

(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
2015年1月22日(22.01.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/008766 A1

- (51) 国際特許分類:
C03C 21/00 (2006.01) C03C 23/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/068836
- (22) 国際出願日: 2014年7月15日(15.07.2014)
- (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 2013-151116 2013年7月19日(19.07.2013) 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: 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). 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). 玉井 喜芳(TAMAI Kiyoshi); 〒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). 鈴木 祐一(SUZUKI Yuichi); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 小林 大介(KOBAYASHI

Daisuke); 〒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). 世良 洋一(SERA Yoichi); 〒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). 山田 拓(YAMADA Taku); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).

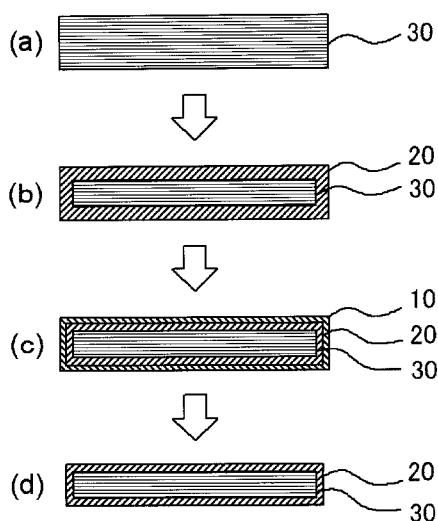
(74) 代理人: 濱田 百合子, 外(HAMADA Yuriko et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング10階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, LT, 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.

[続葉有]

(54) Title: CHEMICALLY STRENGTHENED GLASS

(54) 発明の名称: 化学強化ガラス



(57) Abstract: Provided is a chemically strengthened glass comprising a compressive stress layer that is formed on a surface layer of the chemically strengthened glass using an ion exchange method. The surface roughness (R_a) is 0.20 nm or more. The hydrogen concentration (Y) in an area that is at a depth (X) from the outermost surface of the glass satisfies the relational expression (I) when $X = 0.1-0.4$ (μm). The surface strength (F) (in N) as measured using a ball-on-ring test with respect to the plate thickness (t) (in mm) of a glass plate of the chemically strengthened glass satisfies $F \geq 1500 \times t^2$. The chemically strengthened glass has no polishing flaws on the surface thereof. Relational expression (I): $Y = aX + b$. The meaning of each of the symbols in relational expression (I) is as follows: Y is hydrogen concentration (H_2O conversion, mol/L); X is the depth (μm) from the outermost surface of the glass; a is 0.270 to -0.005; and b is 0.020 to 0.220.

(57) 要約: 表層にイオン交換法により形成された圧縮応力層を有する化学強化ガラスであって、表面粗さ (R_a) が 0.20 nm 以上であり、ガラスの最表面から深さ X の領域における水素濃度 Y が、 $X = 0.1 \sim 0.4$ (μm) において下記関係式 (I) を満たし、ボールオンリング試験により測定した面強度 F (N) が、ガラス板の板厚 t (mm) に対して、 $F \geq 1500 \times t^2$ であり、かつ、表面に研磨傷を有さない化学強化ガラス。 $Y = aX + b$ (I) [式 (I) における各記号の意味は下記の通りである。 Y : 水素濃度 (H_2O 換算, mol/L) X : ガラス最表面からの深さ (μm) a : 0.270 ~ -0.005 b : 0.020 ~ 0.220]



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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))

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] デジタルカメラ、携帯電話または携帯情報端末PDA (Personal Digital Assistants) 等のフラットパネルディスプレイ装置において、ディスプレイの保護および美観を高めるために、画像表示部分よりも広い領域となるように薄い板状のカバーガラスをディスプレイの前面に配置することが行われている。ガラスは理論強度が高いものの、傷がつくことで強度が大幅に低下するため、強度が求められるカバーガラスには、イオン交換等によりガラス表面に圧縮応力層を形成した化学強化ガラスが用いられている。

[0003] フラットパネルディスプレイ装置に対する軽量化および薄型化の要求に伴い、カバーガラス自身も薄くすることが要求されている。したがってカバーガラスには、その目的を満たすために表面及び端面ともにさらなる強度が求められる。

[0004] 化学強化ガラスの強度を向上するために、従来、化学強化処理後に表面エッチング処理を施すことが知られている（特許文献1）。

[0005] ここで、ガラスの強度に関し、ガラス中の水素（水分）の存在によってガラスの強度が低下することが知られている（非特許文献1、2）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：日本国特表2013-516387号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：S. ITO et. al., “Crack Blunting of High-Silica Glass”, Journal o

f the American Ceramic Society, Vol. 65, No. 8, (1982), 368-371

非特許文献2: Won-Taek Han et. al., "Effect of residual water in silica glass on static fatigue", Journal of Non-Crystalline Solids, 127, (1991) 97-104

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 本発明者らは、化学強化後にガラスの強度が低下することがあり、その主原因は雰囲気中の水分がガラス表層に侵入することにより化学的欠陥が生成するためであることを見出した。また、この現象は化学強化に限らず、ガラスの製造工程において昇温工程を経ることにより発生することを見出した。
- [0009] ガラス表層の水分を除去する手法として、化学強化後のガラス表面を研磨したり、フッ酸等に浸漬してエッチング処理をする等の手法により、水分を含有する層を削り取ることも考えられる。しかしながら研磨によってガラス表面が傷つき、強度がかえって低下してしまうおそれがある。また、ガラス表面に潜傷がある場合、フッ酸等を用いたエッチング処理では、潜傷が拡大し、ピットによる外観不良が発生するおそれがある。さらに、フッ酸は安全面から取り扱いに注意を要する。
- [0010] 本発明は、化学強化を行なってもガラスの強度が低下するのを効果的に抑制す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

- [0011] 本発明者らは、化学強化ガラスの表層における水素濃度プロファイルを特定の範囲とすること、及び、表面粗さ（ R_a ）が特定値以上であることで、化学強化後のガラス表面を研磨あるいはフッ酸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、及び、面強度の信頼性が向上することを見出し、本発明を完成させた。

[0012] すなわち本発明は以下の通りである。

<1>

表層にイオン交換法により形成された圧縮応力層を有する化学強化ガラスであって、

表面粗さ (R_a) が 0.20 nm 以上であり、

ガラスの最表面から深さ X の領域における水素濃度 Y が、 $X = 0.1 \sim 0.4$ (μm) において下記関係式 (1) を満たし、

ボールオンリング試験により下記条件で測定した面強度 F (N) が、ガラス板の板厚 t (mm) に対して、 $F \geq 1500 \times t^2$ であり、

かつ、表面に研磨傷を有さない化学強化ガラス。

$$Y = aX + b \quad (1)$$

〔式 (1) における各記号の意味は下記の通りである。〕

Y : 水素濃度 (H_2O 換算、 mol/L)

X : ガラス最表面からの深さ (μm)

a : $-0.270 \sim -0.005$

b : $0.020 \sim 0.220$ 〕

ボールオンリング試験条件：

板厚 t (mm) のガラス板を、直径 30 mm 、接触部が曲率半径 2.5 mm の丸みを持つステンレスリング上に配置し、該ガラス板に直径 10 mm の鋼球体を接触させた状態で、該球体を静的荷重条件下で該リングの中心に荷重し、ガラスが破壊された際の破壊荷重 (単位 N) を BOR 強度とし、該 BOR 強度の 20 回の測定平均値を面強度 F とする。ただし、ガラスの破壊起点が、該球体の荷重点から 2 mm 以上離れている場合は、平均値算出のためのデータより除外する。

<2>

前記ガラスがアルミノシリケートガラス、アルミノボロシリケートガラス又はソーダライムガラスである、上記<1>に記載の化学強化ガラス。

発明の効果

[0013] 本発明の化学強化ガラスによれば、ガラス表層における水素濃度プロファイルを特定の範囲とすること、及び、表面粗さ（ R_a ）が特定値以上であることにより、化学強化後のガラス表面を研磨せずともガラスの面強度を大幅に向上させること、及び、面強度の信頼性が向上することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]図1は、ボールオンリング試験の方法を説明するための概略図である。

[図2]図2は、本発明に係る化学強化ガラスの製造工程を表す模式図である。

[図3]図3は、実施例1、実施例2で得られた各化学強化ガラスの表層の水素濃度プロファイルプロットしたグラフである。

[図4]図4は、実施例3、実施例4で得られた各化学強化ガラスの表層の水素濃度プロファイルプロットしたグラフである。

[図5]図5は、比較例1、比較例2、比較例3で得られた各化学強化ガラスの表層の水素濃度プロファイルプロットしたグラフである。

[図6]図6は実施例1で得られた化学強化ガラスの表層の水素濃度プロファイルプロットしたグラフから関係式（1）を導くための説明図である。

[図7]図7は比較例1で得られた化学強化ガラスの表層の水素濃度プロファイルプロットしたグラフから関係式（1）を導くための説明図である。

[図8]図8は、実施例1及び比較例1で得られた各化学強化ガラスのBOR強度評価のワイブルプロットである。

[図9]図9は、参考例1の化学強化ガラス表面のAFM画像である。走査エリアは、 $5 \times 5 \mu m^2$ である。

[図10]図10は、実施例1の化学強化ガラス表面のAFM画像である。走査エリアは、 $5 \times 5 \mu m^2$ である。

[図11]図11は、実施例3及び参考例2で得られた各化学強化ガラスのBOR強度評価のワイブルプロットである。

[図12]図12は、実施例3及び参考例2で得られた各化学強化ガラスの表層の水素濃度プロファイルプロットしたグラフである。

[図13]図13は表面研磨傷を有するガラス表面のAFM画像である。

[図14]図 1 4 は表面研磨傷を有さないガラス表面の A F M 画像である。

発明を実施するための形態

[0015] 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。

ここで、本明細書において“質量％”と“重量％”、“質量 p p m”と“重量 p p m”とは、それぞれ同義である。また、単に“p p m”と記載した場合は、“重量 p p m”のことを示す。

[0016] <化学強化ガラス>

本発明に係る化学強化ガラスは、表層にイオン交換法により形成された圧縮応力層を有する化学強化ガラスであって、ガラスの最表面からの一定の深さ領域における水素濃度が後述する関係式(1)を満たし、かつ、ガラス表面に研磨傷を有さないことを特徴とする。

[0017] 圧縮応力層とは、原料であるガラスを硝酸カリウム等の無機塩と接触させることによって、ガラス表面の N a イオンと熔融塩中の K イオンとがイオン交換されることで形成される高密度層のことである。

[0018] 本発明の化学強化ガラスは、ガラス表層における水素濃度プロファイルが特定の範囲にある。具体的には、ガラスの最表面からの深さ X の領域における水素濃度 Y が、 $X = 0.1 \sim 0.4 (\mu m)$ において下記関係式(1)を満たす。

$$Y = a X + b \quad (1)$$

[式(1)における各記号の意味は下記の通りである。

Y : 水素濃度 (H_2O 換算、 mol/L)

X : ガラスの最表面からの深さ (μm)

a : $-0.270 \sim -0.005$

b : $0.020 \sim 0.220$]

[0019] ガラスの強度に関し、ガラス中の水素(水分)の存在によってガラスの強度が低下することは知られているが、本発明者らは、化学強化処理後に強度

が低下することがあり、その主原因は雰囲気中の水分がガラスに侵入することにより化学的欠陥が生成するためであることを見出した。また、この現象は化学強化に限らず、ガラスの製造工程において昇温工程を経ることにより発生することも見出されている。

ガラス中の水素濃度が高いと、ガラスの $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ の結合ネットワークの中に水素が $\text{Si}-\text{OH}$ の形で入り、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ の結合が切れる。ガラス中の水素濃度が高いと $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ の結合が切れる部分が多くなり、化学的欠陥が生成され易くなり、強度が低下すると考えられる。

[0020] 上記関係式 (1) は、最表面からの深さ $X = 0.1 \sim 0.4 \mu\text{m}$ の領域において成り立つものである。イオン交換により形成される圧縮応力層の厚さは、化学強化の程度によるが、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲で形成される。そして、ガラスへの水素の侵入深さは、拡散係数、温度および時間に従い、水素の侵入量はこれらに加えて雰囲気中の水分量が影響する。化学強化後の水素濃度は、最表面が最も高く、圧縮応力層が形成されていない深部（バルク）にかけて徐々に低下する。上記関係式 (1) はその低下具合を規定したものであるが、最表面 ($X = 0 \mu\text{m}$) では、経時変質により水分濃度が変化する可能性があるため、その影響がないと考えられる近表面 ($X = 0.1 \sim 0.4 \mu\text{m}$) の領域において成り立つものとした。

