

(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
2018年3月8日(08.03.2018)



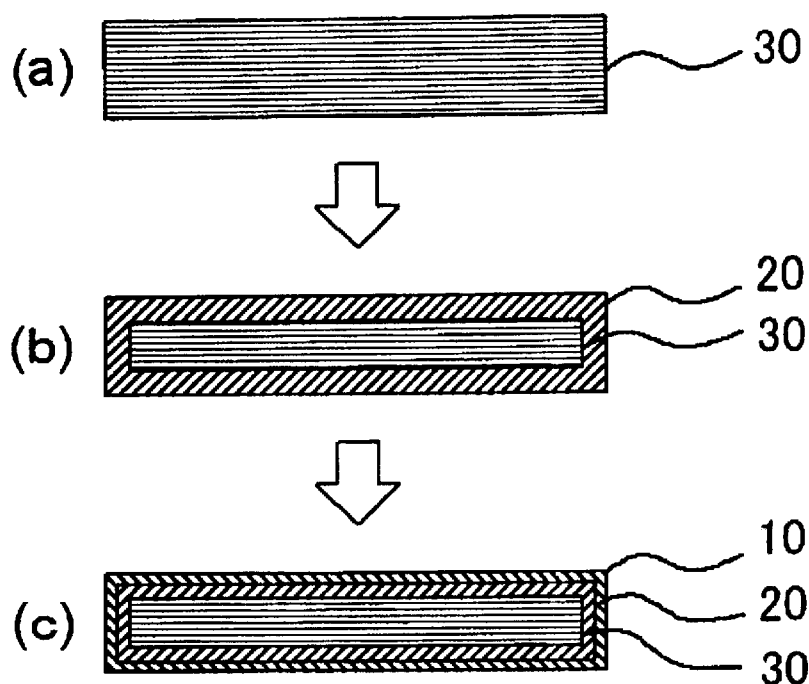
(10) 国際公開番号

WO 2018/043361 A1

- (51) 国際特許分類:
C03C 21/00 (2006.01) G02F 1/1333 (2006.01)
G06F 3/041 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/030617
- (22) 国際出願日: 2017年8月25日(25.08.2017)
- (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 2016-172069 2016年9月2日(02.09.2016) 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: 藤原 祐輔 (FUJIWARA Yusuke); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
鹿島 出 (KASHIMA Izuru); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所 (EIKOH PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング10階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CHEMICALLY TOUGHENED GLASS

(54) 発明の名称: 化学強化ガラスの製造方法



(57) **Abstract:** The present invention provides a method for producing a chemically toughened glass, which improves the texture to the touch of the glass. The present invention relates to a method for producing a chemically toughened glass, which comprises: a step for preparing a glass containing alkali ions; a step for preparing an inorganic salt which contains other alkali ions that have a larger ionic radius than the alkali ions contained in the glass, and which has a pH of 8 to 14 (inclusive) when formed into a 10 wt% aqueous solution; and a step for performing ion exchange between the alkali



HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, 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))

ions contained in the glass and the other alkali ions contained in the inorganic salt in an atmosphere having a dew point of 39°C or higher.

(57) 要約: 本発明は、ガラスのさわり心地を向上するための化学強化ガラスの製造方法を提供する。本発明は、アルカリイオンを含むガラスを準備する工程と、前記ガラスに含まれる前記アルカリイオンのイオン半径よりも大きい他のアルカリイオンを含み、10 wt %水溶液としたときのpHが8以上14以下となる無機塩を準備する工程と、露点温度が39°C以上の雰囲気中で、前記ガラスに含まれる前記アルカリイオンと前記無機塩に含まれる前記他のアルカリイオンとをイオン交換する工程とを含む化学強化ガラスの製造方法に関する。

明 細 書

発明の名称：化学強化ガラスの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は化学強化ガラスの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 様々なディスプレイ装置のカバーガラスとして化学強化ガラスが用いられている。化学強化ガラスの強度を向上させる手法の一つとして、特許文献1には、硝酸カリウムを含む特定の無機塩に、ナトリウムを含むガラスを接触させることによって、ガラス中のNaと前記無機塩中のKとをイオン交換することで化学強化処理を行い、その後、酸とアルカリによる処理を行う方法が開示されている。特許文献1には、化学強化処理後のガラス表面に対して、研磨やフッ酸等を用いたエッチング処理をせずとも、ガラスの面強度が飛躍的に向上することが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2015／008763号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 近年、カバーガラス越しに指を使って画面を拡大・縮小する機能が普及している。そのため、カバーガラスには、単なる強度だけではなく、指でのさわり心地という機能が求められている。しかしながら、特許文献1には、指でのさわり心地を改善するためのガラスの製造方法についての開示はない。

[0005] したがって、本発明は上記実情に鑑み、さわり心地の機能を向上するための化学強化ガラスの製造方法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

[0006] 本発明の第一の態様の化学強化ガラスの製造方法は、アルカリイオンを含むガラスを準備する工程と、前記ガラスに含まれる前記アルカリイオンのイ

オン半径よりも大きい他のアルカリイオンを含み、10wt%水溶液としたときのpHが8以上14以下となる無機塩を準備する工程と、露点温度が39℃以上の雰囲気で、前記ガラスに含まれる前記アルカリイオンと前記無機塩に含まれる前記他のアルカリイオンとをイオン交換する工程とを含むことを特徴とする。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、ガラスのさわり心地を向上するための化学強化ガラスの製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]図1は、本発明に係る化学強化ガラスの製造方法における製造工程を表す模式図である。

[図2]図2は、イオン交換する工程における雰囲気を形成するための実験系の模式図である。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、任意に変形して実施することができる。また本明細書において数値範囲を示す「～」とは、その前後に記載された数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。

[0010] 本明細書において、「wt%」、「質量%」および「重量%」はそれぞれ同義である。

[0011] <化学強化ガラスの製造方法>

本発明に係る化学強化ガラスの製造方法（以下、本発明の方法とも略す）は、

- （a）アルカリイオンを含むガラスを準備する工程と、
- （b）前記ガラスに含まれる前記アルカリイオンのイオン半径よりも大きい他のアルカリイオンを含み、10wt%水溶液としたときのpHが8以上14以下となる無機塩を準備する工程と、
- （c）露点温度が39℃以上の雰囲気で、前記ガラスに含まれる前記アルカ

リオンと前記無機塩に含まれる他のアルカリイオンとをイオン交換する工程と、

を含むことを特徴とする。以下各工程について説明する。

[0012] [(a) アルカリイオンを含むガラスを準備する工程]

