

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 12 月 9 日 (09.12.2004)

PCT

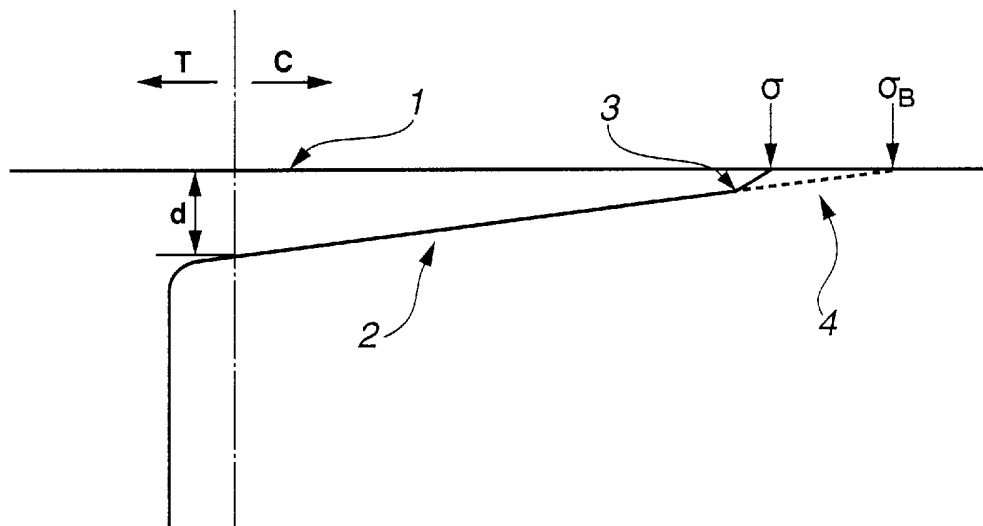
(10) 国際公開番号
WO 2004/106253 A1

- (51) 国際特許分類: C03C 21/00 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/007103 (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 西 瑞樹 (NISHI, Mizuki) [JP/JP]; 〒5150001 三重県松阪市大石町 1 5 1 0 番地セントラル硝子株式会社 硝子研究所内 Mie (JP). 荒谷 真一 (ARATANI, Shinichi) [JP/JP]; 〒5150001 三重県松阪市大石町 1 5 1 0 番地セントラル硝子株式会社 硝子研究所内 Mie (JP).
(22) 国際出願日: 2004 年 5 月 25 日 (25.05.2004)
(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2003-150000 2003 年 5 月 28 日 (28.05.2003) JP
特願2003-150001 2003 年 5 月 28 日 (28.05.2003) JP
特願2003-160672 2003 年 6 月 5 日 (05.06.2003) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): セントラル硝子株式会社 (CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITEDO) [JP/JP]; 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部 5 2 5 3 番地 Yamaguchi (JP).
(74) 代理人: 橋本 剛, 外 (HASHIMOTO, Takeshi et al.); 〒1040044 東京都中央区明石町 1 番 2 9 号 掖済会ビル SHIGA 内外国特許事務所内 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,

[続葉有]

(54) Title: CHEMICALLY REINFORCED GLASS AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 化学強化ガラスおよびその製造方法



(57) Abstract: A chemically reinforced glass having a compressive stress layer formed in the surface layer thereof by ion exchange, characterized in that it has two types of compressive stress patterns in the compressive stress layer: an A type pattern present nearer to the surface of the glass, and a B type pattern present in the side of an inner layer of the glass; a first method and a second method for producing the chemically reinforced glass: a first method wherein, after the immersion treatment for ion exchange, a second immersion treatment is carried out at a temperature higher than that for the previous immersion treatment by 20 to 50°C for 10 to 60 minutes, and a second method wherein, after a first immersion treatment for ion exchange, a second immersion treatment is carried out at a temperature higher than that for the first immersion treatment by 20 to 50°C for 10 to 60 minutes.

(57) 要約: 本発明は、イオン交換することによりガラス表層に圧縮応力層を形成させた化学強化ガラスにおいて、ガラス表面に近い方の圧縮応力パターンAとガラス内層側の圧縮応力パターンBの2種類を圧縮応力層の中に有す化学強化ガラスに関する。このガラスは第1又は第2方法によって製造可能である。第1方法においては、イオン交換のための浸漬処理後にその浸漬液温度よりも20°C以上50°C以下の高い温度で10

[続葉有]



WO 2004/106253 A1



LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

- (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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

化学強化ガラスおよびその製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、化学強化ガラス、特にタッチパネル等に使用される電子材料分野、自動車用および建築用などの分野に有用な化学強化ガラスおよびその製造方法に関する。

発明の背景

- [0002] 省資源・省エネルギーの観点あるいは社会的なニーズの変化から、強化ガラスの薄板化や強化度アップが進んでいる。一般的に用いられている風冷強化法では、3mm以下、特に2mm以下の板厚をもったガラスの生産が難しいことから、2mm以下のガラスでは、化学強化法が多く用いられている。また、化学強化ガラスは一般的に風冷法による強化ガラスよりも高い強度を得ることができるというメリットもある。
- [0003] 化学強化ガラスが市場に多く受け入れられている理由として、前述した薄板ガラスでの強化性や高強度化に加え、一定の条件下では強化ガラスでも切断可能であることがあげられる。風冷強化ガラスでは、切断しようとしてクラックを導入すると、粉々割れてしまうので、切断はできない。
- [0004] これは、例えば図5(非特許文献1参照)に示すように、化学強化ガラスと風冷強化(物理強化)ガラスでは、ガラス内部に形成される応力パターンが大きく異なっているためである。風冷強化ガラスはガラス表層と内層の温度差及び粘性流動を利用するため、その応力パターンの概要は例えば2次曲線で近似される形状となる。これに対し、化学強化ガラスは例えば表層でのイオン交換を利用しているので、厳密にはFickの拡散則に依存するが、大きくは直線で近似されることが多い。風冷強化ガラスで所定の表面圧縮応力値を得ようとする、必然的に内層にある引張応力が大きくなる。ガラスの破壊はこの内層の引張応力に依存するため、大きな引張応力下では細片化現象につながる。一方、化学強化ガラスの場合、圧縮応力値を大きくしても、通常の下条件下では、内層の引張応力値はあまり大きくなることはない。化学強化ガラスの引張応力値は、大きくは表面圧縮応力値と圧縮応力層厚の関数となる。

