

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 11 月 24 日(24.11.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/185863 A1

- (51) 国際特許分類:
C03B 17/06 (2006.01) *C03C 3/093* (2006.01)
C03B 5/225 (2006.01) *C03C 21/00* (2006.01)
C03B 5/43 (2006.01) *G06F 3/041* (2006.01)
C03C 3/083 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/062542
- (22) 国際出願日: 2016 年 4 月 20 日(20.04.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-099773 2015 年 5 月 15 日(15.05.2015) JP
- (71) 出願人: 日本電気硝子株式会社(NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐二丁目 7 番 1 号 Shiga (JP).
- (72) 発明者: 櫻林 達(SAKURABAYASHI Toru); 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐二丁目 7 番 1 号 日本電気硝子株式会社内 Shiga (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: STRENGTHENED GLASS PLATE PRODUCING METHOD, GLASS PLATE FOR STRENGTHENING, AND STRENGTHENED GLASS PLATE

(54) 発明の名称: 強化ガラス板の製造方法、強化用ガラス板及び強化ガラス板

(57) Abstract: The present invention addresses the technical problem of providing a method for forming Na₂O-containing glass having high viscosity at high temperature into a sheet-like shape using an overflow downdraw method, whereby small foreign objects of an element of the platinum group are unlikely to occur. The strengthened glass plate producing method according to the present invention is characterized by comprising: a melting step for melting a glass batch in a melting furnace to obtain molten glass; a refining step for refining the molten glass at a maximum temperature of 1450-1680°C in a refining container formed of Pt-Rh alloy; a forming step for forming the molten glass into a sheet-like shape by the overflow downdraw method using an alumina-based molded article, to obtain a glass plate for strengthening; and an ion exchange treatment step for subjecting the glass plate for strengthening to an ion exchange treatment to obtain a strengthened glass plate having a compressive stress layer as a surface thereof.

(57) 要約: 本発明の技術的課題は、高温粘性が高い Na₂O 含有ガラスをオーバーフローダウンドロー法で板状に成形する場合に、白金族元素の微小異物が生じ難い方法を創案することである。本発明の強化ガラス板の製造方法は、この技術的課題を解決するために、熔融窯でガラスバッチを溶解し、熔融ガラスを得る溶解工程と、Pt-Rh 合金で構成される清澄容器により、最高温度 1450~1680°C で熔融ガラスを清澄する清澄工程と、アルミナ系成形体を用いて、オーバーフローダウンドロー法により熔融ガラスを板状に成形して、強化用ガラス板を得る成形工程と、強化用ガラス板をイオン交換処理することにより、表面に圧縮応力層を有する強化ガラス板を得るイオン交換処理工程と、を備えることを特徴とする。

WO 2016/185863 A1

明 細 書

発明の名称：

強化ガラス板の製造方法、強化用ガラス板及び強化ガラス板

技術分野

[0001] 本発明は、強化ガラス板の製造方法、強化用ガラス板及び強化ガラス板に関し、特に、携帯電話、デジタルカメラ、PDA（携帯端末）、タッチパネルディスプレイのカバーガラスに好適な強化ガラス板の製造方法、強化用ガラス板及び強化ガラス板に関する。

背景技術

[0002] 携帯電話（特にスマートフォン）、デジタルカメラ、PDA、タッチパネルディスプレイ、大型テレビ等の電子デバイスは、益々普及する傾向にある。

[0003] これらの用途には、カバーガラスとして、イオン交換処理した強化ガラス板が用いられている（特許文献1、非特許文献1参照）。また、近年では、デジタルサイネージ、マウス、スマートフォン等の外装部品に強化ガラス板を使用することが増えてきている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2006-83045号公報

特許文献2：特開2011-133800号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1：泉谷徹郎等、「新しいガラスとその物性」、初版、株式会社経営システム研究所、1984年8月20日、p. 451-498

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] ところで、強化ガラス板には、 Na_2O 含有ガラスが用いられる。 Na_2O

含有ガラスは、一般的に、無アルカリガラスよりも高温粘性が低い。しかし、 Na_2O 含有ガラスのイオン交換性能を高めようとする、ガラス組成中の Al_2O_3 の含有量を増量しなければならず、その場合、無アルカリガラスと同程度まで高温粘性が高くなる。

[0007] 高温粘性が高いガラスを工業的に生産する場合、各種ガラス原料を調合したガラスバッチを溶解し、清澄、均質化した後、得られた熔融ガラスを成形装置に供給して所望の形状に成形される。そして、清澄容器、供給容器等には、高強度、且つ高耐熱性のPt-Rh合金が一般的に用いられている。

[0008] また、タッチパネルディスプレイのカバーガラスのように高品質が要求される場合、表面平滑性を高めるために、オーバーフローダウンドロー法で板状に成形される。そして、オーバーフローダウンドロー法の成形体には、ジルコン系耐火物が一般的に用いられている。

