

(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 1 月 10 日(10.01.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/005588 A1

- (51) 国際特許分類:
C03B 18/02 (2006.01) C03C 21/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/066064
- (22) 国際出願日: 2012 年 6 月 22 日(22.06.2012)
- (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 2011-147494 2011 年 7 月 1 日(01.07.2011) JP
特願 2011-268931 2011 年 12 月 8 日(08.12.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 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: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 山中 一彦(YAMANAKA Kazuhiko) [JP/JP]; 〒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). 小池 章夫(KOIKE Akio) [JP/JP]; 〒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) [JP/JP]; 〒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) [JP/JP]; 〒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). 網野陽介(AMINO Yosuke) [JP/JP]; 〒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). 秋山 良司(AKIYAMA Ryoji) [JP/JP]; 〒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). 白井正信(SHIRAI Masanobu) [JP/JP]; 〒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, 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, 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), ユーロパ(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: FLOAT GLASS FOR CHEMICAL STRENGTHENING

(54) 発明の名称: 化学強化用フロートガラス

(57) Abstract: The present invention provides float glass for chemical strengthening which enables warping after chemical strengthening to be effectively minimized, and enables polishing etc. prior to chemical strengthening to be omitted or simplified. The present invention pertains to float glass for chemical strengthening having a bottom surface that comes into contact with molten metal during casting, and a top surface that is opposite to the bottom surface. The absolute value of the difference between the standardized hydrogen concentration at a depth of 5 to 10 μm for the top surface and the bottom surface is not more than 0.35. The ratio of the average H/Si strength at a depth of 5 to 10 μm for the bottom surface with respect to the top surface is not more than 1.65, and the ratio of $\beta\text{-OH}$ in the surface layer at a depth of 5 to 30 μm for the bottom surface with respect to the top surface is not more than 1.27.

(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化学強化用フロートガラスを提供する。本発明は、成形時に溶融金属と接するボトム面と、該ボトム面に対向するトップ面とを有する化学強化用フロートガラスであって、深さ 5 ~ 10 μm における規格化水素濃度のトップ面とボトム面との差の絶対値が 0.35 以下である化学強化用フロートガラス、深さ 5 ~ 10 μm における平均 H/Si 強度のトップ面に対するボトム面の比が 1.65 以下である化学強化用フロートガラス、及び、深さ 5 ~ 30 μm における表層 $\beta\text{-OH}$ のトップ面に対するボトム面の比が 1.27 以下である化学強化用フロートガラスに関する。



WO 2013/005588 A1

明 細 書

発明の名称：化学強化用フロートガラス

技術分野

[0001] 本発明は、化学強化用フロートガラスに関する。

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] 近年、カバーガラス等では、要求される耐傷性がより高くなっている。従来のソーダライムガラスを化学強化した化学強化フロートガラスの表面圧縮応力は500MPa程度で、圧縮応力層の深さは、おおよそ10 μ m程度であったが、高い耐傷性への要求に応えるために、表面圧縮応力が600MPa以上であり、圧縮応力層の深さが15 μ m以上である化学強化フロートガラスが開発されている。

[0007] 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）。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。

[0008] 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600 MPa以上であり、圧縮応力層の深さが15 μ m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が500 MPa程度で圧縮応力層の深さが10 μ m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。

[0009] 従来、フロートガラスのトップ面が、ボトム面と化学強化の入り方が異なる理由としては、フロート成形時において溶融金属との接触するガラス面に溶融金属が侵入するためと考えられてきた（特許文献1）。

[0010] 特許文献1では、フロート方式で製造され、加工された板状体を表面研磨せずに、Liイオン若しくはNaイオンまたはこれらの混合無機塩に浸漬または接触した後に化学強化することにより、前記反りを改善することが開示されている。

[0011] また、従来、前記反りを低減するために、化学強化による強化応力を小さくしたり、フロートガラスのトップ面およびボトム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

[0012] 特許文献1：日本国特許第2033034号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] しかしながら、特許文献1に記載の方法では、化学強化前に混合無機塩にフロートガラスを浸漬処理することが必要であり、煩雑である。また、強化

応力を小さくする方法では化学強化後のフロートガラスの強度が不十分となる虞がある。

[0014] さらに、化学強化前にフロートガラスのトップ面およびボトム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。

[0015] 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化学強化用フロートガラス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

[0016] 本発明者らは、フロートガラスのボトム面とトップ面の化学強化の入り方に差が生じる主原因は、フロート成形時において溶融金属と接触するガラス面に侵入した当該金属ではなく、トップ面とボトム面との水素濃度差であることを見出した。さらに、該水素濃度差を小さくすることで、トップ面とボトム面との化学強化による強化の入りやすさを均衡化し、化学強化後におけるフロートガラスの反りを低減できることを見出した。さらに、表層 β -OHを測定することにより、フロートガラスのボトム面とトップ面における水素濃度を、誤差範囲をより狭く評価できることを見出し、これらの知見に基づいて、本発明を完成させた。

[0017] すなわち、本発明は以下の通りである。

1. 成形時に溶融金属と接するボトム面と、該ボトム面に対向するトップ面とを有する化学強化用フロートガラスであって、深さ $5 \sim 10 \mu\text{m}$ における水素濃度を深さ $50 \sim 55 \mu\text{m}$ における水素濃度で除した値である深さ $5 \sim 10 \mu\text{m}$ における規格化水素濃度のトップ面とボトム面との差の絶対値が 0.35 以下である化学強化用フロートガラス。

ここで、深さ $5 \sim 10 \mu\text{m}$ における水素濃度および深さ $50 \sim 55 \mu\text{m}$ における水素濃度は以下の分析条件下で測定した値（平均値）である。

（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：C s⁺

一次加速電圧：5.0 kV

一次イオンカレント：1 μ A

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：200×200 μ m²

検出領域：40×40 μ m²

二次イオン極性：マイナス

中和用の電子銃使用有

2. 成形時に熔融金属と接するボトム面と、該ボトム面に対向するトップ面とを有する化学強化用フロートガラスであって、二次イオン質量分析装置を用いて以下の分析条件で測定した深さ60 μ mまでの[¹H-/³⁰Si-]プロファイルの深さ5～10 μ mにおける[¹H-/³⁰Si-]を、深さ50～55 μ mにおける[¹H-/³⁰Si-]で除した値である深さ5～10 μ mにおける規格化強度について、トップ面とボトム面との差の絶対値が0.35以下である化学強化用フロートガラス。ここで、[¹H-/³⁰Si-]プロファイルは以下の分析条件下で測定した水素Hの二次イオン強度のプロファイルとケイ素同位体³⁰Siの二次イオン強度のプロファイルの比であり、前記規格化強度は前記規格化水素濃度に相当する。

（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：C s⁺

一次加速電圧：5.0 kV

一次イオンカレント：1 μ A

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：200×200 μ m²

検出領域：40×40 μ m²

二次イオン極性：マイナス

中和用の電子銃使用有

3. 成形時に熔融金属と接するボトム面と、該ボトム面に対向するトップ面とを有する化学強化用フロートガラスであって、深さ5～10 μm における平均H/Si強度のトップ面に対するボトム面の比が1.65以下である化学強化用フロートガラス。

4. 成形時に熔融金属と接するボトム面と、該ボトム面に対向するトップ面とを有する化学強化用フロートガラスであって、深さ5～30 μm における表層 $\beta\text{-OH}$ のトップ面に対するボトム面の比（ボトム面の表層 $\beta\text{-OH}$ ／トップ面の表層 $\beta\text{-OH}$ ）が1.27以下である化学強化用フロートガラス。

5. 成形時に熔融金属と接するボトム面と、該ボトム面に対向するトップ面とを有する化学強化用フロートガラスであって、深さ5～30 μm における以下の（1）～（3）の工程により算出される表層 $\beta\text{-OH}$ のトップ面に対するボトム面の比（ボトム面の表層 $\beta\text{-OH}$ ／トップ面の表層 $\beta\text{-OH}$ ）が1.27以下である化学強化用フロートガラス。

（1）フロートガラスの測定面を5 μm 研磨してIR測定し、3500 cm^{-1} 近傍に存在するSi-OHピークの吸光度を、Si-OHピークトップの吸光度から3955 cm^{-1} のベースの吸光度を引いて算出する。

（2）さらにフロートガラスの測定面を25 μm 研磨し、工程（1）と同様にSi-OHピークの吸光度を測定する。

（3）工程（1）および（2）により得られた研磨前後におけるSi-OHピークの吸光度の差と研磨厚さにより、目的領域の表層 $\beta\text{-OH}$ を下式により算出する。

（表層 $\beta\text{-OH}$ ）＝〔（5 μm 研磨のSi-OH吸光度）－（30 μm 研磨のSi-OH吸光度）〕／研磨厚さ（mm）

6. 成形時に熔融金属と接するボトム面と、該ボトム面に対向するトップ面とを有するフロートガラスを化学強化して化学強化フロートガラスを製造する方法であって、当該フロートガラスの、深さ5～10 μm における水素濃度を深さ50～55 μm における水素濃度で除した値である深さ5～10 μm

mにおける規格化水素濃度のトップ面とボトム面との差の絶対値が0.35以下であることを特徴とする化学強化フロートガラスの製造方法。

ここで、深さ5～10 μm における水素濃度および深さ50～55 μm における水素濃度は、以下の分析条件下で測定した値である。

(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：5.0 kV

一次イオンカレント：1 μA

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：200×200 μm^2

検出領域：40×40 μm^2

二次イオン極性：マイナス

中和用の電子銃使用有

7. 成形時に熔融金属と接するボトム面と、該ボトム面に対向するトップ面とを有するフロートガラスを化学強化して化学強化フロートガラスを製造する方法であって、当該フロートガラスの $[\text{}^1\text{H}^-/\text{}^{30}\text{Si}^-]$ プロファイルの深さ5～10 μm における $[\text{}^1\text{H}^-/\text{}^{30}\text{Si}^-]$ を、以下の分析条件で測定した深さ50～55 μm における $[\text{}^1\text{H}^-/\text{}^{30}\text{Si}^-]$ で除した値である深さ5～10 μm における規格化強度のトップ面とボトム面との差の絶対値が0.35以下であることを特徴とする化学強化フロートガラスの製造方法。

(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：5.0 kV

一次イオンカレント：1 μA

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：200×200 μm^2

検出領域：40×40 μm^2

二次イオン極性：マイナス

中和用の電子銃使用有

8. 成形時に熔融金属と接するボトム面と、該ボトム面に対向するトップ面とを有する化学強化用フロートガラスであって、深さ5～10 μm における平均H/Si強度のトップ面に対するボトム面の比が1.65以下である化学強化用フロートガラスの製造方法。

9. 成形時に熔融金属と接するボトム面と、該ボトム面に対向するトップ面とを有するフロートガラスを化学強化して化学強化フロートガラスを製造する方法であって、当該フロートガラスの、深さ5～30 μm における表層 β -OHのトップ面に対するボトム面の比（ボトム面の表層 β -OH/トップ面の表層 β -OH）が1.27以下であることを特徴とする化学強化フロートガラスの製造方法。

10. 化学強化フロートガラスの表面圧縮応力が600MPa以上であり、圧縮応力層の深さが15 μm 以上である前項6～9のいずれか1項に記載の化学強化フロートガラスの製造方法。

発明の効果

[0018] 本発明の化学強化用フロートガラスは、トップ面とボトム面との水素濃度差が小さいため、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フロート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

[0019] [図1]図1は、本発明の化学強化用フロートガラスの製造装置の縦断面図である。

[図2]図2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3]図3は、比較例1（硝材B）のフロートガラスの二次イオン質量分析に

よる $[^1\text{H}-/^30\text{S i}-]$ プロファイルを示す図である。なお、図中の T 面はトップ面、B 面はボトム面である。

[図4]図4は、比較例1（硝材B）のフロートガラスのトップ面を種々の深さまでエッチングし、そのトップ面エッチングされたフロートガラスについて化学強化を行い、化学強化前後の反り量の差（ Δ 反り量1）を測定した結果を示す図である。

[図5]図5（a）～（d）は、実施例、比較例で用いたフロートガラスの二次イオン質量分析による $[^1\text{H}-/^30\text{S i}-]$ プロファイルを示す図である。

[図6]図6は、研磨IR法の概要を示す図である。

[図7]図7は、深さ0～40 μm の領域について $\beta\text{-OH}$ を算出し、SIMS法から算出した同領域の $1\text{H}/30\text{S i}$ 平均カウントと比較を実施したものである。図7において、 $\beta\text{-OH}$ は質量換算法により算出した。図7において、読み取り誤差は $\pm 2.5 \sim 3.5\%$ である。なお、図7のグラフは、 $y = 2.0977x + 0.0566$ であり、 $R^2 = 0.985$ である。

