

(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 2016/185934 A1

- (51) 国際特許分類:
C03C 21/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/063769
- (22) 国際出願日: 2016 年 5 月 9 日(09.05.2016)
- (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 2015-099687 2015 年 5 月 15 日(15.05.2015) JP
- (71) 出願人: 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 赤塚 公章 (AKATSUKA Kosho); 〒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). 大神 聡司 (OGAMI Satoshi); 〒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 1 3 号 虎ノ門イーストビルディング 10 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

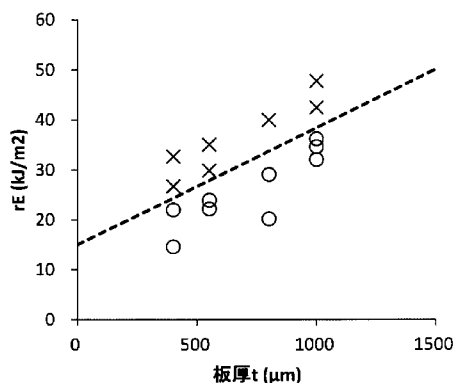
(54) Title: CHEMICALLY STRENGTHENED GLASS

(54) 発明の名称: 化学強化ガラス

$$CT_1 = \frac{CS \times DOL}{(t - 2 \times DOL)} \quad (1)$$

$$CT_5 = \frac{2 \times \int_0^{DOL} \sigma(x) dx}{(t - 2 \times DOL)} \quad (5)$$

$$rE = \frac{CT_5 \times (t - 2 \times DOL)^2}{1000 \times t} \quad (6)$$



AA
AA Plate thickness t (μm)

(57) Abstract: The present invention relates to chemically strengthened glass which is characterized in that CT_1 and CT_5 satisfy $CT_5/CT_1 \leq 0.85$, CT_5 satisfies $CT_5 > -38.7 \times \ln(t/1000) + 48.2$ [MPa], and the internal energy density rE satisfies $rE \leq 23.3 \times t/1000 + 15$ [kJ/m²]. CS: surface compressive stress value [MPa] $\sigma(x)$: compressive stress value [MPa] at position x in the depth direction DOL: compressive stress depth [μ m] t : plate thickness [μ m]

(57) 要約: 本発明は CT_1 と CT_5 が、 $CT_5/CT_1 \leq 0.85$ を満たし、 CT_5 が、 $CT_5 > -38.7 \times \ln(t/1000) + 48.2$ [MPa] を満たし、内部エネルギー密度 rE が、 $rE \leq 23.3 \times t/1000 + 15$ [kJ/m²] を満たすことを特徴とする化学強化ガラスに関する。CS: 表面圧縮応力値 [MPa] $\sigma(x)$: 深さ方向の位置 x における圧縮応力値 [MPa] DOL: 圧縮応力深さ [μ m] t : 板厚 [μ m]

WO 2016/185934 A1

明 細 書

発明の名称：化学強化ガラス

技術分野

[0001] 本発明は、化学強化ガラスに関する。

背景技術

[0002] 携帯電話やスマートフォン等の電子機器において、表示部や、筐体本体にガラスが用いられることが多く、そのガラスは強度を上げるために、ガラス表面にイオン交換による表面層を形成することにより強度を上げた、所謂化学強化ガラスが使用されている。表面層は、ガラス表面側に存在しイオン交換による屈折率分布が発生している層であり、少なくとも圧縮応力が発生している圧縮応力層を含み、ガラス内部側に該圧縮応力層に隣接して存在し引張応力が発生している引張応力層を含んでもよい。この化学強化ガラスの強度は、形成された表面層の応力値や表面圧縮応力層の深さなどにより決まっている。

[0003] ところで、化学強化ガラスは、近年、軽量化のためにガラスの厚みが薄くなっている。薄板化に伴いガラスの曲げ強度は低下するため、曲げ強度を上げるために表面応力値（CS値）をより高くする必要がある。しかしながら、薄板化と高CS化が進むとガラス内部の引張応力値（CT値）が大きくなり、十分な貫通力で衝突されたときに細かく飛散したり、CT値が更になるとガラス内部より破砕が起きたりするおそれがある。その破砕の危険を避けるために、通常CT値は、ガラスが割れたときに細かく飛散し始めるCT値以下に抑えられている。

[0004] 特許文献1では、ガラス内部の引張応力CTを定義し、CT値をある数値範囲とすることで強化ガラスの強度を管理する方法が提案されている。この方法では、引張応力CT（単位：MPa）を下記の式（1）で計算している。ここで、CSは表面応力値（MPa）、DOLは圧縮応力層の深さ（単位：μm）、tは板厚（単位：μm）である。この式（1）は、ガラス内部の

圧縮応力プロファイルの1次関数への近似（以下、三角形近似ともいう）が比較的許容できるような、所謂相補誤差関数プロファイルを有する化学強化ガラスにおいて検討された限界値である。

[0005] [数1]

$$CT_1 = \frac{CS \times DOL}{(t - 2 \times DOL)} \quad (1)$$

[0006] 特許文献1では式(1)によりCT値を求めた上で、非直線的限界中央張力 CT_{limit} と呼ばれる厚さの関数を、『 $CT_{limit} = -38.7 \times \ln(t/1000) + 48.2$ 』（式(2)）と定義し、式(1)で定義されるCT値の上限として提案しており、許容できない脆弱性の始まりの臨界値としている。

[0007] また、特許文献2では、非誤差関数圧縮応力プロファイルによるイオン交換ガラスについて、ガラス内部の引張応力CTを式(1)とは異なる方法により定義し、CT値をある数値範囲とすることで強化ガラスの強度を管理する方法が提案されている。この方法では、総引張応力CT（単位：MPa）を『 $CT = (CS_1 \times DOL_1) / (t - 2 \times DOL_1) + (CS_2 \times DOL_2) / (t - 2 \times DOL_2)$ 』（式(3)）で計算している。ここで、 CS_1 はガラスの表面の下に位置された圧縮応力の極大である表面応力値（MPa）、 CS_2 は表面応力値（MPa）、 DOL_1 は圧縮応力層の深さ（単位：μm）、 DOL_2 は CS_1 に対応する深さ（単位：μm）、 t は板厚（単位：μm）である。その上で、脆性限界 CT_{limit} と呼ばれる厚さの関数を、特許文献1における CT_{limit} と同様に『 $CT_{limit} = -36.7 \times \ln(t/1000) + 48.7$ 』（式(4)）と定義し、式(2)で計算されるCT値の上限として提案している。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：日本国特表2011-530470号公報

特許文献2：国際公開2013/130653号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] しかしながら、従来のCT値の上限（例えば、特許文献1の CT_1 値、または特許文献2の CT_{limit} 値）は、三角形近似が比較的許容できる所謂相補誤差関数プロファイルを有する化学強化ガラスにおいて検討された限界値である。従来、CT値の上限が厚さ t 以外に依存するかどうかは十分な検討がなされていなかった。
- [0010] 本願の発明者らは、三角形近似が許容できないような応力プロファイルを有する種々の厚さ t の化学強化ガラスについて、ガラスが割れたときに細かく飛散し始めるCT値（上限）を調べたところ、実際の上限は、従来上限とされていた値とは大きく異なることを見出した。
- [0011] さらに、本願の発明者らは鋭意検討の結果、CT値には板厚 t に依存するような明確な上限がなく、新たに定義される内部エネルギー密度 rE 値にこそ、板厚 t に依存する上限値が存在することを見出した。そして、どのような応力プロファイルを有する化学強化ガラスであっても、内部エネルギー密度 rE 値を板厚 t で決まる数値範囲内に制御することで、化学強化ガラスの強度を管理できることを見出した。
- [0012] 本発明は、上記の点に鑑みてなされたものであり、内部エネルギー密度 rE 値を制御することで、ガラスが割れたときにも細かく飛散せず、かつ従来より強度を高めることができる化学強化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

- [0013] すなわち、本発明は、化学強化ガラスであって、式（1）により求められる CT_1 と式（5）により求められる内部引張応力 CT_5 が、 $CT_5/CT_1 \leq 0.85$ を満たし、化学強化ガラスの板厚を t （ μm ）としたとき、前記内部引張応力 CT_5 が、 $CT_5 > -38.7 \times \ln(t/1000) + 48.2$ 〔MPa〕を満たし、式（6）により求められる内部エネルギー密度 rE が、 $rE \leq 23.3 \times t/1000 + 15$ 〔kJ/m²〕を満たすことを特徴と

する化学強化ガラスを提供する。

CS：化学強化ガラスの表面圧縮応力値〔MPa〕

$\sigma(x)$ ：化学強化ガラスの深さ方向の位置 x における圧縮応力値〔MPa〕

DOL：化学強化ガラスの圧縮応力深さ〔 μm 〕

t ：化学強化ガラスの板厚〔 μm 〕

[0014] [数2]

$$CT_1 = \frac{CS \times DOL}{(t - 2 \times DOL)} \quad (1)$$

[0015] [数3]

$$CT_5 = \frac{2 \times \int_0^{DOL} \sigma(x) dx}{(t - 2 \times DOL)} \quad (5)$$

[0016] [数4]

$$rE = \frac{CT_5 \times (t - 2 \times DOL)^2}{1000 \times t} \quad (6)$$

発明の効果

[0017] 開示の技術によれば、ガラスが割れたときにも細かく飛散せず、かつ従来より強度を高めることができる化学強化ガラスを提供できる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1] 図1は本実施の形態に係る化学強化ガラスの表面層の応力分布を例示する図である。

[図2] 図2は本実施の形態に係る化学強化ガラスの表面応力測定装置を例示する図である。

[図3] 図3はモードについて説明する図である。

[図4] 図4は化学強化ガラスの表面層の屈折率分布を例示する図である。

[図5] 図5は複数のモードが存在する場合の各モードの光線軌跡を説明した図

である。

[図6]図6は複数のモードに対応する輝線列を例示する図である。

[図7]図7はガラス内部の光線軌跡を現した図である。

[図8]図8は本実施の形態に係る化学強化ガラスの応力測定方法を例示するフローチャートである。

[図9]図9は本実施の形態に係る化学強化ガラスの破砕数の観測方法を説明する図である。

[図10]図10は例1～15の化学強化ガラスの板厚と CT_5 値、 CT_{limit} 値の関係を説明する図である。

[図11]図11は例16～24の化学強化ガラスの板厚と CT_5 値、 CT_{limit} 値の関係を説明する図である。

[図12]図12は例1～15の化学強化ガラスと rE_{limit} 値の関係を説明する図である。

[図13]図13は例16～24の化学強化ガラスと rE_{limit} 値の関係を説明する図である。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、図面を参照して発明を実施するための形態について説明する。各図面において、同一構成部分には同一符号を付し、重複した説明を省略する場合がある。

[0020] 〈化学強化ガラス〉

本実施の形態に係る化学強化ガラスは、通常、板形状をしているが、平板でも曲げ加工を施したガラス板でもよい。本実施の形態に係る化学強化ガラスは、フロート法、フュージョン法、スロットダウンドロー法等、既知のガラス成形方法によって平板形状に成形されたガラス板であり、 $130\text{ dPa} \cdot \text{s}$ 以上の液相粘度を有することが好ましい。

[0021] 本実施の形態に係る化学強化ガラスは、タブレットPC、ノートPC、スマートフォン及び電子書籍リーダー等の情報機器に備えられたタッチパネルディスプレイのカバーガラス及びタッチセンサーガラス、液晶テレビ及びP

C モニタ等のカバーガラス、自動車インパネ等のカバーガラス、太陽電池用カバーガラス、建材の内装材、並びにビルや住宅の窓に用いられる複層ガラス等に用いることができる。

[0022] 本実施の形態に係る化学強化ガラスは、既存の成形法で成形可能な寸法を有する。すなわち、フロート法で成形すれば、フロート成形幅の連続したリボン状のガラスが得られる。又、本実施の形態に係る化学強化ガラスは、最終的には使用目的に適した大きさに切断される。

[0023] すなわち、タブレットPC又はスマートフォン等のディスプレイの大きさであったり、太陽電池用カバーガラスであったり、それぞれの用途に応じた大きさとなる。本実施の形態に係る化学強化ガラスは、一般的には矩形に切断されているが、円形又は多角形等の他の形状でも問題なく、穴あけ加工を施したガラスも含まれる。