[0009] しかし、高温粘性が高い Na_2O 含有ガラスをオーバーフローダウンドロー法で板状に成形すると、以前に生じなかった白金族元素、特にRhの微小異物が発生し易くなる。この微小異物は、 $25\mu\text{m}$ 以下のサイズであるため、ガラス表面の膨れ等を発生させず、電子デバイスの不良に直接的に繋がるものではないが、その数が多量になると、ガラス板の検査コストを増大させると共に、ガラス板の透過率や破損強度が低下する虞がある。

[0010] そこで、本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、その技術的課題は、高温粘性が高い Na_2O 含有ガラスをオーバーフローダウンドロー法で板状に成形する場合に、白金族元素の微小異物が生じ難い方法を創案することである。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者は、鋭意検討の結果、清澄容器の最高温度を所定範囲に規制すると共に、成形体としてアルミナ系成形体を用いることにより、上記技術的課題を解決し得ることを見出し、本発明として提案するものである。すなわち、本発明の強化ガラス板の製造方法は、熔融窯でガラスバッチを溶解し、熔融ガラスを得る溶解工程と、Pt-Rh合金で構成される清澄容器により、

最高温度 1450～1680℃で熔融ガラスを清澄する清澄工程と、アルミナ系成形体を用いて、オーバーフローダウンドロー法により熔融ガラスを板状に成形して、強化用ガラス板を得る成形工程と、強化用ガラス板をイオン交換処理することにより、表面に圧縮応力層を有する強化ガラス板を得るイオン交換処理工程と、を備えることを特徴とする。ここで、「容器」は、熔融ガラスを収容し得る限り、どのような形状であってもよい。例えば、パイプ形状、上部に開口部を有する形状であっても、「容器」に含まれる。「アルミナ系成形体」とは、 Al_2O_3 の含有量が90質量%以上の成形体を指す。「Pt-Rh合金」とは、PtとRhの合計含有量が99質量%以上の合金を指す。

[0012] 本発明者は、以下のようにして、白金族元素の微小異物が増加すると考えている。まず泡の清澄のために高温に維持された清澄容器からPt、Rh等の白金族元素が熔融ガラス中に溶出し、白金族元素のイオン濃度が上昇する。更に、熔融窯の耐火物や成形体等から ZrO_2 が溶出し、 ZrO_2 濃度が高い異質ガラスが発生する。次に、 ZrO_2 濃度が高い異質ガラスが攪拌容器や成形体中で熔融ガラスに混ざると、成形体から流下した熔融ガラスが引き伸ばされる時に、白金族元素の溶解度が局所的に低下し、微小金属異物として析出する。

[0013] そこで、本発明の強化ガラス板の製造方法では、上記現象を踏まえて、Pt-Rh合金で構成される清澄容器の最高温度を1680℃以下に規制すると共に、成形体としてアルミナ系成形体を用いる。これにより、熔融ガラス中への白金族元素の溶出量と ZrO_2 の溶出量が共に低減されるため、成形時の白金族元素の微小異物の析出を可及的に低減することが可能になる。なお、ガラス製造工程において、清澄工程が最も高温になり、その清澄工程の最高温度を規制すれば、白金族元素の溶出量を適正に制御することができる。

[0014] 第二に、本発明の強化ガラス板の製造方法は、熔融ガラス中への ZrO_2 の溶出量を10～3000ppm（質量）、且つRhの溶出量を0.01～5ppm（質量）に制御することが好ましい。

[0015] 第三に、本発明の強化ガラス板の製造方法は、強化ガラス板中の白金族元素の微小異物を500個/kg以下に制御することが好ましい。ここで、「微小異物」とは、最大径が0.1～25μmのサイズの異物を指す。

[0016] 第四に、本発明の強化ガラス板の製造方法は、ガラス組成として、質量%で、SiO₂ 50～80%、Al₂O₃ 10～25%、B₂O₃ 0～15%、Na₂O 10～20%、K₂O 0～10%を含有する強化用ガラス板が得られるように、ガラスバッチを作製することが好ましい。

[0017] 第五に、本発明の強化ガラス板の製造方法は、高温粘性10^{2.5}dPa・sにおける温度が1550℃以上となる強化用ガラス板が得られるように、ガラスバッチを作製することが好ましい。ここで、「高温粘性10^{2.5}dPa・sにおける温度」は、白金球引き上げ法で測定した値を指す。

[0018] 第六に、本発明の強化用ガラス板は、イオン交換処理に供される強化用ガラス板であって、オーバーフローダウンドロー法により成形されてなり、ZrO₂の含有量が10～3000ppm（質量）であり、且つRhの含有量が0.01～5ppm（質量）であることを特徴とする。