[図8]図8は、表層 $\beta\text{-OH}$ と後述する Δ 反り量2との相関関係を示す図である。

[図9]図9は、分析条件Aにより測定した $\text{H}/\text{S i}$ 強度プロファイルを示す図である。（実施例3）

[図10]図10は、分析条件Bにより測定した $\text{H}/\text{S i}$ 強度プロファイルを示す図である。（実施例3）

発明を実施するための形態

[0020] 1. SIMS分析による水素濃度の評価

1 A. 規格化水素濃度による水素濃度の評価

本発明の化学強化用フロートガラスは、フロート法により成形され、成形時に熔融金属と接するボトム面と、該ボトム面に対向するトップ面とを有する。本発明者らは、フロートガラスを化学強化することにより生じる反りの主原因は、以下に説明するように、トップ面とボトム面との水素濃度差であることを見出した。

[0021] フロート法によるガラスの製造においては、フロートバスに貯留された熔融金属の表面に上流側から熔融ガラスを連続的に供給してガラスリボンを成形しつつ該フロートバスの下流側端部から成形後のガラスリボンを引き出し、レアーで徐冷することにより板ガラスを製造する。

[0022] フロート法によるガラスの製造において通常は、ガラス槽窯とフロートバスとの間が、チャンネルおよびスパウトでつながっている、流路が絞られるタイプの装置が用いられる。

この場合、フロートバス内でガラスを広げる必要があるため、後述する別のタイプの装置に比べてより高温の熔融ガラスを熔融金属表面に流し出して成形する。

[0023] しかしながら、前記フロートバス内の露点が低いため、ガラス表面から H_2O が拡散し、トップ面からは雰囲気中に H_2O が拡散し、ボトム面からは熔融金属中に H_2O が拡散する。そのため、このようなタイプの装置で製造されたフロートガラスは、内部（典型的には深さ約 $50\mu m$ 以上）の水素濃度に比べ、表面（ $5\sim 10\mu m$ ）の水素濃度が小さくなる。 H_2O の拡散係数は温度が高い方が高いため、より低温の熔融金属と接するフロートガラスのボトム面よりも露点の低いまたは温度の高い雰囲気と接するトップ面からの H_2O の拡散量の方が多くなり、フロートガラスのボトム面よりもトップ面の水素濃度が低くなる。

[0024] 一方、フロート法によるガラスの製造において、ガラス槽窯とフロートバスの間で流路が絞られないタイプの装置が用いられる場合がある。このようなタイプの装置で製造する場合、フロートバス内でガラスを広げる必要がないため、先に述べたタイプの装置に比べてより低温の熔融ガラスを高温の熔融金属に流し出して成形する。 H_2O の拡散係数は温度が高い方が高いため、フロートガラスのトップ面よりもボトム面の温度が高くなることがあり、このような場合はトップ面よりもボトム面からの H_2O の拡散量の方が多くなり、フロートガラスのトップ面よりもボトム面の水素濃度が低くなる。

[0025] したがって、フロート法で製造されたガラスは、製造条件によりボトム面

よりもトップ面の水素濃度が低くなるか、またはトップ面よりもボトム面の水素濃度が低くなり、トップ面とボトム面との水素濃度差が生じる。以下では、フロートガラスのボトム面よりもトップ面の水素濃度が低くなる場合について主に説明するが、本発明はこれに限定されない。

[0026] ところで、ガラス中の水素濃度が高いと、ガラスの $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ の結合ネットワークの中に水素が SiOH の形で入り、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ の結合が切れる。ガラス中の水素濃度が高いと $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ の結合が切れる部分が多くなり、ガラス転移点などの熱特性が下がるため、高温でガラスを加熱する化学強化の際に応力緩和し、応力が低下する。

[0027] そのため、フロートガラスにおけるトップ面およびボトム面のうち、水素濃度が高いガラス面には化学強化の際に応力の入り方が小さく、水素濃度が低いガラス面には化学強化の際に応力が入りやすいこととなる。

[0028] すなわち、ボトム面よりもトップ面の水素濃度が低いフロートガラスを化学強化すると、水素濃度が高いボトム面よりも水素濃度が低いトップ面に応力が強く入り、トップ面側に凸になるようにガラスが反ってしまい、反りが生じると考えられる。

[0029] 一方、トップ面よりもボトム面の水素濃度が低いフロートガラスを化学強化すると、水素濃度が高いトップ面よりも水素濃度が低いボトム面に応力が強く入り、逆にボトム面側に凸になるようにガラスが反ってしまい、反りが生じると考えられる。

[0030] したがって、フロートガラスにおけるトップ面とボトム面とにおける水素濃度が近いほど、すなわち、トップ面とボトム面との水素濃度差の絶対値の値が小さければ小さいほど、化学強化後のトップ面とボトム面との応力の入り方が均衡する状態に近づき、反りが低減されることとなる。

[0031] なお、本発明においては水素濃度そのものおよび前記水素濃度差そのものを精度よく測定することは困難であるので、水素濃度に比例する $[\text{H}-/\text{Si}-]$ を水素濃度の直接的な指標として、前記水素濃度差に比例する「規格化水素濃度のトップ面とボトム面との差」および「規格化強度のトップ面と

ボトム面との差」を前記水素濃度差の直接的な指標としてそれぞれ用いる。

[0032] ここで、本明細書において、 $[^1\text{H}^- / ^{30}\text{S} \text{ i}^-]$ とは、以下の分析条件下で測定した値である。

(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： C s^+

一次加速電圧：5.0 kV

一次イオンカレント： $1 \mu\text{A}$

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： $200 \times 200 \mu\text{m}^2$

検出領域： $40 \times 40 \mu\text{m}^2$

二次イオン極性：マイナス

中和用の電子銃使用有

[0033] 次に、 $[^1\text{H}^- / ^{30}\text{S} \text{ i}^-]$ 、規格化強度および規格化水素濃度について説明する。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put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。

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

[0034] 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。

[0035] 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。

$$K = (C_R \cdot \alpha_j \cdot \beta_R) / (\alpha_1 \cdot \beta_M) \quad (\text{式 } 3)$$

この場合、元素Mの濃度は（式4）より求められる。

$$C_M = K \cdot I_{M1} / I_{Rj} \quad (\text{式 } 4)$$

[0036] 本発明においては、 $^1\text{H}^-$ は M_1 に、 $^{30}\text{Si}^-$ 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 $[^1\text{H}^- / ^{30}\text{Si}^-]$ は水素濃度 C_H を K で除したものに等しい。すなわち、 $[^1\text{H}^- / ^{30}\text{Si}^-]$ は水素濃度の直接的な指標である。

[0037] 規格化強度はある深さ x における $[^1\text{H}^- / ^{30}\text{Si}^-]$ を深さ $50 \sim 55 \mu\text{m}$ における $[^1\text{H}^- / ^{30}\text{Si}^-]$ で除した値、すなわちある深さ x における C_H / K を深さ $50 \sim 55 \mu\text{m}$ における C_H / K で除した値である。 K は消去されるので結局規格化強度は深さ x における C_H を深さ $50 \sim 55 \mu\text{m}$ における C_H で除したものと同一であり、すなわち、深さ x における規格化水素濃度である。

[0038] なお、規格化水素濃度を算出する際に深さ $50 \sim 55 \mu\text{m}$ における水素濃度を基準としたのは、深さ $50 \sim 55 \mu\text{m}$ の領域は水素濃度が変動しない内部領域と考えたからであり、この点は図5の各プロファイルからも根拠づけられる。

[0039] フロートガラスにおけるトップ面およびボトム面の規格化強度（Normalized Intensity）の差の絶対値は、二次イオン質量分析（Secondary Ion Mass Spectrometry、SIMS分析）により、例えば、以下の（i）～（iii）の手順で求められる。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。

[0040] （i）トップ面およびボトム面のそれぞれにおいて、二次イオン質量分析を下記分析条件により、表層からの深さ $60 \mu\text{m}$ まで行う。

（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：5.0 kV

一次イオンカレント：1 μ A

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：200×200 μ m²

検出領域：40×40 μ m²

二次イオン極性：マイナス

中和用の電子銃使用有

[0041] なお、深さ5 μ mにおける³⁰Si⁻の強度よりも深さ55 μ mにおける³⁰Si⁻の強度が3%超小さいような場合には、あらかじめガラス基板の表面を45 μ m程度エッチングしたサンプルで分析することが好ましい。

[0042] より具体的な分析条件は、例えば、以下である。

（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：5.0 kV

一次イオンカレント：1 μ A

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：200×200 μ m²

検出領域：40×40 μ m²

スパッタレート：14 nm/sec

二次イオン極性：マイナス

中和用の電子銃使用有

[0043] 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。

[0044] (ii) 二次イオン質量分析により得られた [¹H⁻/³⁰Si⁻] プロファイルの深さ5～10 μ mにおける [¹H⁻/³⁰Si⁻] を、深さ50～55 μ mの [¹H⁻/³⁰Si⁻] で除した値を、深さ5～10 μ mの二次イオン質量分析における規格化強度とする。

[0045] (i i i) 二次イオン質量分析により得られた深さ 5 ～ 10 μm における規格化強度について、トップ面とボトム面との差の絶対値を算出する。

[0046] 本発明のフロートガラスは、二次イオン質量分析により得られた深さ 5 ～ 10 μm における規格化強度または規格化水素濃度について、トップ面とボトム面との差の絶対値が 0.35 以下であり、0.32 以下であることがより好ましく、0.30 以下であることがさらに好ましく、0.28 以下であることが特に好ましく、0.26 以下であることが最も好ましい。

[0047] 二次イオン質量分析により得られた深さ 5 ～ 10 μm における規格化強度または規格化水素濃度について、トップ面とボトム面との差を 0.35 以下とすることにより、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フロート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。

[0048] なお、1 A. の規格化水素濃度により水素濃度を評価する方法は、1 B. において述べる平均 H / S i 強度により水素濃度を評価する方法と比較して、測定時間を短縮することができ、迅速な測定が求められる場合に用いることが好ましく、特に表層から深さ 30 μm までの水素濃度についてある程度正確な値が得られる。

[0049] 1 B. 平均 H / S i 強度による水素濃度の評価

1 A. において上述したようにフロートガラス表面の脱水状態の評価には、上記した規格化水素濃度による評価が有効であるが、平均 H / S i 強度により水素濃度を評価することにより、SIMS プロファイルの深さ方向分解能および繰り返し測定精度が向上する。

フロートガラスにおけるトップ面とボトム面とにおける水素濃度が近いほど、すなわち、トップ面とボトム面との水素濃度比が 1 に近づくほど、化学強化後のトップ面とボトム面との応力の入り方が均衡する状態に近づき、反りが低減されることとなる。

[0050] なお、本発明においては水素濃度そのものおよび前記水素濃度比そのものを精度よく測定することは困難であるので、水素濃度に比例する平均 H / S

i 強度を水素濃度の直接的な指標として、前記水素濃度比に比例する「平均 H/S i 強度のトップ面に対するボトム面の比」を前記水素濃度比の直接的な指標としてそれぞれ用いる。

[0051] フロートガラスにおける平均 H/S i 強度のトップ面に対するボトム面の比は、二次イオン質量分析 (Secondary Ion Mass Spectrometry、SIMS 分析) により、例えば、以下の (I) および (II) の手順で求められる。なお、以下で示す分析条件は例示であり、測定装置またはサンプルなどによって適宜変更されるべきものである。

[0052] (I) トップ面およびボトム面のそれぞれにおいて、二次イオン質量分析を下記分析条件により、表層からの深さ 5 ~ 10 μm まで行う。

(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：5.0 kV

一次イオンカレント：1 μA

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：400 × 400 μm^2

検出領域：40 × 40 μm^2

二次イオン極性：マイナス

中和用の電子銃使用有

検出器の Field Aperture：1

検出器の ESA Input Lens：0

[0053] 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 ADEPT 1010 が挙げられる。

[0054] なお、一次イオンのラスターサイズを 400 × 400 μm^2 、検出器の Field Aperture を 1、検出器の ESA Input Lens を 0 とすることにより、クレーターエッジ成分の検出が抑制され高い精度で測定することができる。

[0055] (11) (1)における二次イオン質量分析により得られたH/S i強度プロファイルの深さ5～10 μm における平均H/S i強度について、トップ面に対するボトム面の比を算出する。

[0056] 本発明のフロートガラスは、深さ5～10 μm における平均H/S i強度について、トップ面に対するボトム面の比が1.65以下であり、1.60以下であることがより好ましく、1.55以下であることがさらに好ましい。