- [0005] すなわち、風冷強化ガラスも化学強化ガラスも、ガラスとしての破壊強度は大きい。一方、風冷強化ガラスの場合には切断が不可能であり、化学強化ガラスの場合には切断可能性はあっても切断しにくいという問題を併せ持っていた。
- [0006] なお、化学強化ガラスの製造方法としては、種々の方法が考えられている。例えば、小さなイオン半径の原子を大きなイオン半径の原子に置き換える方法、ガラスの粘性流動を利用して大きなイオン半径の原子を小さなイオン半径の原子に置き換える方法、熱膨張率の差を利用する方法、結晶を晶出させる方法、上述の方法を組み合わせる方法など、多くの方法がある。一般に、ソーダ・ライム系ガラスでは小さなイオン半径の原子を大きなイオン半径の原子に置き換える方法が数多く用いられ、その中でも、多くの化学強化ガラスは化学強化処理槽中に浸漬する、いわゆる浸漬法で製造されている。すなわち、ガラスを高温の化学強化処理液、例えば硝酸カリウム溶液中に浸漬し、ガラス中のナトリウムイオンを硝酸カリウム中のカリウムイオンと置換することにより、表層に圧縮応力層を形成する。また、ガラス中にリチウムを含む場合の化学強化処理液としては、硝酸ナトリウム、または硝酸ナトリウムと硝酸カリウムの混合塩が多用される。
- [0007] 公知技術をみれば、例えば、切断したガラスを化学強化として使用することが(特許文献1参照)が、切断条件の重要な因子である表面応力の測定技術(特許文献2参照)が開示されている。また、ハードディスクドライブの化学強化に関する工程:
- 1) 予備加熱槽での予備加熱(0.5〜2時間程度かけて380〜500℃に昇温)
 - 2) 硝酸カリウム又は硝酸ナトリウムの熔融塩溶液での化学強化処理(0.5〜6時間程度)
 - 3) 送風冷却槽での冷却(5〜25m³/分の冷却風で面内温度差が5℃以内で熔融塩溶液の融点以下たる室温まで強制冷却)
- が詳細に述べられている例(特許文献3参照)もある。
- [0008] 特許文献1:特開2002-160932号公報
特許文献2:特公昭59-37451号公報
特許文献3:特開2000-344550号公報
非特許文献1:H.M.Garfinkel他, The Glass Industry, 50(1969), p.76.

発明の要約

[0009] 本発明の目的は、所定の強度をもつ切断可能の化学強化ガラスを提供することである。

本発明のもう1つの目的は、前記化学強化ガラスの製造方法を提供することである。

本発明の第1の特徴に依れば、イオン交換することによりガラス表層に圧縮応力層を形成させた化学強化ガラスにおいて、ガラス表面に近い方の圧縮応力パターンAとガラス内層側の圧縮応力パターンBの2種類を圧縮応力層の中に有すことを特徴とする化学強化ガラスが提供される。

本発明の第2の特徴に依れば、イオン交換処理することによりガラス表層に圧縮応力層を形成させる化学強化ガラスの製造方法において、イオン交換のための浸漬処理後にその浸漬液温度よりも10℃以上高い温度の環境下で保持することを特徴とする化学強化ガラスの製造方法(第1方法)が提供される。

さらに、本発明の第2の特徴に依れば、第2の特徴の方法で製造された化学強化ガラスが提供される。

本発明の第3の特徴に依れば、イオン交換することによりガラス表層に圧縮応力層を形成させる化学強化ガラスの製造方法において、イオン交換のための第1の浸漬処理後にその浸漬液温度よりも20℃以上50℃以下の高い温度で10分間以上60分間以下の第2の浸漬処理することを特徴とする化学強化ガラスの製造方法(第2方法)が提供される。

さらに、本発明の第3の特徴に依れば、第3の特徴の方法で製造された化学強化ガラスが提供される。

本発明の第1の特徴に依る化学強化ガラスは、上記第1又は第2方法によって製造可能である。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]実施例1に示す応力パターンの概略図である。

[図2]実施例2に示す応力パターンの概略図である。

[図3]比較例1に示す応力パターンの概略図である。

[図4]比較例2に示す応力パターンの概略図である。

[図5]化学強化ガラスと風冷(物理)強化ガラスの応力パターンを示す概略図である。

[図6]応力パターンAの特殊な例を示す概略図である。

符号の説明

- [0011] 1: 化学強化ガラスの表面
2: 応力パターンB
3: 応力パターンA
4: 応力パターンBの延長線
d: 表面圧縮応力層厚
 σ : 表面圧縮応力値
 σ_B : 応力パターンBから推定される表面圧縮応力値
C: 圧縮応力
T: 引張応力

詳細な説明

- [0012] 本発明の上記第1の特徴を以下に詳細に記述する。この第1の特徴に依れば、切断が安定してできる化学強化ガラスが提供される。
- [0013] ガラスの切断性を改善するためには、ガラス中の応力パターンを2種類もつことが有用となる。応力パターンを2種類もつことにより、所定の圧縮応力層厚をもちながら、切断しやすい化学強化ガラスとすることができる。別の言い方をするならば、従来のFickの法則に依存した応力パターンの化学強化ガラスではなく、Fickの法則のみに依存しない、特に表層近傍での発生応力は別の関数形で表される化学強化ガラスである。
- [0014] また、応力パターンA及び応力パターンBをそれぞれ1次関数で近似する場合において、応力パターンAと応力パターンBは別の傾きをもつ上記の化学強化ガラスである。別の応力パターンを持たない、すなわち1種類のみの従来の化学強化ガラスは、破壊強度は大きな値をもつが、切断しにくいという問題点がある。一方、切断しやすくしようとすると、破壊強度は小さくなる。
- [0015] さらに、応力パターンAから求められる表面応力値は、応力パターンBをガラス表面

まで延長させたラインから求められる仮の表面応力値よりも小さな値となる化学強化ガラスである。もしも、大きな値となる場合は、切断しにくくなる。

[0016] さらにまた、好適には、圧縮応力パターンBをガラス表面まで延長させたラインから求められる仮の表面応力値に対する応力パターンAから求められる表面応力値の比が0.8以上0.95以下である上記の化学強化ガラスである。応力パターンBをガラス表面まで延長させたラインから求められる仮の表面応力値に対する比が0.8以上0.95以下である。0.8未満であると表面圧縮応力が小さくなり、ガラスの強度が事実上低下する。また、0.95を越えると、切断性が下がる。さらに好適には、0.85以上0.93以下である。