[0019] 第七に、本発明の強化ガラス板は、表面に圧縮応力層を有する強化ガラス板であって、オーバーフローダウンドロー法により成形されてなり、ZrO₂の含有量が10～3000ppm（質量）であり、且つRhの含有量が0.01～5ppm（質量）であることを特徴とする。

発明の実施の形態

[0020] 強化ガラス板のガラス製造工程は、一般的に、溶解工程、清澄工程、供給工程、攪拌工程、成形工程、イオン交換処理工程を含む。溶解工程は、ガラス原料を調合したガラスバッチを溶解し、溶融ガラスを得る工程である。清澄工程は、溶解工程で得られた溶融ガラスを清澄剤等の働きによって清澄する工程である。供給工程は、各工程間に溶融ガラスを移送する工程である。攪拌工程は、溶融ガラスを攪拌し、均質化する工程である。成形工程は、溶融ガラスを板状に成形する工程である。イオン交換処理工程は、イオン交換により、ガラス表面に圧縮応力層を形成する工程である。なお、必要に応じ

て、上記以外の工程、例えば溶融ガラスを成形に適した状態に調節する状態調節工程を攪拌工程後に取り入れてもよい。以下、本発明の強化ガラス板の製造方法について各工程に沿って詳述する。

[0021] 本発明の強化ガラス板の製造方法は、溶融窯でガラスバッチを溶解し、溶融ガラスを得る溶解工程を有している。この溶解工程について詳述すると、まず、所望のガラス組成になるように、各成分の導入源となるガラス原料を調合、混合してガラスバッチバッチを作製する。必要に応じて、ガラス原料として、ガラスカレットを用いてもよい。なお、ガラスカレットとは、ガラス製造工程等で排出されるガラス屑である。ガラス原料の混合方法は、特に限定されないが、一回当たりに混合する質量やガラス原料の種類に応じて、適宜、選択すればよい。例えば、パン型ミキサー、ロータリーミキサー等を用いて混合する方法が挙げられる。

[0022] 次いで、得られたガラスバッチを溶融窯に投入する。溶融窯へのガラスバッチの投入は、通常、スクリュージャージャー等の原料フィーダーにより連続的に行われるが、断続的に行ってもよい。

[0023] 溶融窯内へ投入されたガラスバッチは、バーナー等の燃焼雰囲気や溶融窯の内部に設置された電極等により加熱されて、溶融ガラスになる。

[0024] 溶融窯の耐火物は、耐熱性や ZrO_2 の溶出抑制の観点から、 ZrO_2 製電鍍レンガが好ましい。

[0025] ガラスバッチは、ガラス組成として、質量%で、 SiO_2 50～80%、 Al_2O_3 10～25%、 B_2O_3 0～15%、 Na_2O 10～20%、 K_2O 0～10%を含有する強化用ガラス板が得られるように作製されることが好ましい。上記のように各成分の含有範囲を限定した理由を下記に示す。なお、各成分の含有範囲の説明において、%表示は質量%を指す。

[0026] SiO_2 は、ガラスのネットワークを形成する成分である。 SiO_2 の含有量は、好ましくは50～80%、53～75%、56～70%、58～68%、特に59～65%である。 SiO_2 の含有量が少な過ぎると、ガラス化し難くなり、また熱膨張係数が高くなり過ぎて、耐熱衝撃性が低下し易くなる

。一方、 SiO_2 の含有量が多過ぎると、熔融性や成形性が低下し易くなる。

[0027] Al_2O_3 は、イオン交換性能を高める成分であり、また歪点やヤング率を高める成分である。 Al_2O_3 の含有量は10～25%が好ましい。 Al_2O_3 の含有量が少な過ぎると、熱膨張係数が高くなり過ぎて、耐熱衝撃性が低下し易くなることに加えて、イオン交換性能を十分に発揮できない虞が生じる。よって、 Al_2O_3 の好適な下限範囲は12%以上、14%以上、15%以上、特に16%以上である。一方、 Al_2O_3 の含有量が多過ぎると、ガラスに失透結晶が析出し易くなって、オーバーフローダウンドロー法等でガラスを成形し難くなる。更には高温粘性が高くなり、熔融性や成形性が低下し易くなる。よって、 Al_2O_3 の好適な上限範囲は22%以下、20%以下、特に19%以下である。

[0028] B_2O_3 は、高温粘度や密度を低下させると共に、ガラスを安定化させて結晶を析出させ難くし、液相温度を低下させる成分である。またクラックレジスタンスを高める成分である。しかし、 B_2O_3 の含有量が多過ぎると、イオン交換処理によって、ヤケと呼ばれる表面の着色が発生したり、耐水性が低下したり、圧縮応力層の圧縮応力値が低下したり、圧縮応力層の応力深さが小さくなる傾向がある。よって、 B_2O_3 の含有量は、好ましくは0～15%、0.1～12%、1～10%、1超～8%、1.5～6%、特に2～5%である。