[0024] 本実施の形態に係る化学強化ガラスの板厚 t は、軽量化に寄与するため $1500\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。板厚 t は $1000\mu\text{m}$ 以下、 $700\mu\text{m}$ 以下、 $500\mu\text{m}$ 以下、 $400\mu\text{m}$ 以下、 $300\mu\text{m}$ 以下、 $200\mu\text{m}$ 以下、 $100\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

[0025] 本実施の形態に係る化学強化ガラスは、イオン交換処理によって表面に圧縮応力層を備える。化学強化ガラスの表面圧縮応力 (CS) は 600MPa 以上であることが好ましく、 700MPa 以上、 800MPa 以上、 850MPa 以上、 900MPa 以上、 950MPa 以上、 1000MPa 以上、 1050MPa 以上、 1100MPa 以上、 1150MPa 以上、 1200MPa 以上、 1300MPa 以上、 1400MPa 以上、 1500MPa 以上であることがより好ましい。

[0026] 又、化学強化ガラスの使用時に圧縮応力層の深さ DOL の値を超える深さの傷がつくと化学強化ガラスの破壊につながるため、化学強化ガラスの DOL は深い方が好ましく、 $30\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $40\mu\text{m}$ 以上、 $50\mu\text{m}$ 以上、 $55\mu\text{m}$ 以上、 $60\mu\text{m}$ 以上、 $65\mu\text{m}$ 以上、 $70\mu\text{m}$ 以上、 $75\mu\text{m}$ 以上、 $80\mu\text{m}$ 以上、 $85\mu\text{m}$ 以上、 $90\mu\text{m}$ 以上、 $95\mu\text{m}$

以上、 $100\mu\text{m}$ 以上、 $110\mu\text{m}$ 以上、 $120\mu\text{m}$ 以上、 $130\mu\text{m}$ 以上、 $140\mu\text{m}$ 以上、 $150\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。

[0027] 化学強化ガラスの内部引張応力CTの値を大きくすると、CSを大きく、DOLを深くできるため好ましい。換言すれば、CSまたはDOLを大きくしようとする、必然的にCTも大きくなる。例えば、同様の応力プロファイルを有するガラスであれば、CSまたはDOLの値を10%大きくする（値を1.1倍にする）と、一般的にCTの値も約10%上がる。したがって、CTの値を大きくすることで、CSやDOLをより好ましい値に近付けることができる。

[0028] ここで、本実施の形態の化学強化ガラスの内部引張応力CTは、下記の式（5）により算出できる。ここで、 t はガラスの板厚（ μm ）、DOLは圧縮応力層の深さ（ μm ）、 $\sigma(x)$ とは、図1に示した化学強化ガラスの深さ方向の位置 x における圧縮応力値（MPa）、すなわち応力プロファイルである。以下、式（1）に基づいて算出したCT値と式（5）に基づいて算出したCT値を分けて説明する場合、それぞれCT₁値、CT₅値と呼ぶこととする。なお、化学強化ガラスの応力プロファイルの測定方法については後述する。

[0029] [数5]

$$CT_5 = \frac{2 \times \int_0^{DOL} \sigma(x) dx}{(t - 2 \times DOL)} \quad (5)$$

[0030] この式（5）により求められるCT（CT₅値）は、例えば式（1）により求められるような従来のCTの近似値（CT₁値）とは大きく異なることがあり、特に三角形近似が許容できないような相補誤差関数プロファイルを有さない化学強化ガラスの場合、この差異は特に大きくなる。式（5）によれば、実際のCT値により近い値を求めることができる。

[0031] 本実施の形態に係る化学強化ガラスのCT₅値は、CSやDOLをより好ましい値に近付けるためにも、30MPa以上であることが好ましく、35MPa以上、40MPa以上、45MPa以上、50MPa以上、55MPa

以上、60MPa以上であることがより好ましい。

[0032] また、従来の化学強化ガラス以上に好適にCSやDOLを高めるためにも、本実施の形態に係る化学強化ガラスのCT₅値は、式(2)により求められるCT_{limit}値より大きいこと。CT_{limit}値は、特許文献1に記載の通り、経験的に $-38.7 \times \ln(t/1000) + 48.2$ [MPa]として定められる、従来の化学強化ガラスのCTの上限と考えられていた値である。ここで、tはガラスの板厚を表し、単位はμmである。この値は、三角形近似が比較的許容できる所謂相補誤差関数プロファイルを有する化学強化ガラスについて経験的に求められたものであり、本実施の形態の化学強化ガラスはこの上限を超えるCT₅を有する。CT₅値は、式(2)により求められるCT_{limit}値の1.1倍以上、1.2倍以上、1.3倍以上、1.5倍以上、1.7倍以上、2.0倍以上、3.0倍以上であることがより好ましい。これにより、好適にCSやDOLを高めるために従来とは異なる材料設計が可能となる。

[0033] CT_{limit}値は、特許文献2に記載の式(4)により求めてもよい。式(4)によるCT_{limit}値は、経験的に $-36.7 \times \ln(t/1000) + 48.7$ [MPa]として定められる。ここで、tはガラスの板厚を表し、単位はμmである。一般的な板厚tに対しては、式(2)と式(4)はほぼ同じ数値を出力する。

[0034] 従来の化学強化ガラス以上に好適にCSやDOLを高めるためにも、本実施の形態に係る化学強化ガラスのCT₅値は、式(4)により求められるCT_{limit}値より大きいことが好ましい。CT₅値は、式(4)により求められるCT_{limit}値の1.1倍以上、1.2倍以上、1.3倍以上、1.5倍以上、1.7倍以上、2.0倍以上、3.0倍以上であることがより好ましい。これにより、好適にCSやDOLを高めるために従来とは異なる材料設計が可能となる。

[0035] 本実施の形態に係る化学強化ガラスは、大きいCS値と深いDOL値を達成するために、応力プロファイルは図1のように大きく屈曲している。屈曲

した応力プロファイルを有する化学強化ガラスの場合、一般的に、式（５）に基づく CT_5 値は式（１）に基づく CT_1 値より小さくなる。本実施の形態の化学強化ガラスの CT_1 値と CT_5 値の比 CT_5/CT_1 が小さいほど、 CS 値や DOL 値をより好ましい値に近付けるのに有効であり、 CT_5/CT_1 を 85% 以下にすることが好ましく、より好ましくは 70% 以下、60% 以下、50% 以下、40% 以下、30% 以下、25% 以下、20% 以下、15% 以下、10% 以下である。 CT_5/CT_1 値を上記範囲とすることで、 CS 値や DOL 値をより好ましい値に近付けることができ、より好ましい化学強化ガラスを提供することができる。

[0036] 又、本実施の形態に係る化学強化ガラスは、爆発的に粉々に割れるのを防ぐため、 DOL 値の半値の深さにおける圧縮応力値が、好ましくは表面応力値（ CS 値）の 40% 以下、より好ましくは 30% 以下、更に好ましくは 20% 以下、特に好ましくは 10% 以下である。

[0037] 又、本実施の形態に係る化学強化ガラスは、表面応力値（ CS 値）の半値（ HW ）となる位置は 8 μm 未満であることが好ましい。より好ましくは 7 μm 以下、更に好ましくは 6 μm 以下、最も好ましくは 5 μm 以下である。表面応力値（ CS 値）の半値（ HW ）となる位置が 8 μm 未満であることで、大きい CS 値と深い DOL 値を達成することができ、化学強化ガラスが破壊した時に、爆発的に粉々に割れるのを防ぐことができる。

[0038] 本実施の形態に係る化学強化ガラスの内部エネルギー密度 rE は、式（６）により定義される。ここで、 CT_5 は式（５）により求められた内部引張応力（ MPa ）、 DOL は圧縮応力層の深さ（ μm ）、 t は板厚（ μm ）である。

[0039] [数6]

$$rE = \frac{CT_5 \times (t - 2 \times DOL)^2}{1000 \times t} \quad (6)$$

[0040] 一般的に、ひずみによる内部エネルギー E は、（応力） $\times$ （ひずみ） $\div 2 \times$ （荷重面積 S ）で求められるので、強化ガラスに展開すると、 $E = CT \times$

(ひずみ) $\div 2 \times$ (引張応力層厚み) で表わされる。ここで、ひずみは、板厚に反比例して引張応力層に比例するため、 $E \propto C T \times$ (引張応力層厚み) $\times$ (引張応力層厚み) $\div$ (板厚) と表現できる。ここで、次元を考慮し $r E$ $[k J / m^2] = C T [M P a] \times$ (引張応力層厚み) $[\mu m] \times$ (引張応力層厚み) $[\mu m] \div \{ (板厚) [\mu m] \times 1000 \}$ と定義すると、内部エネルギーと同様に取り扱うことができる。そこで、本明細書では、この $r E$ を以後内部エネルギー密度と表現することとする。この内部エネルギー密度 $r E$ が高いと、クラック近傍で次々と新しいクラックを発生し、ガラスが粉々に破碎してしまう。

[0041] 式(6)により求められる内部エネルギー密度 $r E$ は、 $r E \leq 23.3 \times t / 1000 + 15 [k J / m^2]$ (式(7)) を満たすことにより、ガラスが割れたときに細かく飛散しにくくなっている。ここで、式(7)の右辺は、本願の発明者らが鋭意検討の結果見出した、化学強化ガラスの内部エネルギー密度 $r E$ 値の上限値である。どのような応力プロファイルを有する化学強化ガラスであっても、式(7)を満たす数値範囲内に内部エネルギー密度 $r E$ を制御することで、化学強化ガラスの強度を管理できる。式(7)の右辺の根拠については後述する。

[0042] (化学強化処理)

化学強化処理により、大きなイオン半径のアルカリ金属イオン(典型的には、 K イオン)を含むアルカリ金属塩(例えば、硝酸カリウム塩)の融液に浸漬等によって、ガラス基板を接触させることにより、ガラス基板中の小さなイオン半径の金属イオン(典型的には、 Na イオン)が大きなイオン半径の金属イオンと置換される。

[0043] 化学強化処理は、例えば、 $350 \sim 500^{\circ}C$ の硝酸カリウム溶融塩中にガラス板を5分～60時間浸漬することによって行うことができる。

[0044] イオン交換処理を行うための溶融塩としては、例えば、硝酸カリウム塩、硫酸カリウム塩、炭酸カリウム塩及び塩化カリウム塩等のアルカリ硝酸塩、アルカリ硫酸塩及びアルカリ塩化物塩等が挙げられる。これらの溶融塩は単

独で用いてもよいし、複数種を組み合わせ用いてもよい。又、化学強化特性を調整するために、ナトリウム（Naイオン）やリチウム（Liイオン）を含む塩を混ぜてもよい。

[0045] 本実施の形態に係る化学強化ガラスにおいて、化学強化処理の処理条件は、特に限定されず、ガラスの特性及び溶融塩等を考慮して最適な条件を選択できる。

[0046] 本実施の形態に係る化学強化ガラスは、例えば、以下の工程（１）～（３）により製造される。以下、各工程について説明する。

[0047] （１）ガラスをイオン交換処理することにより、ガラス表面に圧縮応力層を形成する第１の化学強化工程

工程（１）は、化学強化処理に供するガラスをそのガラス中に含まれるアルカリ金属イオン（例えば、Naイオン）よりイオン半径の大きなアルカリ金属イオンを含む溶融塩（例えば、カリウム塩）とガラスの転移温度を超えない温度域で接触させて、ガラス中のアルカリ金属イオンとアルカリ金属塩のイオン半径の大きなアルカリ金属イオンとをイオン交換させ、アルカリ金属イオンの占有面積の差によりガラス表面に圧縮応力を発生させ圧縮応力層を形成する工程である。

[0048] 工程（１）においてガラスとアルカリ金属イオンを含む溶融塩とを接触させる処理温度及び処理時間は、ガラス及び溶融塩の組成に応じて適宜調整する。溶融塩の加熱温度は、通常350℃以上が好ましく、370℃以上がより好ましい。又、通常500℃以下が好ましく、450℃以下がより好ましい。溶融塩の加熱温度を350℃以上とすることにより、イオン交換速度の低下により化学強化が入りにくくなるのを防ぐ。又、500℃以下とすることにより溶融塩の分解・劣化を抑制することができる。

[0049] 工程（１）においてガラスを溶融塩に接触させる時間は、十分な圧縮応力を付与するためには、通常1時間以上が好ましく、2時間以上、3時間以上、4時間以上、5時間以上がより好ましい。又、長時間のイオン交換では、生産性が落ちるとともに、緩和により圧縮応力値が低下するため、200時