[0017] この場合、条件によっては、図6に示すように応力パターンAの傾きは、応力パターンBと反対となることがある。すなわち、従来の化学強化ガラスでは表面圧縮応力が内層の応力値よりも常に大きい、本発明の化学強化ガラスでは表面圧縮応力の値よりも少し内層に入った部分の応力値の方が大きい値を示すこともある。このような応力パターンをもった化学強化ガラスも当然ながら、本発明の範疇に入る。

[0018] さらにまた、好適には、応力パターンAによる圧縮応力層厚が $2\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下である。応力パターンAによる圧縮応力層厚が $2\mu\text{m}$ よりも小さいとその切断性に対する効果が小さくなり、応力パターンAによる圧縮応力層厚が $15\mu\text{m}$ を越えると化学強化ガラスの性質上破壊強度が実質的に小さくなる。 $3\mu\text{m}$ 以上 $9\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。

[0019] なお、化学強化ガラスの生産管理を簡単に行うべく、化学強化ガラス内の応力パターンを1次近似して説明してきた。しかし厳密に述べると、応力パターンを1次関数で近似することができない場合も当然ながらでてくる。これは、前述したようにイオン交換は基本的にはFickの拡散法則に従い、拡散法則は1次関数ではないので、厳密には近似した直線から外れることが必然となるためである。また、ガラス内の応力生成は、イオン交換の他、温度分布、変形、板厚等多くの因子の影響も受ける。このように直線近似ができない場合又は近似しにくい場合、発生した応力パターンが1つの関数で表すことができるか、2つ以上の関数を必要とするのかの原則に戻るべきである。ここで、近似には3次以上の多次関数を用いない。近似には、極点を1つ有す又は

極点を有しない関数を用いる。このような関数を用いて近似したとき、1つの関数で表すことができる場合は、従来の化学強化ガラスである。一方、2つ以上の関数を用いる必要がある場合は、本発明の化学強化ガラスとなる。また、関数近似を考える領域としては、圧縮応力領域とすべきである。ガラスの切断性及び破壊強度は圧縮応力値に依存すること、及び引張応力が一定値となり始める領域ではその応力生成が不安定になることがあり、その判定に誤りを発生させる恐れがあるからである。

[0020] 化学強化ガラスの圧縮応力層の厚さおよび圧縮応力の値は、化学強化時の処理温度と処理時間、さらには処理液の選択およびその活性特性に大きく影響されるので、単純ではない。また、ガラス内のイオン交換状況や結晶化状況によっても異なる。しかし、破壊強度を実用レベルに保ち、かつ切断性を向上した化学強化ガラスを得ることは可能である。

[0021] 本発明の第2の特徴を以下に詳細に記述する。この第2の特徴に依れば、強度と切断性をもつ化学強化ガラスの製造方法(第1方法)が提供される。

[0022] 第1方法において、浸漬処理後にその浸漬液温度よりも10℃以上高い温度で処理するのは、化学強化ガラスの切断性を向上させることで極めて重要である。処理温度が10℃未満では、切断性を向上させることは難しいこともある。

[0023] また、例えば、浸漬処理後にその浸漬液温度よりも10℃以上50℃以下の高い温度で、10分間以上60分間以下保持する。10℃未満では化学強化ガラスの切断性が下がることもあり、50℃を越える温度では化学強化ガラスの強度が下がることもある。さらに、浸漬液の劣化にもつながるという問題も発生する場合もある。場合によっては、化学強化ガラス製品の変形という問題も発生する。10分間以上60分間以下としたのは、10分未満では化学強化ガラスの切断性は下がることもあり、60分以上では化学強化ガラスの強度が下がることもあるからである。また、場合によっては、化学強化ガラス製品の変形という問題も発生するからである。

[0024] また、例えば、浸漬液温度を450℃以上510℃以下としてもよい。450℃未満では化学強化ガラスの切断性を改善しにくいこともあり、製造に時間を要するため生産性が極めて悪くなることもある。510℃を越えると化学強化ガラスの強度が小さくなるという問題が発生することもある。

- [0025] さらに、例えば、浸漬処理後に浸漬液温度よりも50℃以上150℃以下の高い温度で、1分間以上30分間以下保持してもよい。50℃未満では化学強化ガラスの切断性が下がることもあり、150℃を越える温度では化学強化ガラスの強度が下がることもある。さらに、浸漬液の劣化にもつながるという問題も発生してくる。場合によっては、化学強化ガラス製品の変形という問題も発生する。1分間以上30分間以下としたのは、1分未満では化学強化ガラスの切断性は下がることもあり、30分以上では化学強化ガラスの強度が下がることもあるからである。また、場合によっては、化学強化ガラス製品の変形という問題も発生するからである。
- [0026] 浸漬処理後に浸漬液温度よりも50℃以上150℃以下の高い温度で、1分間以上30分間以下保持する場合、浸漬液温度を410℃以上500℃以下にしてもよい。
- [0027] 本発明の上記第3の特徴を以下に詳細に記述する。この第3の特徴に依れば、切断可能な化学強化ガラスを安定して製造する方法(第2方法)が提供される。
- [0028] 第2方法において、第2の浸漬液温度を第1の浸漬液温度よりも20℃以上50℃以下の高い温度としたのは、20℃未満であると得られる化学強化ガラスの切断性が下がり、50℃を越える温度では得られる化学強化ガラスの強度が下がるからである。さらに、イオン交換液の劣化にもつながるという問題も発生してくる。
- [0029] また、第2の浸漬処理の時間を10分間以上60分間以下としたのは、10分未満では得られる化学強化ガラスの切断性は下がり、60分以上では得られる化学強化ガラスの強度が下がるからである。
- [0030] また、第1の浸漬処理温度を450℃以上510℃以下としてもよい。450℃未満では得られる化学強化ガラスの切断性を改善しにくく、製造に時間を要するため生産性が極めて悪くなることもある。510℃を越えると得られる化学強化ガラスの強度が小さくなるという問題が発生することもある。
- [0031] 第1方法及び第2方法で製造された化学強化ガラスはその切断性と強度が両立された化学強化ガラスとなる。これらの化学強化ガラスは本発明の第1の特徴による化学強化ガラスの特性を持ち得る。
- [0032] さらにまた、第1方法及び第2方法で製造された化学強化ガラスの表面硬度が560〜590kgf/cm²にある化学強化ガラスになり得る。従来の方法で製造されたソーダ石