[0057] 深さ5～10 μm における平均H/S i強度について、トップ面に対するボトム面の比を1.65以下とすることにより、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フロート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。

[0058] なお、1B.の平均H/S i強度により水素濃度を評価する方法は1A.の規格化水素濃度により水素濃度を評価する方法と比較して、クレーターエッジ成分の検出またはノックオン効果を抑制することができ、SIMSプロファイルの深さ方向分解能および繰り返し測定精度を向上することができる。ここで、クレーターエッジ成分とは、分析クレーターのエッジ部から放出される二次イオンであり、クレーターエッジ成分の検出を抑制することにより、ある深さの正確な水素濃度を取得することができる。また、ノックオン効果とは、一次イオンによって試料内の原子が反跳される現象であり、ノックオン効果を抑制することによりSIMSプロファイルの急峻性が向上する。

[0059] 2. 表層 β -OHによる水素濃度の評価

上述したようにフロートガラス表面の脱水状態の評価には、上記した規格化水素濃度による評価が有効であるが、表層 β -OHによる水素濃度の評価が、より誤差範囲が狭く好ましい。

[0060] ガラス中の水分量の指針としてIR法により測定される β -OHがある。 β -OH測定は主にバルク板に適用される手法であり、短時間、簡便および高精度に評価ができるものの、ガラス表面数十 μm の領域における β -OH

は測定されることがなかった。

[0061] IR法により当該領域における β -OHを測定することができれば、多くの試料を汎用装置で精度よく分析することが期待できる。したがって、本発明者らは、研磨IR法という手法を考案し、ガラス表面の β -OH（表層 β -OH）の測定を検討した。

[0062] 研磨IR法の概要について、以下に説明する（図6）。研磨IR法においては、ガラス基板表面の β -OH評価したい領域を研磨処理で除去し、研磨前後の基板をIR測定し、 3500 cm^{-1} 近傍に検出されるSi-OHピークの吸光度を読み取る。

[0063] 研磨前後のSi-OHピークの吸光度差と研磨厚さより、目的領域の β -OHを算出する。研磨前の試料に比べ、研磨後の試料はSi-OHピークの強度減少が確認される。この減少した分が研磨した領域におけるガラスの吸収に相当する。

[0064] 3500 cm^{-1} 近傍に存在するSi-OHピークの吸光度は、Si-OHピークトップの吸光度から 3955 cm^{-1} のベースの吸光度を引いて算出する。図7は、深さ $0\sim40\text{ }\mu\text{m}$ の領域について β -OHを算出し、SIMS法から算出した同領域の $1\text{H}/30\text{Si}$ 平均カウントとの比較したものである。 β -OHと $[1\text{H}^-/^{30}\text{Si}^-]$ 平均カウントとの間には正の相関があることから、研磨IR法により算出した表層 β -OHは、SIMS法と同様にガラス表面の水素濃度の評価に使用できる。

[0065] 本発明においては、具体的には、以下の（1）～（3）の工程により算出される深さ $5\sim30\text{ }\mu\text{m}$ における表層 β -OHを求めることにより、トップ面とボトム面フロートガラス表面の脱水状態を評価する。

（1）フロートガラスの測定面を $5\text{ }\mu\text{m}$ 研磨してIR測定し、Si-OHピークの吸光度を、Si-OHピークトップの吸光度から 3955 cm^{-1} のベースの吸光度を引いて算出する（図6B）。Si-OHピークトップの吸光度は、 3500 cm^{-1} 近傍に存在する吸光度である。

（2）さらにフロートガラスの測定面を $25\text{ }\mu\text{m}$ 研磨し、工程（1）と同様

に $\text{Si}-\text{OH}$ ピークの吸光度を測定する（図 6 C）。

（3）工程（1）および（2）により得られた研磨前後の $\text{Si}-\text{OH}$ ピークの吸光度差と研磨厚さにより、目的領域の表層 $\beta-\text{OH}$ を下式により算出する。

（表層 $\beta-\text{OH}$ ）＝〔（ $5\text{ }\mu\text{m}$ 研磨の $\text{Si}-\text{OH}$ 吸光度）－（ $30\text{ }\mu\text{m}$ 研磨の $\text{Si}-\text{OH}$ 吸光度）〕／研磨厚さ（ mm ）

[0066] フロートガラスの表面（深さ $0\sim$ 数 μm ）においては、ヤケにより $\text{Si}-\text{O}-\text{Na}^+$ が少ない。そのため、 $\beta-\text{OH}$ 算出に使用する 3500 cm^{-1} 近傍のピークトップにおける吸光度がフロートガラスの表面とバルクとで異なる可能性がある。よって、フロートガラスの表面の IR スペクトルを $\beta-\text{OH}$ 算出に用いると、水素濃度が正しく評価できない。本発明の表層 $\beta-\text{OH}$ を測定する方法である研磨 IR 法によれば、フロートガラスの測定面を $5\text{ }\mu\text{m}$ 研磨した後に IR 測定を行うことで、表面を除去した試料を評価することができる。

[0067] 前記工程（1）～（3）においては、同じガラス基板を研磨して図 6 の（A）～（C）の試料を作製し、図 6 の（B）および（C）試料における IR スペクトルから表層 $\beta-\text{OH}$ を算出することが好ましい。あるいは、同じガラス基板を複数枚準備し、研磨厚さを変えて図 6 の（B）および（C）の試料をそれぞれ準備し、IR 測定および $\beta-\text{OH}$ 算出を行ってもよい。

[0068] 研磨に用いる研磨剤としては、例えば、 CeO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、または ZrO_2 が挙げられる。

[0069] 研磨厚さを算出する方法としては、研磨前後のガラス板の質量差から研磨厚さを算出する質量換算法、および研磨前後の板厚差から算出する板厚換算法がある。板厚換算法が板厚計で板厚を測定するのに対し、質量換算法は電子天秤でガラスの質量を測定する。

[0070] 板厚計および電子天秤の精度を考慮すると、質量換算法の方がより高精度にガラス板の平均研磨厚さを算出可能である。したがって、本発明においては、研磨厚さは、研磨前後のガラス板の質量差から研磨厚さを算出する質量

換算法により算出することが好ましい。

あるいはレーザー板厚計を用いてもよい。

[0071] 本発明において、前記工程(1)～(3)により求められる深さ5～30 μm における表層 $\beta\text{-OH}$ のトップ面に対するボトム面の比(ボトム面の表層 $\beta\text{-OH}$ /トップ面の表層 $\beta\text{-OH}$)は1.27以下であり、1.25以下であることが好ましく、1.23以下であることがより好ましい。

[0072] 深さ5～30 μm における表層 $\beta\text{-OH}$ のトップ面に対するボトム面の比が1.27を超えると、化学強化後のフロートガラスにおいて反りが生じるおそれがある。深さ5～30 μm における表層 $\beta\text{-OH}$ のトップ面に対するボトム面の比を1.27以下とすることにより、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フロート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。

[0073] IR測定は、公知の方法により市販の装置(例えば、Thermo Fisher Scientific社製 Nicolet 6700)を用いて測定する。

[0074] 3. ガラスの製造方法

フロートガラスにおけるトップ面とボトム面との水素濃度差を小さくする、すなわち前記二次イオン質量分析により得られた深さ5～10 μm における規格化強度または規格化水素濃度について、トップ面とボトム面との差の絶対値をより小さくするための方法、平均H/Si強度のトップ面に対するボトム面の比をより1に近づけるための方法、およびフロートガラスにおけるトップ面とボトム面との水分量差を小さくする、すなわち深さ5～30 μm における表層 $\beta\text{-OH}$ のトップ面に対するボトム面の比(ボトム面の表層 $\beta\text{-OH}$ /トップ面の表層 $\beta\text{-OH}$)をより小さくするための方法としては、例えば、以下の(1)～(6)に示す方法が挙げられる。これらの方法は単独で用いても、組み合わせてもよい。

(1) 水酸化物等の水素を含む原料を、水素を含まない原料に替え、元々のガラス中の水素濃度を下げる。

(2) フロートバスに流入する溶融ガラスの温度とフロートバス上流の溶融金属との温度差を小さくする。

(3) フロートバス上流に水蒸気を流入する。

(4) レアーにて、トップ面側に水蒸気を吹き付ける。

(5) レアーにて、トップ面側に SO_2 を吹き付ける。

(6) フロートバスにおける溶融ガラスの滞在時間を短くする。

[0075] 前記(2)について、具体的に説明する。本発明者らは、フロートガラス中からの雰囲気または溶融金属への H_2O の拡散は、温度が支配的であることを見出した。従来、ガラス槽窯とフロートバスとがキャナルおよびスパウトでつながっているタイプのフロート法では、比較的高温の溶融ガラスが比較的低温の溶融金属上に流れるため、トップ面側からの H_2O の拡散量が、ボトム面からの H_2O の拡散量よりも多くなる。したがって、従来よりも低温の溶融ガラスを、従来よりも高温の溶融金属上に流し込むフロート成形によれば、化学強化後の反りが小さいフロートガラスを製造することができる。

[0076] 以下、図面に基づいて説明するが本発明はこれに限定されない。図1は本発明によるフロートガラスの製造装置の縦断面図である。図1において、12はツイール、22はツイールの下方にある固定耐火物、23はスパウトのリップである。

[0077] 図面には省略されているが、原料をガラス槽窯内へ連続的供給し、ガラス槽窯内の高温領域で原料を溶解し、得られた溶融ガラスを冷却領域に導き温度を調整する。次いで、温度の調整された溶融ガラス1は、接続溝11を通過し、ツイール12とその下方にある固定耐火物22とで形成される間隙2を通過する。次いで、スパウトのリップ23を経て溶融金属浴5へ供給され、ガラスリボン4に成形される。

[0078] ここで、フロートバス最上流(1 Bay)の溶融ガラス1の温度と溶融金属浴5の温度との差を、従来は 100°C 以上であったが、小さくすることが好ましい。

[0079] より具体的には、フロートバス最上流(1 Bay)の溶融ガラス1の温度

(t_1) と、熔融金属浴 5 の温度 (t_2) との差の絶対値が 80°C 以下であることが好ましく、 70°C 以下であることがより好ましい。当該温度差を 80°C 以下とすることにより、トップ面とボトム面との水素濃度差を小さくすることができる。

[0080] 前記 (6) について、具体的に説明する。フロートバス内でのガラストップ面からの脱水は拡散方程式に従う。よって、フロートバス内でのガラス温度をより低くし、且つ高温領域でのガラスの滞在時間をより短くすることで、トップ面からの脱水を抑制し、その結果、トップ面とボトム面のガラス表面における表層 β -OH 差を低減することで反り量が低減できる。

[0081] つまり、バス上流においてはガラスリボン幅を広げず、ラインスピードを上げるなどして下流側に速やかに送り、中、下流域にてガラスリボン幅を広げ、板厚を所定の範囲内に制御すればよい。

[0082] フロートガラスは、板厚が 1.5 mm 以下であることが好ましく、 1.1 mm 以下であることがより好ましい。また、典型的には 0.7 mm 以上であるが必要に応じてこれより薄いものも使用される。

[0083] 本発明の化学強化用フロートガラスは、組成によらずに化学強化後の反りを低減することができるが、化学強化用フロートガラスの組成としては、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 $50\sim 80\%$ 、 Al_2O_3 を $2\sim 25\%$ 、 Li_2O を $0\sim 10\%$ 、 Na_2O を $0\sim 18\%$ 、 K_2O を $0\sim 10\%$ 、 MgO を $0\sim 15\%$ 、 CaO を $0\sim 5\%$ および ZrO_2 を $0\sim 5\%$ を含むガラス

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

(iii) モル%で表示した組成が、 SiO_2 を $68\sim 80\%$ 、 Al_2O_3 を $4\sim 10\%$ 、 Na_2O を $5\sim 15\%$ 、 K_2O を $0\sim 1\%$ 、 MgO を $4\sim 15\%$ 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

[0084] 成形されたフロートガラスを、不図示の切断機で所定のサイズに切断した後、化学強化することにより化学強化フロートガラスを得ることができる。

[0085] 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。

[0086] 本発明の化学強化用フロートガラスは、化学強化後の反り量の小さいフロートガラスである。フロートガラスの反り量は、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。

[0087] 反り量は、三次元形状測定器で測定した際、最高点と最下点の差として測定する。トップ面凸方向に反った場合はプラス、ボトム面凸方向に反る場合はマイナスとして表現する。

[0088] 化学強化前後におけるフロートガラスの反り量の変化は、 Δ 反り量 [(化学強化後反り量) - (化学強化前反り量)] により測定することができる。 Δ 反り量は、化学強化度合い [CS (compressive stress、表面圧縮応力) $\times$ DOL (depth of layer、圧縮応力深さ)] とほぼ比例関係にあり、化学強化の度合い ($CS \times DOL$) の差の影響を除くため、 Δ 反り量を ($CS \times DOL$) で除して比較することが好ましい。