間以下が好ましく、150時間以下、100時間以下、90時間以下、80時間以下がより好ましい。

[0050] (2) ガラスを加熱処理する加熱工程

工程(2)は、工程(1)で得られたガラス表面に圧縮応力層を形成したガラスを加熱処理することにより、圧縮応力層に存在するより大きなアルカリ金属イオン、例えば、カリウムイオンをガラスの表面からガラス内部の方向に移動させることにより、圧縮応力層の最深部をガラス表面からガラス内部の方向に移動させる工程である。この工程は省略することもできる。

[0051] 圧縮応力層の最深部がガラス表面からガラス内部の方向に移動することにより、ガラス表面の圧縮応力が低下するが、ガラス表面から好ましくは30 μm 以上の圧縮応力層が形成される。

[0052] ガラスを加熱処理する温度はガラス転移点より50℃以上、好ましくは70℃以上、より好ましくは100℃以上低い温度とする。ガラス転移点より50℃以上低い温度でガラスを加熱処理することにより、ガラスの応力緩和を防ぐことができる。

[0053] ガラスを加熱処理する時間は、加熱処理温度により適宜調整することが好ましく、通常30分～2000分であることが好ましく、30～300分であることがより好ましい。

[0054] (3) ガラスをイオン交換処理することにより、ガラス表面の圧縮応力層を変化させる第2の化学強化工程

工程(3)は工程(2)で得られたガラスをイオン交換することにより、ガラス表面の圧縮応力層を変化させる工程である。工程(3)において再度イオン交換することにより、ガラス表面及びその内部の圧縮応力層を変化させることができる。工程(3)のイオン交換処理は工程(1)において上述したイオン交換処理と同様の方法により行ってもよいし、別の方法であってもよい。又、別の溶融塩を用いてもよい。

[0055] 工程(3)においてガラスとアルカリ金属イオンを含む溶融塩とを接触させる処理温度及び処理時間は、ガラス及び溶融塩の組成に応じて適宜調整す

る。溶融塩の加熱温度は、通常350℃以上が好ましく、370℃以上がより好ましい。又、通常500℃以下が好ましく、450℃以下がより好ましい。溶融塩の加熱温度を350℃以上とすることにより、イオン交換速度の低下により化学強化が入りにくくなるのを防ぐ。又、500℃以下とすることにより溶融塩の分解・劣化を抑制することができる。

[0056] 工程(3)においてガラスを溶融塩に接触させる時間は、十分な圧縮応力を付与するためには、通常5分以上が好ましく、6分以上、7分以上、8分以上、9分以上、10分以上がより好ましい。又、長時間のイオン交換では、生産性が落ちるとともに、緩和により圧縮応力値が低下するため、5時間以下が好ましく、3時間以下、2時間以下、1時間以下がより好ましい。

[0057] 工程(1)～(3)は、連続的な工程、例えばガラス板製造工程において連続的に移動するガラスリボンに対してオンラインで順次行ってもよいし、又は非連続的にオンラインで行ってもよい。又、作業効率の点からは工程(2)を省いた方が好ましい。

[0058] イオン交換処理を行うための溶融塩は、少なくともカリウムイオン含む処理塩を用いることが好ましい。このような処理塩としては、例えば、硝酸カリウムを50質量%以上含有する塩が好適に挙げられる。又、混合溶融塩には、その他の成分を含有してもよい。その他の成分としては、例えば、硫酸ナトリウム及び硫酸カリウム等のアルカリ硫酸塩、並びに塩化ナトリウム及び塩化カリウム等のアルカリ塩化塩等が挙げられる。

[0059] 〈応力プロファイルの測定方法〉

上記の実施の形態に係る化学強化ガラスの応力プロファイルを測定するための装置および方法について詳説する。

[0060] 図2は、応力プロファイルの測定装置を例示する図である。図2に示すように、表面応力測定装置1は、光源10と、光供給部材20と、光取出し部材30と、光変換部材40と、偏光部材50と、撮像素子60と、演算部70とを有する。

[0061] 200は、被測定体となる化学強化ガラスである。化学強化ガラス200

は、表面 210 側にイオン交換による屈折率分布を有する表面層を備えている。

[0062] 光源 10 は、光供給部材 20 から化学強化ガラス 200 の表面層に光線 L を入射するように配置されている。光源 10 としては、Na ランプを用い、波長は 589.3 nm（単波長）である。光源は、ガラスの種類や必要に応じて、水銀 1 線（波長 365 nm）や LED とバンドパスフィルタとの組合せ光源を用いてもよい。

[0063] 光供給部材 20 及び光取出し部材 30 は、被測定体である化学強化ガラス 200 の表面 210 に光学的に接触した状態で載置されている。光供給部材 20 は、光源 10 からの光を化学強化ガラス 200 に入射させる機能を備えている。光取出し部材 30 は、化学強化ガラス 200 の表面層を伝播した光を化学強化ガラス 200 の外に出射させる機能を備えている。

[0064] 光供給部材 20 及び光取出し部材 30 には、光学ガラス製のプリズムを用いる。プリズムの傾斜角は 60° で、プリズムの屈折率は 1.72 である。又、光供給部材 20 及び光取出し部材 30 を一体構造を用いる。又、安定に光学的な接触をさせるために、光供給部材 20 及び光取出し部材 30 と化学強化ガラス 200 の間に、屈折率 1.64 のマッチング液を充填する。なお、化学強化ガラス 200 の屈折率が 1.64 を超える場合、光供給部材 20 及び光取出し部材 30 の屈折率と化学強化ガラス 200 の屈折率の間の値となる屈折率の液体を用いる。その場合でも得られる応力分布の値に違いはない。

[0065] 光取出し部材 30 から出射された光の方向には撮像素子 60 が配置されており、光取出し部材 30 と撮像素子 60 との間に、光変換部材 40 と偏光部材 50 が挿入されている。

[0066] 光変換部材 40 は、光取出し部材 30 から出射された光線を輝線列に変換して撮像素子 60 上に集光する機能を備えている。光変換部材 40 としては、凸レンズを用いる。

[0067] 偏光部材 50 は、化学強化ガラス 200 と光取出し部材 30 との境界面に

対して平行及び垂直に振動する二種の光成分のうち一方を選択的に透過する機能を備えている光分離手段である。偏光部材50としては、P偏光とS偏光をそれぞれ撮像可能な二種類の偏光機能を有する偏光板を用いる。ここで、化学強化ガラス200と光取出し部材30との境界面に対して平行に振動する光成分はS偏光であり、垂直に振動する光成分はP偏光である。

[0068] なお、化学強化ガラス200と光取出し部材30との境界面は、光取出し部材30を介して化学強化ガラス200の外に出射した光の出射面と垂直である。そこで、光取出し部材30を介して化学強化ガラス200の外に出射した光の出射面に対して垂直に振動する光成分はS偏光であり、平行に振動する光成分はP偏光であると言い換えてもよい。

[0069] 撮像素子60は、光取出し部材30から出射され、光変換部材40及び偏光部材50を経由して受光した光を電気信号に変換する機能を備えている。より詳しくは、撮像素子60は、受光した光を電気信号に変換し、画像を構成する複数の画素毎の輝度値を画像データとして、演算部70に出力する。撮像素子60は、CCD (Charge Coupled Device) 素子を用いている。

[0070] 演算部70は、撮像素子60から画像データを取り込み、画像処理や数値計算をする機能を備えている。演算部70は、CPU (Central Processing Unit) を含むように構成されるパーソナルコンピュータを用いている。

[0071] 表面応力測定装置1では、光源10から光供給部材20を通して化学強化ガラス200の表面層に入射した光線Lは表面層内を伝播する。そして、光線Lが表面層内を伝播すると、光導波効果によりモードが発生し、幾つかの決まった経路を進んで光取出し部材30により、化学強化ガラス200の外へ取出される。

[0072] そして、光変換部材40及び偏光部材50により、撮像素子60上に、モード毎にP偏光及びS偏光の輝線となって結像される。撮像素子60上に発生したモードの数のP偏光及びS偏光の輝線の画像データは、演算部70へ

と送られる。演算部 70 では、撮像素子 60 から送られた画像データから、撮像素子 60 上の P 偏光及び S 偏光の輝線の位置を算出する。

[0073] このような構成により、表面応力測定装置 1 では、P 偏光及び S 偏光の輝線の位置に基づいて、化学強化ガラス 200 の表面層における表面から深さ方向の、P 偏光及び S 偏光の夫々の屈折率分布を算出する。算出した P 偏光及び S 偏光の夫々の屈折率分布の差と、化学強化ガラス 200 の光弾性定数とに基づいて、化学強化ガラス 200 の表面層における表面から深さ方向の応力分布を算出する。

[0074] 以下、表面応力測定装置 1 における屈折率分布の測定及び応力分布の測定に関し、より詳しく説明する。

[0075] (モードと輝線)

図 3 及び図 4 等を参照し、化学強化ガラス 200 の表面層に光線を入射したときの、光線の軌跡とモードについて説明する。

[0076] 図 3 において、化学強化ガラス 200 は、表面 210 から深さ方向に屈折率分布を有している。図 3 において表面 210 からの深さを x とし、深さ方向の屈折率分布を $n(x)$ とすると、深さ方向の屈折率分布 $n(x)$ は、例えば、図 4 に示す曲線のようにになる。つまり、化学強化ガラス 200 では、化学強化等により表面 210 の屈折率は高く、深くなるにつれ低くなり、表面層が終了する深さ（イオン交換による屈折率変化がなくなる深さ）で元のガラスの屈折率と同じになり、それより深い部分では一定（元のガラスの屈折率）となる。

[0077] このように、化学強化ガラス 200 の表面層では、内部方向に進むにつれ屈折率が低くなる。そのため、図 3 において、表面 210 に対して浅い角度で入射した光線 L は（図 3 の例では、化学強化ガラス 200 より大きな屈折率を持つ光供給部材 20 を介して入射している）、光線軌跡が徐々に表面 210 と平行に近づき、最深点 x_t で深さ方向から表面 210 の方向に反転する。そして光線軌跡が反転した光線は、入射した点から反転する点までの光線軌跡の形状と相似な形状で表面 210 へと向かい、表面 210 で少なくとも

も一部は反射し、再び化学強化ガラス 200 の内部へ進む。

[0078] 再び化学強化ガラス 200 の内部に進んだ光線は、それまでの光線軌跡と同じ形状の軌跡を通り深さ $\times t$ で反転して表面 210 に戻り、これを繰り返して、光線は表面 210 と最深点 $\times t$ との間を往復しつつ進んでいく。そして、表面 210 から幅 $\times t$ である限定された空間を光が進行していくため、光は有限値の離散的なモードとしてだけ伝播し得る。

[0079] すなわち、複数のある決まった経路の光線だけが、化学強化ガラス 200 の表面層を伝わることができる。この現象は光導波効果と呼ばれており、光ファイバー内に光線が進む原理でもある。表面 210 を光導波効果により伝わる光のモード、及びそのモードの光線軌跡は、表面 210 から深さ方向の屈折率分布で決まる。

[0080] 図 5 は、複数のモードが存在する場合の各モードの光線軌跡を説明した図である。図 5 の例では、モード 1、モード 2、及びモード 3 の 3 つのモードを示しているが、これは説明を簡素化するためであり、化学強化ガラスによっては更に高次のモードを有することがある。次数の一番低いモード 1 は、光線軌跡が表面 210 で反射するときの表面 210 との角度が一番浅い（出射余角が一番小さい）。又、モード毎に光線軌跡の最深点が異なり、モード 1 の最深点 $\times t_1$ は一番浅い。モードの次数が大きくなるにつれ、表面 210 での反射するときの表面 210 となす角度は大きくなる（出射余角が大きくなる）。又、モード 2 の最深点 $\times t_2$ はモード 1 の最深点 $\times t_1$ よりも深く、モード 3 の最深点 $\times t_3$ はモード 2 の最深点 $\times t_2$ よりも更に深くなる。

[0081] ここで、光線の所定面に対する入射角は、入射する光線と所定面の法線となす角である。これに対し、光線の所定面に対する入射余角は、入射する光線と所定面となす角である。すなわち、光線の所定面に対する入射角が θ であれば、光線の所定面に対する入射余角は $\pi/2 - \theta$ である。又、光線の所定面に対する出射角と出射余角との関係についても同様である。