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

[0013] ガラスの製造方法は特に限定されず、所望のガラス原料を連続溶融炉に投入し、ガラス原料を好ましくは1500～1600℃で加熱溶融し、清澄した後、成形装置に供給した上で溶融ガラスを板状に成形し、徐冷することにより製造することができる。

[0014] なお、ガラスの成形には種々の方法を採用することができる。例えば、ダウンドロー法（例えば、オーバーフローダウンドロー法、スロットダウン法およびリドロー法等）、フロート法、ロールアウト法およびプレス法等の様々な成形方法を採用することができる。中でも、ガラス面の少なくとも一部にクラックが発生しやすく、本発明の効果がより顕著にみられる点で、フロート法が好ましい。

[0015] ガラスの厚みは、特に制限されるものではないが、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、1mm以下であることがさらに好ましく、0.7mm以下が特に好ましい。

[0016] また、本発明の方法で使用されるガラスの形状は特に限定されない。例えば、均一な板厚を有する平板形状、表面と裏面のうち少なくとも一方に曲面を有する形状および屈曲部等を有する立体的な形状等の様々な形状のガラスを採用することができる。

[0017] 本発明の方法で使用されるガラスの組成としては特に限定されないが、例えば、以下のガラス組成が挙げられる。

(1) 酸化物基準のモル％で表示した組成で、 SiO_2 を50～80％、 Al_2O_3 を1～25％、 Li_2O を0～10％、 Na_2O を0～18％、 K_2O を0～10％、 MgO を0～15％、 CaO を0～10％および ZrO_2 を0～5％を含むガラス

(2) 酸化物基準のモル％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

(3) 酸化物基準のモル％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

(4) 酸化物基準のモル％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

(5) 酸化物基準の質量％で表示した組成が、 SiO_2 を65～75％、 Al_2O_3 を0.1～5％、 MgO を1～6％、 CaO を1～15％含有し、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ が10～18％であるガラス

(6) 酸化物基準の質量％で表示した組成が、 SiO_2 を60～72％、 Al_2O_3 を1～10％、 MgO を5～12％、 CaO を0.1～5％、 Na_2O を13～19％、 K_2O を0～5％含有し、 $\text{RO} / (\text{RO} + \text{R}_2\text{O})$ が0.20以上、0.42以下（式中、 RO とはアルカリ土類金属酸化物、 R_2O はアルカリ金属酸化物を示す。）であるガラス

(7) 酸化物基準のモル％で表示した組成が、 SiO_2 を55.5～80%、 Al_2O_3 を12～20%、 Na_2O を8～25%、 P_2O_5 を2.5%以上、アルカリ土類金属RO（ROは $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ である）を1%以上含有するガラス

(8) モル％で表示した組成が、 SiO_2 を57～76.5%、 Al_2O_3 を12～18%、 Na_2O を8～25%、 P_2O_5 を2.5～10%、アルカリ土類金属ROを1%以上含有するガラス

(9) 酸化物基準のモル％で表示した組成が、 SiO_2 を56～72%、 Al_2O_3 を8～20%、 B_2O_3 を3～20%、 Na_2O を8～25%、 K_2O を0～5%、 MgO を0～15%、 CaO を0～15%、 SrO_2 を0～15%、 BaO を0～15%および ZrO_2 を0～8%含有するガラス

(10) 酸化物基準のモル％で表示した組成で、 SiO_2 を50～80%、 Al_2O_3 を1～25%、 Li_2O を1～15%、 Na_2O を5～18%、 K_2O を0～10%、 MgO を0～15%、 CaO を0～10%および ZrO_2 を0～5%を含むガラス

[0018] [(b) 前記ガラスに含まれる前記アルカリイオンのイオン半径よりも大きい他のアルカリイオンを含み、10wt%水溶液としたときのpHが8以上14以下となる無機塩を準備する工程]

本発明の方法で製造される化学強化ガラスは、ガラス表面に、イオン交換された圧縮応力層を有する。イオン交換法では、ガラスの表面をイオン交換し、圧縮応力が残留する表面層を形成させる。具体的には、ガラス転移点以下の温度でイオン交換によりガラス表面のイオン半径が小さなアルカリ金属イオン（Liイオン及び／またはNaイオン）をイオン半径のより大きい他のアルカリイオン（Naイオン及び／またはKイオン）に置換する。これにより、ガラスの表面に圧縮応力が残留し、ガラスの強度が向上する。

[0019] 本発明の方法においては、ガラスに含まれるアルカリイオンのイオン半径よりも大きい他のアルカリイオンを含む無機塩に、先述したアルカリイオンを含むガラスを接触させてイオン交換をすることにより化学強化処理する。

したがって、本発明の方法で用いる無機塩は前記ガラスに含まれる前記アルカリイオンのイオン半径よりも大きい他のアルカリイオンを含む。

[0020] 無機塩は、10wt%水溶液としたときのpHが8以上であり、好ましくは9以上であり、より好ましくは10以上である。また、pHが14以下であり、好ましくは13以下であり、より好ましくは12以下である。無機塩のpHを前記範囲とすることにより、水酸化物イオンによるガラスネットワークの切断が促進されやすく、後述する低密度化による凹凸層の形成が進行しやすくなる。無機塩のpHは25℃においてpHメーターにより測定する。

[0021] 無機塩のpHは公知の方法で所望の範囲に調整することができる。無機塩のpHの調整方法としては、具体的には、例えば、ガラスに含まれるアルカリイオンがNaイオンである場合、無機塩は、硝酸カリウム(KNO_3)を含有する無機塩であって、さらに、 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 KHCO_3 、および NaHCO_3 からなる群より選ばれる少なくとも一種の塩を添加する等の方法が挙げられる。

[0022] 例えば、無機塩に硝酸カリウムを含む場合、硝酸カリウムの融点は330℃であり、化学強化を行うガラスの歪点（通常500～600℃）以下に融点を有している。また、上記塩のうち硝酸カリウムを除いた塩（以下、「融剤」と称することもある。）は、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合に代表されるガラスのネットワークを切断する性質を有する。化学強化処理を行う温度は数百℃と高いので、その温度下でガラスの $\text{Si}-\text{O}$ 間の共有結合は適度に切断され、後述する低密度化による凹凸層の形成が進行しやすくなる。

[0023] なお、共有結合を切断する割合はガラス組成や用いる塩（融剤）の種類、化学強化処理を行う温度、時間等の化学強化処理条件によっても異なるが、 Si から伸びている4本の共有結合のうち、1～2本の結合が切れる程度の条件を選択することが好ましいものと考えられる。