[0089] 本発明においては、5 cm 角のフロートガラスを用いて測定し、板厚 0.7 mm に換算した際の (Δ 反り量 1) / ($CS \times DOL$) [$\mu m / (Mpa$

・ μm ）]の絶対値が0.001以下であることが好ましく、0.0007以下であることがより好ましい。当該値を0.001以下とすることにより、化学強化後の反りを小さくすることができる。

[0090] また、本発明においては、10cm角のフロートガラスを用いて測定し、板厚0.7mmに換算した際の $(\Delta\text{反り量2}) / (\text{CS} \times \text{DOL})$ [$\mu\text{m} / (\text{MPa} \cdot \mu\text{m})$]の絶対値が0.005以下であることが好ましく、0.0047以下であることがより好ましい。当該値を0.005以下とすることにより、化学強化後の反りを小さくすることができる。

[0091] CS（表面圧縮応力）と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。化学強化フロート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15 μm 以上であることが好ましい。化学強化フロート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、優れた耐傷性が得られる。

[0092] 以下、本発明の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例について説明する。図2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。

[0093] ディスプレイ装置10は、図2に示すように、概して筐体15内に設けられた表示パネル20と、表示パネル20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。

[0094] カバーガラス30は、主として、ディスプレイ装置10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20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20の表示側に貼り付けられてもよい。

[0095] カバーガラス30の表示パネル20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20からの光が入射する背面には、表示パネル2

0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。

[0096] 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。

[0097] 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

[0098] 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。

[0099] [実施例1]

(1) フロートガラスの製造

以下の組成の硝材A～Dのガラス板を、表1に示す板厚になるようにフロート法で製造し、50×50mmに切断して実施例1、2比較例1～3のフロート板ガラスを作製した。

[0100] (硝材A) モル%表示で、 SiO_2 を73%、 Al_2O_3 を7%、 Na_2O を14%、 MgO を6%を含有するガラス

(硝材B) モル%表示で、 SiO_2 を64.3%、 Al_2O_3 を8%、 Na_2O を12.5%、 K_2O を4%、 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

(硝材C) モル%表示で、 SiO_2 を71.5%、 Al_2O_3 を1.8%、 Na_2O を12%、 K_2O を0.9%、 MgO を4.2%、 CaO を8.7%含有

するガラス

(硝材D) モル%表示で、 SiO_2 を64.4%、 Al_2O_3 を6%、 Na_2O を12%、 K_2O を4%、 MgO を11%、 CaO を0.1%、 SrO を0.1%、および ZrO_2 を0.5%含有するガラス

(硝材E) モル%表示で、 SiO_2 を72.5%、 Al_2O_3 を6.2%、 Na_2O を12.8%、 MgO を8.5%含有するガラス

[0101] また、図1において、フロート成形時のフロートバス最上流(1 Bay)の溶融ガラス1の温度(t_1)、溶融金属浴5の温度(t_2)を測定し、その差の絶対値 $|t_1 - t_2|$ を算出した。例えば、実施例1については、スパウトリップ上の雰囲気温度を熱電対で測定した値と2 Bayのガラスリボン温度を放射温度計で測定した値の平均値を t_1 とした。実施例2については、1 Bayのガラスリボン温度を熱電対で測定し、 t_1 とした。比較例1～3については、Canalでのガラス素地温度を熱電対で測定した値(t_3)と3 Bayでのガラスリボンの温度を放射温度計で測定した値(t_4)を用い、以下の計算式を用いて t_1 を算出した。

$$t_1 = t_3 - (t_3 - t_4) \div 3$$

溶融金属浴の温度(t_2)については1 Bayの左側、右側を熱電対で測定した値の平均値を用いた。

[0102] (2) 二次イオン質量分析

また、実施例1、2および比較例1～3の各フロートガラスの水素濃度を、二次イオン質量分析により深さ60 μm まで分析した。

[0103] 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：5.0 kV

一次イオンカレント：1 μA

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：200×200 μm^2

検出領域：40×40 μm^2

スパッタレート：14 nm/sec

二次イオン極性：マイナス

中和用の電子銃使用有

[0104] 深さ5～10 μmおよび50～55 μmの $[^1\text{H}^-/^30\text{Si}^-]$ を測定し、深さ5～10 μmにおける規格化強度のボトム面（B面）とトップ面（T面）との差を算出した。

[0105] なお、典型的には、検出器のField Aperture：1、検出器のESA Input Lens：550である。

[0106] （3）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、各フロートガラスを硝酸カリウム溶融塩により、表1に示す条件で化学強化し、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＝化学強化後反り量－化学強化前反り量を算出した。なお、5 cm角のフロートガラスにおけるΔ反り量をΔ反り量1とした。

[0107] 化学強化後のフロートガラスについて、表面応力の平均値（CS）、圧縮応力層の深さ（DOL）を測定しトップ面およびボトム面の平均値を表1に示した。表面応力の平均値（CS）および圧縮応力層の深さは、折原製作所社製表面応力計（FSM-6000LE）を用いて測定した。

[0108] Δ反り量1は板厚の2乗に反比例するので、板厚の影響を除くため、以下の計算式により、Δ反り量1を板厚0.7 mmの場合に換算した。

$$(\Delta \text{反り量} 1') = (\Delta \text{反り量} 1) \times (\text{板厚})^2 \div 0.7^2$$

また、Δ反り量1は1辺の長さの2乗に比例するので板厚0.7 mm、10 cm角の反り量Δ反り量1''は次式で算出できる。

$$(\Delta \text{反り量} 1'') = (\Delta \text{反り量} 1') \times 10^2 \div 5^2$$

[0109] Δ反り量1は、化学強化度合い（CS×DOL）とほぼ比例関係にあることから、化学強化度合いの差（CS×DOL）の影響を除くため、Δ反り量を（CS×DOL）で除した値を算出した。（Δ反り量1'）／（CS×DOL）が0.001以下であれば問題なしとした。

- [0110] 得られた結果を図3～5および表1に示す。
- [0111] 図3は、比較例1（硝材B）のフロートガラスの二次イオン質量分析による水素濃度のプロファイル（図5中の硝材Bに対応するもの）をもとに作成したものである。
- [0112] 硝材Bのトップ面におけるDOLは45.5 μm であり、化学強化時にイオン交換によりガラス中に侵入するKイオンは、深さ45.5 μm までの水素濃度の影響を受けると考えられる。
- [0113] よって、表層から45.5 μm までの水素濃度全体を考える必要があるため、便宜上表層から45.5 μm までの水素濃度の平均値で考えることにした。化学強化前にエッチングした基板については、その表面から45.5 μm 深さまでの水素濃度の平均値で考える必要がある。
- [0114] たとえば、10 μm エッチングした基板については、図5の硝材Bのグラフにおいて、深さ10 μm から55.5 μm の水素濃度の平均値を考える必要がある。図3の深さ0 μm の水素濃度は、図5の硝材Bの0 μm から45.5 μm までの水素濃度の平均値を示し、図3の深さ10 μm の水素濃度は、図5の硝材Bの10 μm から55.5 μm までの水素濃度の平均値を示す。このように各点をプロットしてグラフ化したものが図3となる。
- [0115] また、図4は、比較例1（硝材B）のフロートガラスのトップ面を種々の深さまでエッチングした後に化学強化した際の、化学強化前後の反り量の差（ Δ 反り量）を測定した結果である。図3と比較しやすくするため、縦軸（ Δ 反り量）を逆にした。
- [0116] 図3は、比較例1（硝材B）のフロートガラスの二次イオン質量分析による水素濃度のプロファイル（図5の硝材B）をもとに作成したものである。
- [0117] 図4に示すように、フロートガラスのトップ面におけるエッチング量が増大すると Δ 反り量は減少した。また、このエッチング量の増大に伴い Δ 反り量が減少する傾向は、図3に示す水素濃度プロファイルと非常に類似している。したがって、水素濃度が Δ 反り量を支配しており、水素濃度と Δ 反り量とは相関関係にあると考えられた。

- [0118] 図5 (a) ~ (d) に、実施例および比較例で用いたフロートガラスの二次イオン質量分析による $[^1\text{H}^- / ^{30}\text{S i}^-]$ プロファイルを示すが、このプロファイルは水素濃度プロファイルと同視してよいものである。
- [0119] 図5に示すように、実施例1および2のフロートガラスは、比較例1~3と比較して、二次イオン質量分析により得られた $[^1\text{H}^- / ^{30}\text{S i}^-]$ について、トップ面とボトム面との差が小さかった。また、表1に示すように実施例1および2のフロートガラスは化学強化後の反りが比較例1~3と比較して小さいことから、フロートガラスにおけるトップ面とボトム面との水素濃度差を小さくすることにより、化学強化後の反りを低減できることが分かった。
- [0120] さらに、表1に示すように、実施例1および2のフロートガラスは、二次イオン質量分析により得られた $[^1\text{H}^- / ^{30}\text{S i}^-]$ プロファイルの深さ5~10 μm における $[^1\text{H}^- / ^{30}\text{S i}^-]$ を、深さ50~55 μm における $[^1\text{H}^- / ^{30}\text{S i}^-]$ で除した値である深さ5~10 μm における規格化強度について、トップ面とボトム面との差が0.35以下であり、 Δ 反り量を $(\text{CS} \times \text{DOL})$ で除した値 (板厚0.7 mm換算) が0.0004と小さく、化学強化後の反りが小さかった。
- [0121] 一方、前記規格化強度について、トップ面とボトム面との差が0.35を超える比較例1~3のフロートガラスは、実施例1および2と比較して、化学強化後の反りが大きかった。
- [0122] この結果から、二次イオン質量分析により得られた $[^1\text{H}^- / ^{30}\text{S i}^-]$ プロファイルの深さ5~10 μm における $[^1\text{H}^- / ^{30}\text{S i}^-]$ を、深さ50~55 μm における $[^1\text{H}^- / ^{30}\text{S i}^-]$ で除した値である深さ5~10 μm における規格化強度について、フロートガラスのトップ面とボトム面との差の絶対値を0.35以下とすることにより、化学強化後の反りを低減できることが分かった。
- [0123] また、フロート成形時に、前記 $(t_1 - t_2)$ の絶対値を80℃以下とした実施例1および2のフロートガラスは、該値が80℃を超える比較例1~

3と比較して、化学強化後の反りが小さいことから、前記 ($t_1 - t_2$) の絶対値を 80°C 以下とすることが好ましいことが分かった。

[0124] [実施例2]

(1) フロートガラスの製造

以下の組成の硝材Bのガラス板を、表2に示す板厚になるようにフロート法で製造し、 $100 \times 100 \text{ mm}$ に切断して実施例3～4、比較例4のフロート板ガラスを作製した。

(硝材B) モル%表示で、 SiO_2 を64.3%、 Al_2O_3 を8%、 Na_2O を12.5%、 K_2O を4%、 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

[0125] Canalでのガラス素地温度を熱電対で測定した値 (t_3) と3Bayでのガラスリボンの温度を放射温度計で測定した値 (t_4) を用い、以下の計算式を用いて t_1 を算出した。

$$t_1 = t_3 - (t_3 - t_4) \div 3$$

[0126] 熔融金属浴の温度 (t_2) については1Bayの左側、右側を熱電対で測定した値の平均値を用いた。

[0127] 比較例4と実施例3は同一採板されたガラスで、部位が異なる。比較例4は板幅方向中央部のもの、実施例3は端部のものである。放射温度計はガラス板幅方向中央部のみの測定になるため、実施例2の $|t_1 - t_2|$ のデータはないが、次のように考えられる。

[0128] 端部のガラスリボン温度は中央部よりも低い温度になる一方、スズは熱伝導率が高いため、中央部と端部で比較的温度が均一であり、その結果、端部での $|t_1 - t_2|$ は中央部での $|t_1 - t_2|$ よりも小さくなると考えられる。

[0129] (2) 表層 $\beta\text{-OH}$ の測定

フロートガラスの測定面を $5 \mu\text{m}$ 研磨し、IR測定し、 Si-OH ピークの吸光度を、 Si-OH ピークトップの吸光度から 3955 cm^{-1} のベースの吸光度を引いて算出し、その後さらに $25 \mu\text{m}$ 研磨し、同様に Si-OH