[0021] 式 (1) において、 a は水素濃度の低下具合を規定する傾きである。 a の範囲は $-0.270 \sim -0.005$ であり、好ましくは $-0.240 \sim -0.030$ であり、より好ましくは $-0.210 \sim -0.050$ である。

式 (1) において、 b は最表面 ($X = 0 \mu\text{m}$) における水素濃度に相当する。 b の範囲は $0.020 \sim 0.220$ であり、好ましくは $0.020 \sim 0.215$ であり、より好ましくは $0.030 \sim 0.210$ であり、さらに好ましくは $0.040 \sim 0.200$ である。

[0022] 一般的に、ガラスの強度低下は、外部からの機械的な圧力によりガラス表面に存在する微小クラックが伸展することが原因と考えられている。非特許文献 2 によれば、クラックの先端のガラス構造が $\text{Si}-\text{OH}$ リッチな状態で

あるほど、クラックが伸展しやすいと考察されている。クラックの先端が雰囲気中に暴露されていると仮定すれば、クラックの先端の Si-OH 量は、ガラス最表面の水素濃度と正の相関を示すと推測される。従って、最表面の水素濃度に相当する b は上記に示す程度の低い範囲が好ましい。

図3～図5に示す通り、化学強化工程を経たガラスについては、水素の侵入深さに顕著な違いが認められなかった。水素の侵入深さは化学強化工程条件に依存して変化する可能性が高いが、仮に変化しないとすれば、最表面の水素濃度に相当する b と水素濃度の低下具合を規定する傾きに相当する a には負の相関が現れる。従って、 a は上記に示す程度の高い範囲が好ましい。

[0023] このように、本発明では、表層の水素濃度そのもののみを規定するのではなく、水素濃度プロファイルに着目し、表層水素濃度とその低下具合を特定の範囲に規定することで、化学強化ガラスの強度を大幅に向上できることを見出したものである。

[0024] [水素濃度プロファイル測定方法]

ここで、ガラスの水素濃度プロファイル(H_2O 濃度、 mol/L)とは以下の分析条件下で測定したプロファイルである。

ガラス基板の水素濃度プロファイルの測定には二次イオン質量分析法(Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS)を用いた。SIMSにて定量的な水素濃度プロファイルを得る場合には、水素濃度既知の標準試料が必要である。標準試料の作製方法および水素濃度定量方法を以下に記す。

- 1) 測定対象のガラス基板の一部を切り出す。
- 2) 切り出したガラス基板の表面から $50\mu\text{m}$ 以上の領域を研磨あるいはケミカルエッチングによって除去する。除去処理は両面とも行う。すなわち、両面での除去厚みは $100\mu\text{m}$ 以上となる。この除去処理済みガラス基板を標準試料とする。
- 3) 標準試料について赤外分光法(Infrared spectroscopy: IR)を実施し、IRスペクトルの 3550cm^{-1} 付近のピークト

ップの吸光度高さ A_{3550} および 4000 cm^{-1} の吸光度高さ A_{4000} (ベースライン) を求める。

4) 標準試料の板厚 d (cm) をマイクロメーターなどの板厚測定器を用いて測定する。

5) 文献Aを参考に、ガラスの H_2O の赤外実用吸光係数 $\varepsilon_{\text{pract}}$ ($\text{L} / (\text{mol} \cdot \text{cm})$) を75とし、式11を用いて標準試料の水素濃度 (H_2O 換算、 mol / L) を求める。

標準試料の水素濃度 = $(A_{3550} - A_{4000}) / (\varepsilon_{\text{pract}} \cdot d) \dots$
式11

文献A) S. Ilievski et al., Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol., 73 (2000) 39.

[0025] 測定対象のガラス基板と上記の方法によって得られた水素濃度既知の標準試料を同時にSIMS装置内へ搬送し、順番に測定を行い、 $^1\text{H}^-$ および $^{30}\text{Si}^-$ の強度の深さ方向プロファイルを取得する。その後、 $^1\text{H}^-$ プロファイルから $^{30}\text{Si}^-$ プロファイルを除いて、 $^1\text{H}^- / ^{30}\text{Si}^-$ 強度比の深さ方向プロファイルを得る。標準試料の $^1\text{H}^- / ^{30}\text{Si}^-$ 強度比の深さ方向プロファイルより、深さ $1\text{ }\mu\text{m}$ から $2\text{ }\mu\text{m}$ までの領域における平均 $^1\text{H}^- / ^{30}\text{Si}^-$ 強度比を算出し、この値と水素濃度との検量線を、原点を通過するように作成する(1水準の標準試料での検量線)。この検量線を用い、測定対象のガラス基板のプロファイルの縦軸の $^1\text{H}^- / ^{30}\text{Si}^-$ 強度比を水素濃度へ変換する。これにより、測定対象のガラス基板の水素濃度プロファイルを得る。なお、SIMSおよびIRの測定条件は以下の通りである。

[0026] [SIMSの測定条件]

装置：アルバック・ファイ社製 ADEPT1010

一次イオン種： Cs^+

一次イオンの加速電圧： 5 kV

一次イオンの電流値： 500 nA

一次イオンの入射角：試料面の法線に対して 60°

一次イオンのラスターサイズ： $300 \times 300 \mu\text{m}^2$

二次イオンの極性：マイナス

二次イオンの検出領域： $60 \times 60 \mu\text{m}^2$ （一次イオンのラスターサイズの4%）

E S A I n p u t L e n s : 0

中和銃の使用：有

横軸をスパッタ時間から深さへ変換する方法：分析クレータの深さを触針式表面形状測定器（Veece社製Dektak150）によって測定し、一次イオンのスパッタレートを求める。このスパッタレートを用いて、横軸をスパッタ時間から深さへ変換する。

^1H -検出時のField Axis Potential：装置ごとに最適値が変化する可能性がある。バックグラウンドが十分にカットされるように測定者が注意しながら値を設定する。

[0027] [I R の測定条件]

装置：Thermo Fisher Scientific社製Nico-p
lan / Nicolet 6700

分解能： 4 cm^{-1}

積算：16

検出器：TGS検出器

[0028] 上記分析条件により測定したガラスの水素濃度プロファイル（ H_2O 濃度、 mol/L ）から関係式〔1〕を導くには、以下の手順による。図6及び図7に示す通り、 0.1 から $0.4 \mu\text{m}$ の深さ領域の水素濃度プロファイルに対して線形近似を行う。得られた近似直線の式を関係式〔1〕とする。

また、 a 及び b を制御する手段としては、例えば、化学強化工程における融剤濃度、ナトリウム濃度、温度、時間等を変更することが挙げられる。

[0029] また、本発明に係る化学強化ガラスは、近表面（最表面からの深さ $X=0.1 \sim 0.4 \mu\text{m}$ ）の領域における、平均水素濃度 c が $0.070 \sim 0.1$

50 mol/Lであることが好ましい。平均水素濃度がかかる範囲であることで、高い面強度を有することに加え、面強度の信頼性も向上すると考えられる。なお、平均水素濃度 c は前述の水素濃度プロファイルから得ることができる。

[0030] (表面研磨傷)

本発明に係る化学強化ガラスは、表面に研磨傷を有さない。ここで、本発明における研磨とは、砥粒を用いてガラス表面を削ることにより平滑化することをいう。また、研磨傷の有無はAFM (Atomic Force Microscope; 原子間力顕微鏡) による表面観察によって判別することができ、 $10\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ 領域内に長さ $5\mu\text{m}$ 以上幅 $0.1\mu\text{m}$ 以上のスクラッチが2本以上存在しないという場合に、表面に研磨傷がない状態といえることができる。図13に、表面研磨傷を有する状態を、図14に、表面研磨傷を有さない状態をそれぞれ示す。

[0031] (ガラス強度)

本発明の化学強化ガラスの強度は、ボールオンリング試験により評価することができる。

[0032] (ボールオンリング試験)

本発明の化学強化ガラスは、ガラス板を直径30mm、接触部が曲率半径2.5mmの丸みを持つステンレスからなるリング上に配置し、該ガラス板に直径10mmの鋼からなる球体を接触させた状態で、該球体を静的荷重条件下で該リングの中心に荷重するボールオンリング (Ball on Ring; BOR) 試験により測定したBOR強度 F (N) で評価する。

本発明の化学強化ガラスは、 $F \geq 1500 \times t^2$ であり、 $F \geq 1800 \times t^2$ であることがより好ましい [式中、 F はボールオンリング試験により測定したBOR強度 (N) であり、 t はガラス基板の板厚 (mm) である。]。BOR強度 F (N) がかかる範囲であることにより、薄板化した場合にも優れた強度を示す。

[0033] 図1に、本発明で用いたボールオンリング試験を説明するための概略図を

示す。ボールオンリング（Ball on Ring；BOR）試験では、ガラス板 1 を水平に載置した状態で、SUS304 製の加圧治具 2（焼入れ鋼、直径 10 mm、鏡面仕上げ）を用いてガラス板 1 を加圧し、ガラス板 1 の強度を測定する。

[0034] 図 1 において、SUS304 製の受け治具 3（直径 30 mm、接触部の曲率 R 2.5 mm、接触部は焼入れ鋼、鏡面仕上げ）の上に、サンプルとなるガラス板 1 が水平に設置されている。ガラス板 1 の上方には、ガラス板 1 を加圧するための、加圧治具 2 が設置されている。

[0035] 本実施の形態においては、実施例及び比較例後に得られたガラス板 1 の上方から、ガラス板 1 の中央領域を加圧する。なお、試験条件は下記の通りである。

加圧治具 2 の下降速度：1.0（mm/min）

この時、ガラスが破壊された際の、破壊荷重（単位 N）を BOR 強度とし、20 回の測定の平均値を BOR 平均強度とする。ただし、ガラス板の破壊起点がボール押しつけ位置より 2 mm 以上離れている場合は、平均値算出のためのデータより除外する。

[0036] 本発明の化学強化ガラスは、上記のように高い面強度を有することに加え、さらに、面強度の信頼性も高いものである。後述の実施例において各化学強化ガラスの BOR 強度評価のワイブルプロットを示すように、本発明の化学強化ガラスでは面強度のばらつきが少ないことが分かる。その理由は定かではないが、ガラス表層付近の水素（水分）濃度がわずかに高いことによるものと推測される。

[0037] （表面粗さ）

本発明の化学強化ガラスは、さらに、表面粗さ（Ra）が 0.20 nm 以上である。表面粗さが上記数値以上であることにより、面強度の高い化学強化ガラスとすることができる。ガラス表面がある程度の表面粗さを有することで、応力集中が抑制され、強度が上がることが推測される。

表面粗さは、例えば、AFM 表面観察により、測定範囲を $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$

として測定することができる。

なお、従来の研磨していない化学強化ガラス板の表面粗さは0.20nm未満である。

〔AFMの測定条件〕

装置：Bruker社製 Nanoscope V + MultiMode 8あるいはDimension ICON

モード：ScanAsystモード

プローブ：RTESPA（バネ定数：40N/m）

Samples/Line：256

Lines：256

Scan Rate：1Hz

測定視野：1×1 μm^2 （汚染のないところを狙う）

[0038] <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を製造する方法の一態様を以下に説明するが、本発明はこれに限定されない。

[0039] （ガラス組成）

本発明で使用されるガラスはナトリウム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。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。

[0040] 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。

[0041] 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。

[0042] 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5 mm以下であることが好ましく、3 mm以下であることがより好ましい。

[0043] また、本発明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。

[0044] 本発明の化学強化ガラスの組成としては特に限定されないが、例えば、以下のガラスの組成が挙げられる。

(i) モル%で表示した組成で、 SiO_2 を50～80%、 Al_2O_3 を2～25%、 Li_2O を0～10%、 Na_2O を0～18%、 K_2O を0～10%、 MgO を0～15%、 CaO を0～5%および ZrO_2 を0～5%を含むガラス