[0024] 無機塩は、硝酸カリウム及び融剤の他に、本発明の効果を阻害しない範囲で、例えば、塩化ナトリウム、塩化カリウム、ホウ酸ナトリウム若しくはホ

ウ酸カリウム等のアルカリ塩化塩またはアルカリホウ酸塩などを含んでもよい。これらは単独で添加しても、複数種を組み合わせで添加してもよい。

[0025] 無機塩中の下式により得られる炭酸アニオン濃度と炭酸水素アニオン濃度との和は4 m o l %以上が好ましく、6 m o l %以上がより好ましい。該濃度が4 m o l %以上であることで、化学強化処理における溶融塩中の水分量を増やし、後述するガラス表面における凹凸層の形成反応を促進できることから好ましい。

$$\{ (\text{炭酸アニオン濃度}) + (\text{炭酸水素アニオン濃度}) \} (\text{m o l \%}) = \{ (\text{無機塩中の炭酸アニオン量}) + (\text{無機塩中の炭酸水素アニオン量}) \} (\text{m o l}) / (\text{無機塩中の全アニオン量}) (\text{m o l}) \times 100$$

[0026] なお、溶融塩中の炭酸アニオン濃度と炭酸水素アニオン濃度を直接測定することはできないため、溶融塩を一部取り出し、二酸化炭素メータT i N - 9004を用いて市販標準液(N a H C O₃)を純水で希釈して検量線を作成した後、純水で130倍に希釈した試料溶液を測定する。

[0027] このとき、炭酸水素アニオンはすべて炭酸アニオンに変換されることから、測定で検出された炭酸アニオン濃度の値が、炭酸アニオン濃度と炭酸水素アニオン濃度との和に相当する。また、炭酸アニオン濃度と炭酸水素アニオン濃度との和は、飽和炭酸アニオン濃度と飽和炭酸水素アニオン濃度との和以下となる。

[0028] [(c) 露点温度が39℃以上の雰囲気、前記ガラスに含まれる前記アルカリイオンと前記無機塩に含まれる他のアルカリイオンとをイオン交換する工程]

次に、露点温度が39℃以上の雰囲気、工程(a)で調製したガラスに含まれる前記アルカリイオンと工程(b)で調製した無機塩に含まれる他のアルカリイオンとをイオン交換して化学強化処理を行う。

[0029] 化学強化処理は、ガラスを溶融塩に浸漬し、ガラス中のアルカリイオン(L i イオンまたはN a イオン)を、溶融塩中のイオン半径の大きい他のアルカリイオン(N a イオンまたはK イオン)とイオン交換(置換)することで

行われる。このイオン交換によってガラス表面の組成を変化させ、ガラス表面が高密度化した圧縮応力層 20 を形成することができる [図 1 (a) ~ (b)]。このガラス表面の高密度化によって圧縮応力が発生することから、ガラスを強化することができる。

[0030] なお実際には、化学強化ガラスの密度は、ガラスの中心に存在する中間層 30 (バルク) の外縁から圧縮応力層表面に向かって徐々に高密度化してくるため、中間層 30 と圧縮応力層 20 との間には、密度が急激に変化する明確な境界はない。ここで中間層とは、ガラス中心部に存在し、圧縮応力層に挟まれる層を表す。この中間層は圧縮応力層とは異なり、イオン交換がされていない層である。

[0031] 本発明の方法では、10 wt % 水溶液としたときの pH が 8 以上 14 以下の無機塩を用い、露点温度 (以下、単に「露点」と称することがある。) が 39℃ 以上の雰囲気中で化学強化処理することにより、溶融塩中の水蒸気量を十分に増加させてガラス表面に凹凸層 10 を形成することができる [図 1 (b) ~ (c)]。ここで、凹凸層 10 の密度は、ガラス内部の密度よりも低いことから、低密度層ともいう。凹凸層 10 の厚みは、化学強化処理における溶融塩中の水蒸気量を増やすことにより厚くすることができる。

[0032] 無機塩にガラスを接触させる方法としては、ペースト状の無機塩を塗布する方法、無機塩の水溶液をガラスに噴射する方法、または融点以上に加熱した溶融塩の塩浴にガラスを浸漬させる方法などが挙げられるが、これらの中では、溶融塩に浸漬させる方法が好ましい。

[0033] 溶融塩は公知の工程により製造することができる。例えば、無機塩が硝酸カリウムと融剤を含む溶融塩である場合、硝酸カリウム溶融塩を調製し、次いで該硝酸カリウム溶融塩へ融剤を添加することで得ることができる。また、別の方法として、硝酸カリウムと融剤を混合し、次いで該硝酸カリウムと融剤との混合塩を溶融することで得ることができる。

[0034] 本発明の方法で用いる溶融塩は、Na 濃度が好ましくは 500 重量 ppm 以上であり、より好ましくは 1000 重量 ppm 以上である。溶融塩におけ

るNa濃度が2000重量ppm以上であることで、後述する酸処理工程により、凹凸層が深化しやすくなるためさらに好ましい。Na濃度の上限としては特に制限はなく、所望の表面圧縮応力(CS)が得られるまで許容できる。

[0035] なお、化学強化処理を1回以上行なった溶融塩にはガラスから溶出したナトリウムが含まれている。したがって、Na濃度が既に上記範囲内であれば、ガラス由来のナトリウムをそのままNa源として用いてもよいし、Na濃度が満たない場合や、化学強化処理に未使用の溶融塩を用いる場合には、硝酸ナトリウム等の無機ナトリウム塩を添加することにより調製することができる。

[0036] 本発明における化学強化処理（イオン交換する工程）は、具体的には次の手順で行うことができる。まずガラスを予熱し、先述した溶融塩を、化学強化を行う温度に調整する。次いで予熱したガラスを溶融塩中に所定の時間浸漬したのち、ガラスを溶融塩中から引き上げ、放冷する。なお、ガラスには、化学強化処理の前に、用途に応じた形状加工、例えば、切断、端面加工および穴あけ加工などの機械的加工を行うことが好ましい。

[0037] ガラスの予熱温度は、溶融塩に浸漬する温度に依存するが、一般に100℃以上であることが好ましい。化学強化温度は、被強化ガラスの歪点（通常500～600℃）以下が好ましく、より高い圧縮応力層深さを得るためには特に350℃以上が好ましく、処理時間の短縮及び凹凸層形成促進のために400℃以上がより好ましく、430℃以上がさらに好ましい。

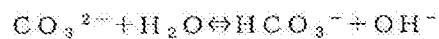
[0038] ガラスの溶融塩への浸漬時間は1分～10時間が好ましく、5分～8時間がより好ましく、10分～4時間がさらに好ましい。かかる範囲において、強度と圧縮応力層の深さのバランスに優れた化学強化ガラスを得ることができ、好ましい。