[0029] Na_2O は、主要なイオン交換成分であり、また高温粘度を低下させて、熔融性や成形性を高める成分である。また、 Na_2O は、耐失透性を改善する成分でもある。 Na_2O の含有量は10～20%が好ましい。 Na_2O の含有量が少な過ぎると、熔融性が低下したり、熱膨張係数が低下したり、イオン交換性能が低下し易くなる。よって、 Na_2O の好適な下限範囲は11%以上、特に12%以上である。一方、 Na_2O の含有量が多過ぎると、熱膨張係数が高くなり過ぎて、耐熱衝撃性が低下したり、周辺材料の熱膨張係数に整合させ難くなる。また歪点が低下し過ぎたり、ガラス組成の成分バランスを欠き、かえって耐失透性が低下する場合がある。よって、 Na_2O の好適な上限範

囲は17%以下、特に16%以下である。

[0030] K_2O は、イオン交換を促進する成分であり、アルカリ金属酸化物の中では圧縮応力層の応力深さを増大させる効果が大きい成分である。また高温粘度を低下させて、熔融性や成形性を高める成分である。更には耐失透性を改善する成分でもある。 K_2O の含有量は0~10%が好ましい。 K_2O の含有量が多過ぎると、熱膨張係数が高くなり過ぎて、耐熱衝撃性が低下したり、周辺材料の熱膨張係数に整合させ難くなる。また歪点が低下し過ぎたり、ガラス組成の成分バランスを欠き、かえって耐失透性が低下する傾向がある。よって、 K_2O の好適な上限範囲は8%以下、6%以下、4%以下、特に2%未満である。

[0031] 上記成分以外にも、例えば以下の成分を導入してもよい。

[0032] Li_2O は、イオン交換成分であると共に、高温粘度を低下させて、熔融性や成形性を高める成分である。またヤング率を高める成分である。更にアルカリ金属酸化物の中では圧縮応力値を増大させる効果が大きい。しかし、 Li_2O の含有量が多過ぎると、液相粘度が低下して、ガラスが失透し易くなる。更にイオン交換処理の際に溶出して、イオン交換液を劣化させる虞がある。よって、 Li_2O の含有量は、好ましくは0~3.5%、0~2%、0~1%、0~0.5%、特に0.01~0.2%である。

[0033] MgO は、高温粘度を低下させて、熔融性や成形性を高めたり、歪点やヤング率を高める成分であり、アルカリ土類金属酸化物の中では、イオン交換性能を高める効果が大きい成分である。しかし、 MgO の含有量が多過ぎると、密度や熱膨張係数が高くなり易く、またガラスが失透し易くなる。よって、 MgO の好適な上限範囲は12%以下、10%以下、8%以下、5%以下、特に4%以下である。なお、ガラス組成中に MgO を導入する場合、 MgO の好適な下限範囲は0.1%以上、0.5%以上、1%以上、特に2%以上である。

[0034] CaO は、他の成分と比較して、耐失透性の低下を伴うことなく、高温粘度を低下させて、熔融性や成形性を高めたり、歪点やヤング率を高める効果

が大きい。CaOの含有量は0～10%が好ましい。しかし、CaOの含有量が多過ぎると、密度や熱膨張係数が高くなったり、イオン交換性能が低下し易くなる。よって、CaOの好適な含有量は0～5%、特に0～1%未満である。

[0035] SnO₂は、高温域で清澄力を発揮する成分であるが、Rhの微小異物の析出を助長する成分であり、その好適な含有範囲は、好ましくは500～10000ppm(0.05～1%)、特に1000～7000ppmである。

[0036] 清澄剤として、As₂O₃、Sb₂O₃、F、Cl、SO₃の群から選択された一種又は二種以上を0～10000ppm(1%)導入してもよい。

[0037] また、ガラスバッチは、高温粘性10^{2.5}dPa・sにおける温度が1520℃以上(好ましくは1550℃以上、特に1570℃以上)となる強化用ガラス板が得られるように作製することが好ましい。高温粘性10^{2.5}dPa・sにおける温度が高い程、熔融性や成形性が低下し難くなるが、その一方でAl₂O₃等の添加許容量を高めることができるため、強化用ガラス板のイオン交換性能を向上させ易くなる。また高温粘性10^{2.5}dPa・sにおける温度が高い程、ガラス製造工程の工程温度が上昇し、白金族元素やZrO₂が熔融ガラス中に溶出し易くなるため、本願発明の効果が相対的に大きくなる。