灰系化学強化ガラスの表面硬度は、 $590\sim 610\text{kgf/cm}^2$ にあるといわれている。しかし、本発明の第2の特徴の方法で得られた化学強化ガラスは、その表面硬度が $560\sim 590\text{kgf/cm}^2$ にある。 590kgf/cm^2 を越えると、従来の化学強化ガラスと同様であり、切断性は悪く、ときには切断できない場合もある。また、切断できたとしても、希望する切断線からはずれることがあり、また表面にガラス粉が多発する傾向にある。一方、その表面硬度が 560kgf/cm^2 よりも小さな化学強化ガラスは、強度が小さい傾向にある。なお、硬度測定は市販の微小硬度計で良いが、その負荷量を小さな値、例えば 50g 以下とする必要がある。一般的なソーダ石灰系ガラスの硬度測定に用いられる $200\sim 1000\text{g}$ の負荷は、その判断を誤る必要があるので、注意が必要である。

[0033] 本発明の化学強化ガラスが従来の化学強化ガラスに準ずる強度があり、かつ切断性もあるという特徴をもつ。これは、従来の化学強化ガラスと異なり、Fickの法則のみには依存しない応力パターンになっているためである。そのため、表面硬度は従来の化学強化ガラスの硬度と若干異なる特徴を有している。

[0034] さらにまた、第1方法及び第2方法において、歪点が 470°C 以上 530°C 以下のソーダ石灰ガラスをイオン交換処理してもよい。歪点が 470°C よりも低いソーダ石灰ガラスは化学的耐久性や硬度が低いので、化学強化ガラスとしての実用性が大きく下がる。一方、歪点が 530°C よりも高いソーダ石灰ガラスはガラスの切断性が下がり、化学強化性も下がる。また、ソーダ石灰ガラス以外のガラスは、生産性が悪いため高価なので、切断性と強度があっても実用性は小さい。

[0035] 以下、実施例に基づき、本発明を具体的に説明する。実施例1-2、実施例3-6、実施例7-9はそれぞれ本発明の第1、第2、第3の特徴を例証するものである。

実施例 1

[0036] 厚さ 0.7mm のソーダ石灰系フロートガラスを 460°C の硝酸カリウム溶融塩の中に10時間浸漬してイオン交換処理後、 510°C に設定した冷却槽に化学強化ガラスを移動し、さらにその中で60分間保持した。その後は、通常に行われている冷却速度(約 $10^\circ\text{C}/\text{min}$)で冷却し、所定の化学強化ガラスを得た。このガラスの応力パターンを図1に示す。図中のCは圧縮応力、Tは引張応力を示している。このように、ガラス表面に近い方の圧縮応力パターンAとガラス内層側の圧縮応力パターンBの2種類を

圧縮応力層の中にもつ特徴を有す化学強化ガラスである。なお、この応力パターンは化学強化ガラスを切り出して研磨し、バビネの補償板と光学顕微鏡を用いて観察した結果を示したものである。応力パターンAから求められる表面応力値と、圧縮応力パターンBをガラス表面まで延長させたラインから求められる仮の表面応力値との比は0.93であった。また、応力パターンAによる圧縮応力層厚は4 μm であった。

- [0037] この化学強化ガラスを市販の超硬製ホイールチップを用い、一般の切断作業に準ずるスクライブ(負荷重量:2kg)および分断テストを行ったところ、問題なく切断することができた。

実施例 2

- [0038] 厚さ0.55mmのソーダ石灰系フロートガラスを470°Cの硝酸カリウム溶融塩中で4時間浸漬して第1のイオン交換処理を行った後、510°Cで20分間浸漬し第2のイオン交換処理を行い、その後は、通常に行われている冷却速度(約10°C/min)で冷却し、所定の化学強化ガラスを得た。このガラスの応力パターンを図2に示す。応力パターンAから求められる表面応力値と、圧縮応力パターンBをガラス表面まで延長させたラインから求められる仮の表面応力値との比は0.89であった。また、応力パターンAによる圧縮応力層厚は5 μm であった。

- [0039] この化学強化ガラスを市販の超硬製ホイールチップを用い、一般の切断作業に準ずるスクライブ(負荷重量:2kg)および分断テストを行ったところ、問題なく切断することができた。

比較例1

- [0040] 厚さ0.7mmのソーダ石灰系フロートガラスを460°Cの硝酸カリウム溶融塩の中に10時間浸漬してイオン交換処理後、380°Cに設定した冷却槽に化学強化ガラスを移動し、通常に行われている冷却速度(約10°C/min)で冷却し、所定の化学強化ガラス製品を得た。このガラスの応力パターンを図3に示す。このように、1種類の応力パターンを有している。応力パターンAから求められる表面応力値と、圧縮応力パターンBをガラス表面まで延長させたラインから求められる仮の表面応力値との比は当然ながら1.0であった。また、圧縮応力層厚(応力パターンA及びB)は33 μm であった。

[0041] この化学強化ガラスを市販の超硬製ホイールチップを用い、一般の切断作業に準ずるスクライブ(負荷重量:2kg)および分断テストを行ったところ、スリップが顕著であった。そこで、切断圧を強くして(最終的な負荷重量:7kg)検討したところ、スクライブ線から線状の多くのガラス粉が発生し、化学強化ガラス製品として使用することはできなかった。また、スクライブ線に沿って分断できないところ、すなわち切断線からはずれていたところもあった。

比較例2

[0042] 厚さ0.7mmのソーダ石灰系フロートガラスを460℃の硝酸カリウム溶融塩の中に10時間浸漬してイオン交換処理後、550℃に設定した冷却槽に化学強化ガラスを移動し、さらにその中で60分間保持した。その後は、通常に行われている冷却速度(約10℃/min)で冷却し、所定の化学強化ガラスを得た。このガラスの応力パターンを図4に示す。応力パターンAから求められる表面応力値と、圧縮応力パターンBをガラス表面まで延長させたラインから求められる仮の表面応力値との比は0.7であった。また、応力パターンAによる圧縮応力層厚は17 μm であった。

[0043] この化学強化ガラスを市販の超硬製ホイールチップを用い、一般の切断作業に準ずるスクライブ(負荷重量:2kg)および分断テストを行ったところ、スリップが顕著であった。そこで、負荷重量を5kgとして検討したところ、この化学強化ガラスは破壊してしまった。