[0039] イオン交換する工程は、露点温度が39℃以上の雰囲気で行う。該露点温度は50℃以上が好ましく、60℃以上がより好ましく、70℃以上がさらに好ましく、80℃以上であればよりさらに好ましく、90℃以上であれば

特に好ましい。該露点温度を39℃以上とすることにより、化学強化処理における溶融塩中の水蒸気量（水分量）を十分に増加させて、ガラス表面における凹凸層10の形成が促進され、ガラスの指さわり心地を向上することができる。また該露点温度の上限は、イオン交換を行う無機塩（溶融塩）の温度以下とすることが好ましい。

[0040] 水蒸気量（水分量）の多い溶融塩中で化学強化処理することにより、得られる化学強化ガラスに凹凸層が形成される理由について、次のことが考えられる。溶融塩を形成する炭酸イオンは水と反応すると、下記式に示すように炭酸水素イオンと水酸化物イオンが生成する。

[0041] [化1]



[0042] ここで、溶融塩中の水分量が多いと、上記式における平衡が右に傾き、炭酸水素イオンと水酸化物イオンが多く生成する。水酸化物イオンはガラスネットワークの切断を促進するイオンであることから、より多くの水酸化物イオンが生成することで、ガラス表面の凹凸層の形成が促進されるものと考えられる。

[0043] 露点温度は、溶融塩の少なくとも界面近傍における露点温度が前記範囲内であればよく、界面近傍とは、溶融塩の界面から200mm以下の領域の雰囲気の意味する。ヴァイサラDRYCAP（登録商標）DMT346露点変換器によって露点を測定することができる。なお本明細書における露点とは、溶融塩と溶融塩界面近傍の雰囲気との間に平衡が成り立ったとみなした時の値である。

[0044] イオン交換する工程の前及び／又はイオン交換する工程と同時に、溶融塩及び／又は溶融塩の界面近傍の雰囲気に水蒸気を導入することで、前記露点を達成することができる。すなわち、溶融塩に直接水蒸気そのものや、水蒸気を含む気体をバブリングしてもよく、溶融塩上部の空間に水蒸気や水蒸気を含む気体を導入してもよい。また、水蒸気爆発が起きない範囲で、水（液

体) そのものを溶融塩に直接送り込むことも可能である。

[0045] 水蒸気や水蒸気を含む気体、水(液体)(以後、単に「水蒸気等」と称することがある。)の導入に際し、溶融塩を攪拌してもしなくてもよいが、平衡に達するまでの時間を短縮する点で、攪拌する方が好ましい。

[0046] 水蒸気等を導入してから平衡に達するまでの時間は、導入する気体または液体の量や水蒸気濃度、導入方法等によって異なることから一概に言えないものの、上記雰囲気露点の露点安定し、一定となれば平衡に達したものと判断することができる。

[0047] 水蒸気を含む気体は、化学強化処理に影響を及ぼさない気体を用いることができ、例えば図2に示すように、空気、窒素ガス、炭酸ガス等の乾燥した気体Aを加熱した水24中に導入することにより、水蒸気を含んだ湿度の高い気体(水蒸気を含む気体)Bとすることができる。

[0048] 水蒸気供給源として使用する水24は、配管等のスケール堆積を抑制する点で、イオン交換水等の純水を用いることが好ましい。また、水24は、例えば、水槽25を用いたウォーターバス等により加熱される。

[0049] 水蒸気等の導入方法として、より具体的には、(1)水蒸気供給部から無機塩(溶融塩26)の上部の空間に水蒸気を含む気体Bを導入すること、(2)バブリング部から無機塩(溶融塩26)の中に水蒸気を含む気体Bを導入すること、又は(3)水(液体)を直接無機塩(溶融塩26)に導入すること、等が挙げられる。中でも上記(1)又は(2)によって、該雰囲気を形成することが好ましい。

[0050] なお、水蒸気供給部、バブリング部又は水(液体)を導入する導入部は装置に合わせて適宜設ければよく、特に制限されない。

[0051] 溶融塩の上部の空間に水蒸気を含む気体を導入する場合には、 1 cm^3 あたりに導入する気体中の水蒸気供給量は 0.04 mg/分 以上が好ましく、 0.08 mg/分 以上がより好ましい。

[0052] 水(液体)を直接溶融塩に導入する場合には、 1 cm^3 あたりに導入する水の流量は 0.04 mg/分 以上が好ましく、 0.08 mg/分 以上がより好

ましい。

- [0053] 無機塩の中（熔融塩中）に水蒸気を含む気体を直接バブリングする場合に
は、 1 cm^3 あたりに導入する気体中の水蒸気供給量は 0.04 mg/分 以上
が好ましく、 0.08 mg/分 以上がより好ましい。
- [0054] 凹凸層10の厚みは、水蒸気を導入しない従来のイオン交換する工程では
 $100\sim200\text{ nm}$ 程度であるのに対し、本発明の方法においては 10 wt
%水溶液としたときのpHが8以上14以下となる無機塩を用い、露点温度
が 39°C 以上の雰囲気で行うイオン交換することにより、該厚みを 300 nm 以
上に行うことができる。
- [0055] 凹凸層10は、例えば、後述する酸処理工程およびアルカリ処理工程によ
り除去することができる。凹凸層10の厚みはガラス表面除去量の観点から
 300 nm 以上が好ましい。
- [0056] また、ガラス製造工程や化学強化処理工程を含むガラス加工工程において
発生するガラス表面のクラックや潜傷の平均深さは約 500 nm である。し
たがって、凹凸層10の厚みは、 500 nm 以上がより好ましく、 600 nm
以上がさらに好ましい。
- [0057] 凹凸層の厚みはX線反射率法（X-ray-Reflectometry
: XRR）によって測定した周期（ $\Delta\theta$ ）から求めることができる。
- [0058] 凹凸層の密度はガラス表面除去性の観点から、イオン交換された圧縮応力
層よりも深い領域（バルク）の密度に比べて低いことが好ましい。凹凸層の
密度はXRRによって測定した臨界角（ θ_c ）により求めることができる。
なお、簡易的には走査型電子顕微鏡（SEM）でガラスの断面を観察するこ
とによって、凹凸層の形成と層の厚みを確認することも可能である。
- [0059] なお、目的に応じて、凹凸層10を除去する工程を設けてもよい。凹凸層
10の厚みは、ガラス表面に存在するクラックや潜傷の平均深さ以上とし、
該凹凸層10の一部を除去することにより該クラックや潜傷を除去し、面強
度に優れた化学強化ガラスを得ることができる。
- [0060] 形成された凹凸層10は、ガラスの表面の一部を除去する工程のうち、後

