体または液体により表面処理する以外は全て同じ条件の実験において、以下に示す式により求める反り改善率により評価する。

[0113] 反り改善率（％）＝［１－（ΔＹ／ΔＸ）］×１００ΔＸ：未処理ガラス板の化学強化による反り変化量ΔＹ：処理ガラス板の化学強化による反り変化量

ここで反り変化量は、ΔＸ＞０とする。ΔＹはΔＸと同方向に反る場合にΔＹ＞０、ΔＸと逆方向に反る場合はΔＹ＜０となる。

[0114] その構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体または液体により表面処理してないガラス板はΔＸ＝ΔＹとなり、反り改善率０％となる。またΔＹが負の値をとる場合は、反り改善率＞１００％となる。

[0115] ガラス板のＣＳ（表面圧縮応力）およびＤＯＬ（圧縮応力層の深さ）は、表面応力計により測定することができる。化学強化ガラスの表面圧縮応力は６００ＭＰａ以上であることが好ましく、圧縮応力層の深さは１５μｍ以上であることが好ましい。化学強化ガラスの表面圧縮応力および圧縮応力層の深さを当該範囲とすることにより、優れた強度と耐傷性が得られる。

[0116] 以下、本発明のガラス板を化学強化した後、フラットパネルディスプレイ用のカバーガラスとして用いた例について説明する。図３は、カバーガラスが配置されたディスプレイ装置の断面図である。なお、以下の説明において

、前後左右は図中の矢印の向きを基準とする。

[0117] ディスプレイ装置４０は、図２に示すように、筐体１５内に設けられた表示パネル４５と、表示パネル４５の全面を覆い筐体１５の前方を囲うように設けられるカバーガラス３０とを備える。

[0118] カバーガラス３０は、主として、ディスプレイ装置４０の美観や強度の向上、衝撃破損防止などを目的として設置されるものであり、全体形状が略平面形状の一枚の板状ガラスから形成される。カバーガラス３０は、図２に示すように、表示パネル４５の表示側（前側）から離間するように（空気層を有するように）設置されていてもよく、透光性を有する接着膜（図示せず）を介して表示パネル４５の表示側に貼り付けられてもよい。

[0119] カバーガラス３０の表示パネル４５からの光を出射する前面には機能膜４１が設けられ、表示パネル４５からの光が入射する背面には、表示パネル４５と対応する位置に機能膜４２が設けられている。なお、機能膜４１、４２は、図２では両面に設けたが、これに限らず前面または背面に設けてもよく、省略してもよい。

[0120] 機能膜４１、４２は、例えば、周囲光の反射防止、衝撃破損防止、電磁波遮蔽、近赤外線遮蔽、色調補正、および／または耐傷性向上などの機能を有し、厚さおよび形状などは用途に応じて適宜選択される。機能膜４１、４２は、例えば、樹脂製の膜をカバーガラス３０に貼り付けることにより形成される。あるいは、蒸着法、スパッタ法またはＣＶＤ法などの薄膜形成法により形成されてもよい。

[0121] 符号４４は、黒色層であり、例えば、顔料粒子を含むインクをカバーガラス３０に塗布し、これを紫外線照射、または加熱焼成した後、冷却することによって形成された被膜であり、筐体１５の外側からは表示パネル等が見えなくなり、外観の審美性を向上させる。

実施例

[0122] 以下に本発明の実施例について具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

[0123] （ガラス板の組成）

本実施例では、以下の組成の硝材Ａ～Ｄのガラス板を用いた。

（硝材Ａ）モル％表示で、SiO_2を７２．０％、Al_2O_3を１．１％、Na_2Oを１２．６％、K_2Oを０．２％、ＭｇＯを５．５％、ＣａＯを８．６％含有するガラス（ガラス転移温度５６６℃）

（硝材Ｂ）モル％表示で、SiO_2を６４．３％、Al_2O_3を６．０％、Na_2Oを１２．０％、K_2Oを４．０％、ＭｇＯを１１．０％、ＣａＯを０．１％、ＳｒＯを０．１％、ＢａＯを０．１％およびZrO_2を２．５％含有するガラス（ガラス転移温度６２０℃）

（硝材Ｃ）モル％表示で、SiO_2を６４．３％、Al_2O_3を８．０％、Na_2Oを１２．５％、K_2Oを４．０％、ＭｇＯを１０．５％、ＣａＯを０．１％、ＳｒＯを０．１％、ＢａＯを０．１％およびZrO_2を０．５％含有するガラス（ガラス転移温度６０４℃）

（硝材Ｄ）モル％表示で、SiO_2を７３．０％、Al_2O_3を７．０％、Na_2Oを１４．０％、ＭｇＯを６．０％、含有するガラス（ガラス転移温度６１７℃）

[0124] （反り量の測定）

化学強化前に三鷹光器株式会社製三次元形状測定器（ＮＨ－３ＭＡ）で反り量を測定した後、各ガラスを化学強化し、化学強化後の反り量も同様に測定し、下式で表されるΔ反り量を算出した。なお、後述の実施例６の反り量測定では株式会社ニデック製フラットネステスターＦＴ－１７を使用した。

Δ反り量＝化学強化後反り量－化学強化前反り量

[0125] （反り改善率）

化学強化後の反りの改善は、その構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体または液体により表面処理する以外は全て同じ条件の実験において、以下に示す式により求める反り改善率により評価した。

[0126] 反り改善率（％）＝［１－（ΔＹ／ΔＸ）］×１００

ΔＸ：未処理ガラス板の化学強化による反り変化量

ΔＹ：処理ガラス板の化学強化による反り変化量

ここで反り変化量は、ΔＸ＞０とした。ΔＹはΔＸと同方向に反る場合にΔＹ＞０、ΔＸと逆方向に反る場合はΔＹ＜０とした。

[0127] （二次イオン質量分析）

二次イオン質量分析における元素Ｍの同位体M_1の二次イオン強度I_{M1}は、一次イオン強度I_P、マトリックスのスパッタ率Ｙ、元素Ｍの濃度C_M（全濃度に対する比）、同位体M_1の存在確率α_1、元素Ｍの二次イオン化率β_M、および質量分析計の透過効率η（検出器の検出効率を含む）に比例する。

$I_{M1}=A\cdot I_P\cdot Y\cdot C_M\cdot \alpha_1\cdot \beta_M\cdot \eta$ （式１）

[0128] Ａは一次イオンビームの走査範囲に対する二次イオンの検出面積の比である。同じ試料の中の主成分元素などを参照元素として用い、（式１）との比をとることによりηを消去した。

[0129] ここで参照元素をＲ、その同位体をR_jとした場合、（式２）が得られる。

$I_{M1}/I_{Rj}=(C_M\cdot \alpha_1\cdot \beta_M)/(C_R\cdot \alpha_j\cdot \beta_R)=C_M/K$ （式２）

Ｋは元素Ｍの元素Ｒに対する相対感度因子である。

$K=(C_R\cdot \alpha_j\cdot \beta_R)/(\alpha_1\cdot \beta_M)$ （式３）

元素Ｍの濃度は（式４）より求めた。

$C_M=K\cdot I_{M1}/I_{Rj}$ （式４）

[0130] 本発明においては、ＦはM_1に、ＳｉはR_jにそれぞれ対応する。したがって、（式２）より両者の強度比（Ｆ／Ｓｉ）はフッ素濃度C_HをＫで除したものに等しい。すなわち、Ｆ／Ｓｉをフッ素濃度の直接的な指標とした。

[0131] 二次イオン質量分析の分析条件は以下とした。

測定装置：アルバック・ファイ社製　ＡＤＥＰＴ１０１０

一次イオン種：Cs^+

一次加速電圧：５．０ｋＶ

一次イオンカレント：１μＡ

一次イオン入射角（試料面垂直方向からの角度）：６０°

ラスターサイズ：２００ｘ２００μｍ^2

検出領域：４０ｘ４０μｍ^2

二次イオン極性：マイナス

中和用の電子銃使用：有

[0132] また、ＳＩＭＳ分析によって得られる深さ方向プロファイルの横軸の深さは、分析クレーターの深さを触針式膜厚計（Ｖｅｅｃｏ社製Ｄｅｋｔａｋ１５０）によって測定した。

[0133] （凹部の有無）

ガラスのＨＦ処理面をＳＥＭ観察し、観察視野内（倍率５万～２０万倍）において、凹部が一か所以上観察された場合、凹部有りとした。

[0134] （ボールオンリング試験）

ボールオンリング（Ｂａｌｌ　ｏｎ　Ｒｉｎｇ；ＢＯＲ）試験では、ガラス板を水平に載置した状態で、ＳＵＳ３０４製の加圧治具（焼入れ鋼、直径１０ｍｍ、鏡面仕上げ）を用いてガラス板を加圧し、ガラス板の強度を測定した。

[0135] ＳＵＳ３０４製の受け治具（直径３０ｍｍ、接触部の曲率Ｒ２．５ｍｍ、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を水平に設置し、ガラス板の上方には、ガラス板を加圧するための、加圧治具を設置した。ガラス板の上方から、ガラス板の中央領域を加圧し、ガラスが破壊された際の、破壊荷重（単位Ｎ）をＢＯＲ強度とした。なお、試験条件は下記の通りとした。

サンプルの厚み：１．１（ｍｍ）

加圧治具の下降速度：１．０（ｍｍ／ｍｉｎ）

[0136] ［実施例１］

（１）フロートガラスの製造

硝材Ｃのガラス板を、板厚０．８ｍｍになるようにフロート法で製造し、５０×５０ｍｍに切断してフロート板ガラスを作製した。大気圧ＣＶＤ法で用いる両流しインジェクタ１０を用いて、図１に示す模式図のようにして、

ガラス板の表面に、ＳｉO_2を含むガスまたはフッ化水素を含むガスを接触させた。また、それぞれリファレンスとして、ガラスの表面にN_2を含むガスを接触させた。

[0137] すなわち、ＳｉO_2を含むガスについては、図１に示す中央スリット１から、Ｓｉ$H_4$０．０９ＳＬＭと窒素（N_2）４０．４ＳＬＭを混合したガスを１５０℃に加熱して流速７２ｃｍ／ｓで、外スリット２から$O_2$４．１ＳＬＭと$N_2$３６．５ＳＬＭをガス板に向けて吹きつけた。リファレンスとして、図１に示す中央スリット１から、窒素（N_2）４０．５ＳＬＭを混合したガスを１５０℃に加熱して流速７２ｃｍ／ｓで、外スリット２から$N_2$４０．６ＳＬＭをガラス板に向けて吹きつけた。ガスはガラス板２０上を流路４を通じて流れ、排気スリット５では吹きつけガス流量の２倍量を排気している。ガスの温度と流速の計測には、熱線風速計（カノマックス社製、クリモマスター６５４３）を用いた。ガラス板は５８０℃に加熱して、速度４ｍ／ｍｉｎで搬送した。ガラス板の温度は、ガスを吹き付ける直前に放射温度計を設置して測定した。

[0138] また、フッ化水素を含むガスについては、図１に示す中央スリット１から、ＨＦ１．０ＳＬＭ（標準状態での気体で毎分リットル）と窒素（N_2）５９．０ＳＬＭを混合したガスを１５０℃に加熱して流速６４．０ｃｍ／ｓで、外スリット２から$N_2$３０ＳＬＭをガラス板に向けて吹きつけた。リファレンスとして、図１に示す中央スリット１から、窒素（N_2）６０．０ＳＬＭを含むガスを１５０℃に加熱して流速６４．０ｃｍ／ｓで、外スリット２から$N_2$３０ＳＬＭをガラス板に向けて吹きつけた。

[0139] ガスはガラス板２０上を流路４を通じて流れ、排気スリット５では吹きつけガス流量の２倍量を排気している。ガスの温度と流速の計測には、熱線風速計（カノマックス社製、クリモマスター６５４３）を用いた。

[0140] ガラス板は５３０℃または５９０℃で３０分間または１２０分間加熱して、速度０．２／ｍｉｎまたは２ｍ／ｍｉｎで搬送した。ガラス板の温度は、ガスを吹き付ける直前に放射温度計を設置して測定した。

[0141] ＳｉO_2を製膜したガラス板については、得られたガラス板を硝酸カリウム溶融塩により４３５℃にて４時間化学強化し、Δ反り量を測定した。得られた結果を図４に示す。

[0142] また、ＨＦ処理したガラス板については、得られたガラス板を硝酸カリウム溶融塩により、４３５℃にて２、４または６時間処理し、Δ反り量を測定した。得られた結果を図５に示す。また、図６に、ＨＦ処理またはN_2処理したガラスを、予熱３０分間で化学強化した場合と予熱１２０分間で化学強化した場合との化学強化後のガラス板のΔ反り量差を示す。

[0143] 図４に示すように、ＳｉO_2製膜したガラス板は、化学強化後の反り量が予熱時間により大きく異なることがわかった。一方、図５および図６に示すように、ＨＦ処理したガラス板は、予熱時間を変化させたとしても、化学強化後の反り量の変化が生じにくいことがわかった。

[0144] ［実施例２］

図７に示す模式図のように、硝材Ｃのフロート法により製造したガラスを、体積３．２Ｌの石英管５０に入れ、管内を真空にした後、$H_2$１０％および$N_2$９０％の混合ガスで系内を充填した。系全体に$H_2$１０％および$N_2$９０％の混合ガスを流量１．６Ｌ／ｍｉｎで導入しながら、３分間加熱しガラス板５１の温度を昇温させた。$H_2$１０％および$N_2$９０％の混合ガスはガス導入方向５３から導入してガス排出方向５４に排出した。

[0145] 昇温させたガラス板５１を８００℃で３０秒間加熱しながら、内径３．５～４．０ｍｍのガス導入ノズル５２で表１に示す濃度のＨＦまたはフロンを流量０．４Ｌ／ｍｉｎでガラス板５１に吹きつけた。その後、$H_2$１０％および$N_2$９０％の混合ガスを流量１．６Ｌ／ｍｉｎで導入しながら、２０分間かけて降温させた。

[0146] 得られたＨＦまたはフロンで表面処理したガラス板を、硝酸カリウム溶融塩により４３５℃にて４時間化学強化し、Δ反り量、反り改善率を測定した。その結果を表１に示す。

また、ＳＩＭＳ分析により、ガラス表面におけるフッ素導入量を測定し、

反り改善率とガラス表面から深さ２０μｍに導入されたフッ素導入量との相関関係について得られた結果を図８に示す。

[0147]

[表1]

