

(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
2014 年 7 月 3 日(03.07.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/104302 A1

- (51) 国際特許分類:
C03B 18/20 (2006.01) *C03C 21/00* (2006.01)
C03C 3/087 (2006.01) *C03B 25/08* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/085125
- (22) 国際出願日: 2013 年 12 月 27 日(27.12.2013)
- (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 2012-285511 2012 年 12 月 27 日(27.12.2012) 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: 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). 中島 哲也 (NAKASHIMA Tetsuya); 〒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). 笹井 淳 (SASAI Jun); 〒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 1 3 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.
- (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), ユーロパ (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: FLOAT GLASS FOR CHEMICAL STRENGTHENING

(54) 発明の名称: 化学強化用フロートガラス

(57) Abstract: The present invention relates to a float glass for chemical strengthening which has a bottom face that contacts a molten metal during molding and a top face that opposes the bottom face, wherein the difference $\Delta(N-Na_2O^2)$ between a square of a standardized Na_2O surface concentration of the top face which is the Na_2O concentration of the top face divided by the Na_2O concentration at a depth position of 100 μm thereof and a square of a standardized Na_2O surface concentration of the bottom face which is the Na_2O concentration of the bottom face divided by the Na_2O concentration at a depth position of 100 μm thereof is 0.040 or less.

(57) 要約: 本発明は、成形時に熔融金属と接するボトム面と、該ボトム面に対向するトップ面とを有する化学強化用フロートガラスであって、該トップ面における Na_2O 濃度をその深さ 100 μm 位置の Na_2O 濃度で除した値であるトップ面の規格化 Na_2O 表面濃度の 2 乗から該ボトム面における Na_2O 濃度をその深さ 100 μm 位置の Na_2O 濃度で除した値であるボトム面の規格化 Na_2O 表面濃度の 2 乗を減じた差 $\Delta(N-Na_2O^2)$ が 0.040 以下である化学強化用フロートガラスに関する。



WO 2014/104302 A1

明 細 書

発明の名称：化学強化用フロートガラス

技術分野

[0001] 本発明は、化学強化用フロートガラスに関する。

背景技術

[0002] 近年、携帯電話または携帯情報端末（PDA）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。

[0003] このようなフラットパネルディスプレイ装置に対しては、軽量および薄型化が要求されており、そのため、ディスプレイ保護用に使用されるカバーガラスも薄くすることが要求されている。

[0004] しかし、カバーガラスの厚さを薄くしていくと、強度が低下し、使用中または携帯中の落下などによりカバーガラス自身が割れてしまうことがあり、ディスプレイ装置を保護するという本来の役割を果たすことができなくなるという問題がある。

[0005] このため従来のカバーガラスは、耐傷性を向上させるため、フロート法により製造されたフロートガラスを、化学強化することで表面に圧縮応力層を形成しカバーガラスの耐傷性を高めている。

[0006] フロートガラスは化学強化後に反りが生じて平坦性が損なわれることが報告されている（特許文献1）。該反りは、フロート成形時に溶融錫と接触していないガラス面（以下、トップ面ともいう。）と、溶融錫と接触しているガラス面（以下、ボトム面ともいう。）との化学強化の入り方が異なることにより生じるとされている。

[0007] 従来、フロートガラスのトップ面が、ボトム面と化学強化の入り方が異なる理由としては、フロート成形時において溶融金属との接触するガラス面に溶融金属が侵入するためと考えられてきた（特許文献1）。

[0008] 特許文献1では、フロート方式で製造され、加工された板状体を表面研磨せずに、Liイオン若しくはNaイオンまたはこれらの混合無機塩に浸漬または接触した後に化学強化することにより、前記反りを改善することが開示されている。

[0009] また、従来、前記反りを低減するために、化学強化による強化応力を小さくしたり、フロートガラスのトップ面およびボトム面を研削処理または研磨処理等することにより表面異質層を除去した後に化学強化する対処方法がなされている。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：日本国特許第2033034号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] しかしながら、特許文献1に記載の方法では、化学強化前に混合無機塩にフロートガラスを浸漬処理することが必要であり、煩雑である。また、強化応力を小さくする方法では化学強化後のフロートガラスの強度が不十分となる虞がある。

[0012] さらに、化学強化前にフロートガラスのトップ面およびボトム面を研削処理または研磨処理等する方法は、生産性を向上させる観点から問題があり、これらの研削処理または研磨処理等を省略することが好ましい。

[0013] したがって、本発明は、化学強化後の反りを効果的に抑制することができる化学強化用フロート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

[0014] 本発明者らは、フロート法により製造したソーダライムガラスを化学強化するとボトム面とトップ面の化学強化の入り方に差が生じて反る主原因は、必ずしもフロート成形時において熔融金属と接触するガラス面に侵入する当該金属ではなく、トップ面とボトム面におけるヤケ程度の差、すなわち水と