[0038] 本発明の強化ガラス板の製造方法は、Pt-Rh合金で構成される清澄容器により、最高温度1450～1640℃で熔融ガラスを清澄する清澄工程を備えている。Pt-Rh合金は、熔融ガラスに対して不活性であり、耐熱性、機械的強度も良好であるが、温度条件、使用環境等により、熔融ガラスに侵食されて、熔融ガラス中に溶出する。そこで、清澄工程の最高温度は1450～1680℃であり、好ましくは1480～1640℃、1500～1620℃、特に1550～1600℃に規制される。清澄工程の最高温度が高過ぎると、白金族元素の溶出量が多くなり過ぎる。一方、清澄工程の最高温度が低過ぎると、清澄性が不十分になり、強化用ガラス板中に泡が残存し易くなる。

[0039] 本発明の強化ガラス板の製造方法は、Pt-Rh合金で構成される供給容器により、熔融ガラスを供給する供給工程を備えていることが好ましい。供給工程は、高温になるため、白金族元素の溶出が懸念される。よって、供給工程の最高温度は1640℃以下が好ましく、1600℃以下がより好ましく、1450～1580℃が特に好ましい。供給工程の最高温度が高過ぎると、白金族元素の溶出量が多くなり易い。

[0040] 本発明の強化ガラス板の製造方法は、Pt-Rh合金で構成される攪拌容器により、熔融ガラスを攪拌する攪拌工程を備えていることが好ましい。攪拌工程は、高温になるため、白金族元素の溶出が懸念される。よって、攪拌工程の最高温度は1640℃以下が好ましく、1600℃以下がより好ましく、1450～1580℃が特に好ましい。攪拌工程の最高温度が高過ぎると、白金族元素の溶出量が多くなり易い。

[0041] 本発明の強化ガラス板の製造方法は、アルミナ系成形体を用いて、オーバーフローダウンドロー法により熔融ガラスを板状に成形して、強化用ガラス板を得る成形工程を備えている。アルミナ系成形体は、耐熱性が高く、高温でも変形が少ない特徴を有し、ZrO₂の含有量が少ないため、成形時にZrO₂を溶出させ難い特徴も有する。更に熔融ガラスとの反応性が低いため、成形時に失透異物も発生させ難い。

[0042] オーバーフローダウンドロー法は、耐熱性の樋状構造物の両側から熔融ガラスを溢れさせて、溢れた熔融ガラスを樋状構造物の下頂端で合流させながら、下方に引き伸ばしながら板状に成形する方法である。オーバーフローダウンドロー法では、表面となるべき面は樋状耐火物に接触せず、自由表面の状態で成形される。よって、表面平滑性が高い強化用ガラス板を作製し易くなる。

[0043] 成形工程では、強化用ガラス板の板厚が好ましくは1.5mm以下、1.0mm以下、0.8mm以下、0.7mm以下、特に0.2～0.6mmになるように成形することが好ましい。板厚を薄くすると、電子デバイスの軽量化を図り易くなる。

- [0044] 本発明の強化ガラス板の製造方法では、強化用ガラス板（強化ガラス板）中の白金族元素の微小異物を500個/kg以下、400個/kg以下、特に10～300kg/個に制御することが好ましい。微小異物の個数が多いと、ガラス板の検査コストを増大させると共に、ガラス板の透過率や破損強度が低下する虞がある。
- [0045] また、熔融ガラス中への ZrO_2 の溶出量を10～3000ppm（質量）、且つRhの溶出量を0.01～5ppm（質量）に制御することが好ましい。
- [0046] ZrO_2 は、イオン交換性能を顕著に高める成分であると共に、液相粘度付近の粘性や歪点を高める成分であるが、成形時に白金族元素の微小異物の析出を助長する成分である。よって、 ZrO_2 の好適な上限範囲は3000ppm以下（0.3%以下）、2000ppm以下、1500ppm以下、1200ppm以下、1000ppm以下、特に600ppm以下である。一方、 ZrO_2 の含有量（溶出量）を過少に制御する場合、不純物の管理が困難になると共に、熔融窯の耐火物に ZrO_2 製レンガを使用し難くなる。よって、強化用ガラス板の生産効率を考慮した場合、 ZrO_2 の好適な下限範囲は10ppm以上、50ppm以上、特に100ppm以上である。
- [0047] Rhの含有量（溶出量）は、好ましくは5ppm以下（0.0005%以下）、1ppm以下、0.5ppm以下、特に0.2ppm以下である。Rhの含有量が多過ぎると、成形時にRhの微小異物が析出し易くなる。一方、Rhの含有量を過少に制御する場合、不純物の管理が困難になると共に、清澄容器、供給容器等にPt-Rh合金を使用し難くなる。よって、強化用ガラス板の生産効率を考慮した場合、Rhの好適な下限範囲は0.01ppm以上、特に0.03ppm以上である。
- [0048] 本発明の強化ガラス板の製造方法は、強化用ガラス板をイオン交換処理することにより、表面に圧縮応力層を有する強化ガラス板を得るイオン交換処理工程を備えている。イオン交換処理は、強化用ガラス板の歪点以下の温度でガラス表面にイオン半径が大きいアルカリイオンを導入する方法である。