		実施例2-1	実施例2-2	比較例2-1	実施例2-3	実施例2-4	実施例2-5	実施例2-6	実施例2-7	比較例2-2
硝材		A	A	A	C	C	C	C	C	C
表面処理		HF-400ppm	HF-800ppm	N_2-100%	HF-400ppm	HF-800ppm	ﾌﾛﾝ-400ppm	ﾌﾛﾝ-800ppm	ﾌﾛﾝ-5000ppm	N_2-100%
処理温度		712℃	712℃	712℃	800℃	800℃	800℃	800℃	800℃	800℃
反り量	化学強化前	45.6	45.0	37.7	30.3	35.3	37.0	30.0	28.3	23.3
	化学強化後	64.4	57.9	66.8	17.7	19.0	34.0	24.3	-13.3	46.3
⊿反り量 (μm)		18.8	12.9	29.2	-12.6	-16.3	-3.0	-5.7	-41.6	23.0
反り率 (%)		64.4%	44.2%	100.0%	-54.7%	-70.6%	-13.0%	-24.6%	-180.6%	100.0%
反り改善率 (%)		35.6%	55.8%	0.0%	154.7%	170.6%	113.0%	124.6%	280.6%	0.00%
F/Si強度比平均値(1)(0-20μm)		-	-	-	3.6E+18	5.5E+18	6.0E+18	5.5E+18	7.9E+18	3.8E+17
F/Si強度比平均値(2)(50-70μm)		-	-	-	4.0E+17	4.0E+17	4.0E+17	4.0E+17	4.0E+17	4.0E+17
(1)/(2)		-	-	-	8.9	13.7	15.0	13.8	19.9	0.9

[0148]　表１および図８に示すように、表面をＨＦ処理またはフロン処理して一方の面のフッ素濃度を高めた後に化学強化することにより、化学強化後のガラス板の反りが改善されることがわかった。

[0149]　また、各実施例及び比較例のガラス板のＨＦ処理面を、倍率５万倍でＳＥＭを用いて表面観察を行うと、実施例２－５、２－６、２－７においてのみ、表面に凹部が観察された。また、それぞれのガラス板における表面の凹部密度をＳＥＭ観察画像から見積もると、実施例２－５は５個／μm^2、実施例２－６は１３個／μm^2、実施例２－７は１７２個／μm^2である。

[0150]［実施例３］

図９に示す模式図のように、硝材Ｃからなる大きさ５０ｍｍ×５０ｍｍ、板厚０．７ｍｍｔのガラス板を用いて実験した。予め、処理温度で加熱しておいた管状炉６０中央に設置した反応容器６１内にサンプル乗せ台車６２に乗せたガラス板のサンプル６３をスライダー６４を動かすことにより移動させた。

[0151]　次に３０秒間均熱化処理を行なった後、表２に示す温度条件、反応時間およびガス濃度で導入チューブ６５から処理ガス（フロン）をガス導入方向６７の方向で導入し、所定時間保持し、排気方向６８から排気した。保持時間終了後、サンプル６３をサンプル取り出し棒６６で、所定の徐冷条件（５００℃１分間保持、４００℃１分間保持）を経てサンプルを取り出した。

[0152]　なお、雰囲気導入は、管状炉６０内パージガスとして反応容器６１の条件と同等のN_2－１％H_2を用いた。導入ガスとしては、７５０℃付近で燃焼分解するＲ－１３４ａ（$C_2H_2F_4$）０．５％含有N_2ガス５００ｃｃ／ｌを、ガス量２ｌ／ｍｉｎでN_2導入方向６９の方向で管状炉６０に導入し排気方向７０で排気した。処理時間は５秒～５分間とし、その後N_2－１％H_2に切替えて冷却した。

[0153]　Ｂ面へのガスの回り込みの影響を排除するため、得られたガラス板の片面（Ｂ面）を１．８μｍ除去してＢ面エッチングした後、硝酸カリウム溶融塩により４３５℃に４時間化学強化処理し、反り改善率および、ＳＩＭＳ測定

により求めた、（１）処理面０－２０μｍ深さのＦ／Ｓｉ強度比、（２）処理面５０－７０μｍ深さのＦ／Ｓｉ強度比、（３）非処理面０－２０μｍ深さのＦ／Ｓｉ強度比を測定した。さらに（１）を（２）の値で除した値、（１）を（３）の値で除した値をそれぞれ算出した。得られた結果を表２に示す。

[0154]

[表2]

	フロン処理			反り量(μm)		⊿反り量(μm)	反り改善率(%)	SIMS分析結果				
	温度(℃)	反応時間(秒)	ガス濃度(%)	化学強化前	化学強化後			処理面F/Si強度比平均値(1)(0-20μm)	処理面F/Si強度比平均値(2)(50-70μm)	非処理面F/Si強度比平均値(3)(0-20μm)	(1)/(2)	(1)/(3)
実施例3-1	800	30	0.5	11	41.1	30.1	43	2.9E+19	-	-	-	-
実施例3-2	900	30	0.5	32.3	34.3	2	95	3.9E+19	4.0E+17	4.0E+17	98.7	98.7
実施例3-3	800	300	0.05	70.4	86.9	16.5	61	4.2E+19	4.0E+17	4.0E+17	105.3	105.3
比較例3-1	800	30	0	5.8	58.5	52.8	0	-	-	-	-	-
比較例3-2	900	30	0	25.6	63.8	38.2	0	-	-	-	-	-
比較例3-3	800	300	0	45.5	88.3	42.8	0	-	-	-	-	-
比較例3-4	650	30	0	5.7	55.3	49.5	0	-	-	-	-	-
比較例3-5	650	30	0.5	5.3	48.1	42.7	14	6.8E+18	-	-	-	-

[0155] 表２に示すように、フロンで表面処理した実施例３－１～３－３のガラス板は、フロンで表面処理しなかった比較例３－１～３－５のガラス板と比較して、化学強化後の反りが改善されていた。この結果から、表面をＨＦ処理またはフロン処理して一方の面のフッ素濃度を高めた後に化学強化すること

により、化学強化後のガラス板の反りが改善されることがわかった。

[0156] また、表２の結果により、ガラス板の表面をフロン処理して、一方の面における０－２０μｍ深さのＦ／Ｓｉ強度比の平均値を、同一面における５０－７０μｍ深さのＦ／Ｓｉ強度比の平均値や、もう片方の面における処理面０－２０μｍ深さのＦ／Ｓｉ強度比の平均値よりも大きくすることで、化学強化後の反り改善率が大幅に向上することがわかった。なお、実施例３－１～３－３および比較例３－１～３－５について凹部の発生は観察されなかった。

[0157] ［実施例４］

大気圧ＣＶＤ法で用いる両流しインジェクタ１０を用いて、図１に示す模式図のようにして、ガラス板２０の表面に、フッ化水素、N_2、H_2OまたはO_2を含むガスを接触させて表面処理した。

[0158] ガラス板２０の組成、大きさおよび板厚、並びにガラス板２０の表面処理の条件（処理方法、ガスの種類、レベル、ガラス板２０の搬送速度、温度、主原ＨＦ量、主原濃度、主原流速）は表３～７に示す通りとした。

[0159] また、実施例Ａ１～Ｄ１および比較例Ａ１～Ｄ１では１００ｍｍ×１００ｍｍのガラス板を表面処理した後、５０ｍｍ×５０ｍｍに切断後化学強化し、ガラス板の反りについて評価した。実施例Ｅ１～Ｒ３および比較例Ｅ１～Ｒ１では５０ｍｍ×５０ｍｍのガラス板を表面処理後に化学強化し、評価した。

[0160] 図１に示す中央スリット１から、フッ化水素、N_2、H_2OまたはO_2を含むガスを加熱して、外スリット２からN_2をガラス板に向けて吹きつけた。ガスはガラス板２０上を流路４を通じて流れ、排気スリット５では吹きつけガス流量の２倍量を排気させた。

[0161] ガスの温度と流速の計測には、熱線風速計（カノマックス社製、クリモマスター６５４３）を用いた。ガラス板は表３～７に記載の表面処理温度に加熱して搬送した。ガラス基体の温度は、ガスを吹き付ける直前に放射温度計を設置して測定した。

[0162]　得られた表面処理したガラス板を、表３～７に示す条件（温度、時間）で化学強化した。化学強化後の評価結果（ＣＳ、ＤＯＬ）および反りについての評価結果（反り、Δ反り量、反り改善率）、および表面処理したガラス板の表面における深さ０～２０μｍの平均Ｆ濃度および深さ５０～７０μｍの平均Ｆ濃度をＳＩＭＳ分析により測定した結果を表３～７に示す。

[0163]　ＣＳおよびＤＯＬは、折原製作所社製表面応力計（ＦＳＭ－６０００ＬＥ）を用いて測定した。なお、表６および表７の「（１）／（２）」欄に記載の数値は、各実施例及び比較例に記載の「（１）深さ０～２０μｍの平均Ｆ濃度」を「（２）深さ５０～７０μｍの平均Ｆ濃度」で除した値である。上述の通り、平均Ｆ濃度の割り算は、平均Ｆ／Ｓｉ値の割り算と同じ意味を持つ。

[0164]

[表3]

			実施例A1	実施例A2	比較例A1	実施例B1	実施例B2	比較例B1	実施例D1	比較例D1	実施例E1	実施例E2	比較例E1
基板	組成		B	B	B	A	A	A	B	B	C	C	C
	板厚	(mm)	2	2	2	2	2	2	0.7	0.7	0.8	0.8	0.8
表面処理	処理方法		搬送	搬送	素板	搬送	搬送	素板	搬送	搬送	搬送	搬送	搬送
	ガス		HF	HF	N_2	HF	HF	N_2	HF	N_2	HF	HF	N_2
	level	(mm)	10	10	10	10	10	10	10	10	9	9	9
	搬送速度	(m/min)	2	2	-	2	2	-	2	2	2	2	2
	温度	℃	560	600	-	560	600	-	600	600	500	500	500
	主原HF量	(L/min)	-	-	-	-	-	-	0.56	0.56	0.28	0.56	–
	主原濃度	(%)	5.9	5.9	ref	5.9	5.9	ref	5.9	–	0.9	1.9	–
	主原流速	(cm/s)	64	64	-	64	64	-	64	64	32	32	32
化学強化条件	温度	(℃)	450	450	450	450	450	450	450	450	435	435	435
	時間	(hr)	2	2	2	2	2	2	2	2	4	4	4
化学強化結果	CS	(Mpa)	780	780	779	712	650	660	802	835	804	808	821
	DOL	(μm)	31.6	31.2	33.1	7.9	7.1	7.6	29.6	30.2	43.0	44.6	42.4
反り	反り量 (μm)	化学強化前	1.5	-1.6	-2.0	5.1	11.2	0.0	43	42.4	7.4	9.7	5.9
		化学強化後	2.9	1.5	5.0	6.2	12.5	5.3	42.1	72.2	34.6	32.9	46.3
	⊿反り量	(μm)	1.4	3.0	7.0	1.0	1.2	5.3	-0.9	29.8	27.2	23.2	40.4

[0165]

[表4]

			実施例F1	実施例F2	比較例F1	比較例F2	比較例F3	実施例G1	実施例G2	比較例G1	比較例G2	比較例G3
基板	組成		C	C	C	C	C	D	D	D	D	D
	板厚 (mm)		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
表面処理	処理方法		搬送	搬送	搬送	搬送	搬送	搬送	搬送	搬送	搬送	搬送
	ガス		HF	HF	N_2	H_2O	O_2	HF	HF	N_2	H_2O	O_2
	level (mm)		9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
	搬送速度 (m/min)		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	温度 ℃		600	600	600	600	600	500	500	500	600	600
	主原HF量 (L/min)		0.28	0.56	-	-	-	0.28	0.56	-	-	-
	主原濃度 (%)		0.9	1.9	-	83	83.3	0.9	1.9	-	83	83.3
	主原流速 (cm/s)		32	32	32	32	32	32	32	32	32	32
化学強化条件	温度 (℃)		435	435	435	435	435	435	435	435	435	435
	時間 (hr)		4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
化学強化結果	CS (Mpa)		838	833	857	846	846	694	683	693	742	740
	DOL (μm)		42.9	42.9	42.2	42.3	42.1	38.4	38.3	38.6	36.7	36.7
反り	反り量 (μm)	化学強化前	16.3	21.6	17.7	7.17	10.58	-3.1	-2.1	-4.1	-6.1	-6.2
		化学強化後	16.7	8.7	40.8	30	37.7	3.3	2.4	11.7	10.2	10.5
	⊿反り量 (μm)		0.4	-12.9	23.2	22.8	27.1	6.4	4.5	15.8	16.3	16.7

[0166]

[表5]

		実施例H1	実施例H2	比較例H1	実施例I1	比較例I1	実施例J1	比較例J1	実施例K1	実施例K2	比較例K1
基板	組成	D	D	D	D	D	D	D	C	C	C
	板厚 (mm)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7	0.7	0.7
表面処理	処理方法	搬送	搬送	搬送	搬送	搬送	搬送	搬送	搬送	搬送	搬送
	ガス	HF	HF	N_2	HF	N_2	HF	N_2	HF	HF	N_2
	level (mm)	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
	搬送速度 (m/min)	2	2	2	2	2	2	2	2	0.2	2
	温度 ℃	600	600	600	500	500	600	600	590	590	590
	主原HF量 (L/min)	0.28	0.56	-	0.56	-	0.56	-	1	1	-
	主原濃度 (%)	0.9	1.9	-	1.9	-	1.9	-	1.7	1.7	-
	主原流速 (cm/s)	32	32	32	32	32	32	32	64	64	64
化学強化条件	温度 (℃)	435	435	435	435	435	435	435	465	465	465
	時間 (hr)	4	4	4	4	4	4	4	2	2	2
化学強化結果	CS (Mpa)	708	714	742	682	682	709	707	779	777	778
	DOL (μm)	37.3	36.4	36.7	38.0	37.9	35.9	37.4	45.3	45.3	45.1
反り	反り量 (μm) 化学強化前	4.3	6.1	4.5	-3.9	-6.0	-9.9	-6.6	16.0	20.9	14.9
	反り量 (μm) 化学強化後	-8.6	-23.8	12.3	5.8	13.8	-6.3	15.2	39.5	33.5	51.6
	△反り量 (μm)	-13.0	-29.9	7.9	9.7	19.8	3.6	21.8	23.5	12.6	36.7

[0167]

[表6]