[0044] 以上の実施例1から2までの結果から示されるように、本発明の上記の工程をイオン交換工程後に付加することにより、切断しやすい化学強化ガラスを得ることができた。上述したとおり、以下の実施例3-6は本発明の第2の特徴を例証するものである。

実施例 3

[0045] 厚さ0.7mmのソーダ石灰系フロートガラスを460℃の硝酸カリウム溶融塩の中に10時間浸漬してイオン交換処理を行った。その直後、510℃に設定した冷却槽に化学強化ガラスを移動し、さらにその中で60分間保持した。その後は、通常に行われている冷却速度(約10℃/min)で冷却し、所定の化学強化ガラス製品を得た。なお、この化学強化ガラス製品の表面硬度は、570kgf/cm²であった。

[0046] この化学強化ガラスを市販の超硬製ホイールチップを用い、一般の切断作業に準

ずるスクライブ(負荷重量:2kg)および分断テストを行ったところ、問題なく切断することができた。

実施例 4

[0047] 厚さ0.55mmのソーダ石灰系フロートガラスを470℃の硝酸カリウム溶融塩の中に4時間浸漬してイオン交換処理を行った。その直後、515℃に設定した冷却槽に化学強化ガラスを移動し、さらにその中で20分間保持した。その後は、通常に行われている冷却速度(約10℃/min)で冷却し、所定の化学強化ガラス製品を得た。なお、この化学強化ガラス製品の表面硬度は、580kgf/cm²であった。

[0048] この化学強化ガラスを市販の超硬製ホイールチップを用い、一般の切断作業に準ずるスクライブ(負荷重量:2kg)および分断テストを行ったところ、問題なく切断することができた。

実施例 5

[0049] 厚さ0.7mmのソーダ石灰系フロートガラスを410℃の硝酸カリウム溶融塩の中に24時間浸漬してイオン交換処理を行った。その直後、550℃に設定した冷却槽に化学強化ガラスを移動し、さらにその中で3分間保持した。その後は、通常に行われている冷却速度(約10℃/min)で冷却し、所定の化学強化ガラス製品を得た。なお、この化学強化ガラス製品の表面硬度は、585kgf/cm²であった。

[0050] この化学強化ガラスを市販の超硬製ホイールチップを用い、一般の切断作業に準ずるスクライブ(負荷重量:2kg)および分断テストを行ったところ、問題なく切断することができた。

実施例 6

[0051] 厚さ1.1mmのソーダ石灰系フロートガラスを490℃の硝酸カリウム溶融塩2時間化学強化処理を行った後、540℃で2分間保持し、所定の化学強化ガラスを得た。なお、この化学強化ガラス製品の表面硬度は、585kgf/cm²であった。

[0052] この化学強化ガラスを市販の超硬製ホイールチップを用いてスクライブし、分断するテストを行ったところ、少しガラス上ですべるような感触があったが、最終的には問題なく切断することができた。

比較例3

- [0053] 比較例1と同一の工程を行うことによって所定の化学強化ガラス製品を得た。なお、この化学強化ガラス製品の表面硬度は、 600kgf/cm^2 であった。
- [0054] この化学強化ガラスを市販の超硬製ホイールチップを用い、一般の切断作業に準ずるスクライブ(負荷重量:2kg)および分断テストを行ったところ、スリップが顕著であった。そこで、切断圧を強くして(最終的な負荷重量:7kg)検討したところ、スクライブ線から線状の多くのガラス粉が発生し、化学強化ガラス製品として使用することはできなかった。また、スクライブ線に沿って分断できないところ、すなわち切断線からはずれていたところもあった。

比較例4

- [0055] 厚さ0.55mmのソーダ石灰系フロートガラスを 470°C の硝酸カリウム溶融塩の中に4時間浸漬してイオン交換処理を行った。その後は、 380°C に設定した冷却槽に化学強化ガラスを移動し、通常に行われている冷却速度(約 $10^\circ\text{C}/\text{min}$)で冷却し、所定の化学強化ガラス製品を得た。なお、この化学強化ガラス製品の表面硬度は、 605kgf/cm^2 であった。
- [0056] この化学強化ガラスを市販の超硬製ホイールチップを用い、一般の切断作業に準ずるスクライブ(負荷重量:2kg)および分断テストを行ったところ、スリップが顕著であった。そこで、切断圧を強くして(最終的な負荷重量:5kg)検討したところ、この化学強化ガラスは破壊してしまった。

比較例5

- [0057] 厚さ1.1mmのアルミノホウ酸系ガラスを 460°C の硝酸カリウム溶融塩の中に10時間浸漬してイオン交換処理後、 380°C に設定した冷却槽に化学強化ガラスを移動し、通常に行われている冷却速度(約 $10^\circ\text{C}/\text{min}$)で冷却し、所定の化学強化ガラス製品を得た。なお、この化学強化ガラス製品の表面硬度は、 640kgf/cm^2 であった。
- [0058] この化学強化ガラスを市販の超硬製ホイールチップを用い、一般の切断作業に準ずるスクライブ(負荷重量:2kg)および分断テストを行ったところ、スリップが顕著であった。そこで、切断圧を強くして(最終的な負荷重量:5kg)検討したが、切断線にそった切断を行うことはできなかった。

- [0059] 以上の実施例3から6までの結果から示されるように、本発明の第2の特徴の工程をイオン交換工程後に付加することにより、切断しやすい化学強化ガラスを得ることができた。なお、ガラスの表面硬度は、市販のビッカース硬度計(明石製作所製)を用い、すべて50gの負荷で測定した。上述したとおり、以下の実施例7-9は本発明の第3の特徴を例証するものである。

実施例 7

- [0060] 厚さ0.7mmのソーダ石灰系フロートガラスを460℃の硝酸カリウム溶融塩に10時間浸漬して第1の化学強化(イオン交換)処理を行った後、510℃の浸漬液温度で60分間第2のイオン交換処理(硝酸カリウム溶融塩に浸漬)を行った。その直後、500℃に設定した冷却槽に化学強化ガラスを移動し、さらにその中で60分間保持した。その後は、通常に行われている冷却速度(約10℃/min)で冷却し、所定の化学強化ガラス製品を得た。なお、この化学強化ガラス製品の表面硬度は、565kgf/cm²であった。