このようにすれば、強化用ガラス板の板厚が薄い場合でも、圧縮応力層を適正に形成することができる。

[0049] イオン交換液の組成、イオン交換温度及びイオン交換時間は、強化用ガラス板の粘度特性等を考慮して決定すればよい。イオン交換液として、種々のイオン交換液が使用可能であるが、 KNO_3 溶融塩又は NaNO_3 と KNO_3 の混合溶融塩が好ましい。このようにすれば、表面に圧縮応力層を効率良く形成することができる。イオン交換温度は $380 \sim 460^\circ\text{C}$ が好ましく、またイオン交換時間は $2 \sim 8$ 時間が好ましい。このようにすれば、圧縮応力層を適正に形成することができる。

[0050] イオン交換処理により形成される圧縮応力層の圧縮応力値は、好ましくは 400 MPa 以上、 500 MPa 以上、 600 MPa 以上、 650 MPa 以上、特に $700 \sim 1500 \text{ MPa}$ である。圧縮応力値が大きい程、強化ガラス板の機械的強度が高くなる。

[0051] 圧縮応力層の応力深さは、好ましくは $15 \mu\text{m}$ 以上、 $20 \mu\text{m}$ 以上、 $25 \mu\text{m}$ 以上、特に $30 \sim 60 \mu\text{m}$ である。応力深さが深い程、強化ガラス板の表面に傷が付いた場合に、強化ガラス板が破損し難くなる。ここで、「圧縮応力値」と「応力深さ」は、表面応力計（例えば、株式会社東芝製 F S M - 6000）を用いて、試料を観察した際に、観察される干渉縞の本数とその間隔から算出される値を指す。

[0052] 内部の引っ張り応力値は、好ましくは $10 \sim 200 \text{ MPa}$ 、 $15 \sim 150 \text{ MPa}$ 、特に $20 \sim 100 \text{ MPa}$ である。内部の引っ張り応力値が小さ過ぎると、強化ガラス板について、所望の機械的強度を確保し難くなる。一方、内部の引っ張り応力値が大き過ぎると、機械的衝撃を起点にして、強化ガラス板が自己破壊し易くなる。なお、内部の引っ張り応力値は、 $(\text{圧縮応力値} \times \text{応力深さ}) / (\text{強化ガラスの厚み} - 2 \times \text{応力深さ})$ の式で算出された値を指す。

[0053] 所定寸法に切断する時期は、イオン交換処理工程の前、つまり「強化前切断」でもよいが、イオン交換処理工程の後、つまり「強化後切断」が好まし

い。このようにすれば、強化ガラス板の製造効率が向上する。

[0054] 本発明の強化用ガラス板は、イオン交換処理に供される強化用ガラス板であって、オーバーフローダウンドロー法により成形されてなり、 ZrO_2 の含有量が10～3000ppm（質量）であり、且つRhの含有量が0.01～5ppm（質量）であることを特徴とする。ここで、本発明の強化用ガラス板の技術的特徴は、本発明の強化ガラス板の製造方法の技術的特徴と重複している。本明細書では、その重複部分について、便宜上、説明を省略する。

[0055] 本発明の強化ガラス板は、表面に圧縮応力層を有する強化ガラス板であって、オーバーフローダウンドロー法により成形されてなり、 ZrO_2 の含有量が10～3000ppm（質量）であり、且つRhの含有量が0.01～5ppm（質量）であることを特徴とする。ここで、本発明の強化ガラス板の技術的特徴は、本発明の強化ガラス板の製造方法の技術的特徴と重複している。本明細書では、その重複部分について、便宜上、説明を省略する。

実施例 1

[0056] 以下、実施例に基づいて、本発明を詳細に説明する。なお、以下の実施例は、単なる例示である。本発明は、以下の実施例に何ら限定されない。

[0057] 次のようにして、強化用ガラスを作製した。まず表中のガラス組成になるように、ガラス原料を調合し、ガラスバッチを作製した。次に、このガラスバッチを ZrO_2 製電鍍レンガで構成された連続溶融窯に投入した後、得られた溶融ガラスをPt-Rh合金製の容器で清澄、攪拌、供給した。この際、表中に示すように清澄工程の最高温度を制御した。続いて、成形体として、アルミナ系成形体（ Al_2O_3 の含有量：98質量%）又はジルコン系成形体を用いて、オーバーフローダウンドロー法により1100mm×1250mm×0.7mm厚の強化用ガラス板に成形した。なお、連続溶融窯内での溶融ガラスの滞留時間は、（短）試料No. 1、2、8<試料No. 4<試料No. 3、6<試料No. 5、7（長）の順序になっている。また、徐冷工程の最高温度、攪拌工程の最高温度は、清澄工程の最高温度よりも低くなっ