[0082] なお、図 5 では入射光を 1 本の光線で表しているが、入射光はある広がりを持っている。その広がりを持った光も、夫々同じモードでは表面 210 から

ら出射する光の余角は同じである。そして、生じたモード以外の光は打ち消し合うため、表面210からは各モードに対応した光以外は出射しない。

[0083] 又、図2において、光供給部材20、光取出し部材30、及び化学強化ガラス200は奥行き方向には同じ形状である。そのため、光変換部材40で集光された光は、光変換部材40の焦点面である撮像素子60に、そのモードに対応した光が奥行き方向に輝線となって結像される。

[0084] そして、モード毎に出射余角が異なるため、図6に示すように、輝線がモード毎に順に並び、輝線列となる。なお、輝線列は通常は明線の列となるが、図2における光供給部材20と光取出し部材30が接し一体になっている場合、出射光に対して光源からの直接光が参照光として作用し、暗線の列となる場合もある。しかし、明線の列となる場合も暗線の列となる場合も、各線の位置は全く同じである。

[0085] このように、輝線は、モードが成り立つときに明線又は暗線で発現する。参照光の明暗により輝線の干渉色が変わる場合があっても、本実施の形態に係る屈折率分布や応力分布の計算には全く影響がない。そこで、本願では、明線であっても暗線であっても便宜上輝線と表現する。

[0086] ところで、表面層内を伝わった光線が屈折して化学強化ガラス200の外に出射される際の出射余角は、その光線の表面層内での光線軌跡の最深点での化学強化ガラス200の屈折率、すなわち実効屈折率 n_n に等しい屈折率を持つ媒質が光取出し部材30に接していたときの臨界屈折光のそれに等しい。各モードでの最深点は、そのモードでの光線が全反射する点とも解釈できる。

[0087] ここで、あるモード間の実効屈折率 n_n の差 Δn と輝線間の距離 ΔS との関係は、光変換部材40の焦点距離 f 、光取出し部材30の屈折率 n_p 、化学強化ガラス200の屈折率 n_g とすると、下記の式(8)及び式(9)の関係がある。

[0088] [数7]

$$\Delta n = k_1 \cdot \Delta S \quad (8)$$

[0089] [数8]

$$k_1 = \frac{1}{f} \sqrt{1 - \left(\frac{n_g}{n_p}\right)^2} \quad (9)$$

[0090] 従って、撮像素子 60 上である一点の実効屈折率の位置が分かれば、観測される輝線の位置から、その輝線に対応する各モードの実効屈折率、すなわち、化学強化ガラス 200 の表面層内での光線軌跡の最深点での屈折率を求めることができる。

[0091] (屈折率分布の算出)

下記の式 (10) を用いて屈折率分布を算出する。ここでは、任意の屈折率分布でのモードの成り立つ条件を得るために、屈折率分布を任意の分布 $n(x)$ としている。

[0092] 式 (10) において、 θ は微小な距離 dr を直線に進む光線の出射余角、 n_0 は化学強化ガラス表面の屈折率、 Θ は化学強化ガラスに入射した光線の出射余角、 λ は化学強化ガラスに入射する光線の波長、 N はモードの次数 (例えば、モード 1 なら $N = 1$) である。又、 $G1$ は光線が化学強化ガラスに入射する点、 $F2$ は光線が反転する最深点 (x_t)、 $G2$ は $F2$ で反転した光線が再び化学強化ガラスに到達する点であり、モード毎に異なる。なお、左辺の第 1 項は表面層内を伝播する光に関する項、左辺の第 2 項は表面 210 を伝播する光に関する項である。

[0093] [数9]

$$\int_{G1F2G2} n(x) \cos \theta \, dr - 2d_{G1G2} n_0 \cos \Theta = \lambda \left(N - \frac{1}{4} \right) \quad (10)$$

[0094] 式 (10) を用いて、次数が隣接するモードの最深点の間では、化学強化ガラス 200 の屈折率変化率が一定であると仮定し、次数の最も低いモードから順に、夫々のモードの最深点の深さを計算し、全体の屈折率分布を求める。

[0095] 例えば、図 5 において、各モードの最深部 x_{t1} 、 x_{t2} 、 $x_{t3} \dots$

の深さでの表面層の屈折率すなわち実効屈折率を n_1 、 n_2 、 $n_3 \cdots$ とする。
 又、表面 210 - x_{t1} の間、 $x_{t1} - x_{t2}$ の間、 $x_{t2} - x_{t3}$ の間、
 $\cdots$ の屈折率変化率は直線であるとし、その屈折率変化率を α_1 、 α_2 、 $\alpha_3 \cdots$ とする。

[0096] まず、表面 210 に一番近い部分を通るモード 1、2 を使い、 α_1 、 α_2 、及び x_{t1} 、 x_{t2} を求める。モード 3 では、 x_{t1} 、 x_{t2} が既知で、不明なパラメータは x_{t3} だけとなるため、これらを基に x_{t3} を求める。同様に、モード 4、5 $\cdots$ と順に x_{t4} 、 $x_{t5} \cdots$ を求め、全てのモードに対応した最深点の x_{tn} を求める。そして、表面 210 から深さ方向の屈折率分布を求める。

[0097] 図 7 は、ガラス内部の光線軌跡を現した図である。図 7 を参照して、屈折率分布を計算する具体的な方法について説明する。まず、光線追跡法を使い、式 (10) の左辺を求める。図 7 において、 x 方向（縦方向）は化学強化ガラス 200 の深さ方向、 y 方向（横方向）は化学強化ガラス 200 の表面 210 に水平な方向である。又、深さ x での屈折率は $n(x)$ である。なお、 H は表面 210 の法線である。

[0098] ここで、光供給部材 20 の屈折率を 1.72 とし、光供給部材 20 から入射余角 ψ で表面 210 に入射する光線 L を考える。又、入射点の座標を (x_0, y_0) とする。なお、 $x_0 = 0$ である。このとき、化学強化ガラス 200 の内部に入射した光線 L は、出射余角 θ_1 で屈折し進む。このとき、 ψ と θ_1 にはスネルの式が成り立つ。

[0099] 次に、化学強化ガラス 200 の内部では光線 L の軌跡は曲線であるが、ある微小な距離 dr は直線で進むと仮定する（距離 dr は波長の $1/10$ から $1/100$ 程度が望ましい）。つまり、光線は出射余角 θ_1 の方向に dr だけ直線で進むとする。このとき、 x 方向の移動量 $dx_1 = dr \cdot \sin \theta_1$ 、 y 方向の移動量 $dy_1 = dr \cdot \cos \theta_1$ となる。又、移動した点の座標 $(x_1, y_1) = (dr \cdot \sin \theta_1, y_0 + dr \cdot \cos \theta_1)$ となる。

[0100] この部分的な光線軌跡の始点の座標 $(x_0 = 0, y_0)$ での屈折率は n （

0)、終点の座標(x_1 、 y_1)での屈折率は $n(x_1)$ であるが、この光線軌跡内では始点の屈折率で一定とし、終点で屈折率が $n(x_1)$ に変わるとする。そうすると、次の光線軌跡はスネルの法則にしたがい、出射余角 θ_2 へ角度を変え進む。出射余角 θ_2 で進む光は d_r だけ直線に進み、更に射出余角 θ_3 (図示せず)に方向を変えて進んでいく。これを、繰り返し光線軌跡を追って全体の光線軌跡を求める。

[0101] このとき、 d_r 進む毎に、式(10)の左辺の第1項を計算する。例えば、座標($x_0=0$ 、 y_0)～座標(x_1 、 y_1)の部分では、第1項は $d_r \cdot \cos \theta_1 \cdot n(0)$ と計算する。他の d_r についても同様にして計算する。そして、 d_r 毎に求めた第1項を光線軌跡が表面210に戻るまで加算していくと、式(10)の左辺第1項が全て求まる。又、このとき、この光線軌跡の y 方向に進む距離 $\sum d_y$ が分かる。式(10)において $d_{G1G2} = \sum d_y$ 、 $\Theta = \theta_1$ であるから式(8)の左辺第2項が求まり、式(10)の左辺が全て求まる。

[0102] 次に、屈折率分布を計算する方法を説明する。まず、Yogyo-Kyokai-Shi(窯業協会誌)87{3}1979にも示されているように、モード1とモード2の輝線の位置から、表面210の屈折率とモード2の最深点を求める。これにより、3つの点、表面210($x=0$)、モード1の最深点(x_{t1})、モード2の最深点(x_{t2})の値と、その点の屈折率 n_0 、 n_1 、 n_2 が分かる。但し、表面がモード1とモード2の外挿なので、この3点は直線である。

[0103] 次に、モード3での最深点 x_{t3} を適当な値に仮定し、 x_{t3} までの屈折率分布を定義する。その後、上記計算方法にて、この分布での式(10)の左辺を計算する。右辺はモードの次数で決まり、モード3では 2.75λ となる。

[0104] その後、 x_{t3} をパラメータとし二分法やニュートン法等の非線形方程式の計算手法を用いることで、 x_{t3} を求める。そして、 x_{t3} まで求めたら、次のモード4の輝線位置から、 x_{t4} が求まり、全ての輝線について同様

の計算を繰り返すことで、全体の屈折率分布を算出する。

[0105] (応力分布の算出)

P 偏光と S 偏光の屈折率分布の差と化学強化ガラス 200 の光弾性定数とに基づいて、化学強化ガラス 200 の表面 210 から深さ方向の応力分布 $\sigma(x)$ を算出する。具体的には、下記の式 (11) (数 6) を用いて、応力分布を算出する。式 (11) で、 k_c は光弾性定数であり、 $\Delta n_{PS}(x)$ は P 偏光と S 偏光の屈折率分布の差である。P 偏光の屈折率分布 $n_P(x)$ と S 偏光の屈折率分布 $n_S(x)$ は夫々離散的に得られるので、夫々の点を使って応力分布 $\sigma(x)$ を算出する。

[0106] [数 10]

$$\sigma(x) = \Delta n_{PS}(x) / k_c \quad (11)$$

[0107] P 偏光の屈折率分布 $n_P(x)$ と S 偏光の屈折率分布 $n_S(x)$ は、具体的にはそれぞれ $n_P(x_i)$ 、 $n_S(x_k)$ として得られる。これは上記より得られた各々の屈折率分布が離散的であることを意味し、 i と k はそれぞれ整数である。P 偏光と S 偏光では輝線の位置が異なるため、 $i = k = 1$ であっても必ずしも $x_i = x_k$ とはならない。そのため、 x における屈折率は、 x から最も近い 2 点 x_i 、 x_{i+1} について、屈折率 $n_P(x_i)$ と $n_P(x_{i+1})$ および $n_S(x_k)$ と $n_S(x_{k+1})$ を直線補間して得る。これにより、任意の x について P 偏光の屈折率分布 $n_P(x)$ と S 偏光の屈折率分布 $n_S(x)$ を得ることができる。

[0108] x を $1 \mu m$ 刻みで計算して得られた $n_P(x_m)$ 、 $n_S(x_m)$ の差から、 $\Delta n_{PS}(x_m)$ を導出する。また、 $\Delta n_{PS}(x_m)$ を式 (11) に適用することで $\sigma(x_m)$ を得る。ここで、 m は整数である。 x が $1 \mu m$ 刻みで得られた応力分布 $\sigma(x_m)$ を、二つの誤差関数を用いて最小二乗法により近似することで、連続的な応力分布関数である $\sigma(x)$ が得られる。なお、近似して得られた応力分布 $\sigma(x)$ において、応力 0 となる点が DOL 値である。

[0109] しかし、CT 値については、P 偏光と S 偏光の微小な屈折率差から求める

ため、特に屈折率の変化が小さい部分（屈折率分布の傾斜が緩やかになるゼロクロス付近）では、P偏光とS偏光の屈折率差が小さくなり測定誤差が大きくなる。そこで、算出された圧縮応力層の応力分布を化学強化ガラス200の深さ方向に積分した値が、化学強化ガラス200の内部の引張応力と釣り合うよう式（5）を用いてCT値（CT₅値）を算出する。ここで、 $\sigma(x)$ は、式（11）で求めた応力分布関数であり、図7に示した化学強化ガラス200の深さ方向の位置xにおける圧縮応力値に相当する。積分範囲を化学強化ガラス200の表面210から中央までとし、積分結果がゼロとなるようにCT₅値を決定する。