- [0061] この化学強化ガラスを市販の超硬製ホイールチップを用い、一般の切断作業に準ずるスクライブ(負荷重量:2kg)および分断テストを行ったところ、問題なく切断することができた。

実施例 8

- [0062] 厚さ0.55mmのソーダ石灰系フロートガラスを470℃の硝酸カリウム溶融塩に4時間浸漬して第1の化学強化(イオン交換)処理を行った後、510℃の浸漬液温度で20分間第2のイオン交換処理(硝酸カリウム溶融塩に浸漬)を行った。その直後、500℃に設定した冷却槽に化学強化ガラスを移動し、さらにその中で20分間保持した。その後は、通常に行われている冷却速度(約10℃/min)で冷却し、所定の化学強化ガラス製品を得た。なお、この化学強化ガラス製品の表面硬度は、580kgf/cm²であった。

- [0063] この化学強化ガラスを市販の超硬製ホイールチップを用い、一般の切断作業に準ずるスクライブ(負荷重量:2kg)および分断テストを行ったところ、問題なく切断することができた。

実施例 9

[0064] 厚さ1.1mmのソーダ石灰系フロートガラスを505℃の硝酸カリウム溶融塩に1時間浸漬して第1の化学強化(イオン交換)処理を行った後、525℃の浸漬液温度で10分間第2のイオン交換処理(硝酸カリウム溶融塩に浸漬)を行った。その直後、500℃に設定した冷却槽に化学強化ガラスを移動し、さらにその中で3分間保持した。その後は、通常に行われている冷却速度(約10℃/min)で冷却し、所定の化学強化ガラス製品を得た。なお、この化学強化ガラス製品の表面硬度は、585kgf/cm²であった。

[0065] この化学強化ガラスを市販の超硬製ホイールチップを用い、一般の切断作業に準ずるスクライブ(負荷重量:2kg)および分断テストを行ったところ、少しガラス上ですべるような感触があったが、最終的には問題なく切断することができた。

比較例6

[0066] 厚さ0.7mmのソーダ石灰系フロートガラスを460℃の硝酸カリウム溶融塩に10時間浸漬して化学強化(イオン交換)処理を行なった後、すぐに冷却工程に入れて化学強化ガラスを製造した。

[0067] この化学強化ガラスを市販の超硬製ホイールチップを用いてスクライブし、分断するテストを行ったところ、スリップが顕著であった。そこで、切断圧を強くして検討したところ、スクライブ線から線状の多くのガラス粉が発生し、化学強化ガラス製品として使用することはできなかった。また、スクライブ線に沿って分断できない場合もあった。

比較例7

[0068] 厚さ0.55mmのソーダ石灰系フロートガラスを470℃の硝酸カリウム溶融塩に4時間浸漬して化学強化(イオン交換)処理を行った後、すぐに冷却工程に入れて化学強化ガラスを製造した。

[0069] この化学強化ガラスを市販の超硬製ホイールチップを用いてスクライブし、分断するテストを行ったところ、スリップが顕著であった。そこで、切断圧を強くして検討したところ、この化学強化ガラスは破壊してしまった。

比較例8

[0070] 厚さ1.1mmのアルミノホウ酸系ガラスを460℃の硝酸カリウム溶融塩に10時間浸

漬して化学強化(イオン交換)処理を行なった後、すぐに冷却工程に入れて化学強化ガラスを製造した。

[0071] この化学強化ガラスを市販の超硬製ホイールチップを用いてスクライブし、分断するテストを行ったところ、スリップが顕著であった。そこで、切断圧を強くして検討したが、この化学強化ガラスをスクライブ線に沿って切断することはできなかった。

[0072] 以上の実施例7から9までの結果から示されるように、本発明の第3の特徴の工程をイオン交換工程後に付加することにより、切断しやすい化学強化ガラスを得ることができた。