(ii) 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

(iii) 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

(iv) モル%で表示した組成が、 SiO_2 を67～75%、 Al_2O_3 を0～4%、 Na_2O を7～15%、 K_2O を1～9%、 MgO を6～14%および ZrO_2 を0～1.5%含有し、 SiO_2 および Al_2O_3 の含有量の合計が71～75%、 Na_2O および K_2O の含有量の合計が12～20%であり、 CaO を含有する場合その含有量が1%未満であるガラス

[0045] 本発明に係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板表面のイオン半径が小さなアルカリ金属イオン（典型的には、 Li イオン、 Na イオン）をイオン半径のより大きいアルカリイオン（典型的には、 Li イオンに対しては Na イオンまたは K イオンであり、 Na イオンに対しては 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。

[0046] 本発明の製造方法において、化学強化は、硝酸カリウム (KNO_3) を含有する無機塩にガラスを接触させることにより行なわれる。これによりガラス表面の Na イオンと無機塩中の K イオンとがイオン交換されることで高密度な圧縮応力層が形成される。無機塩にガラスを接触させる方法としては、ペースト状の塩を塗布する方法、塩の水溶液をガラスに噴射する方法、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可能であるが、これらの中では、溶融塩に浸漬させる方法が望ましい。

[0047] 無機塩としては化学強化を行うガラスの歪点（通常 $500 \sim 600^\circ\text{C}$ ）以下に融点を有するものが好ましく、本発明においては硝酸カリウム（融点 330°C ）を含有する溶融塩が好ましい。硝酸カリウムを含有することでガラスの歪点以下で溶融状態であり、かつ使用温度領域においてハンドリングが容易となることから好ましい。無機塩における硝酸カリウムの含有量は 50 質量％以上であることが好ましい。

[0048] 無機塩はさらに、 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 KHCO_3 、 NaHCO_3 、 K_3PO_4 、 Na_3PO_4 、 K_2SO_4 、 Na_2SO_4 、 KOH 及び NaOH からなる群より選ばれる少なくとも一種の塩を含有することが好ましく、中でも K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 KHCO_3 及び NaHCO_3 からなる群より選ばれる少なくとも一種の塩を含有することがより好ましい。

[0049] 上記塩（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 $^\circ\text{C}$ 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、後述する低密度化処理が進行しやすくなる。

[0050] なお、共有結合を切断する度合い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。

[0051] 例えば融剤として K_2CO_3 を用いる場合には、無機塩における融剤の含有量を0.1mol%以上とし、化学強化処理温度を350～500℃とすると、化学強化処理時間は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。

[0052] 融剤の添加量は表面水素濃度制御の点から0.1mol%以上が好ましく、1mol%以上がより好ましく、2mol%以上が特に好ましい。また生産性の観点から各塩の飽和溶解度以下が好ましい。過剰に添加するとガラスの腐食につながるおそれがある。例えば、融剤として K_2CO_3 を用いる場合には、24mol%以下が好ましく、12mol%以下がより好ましく、8mol%以下が特に好ましい。

[0053] 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他の化学種を含んでいてもよく、例えば、塩化ナトリウム、塩化カリウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム等のアルカリ塩化塩やアルカリホウ酸塩などが挙げられる。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。

以下、ガラスを溶融塩に浸漬させる方法により化学強化を行う態様を例に、本発明の製造方法を説明する。

[0054] （溶融塩の製造1）

溶融塩は下記に示す工程により製造することができる。

工程1a：硝酸カリウム溶融塩の調製

工程2a：硝酸カリウム溶融塩への融剤の添加

[0055] （工程1a－硝酸カリウム溶融塩の調製－）

工程1aでは、硝酸カリウムを容器に投入し、融点以上の温度に加熱して溶融することで、溶融塩を調製する。溶融は硝酸カリウムの融点（330℃

）と沸点（５００℃）の範囲内の温度で行う。特に溶融温度を３５０～４７０℃とすることが、ガラスに付与できる表面圧縮応力（ＣＳ）と圧縮応力層深さ（ＤＯＬ）のバランスおよび強化時間の点からより好ましい。

[0056] 硝酸カリウムを溶融する容器は、金属、石英、セラミックスなどを用いることができる。中でも、耐久性の観点から金属材質が望ましく、耐食性の観点からはステンレススチール（ＳＵＳ）材質が好ましい。

[0057] （工程２ａ－硝酸カリウム溶融塩への融剤の添加－）

工程２ａでは、工程１ａで調製した硝酸カリウム溶融塩中に、先述した融剤を添加し、温度を一定範囲に保ちながら、攪拌翼などにより、全体が均一になるように混合する。複数の融剤を併用する場合、添加順序は限定されず、同時に添加してもよい。

温度は硝酸カリウムの融点以上、すなわち３３０℃以上が好ましく、３５０～５００℃がより好ましい。また、攪拌時間は１分～１０時間が好ましく、１０分～２時間がより好ましい。

[0058] （溶融塩の製造２）

上記の溶融塩の製造１では、硝酸カリウムの溶融塩の調製後に融剤を加える方法を例示したが、溶融塩はまた、下記に示す工程により製造することができる。

工程１ｂ：硝酸カリウムと融剤の混合

工程２ｂ：硝酸カリウムと融剤との混合塩の溶融

[0059] （工程１ｂ－硝酸カリウムと融剤の混合－）

工程１ｂでは、硝酸カリウムと融剤とを容器に投入して、攪拌翼などにより混合する。複数の融剤を併用する場合、添加順序は限定されず、同時に添加してもよい。容器は上記工程１ａで用いるものと同様のものを用いることができる。

[0060] （工程２ｂ－硝酸カリウムと融剤との混合塩の溶融－）

工程２ｂでは、工程１ｂにより得られる混合塩を加熱して溶融する。溶融は硝酸カリウムの融点（３３０℃）と沸点（５００℃）の範囲内の温度で行

う。特に熔融温度を350～470℃とすることが、ガラスに付与できる表面圧縮応力（CS）と圧縮応力層深さ（DOL）のバランスおよび強化時間の点からより好ましい。攪拌時間は1分～10時間が好ましく、10分～2時間がより好ましい。

[0061] 上記工程1a及び工程2a又は工程1b及び工程2bを経て得られる熔融塩において、融剤の添加により析出物が発生する場合には、ガラスの化学強化処理を行う前に、当該析出物が容器の底に沈殿するまで静置する。この析出物には、飽和溶解度を越えた分の融剤や、融剤のカチオンが熔融塩中で交換された塩が含まれる。

[0062] 本願発明の製造方法で用いる熔融塩は、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。熔融塩におけるNa濃度が500重量ppm以上であることで、後述する酸処理工程により、低密度層が深化しやすくなるため好ましい。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。

なお、化学強化処理を1回以上行なった熔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、化学強化未使用の熔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整することができる。

以上、上記工程1a及び工程2a、又は工程1b及び工程2bにより、熔融塩を調製することができる。

[0063] （化学強化）

次に、調製した熔融塩を用いて化学強化処理を行う。化学強化処理は、ガラスを熔融塩に浸漬し、ガラス中の金属イオン（Naイオン）を、熔融塩中のイオン半径の大きな金属イオン（Kイオン）と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2（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。

[0064] 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、中間層と圧縮応力層との間には、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。

[0065] 本発明における化学強化処理は、具体的には、下記工程 3 により行うことができる。

工程 3：ガラスの化学強化処理

[0066] （工程 3－ガラスの化学強化処理－）

工程 3 では、ガラスを予熱し、上記工程 1 a 及び工程 2 a 又は工程 1 b 及び工程 2 b で調製した溶融塩を、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。

[0067] 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。

[0068] 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℃以上が好ましい。

[0069] 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。かかる範囲にあれば、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る。

[0070] 本発明の製造方法では続いて、化学強化処理後に下記工程を行う。

工程 4 : ガラスの洗浄

工程 5 : 工程 4 を経た後のガラスの酸処理

上記工程 5 まで経た時点で、ガラス表面には圧縮応力層 20 の表層が変質した、具体的には低密度化された、低密度層 10 をさらに有することとなる [図 2 (b) ~ (c)]。低密度層とは、圧縮応力層の最表面から Na や K が抜け (リーチングし)、代わりに H が入り込む (置換する) ことによって形成される。

以下、工程 4 及び工程 5 について詳述する。

[0071] (工程 4 - ガラスの洗浄 -)

工程 4 では工水、イオン交換水等を用いてガラスの洗浄を行う。中でもイオン交換水が好ましい。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 °C 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。

[0072] (工程 5 - 酸処理 -)

工程 5 では、工程 4 で洗浄したガラスに対して、さらに酸処理を行う。

ガラスの酸処理とは、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 / または K を H に置換することができる。

溶液は酸性であれば特に制限されず pH 7 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、炭酸及び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。

[0073] 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 °C 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。

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 wt % ~ 20 wt %が好ましい。

[0074] 低密度層は、後述するアルカリ処理により除去されるため、低密度層が厚いほどガラス表面が除去されやすい。したがって低密度層の厚みはガラス表面除去量の観点から5 nm以上が好ましく、20 nm以上がより好ましい。低密度層の厚みは化学強化工程における融剤濃度、ナトリウム濃度、温度、時間等により制御することができる。

[0075] 低密度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。

[0076] 低密度層の厚みは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。

低密度層の密度は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、低密度層の形成と層の厚みを確認することも可能である。

[0077] 本発明の製造方法では続いて、酸処理後に下記工程を行う。

工程6：アルカリ処理

上記工程6により、工程5までに形成された低密度層10の一部又は全部を除去することができる[図2(c)~(d)]。

以下、工程6について詳述する。

[0078] (工程6—アルカリ処理—)

工程6では、工程5で酸処理したガラスに対して、さらにアルカリ処理を行う。

アルカリ処理とは、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、これにより低密度層の一部又は全部を除去することができる。

溶液は塩基性であれば特に制限されずpH7超過であればよく、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。

[0079] 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、 $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $10\sim 80^{\circ}\text{C}$ がより好ましく、 $20\sim 60^{\circ}\text{C}$ 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。

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。

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 $0.1\text{ wt}\% \sim 20\text{ wt}\%$ が好ましい。

[0080] 上記アルカリ処理により、 H が侵入した低密度層の一部又は全部が除去され、水素濃度プロファイルが先述した特定の関係式(1)を満たす表層が露出する。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。さらに、低密度層が除去されることでガラス表面に存在していた傷も同時に除去されるので、この点も強度向上に寄与すると考えられる。

[0081] 上記酸処理工程5およびアルカリ処理工程6の間や、アルカリ処理工程6の終了後に、工程4と同様の洗浄工程を有することが好ましい。

[0082] 本発明の製造方法によれば取り扱う薬液の安全性が高いため特別な設備を必要としない。したがって、面強度が格段に向上した化学強化ガラスを安全かつ効率的に得ることができる。

[0083] なお、除去される低密度層の量は、アルカリ処理の条件による。図2(d)には、低密度層10が全て除去された態様を示すが、低密度層10の一部が除去され一部が残存していてもよい。強度向上の観点からは、低密度層の全部が取り除かれずとも効果を得ることができるが、ガラスの透過率を安定的に確保する観点から低密度層の全部を取り除くことが好ましい。

実施例

[0084] 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。

[0085] <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)

本発明の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、EPMA (electron probe micro analyzer) または表面応力計 (例えば、折原製作所製FSM-6000) 等を用いて測定することができる。実施例では、表面圧縮応力値 (CS、単位はMPa) および圧縮応力層の深さ (DOL、単位は μm) は折原製作所社製表面応力計 (FSM-6000) を用いて測定した。

[0086] (ガラスの評価：除去量)

ガラスの除去量厚みは、薬液処理前後の重量を分析用電子天秤 (HR-202i; AND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。

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

このとき、ガラス比重を $2.48 (\text{g} / \text{cm}^3)$ として計算した。

[0087] (ガラスの評価：面強度)

ガラス面強度はボールオンリング (Ball on Ring; BOR) 試験により測定した。図1に、本発明で用いたボールオンリング試験を説明するための概略図を示す。ガラス板1を水平に載置した状態で、SUS304製の加圧治具2 (焼入れ鋼、直径10mm、鏡面仕上げ) を用いてガラス板1を加圧し、ガラス板1の強度を測定した。