ピークの吸光度を測定した。

[0130] ・ I R 法

装置：Thermo Fisher Scientific社製 Nicolet 6700

検出器：電子冷却DTGS

積算：64回

波数分解能：4 cm⁻¹

[0131] 研磨前後のSi-OHピークの吸光度差と研磨厚さより、目的領域（深さ5～30 μm）のβ-OHを下記式により算出した。

（表層β-OH）＝〔（5 μm研磨のSi-OH吸光度）－（30 μm研磨のSi-OH吸光度）〕／研磨厚さ

[0132] （3）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、各フロートガラスを435℃のKNO₃溶融塩に4時間浸漬させて化学強化し、化学強化後の反り量も同様に測定し、化学強化後の反り量から化学強化前の反り量を引いた値をΔ反り量とした。なお、10 cm角のフロートガラスにおけるΔ反り量をΔ反り量2とした。

[0133] Δ反り量2は板厚の2乗に反比例することから、異なる板厚の基板の反り量を比較するため、以下の通り板厚0.7 mm換算の計算を実施した。

（板厚換算Δ反り量2）＝（Δ反り量2）×0.7²÷（板厚）²

[0134] Δ反り量2は、化学強化度合い（CS×DOL）とほぼ比例関係にあることから、化学強化度合いの差（CS×DOL）の影響を除くため、Δ反り量を（CS×DOL）で除した値を算出した。（Δ反り量2）／（CS×DOL）が0.005以下であれば問題なしとした。

[0135] 得られた結果を表2および図7に示す。また、〔実施例1〕で作製した実施例1および2、比較例1～3のフロートガラスの表層β-OHを〔実施例2〕と同様に測定した結果を表1に示す。

[0136]

[表1]

			実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3
硝材			A	E	B	C	D
板厚 (mm)			0.8	0.8	0.7	0.7	1.1
t1-t2 (°C)			53	7	103	117	113
T面	[¹ H/ ³⁰ Si ⁻] (5~10 μm)		0.015	0.016	0.026	0.016	0.026
	[¹ H/ ³⁰ Si ⁻] (50~55 μm)		0.053	0.049	0.072	0.05	0.079
	規格化強度 (5~10 μm)		0.292	0.32	0.363	0.314	0.334
	規格化強度 (50~55 μm)		1	1	1	1	1
B面	[¹ H/ ³⁰ Si ⁻] (5~10 μm)		0.032	0.027	0.06	0.048	0.06
	[¹ H/ ³⁰ Si ⁻] (50~55 μm)		0.06	0.052	0.077	0.058	0.085
	規格化強度 (5~10 μm)		0.541	0.51	0.784	0.824	0.71
	規格化強度 (50~55 μm)		1	1	1	1	1
規格化強度差 (5~10 μm) (B面-T面)			0.249	0.19	0.421	0.51	0.376
表層 β - OH (5~30 μm)	T面	n=1	-	0.178	0.175	-	-
		n=2	-	0.176	-	-	-
		n=3	-	-	-	-	-
		平均	-	0.177	0.175	-	-
	B面	n=1	-	0.201	0.227	-	-
		n=2	-	0.196	-	-	-
		n=3	-	-	-	-	-
		平均	-	0.1985	0.227	-	-
	差 (B面 - T面)		-	0.022	0.052	-	-
化学強化条件	温度 (°C)		435	435	435	435	465
	(時間 (h))		4	4	4	4	2
CS (MPa)			665	721	783	622	861
DOL (μm)			40	26	44	10	37
CS×DOL (MPa×μm)			26394	18746	34784	6039	31443
Δ反り量 1 (μm)			8	0.5	49	17	25
Δ反り量 1 (μm) /CS×DOL (MPa×μm)			0.0003	0.00003	0.0014	0.0028	0.0008
Δ反り量 1' (μm) *			10	0.65	49	17	61
Δ反り量 1' (μm) /CS×DOL (MPa×μm) *			0.0004	0.00003	0.0014	0.0028	0.0008
Δ反り量 1'' (μm) **			40	2.6	196	68	244
Δ反り量 1'' (μm) /CS×DOL (MPa×μm) **			0.0015	0.0001	0.0056	0.0113	0.0078

* 板厚0.7mmで換算した値である。

** 板厚0.7mm、100mm□で換算した値である。

[0137]

[表2]

			実施例 3	実施例 4	比較例4
硝材			B	B	B
板厚 (mm)			0.8	0.7	0.8
ラインスピード (比較例4のラインスピードを1とした場合)			1	1.2	1
t1-t2 (°C)			<77	77	92
CS (MPa)			708	662	708
DOL (μ m)			48	51	48
CS×DOL (MPa・μ m)			33984	33762	33984
∠反り量2 (μ m)			115	80	143
∠反り量2 (μ m) *			150	80	187
∠反り量2 (μ m) /CS×DOL (MPa×μ m) *			0.0044	0.0024	0.0055
表層 β-OH (5〜30 μ m)	T面	n=1	0.17	0.21	0.17
		n=2	0.18	0.20	0.16
		n=3	0.17	0.20	0.17
		平均	0.17	0.20	0.17
	B面	n=1	0.20	0.22	0.22
		n=2	0.21	0.23	0.21
		n=3	0.21	0.23	0.21
		平均	0.21	0.23	0.21
	比 (B面/T面)		1.19	1.12	1.29

*板厚0.7mmで換算した値である。

[0138] 図7に示すように、フロートガラスにおける表層 β -OHのトップ面に対するボトム面の比（ボトム面の表層 β -OH／トップ面の表層 β -OH）を1.27以下とすることにより、化学強化後の反りを低減できることが分かった。

[0139] また、表2に示すように、フロート成形時に、前記（ $t_1 - t_2$ ）の絶対値を80℃以下とした実施例3および4のフロートガラスは、該値が80℃を超える比較例4と比較して、化学強化後の反りが小さいことから、前記（ $t_1 - t_2$ ）の絶対値を80℃以下とすることが好ましいことが分かった。

[0140] さらに、実施例3および4の結果から、高温領域でのガラスの滞在時間をより短くすることで、トップ面からの脱水を抑制し、その結果、トップ面とボトム面のガラス表面における表層 β -OH差を低減することで反り量が低減できることが分かった。

[0141] [参考例1]

フロートガラスの平均H／Si強度について、実施例1と同様の分析条件（分析条件A）で測定した場合と、分析条件Aにおけるラスターサイズおよび検出器のESA Input Lensを変更した分析条件（分析条件B

）で測定した場合とを比較するため以下の試験を行った。

(1) フロートガラスの製造

モル％表示の組成が概略、 SiO_2 : 66%、 Al_2O_3 : 5%、 Na_2O : 5%、 K_2O : 5%、 MgO : 3%、 CaO : 6%、 SrO : 5%、 BaO : 4%、 ZrO_2 : 2%であるガラスを板厚が1.8mmとなるようにフロート法で製造し、10mm×10mmに切断してフロート板ガラスを作製した。平均H/Si強度を測定するフロート板ガラスのサンプルとして、未研磨の「未研磨品」、酸化セリウムにより未研磨品を10、21、32、49 μm 研磨した各種「研磨品」を用意した。

[0142] (2A) 平均H/Si強度の測定

得られたフロートガラスの平均H/Si強度を、二次イオン質量分析により、下記(分析条件A)または(分析条件B)で測定した。

[0143] (分析条件A)

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：1 μA

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：200×200 μm^2

検出領域：40×40 μm^2

二次イオン極性：マイナス

中和用の電子銃使用有

検出器のField Aperture：1

検出器のESA Input Lens：550

[0144] なお、スパッタレートは14nm/secであった。

[0145] (分析条件B)

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：5.0 kV

一次イオンカレント：1 μ A

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：400×400 μ m²

検出領域：40×40 μ m²

二次イオン極性：マイナス

中和用の電子銃使用有

検出器のField Aperture：1

検出器のESA Input Lens：0

[0146] なお、スパッタレートは3 nm/secであった。

[0147] 未研磨品、10 μ m研磨品、21 μ m研磨品、32 μ m研磨品、49 μ m研磨品について、分析条件Aを用いて取得したH/Si強度プロファイルを図9に、分析条件Bを用いて取得したH/Si強度プロファイルを図10に示す。研磨品のH/Si強度プロファイルは、各研磨品のH/Si強度プロファイルをつなぎ合わせたものである。図9、10の縦軸は、49 μ m研磨品の深さ55～60 μ m（研磨前の表面を0 μ mとした場合の深さ）における平均H/Si強度を1とした規格化H/Si強度である。

[0148] 図9に示すように分析条件Aによる測定では、研磨品と未研磨品の規格化H/Si強度にずれが生じた。一方、および図10に示すように分析条件Bによる測定では、規格化H/Si強度が完全に一致していた。

[0149] 図9および図10の比較より、分析条件Bで平均H/Si強度を測定した方が分析条件Aで測定するよりもクレーターエッジ成分の検出が抑制されてバルク値の信頼性を向上できるとともに、ノックオン効果を抑制することができプロファイルの急峻性を向上できることがわかった。

[0150] [実施例3]

（1）フロート板ガラスの製造

実施例1と同様に、板厚1.8 mmになるようにフロート法で製造し、10×10 mm²に切断してフロート板ガラスを作製した。

[0151] (2) 二次イオン質量分析

また、実施例 1、2 および比較例 1～3 の各フロートガラスの水素濃度を、二次イオン質量分析により深さ $10\ \mu\text{m}$ 以上まで分析した。

[0152] 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 ADEPT 1010

一次イオン種： Cs^+

一次加速電圧： $5.0\ \text{kV}$

一次イオンカレント： $1\ \mu\text{A}$

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： $400 \times 400\ \mu\text{m}^2$

検出領域： $40 \times 40\ \mu\text{m}^2$

二次イオン極性：マイナス

中和用の電子銃使用有

検出器の Field Aperture：1

検出器の ESA Input Lens：0

[0153] なお、スパッタレートは $3\ \text{nm}/\text{sec}$ であった。

[0154] (3) 反り量の測定

得られたフロートガラスを $100 \times 100\ \text{mm}$ のサイズに切断し、サーフコム 1400D（東京精密社製）で対角 $120\ \text{mm}$ の基板うねりを測定してベースラインを補正した後、三鷹光器株式会社製三次元形状測定器（NH-3MA）で反り量の最大値および最小値を計測して平均値を反り量とした。

[0155] 化学強化前のフロートガラスの反り量を測定した後、各フロートガラスを 435°C に加熱した硝酸カリウム溶融塩 4 時間浸漬して化学強化し、化学強化後の反り量も同様に測定し、化学強化後の反り量から化学強化前の反り量を引いた値を Δ 反り量とした。なお、 $10\ \text{cm}$ 角のフロートガラスにおける Δ 反り量を Δ 反り量 2 とした。[0156] Δ 反り量 2 は板厚の 2 乗に反比例することから、異なる板厚の基板の反り量を比較するため、以下の通り板厚 $0.7\ \text{mm}$ 換算の計算を実施した。

$$(\text{板厚換算}\Delta\text{反り量}2) = (\Delta\text{反り量}2) \times 0.7^2 \div (\text{板厚})^2$$

[0157] Δ 反り量2は、化学強化度合い（CS×DOL）とほぼ比例関係にあることから、化学強化度合いの差（CS×DOL）の影響を除くため、 Δ 反り量を（CS×DOL）で除した値を算出した。（ Δ 反り量2）／（CS×DOL）が0.005以下であれば問題なしとした。

[0158] 得られた結果を表3に示す。

[0159] [表3]

			実施例 5	実施例 6	比較例 5	比較例 6	比較例 7
硝材			B	E	B	B	B
板厚(mm)			0.7	0.8	0.8	1.1	1.1
t1-t2 (°C)			77	7	92	113	113
CS (MPa)			661.5	740.3	678.5	699.5	699.5
DOL(μm)			50.5	30.3	49	44.726	44.726
CS×DOL (MPa・μm)			33406	22431	33247	31286	31286
△反り量2 (μm)			99	71	148	79	79
△反り量2 (μm) *			99	93	193	196	196
△反り量2 (μm) /CS×DOL (MPa×μm) *			0.0030	0.0041	0.0058	0.0063	0.0063
分析基板			強化前	強化前	強化前	強化前	強化後
平均H/Si強度 (5~10μm)	T面	n=1	0.015	0.007	0.012	0.012	0.012
		n=2	-	-	0.011	-	-
		n=3	-	-	0.012	-	-
		平均	0.015	0.007	0.011	0.012	0.012
	B面	n=1	0.021	0.011	0.02	0.022	0.022
		n=2	-	-	0.02	-	-
		n=3	-	-	0.02	-	-
		平均	0.021	0.011	0.020	0.022	0.022
	比 (B面/T面)		1.37	1.53	1.71	1.81	1.83