ている。

[0058] [表1]

ガラス組成 (wt%)	実施例					比較例		
	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8
SiO ₂	61.0	61.0	61.0	61.0	65.5	61.0	61.0	61.0
Al ₂ O ₃	18.0	18.0	18.0	18.5	14.0	18.0	18.0	18.0
B ₂ O ₃	0.5	0.5	0.5	0.5	4.0	0.5	0.5	0.5
Na ₂ O	15.0	15.0	15.0	15.0	12.0	15.0	15.0	15.0
K ₂ O	2.0	2.0	2.0	1.5	1.0	2.0	2.0	2.0
MgO	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
SnO ₂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ZrO ₂ (ppm)	200	300	1000	700	3000	1500	3000	300
Rh(ppm)	0.05	0.05	0.05	0.30	0.05	1.50	5.00	10.00
10 ^{2.5} dPa・s(°C)	1580	1580	1580	1590	1590	1580	1580	1580
成形体	アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ	ジルコン	ジルコン	ジルコン	アルミナ
清澄工程の最高温度(°C)	1580	1580	1580	1600	1580	1650	1670	1690
微小異物の個数(個/kg)	200	300	400	450	750	2500	10000	2000

[0059] 続いて、試料No. 1～3、6～8について、430℃のKNO₃溶融塩（新品KNO₃溶融塩）中に4時間浸漬することにより、イオン交換処理を行った後、両表面を洗浄し、強化ガラス板を得た。続いて、表面応力計（株式会社東芝製FSM-6000）を用いて観察される干渉縞の本数とその間隔から表面の圧縮応力層の圧縮応力値CSと厚みDOLを算出した。その結果、各試料ともCSは740MPa、DOLは32μmであった。なお、算出に当たり、各試料の屈折率を1.50、光学弾性定数を30[(nm/cm)/MPa]とした。

[0060] 各試料について、ZrO₂の含有量とRhの含有量を測定した。その結果を表1に示す。なお、ガラスバッチ中から混入するZrO₂とRhは無視し得る程度に少なく、強化用ガラス板中のZrO₂の含有量とRhの含有量は、ガラス製造工程中で溶出したものと想定される。

[0061] また、各試料について、エッジライトを照射しながら、白金族元素の微小異物（最大径がサイズ0.1～25μm）の個数を目視でカウントした。その結果を表1に示す。なお、微小異物は、殆どRhであった。

[0062] 試料No. 1～4は、清澄工程の最高温度が低く、アルミナ系成形体を用

いているため、白金族元素の微小異物が少なかった。一方、試料N o. 5～8は、ジルコン系成形体を用いているため、白金族元素の微小異物が多かった。

実施例 2

[0063] 表2に記載の強化ガラス板（試料a～e）でも〔実施例1〕の欄で示された傾向と同様の効果が得られるものと考えられる。

[0064] [表2]

ガラス 組成 (質量%)		a	b	c	d	e
	SiO ₂	66.00	58.80	61.70	61.19	62.40
	Al ₂ O ₃	14.20	21.40	19.70	16.20	12.90
	B ₂ O ₃	2.30	4.90	3.60	0.80	4.45
	Li ₂ O	0.10	0.00	0.00	0.00	0.10
	Na ₂ O	13.40	13.10	13.20	14.10	16.00
	K ₂ O	0.60	0.00	0.00	3.40	2.00
	MgO	3.00	1.50	1.50	3.60	0.00
	CaO	0.00	0.00	0.00	0.50	2.00
	ZrO ₂	0.00	0.10	0.10	0.01	0.05
	SnO ₂	0.40	0.20	0.20	0.20	0.10

産業上の利用可能性

[0065] 本発明の強化ガラス板は、携帯電話、デジタルカメラ、PDA、タッチパネルディスプレイのカバーガラスに好適である。また、本発明の強化ガラス板は、これらの用途以外にも、高い機械的強度が要求される用途、例えば窓ガラス、磁気ディスク用基板、フラットパネルディスプレイ用基板、固体撮像素子用カバーガラス等への応用が期待できる。