			実施例L1	実施例L2	比較例L1	実施例M1	実施例M2	実施例M3	実施例M4	実施例M5	実施例M6	比較例M1
基板	組成		C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
	板厚	(mm)	0.7	0.7	0.7	0.73	0.73	0.73	0.73	0.73	0.73	0.73
表面処理	処理方法		搬送	搬送	搬送	搬送	搬送	搬送	搬送	搬送	搬送	搬送
	ガス		HF	HF	N_2	HF	HF	HF	HF	HF	HF	N_2
	level	(mm)	9	9	9	10	10	10	10	10	10	10
	搬送速度	(m/min)	2	0.2	2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	温度	℃	530	530	530	600	600	600	600	600	600	600
	主原HF量	(L/min)	1	1	-	3	1	0.5	0.1	0.08	1	-
	主原濃度	(%)	1.7	1.7	-	3	1	0.5	0.1	0.08	1	-
	主原流速	(cm/s)	64	64	64	53.4	53.4	53.4	53.4	53.4	53.4	53.4
化学強化条件	温度	(℃)	465	465	465	435	435	435	435	435	435	435
	時間	(hr)	2	2	2	4	4	4	4	4	4	4
化学強化結果	CS	(Mpa)	766	772	771	854	831	817	820	820	843	849
	DOL	(μm)	45.9	45.2	45.6	42.4	42.6	42.8	42.9	42.7	42.1	42.6
反り	反り量 (μm)	化学強化前	10.4	13.3	9.3	43.37	26.91	17.92	10.86	11.92	24.50	22.73
		化学強化後	43.5	42.2	52.7	47.86	45.16	38.53	25.82	27.34	34.44	51.57
	⊿反り量	(μm)	33.2	28.8	43.4	4.5	18.2	20.6	15.0	15.4	9.9	28.8
(1)処理面深さ0〜20μmの平均F濃度		atoms/cm^3	-	-	-	1.8E+19	2.0E+19	-	1.1E+19	-	-	2.3E+18
(2)処理面深さ50〜70μmの平均F濃度		atoms/cm^3	-	-	-	2.3E+18	2.3E+18	-	2.3E+18	-	-	2.3E+18
(3)非処理面深さ0〜20μmの平均F濃度		atoms/cm^3	-	-	-	2.3E+18	2.3E+18	-	2.3E+18	-	-	2.3E+18
(1)／(2)		-	-	-	-	8.1	8.6	-	4.7	-	-	1.0

[0168]

[表7]

			実施例N1	比較例N1	実施例O1	比較例O1	実施例P1	比較例P1	実施例Q1	比較例Q1	実施例R1	実施例R2	実施例R3	比較例R1
基板	組成		C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
	板厚	(mm)	0.73	0.73	0.73	0.73	0.73	0.73	0.73	0.73	0.73	0.73	0.73	0.73
表面処理	処理方法		搬送	搬送	搬送	搬送	搬送	搬送	搬送	搬送	搬送	搬送	搬送	搬送
	ガス		HF	N_2	HF	N_2	HF	N_2	HF	N_2	HF	HF	HF	N_2
	level	(mm)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	搬送速度	(m/min)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	5	5	0.5	0.5	0.5	0.5
	温度	℃	600	600	600	600	600	600	600	600	500	500	500	500
	主原HF量	(L/min)	0.3	−	0.6	−	1.4	−	1	−	3	1	0.1	−
	主原濃度	(%)	1	−	1	−	1	−	1	−	3	1	0.1	−
	主原流速	(cm/s)	16.0	16.0	32.1	32.1	74.8	74.8	53.4	53.4	53.4	53.4	53.4	53.4
化学強化条件	温度	(℃)	435	435	435	435	435	435	435	435	435	435	435	435
	時間	(hr)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
化学強化結果	CS	(Mpa)	819	821	825	825	828	832	−	847	827	804	785	799
	DOL	(μm)	41.9	41.8	42.5	42.9	42.7	42.8	−	43.7	43.9	40.3	41.9	44.2
反り	反り量 (μm)	化学強化前	11.12	8.05	18.24	13.90	32.54	15.60	10.69	16.19	19.89	22.35	4.83	4.92
		化学強化後	23.77	23.05	24.35	33.86	40.96	29.15	22.33	37.21	40.70	47.26	28.62	30.97
	∠反り量	(μm)	12.7	15.0	6.1	20.0	8.4	13.6	11.6	21.0	20.8	24.9	23.8	26.0
(1)深さ0〜20μmの平均F濃度		atoms/cm^3	1.88E+19	−	−	−	1.88E+19	−	−	−	−	−	−	−
(2)深さ50〜70μmの平均F濃度		atoms/cm^3	2.27E+18	−	−	−	2.27E+18	−	−	−	−	−	−	−
(3)非処理面深さ0〜20μmの平均F濃度		atoms/cm^3	2.27E+18	−	−	−	2.27E+18	−	−	−	−	−	−	−
(1)／(2)		−	8.3	−	−	−	8.3		−	−	−	−	−	−

[0169]　表３〜７に示すように、ガラス板の表面をＨＦ処理することにより、化学強化後のガラス板の反りが改善されることがわかった。なお、全実施例（ＨＦを含むガスを吹いたもの）のサンプルについて凹部の発生が観察された。また、全比較例（ＨＦを含まないガスを吹いたもの）のサンプルについて凹

部の発生は観察されなかった。

[0170] ［実施例５］

硝材Ｃのガラスリボンが流れるフロートバスにおいてＨＦ処理（ＨＦ濃度０～２．０％）を実施した。得られたガラス表面の深さ０～２０μｍの平均フッ素濃度および深さ５０～７０μｍの平均フッ素濃度をＳＩＭＳ分析により測定した。

[0171] 得られた板厚０．７ｍｍのガラスを１００ｍｍ角３枚に切断し、その基板の９０ｍｍ角部に相当する部分の対角線２本の反りを測定し、その平均値を強化前の反り量とした。その後、４３５℃に加熱されたKNO_3熔融塩中にガラスを４時間浸漬し化学強化を行った。次に、基板の９０ｍｍ角部に相当する部分の対角線２本の反りを測定し、その平均値を強化後の反り量とした。

[0172] トップ面についての結果を表８に示す。実施例５－７および比較例５－１についてはボトム面の深さ０～２０μｍの平均Ｆ濃度（S_B）も測定したが、それぞれ4.18×10^{17}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^3、7.22×10^{17}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}であった。

[0173] 尚、比較例５－１はＨＦ処理をしていないリファレンスであるが、そのトップ面の深さ０～２０μｍの平均Ｆ濃度（S_T）を便宜上表８の（１）の欄に示す。比較例５－１のS_TはS_Bよりも小さいが、これはトップ面のフッ素がフロートバス内で揮散したためである。

[0174] 深さ０～２０μｍのデータ３点（比較例５－１のトップ面及びボトム面、実施例５－７のボトム面）から、実施例５－７のトップ面側深さ５０～７０μｍの数値4.24×10^{17}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}は、ＨＦ処理されていないガラス表面と同等と考えることができる。　4.24×10^{17}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}をS_Bとして実施例５－１～５－９、比較例５－１のS_1／S_2を算出した結果を表８の（１）／（２）の欄に示す。

[0175] また、表中のたとえば「２．０１Ｅ＋１８」は$2.01\times10^{+18}$の略記である。

[0176] また、表８の「（１）／（２）」欄に記載の数値は、各実施例及び比較例

に記載の「（１）深さ０～２０μｍの平均Ｆ濃度」を実施例５－７における「（２）深さ５０～７０μｍの平均Ｆ濃度」で除した値である。上述の通り、平均Ｆ濃度の割り算は、平均Ｆ／Ｓｉ値の割り算と同じ意味を持つ。

[0177] 表８の「$Ｆ_3$」欄に記載の数値は、（フッ素濃度の大きい面における深さ３μｍのＳＩＭＳによるフッ素濃度）／（フッ素濃度の小さい面における深さ３μｍのＳＩＭＳによるフッ素濃度）である。各実施例における「$Ｆ_3$」欄に記載の数値は、各実施例に記載の「（４）処理面深さ３μｍのＦ濃度」と実施例５－７における「（５）非処理面深さ３μｍのＦ濃度」の内、値の大きい方を分子、値の小さい方を分母として算出した値である。また、比較例５－１における「$Ｆ_3$」欄に記載の数値は、比較例５－１に記載の「（５）非処理面の深さ３μｍのＦ濃度」を比較例５－１に記載の「（４）処理面の深さ３μｍのＦ濃度」で除した値である。図１４（ａ）に、横軸を「$Ｆ_3$」とし、縦軸をΔ反り量としてプロットした図を示す。

[0178] 表８の「$Ｆ_{20}$」欄に記載の数値は、（フッ素濃度の大きい面における深さ２０μｍのＳＩＭＳによるフッ素濃度）／（フッ素濃度の小さい面における深さ２０μｍのＳＩＭＳによるフッ素濃度）である。各実施例における「$Ｆ_{20}$」欄に記載の数値は、各実施例に記載の「（６）処理面深さ２０μｍのＦ濃度」と実施例５－７における「（７）非処理面深さ２０μｍのＦ濃度」の内、値の大きい方を分子、値の小さい方を分母として算出した値である。また、比較例５－１における「$Ｆ_{20}$」欄に記載の数値は、比較例５－１における「（７）非処理面深さ２０μｍのＦ濃度」を比較例５－１に記載の「（６）処理面深さ２０μｍのＦ濃度」で除した値である。

[0179] 表８の「ａ」欄に記載の数値は、下記式により求めた。図１４（ｂ）に、横軸をａ、縦軸をΔ反り量としてプロットした図を示す。

$ａ＝（Ｆ_{20}－Ｆ_3）／１７$

$Ｆ_{20}$＝（フッ素濃度の大きい面における深さ２０μｍのＳＩＭＳによるフッ素濃度）／（フッ素濃度の小さい面における深さ２０μｍのＳＩＭＳによるフッ素濃度）

F_3＝（フッ素濃度の大きい面における深さ３μｍのＳＩＭＳによるフッ素濃度）／（フッ素濃度の小さい面における深さ３μｍのＳＩＭＳによるフッ素濃度）

[0180] 表８の「ｂ」欄に記載の数値は、下記式により求めた。図１４（ｃ）に、横軸をｂ、縦軸をΔ反り量としてプロットした図を示す。

$b = F_3 - 3 \times a$

$a = (F_{20} - F_3) / 17$

F_{20}＝（フッ素濃度の大きい面における深さ２０μｍのＳＩＭＳによるフッ素濃度）／（フッ素濃度の小さい面における深さ２０μｍのＳＩＭＳによるフッ素濃度）

F_3＝（フッ素濃度の大きい面における深さ３μｍのＳＩＭＳによるフッ素濃度）／（フッ素濃度の小さい面における深さ３μｍのＳＩＭＳによるフッ素濃度）

[0181]

［表8］

	HF処理		表面応力		反り［μm］			SIMS分析結果												
	処理温度［℃］	HF総接触量［mol/cm^2］	CS（MPa）	DOL（μm）	化学強化前	化学強化後	⊿反り量	(1)処理面深さ0～20μmの平均F濃度［atoms/cm^3］	(2)処理面深さ50～70μmの平均F濃度［atoms/cm^3］	(3)非処理面深さ0～20μmの平均F濃度［atoms/cm^3］	(1)／(2)［－］	(4)処理面深さ3μmのF濃度［atoms/cm^3］	(5)非処理面深さ3μmのF濃度［atoms/cm^3］	Γ_3［－］	(6)処理面深さ20μmのF濃度［atoms/cm^3］	(7)非処理面深さ20μmのF濃度［atoms/cm^3］	Γ_{20}［－］	a	b
実施例5-1	757	1.28E-05	768.5	46.9	10.4	122.9	112.5	2.01E+18	-	-	4.74	4.73E+18	-	10.1	4.83E+17	-	1.2	-0.5	11.6
実施例5-2	757	6.39E-05	757.5	49.2	10.8	67.4	56.6	4.79E+18	-	-	11.29	1.20E+19	-	25.6	6.21E+17	-	1.6	-1.4	29.3
実施例5-3	757	4.82E-05	791.4	46.2	12.8	75.3	62.5	2.47E+18	-	-	5.81	6.10E+18	-	13.0	4.13E+17	-	1.1	-0.7	15.1
実施例5-4	757	9.58E-05	789.3	43.4	8.0	22.4	14.4	4.03E+18	-	-	9.50	9.99E+18	-	21.3	4.45E+17	-	1.1	-1.2	24.9
実施例5-5	757	1.44E-04	779.9	43.2	10.6	-12.1	-22.7	6.44E+18	-	-	15.19	1.58E+19	-	33.7	6.16E+17	-	1.6	-1.9	39.3
実施例5-6	757	1.28E-04	764.7	47.6	5.0	39.1	34.1	4.49E+18	-	-	10.58	1.18E+19	-	25.1	4.59E+17	-	1.2	-1.4	29.3
実施例5-7	757	2.55E-04	755.3	47.7	3.3	-85.5	-88.8	9.54E+18	4.24E+17	4.18E+17	22.49	2.39E+19	4.69E+17	50.9	5.85E+17	3.89E+17	1.5	-2.9	59.6
実施例5-8	690	9.58E-05	770.4	47.7	6.6	74.8	68.2	2.86E+18	-	-	6.76	5.44E+18	-	11.6	3.00E+17	-	1.3	-0.6	13.4
実施例5-9	627	1.05E-04	786.9	47.8	8.5	125.5	117.0	3.53E+18	-	-	3.32	8.18E+18	-	17.5	4.10E+17	-	1.1	-1.0	20.4
比較例5-1	-	0.00E+00	775.3	47.3	13.2	173.2	160.0	5.19E+17	-	7.22E+17	1.22	4.75E+17	8.48E+17	1.8	6.06E+17	6.58E+17	1.1	0.0	1.9

[0182] 表８に示すように、ＨＦで表面処理した実施例５－７のガラス板は、ＨＦで表面処理しなかった比較例５－１と比較して、化学強化後の反りが改善されていた。このことから、一方の面の深さ０～２０μｍにおけるＳＩＭＳ分析における平均フッ素濃度が、もう一方の面の深さ０～２０μｍにおける平均フッ素濃度より大きいガラス板は、Δ反り量が小さくなり、化学強化後の反りが改善されることが分かった。

[0183] 図４（ｂ）に示すように、ａを－０．２以下とすることにより、Δ反り量が小さくなり、化学強化後の反りが改善されることが分かった。また、図４（ｃ）に示すように、ｂを５以上とすることにより、Δ反り量が小さくなり、化学強化後の反りが改善されることが分かった。さらに、図４（ａ）に示すように、$Ｆ_3$を５以上とすることにより、Δ反り量が小さくなり、化学強化後の反りが改善されることが分かった。なお、実施例５－１～５－４および比較例５－１～５－２について凹部の発生は観察されなかった。また、実施例５－５～５－８について凹部の発生が観察された。

[0184] ［実施例６］

図１０（ａ）に示すように、前述の硝材Ｃのガラスリボンが流れるフロートバスにおいて、ガラスリボン１０１が約８００℃の位置に挿入したビーム１０２により、ガラスリボン１０１にＨＦを表９に示す条件で吹きつけた。

[0185] 実施例６－１では、表９に示すように、オペレーション条件を吹きつけるプロセスガスのＨＦモル濃度を変更することにより、部位［図１０（ａ）におけるＸ１：ガラスリボン１０１の幅方向の中心から１７４１．５ｍｍ、Ｘ２：ガラスリボン１０１の幅方向の中心、Ｘ３：ガラスリボン１０１の幅方向の中心から－１８４１．５ｍｍ、Ｘ１～Ｘ３はすべてビーム直下の位置］によってＨＦ供給量を変更した。

[0186] 得られた板厚０．７ｍｍのガラスについて、ガラスリボン１０１の幅方向の中心および該中心から、（ガラスリボンの中心位置を原点、流れ進行方向に向かって右側を正方向として）＋１７４１．５、０、－１８４１．５ｍｍにおける部位において１００ｍｍ角に切断し、各基板の９０ｍｍ角部分の反