*板厚0.7mmで換算した値である。

[0160] 表3に示すように、二次イオン質量分析により得られたH/Si強度プロファイルの深さ5~10 μmにおける平均H/Si強度のトップ面に対するボトム面の比を1.65以下とすることにより、化学強化後の反りを低減できることが分かった。

[0161] 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、2011年7月1日付で出願された日本特許出願（特願2011-147494）および2011年12月8日付で出願された日本特許出願（特願2011-268931）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

- [0162] 1 溶融ガラス
5 溶融金属浴
10 ディスプレイ装置
15 筐体
20 表示パネル
30 カバーガラス

請求の範囲

[請求項1] 成形時に熔融金属と接するボトム面と、該ボトム面に対向するトップ面とを有する化学強化用フロートガラスであって、深さ $5 \sim 10 \mu\text{m}$ における水素濃度を深さ $50 \sim 55 \mu\text{m}$ における水素濃度で除した値である深さ $5 \sim 10 \mu\text{m}$ における規格化水素濃度のトップ面とボトム面との差の絶対値が 0.35 以下である化学強化用フロートガラス。

ここで、深さ $5 \sim 10 \mu\text{m}$ における水素濃度および深さ $50 \sim 55 \mu\text{m}$ における水素濃度は、以下の分析条件下で測定した値である。

(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： 5.0 kV

一次イオンカレント： $1 \mu\text{A}$

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： $200 \times 200 \mu\text{m}^2$

検出領域： $40 \times 40 \mu\text{m}^2$

二次イオン極性：マイナス

中和用の電子銃使用有

[請求項2] 成形時に熔融金属と接するボトム面と、該ボトム面に対向するトップ面とを有する化学強化用フロートガラスであって、深さ $5 \sim 10 \mu\text{m}$ における平均 H/Si 強度のトップ面に対するボトム面の比が 1.65 以下である化学強化用フロートガラス。

[請求項3] 成形時に熔融金属と接するボトム面と、該ボトム面に対向するトップ面とを有する化学強化用フロートガラスであって、深さ $5 \sim 30 \mu\text{m}$ における表層 $\beta\text{-OH}$ のトップ面に対するボトム面の比が 1.27 以下である化学強化用フロートガラス。

[請求項4] 成形時に熔融金属と接するボトム面と、該ボトム面に対向するトッ

プ面とを有するフロートガラスを化学強化して化学強化フロートガラスを製造する方法であって、当該フロートガラスの、深さ $5 \sim 10 \mu\text{m}$ における水素濃度を深さ $50 \sim 55 \mu\text{m}$ における水素濃度で除した値である規格化水素濃度のトップ面とボトム面との差の絶対値が 0.35 以下であることを特徴とする化学強化フロートガラスの製造方法。

ここで、深さ $5 \sim 10 \mu\text{m}$ における水素濃度および深さ $50 \sim 55 \mu\text{m}$ における水素濃度は、以下の分析条件下で測定した値である。

(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： 5.0 kV

一次イオンカレント： $1 \mu\text{A}$

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： $200 \times 200 \mu\text{m}^2$

検出領域： $40 \times 40 \mu\text{m}^2$

二次イオン極性：マイナス

中和用の電子銃使用有

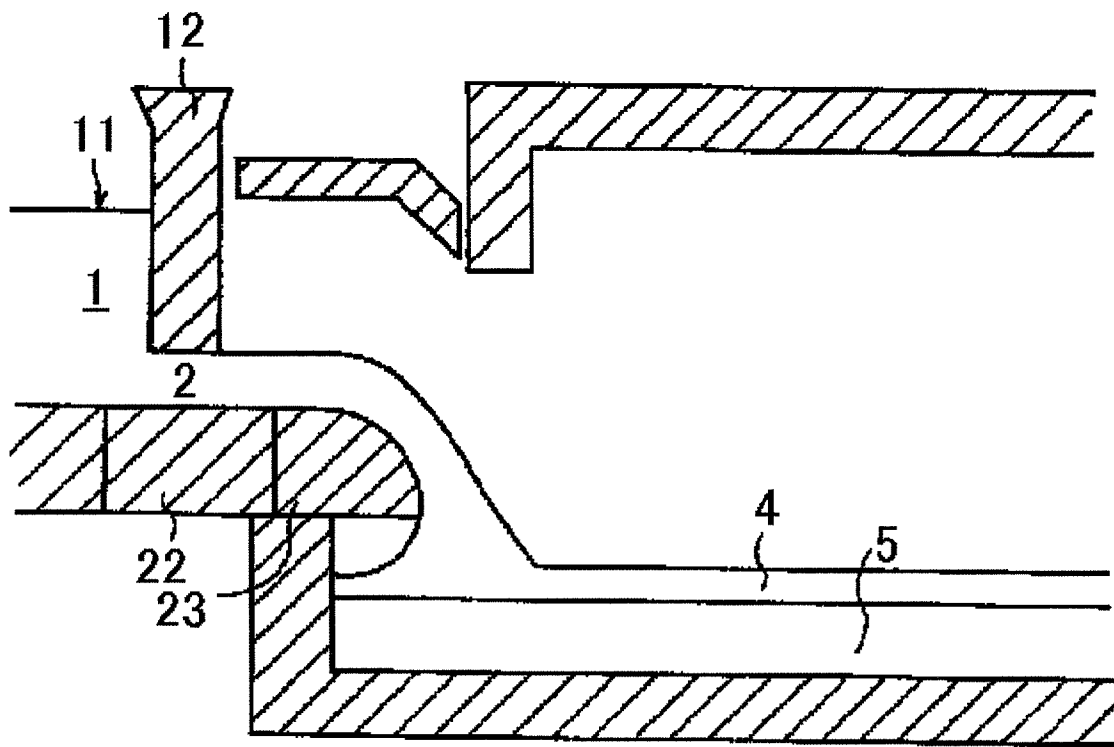
[請求項5] 成形時に熔融金属と接するボトム面と、該ボトム面に対向するトップ面とを有する化学強化用フロートガラスであって、深さ $5 \sim 10 \mu\text{m}$ における平均 H/Si 強度のトップ面に対するボトム面の比が 1.65 以下である化学強化用フロートガラスの製造方法。

[請求項6] 成形時に熔融金属と接するボトム面と、該ボトム面に対向するトップ面とを有するフロートガラスを化学強化して化学強化フロートガラスを製造する方法であって、当該フロートガラスの、深さ $5 \sim 30 \mu\text{m}$ における $\beta\text{-OH}$ のトップ面に対するボトム面の比が 1.27 以下であることを特徴とする化学強化フロートガラスの製造方法。

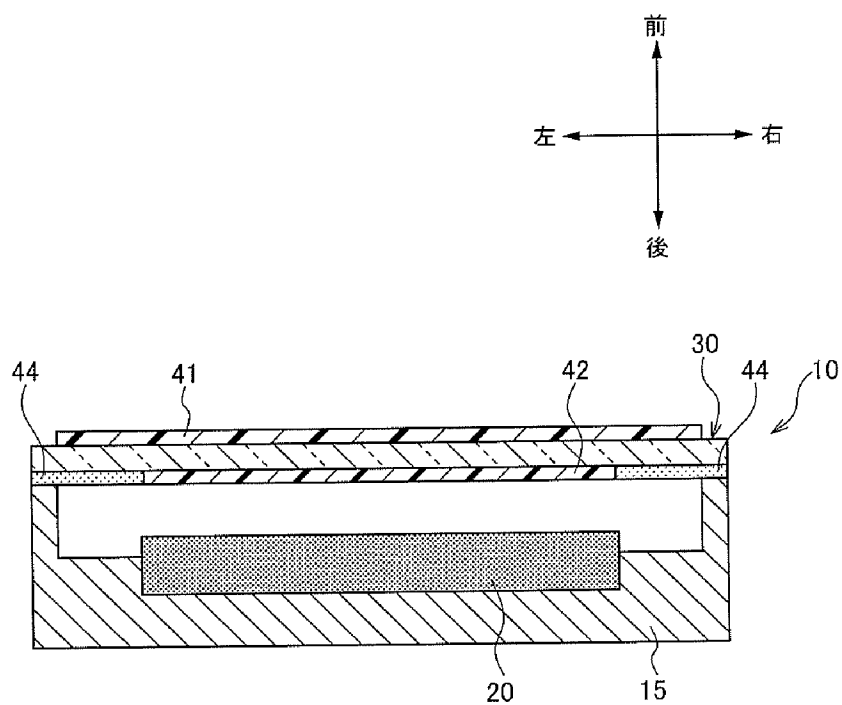
[請求項7] 化学強化フロートガラスの表面圧縮応力が 600 MPa 以上であり

、圧縮応力層の深さが15 μm 以上である請求項4～6のいずれか1項に記載の化学強化フロートガラスの製造方法。

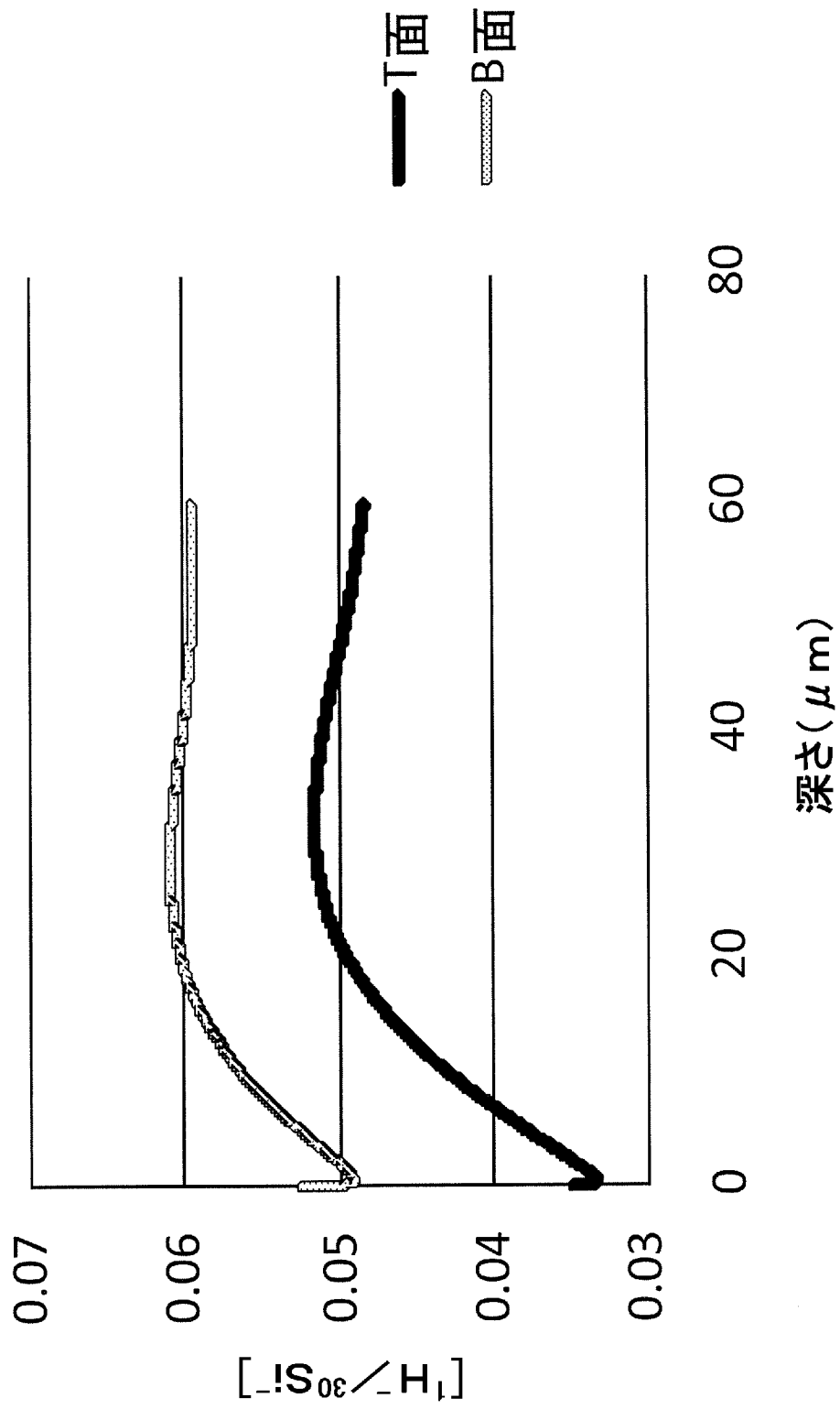
[図1]