[0088] 図1において、SUS304製の受け治具3 (直径30mm、接触部の曲率R2.5mm、接触部は焼入れ鋼、鏡面仕上げ) の上に、サンプルとなるガラス板1が水平に設置されている。ガラス板1の上方には、ガラス板1を加圧するための、加圧治具2が設置されている。

[0089] 本実施の形態においては、実施例及び比較例後に得られたガラス板 1 の上方から、ガラス板 1 の中央領域を加圧した。なお、試験条件は下記の通りである。

加圧治具 2 の下降速度：1.0 (mm/min)

この時、ガラスが破壊された際の、破壊荷重（単位 N）を BOR 強度とし、20 回の測定の平均値を BOR 平均強度とした。ただし、ガラス板の破壊起点がボール押しつけ位置より 2 mm 以上離れていた場合は、平均値算出のためのデータより除外した。

[0090] （ガラスの評価：表面粗さ）

AFM を用いた下記条件により、ガラスの表面粗さを測定した。

〔AFM の測定条件〕

装置：Bruker 社製 Nanoscope V + MultiMode 8
あるいは Dimension ICON

モード：ScanAsyst モード

プローブ：RTESPA（バネ定数：40 N/m）

Samples/Line：256

Lines：256

Scan Rate：1 Hz

測定視野：1 × 1 μm²（汚染のないところを狙う）

[0091] （ガラスの評価：水素濃度）

前述の〔水素濃度プロファイル測定方法〕にて記載した方法に従い、水素濃度プロファイルを測定し、関係式〔1〕と平均水素濃度（c 値）を導出した。

[0092] <実施例 1>

（化学強化工程）

SUS 製のカップに硝酸カリウム 9700 g、炭酸カリウム 890 g、硝酸ナトリウム 400 g を加え、マントルヒーターで 450℃ まで加熱して炭酸カリウム 6 mol %、ナトリウム 10000 重量 ppm の熔融塩を調製し

た。50mm×50mm×0.56mmのアルミノシリケートガラスA（比重2.48）を用意し、200～400℃に予熱した後、450℃の熔融塩に2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し、次の工程に供した。

アルミノシリケートガラスA組成（モル％表示）：SiO₂ 64.4％、Al₂O₃ 8.0％、Na₂O 12.5％、K₂O 4.0％、MgO 10.5％、CaO 0.1％、SrO 0.1％、BaO 0.1％、ZrO₂ 0.5％

[0093]（酸処理工程）

13.4重量％の塩酸（HCl；関東化学社製）をビーカーに用意し、ウォーターバスを用いて41℃に温度調整を行った。前記化学強化工程で得られたガラスを、調整した塩酸中に180秒間浸漬させ、酸処理を行い、その後純水で数回洗浄した後、エアブローにより乾燥した。こうして得られたガラスを次の工程に供した。

[0094]（アルカリ処理工程）

4.0重量％の水酸化ナトリウム水溶液をビーカーに用意し、ウォーターバスを用いて40℃に温度調整を行った。酸処理工程で得られたガラスを、調整した水酸化ナトリウム水溶液中に120秒間浸漬させ、アルカリ処理を行い、その後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、実施例1の化学強化ガラスを得た。

[0095]＜実施例2＞

表1に示す板厚のアルミノシリケートガラスAを用いた点、熔融塩温度とイオン交換処理時間をそれぞれ430℃、40分とし、ガラス平流し式洗浄機を用いて調整した塩酸水溶液と水酸化ナトリウム水溶液をそれぞれ277秒ずつシャワーにてかけることで酸処理、アルカリ処理を行った以外は実施例1と同様に化学強化ガラスを製造した。

[0096]＜実施例3＞

アルミノシリケートガラスAに代えて、50mm×50mm×0.72mmであって下記組成のアルミノシリケートガラスB（比重：2.41）を用いた点、酸処理工程において、6.0重量%の硝酸（ HNO_3 ；関東化学社製）を樹脂製の槽に用意し、フッ素樹脂被覆ヒーター（KKS14A；八光電機製）を用いて41℃に温度調整を行った点、調整した硝酸中に120秒間浸漬させ、酸処理を行った点以外は、実施例1と同様に化学強化ガラスを製造した。

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

[0097] <実施例4>

アルミノシリケートガラスAに代えて、50mm×50mm×0.70mmであって下記組成のアルミノボロシリケートガラス（比重2.38）を用いた点以外は実施例3と同様に化学強化ガラスを製造した。

アルミノボロシリケートガラス組成（モル%表示）： SiO_2 67%、 B_2O_3 4%、 Al_2O_3 13%、 Na_2O 14%、 K_2O <1%、 MgO 2%、 CaO <1%

[0098] <比較例1>

化学強化工程において溶融塩中のナトリウム量が表1に示す値であり、炭酸カリウム添加量を0gとし、酸処理工程、アルカリ処理工程を実施していないこと以外は実施例1と同様に化学強化ガラスを製造した。

[0099] <比較例2>

化学強化工程において溶融塩中のナトリウム量が表1に示す値であり、炭酸カリウム添加量を0gとし、酸処理工程、アルカリ処理工程を実施していないこと以外は実施例2と同様に化学強化ガラスを製造した。

[0100] <比較例3>

化学強化工程において溶融塩中のナトリウム量が表1に示す値であり、炭酸カリウム添加量を0gとし、酸処理工程、アルカリ処理工程を実施していないこと以外は実施例3と同様に化学強化ガラスを製造した。

[0101] 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。結果を表 1 に示す。

また、図 3 ～図 5 に、実施例 1 ～ 4 及び比較例 1 ～ 3 で得られた各化学強化ガラスの表層の水素濃度プロファイルをプロットしたグラフを示す。

さらに、図 8 に、実施例 1 及び比較例 1 で得られた各化学強化ガラスの B O R 強度評価のワイブルプロットを示す。図 8 は、板厚が 0. 5 6 m m であるアルミノシリケートガラス板サンプルの B O R 強度評価結果のワイブルプロットを示している。グラフの横軸は、破壊荷重 σ (N) の対数 $\ln(\sigma)$ を示すのに対し、縦軸は、2 つの群の各々におけるサンプルに関する累積破壊確率パーセント P (%) を示す。

[0102]

[表1]

ガラス種	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		比較例1		比較例2		比較例3		比較例1	
	アルミノシリケートガラス	アルミノシリケートガラス	アルミノシリケートガラス	アルミノシリケートガラス	アルミノシリケートガラス	アルミノシリケートガラス	アルミノシリケートガラス	アルミノシリケートガラス	アルミノシリケートガラス	アルミノシリケートガラス	アルミノシリケートガラス	アルミノシリケートガラス	アルミノシリケートガラス	アルミノシリケートガラス	アルミノシリケートガラス	アルミノシリケートガラス
K ₂ CO ₃	6	6	6	6	6	6	6	6	0	0	0	0	0	0	0	0
Na量	10000	4000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	4000	4000	4000	4000	2000	2000	2000	2000
濃度	450	430	450	450	450	450	450	450	450	450	430	430	450	450	450	450
時間	120	40	120	40	120	120	120	120	120	120	40	40	120	120	120	120
薬液	HCl	HCl	HCl	HCl	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃	-	-	-	-	-	-	-	-
濃度	13.4	13.4	13.4	13.4	6	6	6	6	-	-	-	-	-	-	-	-
温度	41	41	41	41	41	41	41	41	-	-	-	-	-	-	-	-
時間	180	277	277	277	120	120	120	120	-	-	-	-	-	-	-	-
薬液	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	-	-	-	-	-	-	-	-
濃度	4	4	4	4	4	4	4	4	-	-	-	-	-	-	-	-
温度	40	40	40	40	40	40	40	40	-	-	-	-	-	-	-	-
時間	120	277	277	277	120	120	120	120	-	-	-	-	-	-	-	-
板厚	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
面強度	N	871	1101	1362	1362	1362	1053	1053	455	455	687	687	413	413	564	564
X:F>Xt ²	2777	2165	2165	2650	2650	2650	2179	2179	1432	1432	1333	1333	858	858	1151	1151
表面除去量	nm	154	50	159	159	159	186	186	-	-	-	-	-	-	-	-
n=1	0.33	0.33	0.33	0.24	0.24	0.24	0.46	0.46	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.44	0.44
n=2	0.39	0.31	0.31	0.24	0.24	0.24	0.46	0.46	0.17	0.17	0.19	0.19	0.17	0.17	0.49	0.49
a	-0.159	-0.268	-0.268	-0.099	-0.099	-0.099	-0.198	-0.198	-0.295	-0.295	-0.219	-0.219	-0.274	-0.274	-0.305	-0.305
b	0.138	0.202	0.202	0.133	0.133	0.133	0.153	0.153	0.311	0.311	0.181	0.181	0.229	0.229	0.148	0.148
平均水素濃度	mol/L(H ₂ O換算)	0.099	0.135	0.109	0.109	0.109	0.103	0.103	0.238	0.238	0.128	0.128	0.161	0.161	0.073	0.073
CS	MPa	666	759	881	881	881	756	756	707	707	679	679	779	779	949	949
DOL	μm	39	22	28	28	28	35	35	45	45	20	20	37	37	27	27
研磨傷		無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	有

[0103] 表1の結果から、表面粗さ(Ra)が0.20nm以上かつ関係式(1)を満たす実施例1～4は、比較例1～3よりも面強度が大幅に向上した。

[0104] また図8の結果から、平均破壊荷重が実施例1では827N、比較例1で

は455Nであった。10%破壊荷重(B10)は、実施例1では793Nであるのに対し、比較例1では318Nで、1%破壊荷重(B1)は、実施例1では750Nであるのに対し、比較例1では200Nであった。この結果より、実施例1では低強度品が発生せず、面強度に対する信頼性が大幅に向上した製品であることが分かる。

[0105] (参考例1)

平均粒径1.2 μ mの酸化セリウムを水に分散させて比重0.9のスラリーを作製し、実施例3と同様のアルミノシリケートガラスBを、研磨圧10kPa、研磨パッド(不織布タイプ)の条件で片面0.6 μ m研磨した。研磨工程にて得られたガラスを比較例3と同様の熔融塩を用い、化学強化温度450度、化学強化処理時間2時間で化学強化した。各種評価を行なった結果を表1に示す。このガラス表面をAFMで観察した画像を図9に示す。なお、AFM測定により測定された表面粗さ(Ra)は0.40nmであった。

また、実施例1で製造した化学強化ガラスの表面観察画像を図10に示す。なお、AFM測定により測定された表面粗さ(Ra)は0.33nmであった。

[0106] (参考例2)

実施例3と同様のアルミノシリケートガラスBを、比較例3と同様の熔融塩を用い、化学強化処理温度を450℃、化学強化処理時間を2時間で化学強化した。化学強化後のガラスを、濃度1.0wt%のフッ化水素酸と18.5wt%塩酸からなる25℃の溶液に60秒間浸漬して、片面1.06 μ mをエッチングした。

さらに、図11に、参考例2及び実施例3で得られた各化学強化ガラスのBOR強度評価のワイブルプロットを示す。平均破壊荷重が実施例3では1362N、参考例2では1266Nであった。10%破壊荷重(B10)は、実施例3では1339Nであるのに対し、参考例2では1098Nで、1%破壊荷重(B1)は、実施例3では1307Nであるのに対し、参考例2

では904Nであった。この結果より、実施例3では低強度品が発生せず、面強度に対する信頼性が大幅に向上した製品であることが分かる。

[0107] また、図12に、参考例2及び実施例3で得られた各化学強化ガラスの表層の水素濃度プロファイルを示す。実施例3の方が参考例2よりも表層水素濃度は高かった。参考例2における近表面（最表面からの深さ $X = 0.1 \sim 0.4 \mu m$ ）の領域の平均水素濃度 c は実施例1～4の平均水素濃度 c よりも低かった。これより、理由は定かではないが、面強度に対する信頼性の向上は、ガラス表層付近の水素（水分）濃度がわずかに高いことによるものと推測される。

[0108] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。本出願は2013年7月19日出願の日本特許出願（特願2013-151116）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0109] 本発明によれば、面強度が大幅に向上した化学強化ガラスを安全かつ低コストで得ることができる。本発明に係る化学強化ガラスは、携帯電話、デジタルカメラまたはタッチパネルディスプレイ等のディスプレイ用カバーガラスに用いることができる。