りに相当する値を測定し、強化前の反り量とした。その後、４５０℃に加熱されたＫＮＯ$_3$溶融塩中にガラスを２時間浸漬し、化学強化を行った。

[0187] 次に、基板の９０ｍｍ角部分の反りに相当する値を測定し、その平均値を強化後の反り量とした。また、図１０（ａ）に示すガラスリボン１０１の幅方向の中心から３６８ｍｍの位置のガラスを切断して表面応力の値を測定した。その結果を表９に示す。

[0188] また、前記部位Ｘ１、Ｘ２、Ｘ３に対応する位置の各ガラスについて、トップ面およびボトム面の深さ０～２０μｍにおけるＦ／Ｓｉ強度比ならびにトップ面の深さ５０～７０μｍにおけるＦ／Ｓｉ強度比を同表のＦ／Ｓｉ強度比平均値の欄に示す。なお、同表中のたとえば「５．２Ｅ＋１８」は５．２×１０^{18}の略記であり、「→」は当該欄の数値が右隣の欄の数値と同じであることを示す。

[0189]

［表9］

		プロセス条件		表面応力			反り[μm]									F/Si強度比平均値				
		板厚	処理温度	CS (Mpa)	DOL (μm)		化学強化前			化学強化後			⊿反り量			面	深さ (μm)	化学強化前		
		[mmt]	[℃]			位置X	1742	0.0	−1842	1742	0.0	−1842	1742	0.0	−1842			1741.5	0.0	−1841.5
比較例6−1	リファレンス（処理なし）	0.71	796	751.8	43		−11.4	8.3	−7.9	92.7	133.0	102.4	104.0	124.7	110.3	T	0−20	↑	↑	5.2E+17
																B	0−20	↑	↑	7.2E+17
																T	50−70	↑	↑	4.0E+17
実施例6−1	HF総接触量1.1/1.7/1.1 [E−4 mol/cm²]	0.71	796	718.9	43.8		−9.9	4.9	−11.0	−7.5	−4.0	8.5	2.4	−8.9	19.5	T	0−20	4.1.E+18	5.8.E+18	4.1.E+18
																B	0−20	↑	↑	4.0E+17
																T	50−70	↑	↑	4.0E+17
実施例6−2	HF総接触量全部位1.7 [E−4 mol/cm²]	0.71	796	709.6	44.4		−14.0	−4.7	−13.0	−47.7	−10.3	−39.1	−33.7	−5.7	−26.0	T	0−20	↑	↑	5.8.E+18
																B	0−20	↑	↑	4.0E+17
																T	50−70	↑	↑	4.0E+17

［0190］　表９に示すように、比較例６－１より、ガラスリボンの幅方向によって反り量が異なることがわかった。また、全部位でＨＦ吹きつけ濃度が同じ実施例６－２と比べて、実施例６－１は、部位ごとの強化後反り量がより０μｍに近い値であった。この結果から、部位によってＨＦ供給量を変えることで

、ガラスリボン幅方向で強化後反り量をより均一な値に近づけることができることがわかった。なお、実施例６－１～６－２および比較例３－１について凹部の発生は観察されなかった。

[0191] ［実施例７］

図１０（ａ）に示すように、前述の硝材Ｃのガラスリボンが流れるフロートバスにおいて、ガラスリボン１０１が７５０～８００℃程度の位置に挿入したビーム１０２により、ガラスリボン１０１にＨＦを表１０に示す条件で吹きつけた。

[0192] 得られた板厚０．７１ｍｍのガラスを１００ｍｍ角の大きさに切断した。この時、ガラスを切断する位置は、（ガラスリボンの中心位置を原点、流れ進行方向に向かって右側を正方向として）Ｘ＝－３６８ｍｍとした。切断した１００ｍｍ角ガラス基板の９０ｍｍ角範囲の反り量を、化学強化前反り量として測定した。その後、４５０℃に加熱されたＫＮO_3溶融塩中にガラスを２時間侵積し、化学強化を行った。次に、ガラス基板の９０ｍｍ角範囲の反り量を、化学強化後反り量として測定した。表面応力の値も同サンプルにて測定した。その結果を表９に示す。

[0193] また、各ガラスについて、化学強化前に、ＳＩＭＳ分析によりガラス表面におけるフッ素導入量を測定し、反り改善率とガラス表面から深さ２０μｍに導入されたフッ素導入量を測定した。その結果を表９に示す。また、（１）Ｔ面（処理面）０－２０μｍ深さのＦ／Ｓｉ強度比を、（２）Ｂ面（非処理面）０－２０μｍ深さのＦ／Ｓｉ強度比で除した値と、反り改善率との相関関係について得られた結果を図１５に示す。なお、同表中の例えば「４．０Ｅ＋１７」は４．０×10^{17}の略記であることを示す。

[0194]

［表10］

	プロセス条件			結果										
				強化情報		反り値				F/Si強度				
	HF総接触量	板厚	処理温度	CS	DOL	強化前反り量	強化後反り量	⊿反り量	反り改善率	T面(1)(0-20)	B面(2)(0-20)	T面(3)(50-70)	(1)/(2)	(1)/(3)
	[mol/cm²]	[mmt]	[℃]	[Mpa]	[μm]	[μm]	[μm]	[μm]	[%]					
比較例7-1	0.00E+00	0.71	779	783.2	42.3	7.1	137.5	130.4	0.0	5.2E+17	7.2E+17	4.0E+17	0.7	1.3
実施例7-1	8.51E-06	0.71	779	748.3	43.2	4.7	116.8	112.1	14.1	1.2E+18	4.0E+17	4.0E+17	3.1	3.1
実施例7-2	6.81E-05	0.71	779	753.5	43.0	6.6	58.3	51.6	60.4	2.9E+18	4.0E+17	4.0E+17	7.3	7.3
実施例7-3	1.02E-04	0.71	779	747.6	42.5	6.7	41.4	34.7	73.4	3.9E+18	4.0E+17	4.0E+17	9.7	9.7
実施例7-4	1.36E-04	0.71	779	748.9	43.4	7.1	19.7	12.6	90.3	4.8E+18	4.0E+17	4.0E+17	12.1	12.1
実施例7-5	1.70E-04	0.71	779	743.3	43.8	-4.1	-14.1	-10.0	107.7	5.8E+18	4.0E+17	4.0E+17	14.5	14.5
実施例7-6	3.40E-04	0.71	779	748.3	43.2	4.7	-146.1	-150.8	215.6	1.1E+19	4.0E+17	4.0E+17	26.5	26.5
比較例7-11	0.00E+00	0.71	750	787.1	40.4	4.3	151.1	146.8	0.0	5.2E+17	7.2E+17	4.0E+17	0.7	1.3
実施例7-11	7.35E-05	0.71	750	764.2	40.8	6.9	57.9	51.1	65.2	2.9E+18	4.0E+17	4.0E+17	7.3	7.3
実施例7-12	9.18E-05	0.71	750	765.5	40.8	-6.6	39.3	45.9	68.7	3.4E+18	4.0E+17	4.0E+17	8.5	8.5
実施例7-13	1.10E-04	0.71	750	764.8	42.8	6.0	30.5	24.4	83.3	3.9E+18	4.0E+17	4.0E+17	9.7	9.7
実施例7-14	1.47E-04	0.71	750	750.9	41.0	-5.5	15.4	20.8	85.8	4.8E+18	4.0E+17	4.0E+17	12.1	12.1
実施例7-15	1.84E-04	0.71	750	744.2	41.2	-8.9	-25.2	-16.2	111.1	5.8E+18	4.0E+17	4.0E+17	14.5	14.5
比較例7-21	0.00E+00	0.56	770	823.4	21.9	14.5	112.5	98.0	0.0	5.2E+17	7.2E+17	4.0E+17	0.7	1.3
実施例7-21	5.51E-05	0.56	770	769.3	22.3	31.1	75.6	44.5	54.6	2.4E+18	4.0E+17	4.0E+17	6.1	6.1
実施例7-22	7.35E-05	0.56	770	766.1	22.5	27.0	58.8	31.8	67.6	2.9E+18	4.0E+17	4.0E+17	7.3	7.3
実施例7-23	9.18E-05	0.56	770	751.1	22.4	29.7	40.9	11.1	88.6	3.4E+18	4.0E+17	4.0E+17	8.5	8.5
実施例7-24	1.10E-04	0.56	770	767.2	22.5	20.4	30.8	10.4	89.4	3.9E+18	4.0E+17	4.0E+17	9.7	9.7

［0195］　表１０および図１５に示すように、表面をＨＦ処理してΔＦ／Ｓｉ強度比を高めた後に化学強化することにより、化学強化後のガラス板の反りが改善されることがわかった。なお、実施例７－１～７－４、実施例７－１１、実施例７－２１～７－２４および比較例７－１、比較例７－２１について凹部

の発生は観察されなかった。また、実施例７－５、実施例７－１２～７－１５について凹部の発生が観察された。

[0196] ［実施例８］

実施例５および６の設備を用いて作製された、フロートバス内でＨＦ処理したガラスのＳＥＭ観察結果に基づいて、ＨＦ総接触量および処理温度と凹部発生の有無との相関関係について解析した結果を図１６に示す。

[0197] 得られた結果から、ＨＦ総接触量とＨＦ処理温度が下記式（ａ）を満たすことにより、ＨＦ処理による凹部は発生しないことがわかった。

Ｙ＞８１ｌｎＸ＋１５００…式（ａ）

式（ａ）において、ＹはＨＦ処理温度（℃）、ＸはＨＦ総接触量（ｍｏｌ／ｃｍ^{2}）を表わし、Ｘは下記式（ｂ）により求めた。

［ＨＦ総接触量（ｍｏｌ／ｃｍ^{2}）］＝［ＨＦガス濃度（体積%）］×［ガス流量（ｍｏｌ／ｓ／ｃｍ^{2}）］×［処理時間（ｓ）］…（ｂ）

[0198] 処理時間は、ガス吹き付け領域長さ（ｍ）をガラスリボン速度（ｍ／ｓ）で除した値であり、ガス吹き付け領域長さは図５（ｂ）についていえば「ＯＵＴ」の文字が付されている２個のガス流路間の距離すなわちガスがガラスリボンと接触している距離である。

[0199] ［実施例９］

硝材Ｃのガラスリボンが流れるフロートバスにおいて、ＨＦ処理を実施した。ＨＦ処理は、（１）未処理、（２）ガラスリボン７４９℃におけるＨＦ総接触量１．９２×１０$^{-5}$（ｍｏｌ／ｃｍ^{2}）での処理、（３）ガラスリボン７４９℃におけるＨＦ総接触量１．２８×１０$^{-4}$（ｍｏｌ／ｃｍ^{2}）での処理、または（４）ガラスリボン７４９℃におけるＨＦ総接触量１．９２×１０$^{-4}$（ｍｏｌ／ｃｍ^{2}）での処理とした。得られた各ガラス板（５０ｍｍ角）をKNO_3により４５３℃にて２００分間化学強化処理し、ＢＯＲ試験により強度を評価した。また、ＳＥＭ（倍率は５００００倍）によりガラス板の表面を観察した。その結果を図１８に示す。

[0200] 図１８に示す結果から、ＨＦ処理におけるＨＦ濃度が高くなると凹部が増

え、ガラス板の強度が下がることが分かった。ＳＥＭ観察結果からガラス表面の凹部密度を見積もると、それぞれのガラス表面において、（１）及び（２）は、０個／μｍ^2、（３）は７個／μｍ^2、（４）は１３個／μｍ^{2}であった。また、観察された凹部は、直径１０～３０ｎｍ、且つ深さが１０ｎｍ以上である。

[0201] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更および変形が可能であることは、当業者にとって明らかである。なお本出願は、２０１２年３月２６日付で出願された日本特許出願（特願２０１２－０６９５５７）、２０１２年３月２９日付で出願された日本特許出願（特願２０１２－０７８１７１）、２０１２年３月３０日付で出願された日本特許出願（特願２０１２－０８１０７２）、２０１２年３月３０日付で出願された日本特許出願（特願２０１２－０８１０７３）および２０１２年１２月１９日付で出願された日本特許出願（特願２０１２－２７６８４０）に基づいており、その全体が引用により援用される。

符号の説明

[0202] １　中央スリット

２　外スリット

４　流路

５　排気スリット

２０　ガラス板

３０　カバーガラス

４０　ディスプレイ装置

４１，４２　機能膜

１５　筐体

４５　表示パネル

５０　石英管

５１　ガラス板

５２　ガス導入ノズル

６０　管状炉

６１　反応容器

６２　サンプル乗せ台車

６３　サンプル

６４　スライダー

６５　導入チューブ

６６　サンプル取り出し棒

１０１　ガラスリボン

１０２　ビーム

１０３　ラジエーションゲート

１１０　ガラスリボンの幅方向

１１１，１１２，１１３　ガス系統

１１４，１１５　隔壁

１１６　ガス吹き穴

請求の範囲

[請求項1] 横軸を深さとし、且つ縦軸をＦ／Ｓｉ強度比とする二次イオン質量分析装置（ＳＩＭＳ）による深さ方向プロファイル上で、一方の面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値がもう一方の面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値より大きく、両者の比が１．４より大きいガラス板。

[請求項2] フロート法により製造されたガラス板である請求項１に記載のガラス板。

[請求項3] フロート法により製造されたガラス板であって、横軸を深さとし、且つ縦軸をＦ／Ｓｉ強度比とする二次イオン質量分析装置（ＳＩＭＳ）による深さ方向プロファイル上で、トップ面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値がボトム面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値より大きいガラス板。

[請求項4] トップ面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値とボトム面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値の比が４．７４以上である請求項３に記載のガラス板。

[請求項5] 横軸を深さとし、且つ縦軸をＦ／Ｓｉ強度比とする二次イオン質量分析装置（ＳＩＭＳ）による深さ方向プロファイル上で、少なくとも一方の面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値が、深さ５０～７０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値より大きいガラス板。

[請求項6] 横軸を深さとし、且つ縦軸をＦ／Ｓｉ強度比とする二次イオン質量分析装置（ＳＩＭＳ）による深さ方向プロファイル上で、少なくとも一方の面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値（S_1）を、同方向から見た深さ５０～７０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値（S_4）で除した値（S_1/S_4）が２．１以上である請求項１～５のいずれか１項に記載のガラス板。

[請求項7] 少なくとも一方の面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファ

イルの平均値（S_1）を、同方向から見た深さ５０～７０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値（S_4）で除した値（S_1／S_4）が２．１～５０である請求項１～６のいずれか1項に記載のガラス板。

[請求項8] 厚みが１．５ｍｍ以下である請求項１～７のいずれか１項に記載のガラス板。

[請求項9] 厚みが０．８ｍｍ以下である請求項１～８のいずれか１項に記載のガラス板。

[請求項10] 一方の面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値が大きい方の表面に直径が１０ｎｍ以上である凹部が存在しない、または同凹部が６個／μｍ^{2}以下の密度で存在する請求項１～６のいずれか１項に記載のガラス板。