[0110] （測定のフロー）

図8は、本実施の形態に係る測定方法を例示するフローチャートである。まず、ステップS501では、化学強化ガラス200の表面層内に光源10からの光を入射させる（光供給工程）。次に、ステップS502では、化学強化ガラス200の表面層内を伝播した光を化学強化ガラス200の外へ出射させる（光取出工程）。

[0111] 次に、ステップS503では、光変換部材40及び偏光部材50は、出射された光の、出射面に対して平行及び垂直に振動する二種の光成分（P偏光とS偏光）について、夫々少なくとも3本以上の輝線を有する二種の輝線列として変換する（光変換工程）。

[0112] 次に、ステップS504では、撮像素子60は、光変換工程により変換された二種の輝線列を撮像する（撮像工程）。次に、ステップS505では、演算部70の位置測定手段71は、撮像工程で得られた画像から二種の輝線列の各輝線の位置を測定する（位置測定工程）。

[0113] 次に、ステップS506では、演算部70の屈折率分布算出手段72は、二種の輝線列の夫々少なくとも3本以上の輝線の位置から、二種の光成分に対応した化学強化ガラス200の表面210から深さ方向の屈折率分布を算出する（屈折率分布算出工程）。

[0114] 次に、ステップS507では、演算部70の応力分布算出手段73は、二

種の光成分の屈折率分布の差とガラスの光弾性定数とに基づいて、化学強化ガラス200の表面210から深さ方向の応力分布を算出する（応力分布算出工程）。

[0115] 以上の測定装置及び測定方法により、二種の輝線列の夫々少なくとも3本以上の輝線の位置から、二種の光成分に対応した化学強化ガラスの表面から深さ方向の屈折率分布を算出する。そして、二種の光成分の屈折率分布の差とガラスの光弾性定数とに基づいて、化学強化ガラスの表面から深さ方向の応力分布を算出する。

[0116] 本実施の形態に係る化学強化ガラスの用途は、特段限定されない。高い機械的強度を有することから、落下による衝撃や、他の物質との接触が予想される箇所への使用に好適である。

実施例

[0117] 本実施の形態に係る化学強化ガラスに対応する実施例を示す。

[0118] <評価方法>

本実施例における各種評価は以下に示す分析方法により行った。

（ガラスの評価：表面応力）

本実施例の化学強化ガラスの応力分布は、前述の実施の形態に記載の方法により算出した。具体的には、P偏光とS偏光の夫々について算出した全体の屈折率分布に基づいて、前述の（応力分布の算出）の項で説明した計算方法により、応力分布を算出した。

[0119] ここで、該応力分布において、最表面からのガラス深さが0 μm における応力値（単位はMPa）を、本実施例の化学強化ガラスの圧縮応力層の表面圧縮応力値（CS）とした。また、ガラス内部において応力値が0 MPaとなるガラス深さの最小値（単位は μm ）を、圧縮応力層の深さ（DOL）とした。さらに、該応力分布から応力値がCS値の半値となる位置（HW、単位は μm ）を求めた。

[0120] （化学強化ガラスの評価：割れ挙動）

化学強化ガラスの割れ挙動は次のように評価した。図9に評価方法を概略

図により示す。まず、圧子110を、その先端部111が化学強化ガラス200の表面210に対して垂直となるように静的荷重条件下で押し込んだ。圧子110が取り付けられるビッカース硬さ試験機100は、フューチュアテック社製FLS-ARS9000を用いた。圧子110は、先端部111の対面角度が 60° のものをを用い、化学強化ガラス200の表面210に $60\mu\text{m}/\text{秒}$ の速度で圧子110に 4kgf ($\approx 39.2\text{N}$)の荷重がかかるよう押し込み、当該荷重に達した状態で15秒間保持し、その後圧子を除荷し60秒後の化学強化ガラス200を観察した。これにより割れた化学強化ガラス200の破片の数(破碎数)を計量し、化学強化ガラス200の割れ挙動を評価した。

[0121] <例1～4>

(第1の化学強化工程)

SUS製のカップに硝酸カリウム(KNO_3)と硝酸ナトリウム(NaNO_3)を、その合計量が 4000g となり、かつ KNO_3 の濃度(質量%)がそれぞれ表1の第1の化学強化工程の項に示す通りとなるよう加え、マントルヒーターで所定の温度まで加熱して、硝酸カリウムと硝酸ナトリウムの混合溶融塩を調製した。ここに、 $50\text{mm} \times 50\text{mm} \times 400\mu\text{m}$ のアルミノシリケートガラスを 350°C まで予熱した後、溶融塩に所定の時間浸漬し、イオン交換処理した後、室温付近まで冷却することにより第1の化学強化処理を行った。第1の化学強化処理の条件は、表1に記載の通りである。得られた化学強化ガラスは水洗いし、次の工程に供した。

[0122] アルミノシリケートガラス(比重: 2.41)組成(モル%表示): SiO_2 68%、 Al_2O_3 10%、 Na_2O 14%、 MgO 8%

[0123] (第2の化学強化工程)

SUS製のカップに硝酸カリウム(KNO_3)と硝酸ナトリウム(NaNO_3)を、その合計量が 4000g となり、かつ KNO_3 の濃度(質量%)がそれぞれ表1の第2の化学強化工程の項に示す通りとなるよう加え、マントルヒーターで所定の温度まで加熱して、硝酸カリウムと硝酸ナトリウムの混合

溶融塩、もしくは100%質量%の硝酸カリウム溶融塩を調製した。ここに、第1の化学強化工程に供されたガラスを350℃まで予熱した後、溶融塩に所定の時間浸漬し、イオン交換処理した後、室温付近まで冷却することにより第2の化学強化処理を行った。第2の化学強化処理の条件は、表1に記載の通りである。得られた化学強化ガラスを純水で数回洗浄した後、エアブローにより乾燥した。以上より、例1～4の化学強化ガラスを得た。

[0124] <例5～8>

50mm×50mm×550μmのアルミノシリケートガラスを用いた以外は例1と同様に、例5、6の化学強化ガラスを得た。第1、第2の化学強化処理の条件は、表1に記載の通りである。

[0125] <例9～10>

50mm×50mm×800μmのアルミノシリケートガラスを用いた以外は例1と同様に、例7～10の化学強化ガラスを得た。第1、第2の化学強化処理の条件は、表1に記載の通りである。

[0126] <例11～15>

50mm×50mm×1000μmのアルミノシリケートガラスを用いた以外は例1と同様に、例11～15の化学強化ガラスを得た。第1、第2の化学強化処理の条件は、表1に記載の通りである。

[0127] <例16～18>

(第1の化学強化工程)

SUS製のカップに硝酸カリウム(KNO_3)と、硝酸ナトリウム(NaNO_3)を、その合計量が4000gとなり、かつ KNO_3 の濃度(質量%)がそれぞれ表1の第1の化学強化工程の項に示す通りとなるよう加え、マントルヒーターで所定の温度まで加熱して、硝酸カリウムと硝酸ナトリウムの混合溶融塩、もしくは100%質量%の硝酸カリウム溶融塩を調製した。ここに、50mm×50mm×500μmのアルミノシリケートガラスを350℃まで予熱した後、溶融塩に所定の時間浸漬し、イオン交換処理した後、室温付近まで冷却することにより第1の化学強化処理を行った。第1の化学強

化処理の条件は、表 1 に記載の通りである。得られた化学強化ガラスを純水で数回洗浄した後、エアブローにより乾燥し、第 2 の化学強化工程には供さずに、例 1 6 ～ 1 8 の化学強化ガラスを得た。

[0128] アルミノシリケートガラス（比重：2.41）組成（モル％表示）：SiO₂ 68％、Al₂O₃ 10％、Na₂O 14％、MgO 8％

[0129] ＜例 1 9 ～ 2 1＞

50mm×50mm×800μmのアルミノシリケートガラスを用いた以外は例 1 6 と同様に、例 1 9 ～ 2 1 の化学強化ガラスを得た。第 1 の化学強化処理の条件は、表 1 に記載の通りである。

[0130] ＜例 2 2 ～ 2 4＞

50mm×50mm×1000μmのアルミノシリケートガラスを用いた以外は例 1 6 と同様に、例 2 2 ～ 2 4 の化学強化ガラスを得た。第 1 の化学強化処理の条件は、表 1 に記載の通りである。

[0131] ＜例 2 5＞

50mm×50mm×800μmのアルミノシリケートガラスを用いた以外は例 1 と同様に、例 2 5 の化学強化ガラスを得た。第 1、第 2 の化学強化処理の条件は、表 1 に記載の通りである。

[0132]

[表1]

表 1

	板厚 t [μ m]	第 1 の化学強化工程			第 2 の化学強化工程		
		KNO ₃ 濃度 [質量%]	強化時間 [h:min]	強化温度 [°C]	KNO ₃ 濃度 [質量%]	強化時間 [h:min]	強化温度 [°C]
例 1	400	50	27:00	450	100	5:40	425
例 2	400	50	55:00	450	99.5	3:00	425
例 3	400	50	55:00	450	95	0:20	425
例 4	400	50	27:00	450	96	6:20	400
例 5	550	50	55:00	450	99	1:20	425
例 6	550	50	55:00	450	99.5	3:00	425
例 7	550	50	55:00	450	100	5:40	425
例 8	550	50	55:00	450	96	0:50	450
例 9	800	50	55:00	450	96	6:00	425
例 1 0	800	50	55:00	450	96.5	5:15	450
例 1 1	1000	50	55:00	450	99	6:00	400
例 1 2	1000	50	55:00	450	99.5	6:00	425
例 1 3	1000	50	55:00	450	100	9:25	425
例 1 4	1000	50	27:00	450	99	6:00	400
例 1 5	1000	50	14:00	450	96	5:10	450
例 1 6	500	98	10:00	425	—	—	—
例 1 7	500	100	6:00	425	—	—	—
例 1 8	500	100	6:00	450	—	—	—
例 1 9	800	100	6:00	425	—	—	—
例 2 0	800	100	10:00	425	—	—	—
例 2 1	800	98	10:00	450	—	—	—
例 2 2	1000	100	10:00	425	—	—	—
例 2 3	1000	100	7:40	450	—	—	—
例 2 4	1000	100	13:00	450	—	—	—
例 2 5	800	50	130:00	450	100	1:00	400

[0133] こうして得られた化学強化ガラスについて各種評価を行なった。また、これらにより求めたCS値、DOL値、および板厚t（単位： μ m）から、式（1）に基づくCT値（CT₁値）を求めた。また、該応力分布と式（5）から、式（5）に基づくCT値（CT₅値）を求めた。CT_{limit}値は、板厚t（単位： μ m）から、 $CT_{limit} = -38.7 \times \ln(t/1000) + 48.2$ [MPa] として求めた。結果を表2に示す。

[0134]

[表2]

表 2

	板厚 t [μm]	CS [MPa]	DOL [μm]	CT ₅ [MPa]	CT ₁ [MPa]	CT ₅ /CT ₁ [-]	HW [μm]	CT _{limit} [MPa]	破砕数 [個]
例 1	400	954	49	143.4	155.2	0.924	24.2	83.7	1504
例 2	400	954	53	123.9	172.8	0.717	19.3	83.7	1592
例 3	400	702	69	85.5	186.6	0.458	8.5	83.7	4
例 4	400	757	52	99.8	131.7	0.758	19.7	83.7	2
例 5	550	947	75	81.9	176.9	0.463	14.8	71.3	4
例 6	550	991	67	94.7	159.3	0.595	20.4	71.3	356
例 7	550	951	63	106.9	140.7	0.760	26.0	71.3	1525
例 8	550	761	77	77.9	148.4	0.525	16.3	71.3	4
例 9	800	775	89	60.1	111.3	0.540	22.1	56.8	4
例 10	800	775	84	79.8	102.4	0.780	35.5	56.8	280
例 11	1000	954	92	51.9	107.6	0.482	21.3	48.2	3
例 12	1000	984	93	63.9	112.0	0.571	28.5	48.2	68
例 13	1000	946	82	68.1	92.2	0.739	34.8	48.2	244
例 14	1000	971	74	44.0	84.3	0.522	20.3	48.2	2
例 15	1000	784	64	47.4	57.1	0.830	29.7	48.2	2
例 16	500	916	34	65.9	71.2	0.925	15.2	75.0	4
例 17	500	1112	31	74.0	79.7	0.929	14.0	75.0	90
例 18	500	1046	42	97.3	106.8	0.911	19.6	75.0	1820
例 19	800	1126	32	44.7	48.1	0.929	14.1	56.8	2
例 20	800	1109	39	54.3	59.2	0.917	17.7	56.8	128
例 21	800	903	49	57.1	63.5	0.900	23.1	56.8	232
例 22	1000	1082	37	39.8	43.3	0.920	16.9	48.2	2
例 23	1000	1051	46	47.8	52.8	0.906	21.3	48.2	131
例 24	1000	1027	61	63.1	71.6	0.881	29.2	48.2	1024
例 25	800	1081	142	60.5	293.4	0.203	6.0	56.8	3