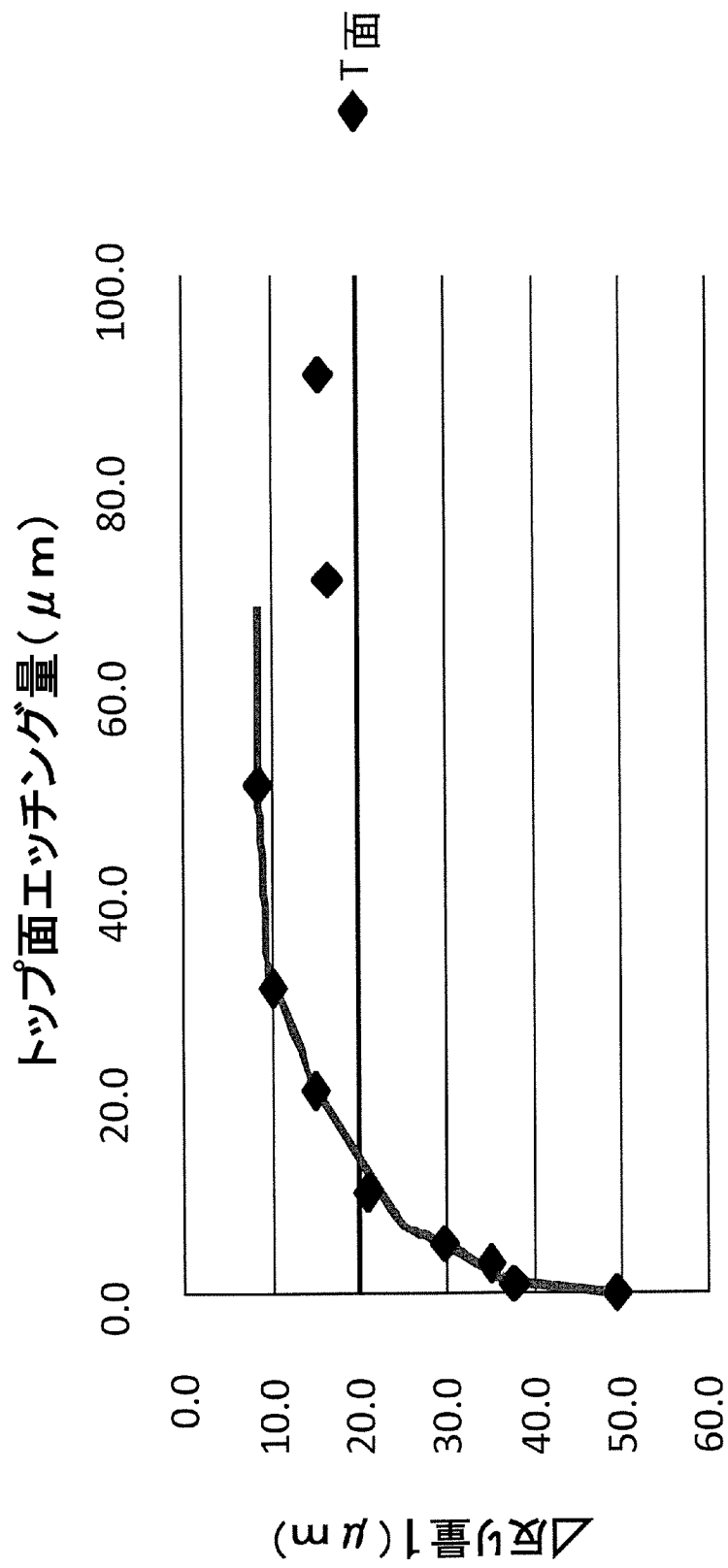
[図2]



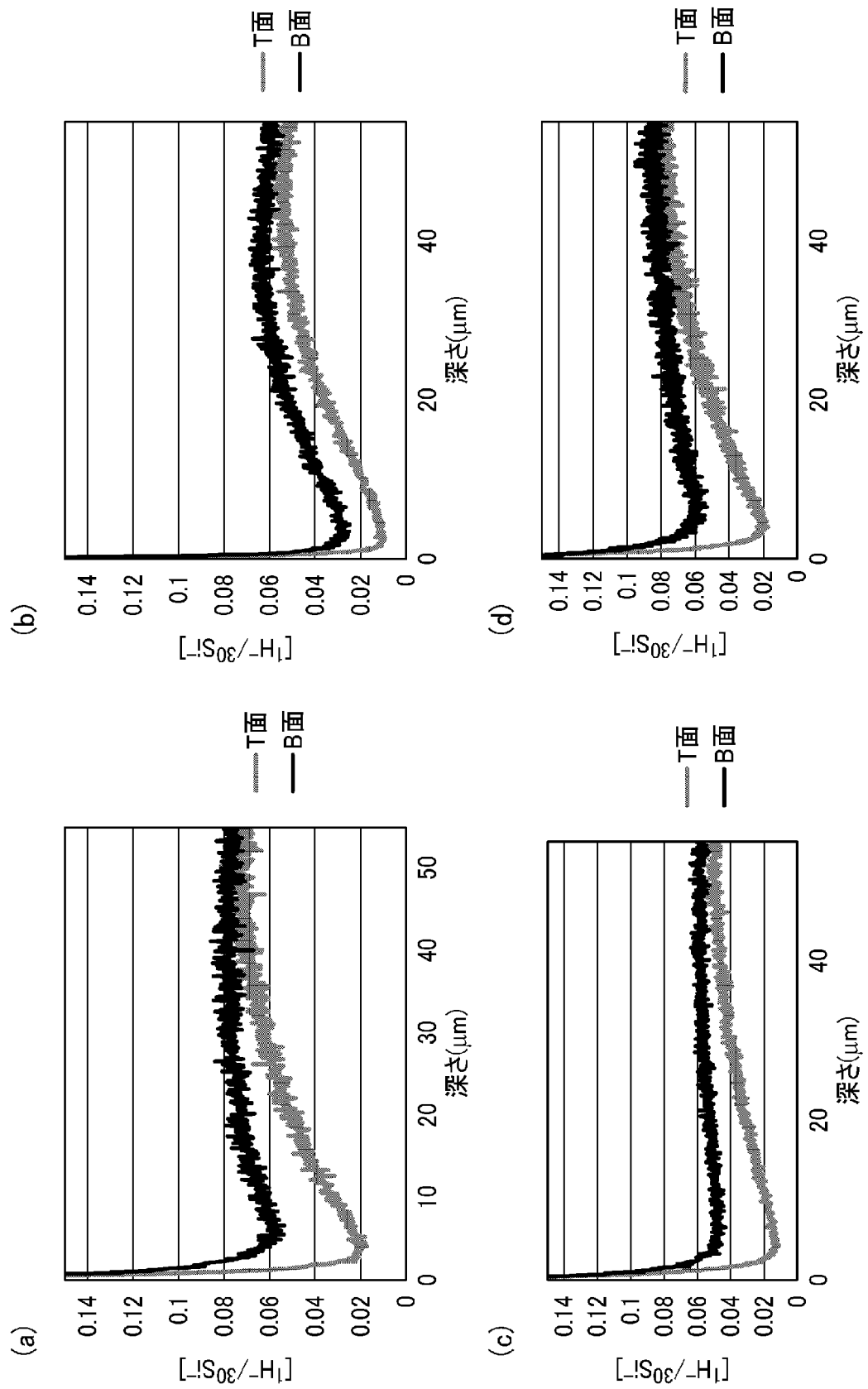
[図3]



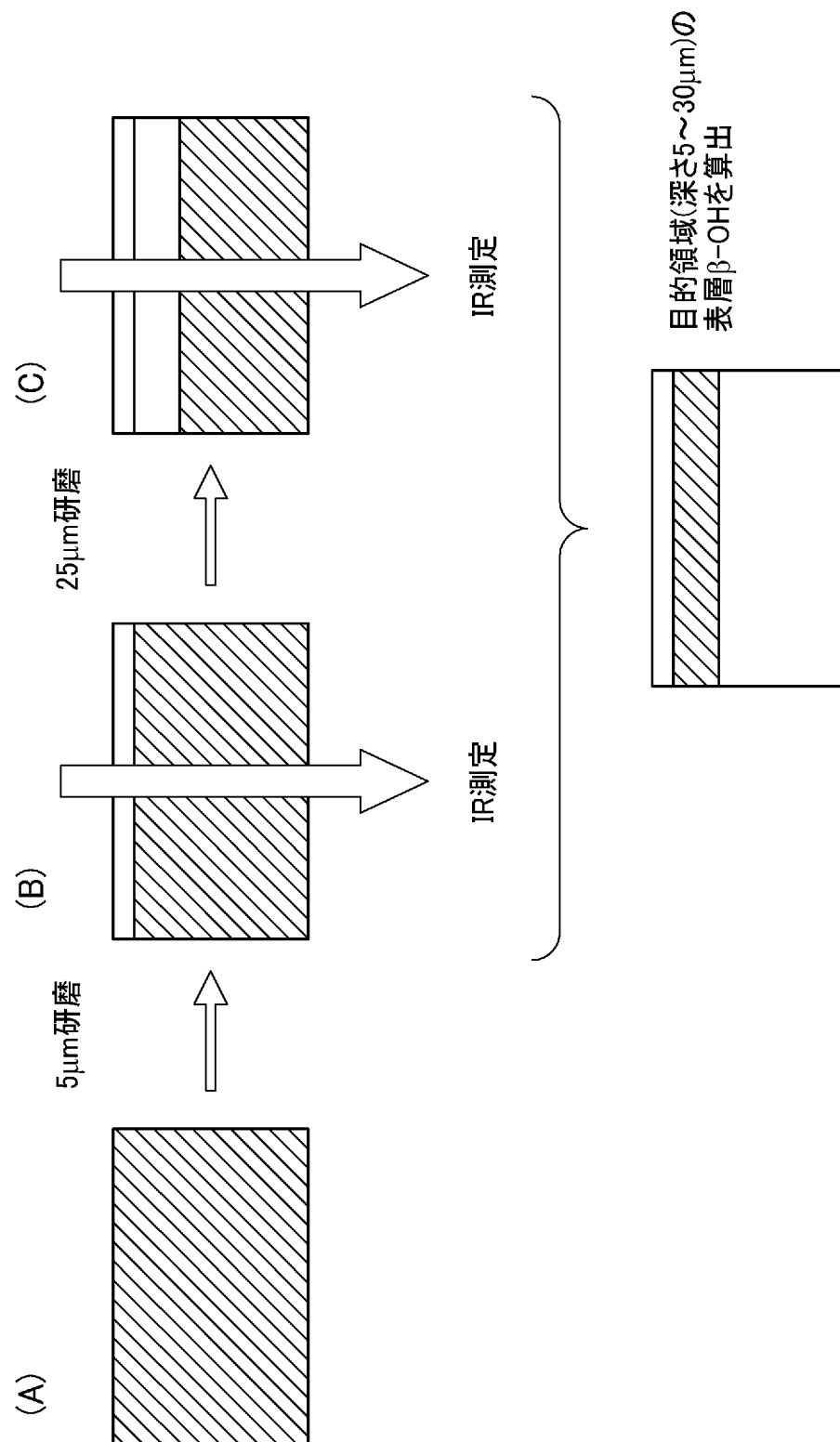
[図4]



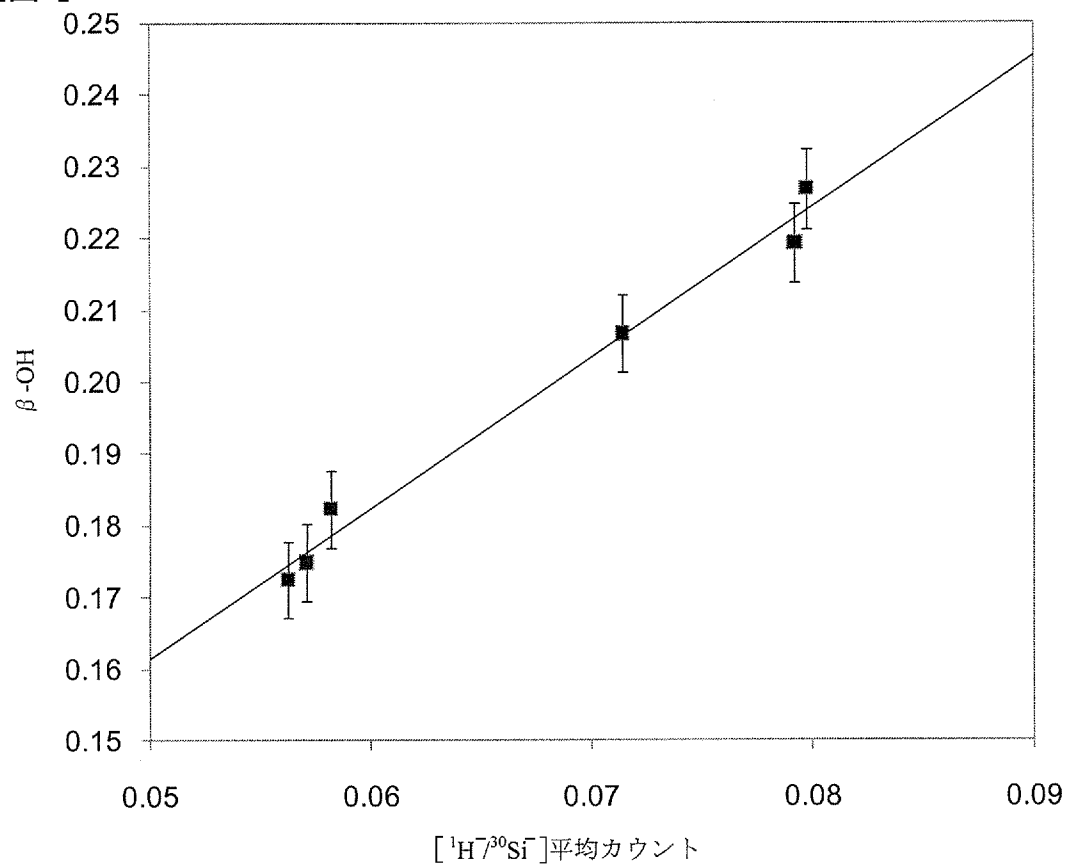
[図5]