[請求項11] フロート法により製造され、フロートバスにおいて一方の面がＨＦ処理されたガラス板であって、ＨＦ処理温度とＨＦ総接触量が下記式（ａ）を満たすガラス板。

Ｙ＞８１ｌｎＸ＋１５００…（ａ）

式（ａ）において、ＹはＨＦ処理温度（℃）、ＸはＨＦ総接触量（ｍｏｌ／ｃｍ^2）を表わし、Ｘは下記式（ｂ）により求められる。

［ＨＦ総接触量（ｍｏｌ／ｃｍ^2）］＝［ＨＦガス濃度（体積％）］×［ガス流量（ｍｏｌ／ｓ／ｃｍ^2）］×［処理時間（ｓ）］…（ｂ）

[請求項12] 請求項１～１１のいずれか１項に記載のガラス板を化学強化して得られるガラス板。

[請求項13] カバーガラスを備えたフラットパネルディスプレイ装置であって、該カバーガラスが請求項１２に記載の化学強化ガラス板であるフラットパネルディスプレイ装置。

[請求項14] 化学強化されたガラス板であって、横軸を深さとし、且つ縦軸をＦ／Ｓｉ強度比とする二次イオン質量分析装置（ＳＩＭＳ）による深さ方向プロファイル上で、一方の面の深さ０～２０μｍにおける深さ方

向プロファイルの平均値がもう一方の面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値より大きく、両者の比が１．４より大きいガラス板。

[請求項15] フロート法により製造されたガラス板が化学強化されたものである請求項１４に記載のガラス板。

[請求項16] フロート法により製造されたガラス板を化学強化したガラス板であって、横軸を深さとし、且つ縦軸をＦ／Ｓｉ強度比とする二次イオン質量分析装置（ＳＩＭＳ）による深さ方向プロファイル上で、トップ面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値がボトム面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値より大きいガラス板。

[請求項17] トップ面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値とボトム面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値の比が４．７４以上である請求項１６に記載のガラス板。

[請求項18] 化学強化されたガラス板であって、横軸を深さとし且つ縦軸をＦ／Ｓｉ強度比とする二次イオン質量分析装置（ＳＩＭＳ）による深さ方向プロファイル上で、少なくとも一方の面の深さ０～２０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値が、深さ５０～７０μｍにおける深さ方向プロファイルの平均値より大きいガラス板。

[請求項19] 溶融ガラスを溶融金属上に供給してガラスリボンに成形する工程を含むフロートガラスの製造方法であって、該ガラスのＴｇが５５０℃以上であり、その構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体を６００℃以上の該ガラスリボンに吹き付けるフロートガラスの製造方法。

[請求項20] 前記ガラスのＴｇが６５０℃超である請求項１９に記載のフロートガラスの製造方法。

[請求項21] 一方の面におけるフッ素濃度が他方の面におけるフッ素濃度より大きいフッ素含有ガラス板であって、下記式で表されるａが－０．２以

下であるガラス板。

ａ＝（$Ｆ_{２０}$－$Ｆ_{３}$）／１７

$Ｆ_{２０}$＝（フッ素濃度の大きい面における深さ２０μｍのＳＩＭＳによるフッ素濃度）／（フッ素濃度の小さい面における深さ２０μｍのＳＩＭＳによるフッ素濃度）

$Ｆ_{３}$＝（フッ素濃度の大きい面における深さ３μｍのＳＩＭＳによるフッ素濃度）／（フッ素濃度の小さい面における深さ３μｍのＳＩＭＳによるフッ素濃度）

[請求項22]　一方の面におけるフッ素濃度が他方の面におけるフッ素濃度より大きいフッ素含有ガラス板であって、下記式で表されるｂが５以上であるガラス板。

ｂ＝$Ｆ_{３}$－３×ａ

ａ＝（$Ｆ_{２０}$－$Ｆ_{３}$）／１７

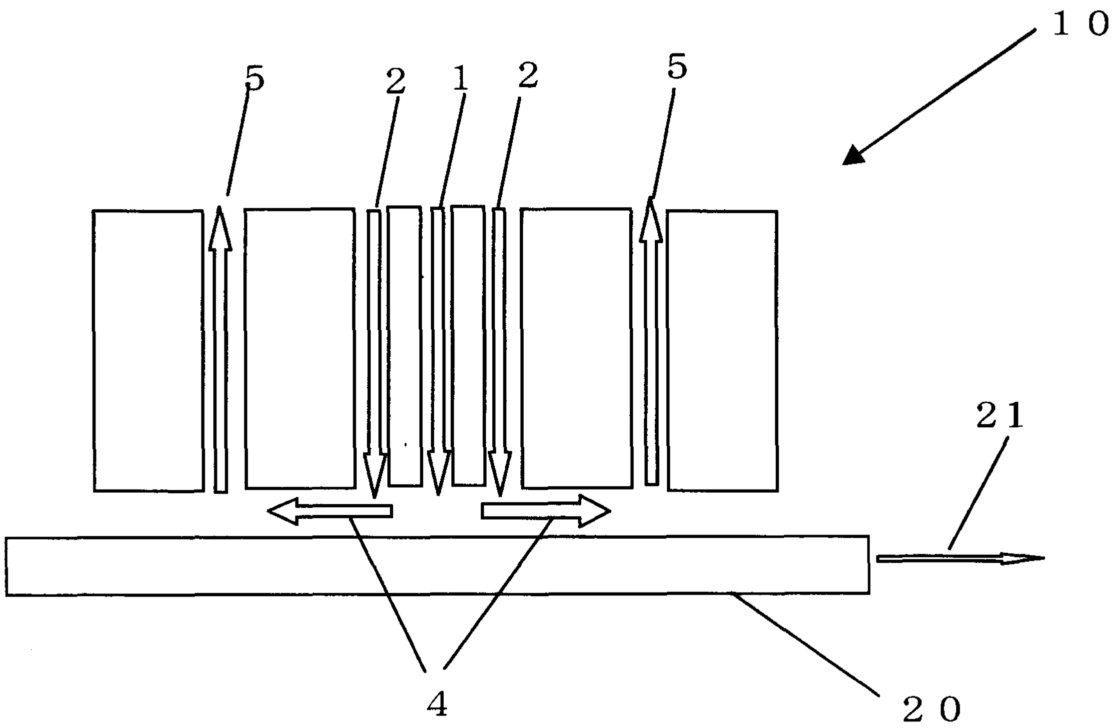
$Ｆ_{２０}$＝（フッ素濃度の大きい面における深さ２０μｍのＳＩＭＳによるフッ素濃度）／（フッ素濃度の小さい面における深さ２０μｍのＳＩＭＳによるフッ素濃度）

$Ｆ_{３}$＝（フッ素濃度の大きい面における深さ３μｍのＳＩＭＳによるフッ素濃度）／（フッ素濃度の小さい面における深さ３μｍのＳＩＭＳによるフッ素濃度）

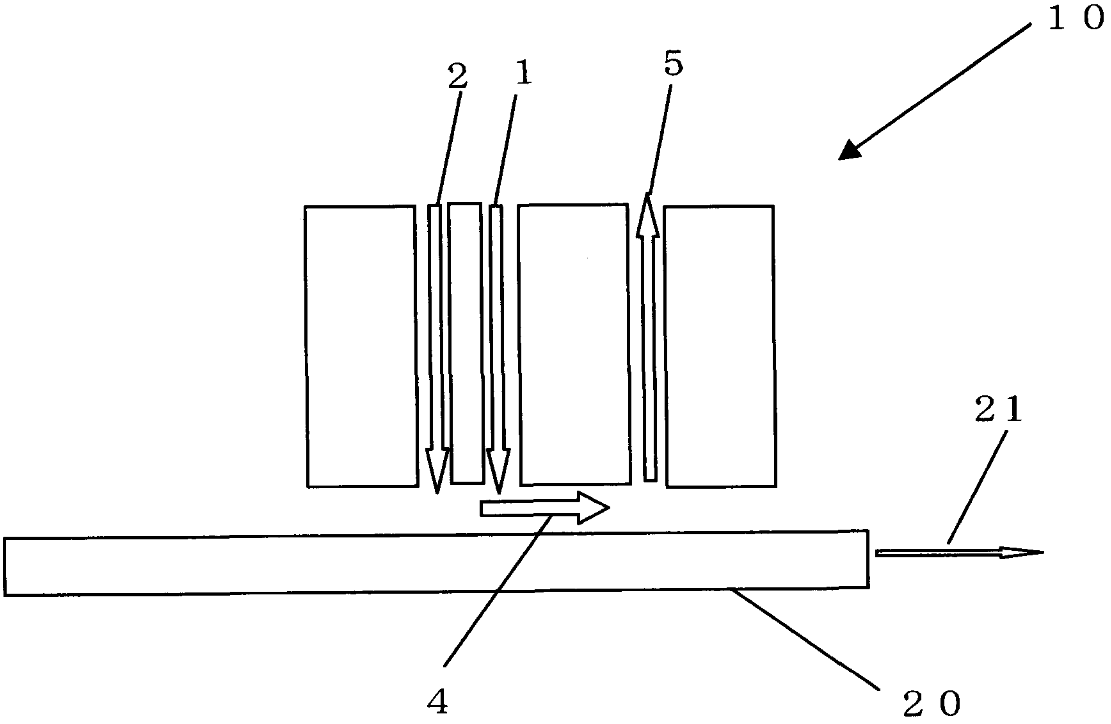
[請求項23]　一方の面におけるフッ素濃度が他方の面におけるフッ素濃度より大きいフッ素含有ガラス板であって、下記式で表される$Ｆ_{３}$が５以上であるガラス板。

$Ｆ_{３}$＝（フッ素濃度の大きい面における深さ３μｍのＳＩＭＳによるフッ素濃度）／（フッ素濃度の小さい面における深さ３μｍのＳＩＭＳによるフッ素濃度）

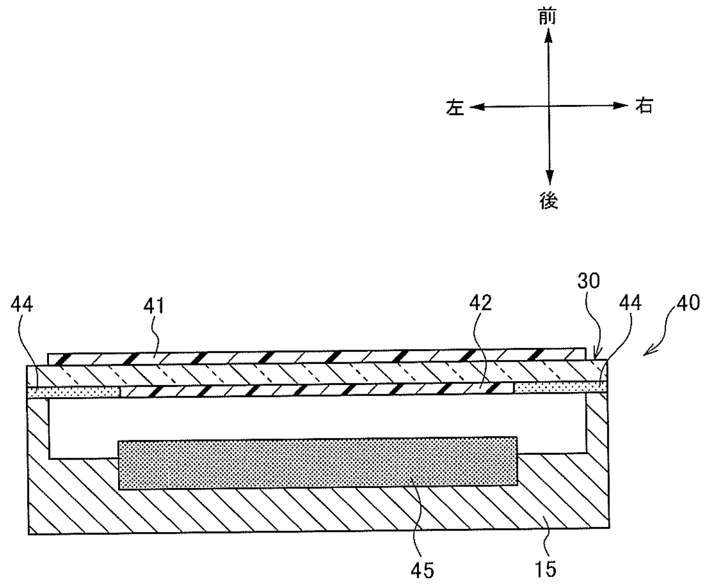
[図1]



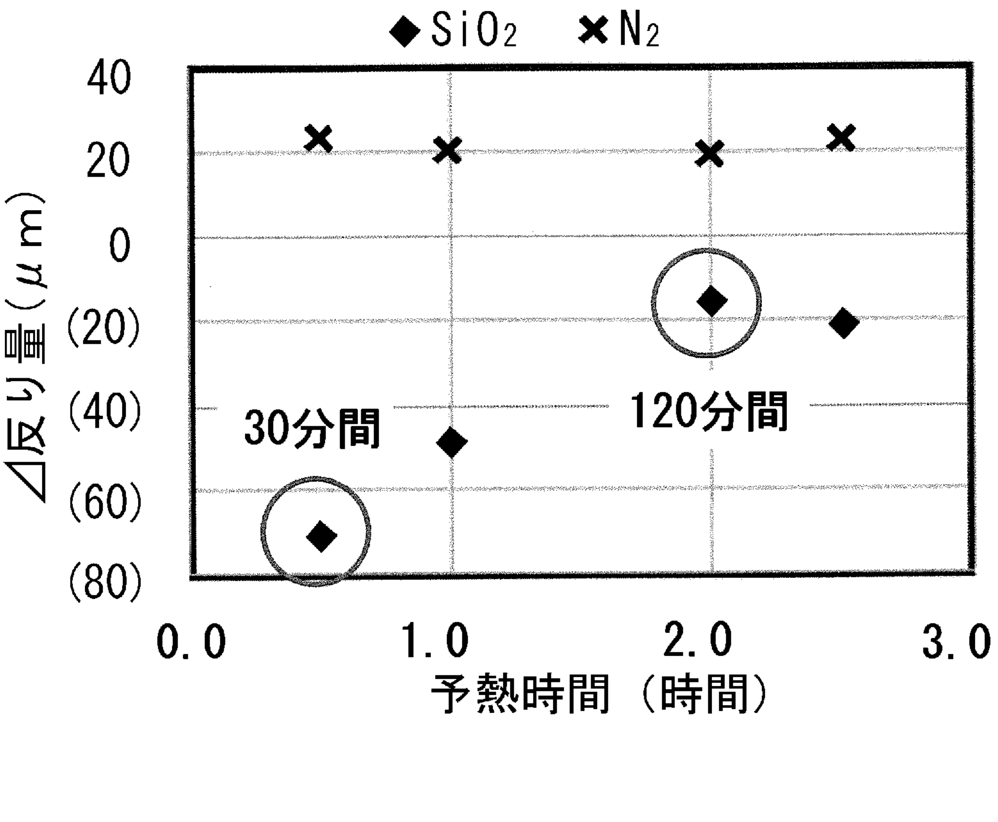
[図2]