述する酸、または酸・アルカリに接触させる工程により除去してもよい。この場合、ガラス表面のクラックや潜傷の深さがすべて凹凸層の厚みよりも浅ければ、アルカリに接触させる工程でそれらクラック及び潜傷をすべて除去することができる。

[0061] 化学強化ガラスにおける強度の低下の原因となるガラス面のクラックや潜傷を除去することにより、化学強化ガラスの面強度をより高いものにすることができる。

[0062] [洗浄する工程]

本発明の方法では、イオン交換する工程とガラスの表面の一部を除去する工程との間にガラスを洗浄する工程をさらに含むことが好ましい。洗浄する工程では、工水またはイオン交換水等を用いてガラスの洗浄を行う。工水は必要に応じて処理したものを用いる。中でもイオン交換水が好ましい。

[0063] 洗浄の条件は用いる洗浄液によっても異なるが、イオン交換水を用いる場合には0～100℃で洗浄することが付着した塩を完全に除去させる点から好ましい。洗浄する方法としては、例えば、イオン交換水等が入っている水槽に化学強化ガラスを浸漬する方法、ガラス表面を流水にさらす方法、およびシャワーにより洗浄液をガラス表面に向けて噴射する方法等、様々な方法が挙げられる。

[0064] [ガラスの表面の一部を除去する工程]

本発明の方法は、前記イオン交換する工程によりイオン交換されたガラスの表面の一部を除去する工程をさらに含んでもよい。本発明の方法は、ガラスの表面の一部を除去する工程として、ガラスを酸に接触させる工程（酸処理工程）を含むことが好ましく、酸処理工程の後に、ガラスをアルカリに接触させる工程（アルカリ処理工程）をさらに含んでもよい。

[0065] 本発明の方法では、前記イオン交換する工程または前記洗浄する工程の後に、ガラスの表面の一部を除去する工程として、ガラスを酸に接触させる工程を行うことが好ましい。

[0066] (酸処理工程)

酸処理としては、酸性の溶液中に、化学強化ガラスを浸漬させることによって行い、これにより化学強化ガラス表面のNa及び／又はKをHに置換することができる。すなわち、ガラス表面には圧縮応力層の表層が変質した、具体的には低密度化された、凹凸層をさらに有することとなる。

[0067] 酸処理に用いる溶液は酸性であれば特に制限されずpH7未満であればよく、用いられる酸が弱酸であっても強酸であってもよい。具体的には、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、酢酸、シュウ酸、炭酸またはクエン酸等の酸が好ましい。これらの酸は単独で用いても、複数を組み合わせて用いてもよい。

[0068] 酸処理を行う温度は、用いる酸の種類や濃度、時間によっても異なるが、100℃以下で行うことが好ましい。酸処理を行う時間は、用いる酸の種類や濃度、温度によっても異なるものの、10秒～5時間が生産性の点から好ましく、1分～2時間がより好ましい。

[0069] 酸処理を行う溶液の濃度は、用いる酸の種類や時間、温度によって異なるものの、容器腐食の懸念が少ない濃度が好ましく、具体的には0.1重量%～20重量%が好ましい。

[0070] (アルカリ処理工程)

本発明の製造方法では、酸処理工程を経た後、アルカリ処理工程を含んでもよい。酸処理工程の後、アルカリ処理工程の前に、先述した洗浄する工程と同様のガラスを洗浄する工程を経ることがより好ましい。

[0071] アルカリ処理としては、塩基性の溶液中に、化学強化ガラスを浸漬させることによって行い、これにより前記酸処理工程で形成された凹凸層の一部を除去することができる。これにより、ガラスの強度を向上させると共に、所望の指触り感を得ることができる。

[0072] アルカリ処理に用いる溶液は塩基性であれば特に制限されずpH7超であればよく、弱塩基を用いても強塩基を用いてもよい。具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム等の塩基が好ましい。これらの塩基は単独で用いても、複数を組み合わせて用いてもよい。

[0073] アルカリ処理を行う温度は、用いる塩基の種類や濃度、時間によっても異

なるが、0～100℃が好ましく、10～80℃がより好ましく、20～60℃が特に好ましい。かかる温度範囲であればガラスが腐食するおそれがなく好ましい。

[0074] アルカリ処理を行う時間は、用いる塩基の種類や濃度、温度によっても異なるものの、10秒間～5時間が生産性の点から好ましく、1分間～2時間がより好ましい。

[0075] アルカリ処理を行う溶液の濃度は、用いる塩基の種類や時間、温度によって異なるものの、ガラス表面除去性の観点から0.1重量%～20重量%が好ましい。

[0076] 凹凸層10の一部は、上記アルカリ処理により除去される場合もある。この場合、凹凸層が厚いほどガラス表面が除去されやすい。上記アルカリ処理により、Hが侵入した凹凸層の一部が除去され、これにより面強度が向上した化学強化ガラスを得ることができる。

[0077] 特に本発明の方法においては、10wt%水溶液としたときのpHが8以上14以下となる無機塩を用いて露点温度が39℃以上の雰囲気中で化学強化処理することにより、ガラス表面に存在していたクラックや潜傷の深さよりも凹凸層10の厚みを深くすることができる。そのため、ガラス表面に存在していたクラックや潜傷を凹凸層と共に除去することができ、ガラスの面強度向上により一層寄与すると考えられる。なお、アルカリ処理の後にも、先と同様の方法で洗浄する工程を経ることが好ましい。

[0078] <化学強化ガラス>

本発明の方法によれば、従来の化学強化処理と比べて、凹凸層をより深く形成できることから、該凹凸層を除去した後に得られる化学強化ガラスの表層にはクラックや潜傷がより少ない。そのため、本発明の方法により得られる化学強化ガラスは、非常に高い面強度を有する。

[0079] [圧縮応力層]

化学強化ガラスの圧縮応力層の圧縮応力値および圧縮応力層の深さは、EPMMA (electron probe micro analyzer)

または表面応力計（例えば、折原製作所製 F S M－6 0 0 0）等を用いて測定することができる。

[0080] [ガラス表面（凹凸層）の除去量]

ガラスの表面の一部を除去する工程後のガラス表面（凹凸層）の除去量（厚み）は、薬液処理前後の重量を分析用電子天秤により測定し、次の式を用いて厚み換算することにより求めることができる。