符号の説明

- [0110] 10 低密度層
20 圧縮応力層
30 中間層

請求の範囲

[請求項1] 表層にイオン交換法により形成された圧縮応力層を有する化学強化ガラスであって、

表面粗さ (R_a) が $0.20\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、

ガラスの最表面から深さ X の領域における水素濃度 Y が、 $X = 0.1 \sim 0.4\text{ }\mu\text{m}$ において下記関係式 (1) を満たし、

ボールオンリング試験により下記条件で測定した面強度 $F\text{ (N)}$ が、ガラス板の板厚 $t\text{ (mm)}$ に対して、 $F \geq 1500 \times t^2$ であり、かつ、表面に研磨傷を有さない化学強化ガラス。

$$Y = aX + b \quad (1)$$

〔式 (1) における各記号の意味は下記の通りである。〕

Y : 水素濃度 (H_2O 換算、 mol/L)

X : ガラス最表面からの深さ (μm)

a : $-0.270 \sim -0.005$

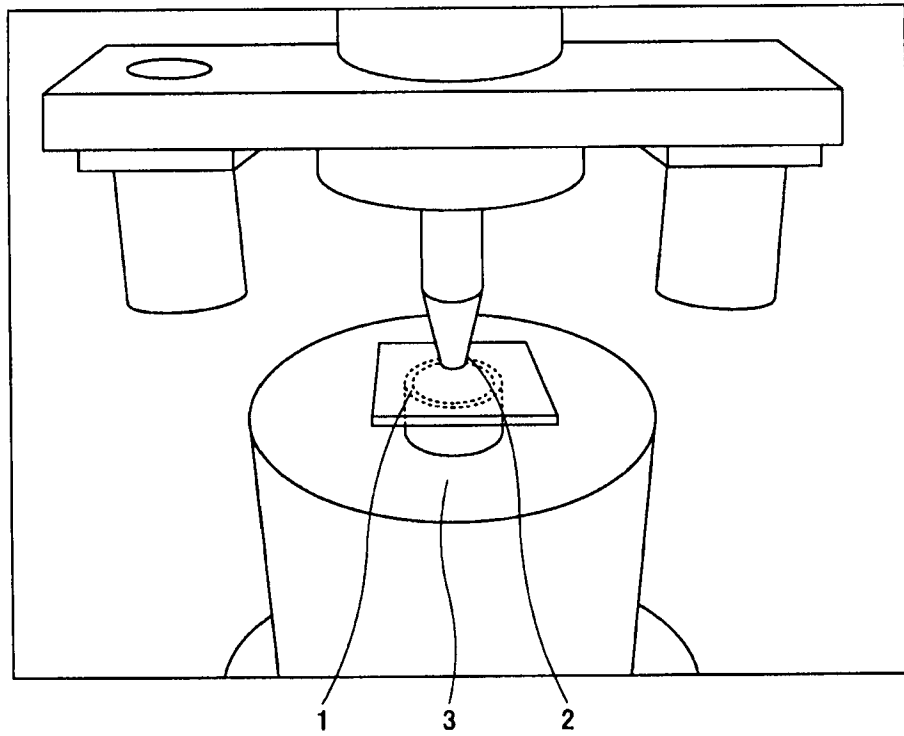
b : $0.020 \sim 0.220$ 〕

ボールオンリング試験条件：

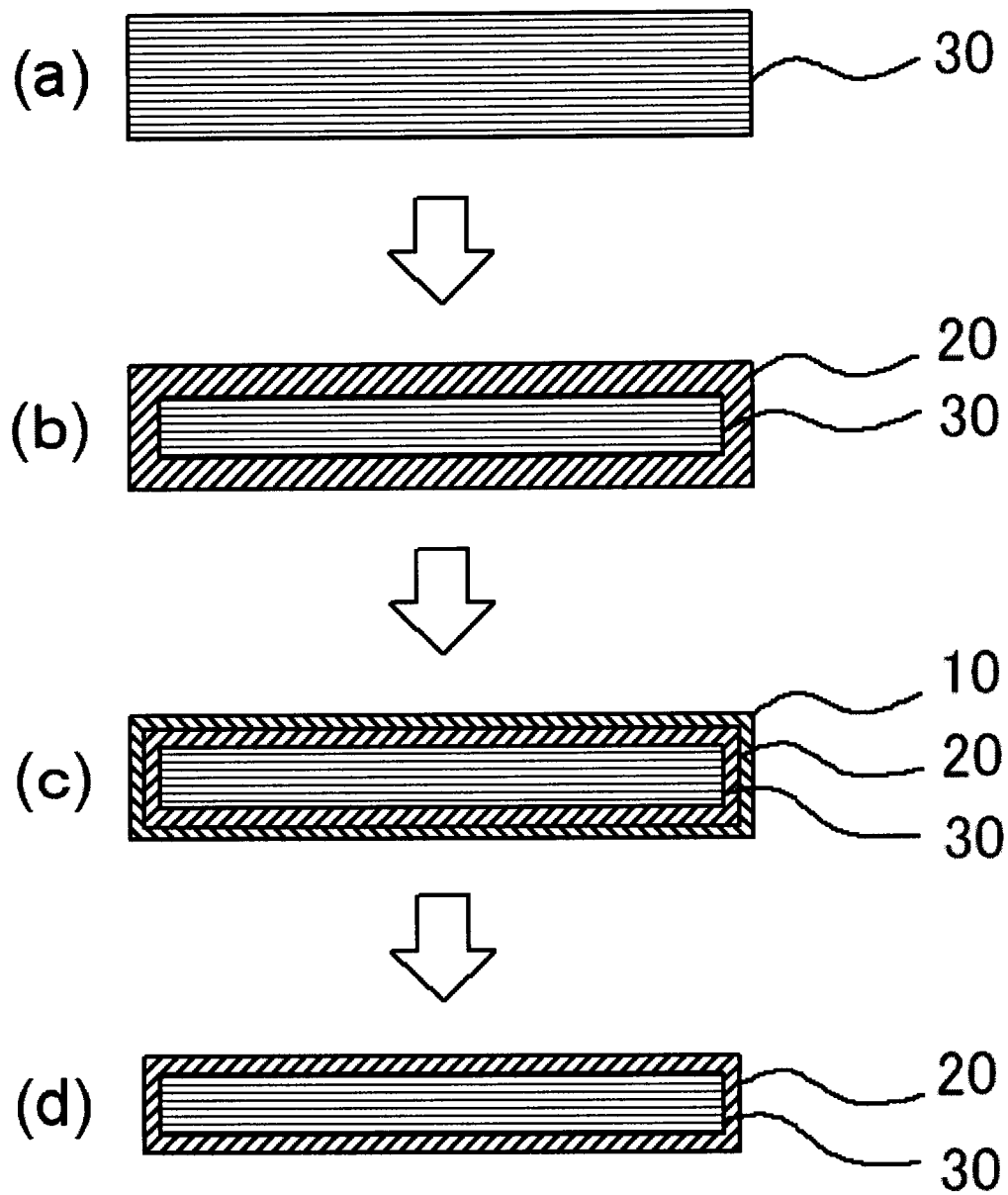
板厚 $t\text{ (mm)}$ のガラス板を、直径 30 mm 、接触部が曲率半径 2.5 mm の丸みを持つステンレスリング上に配置し、該ガラス板に直径 10 mm の鋼球体を接触させた状態で、該球体を静的荷重条件下で該リングの中心に荷重し、ガラスが破壊された際の破壊荷重 (単位 N) を BOR 強度とし、該 BOR 強度の 20 回の測定平均値を面強度 F とする。ただし、ガラスの破壊起点が、該球体の荷重点から 2 mm 以上離れている場合は、平均値算出のためのデータより除外する。

[請求項2] 前記ガラスがアルミノシリケートガラス、アルミノボロシリケートガラス又はソーダライムガラスである、請求項 1 に記載の化学強化ガラス。

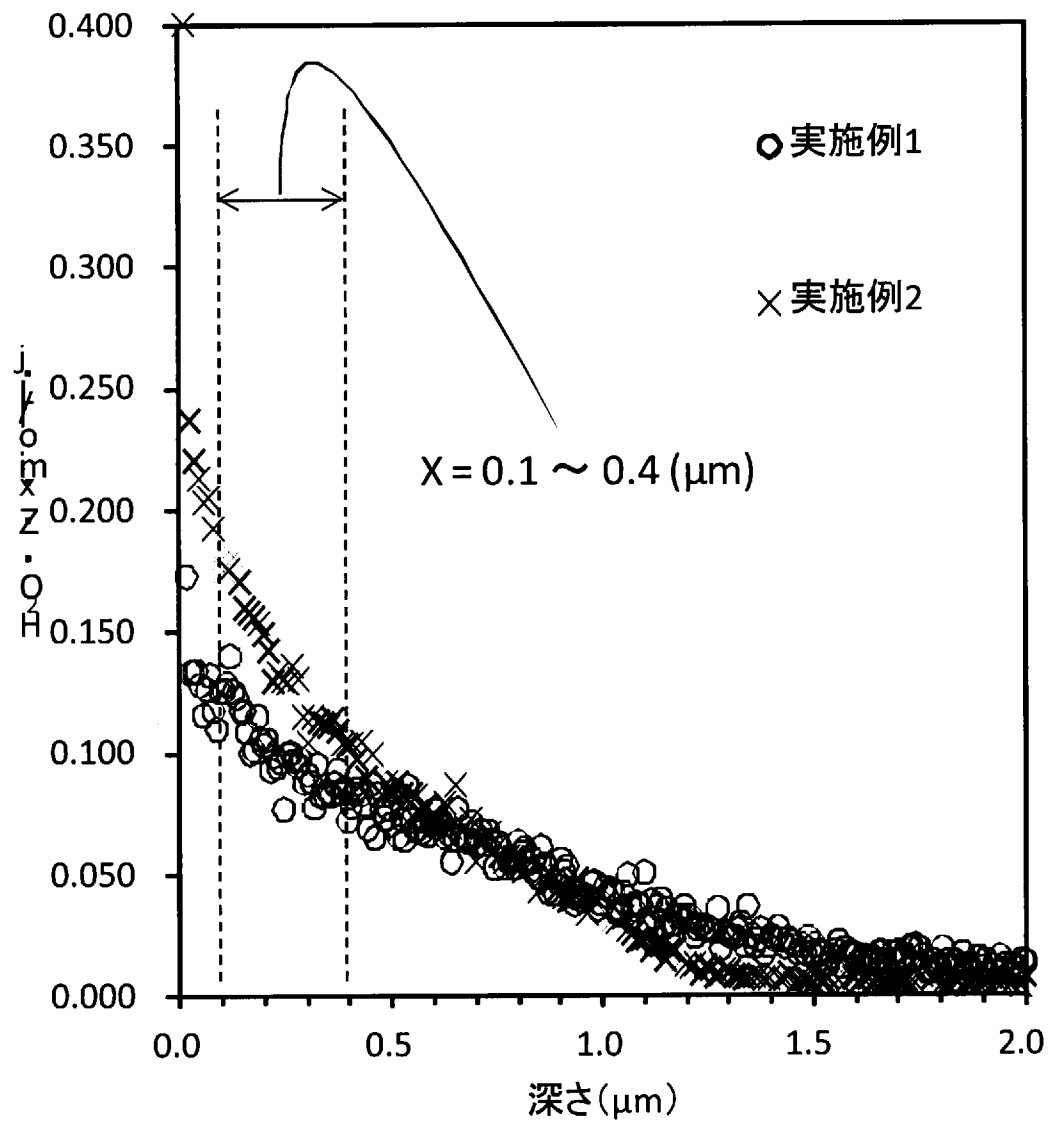
[図1]