[0135] また、表 2 の各試料について、板厚と CT₅ 値の関係をプロットした。また、CT_{limit} 値に相当する曲線も示した。例 1 ～ 15、および、例 25 の試料のプロットについては図 10 に、例 16 ～ 24 の試料のプロットについては図 11 に示す。なお、図 10、11 において、破壊した際に破砕数が 15 個未満であった試料を○でプロットし、15 個以上であった試料を×でプロットした。

[0136] 図 11 の結果から、例 16 ～ 24 のように化学強化工程を一度だけ行ったような、三角形近似が許容できる応力プロファイルを有する化学強化ガラスについては、CT₅ 値が CT_{limit} 値を超えたガラスは、破壊した際に破砕数が多くなっている。したがって、三角形近似が許容できる応力プロファイルを有する化学強化ガラスについては、ガラスが割れたときに細かく飛散し始

める CT_5 値（上限）は、 CT_{limit} 値で近似できていると言える。

[0137] 図10の結果から、 CT_5 値が CT_{limit} 値を超えたガラスでも、破壊した際に破砕数の少ないものがあることが分かった。したがって、三角形近似が許容できないような応力プロファイルを有する化学強化ガラスについて、ガラスが割れたときに細かく飛散し始める CT_5 値（上限）は、従来上限とされていた CT_{limit} 値とは大きく異なる。これは、従来のような三角形近似が比較的許容できる所謂相補誤差関数プロファイルを有する化学強化ガラスでは見られなかった現象である。

[0138] 又、表面応力値（CS値）の半値（HW）となる位置が $8\mu m$ 未満（例25）であることで、大きいCS値と深いDOL値を達成でき、かつ、ガラスが割れたときに細かく飛散しにくいことが分かった。

[0139] 三角形近似が許容できないような応力プロファイルを有する化学強化ガラスについても化学強化ガラスの割れ挙動を管理できるよう、例1～24の化学強化ガラスについて内部rE値を調べた。ここで、化学強化ガラスの内部エネルギー密度rEは、前述の式（6）により定義される。結果を表3に示す。

[0140]

[表3]

表 3

	板厚t [μ m]	CS [MPa]	DOL [μ m]	CT ₅ [MPa]	rE [kJ/m ²]	rE _{limit} [kJ/m ²]	破砕数 [個]
例 1	400	954	49	143.4	32.7	24.3	1504
例 2	400	954	53	123.9	26.7	24.3	1592
例 3	400	702	69	85.5	14.6	24.3	4
例 4	400	757	52	99.8	22.0	24.3	2
例 5	550	947	75	81.9	176.9	27.8	4
例 6	550	991	67	94.7	159.3	27.8	356
例 7	550	951	63	106.9	140.7	27.8	1525
例 8	800	775	89	60.1	29.0	33.7	4
例 9	800	775	84	79.8	39.9	33.7	280
例 1 0	550	761	77	77.9	148.4	27.8	4
例 1 1	1000	954	92	51.9	34.5	38.3	3
例 1 2	1000	984	93	63.9	42.4	38.3	68
例 1 3	1000	946	82	68.1	47.7	38.3	244
例 1 4	1000	971	74	44.0	31.9	38.3	2
例 1 5	1000	784	64	47.4	36.1	38.3	2
例 1 6	500	916	34	65.9	24.7	26.7	4
例 1 7	500	1112	31	74.0	28.3	26.7	90
例 1 8	500	1046	42	97.3	33.6	26.7	1820
例 1 9	800	1126	32	44.7	30.3	33.7	2
例 2 0	800	1109	39	54.3	35.5	33.7	128
例 2 1	800	903	49	57.1	35.1	33.7	232
例 2 2	1000	1082	37	39.8	34.1	38.3	2
例 2 3	1000	1051	46	47.8	39.5	38.3	131
例 2 4	1000	1027	61	63.1	48.6	38.3	1024
例 2 5	800	1081	142	60.5	20.1	33.7	3

[0141] また、表3の各試料について、図12、13にそれぞれ例1～25の化学強化ガラスについて、内部エネルギー密度 rE の値をプロットした。例1～15、および、例25の試料のプロットについては図12に、例16～24の試料のプロットについては図13に示す。なお、図12、13においても、図10、11と同様に、破壊した際に破砕数が15個未満であった試料を○でプロットし、15個以上であった試料を×でプロットした。

[0142] 図12、13の結果から、化学強化ガラスの内部エネルギー密度 rE がある臨界値を超えると、破壊した際に破砕数が多くなることが分かった。この臨界値にあたる数値は直線で結ぶことができ、図12、13で示すように、いずれも板厚の関数で $23.3 \times t / 1000 + 15$ [kJ/m²] を超える内部エネルギー密度を有する化学強化ガラスでは、破砕数が多くなっている

。そこで、本明細書では内部エネルギー密度 rE の上限値を $rE_{\text{limit}} = 23.3 \times t / 1000 + 15$ [kJ/m^2] と定義した。内部エネルギー密度 rE は、前述の式 (7) を満たすことが、ガラスが割れたときに細かく飛散しにくいため好ましい。この条件は、本願の発明者らが鋭意検討の結果見出した、化学強化ガラスの内部エネルギー密度 rE 値の上限値である。この上限値は、図 12 から分かる通り、所謂相補誤差関数プロファイルを有さない化学強化ガラスであっても適用可能である。

[0143] この結果より、どのような応力プロファイルを有する化学強化ガラスであっても、式 (7) を満たす数値範囲内に内部エネルギー密度 rE を制御することで、化学強化ガラスの割れ挙動を管理できる。

[0144] 以上、好ましい実施の形態及び実施例について詳説したが、上述した実施の形態及び実施例に制限されることはなく、特許請求の範囲に記載された範囲を逸脱することなく、上述した実施の形態及び実施例に種々の変形及び置換を加えることができる。又、上記の各実施の形態は、適宜組み合わせることができる。

[0145] 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、2015年5月15日付けで出願された日本特許出願（特願2015-099687）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。

符号の説明

[0146] 1 表面応力測定装置

10 光源

20 光供給部材

30 光取出し部材

40 光変換部材

50 偏光部材

- 6 0 撮像素子
- 7 0 演算部
- 1 0 0 ビッカース硬さ試験機
- 1 1 0 圧子
- 1 1 1 先端部
- 2 0 0 化学強化ガラス
- 2 1 0 化学強化ガラスの表面

請求の範囲

[請求項1]

化学強化ガラスであって、

式（１）により求められる CT_1 と式（５）により求められる内部引張応力 CT_5 が、 $CT_5/CT_1 \leq 0.85$ を満たし、

化学強化ガラスの板厚を t （ μm ）としたとき、

前記内部引張応力 CT_5 が、 $CT_5 > -38.7 \times \ln(t/1000) + 48.2$ 〔MPa〕を満たし、

式（６）により求められる内部エネルギー密度 rE が、 $rE \leq 23.3 \times t/1000 + 15$ 〔kJ/m²〕を満たすことを特徴とする化学強化ガラス。

[数1]

$$CT_1 = \frac{CS \times DOL}{(t - 2 \times DOL)} \quad (1)$$

[数2]

$$CT_5 = \frac{2 \times \int_0^{DOL} \sigma(x) dx}{(t - 2 \times DOL)} \quad (5)$$

[数3]

$$rE = \frac{CT_5 \times (t - 2 \times DOL)^2}{1000 \times t} \quad (6)$$

CS：化学強化ガラスの表面圧縮応力値〔MPa〕

$\sigma(x)$ ：化学強化ガラスの深さ方向の位置 x における圧縮応力値〔MPa〕

DOL：化学強化ガラスの圧縮応力深さ〔 μm 〕

t ：化学強化ガラスの板厚〔 μm 〕

[請求項2]

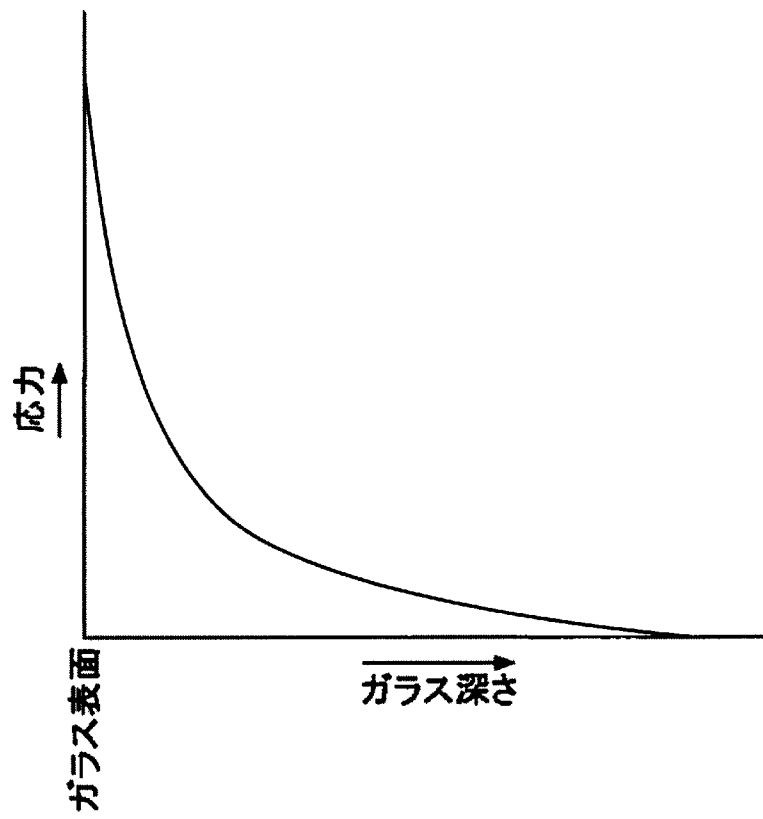
表面圧縮応力CSが600MPa以上であることを特徴とする請求項1に記載の化学強化ガラス。

[請求項3]

圧縮応力深さDOLが30 μm 以上であることを特徴とする請求項1または2に記載の化学強化ガラス。

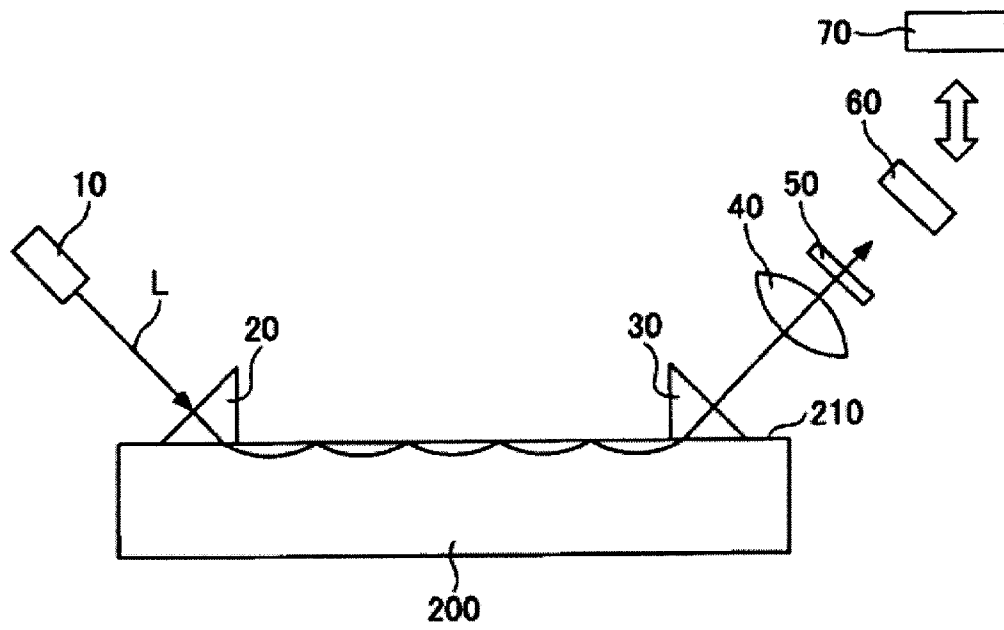
- [請求項4] 板厚 t が $1500\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の化学強化ガラス。
- [請求項5] 圧縮応力が前記表面圧縮応力 C_S の半値である位置 H_W が、ガラス表面から $8\ \mu\text{m}$ 未満の位置であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の化学強化ガラス。
- [請求項6] 前記圧縮応力深さ DOL の半値の深さにおける圧縮応力値が、前記表面圧縮応力 C_S の 40% 以下である請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の化学強化ガラス。