（片面あたりの除去量厚み）＝〔（ガラスの表面の一部を除去する工程前重量）－（ガラスの表面の一部を除去する工程後重量）〕／（ガラス比重）／処理面積／2

このとき、ガラス比重を 2. 5 0（g／c m³）として計算する。

実施例

[0081] 以下に実施例を挙げ、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

[0082] <評価方法>

本実施例における各種評価は以下に示す分析方法により行った。

[0083] （ガラスの評価：表面応力）

ガラスの表面圧縮応力値（C S、単位は M P a）および圧縮応力層の深さ（D O L、単位は μ m）は折原製作所社製表面応力計（F S M－6 0 0 0）を用いて測定した。

[0084] （指さわり心地）

洗浄後のガラス基板を 3 名で触診した。3 名ともさわり心地が良いと感じたものを○、それ以外を×とした。

[0085] （除去量）

ガラスの除去量厚みは、薬液処理（酸処理およびアルカリ処理）前後の重量を分析用電子天秤（H R－2 0 2 i、A N D 社製）により測定し、次の式を用いて厚み換算することにより求めた。

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

このとき、ガラス比重を $2.50\text{ (g/cm}^3\text{)}$ として計算した。

[0086] <実施例1～5>

(イオン交換する工程)

ステンレススチール(SUS)製のポットに硝酸カリウム、炭酸カリウムおよび硝酸ナトリウムを加え、マントルヒーターで 450°C まで加熱して表1に示す組成の熔融塩を調製した。 $10\text{ wt \%}$ 水溶液としたときの無機塩のpH($10\text{ wt \%}$ 水溶液のpH)は、表1に示す通りであった。熔融塩の界面近傍の雰囲気中に 95°C に加熱した水中に導入した空気を流すことにより、熔融塩中に水蒸気を含ませた。

[0087] 実験系を図1に示す。乾燥した気体Aとして空気をうい、該空気を水槽25によって 95°C に加熱された水24中に該空気を通すことで加湿し、加湿された水蒸気を含む気体(空気)Bとした。この水蒸気を含む気体Bをリボンヒーターで加熱された経路を通して化学強化処理を行う槽の無機塩(熔融塩)26の上部の空間に導入することで、イオン交換する工程における露点の制御を行った。 1 cm^3 当たりの水蒸気供給量および熔融塩の界面近傍の各露点は表1に示す通りであった。

[0088] 下記に示す組成の $50\text{ mm}\times 50\text{ mm}\times 0.7\text{ mm}$ のガラス板を用意し、 $350\sim 400^{\circ}\text{C}$ に予熱した後、表1に示す条件により熔融塩に浸漬してイオン交換処理(化学強化処理)した後、室温付近まで冷却することにより化学強化処理を行った。得られた化学強化ガラスは水洗い後、実施例1および2については、エアブローにより乾燥して化学強化ガラスを得た。また、実施例3～5については、得られた化学強化ガラスを水洗い後、下記の酸処理工程およびアルカリ処理工程に供した。

ガラスA組成(酸化物基準のモル%表示): SiO_2 68.74%、 Al_2O_3 2.96%、 Na_2O 14.20%、 K_2O 0.15%、 MgO 6.16%、 CaO 7.75%

ガラスB組成(酸化物基準のモル%表示): SiO_2 64.4%、 Al_2O_3 10.5%、 Na_2O 16.0%、 K_2O 0.6%、 MgO 8.3

%, ZrO_2 0.2%

ガラスC組成（酸化物基準のモル%表示）： SiO_2 67.0%、 Al_2O_3 13.0%、 Na_2O 14.0%、 B_2O_3 4.0%、 $K_2O < 1.0$ %、 MgO 2.0%、 $CaO < 1.0$ %

[0089]（酸処理工程）

6.0重量%の硝酸〔硝酸1.38（関東化学社製）をイオン交換水で希釈〕をビーカーに用意し、ウォーターバスを用いて表1に示す温度に温度調整した。表1に示す条件にて、前記イオン交換処理する工程で得られたガラスを調製した硝酸中に浸漬して酸処理を行った。その後該ガラスを水洗いし、アルカリ処理工程に供した。

[0090]（アルカリ処理工程）

4.0重量%の水酸化ナトリウム水溶液〔48%水酸化ナトリウム溶液（関東化学社製）をイオン交換水で希釈〕をビーカーに用意し、ウォーターバスを用いて表1に示す温度に温度調整した。酸処理工程の後に洗浄したガラスを、調製した水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬し、アルカリ処理を行った。その後該ガラスを水洗いしてガラス表面のアルカリを洗浄した。その後エアブローにより乾燥した。

[0091]＜比較例1、3および5＞

化学強化炉上部の露点を制御しなかったこと以外は、それぞれ実施例1、4および5と同様にイオン交換処理する工程を行い、化学強化ガラスを得た。このとき、10wt%水溶液のpH、1cm³当たりの水蒸気供給量および熔融塩の界面近傍の各露点は表1に示す通りであった。イオン交換処理する工程後、比較例5については、得られた化学強化ガラスを水洗い後、実施例5と同様に酸処理工程およびアルカリ処理工程を行った。

[0092]＜比較例2、4および6＞

イオン交換する工程における熔融塩に炭酸カリウムを加えず、ナトリウムの含有量を表1に示す通りとした。10wt%水溶液のpHは、1cm³当たりの水蒸気供給量および熔融塩の界面近傍の各露点は表1に示す通りであつ

た。50mm×50mm×0.7mmのガラス組成A、B、Cの板を用意し、350～400℃に予熱した後、表1に示す条件により熔融塩に浸漬してイオン交換処理（化学強化処理）した後、室温付近まで冷却することにより化学強化処理を行った。得られた化学強化ガラスは水洗い後、エアブローにより乾燥して、比較例2、4および6の化学強化ガラスを得た。

[0093] 上記で得られた化学強化ガラスについて各種評価を行なった。ガラスの処理条件及び評価結果を表1に示す。

[0094]

[表1]