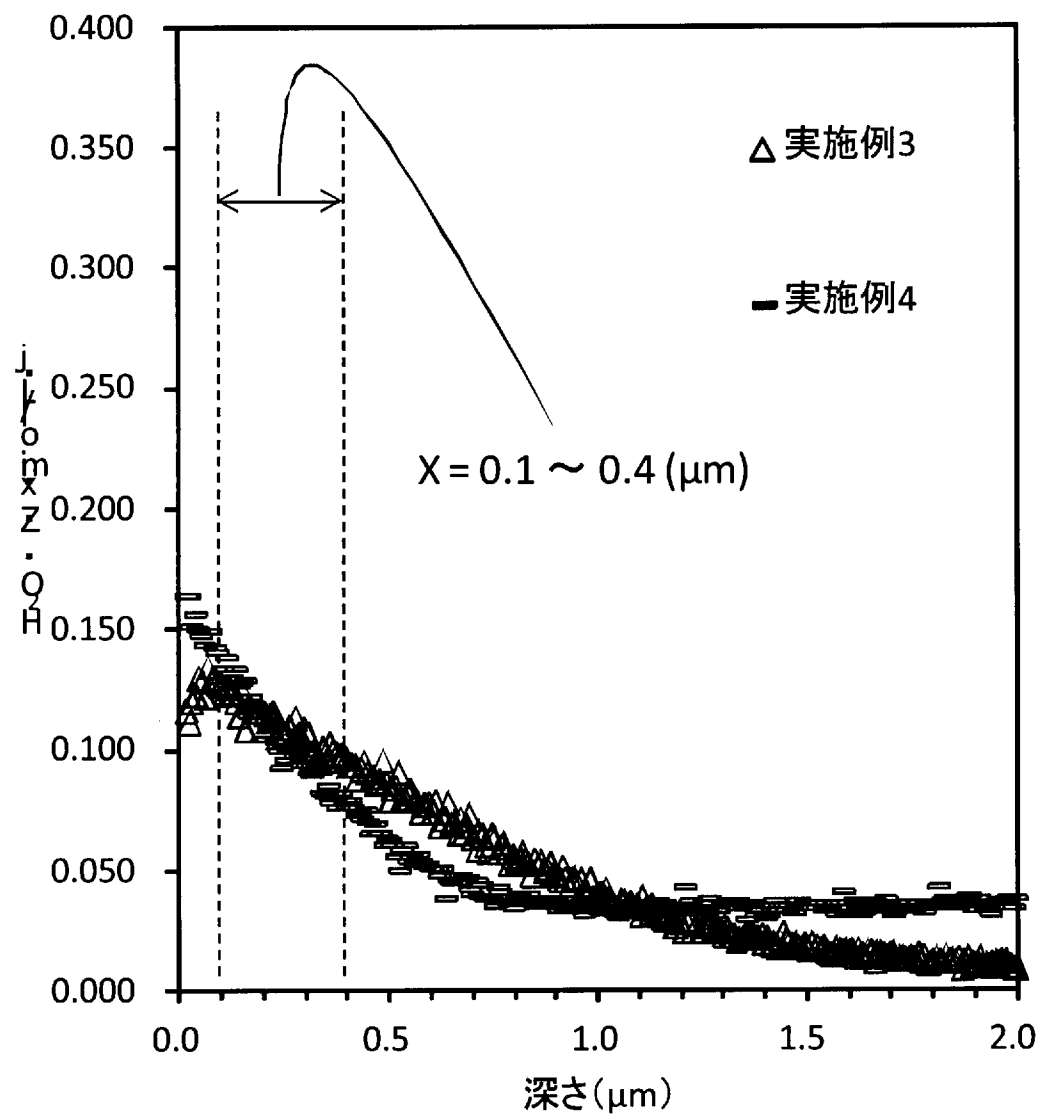
[図2]



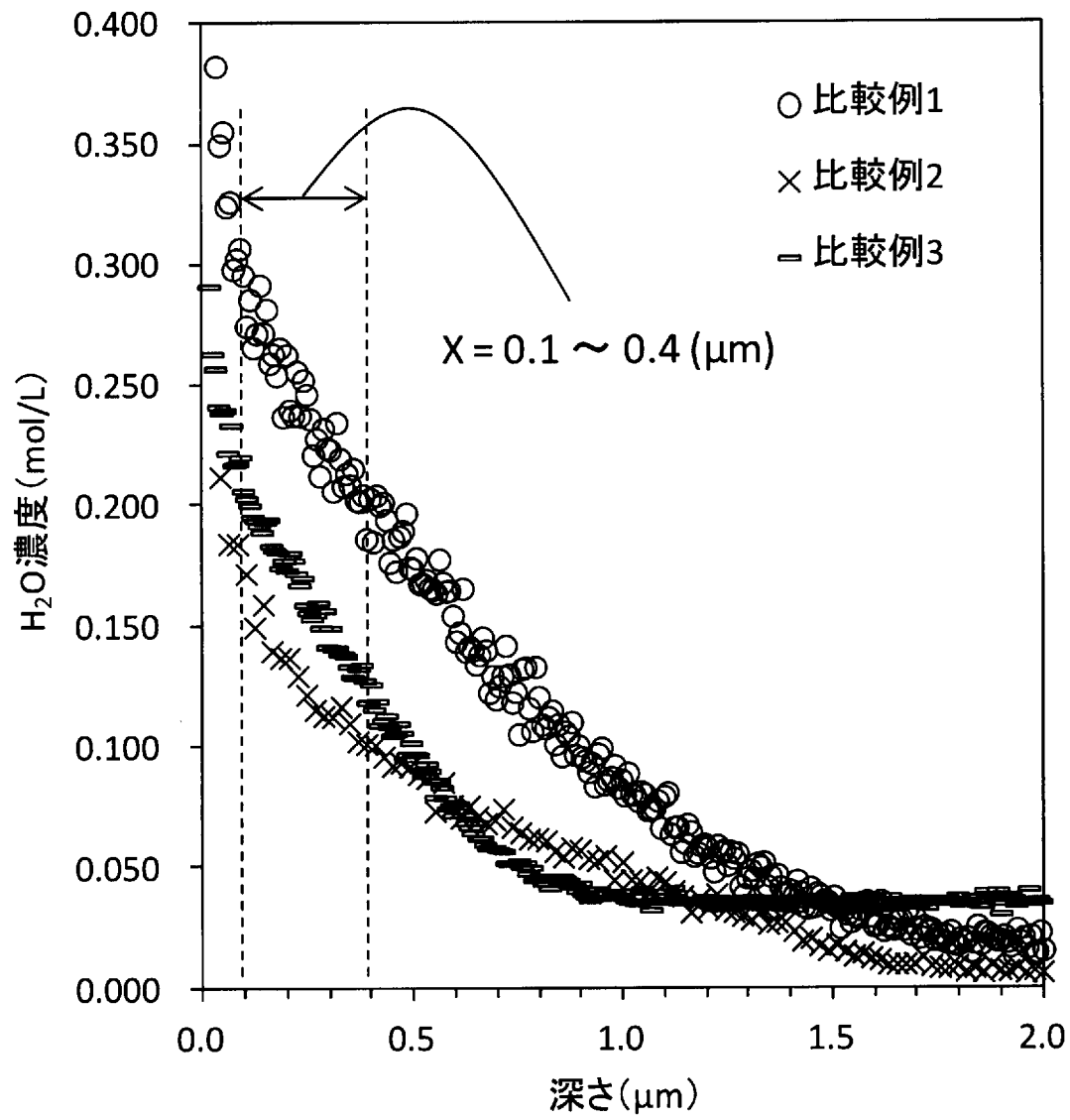
[図3]



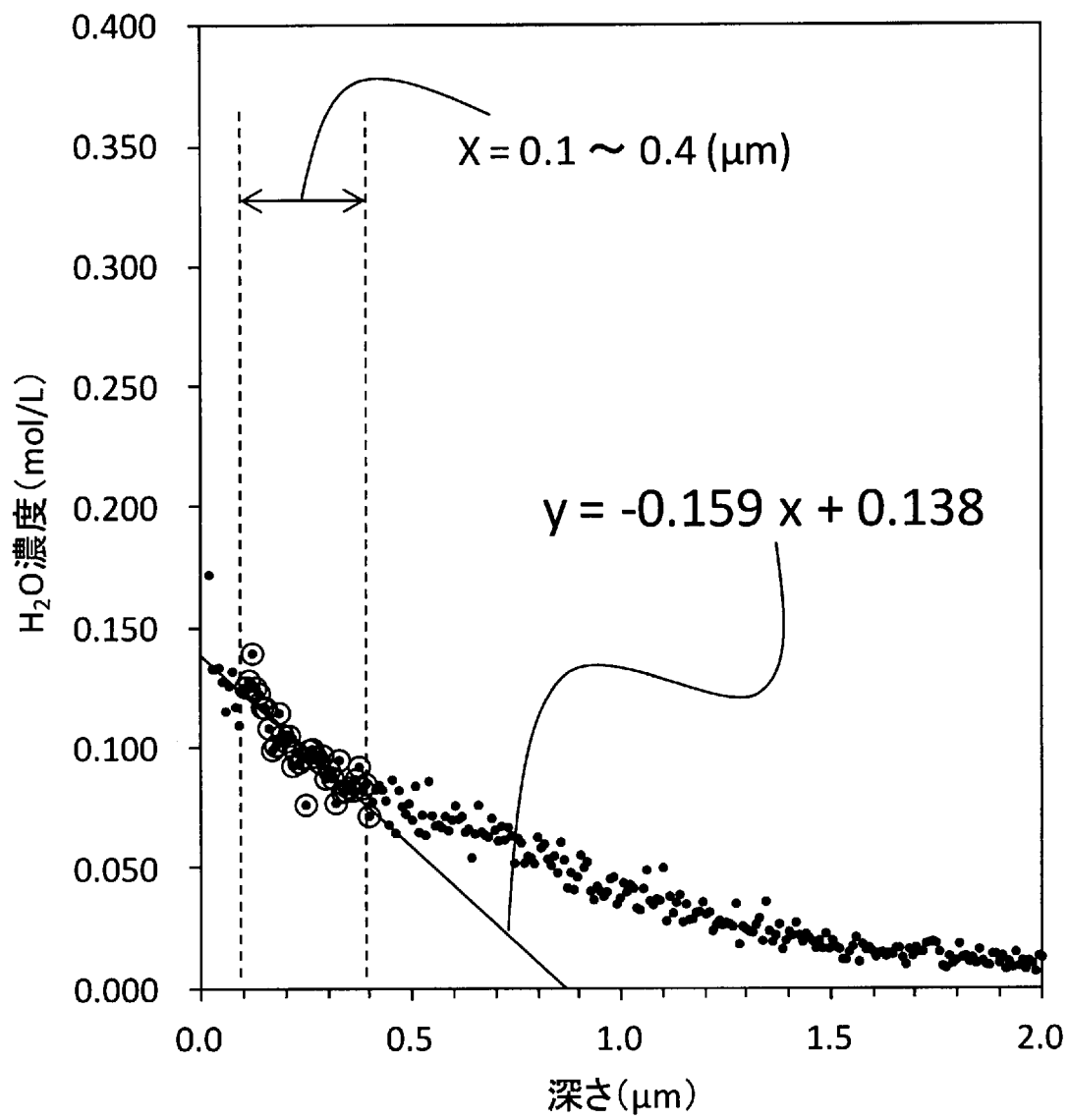
[図4]