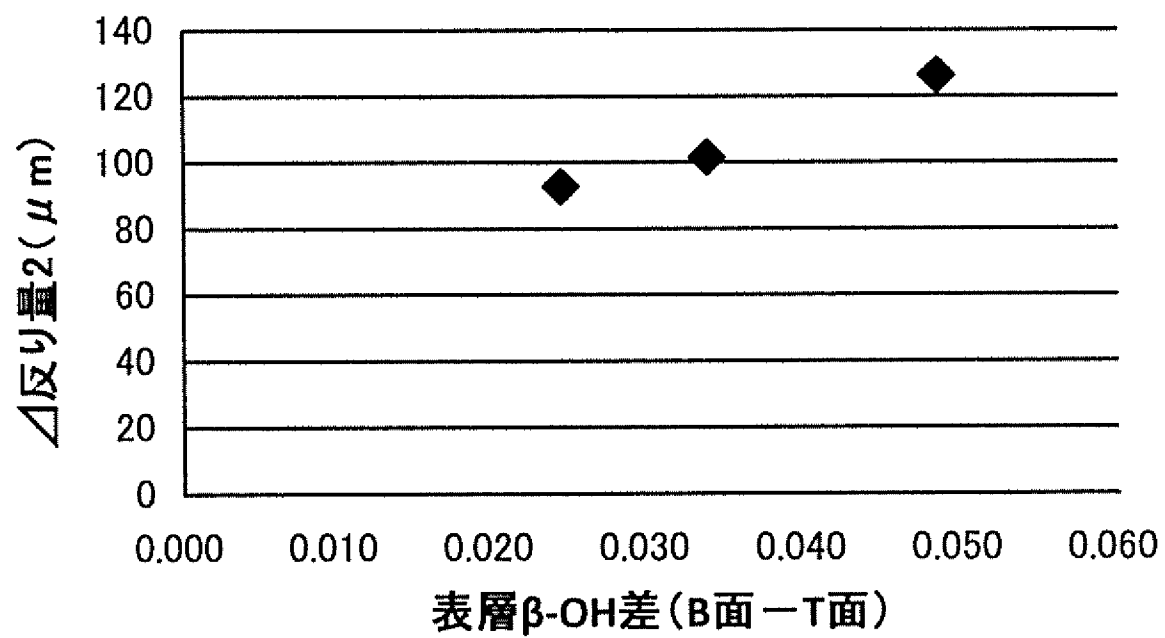
[図6]



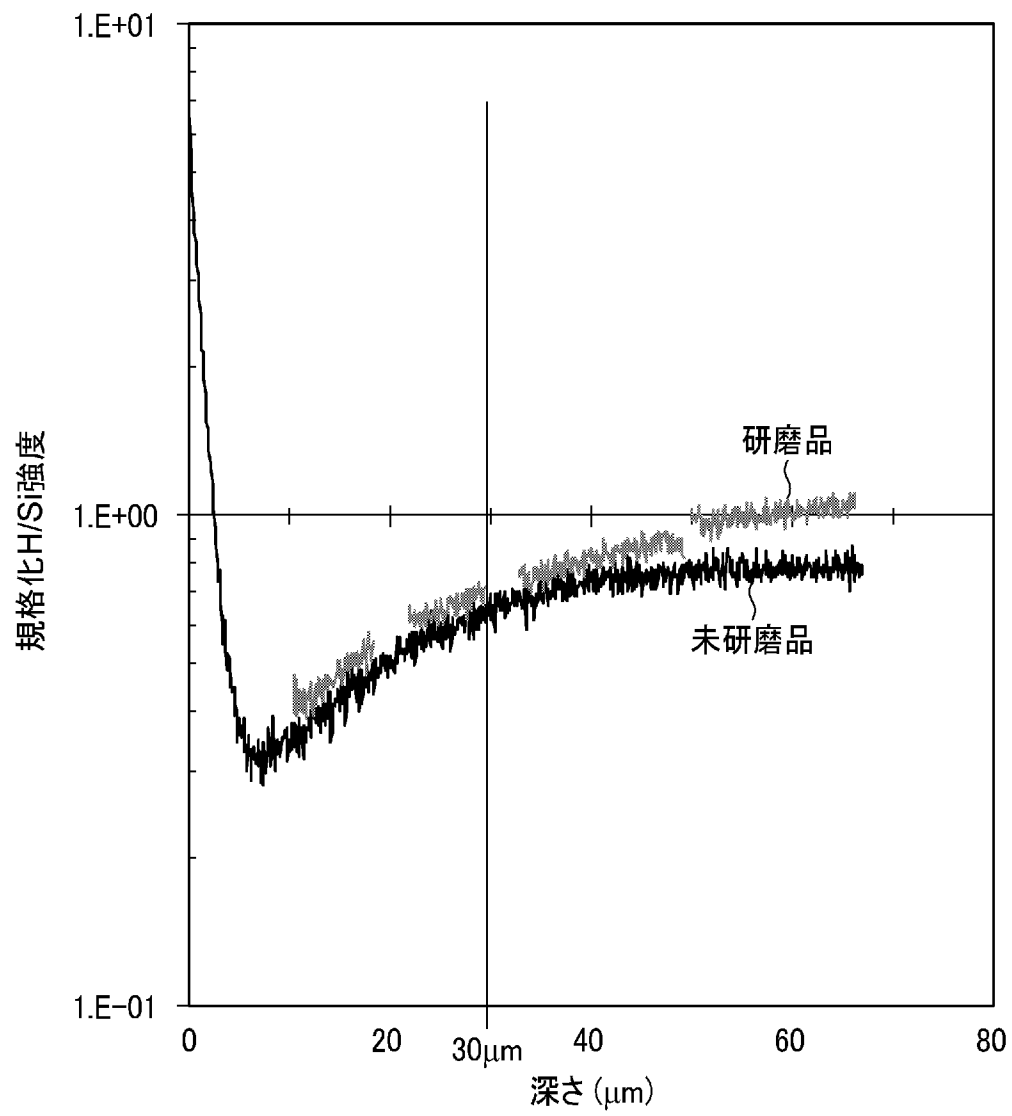
[図7]



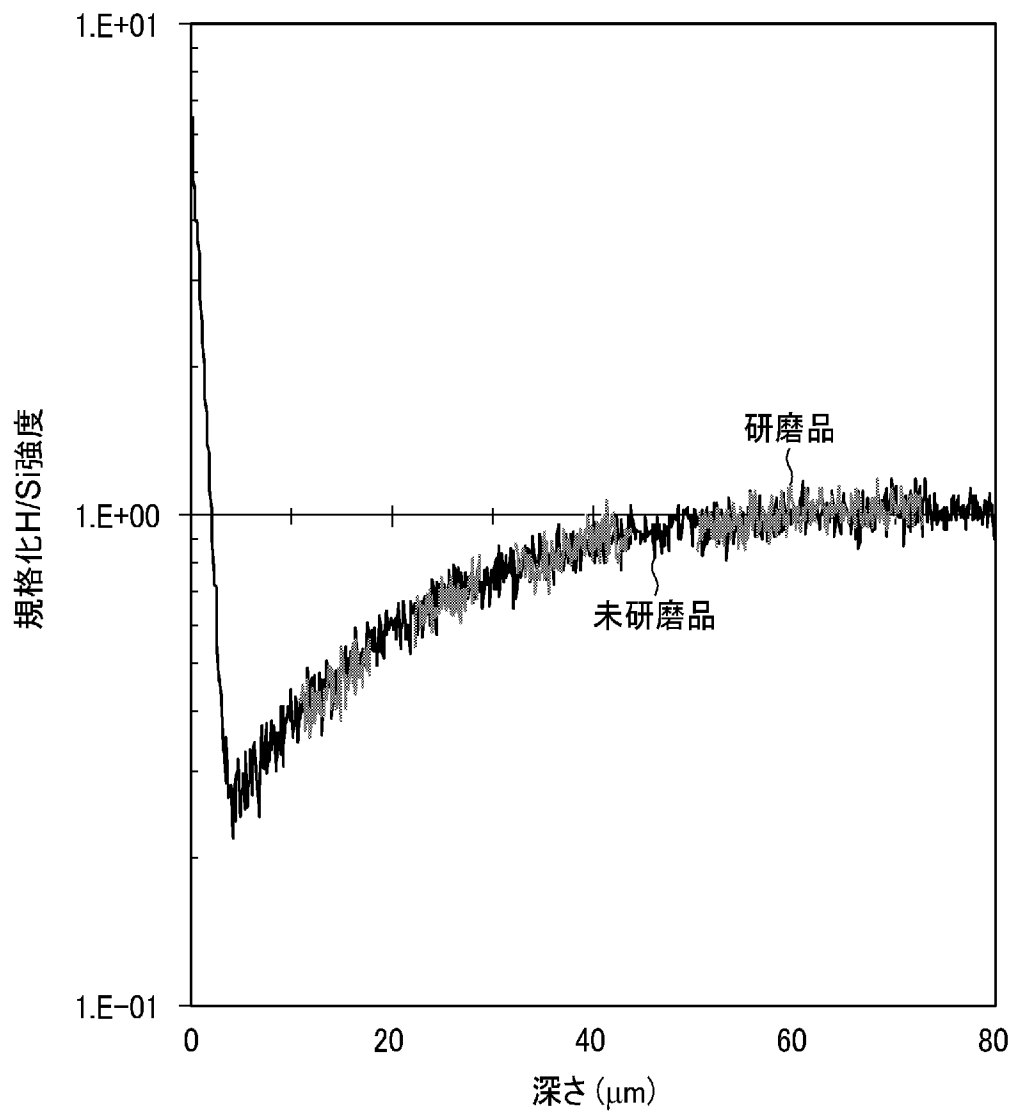
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/066064

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03B18/02(2006.01)i, C03C21/00(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C03B18/00-18/22, C03B25/00-25/12, C03B35/14-35/24, C03C21/00

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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 Y	JP 10-1329 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 06 January 1998 (06.01.1998), paragraphs [0001], [0011], [0017]; examples (Family: none)	1-6 7
Y	WO 2009/157297 A1 (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 30 December 2009 (30.12.2009), claims; paragraphs [0001], [0013] to [0015], [0043] to [0045], [0086] & JP 2010-30876 A & CN 102015566 A	7
A	JP 2005-55669 A (Central Glass Co., Ltd.), 03 March 2005 (03.03.2005), claims; paragraphs [0024], [0025] (Family: none)	1-7

☐ 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
20 September, 2012 (20.09.12)

Date of mailing of the international search report
02 October, 2012 (02.10.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C03B18/02 (2006.01) i, C03C21/00 (2006.01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C03B18/00-18/22, C03B25/00-25/12, C03B35/14-35/24, C03C21/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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 Y	JP 10-1329 A (日本板硝子株式会社) 1998.01.06, [0001], [0011], [0017], 実施例 (ファミリーなし)	1-6 7
Y	WO 2009/157297 A1 (日本電気硝子株式会社) 2009.12.30, 特許請求の範囲, [0001], [0013]-[0015], [0043]-[0045], [0086] & JP 2010-30876 A & CN 102015566 A	7
A	JP 2005-55669 A (セントラル硝子株式会社) 2005.03.03, 特許請求の範囲, [0024], [0025] (ファミリーなし)	1-7

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

2 0 . 0 9 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 2 . 1 0 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

永田 史泰

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 5

4 T

3 0 2 9