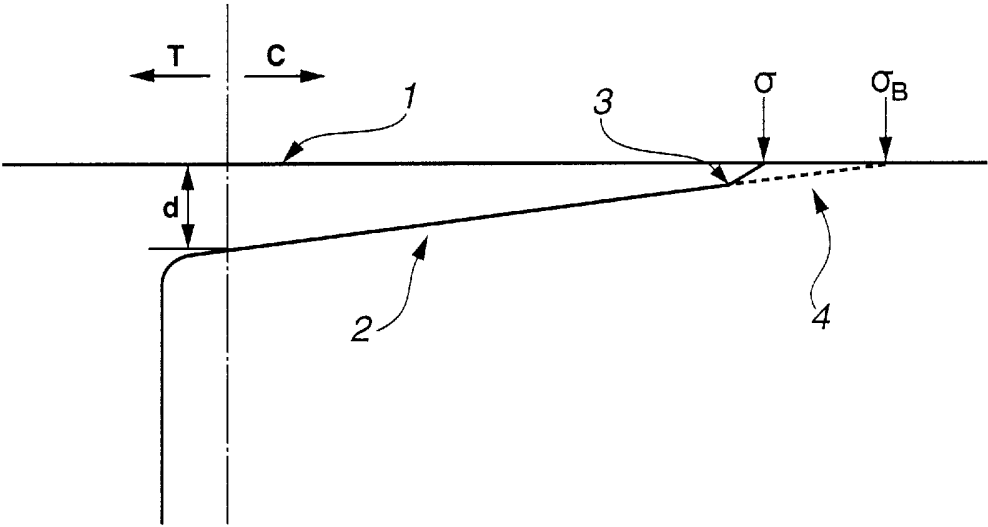
請求の範囲

- [1] イオン交換することによりガラス表層に圧縮応力層を形成させた化学強化ガラスにおいて、ガラス表面に近い方の応力パターンAとガラス内層側の応力パターンBとの2種類の応力パターンを圧縮応力層の中に有すことを特徴とする化学強化ガラス。
- [2] 応力パターンA及び応力パターンBをそれぞれ1次関数で近似する場合において、応力パターンAと応力パターンBは別の傾きをもつことを特徴とする請求項1に記載の化学強化ガラス。
- [3] 応力パターンAから求められる表面応力値は、応力パターンBをガラス表面まで延長させたラインから求められる仮の表面応力値よりも小さな値となることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の化学強化ガラス。
- [4] 応力パターンAから求められる表面応力値と、圧縮応力パターンBをガラス表面まで延長させたラインから求められる仮の表面応力値との比が0.8以上0.95以下であることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれかに記載の化学強化ガラス。
- [5] 応力パターンAによる圧縮応力層厚が $2\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれかに記載の化学強化ガラス。
- [6] イオン交換処理することによりガラス表層に圧縮応力層を形成させる化学強化ガラスの製造方法において、イオン交換のための浸漬処理後にその浸漬液温度よりも 10°C 以上高い温度の環境下で保持することを特徴とする化学強化ガラスの製造方法。
- [7] 浸漬処理後にその浸漬液温度よりも 10°C 以上 50°C 以下の高い温度で、10分間以上60分間以下保持することを特徴とする請求項6に記載の化学強化ガラスの製造方法。
- [8] 浸漬液温度を 460°C 以上 510°C 以下とすることを特徴する請求項7に記載の化学強化ガラスの製造方法。
- [9] 浸漬処理後に浸漬液温度よりも 50°C 以上 150°C 以下の高い温度で、1分間以上30分間以下保持することを特徴とする請求項6に記載の化学強化ガラスの製造方法。
- [10] 浸漬液温度を 410°C 以上 500°C 以下とすることを特徴する請求項9に記載の化学強化ガラスの製造方法。
- [11] 請求項6乃至請求項10のいずれかに記載の方法で製造されたことを特徴とする化

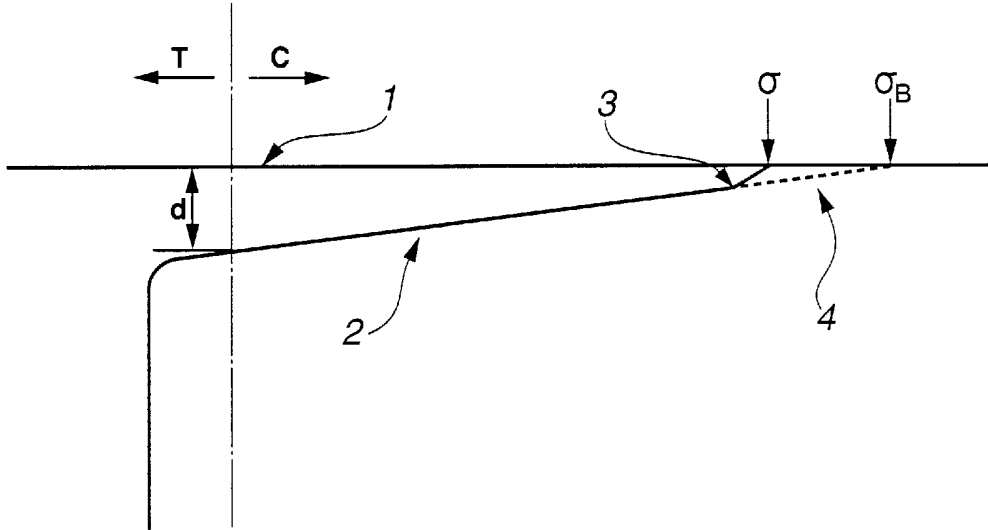
学強化ガラス。

- [12] 化学強化ガラスの表面硬度が $560\sim 590\text{kgf/cm}^2$ にあることを特徴とする請求項11に記載の化学強化ガラス。
- [13] 歪点が 470°C 以上 530°C 以下のソーダ石灰ガラスをイオン交換処理することを特徴とする請求項11又は請求項12に記載の化学強化ガラス。
- [14] イオン交換することによりガラス表層に圧縮応力層を形成させる化学強化ガラスの製造方法において、イオン交換のための第1の浸漬処理後にその浸漬液温度よりも 20°C 以上 50°C 以下の高い温度で10分間以上60分間以下の第2の浸漬処理することを特徴とする化学強化ガラスの製造方法。
- [15] 第1浸漬処理の浸漬液温度を 450°C 以上 510°C 以下とすることを特徴する請求項14に記載の化学強化ガラスの製造方法。
- [16] 請求項14又は請求項15の方法で製造されたことを特徴とする化学強化ガラス。
- [17] 製造された化学強化ガラスの表面硬度が $560\sim 590\text{kgf/cm}^2$ にあることを特徴とする請求項16に記載の化学強化ガラス。
- [18] 歪点が 470°C 以上 530°C 以下のソーダ石灰ガラスをイオン交換処理することを特徴とする請求項16又は請求項17に記載の化学強化ガラス。

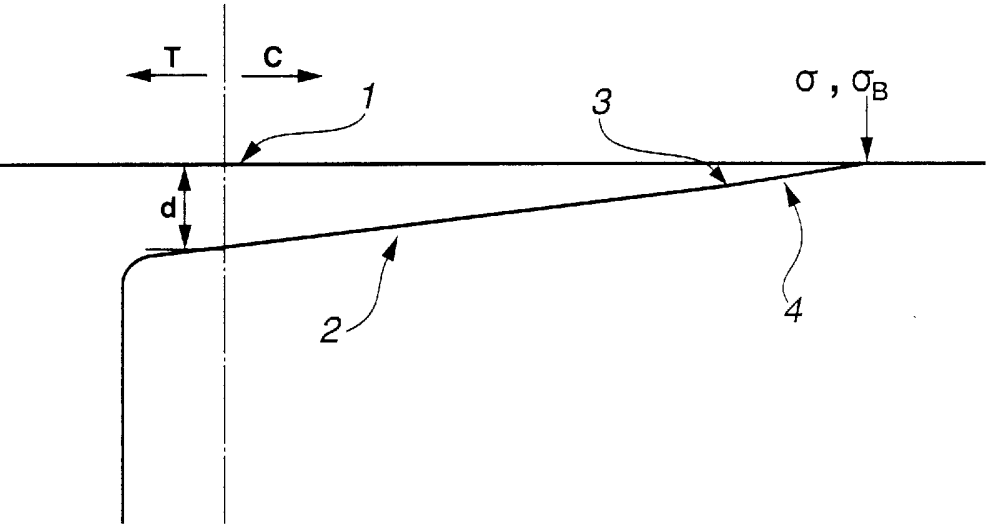
[図1]