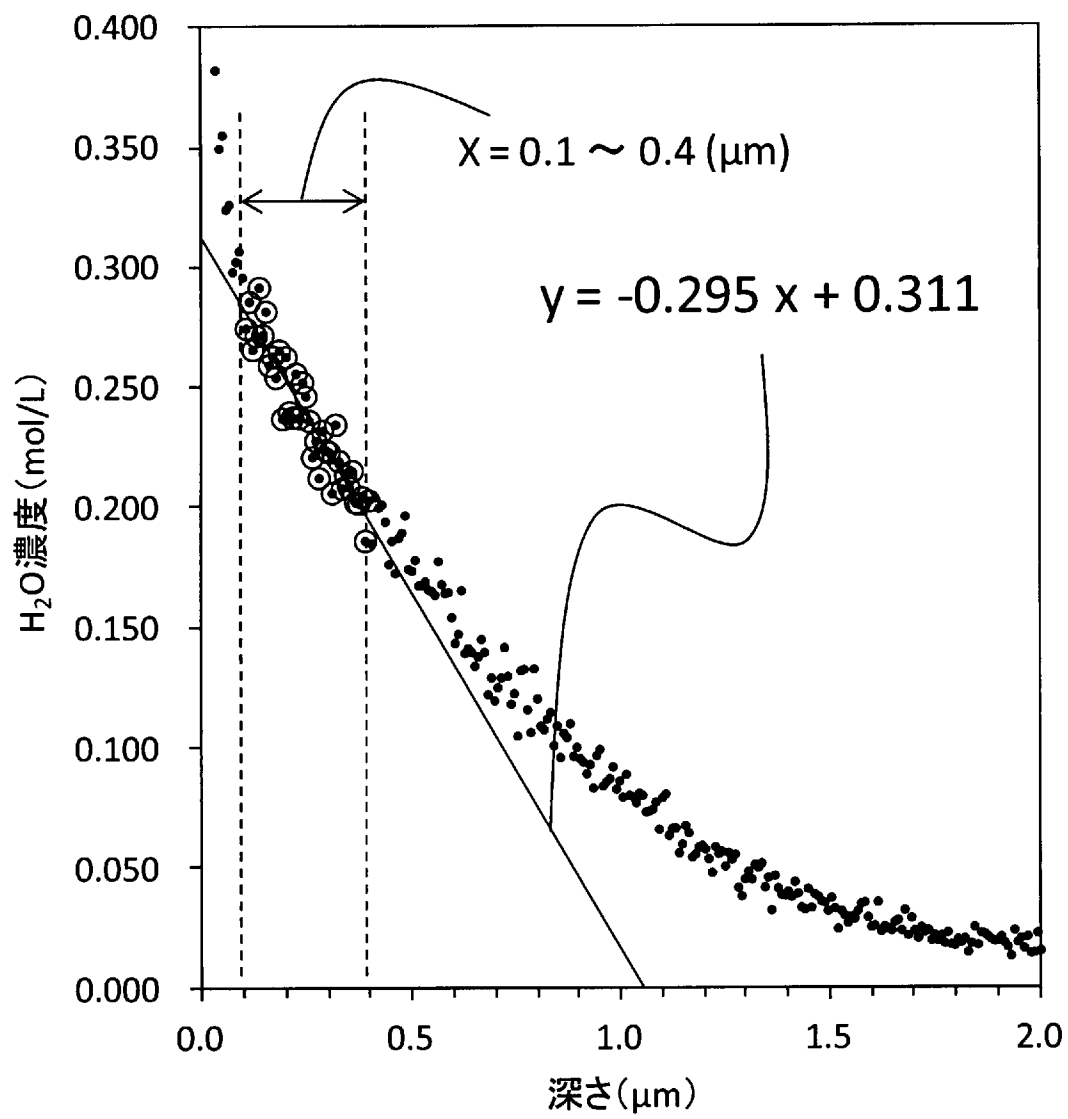
[図5]



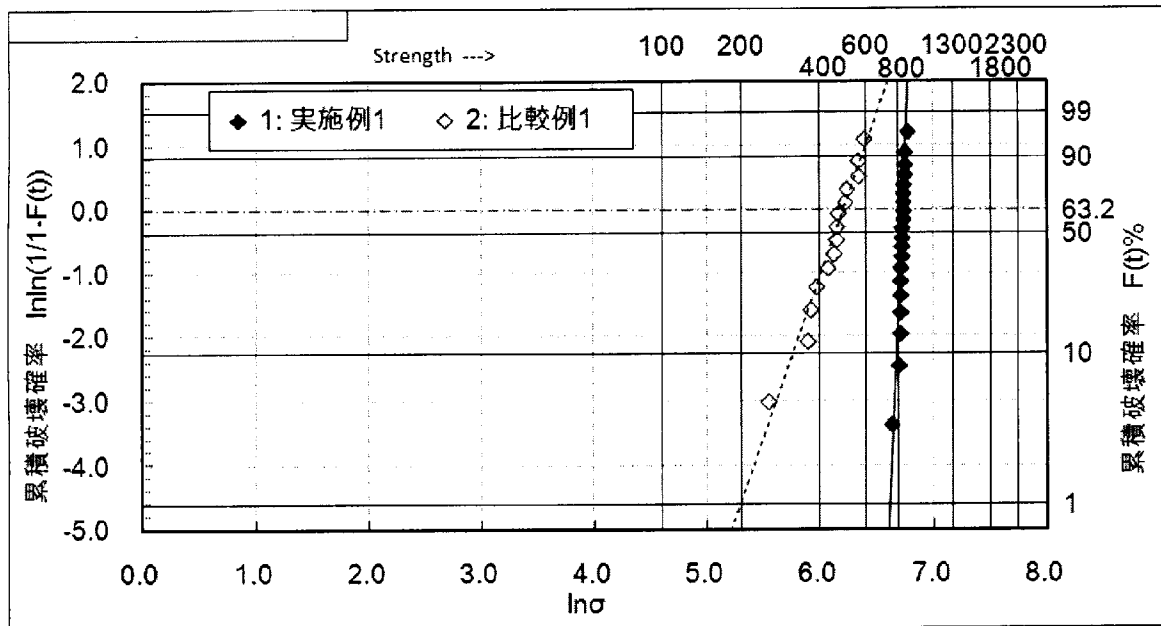
[図6]



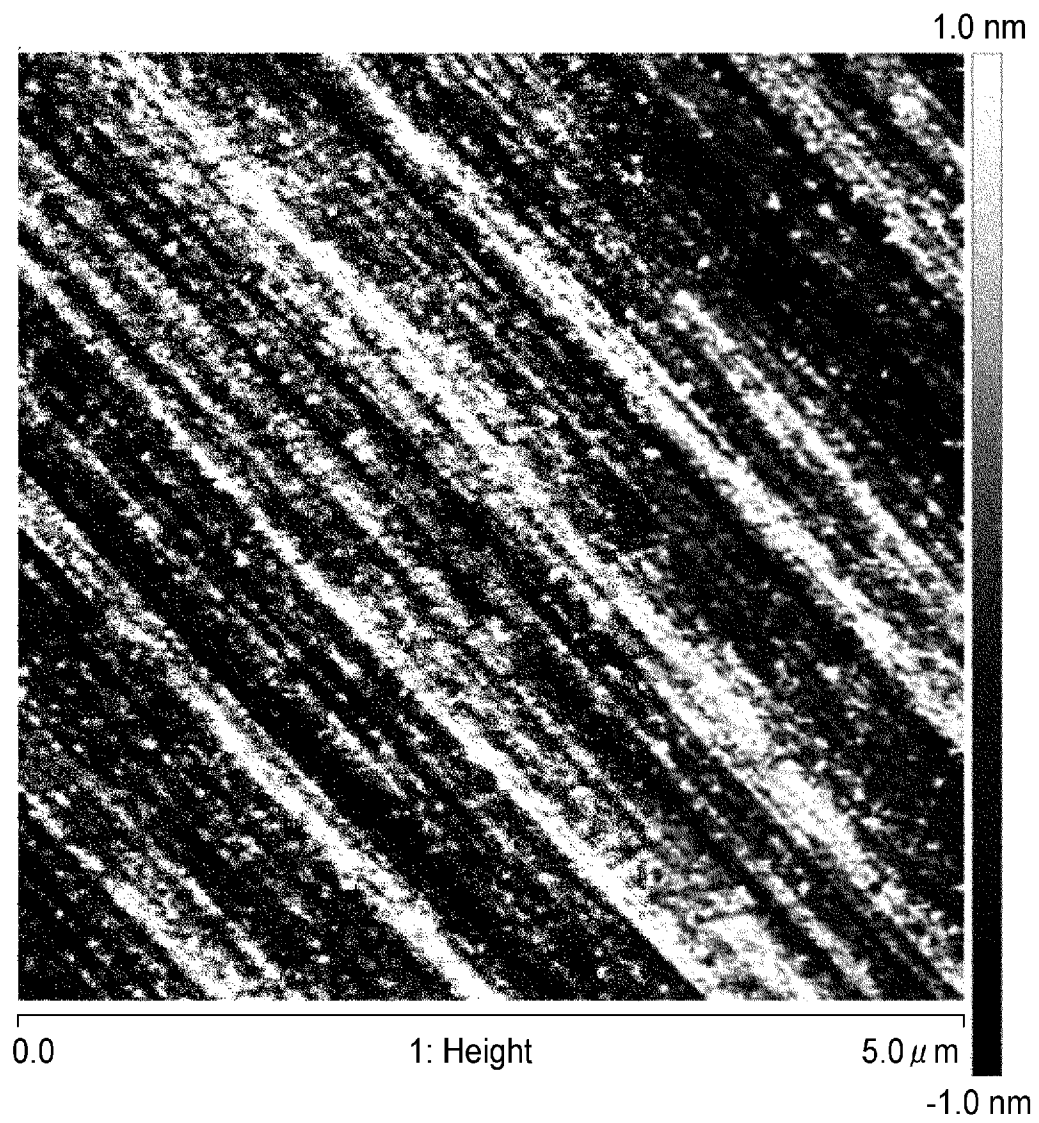
[図7]



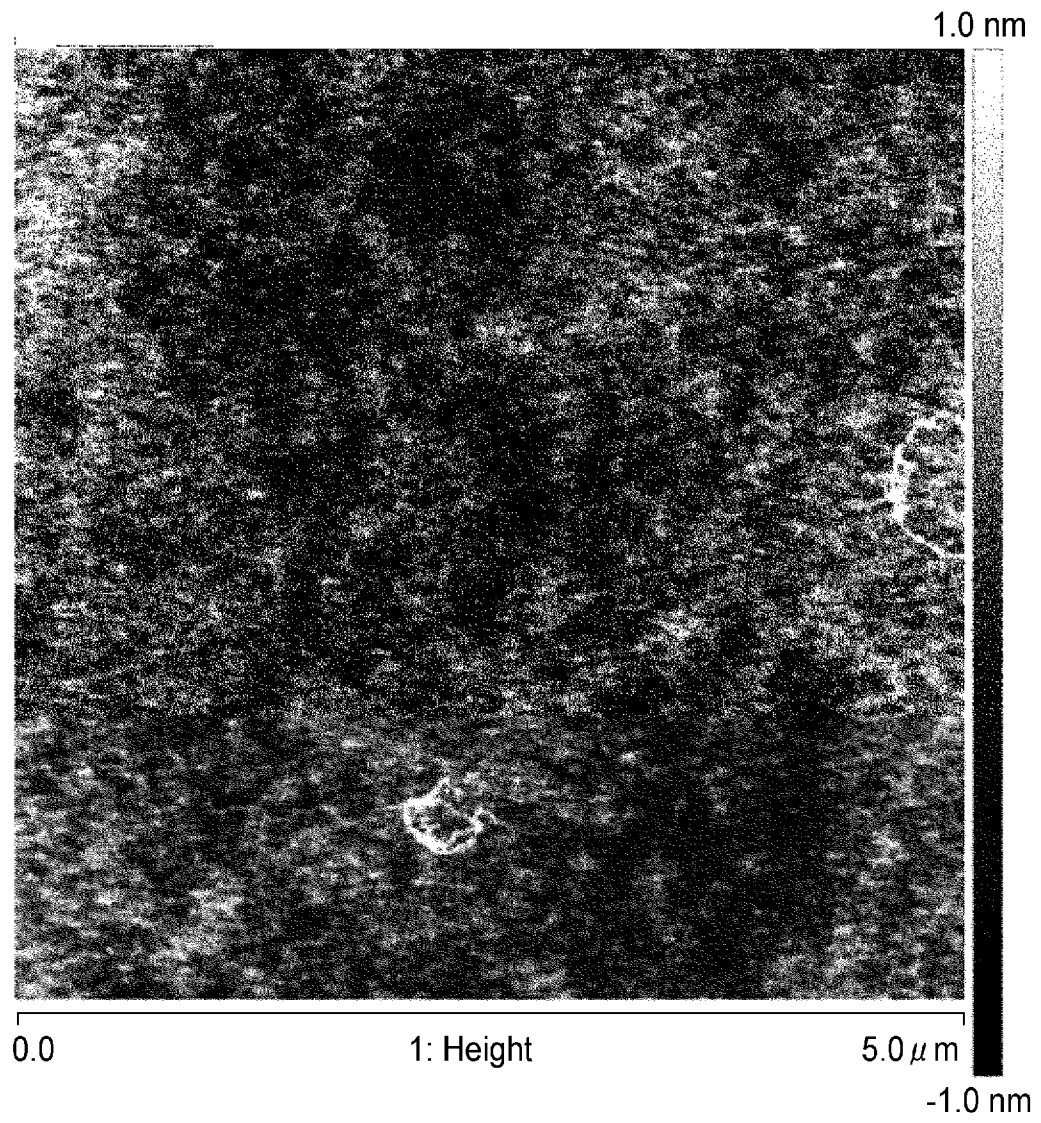
[図8]