[図1]

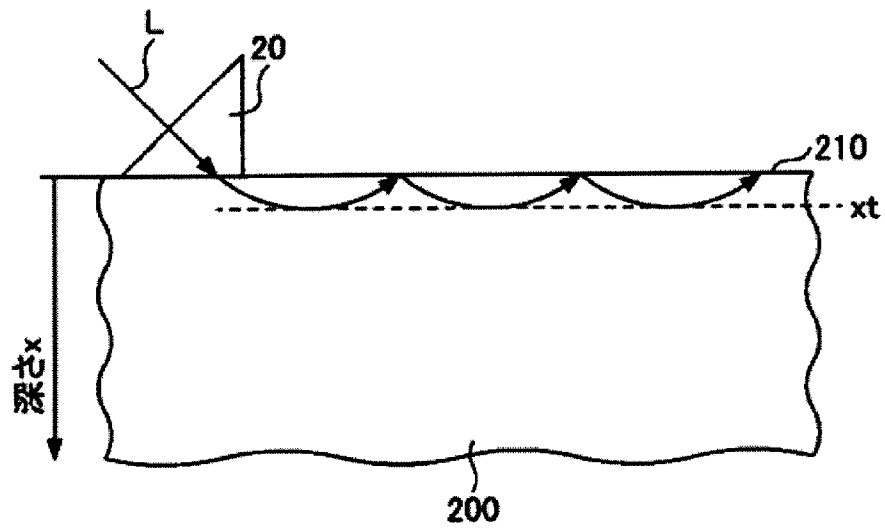


[図2]

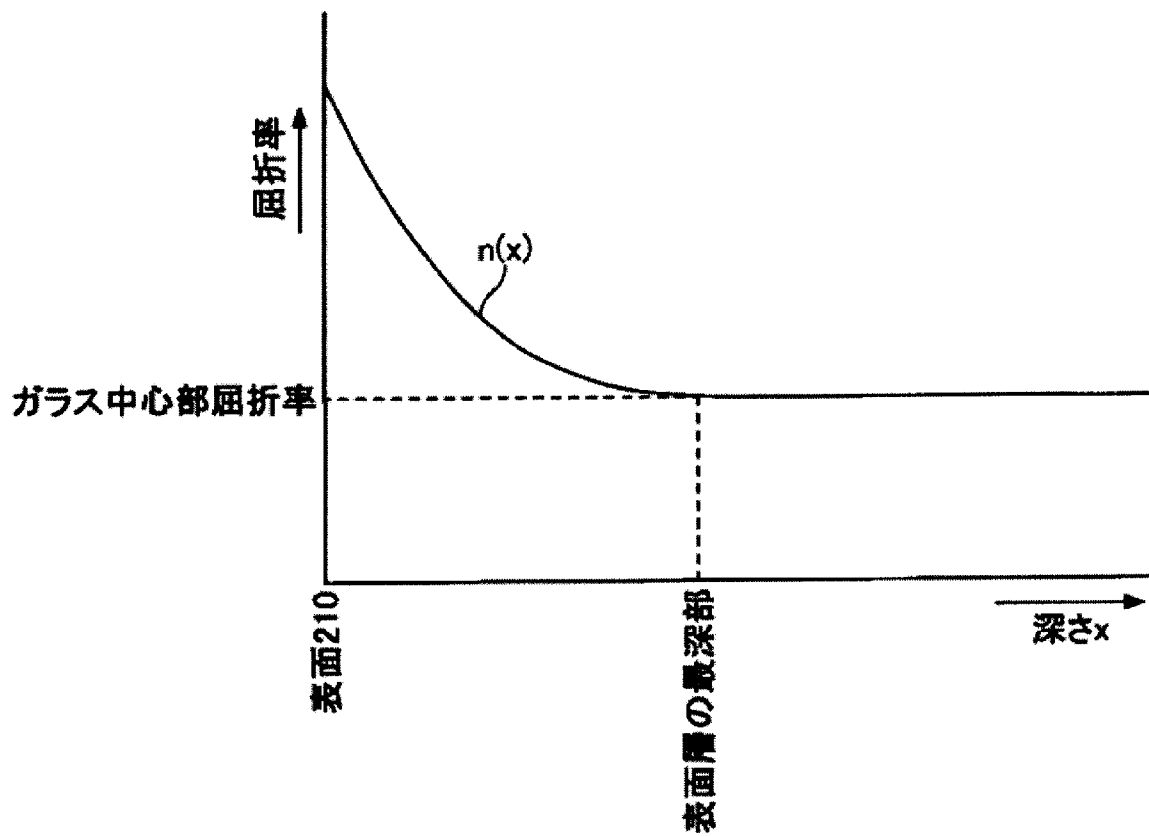
1



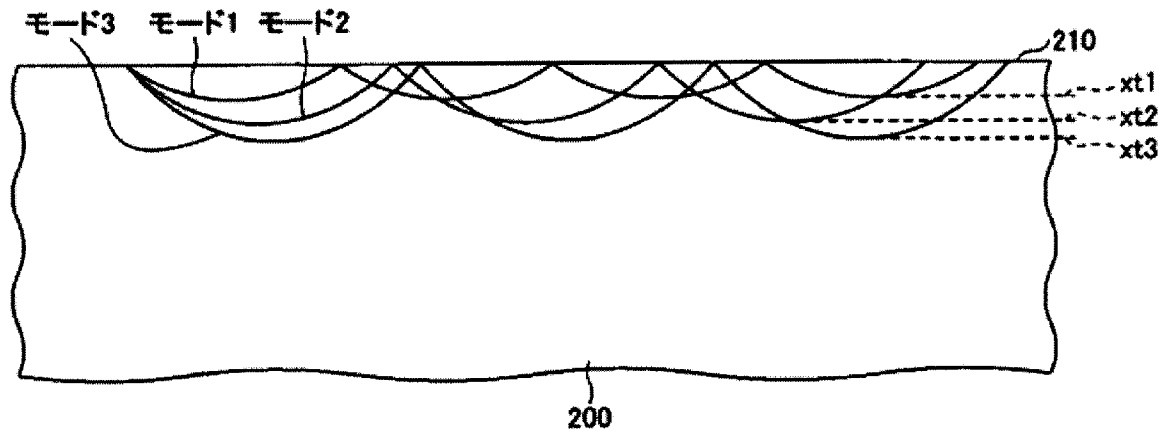
[図3]



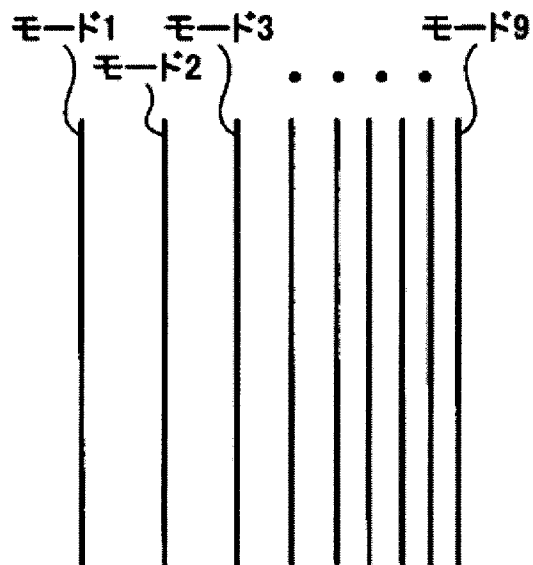
[図4]



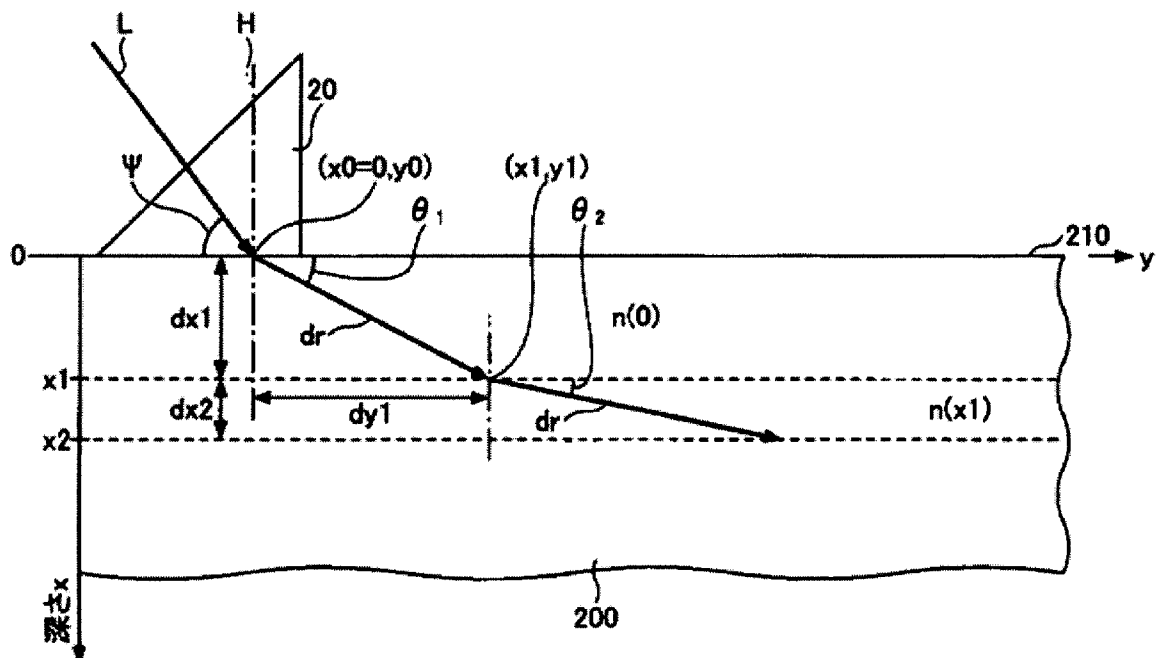
[図5]