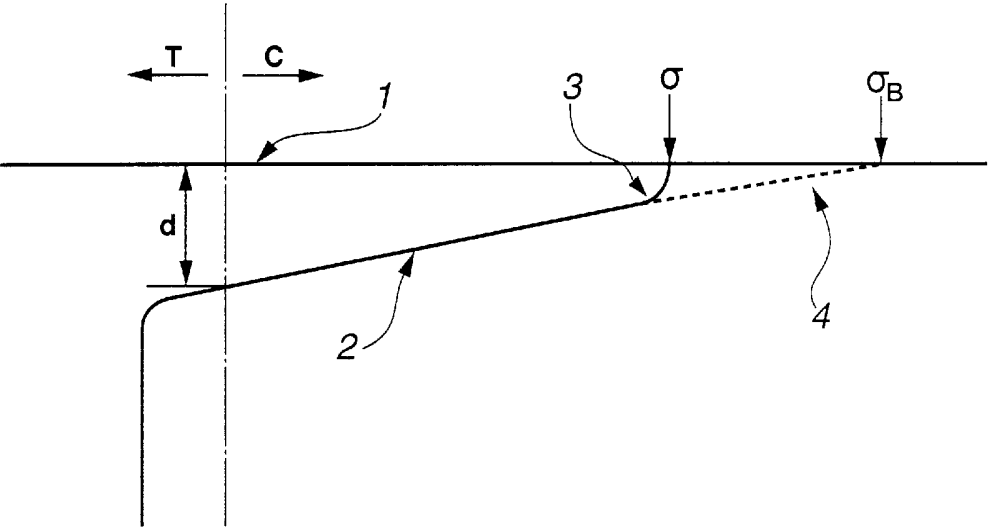
[図2]



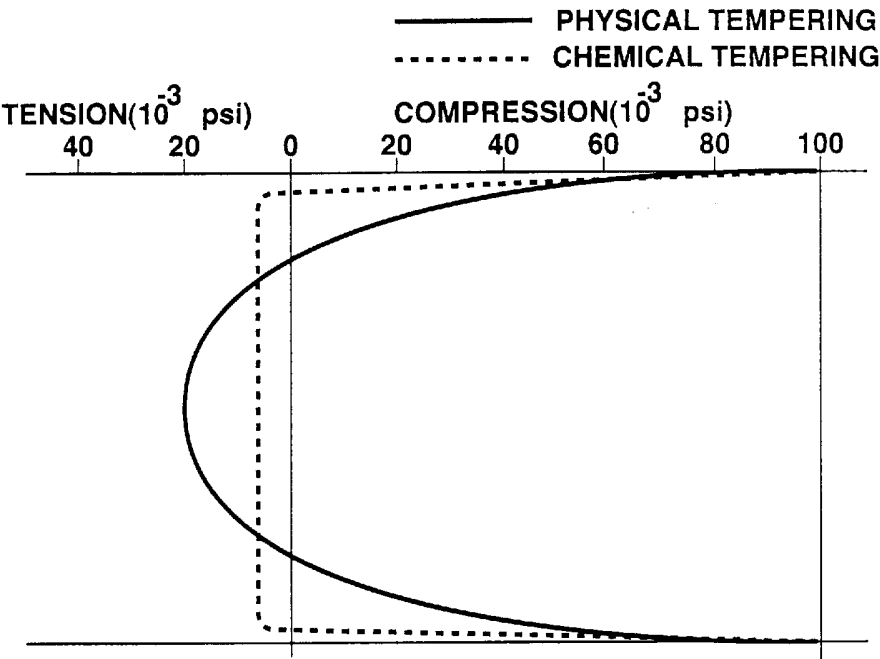
[図3]



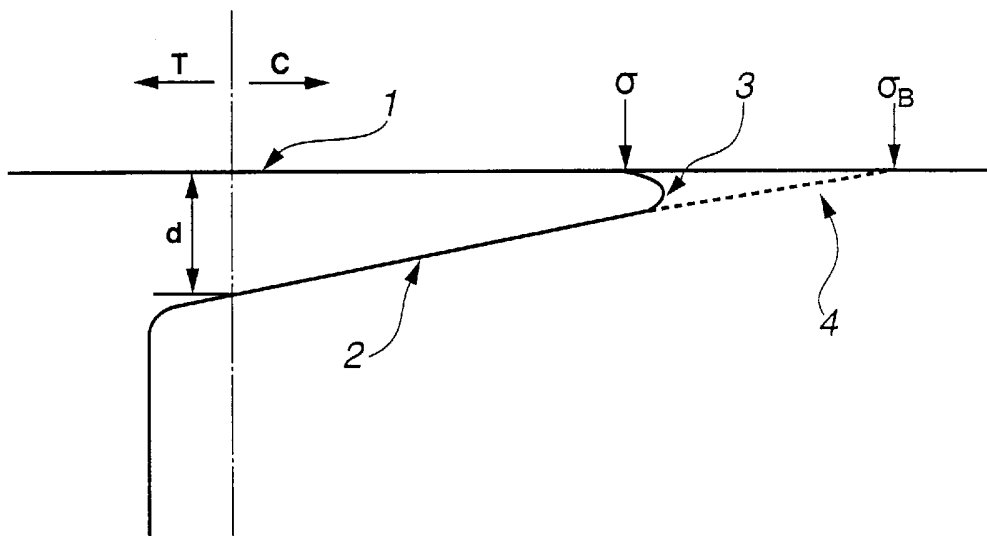
[圖4]



[圖5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007103

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C03C21/00		
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) Int.Cl ⁷ C03C15/00-23/00		
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 1996-2004 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 61-251541 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 08 November, 1986 (08.11.86), Full text; Fig. 1 (Family: none)	1-4, 6-18 5
Y A	JP 2001-348245 A (Hoya Corp.), 18 December, 2001 (18.12.01), Claim 1; Par. Nos. [0003], [0004], [0016], [0062] & US 2001/0049327 A1	5 1-4, 6-18
☐ 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 14 July, 2004 (14.07.04)		Date of mailing of the international search report 10 August, 2004 (10.08.04)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C03C21/00

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. Cl⁷ C03C15/00-23/00

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 1971-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004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 請求の範囲の番号
X	JP 61-251541 A (旭硝子株式会社) 1986. 11. 08, 全文, 第1図 (ファミリーなし)	1-4, 6-18
Y		5
Y	JP 2001-348245 A (ホーヤ株式会社) 2001. 12. 18, 請求項1, 段落【0003】、【000	5
A	4】、【0016】、【0062】 & US 2001/004 9327 A1	1-4, 6-18

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ 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

14. 07. 2004

国際調査報告の発送日

10. 8. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

板谷 一弘

4 T

3386

電話番号 03-3581-1101 内線 3465