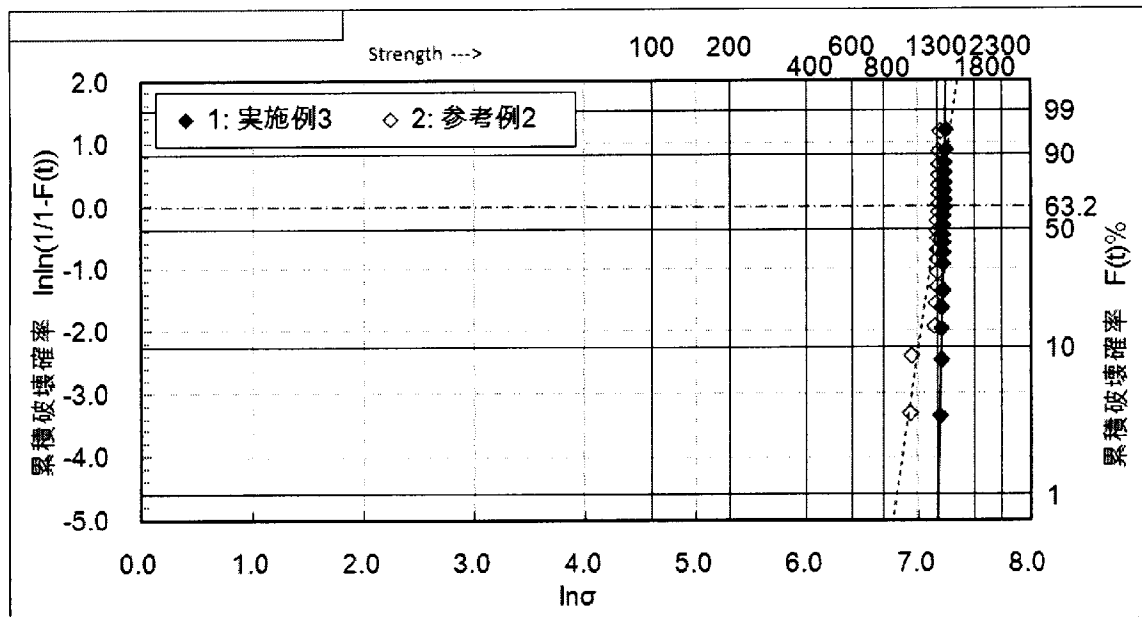
[図9]



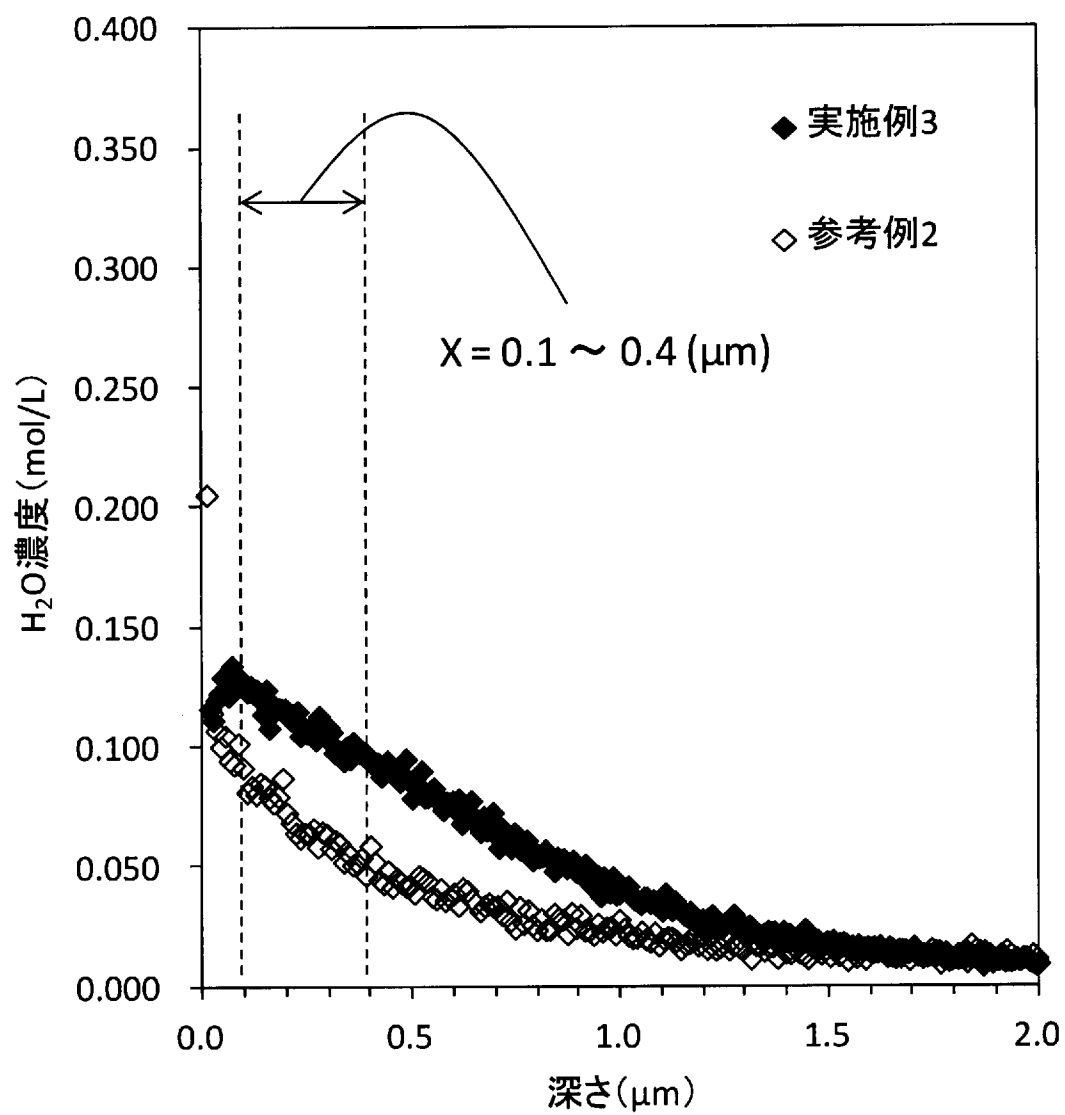
[図10]



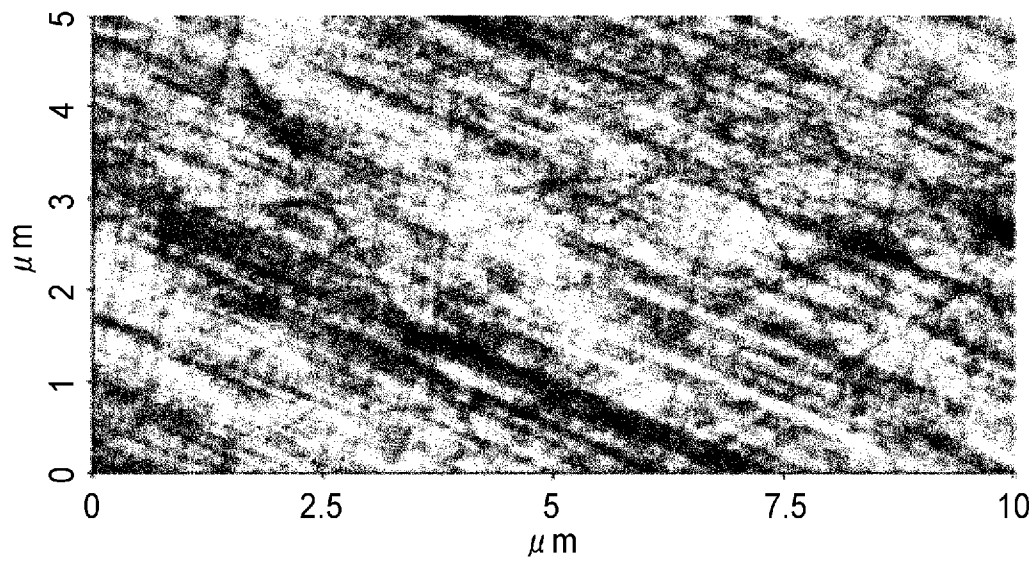
[図11]



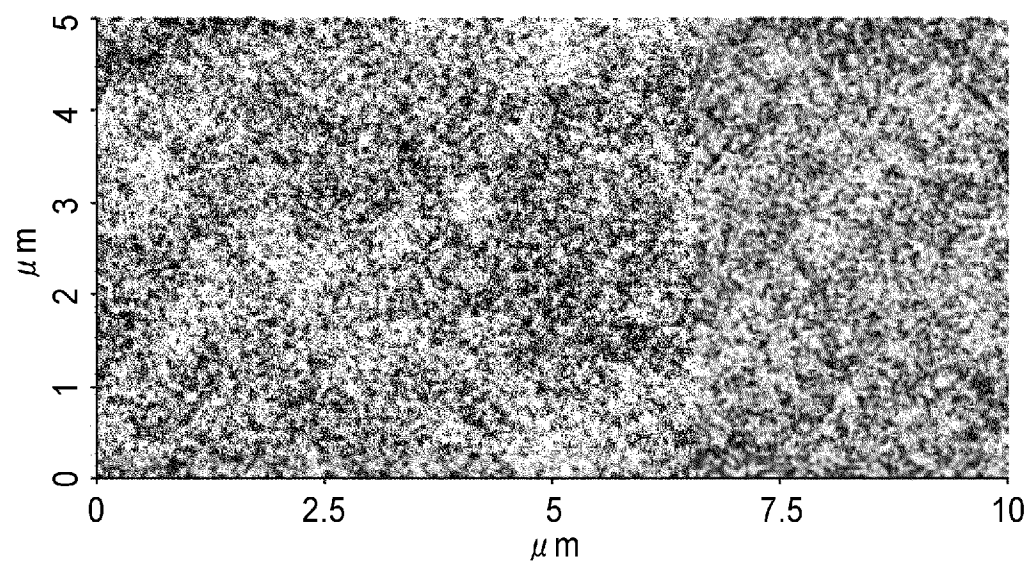
[図12]



[図13]



[図14]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/068836

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C21/00(2006.01)i, C03C23/00(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)

C03C1/00-23/00

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
A	JP 2012-250861 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 20 December 2012 (20.12.2012), claims; examples; tables 1, 2 (Family: none)	1-2
A	JP 2013-040086 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 28 February 2013 (28.02.2013), claims; examples; table 1 (Family: none)	1-2
A	JP 2010-108592 A (Hoya Corp.), 13 May 2010 (13.05.2010), claims; tables 1, 2; paragraphs [0070] to [0077], [0099] to [0106] (Family: none)	1-2

☒ 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
09 October, 2014 (09.10.14)

Date of mailing of the international search report
21 October, 2014 (21.10.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/068836

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-195602 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 28 August 2008 (28.08.2008), claims; examples; table 1; paragraphs [0032], [0080] to [0083] (Family: none)	1-2

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C03C21/00(2006.01)i, C03C23/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C03C1/00-23/00

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	1971-2014年
日本国実用新案登録公報	1996-2014年
日本国登録実用新案公報	1994-2014年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2012-250861 A（旭硝子株式会社）2012.12.20, 特許請求の範囲、実施例、表1、2（ファミリーなし）	1-2
A	JP 2013-040086 A（旭硝子株式会社）2013.02.28, 特許請求の範囲、実施例、表1（ファミリーなし）	1-2
A	JP 2010-108592 A（HOYA株式会社）2010.05.13, 特許請求の範囲、表1、2、【0070】－【0077】、 【0099】－【0106】（ファミリーなし）	1-2

☒ 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

09.10.2014

国際調査報告の発送日

21.10.2014

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A/J P）

郵便番号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）

大工原 大二

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

4 T

9343

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	JP 2008-195602 A (日本電気硝子株式会社) 2008. 08. 28, 特許請求の範囲、実施例、表 1、【0032】、 【0080】－【0083】 (ファミリーなし)	1-2