表 1

	ガラス種	塩組成			化学強化処理			酸処理 温度/時間 °C/min	アルカリ処理 温度/時間 °C/min	除去量 nm/side	化学強化特性		
		K ₂ CO ₃	Na	10wt% 水溶液pH	露点 °C	1cm ³ 当たりの 水蒸気供給量 mg/cm ³	温度/時間 °C/hr				CS	DOL	指さわり心地
		mol%	ppm								MPa	μm	
実施例1	ガラスA	8	5000	11.6	91	0.57	450/1.5	-	-	-	780	8.8	○
実施例2		2	82000	10.2	63	0.20	475/15	-	-	-	227	31	○
実施例3		2	82000	10.2	63	0.20	475/15	60/10	60/10	2450	227	31	○
比較例1		8	5000	11.4	18	0.01	450/1.5	-	-	-	727	9.1	×
比較例2	ガラスB	-	1000	6.7	73	0.31	450/2	-	-	-	615	10.6	×
実施例4		8	10000	10.4	88	0.54	475/1.5	40/2	40/2	2403	888	35	○
比較例3		8	10000	10.4	15	0.01	475/1.5	-	-	-	891	35	×
比較例4		-	1000	6.7	78	0.37	450/2	-	-	-	942	38	×
実施例5	ガラスC	6	5000	10.2	87	0.52	450/1.5	40/2	40/2	2674	755	31	○
比較例5		6	4000	10.2	36	0.03	450/1.5	40/2	40/2	539	795	32	×
比較例6		-	1000	6.7	78	0.37	450/2	-	-	-	745	35	×

[0095] 表 1 に示すように、実施例 1 ～ 5 の化学強化ガラスは、指さわり心地がよいことがわかった。一方、イオン交換する工程における露点を 39℃以上に制御しなかった比較例 1、3 および 5 の化学強化ガラスは指さわり心地が悪かった。また、イオン交換する工程に用いる無機塩について、10wt%水溶液としたときの pH が 8 未満である比較例 2、4 および 6 の化学強化ガラスは指さわり心地が悪かった。

[0096] これらの結果から、イオン交換する工程に用いる無機塩の 10wt%水溶液としたときの pH を 8 以上 14 以下とし、イオン交換する工程における露点を 39℃以上に制御することにより、指さわり心地のよい化学強化ガラスが得られることがわかった。

[0097] 本発明を特定の態様を参照して詳細に説明したが、本発明の精神と範囲を離れることなく様々な変更および修正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、2016 年 9 月 2 日付けで出願された日本特許出願（特願 2016-172069）に基づいており、その全体が引用により援用される。また、ここに引用されるすべての参照は全体として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0098] 本発明の化学強化ガラスの製造方法によれば、化学強化後に研磨やフッ酸等を用いたエッチング処理をせずに非常に指触り感の良い化学強化ガラスを得ることができる。すなわち、フッ酸等によるエッチング処理に伴う潜傷の拡大による外観不良や、研磨に伴う研磨傷のない、指触り感に優れた化学強化ガラスを得ることができる。

[0099] 本発明の化学強化ガラスの製造方法は、あらゆるガラスに適用可能であり汎用性が高い。そして溶液への浸漬により処理を進めることができるため、様々なガラス形状や大面積のガラスに対応しやすい等の点で効率的である。さらに、フッ酸等を用いたエッチング処理に比べ、安全性が高くまた低コストである。

符号の説明

[0100]	1 0	凹凸層
	2 0	圧縮応力層
	3 0	中間層
	2 4	水
	2 5	水槽
	2 6	溶融塩

請求の範囲

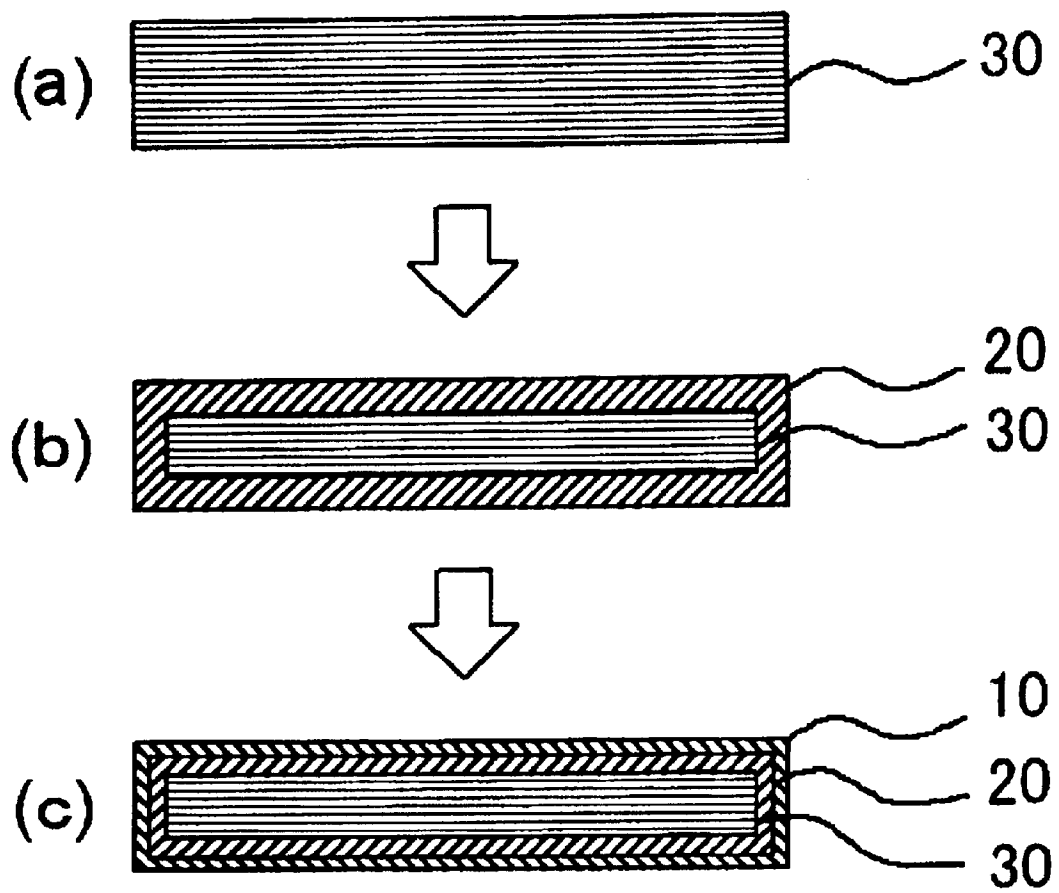
- [請求項1] アルカリイオンを含むガラスを準備する工程と、
 前記ガラスに含まれる前記アルカリイオンのイオン半径よりも大きい他のアルカリイオンを含み、10wt%水溶液としたときのpHが8以上14以下となる無機塩を準備する工程と、
 露点温度が39℃以上の雰囲気中で、前記ガラスに含まれる前記アルカリイオンと前記無機塩に含まれる前記他のアルカリイオンとをイオン交換する工程とを含む化学強化ガラスの製造方法。
- [請求項2] 前記イオン交換する工程における雰囲気は、水蒸気供給部から前記無機塩の上部の空間に水蒸気を含む気体が導入されることで形成され、前記水蒸気を含む気体の導入量は、1cm³あたりの水蒸気供給量が0.04mg/分以上である請求項1に記載の化学強化ガラスの製造方法。
- [請求項3] 前記イオン交換する工程における雰囲気は、バブリング部から前記無機塩の中に水蒸気を含む気体が導入されることで形成され、前記水蒸気を含む気体の導入量は、1cm³あたりの水蒸気供給量が0.04mg/分以上である請求項1に記載の化学強化ガラスの製造方法。
- [請求項4] 前記イオン交換をされた前記ガラスの表面の一部を除去する工程をさらに含む請求項1～3のいずれか1項に記載の化学強化ガラスの製造方法。
- [請求項5] 前記ガラスの表面の一部を除去する工程は、前記ガラスを酸に接触させる工程を含む請求項1～4のいずれか1項に記載の化学強化ガラスの製造方法。
- [請求項6] 前記ガラスの表面の一部を除去する工程は、前記酸に接触させる工程の後にガラスをアルカリに接触させる工程をさらに含む請求項5に記載の化学強化ガラスの製造方法。
- [請求項7] 前記酸に接触させる工程と前記アルカリに接触させる工程との間に、前記ガラスを洗浄する工程、をさらに含む請求項6に記載の化学強