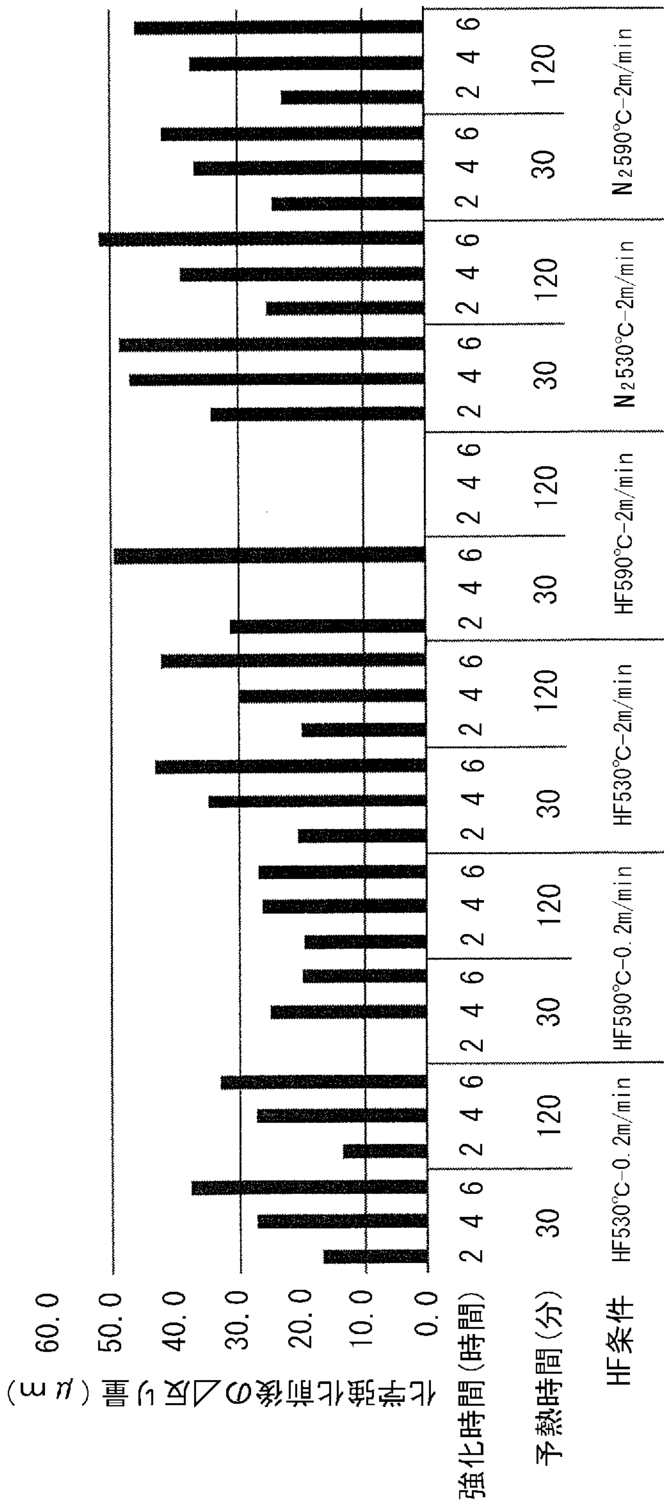
[図3]


前
左
右
後
30
44
41
42
44
40
45
15

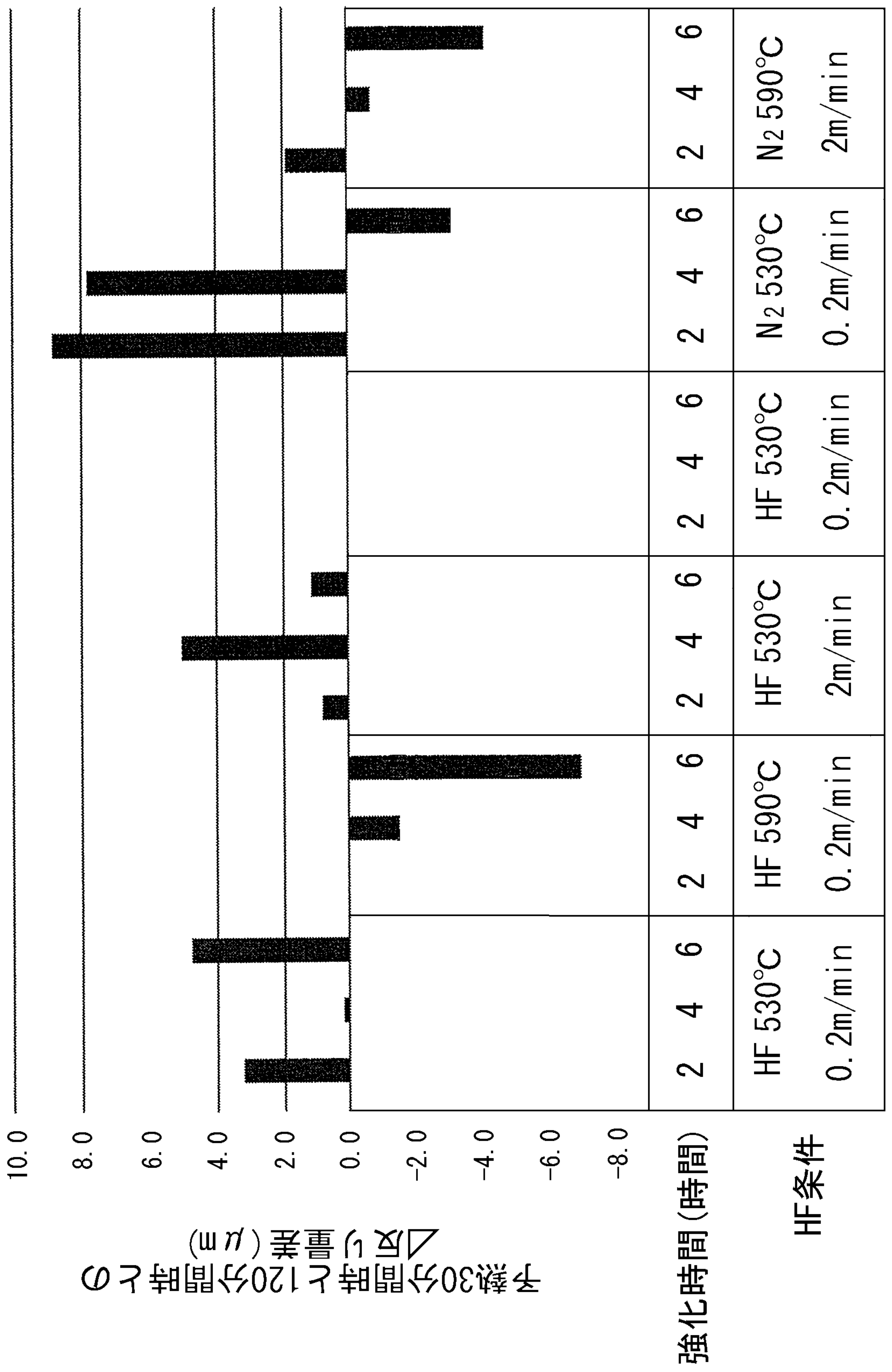
[図4]


◆SiO2 ×N2
40
20
0
(20)
(40)
(60)
(80)
△反り量（μm）
30分間
120分間
0.0
1.0
2.0
3.0
予熱時間（時間）

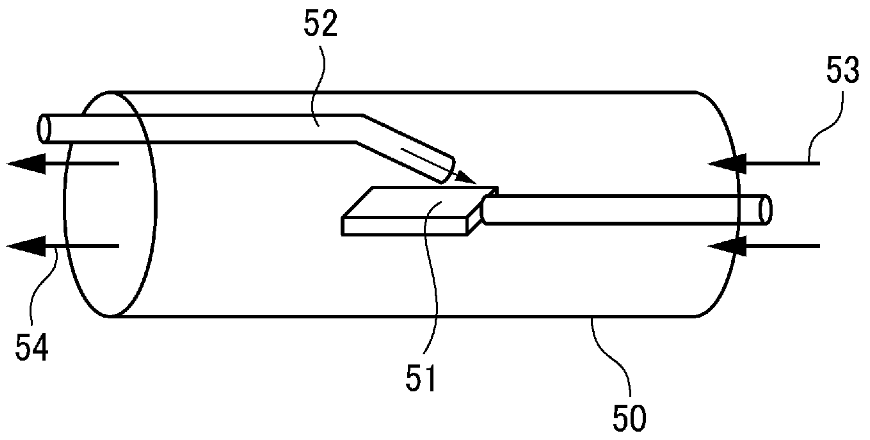
[図5]


化学強化前後の反り量（μm）
0.0
10.0
20.0
30.0
40.0
50.0
60.0
強化時間（時間）
予熱時間（分）
HF条件
2 4 6
30
120
HF530°C-0.2m/min
HF590°C-0.2m/min
HF530°C-2m/min
HF590°C-2m/min
N2530°C-2m/min
N2590°C-2m/min

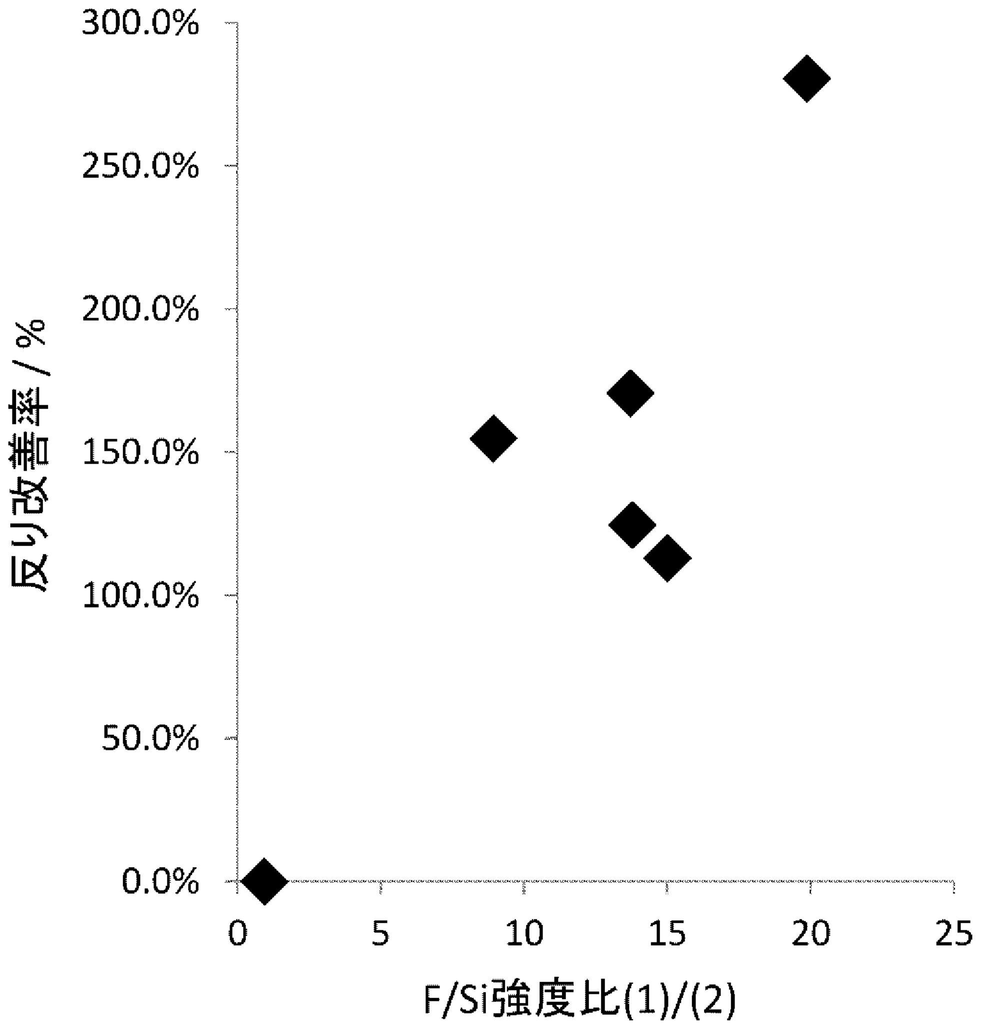
[図6]


10.0
8.0
6.0
4.0
2.0
0.0
-2.0
-4.0
-6.0
-8.0
予熱30分間時と120分間時との反り量差(μm)
強化時間(時間)
2 4 6
HF条件
HF 530°C 0.2m/min
HF 590°C 0.2m/min
HF 530°C 2m/min
HF 530°C 0.2m/min
N2 530°C 0.2m/min
N2 590°C 2m/min

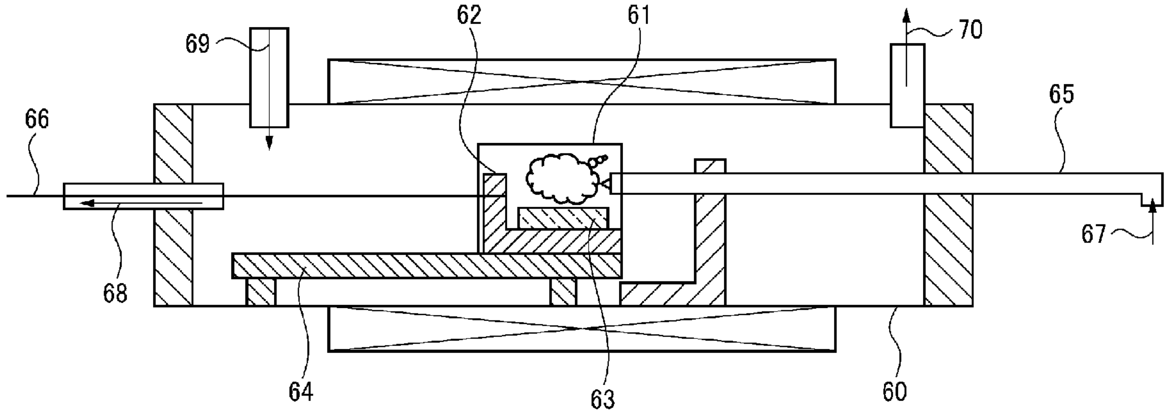
［図7］


52
53
54
51
50

［図8］

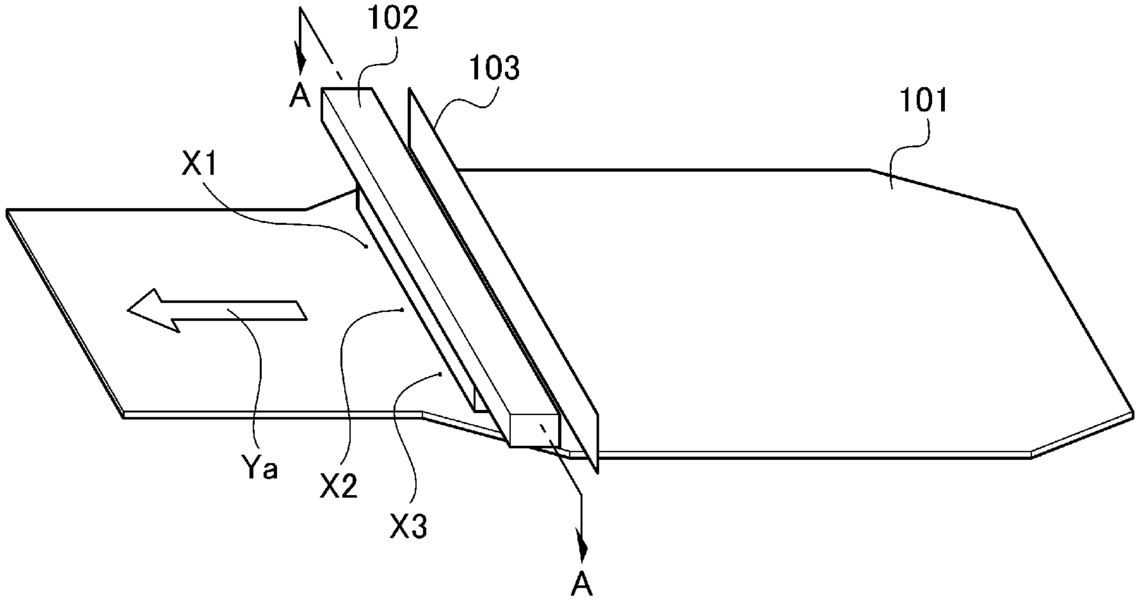

300.0%
250.0%
200.0%
150.0%
100.0%
50.0%
0.0%
反り改善率 / %
0
5
10
15
20
25
F/Si強度比(1)/(2)