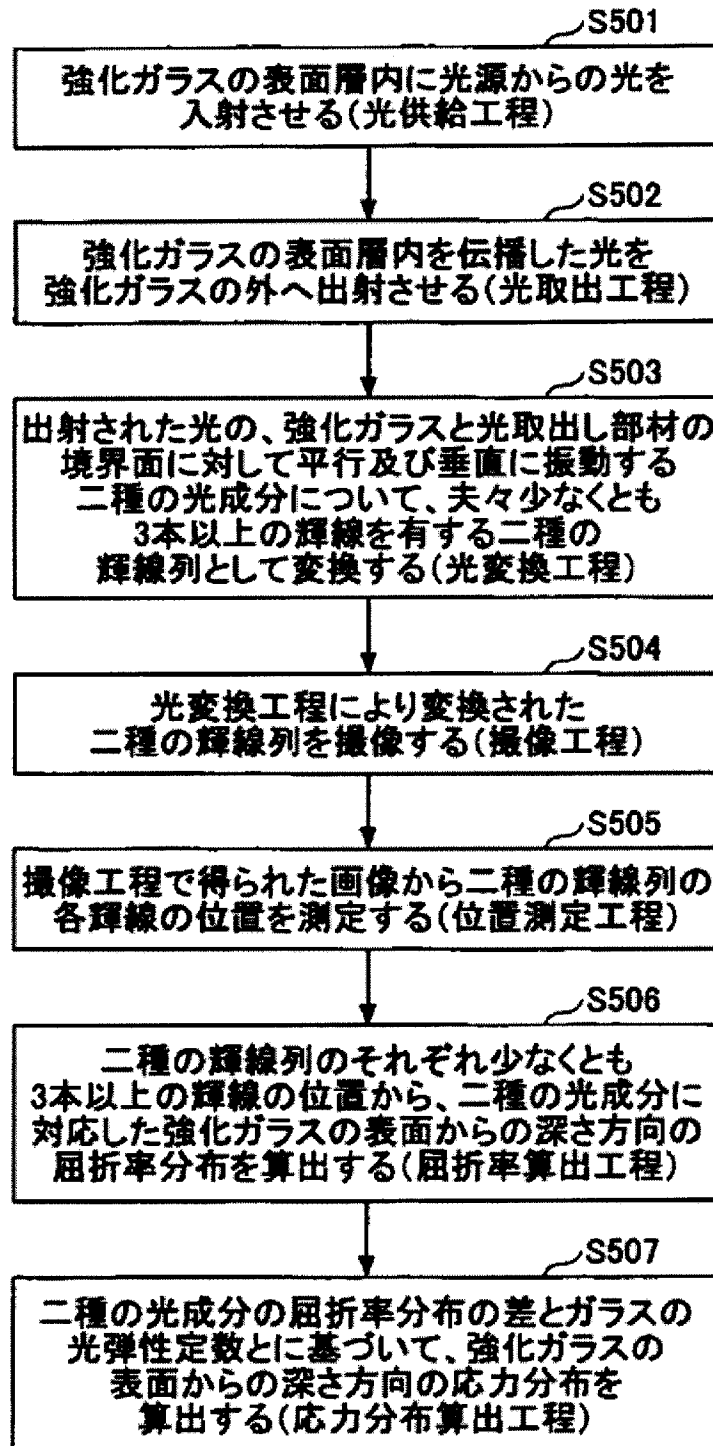
[図6]



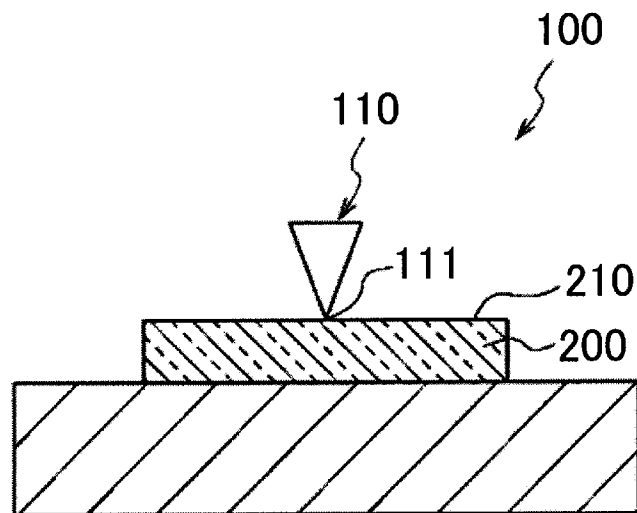
[図7]



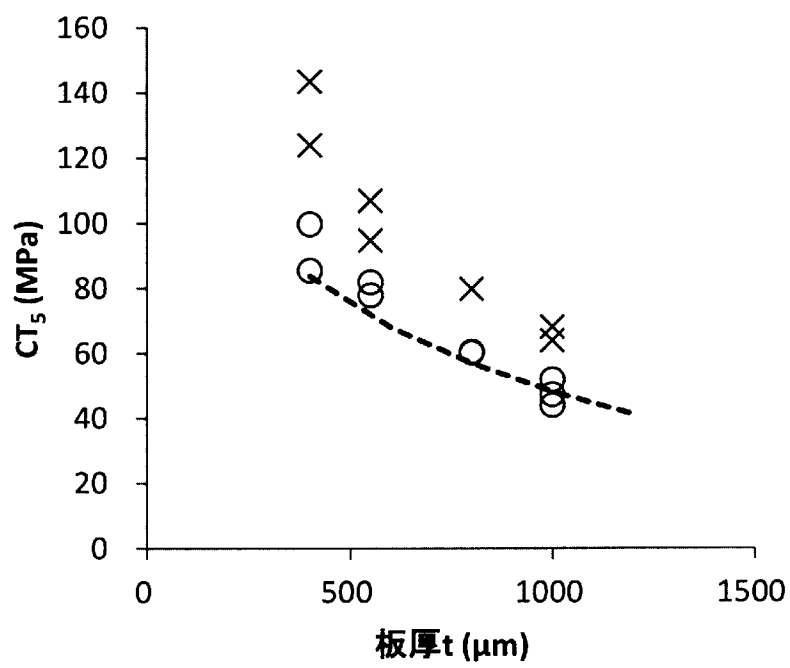
[図8]



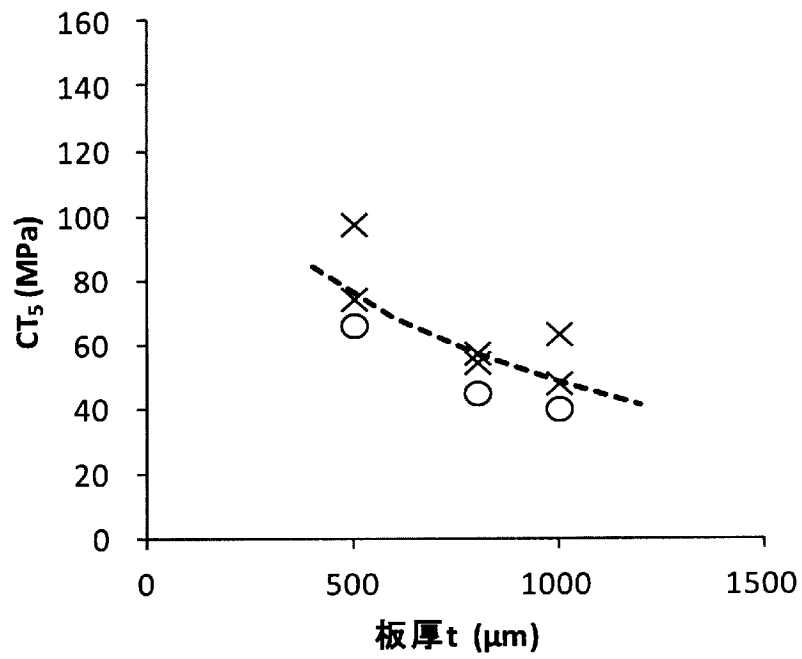
[図9]



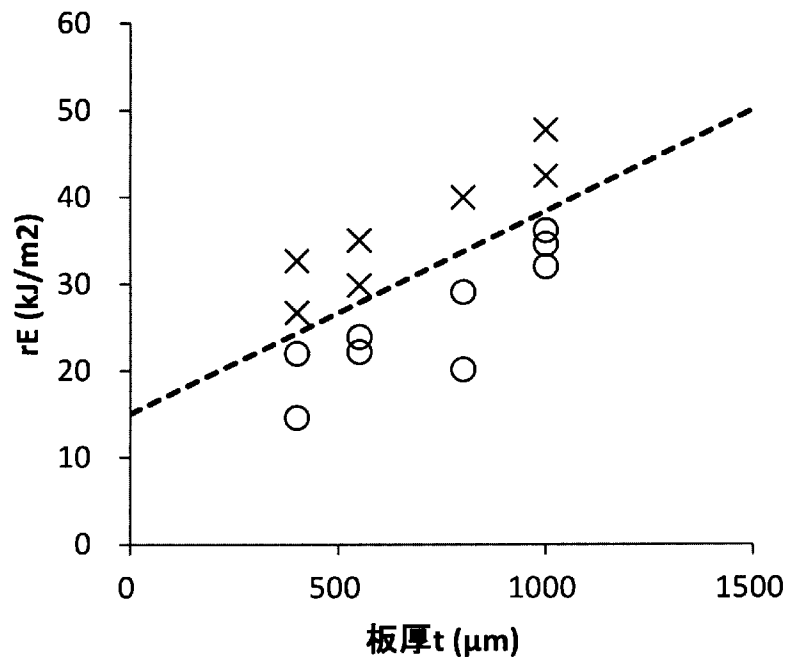
[図10]



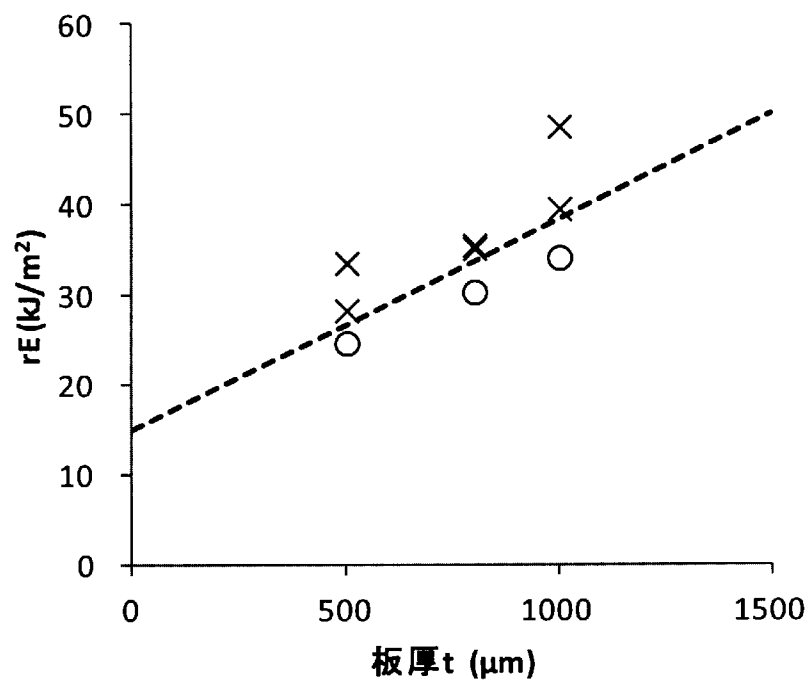
[図11]



[図12]



[図13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/063769

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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)

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	1996-2016
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)

JSTPlus/JST7580(JDreamIII), DWPI(Thomson Innovation)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-511573 A (Corning Inc.), 20 April 2015 (20.04.2015), the entire specification & US 2013/0224492 A1 & WO 2013/130653 A2 & EP 2819966 A & TW 201341324 A & KR 10-2014-0131558 A & CN 104870393 A	1-6
A	JP 2014-028730 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 13 February 2014 (13.02.2014), the entire specification (Family: none)	1-6

☒ 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
03 June 2016 (03.06.16)

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/JP2016/063769

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/184205 A1 (Corning Inc.), 12 December 2013 (12.12.2013), the entire description & JP 2015-523310 A & US 2015/0183680 A1 & EP 2858961 A & CN 104379522 A & KR 10-2015-0029685 A & TW 201350449 A	1-6
A	WO 2013/088856 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 20 June 2013 (20.06.2013), the entire description & US 2014/0370264 A1 & CN 103999140 A & KR 10-2014-0103953 A & KR 10-2015-0040367 A & TW 201326067 A & CN 105439445 A	1-6
A	WO 2013/065648 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 10 May 2013 (10.05.2013), the entire description & JP 2015-6959 A & TW 201326060 A	1-6

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

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

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII), DWPI (Thomson 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
A	JP 2015-511573 A (コーニング インコーポレイテッド) 2015.04.20, 明細書全体 & US 2013/0224492 A1 & WO 2013/130653 A2 & EP 2819966 A & TW 201341324 A & KR 10-2014-0131558 A & CN 104870393 A	1-6
A	JP 2014-028730 A (旭硝子株式会社) 2014.02.13, 明細書全体 (フ ァミリーなし)	1-6

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

03.06.2016

国際調査報告の発送日

14.06.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

岡田 隆介

4 T

3442

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2013/184205 A1 (CORNING INCORPORATED) 2013.12.12, 明細書全体 & JP 2015-523310 A & US 2015/0183680 A1 & EP 2858961 A & CN 104379522 A & KR 10-2015-0029685 A & TW 201350449 A	1-6
A	WO 2013/088856 A1 (旭硝子株式会社) 2013.06.20, 明細書全体 & US 2014/0370264 A1 & CN 103999140 A & KR 10-2014-0103953 A & KR 10-2015-0040367 A & TW 201326067 A & CN 105439445 A	1-6
A	WO 2013/065648 A1 (旭硝子株式会社) 2013.05.10, 明細書全体 & JP 2015-6959 A & TW 201326060 A	1-6