化ガラスの製造方法。

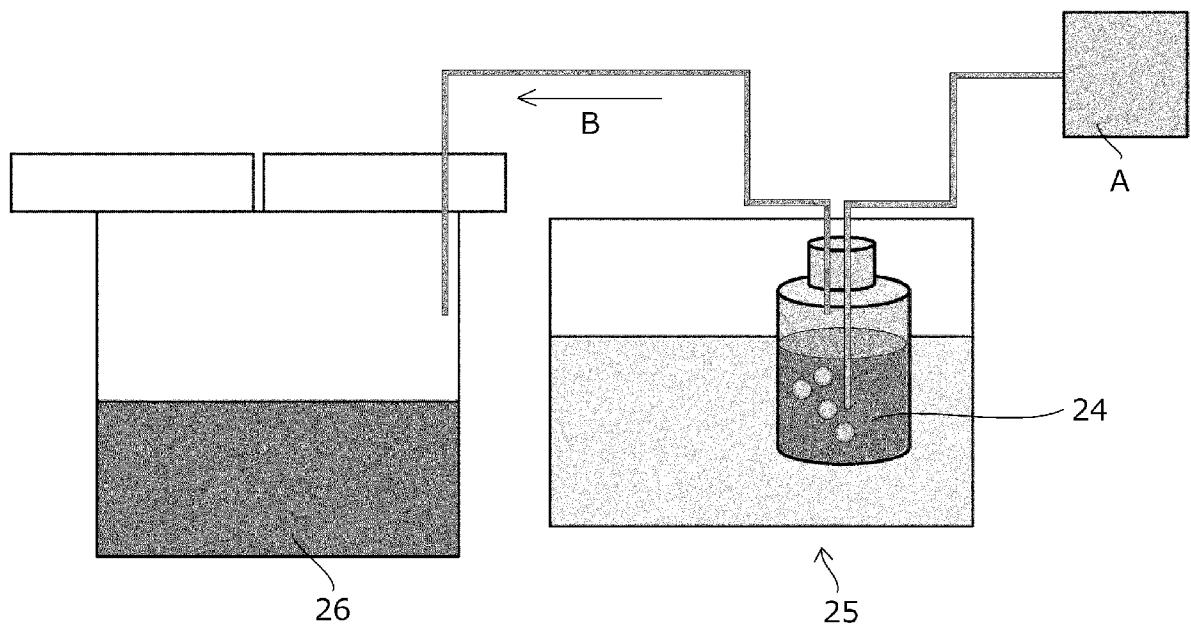
[請求項8] 前記イオン交換する工程と前記ガラスの表面の一部を除去する工程との間に、前記ガラスを洗浄する工程、をさらに含む請求項1～7のいずれか1項に記載の化学強化ガラスの製造方法。

[請求項9] 前記アルカリに接触させる工程の後に、前記ガラスを洗浄する工程、をさらに含む請求項6～8のいずれか1項に記載の化学強化ガラスの製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/030617

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C21/00(2006.01)i, G06F3/041(2006.01)i, G02F1/1333(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)

C03C21/00, G06F3/041, G02F1/1333

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

DWPI (Derwent Innovation)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2015/008763 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 22 January 2015 (22.01.2015), claims; 0008 to 0010, 0032 to 0061; examples 1 to 5; tables 1, 2 & US 2016/0207828 A1 claims; paragraphs [0009] to [0010], [0054] to [0103]; examples 1 to 5; tables 1, 2 & CN 104736495 A & KR 10-2016-0034296 A & TW 201509851 A	1-9
Y	JP 47-2634 B1 (Corning Glass Works), 25 January 1972 (25.01.1972), claims; column 3, lines 21 to 32, 35 to 38; column 4, lines 15 to 20; column 6, lines 10 to 16 (Family: none)	1-9

☒ 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
18 October 2017 (18.10.17)

Date of mailing of the international search report
31 October 2017 (31.10.17)

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/JP2017/030617

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2017/115765 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 06 July 2017 (06.07.2017), claims; examples (Family: none)	1-9
A	WO 2014/045978 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 27 March 2014 (27.03.2014), the entire description & CN 104661977 A & KR 10-2015-0058224 A & TW 201414683 A	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C03C21/00(2006.01)i, G06F3/041(2006.01)i, G02F1/1333(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. C03C21/00, G06F3/041, G02F1/1333

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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)

DWPI (Derwent Innovation)

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	W0 2015/008763 A1 (旭硝子株式会社) 2015.01.22, 特許請求の範囲, 0008-0010, 0032-0061, 実施例 1-5, 表 1, 2 & US 2016/0207828 A1, claims, Paragraphs0009-0010, 0054-0103, Examples1-5, Tables1, 2 & CN 104736495 A & KR 10-2016-0034296 A & TW 201509851 A	1-9
Y	JP 47-2634 B1 (コーニング・グラス・ワークス) 1972.01.25, 特許請求の範囲, 第3欄第21-32行, 35-38行, 第4欄第15-20行, 第6欄第10-16行 (ファミリーなし)	1-9

☑ 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

18.10.2017

国際調査報告の発送日

31.10.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

岡田 隆介

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

4 T

3442

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
P, X	WO 2017/115765 A1 (旭硝子株式会社) 2017. 07. 06, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-9
A	WO 2014/045978 A1 (旭硝子株式会社) 2014. 03. 27, 明細書全体 & CN 104661977 A & KR 10-2015-0058224 A & TW 201414683 A	1-9