[図9]

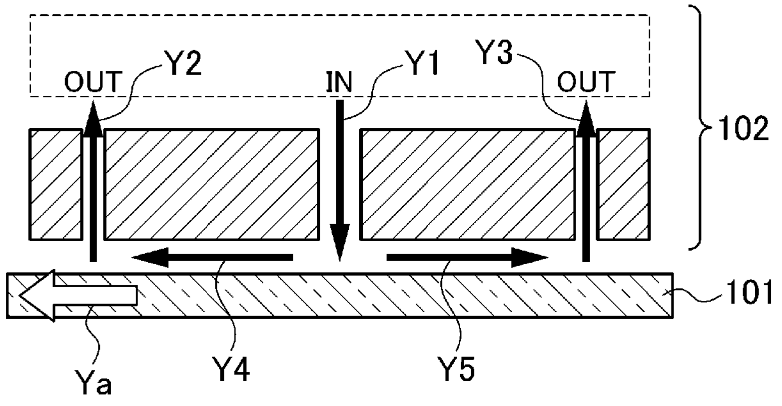


[図10]

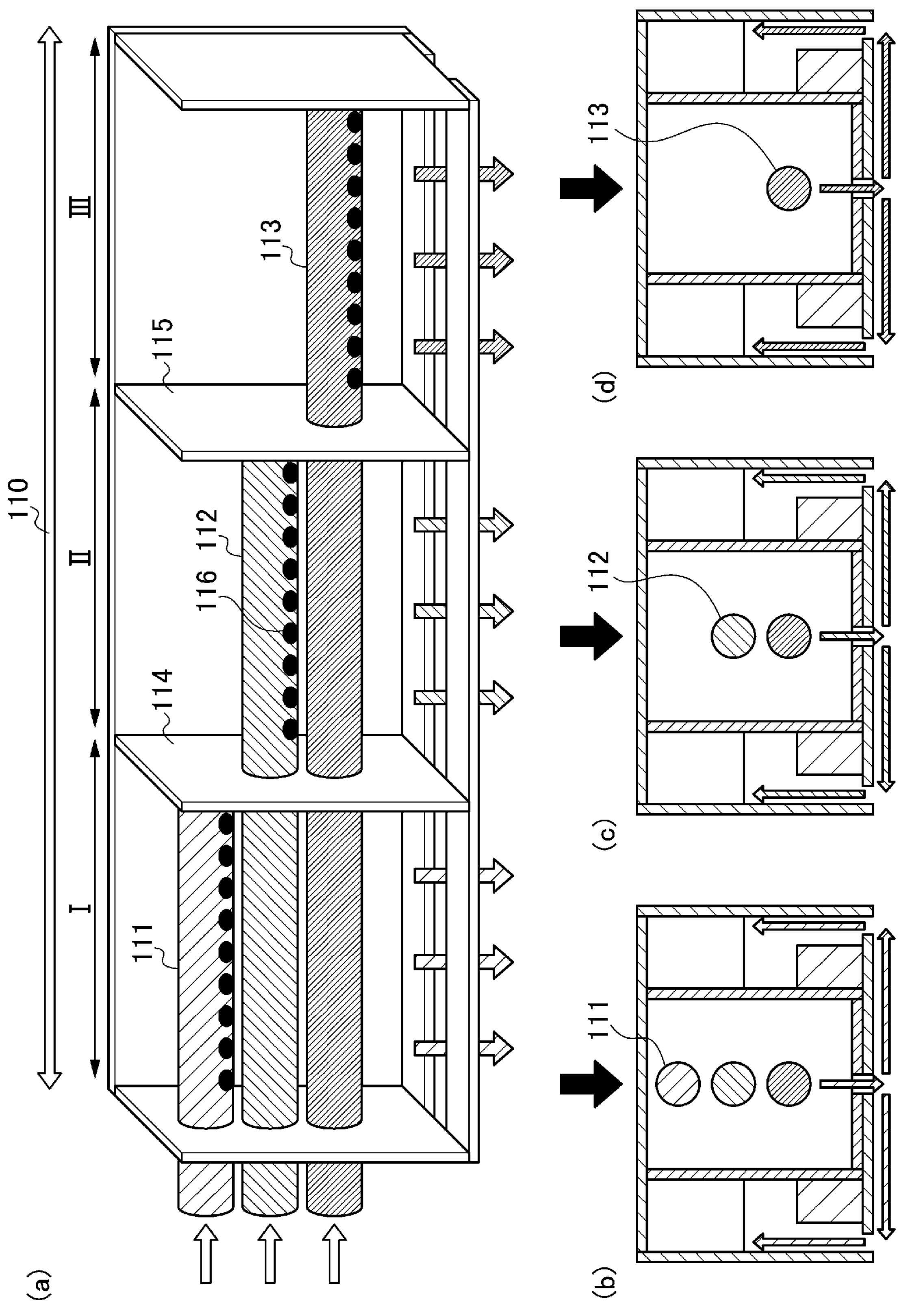
(a)



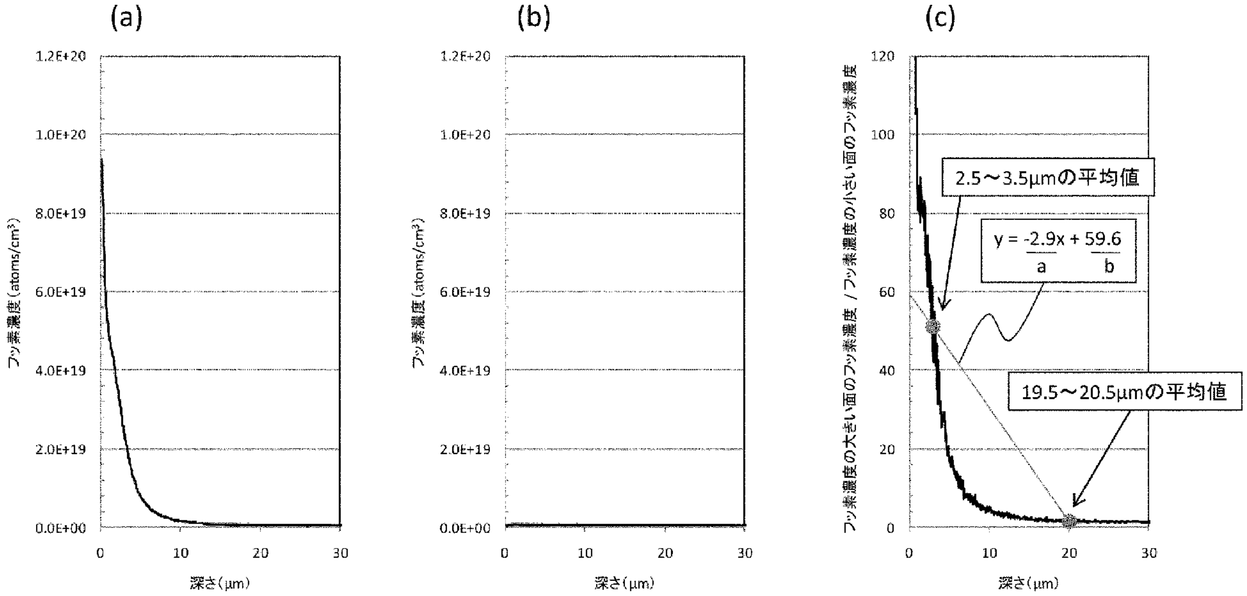
(b)



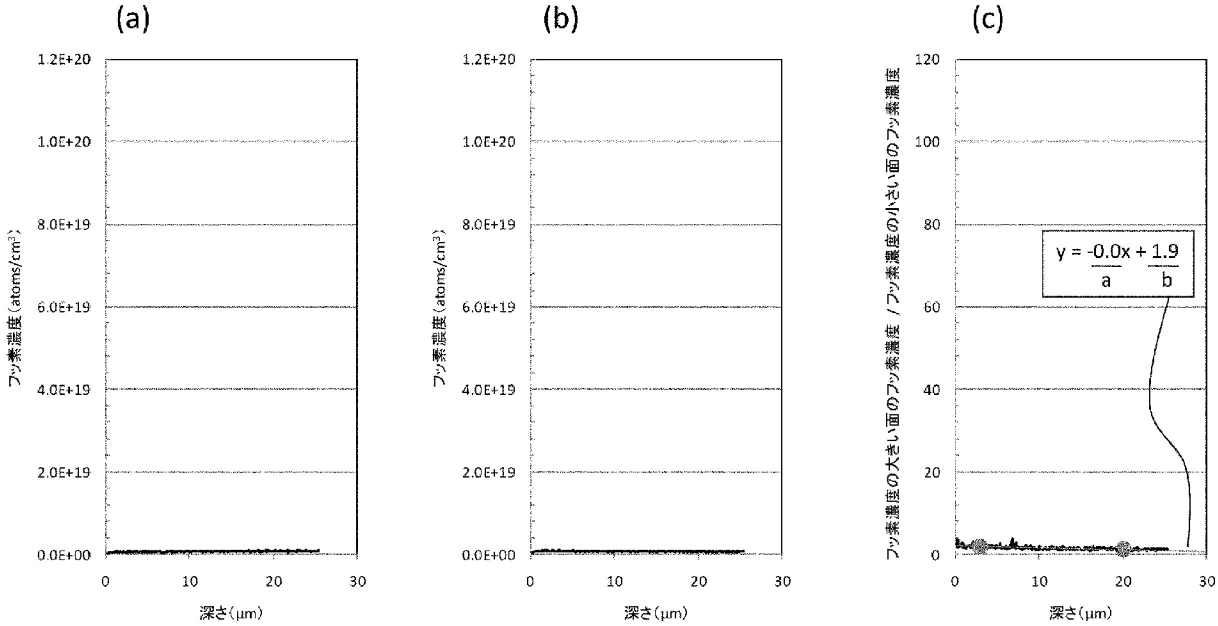
［図11］



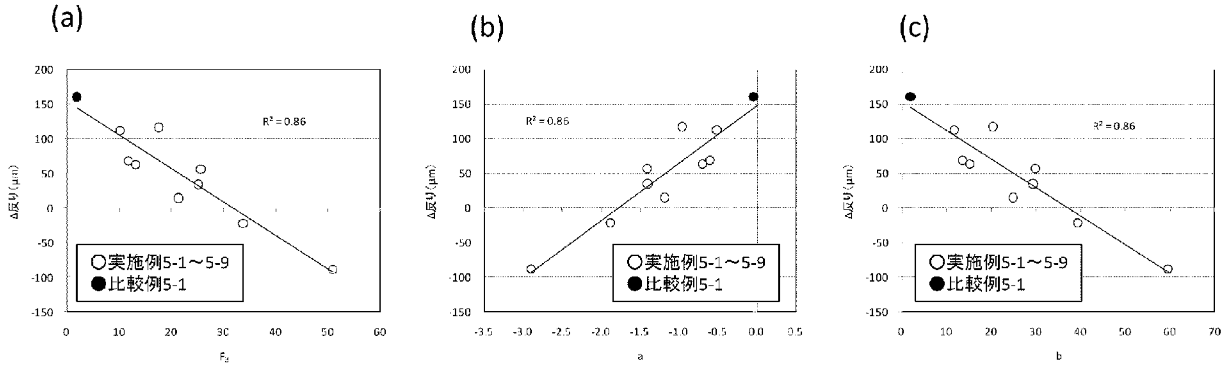
[図12]


(a)
(b)
(c)
1.2E+20
1.0E+20
8.0E+19
6.0E+19
4.0E+19
2.0E+19
0.0E+00
フッ素濃度 (atoms/cm³)
深さ (μm)
0
10
20
30
120
100
80
60
40
20
フッ素濃度の大きい面のフッ素濃度 / フッ素濃度の小さい面のフッ素濃度
2.5～3.5μmの平均値
y = -2.9x + 59.6
a
b
19.5～20.5μmの平均値

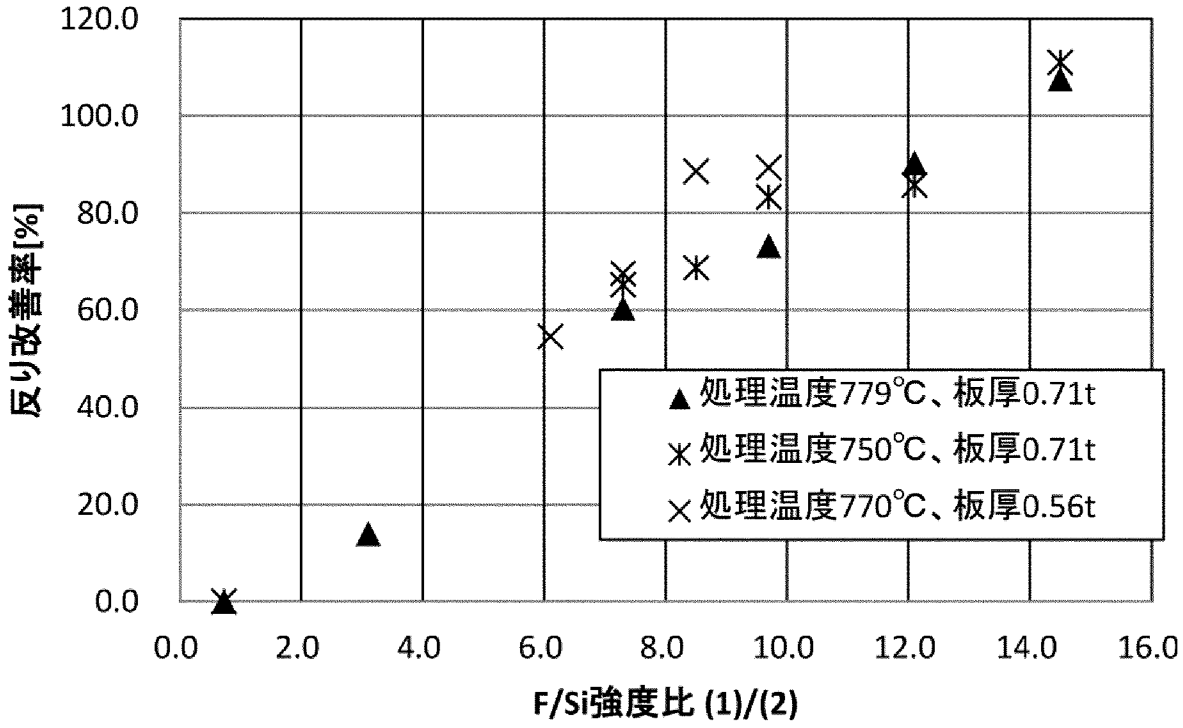
[図13]