請求の範囲

- [請求項1] 溶融窯でガラスバッチを溶解し、溶融ガラスを得る溶解工程と、
Pt-Rh合金で構成される清澄容器により、最高温度1450～1680℃で溶融ガラスを清澄する清澄工程と、
アルミナ系成形体を用いて、オーバーフローダウンドロー法により溶融ガラスを板状に成形して、強化用ガラス板を得る成形工程と、
強化用ガラス板をイオン交換処理することにより、表面に圧縮応力層を有する強化ガラス板を得るイオン交換処理工程と、を備えることを特徴とする強化ガラス板の製造方法。
- [請求項2] 溶融ガラス中へのZrO₂の溶出量を10～3000ppm（質量）、且つRhの溶出量を0.01～5ppm（質量）に制御することを特徴とする請求項1に記載の強化ガラス板の製造方法。
- [請求項3] 強化ガラス板中の白金族元素の微小異物を500個/kg以下に制御することを特徴とする請求項1又は2に記載の強化ガラス板の製造方法。
- [請求項4] ガラス組成として、質量%で、SiO₂ 50～80%、Al₂O₃ 10～25%、B₂O₃ 0～15%、Na₂O 10～20%、K₂O 0～10%を含有する強化用ガラス板が得られるように、ガラスバッチを作製することを特徴とする請求項1～3の何れかに記載の強化ガラス板の製造方法。
- [請求項5] 高温粘性10^{2.5}dPa・sにおける温度が1550℃以上となる強化用ガラス板が得られるように、ガラスバッチを作製することを特徴とする請求項1～4の何れかに記載の強化ガラス板の製造方法。
- [請求項6] イオン交換処理に供される強化用ガラス板であって、
オーバーフローダウンドロー法により成形されてなり、ZrO₂の含有量が10～3000ppm（質量）であり、且つRhの含有量が0.01～5ppm（質量）であることを特徴とする強化用ガラス板。

[請求項7] 表面に圧縮応力層を有する強化ガラス板であって、
 オーバーフローダウンドロー法により成形されてなり、 ZrO_2 の
含有量が10～3000ppm（質量）であり、且つRhの含有量が
0.01～5ppm（質量）であることを特徴とする強化ガラス板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/062542

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03B17/06(2006.01)i, C03B5/225(2006.01)i, C03B5/43(2006.01)i, C03C3/083(2006.01)i, C03C3/093(2006.01)i, C03C21/00(2006.01)i, G06F3/041(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)

C03B17/06, C03B5/225, C03B5/43, C03C3/083, C03C3/093, C03C21/00, 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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2014-506553 A (Kornerstone Materials Technology Co., Ltd.), 17 March 2014 (17.03.2014), claim 14; paragraphs [0039], [0049] to [0052]; paragraph [0056], table 1, examples 1, 2 & US 2013/0302618 A1 claim 14; paragraphs [0054], [0063] to [0067]; table 1, examples 1, 2 & WO 2012/101221 A1 & EP 2668140 A1 & DE 102011009769 A1 & CN 103443041 A & KR 10-2014-0032379 A	6-7 1-5
Y A	JP 2014-28739 A (AvanStrate Inc.), 13 February 2014 (13.02.2014), paragraphs [0055] to [0056], [0081] & KR 10-2014-0001744 A & CN 103508658 A & TW 201400424 A	6-7 1-5

☒ 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
06 June 2016 (06.06.16)

Date of mailing of the international search report
14 June 2016 (14.06.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/062542

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2006-225215 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 31 August 2006 (31.08.2006), paragraphs [0014], [0033] (Family: none)	6-7 1-5
A	JP 2012-20926 A (Corning Inc.), 02 February 2012 (02.02.2012), claims; paragraphs [0041], [0045] & US 2012/0006059 A1 & EP 2407435 A2 & KR 10-2012-0006455 A & CN 102442760 A	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C03B17/06(2006.01)i, C03B5/225(2006.01)i, C03B5/43(2006.01)i, C03C3/083(2006.01)i, C03C3/093(2006.01)i, C03C21/00(2006.01)i, G06F3/041(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. C03B17/06, C03B5/225, C03B5/43, C03C3/083, C03C3/093, C03C21/00, 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	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 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 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
Y A	JP 2014-506553 A（コーナーストーン マテリアルズ テクノロジー シーオー.、エルティディー）2014.03.17, 請求項 14, 段落[0039], [0049]-[0052], [0056]の表 1 の例 1, 2 & US 2013/0302618 A1, Claim14, [0054], [0063]-[0067], Table1 Example1, 2 & WO 2012/101221 A1 & EP 2668140 A1 & DE 102011009769 A1 & CN 103443041 A & KR 10-2014-0032379 A	6-7 1-5

☒ 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

0 6 . 0 6 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 6 . 2 0 1 6

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）

山崎 直也

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

4 T

5 5 7 1

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
Y A	JP 2014-28739 A (A v a n S t r a t e 株式会社) 2014. 02. 13, 段落[0055]-[0056], [0081] & KR 10-2014-0001744 A & CN 103508658 A & TW 201400424 A	6-7 1-5
Y A	JP 2006-225215 A (日本電気硝子株式会社) 2006. 08. 31, 段落[0014], [0033] (ファミリーなし)	6-7 1-5
A	JP 2012-20926 A (コーニング インコーポレイテッド) 2012. 02. 02, 特許請求の範囲, 段落[0041], [0045] & US 2012/0006059 A1 & EP 2407435 A2 & KR 10-2012-0006455 A & CN 102442760 A	1-7