(a)
(b)
(c)
1.2E+20
1.0E+20
8.0E+19
6.0E+19
4.0E+19
2.0E+19
0.0E+00
フッ素濃度 (atoms/cm³)
深さ (μm)
0
10
20
30
120
100
80
60
40
20
フッ素濃度の大きい面のフッ素濃度 / フッ素濃度の小さい面のフッ素濃度
y = -0.0x + 1.9
a
b

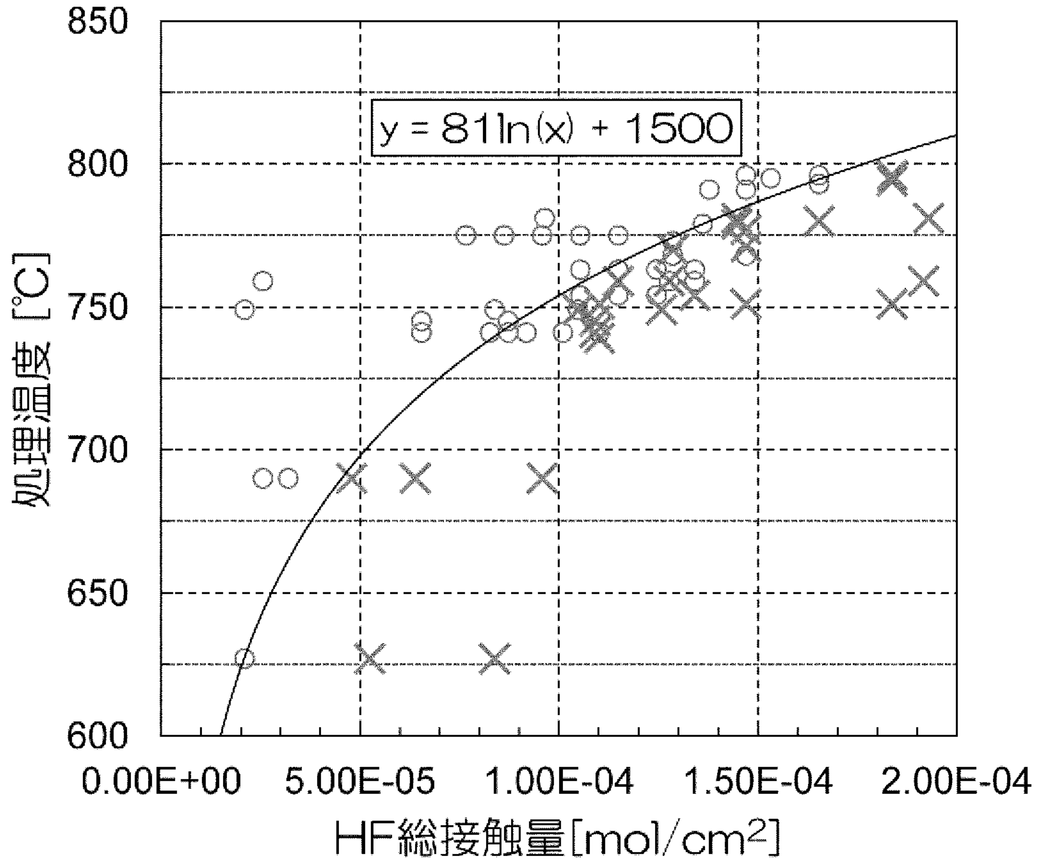
[図14]


(a)
(b)
(c)
Δ反り (μm)
R² = 0.86
○実施例5-1～5-9
●比較例5-1
200
150
100
50
0
-50
-100
-150
a
b

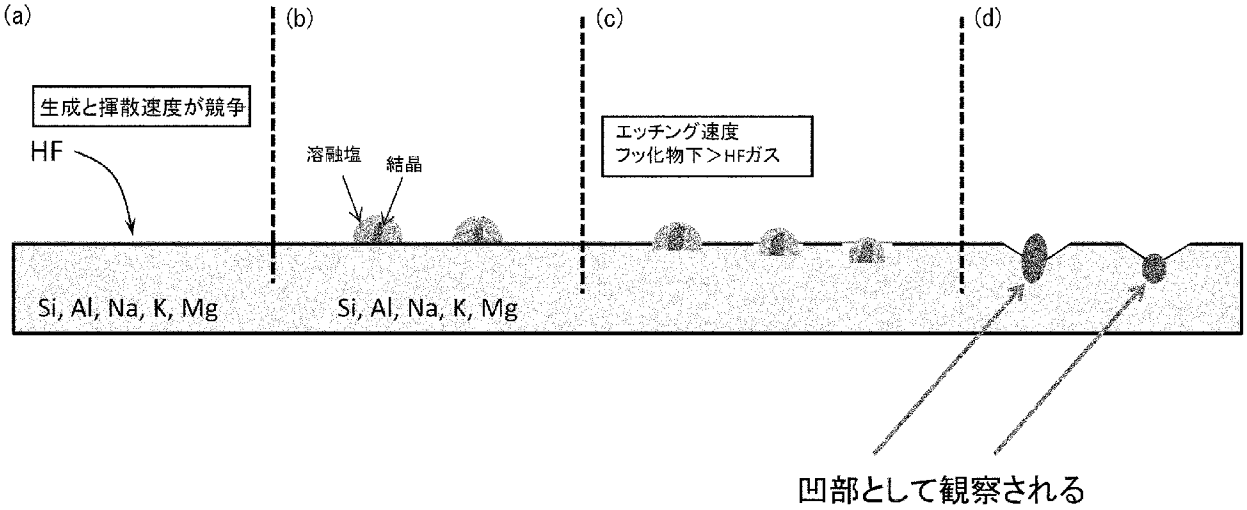
[図15]


120.0
100.0
80.0
60.0
40.0
20.0
0.0
0.0
2.0
4.0
6.0
8.0
10.0
12.0
14.0
16.0
反り改善率[%]
F/Si強度比 (1)/(2)
処理温度779℃、板厚0.71t
処理温度750℃、板厚0.71t
処理温度770℃、板厚0.56t

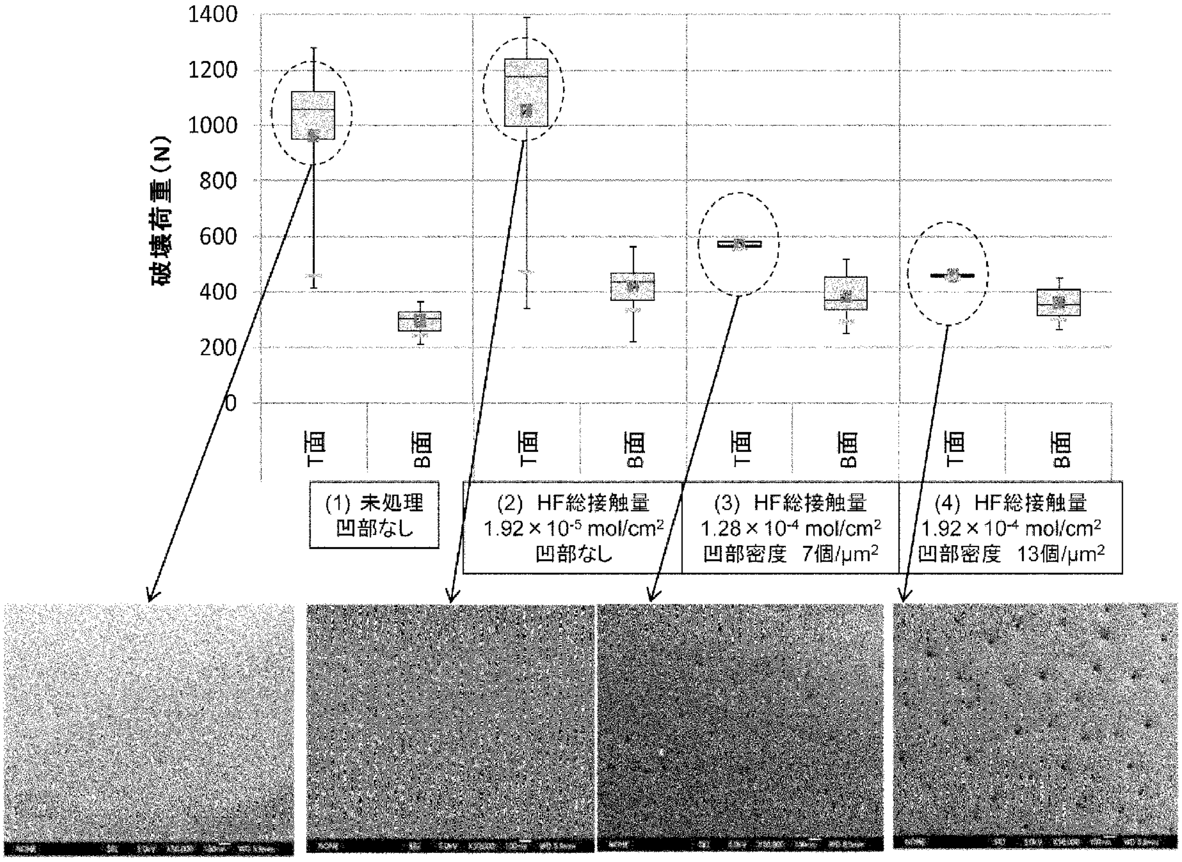
[図16]


850
800
750
700
650
600
0.00E+00
5.00E-05
1.00E-04
1.50E-04
2.00E-04
y = 81ln(x) + 1500
処理温度［℃］
HF総接触量[mol/cm2]

［図17］


(a)
(b)
(c)
(d)
生成と揮散速度が競争
HF
溶融塩
結晶
エッチング速度
フッ化物下＞HFガス
Si, Al, Na, K, Mg
Si, Al, Na, K, Mg
凹部として観察される

［図18］


1400
1200
1000
800
600
400
200
0
破壊荷重（N）
T面
B面
T面
B面
T面
B面
T面
B面
(1) 未処理
凹部なし
(2) HF総接触量
1.92×10-5 mol/cm2
凹部なし
(3) HF総接触量
1.28×10-4 mol/cm2
凹部密度 7個/μm2
(4) HF総接触量
1.92×10-4 mol/cm2
凹部密度 13個/μm2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP2013/057728

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C03C23/00(2006.01)i, *C03C21/00*(2006.01)n

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)
C03C23/00, G06F3/041

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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	WO 2008/156177 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 24 December 2008 (24.12.2008), claims 1 to 3; paragraphs [0002], [0019], [0020], [0026], [0034], [0040]; table 1; fig. 1, 7 & JP 2009-23898 A & JP 2009-45925 A & US 2010/0089096 A1 & US 2010/0159227 A1 & US 2011/0151194 A1 & EP 2167440 A & EP 2172433 A1 & WO 2008/155951 A2 & WO 2008/156176 A1 & CN 101679109 A & KR 10-2010-0024422 A & TW 200902458 A	1-9,12-18, 21-23
P,X	WO 2012/141310 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 18 October 2012 (18.10.2012), claims 1 to 5, 7, 8; table 2 (Family: none)	1-9,12-18, 21-23

☒ 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 31 May, 2013 (31.05.13)	Date of mailing of the international search report 11 June, 2013 (11.06.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/057728

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 2005-67974 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 17 March 2005 (17.03.2005), claims 1 to 3, 5; paragraphs [0001], [0011] to [0021], [0040]; fig. 1 (Family: none)	1,3,5,14,16, 18,21-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/057728

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention of claim 1 is relevant to an invention disclosed in the document 1 (WO 2008/156177 A1, 24 December 2008 (24.12.2008), claims 1 to 3, paragraphs [0002], [0019], [0020], [0026], [0034], [0040], table 1, fig. 1, 7), and does not have novelty.

Consequently, the inventions of independent claims 3, 5, 11, 14, 16, 18, 19 and 21-23 and the invention of claim 1 do not have a common special technical feature, and therefore, the present application does not comply with the requirement of unity of invention.

The following four inventions (invention groups) are involved in claims.
(Continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
1-9, 12-18 and 21-23

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

(Invention 1) Claims 1-9, 12-18, and 21-23: The glass plate in claim 1
(Invention 2) Claim 10: The glass plate in claim 10
(Invention 3) Claim 11: The glass plate in claim 11
(Invention 4) Claims 19 and 20: The process for producing a float glass in claim 19

国際調査報告

国際出願番号 ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０５７７２８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

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

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.　C03C23/00,　G06F3/041

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	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３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	WO 2008/156177 A1 (旭硝子株式会社) 2008.12.24, 請求項１－３, [0002], [0019], [0020], [0026], [0034], [0040], 表１, 図１, ７ & JP 2009-23898 A & JP 2009-45925 A & US 2010/0089096 A1 & US 2010/0159227 A1 & US 2011/0151194 A1 & EP 2167440 A & EP 2172433 A1 & WO 2008/155951 A2 & WO 2008/156176 A1 & CN 101679109 A & KR 10-2010-0024422 A & TW 200902458 A	1-9, 12-18, 21-23
PX	WO 2012/141310 A1 (旭硝子株式会社) 2012.10.18, 請求項１－５, ７, ８, 表２ (ファミリーなし)	1-9, 12-18, 21-23

☑ 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 ３１．０５．２０１３	国際調査報告の発送日 １１．０６．２０１３
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｔ　４１４０ 櫻木　伸一郎 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４６５

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項＿＿＿＿＿＿は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、

2. ☐ 請求項＿＿＿＿＿＿は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

3. ☐ 請求項＿＿＿＿＿＿は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求項１に係る発明は、文献１（WO 2008/156177 A1 2008.12.24，請求項１－３，[0002]，[0019]，[0020]，[0026]，[0034]，[0040]，表１，図１，７）に記載された発明であり、新規性を有さない。してみると、独立請求項３，５，１１，１４，１６，１８，１９，２１－２３に係る発明と請求項１に係る発明は、共通する特別な技術的な特徴を有さず、この出願は発明の単一性の要件を満たさない。

請求の範囲には、以下に示す４の発明（群）が含まれる。

（発明１）請求項１－９，１２－１８，２１－２３：請求項１に係るガラス板
（発明２）請求項１０：請求項１０に係るガラス板
（発明３）請求項１１：請求項１１に係るガラス板
（発明４）請求項１９，２０：請求項１９に係るフロートガラスの製造方法

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。

2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。

4. ☑ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

請求項１－９，１２－１８，２１－２３

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

国際調査報告

国際出願番号 PCT／JP2013／057728

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 2005-67974 A (日本板硝子株式会社) 2005.03.17, 請求項１－３，５，【０００１】,【００１１】－【００２１】,【００４０】, 図１（ファミリーなし)	1,3,5,14,16,18,21-23