・脱アルカリ程度の差であることを見出した。

[0015] さらに、これらの影響を抑えることで、トップ面とボトム面との化学強化による強化の入りやすさを均衡化し、化学強化後におけるフロートガラスの反りを低減できることを見出した。また、圧縮応力層の深さ（DOL）が典型的には $20\mu\text{m}$ 以下、 $15\mu\text{m}$ 以下または $10\mu\text{m}$ 以下である低DOL領域においてヤケの影響が特に大きくなっており、この領域においてヤケ程度の影響を抑えることで化学強化後におけるフロートガラスの反りを効果的に低減できることを見出した。この知見に基づいて、本発明を完成させた。

[0016] すなわち、本発明は以下の通りである。

1. 成形時に熔融金属と接するボトム面と、該ボトム面に対向するトップ面とを有する化学強化用フロートガラスであって、該トップ面における Na_2O 濃度をその深さ $100\mu\text{m}$ 位置の Na_2O 濃度で除した値であるトップ面の規格化 Na_2O 表面濃度の2乗から該ボトム面における Na_2O 濃度をその深さ $100\mu\text{m}$ 位置の Na_2O 濃度で除した値であるボトム面の規格化 Na_2O 表面濃度の2乗を減じた差 $\Delta(\text{N}-\text{Na}_2\text{O}^2)$ が 0.040 以下である化学強化用フロートガラス。

ここで、それぞれの Na_2O 濃度は $\text{Na}-\text{K}\alpha$ 線を用いる蛍光X線分析により測定した値である。

2. 成形時に熔融金属と接するボトム面と、該ボトム面に対向するトップ面とを有する化学強化用フロートガラスであって、該トップ面におけるイオン交換量1から該ボトム面におけるイオン交換量1を減じた値である Δ イオン交換量1が 0.32 以下である化学強化用フロートガラス。

ここで、イオン交換量1は下記式（2-1）により求められる値である。

$$\text{イオン交換量1} = 5.51 \times (\text{規格化}\text{Na}_2\text{O}\text{表面濃度}) - 0.038 \times (\text{Sn濃度}) \cdots \text{式}(2-1)$$

式（2-1）において、規格化 Na_2O 表面濃度は表面の Na_2O 濃度をその深さ $100\mu\text{m}$ 位置の Na_2O 濃度で除した値である。ここで、 Na_2O 濃度は $\text{Na}-\text{K}\alpha$ 線を用いる蛍光X線分析による測定値である。

また、S n濃度はトップ面およびボトム面単位面積当たりのS n付着量（単位： $\text{a s S n O}_2 \mu\text{g} / \text{cm}^2$ ）である。本明細書で単位面積当たりのS n付着量の単位が「 $\text{a s S n O}_2 \mu\text{g} / \text{cm}^2$ 」とされているのは、単位面積当たりのS n付着量が、S nがS n O₂の形で存在するとしたときの1 cm²あたりのS n O₂換算付着質量で示されることを明示するためであり、本明細書においては単位面積当たりのS n付着量（単位： $\mu\text{g} / \text{cm}^2$ ）は単位面積当たりのS n付着量（単位： $\text{a s S n O}_2 \mu\text{g} / \text{cm}^2$ ）と同義である。

3. 成形時に熔融金属と接するボトム面と、該ボトム面に対向するトップ面とを有する化学強化用フロートガラスであって、下記式（3－1）により求められるW1が56以下である化学強化用フロートガラス。

$$W1 = -16 \times (\Delta H / Si) - 6.47 \times (S n \text{濃度差}) - 43.8 \times (\Delta \text{イオン交換量1}) \cdots \text{式 (3-1)}$$

式（3－1）において、 $\Delta H / Si$ は、トップ面における規格化水素濃度からボトム面における規格化水素濃度を減じた値である。規格化水素濃度とは、深さ0～10 μm における平均水素濃度を深さ105～110 μm における平均水素濃度で除した値であり、深さ0～10 μm における平均水素濃度および深さ105～110 μm における平均水素濃度は、以下の分析条件下で測定した値である。

（分析条件）

測定装置：四重極型質量分析器を有する二次イオン質量分析装置

一次イオン種： Cs^+

一次加速電圧：5.0 kV

一次イオンカレント：1 μA

一次イオン入射角（試料面垂直方向からの角度）：60°

ラスターサイズ：200×200 μm^2

検出領域：40×40 μm^2

二次イオン極性：マイナス中和用の電子銃使用有

式（3－1）において、S n濃度差はボトム面単位面積当たりのS n付着

量（単位： $\text{a s } \text{SnO}_2 \mu\text{g} / \text{cm}^2$ ）からトップ面単位面積当たりのSn付着量（単位： $\mu\text{g} / \text{cm}^2$ ）を減じた差であり、ガラスが SnO_2 を含有しない場合はボトム面単位面積当たりのSn付着量に等しい。

式（3-1）において、 Δ イオン交換量1はトップ面におけるイオン交換量1から該ボトム面におけるイオン交換量1を減じた値である。

ここで、イオン交換量1は下記式により求められる。

$$\text{イオン交換量1} = 5.51 \times (\text{規格化Na}_2\text{O表面濃度}) - 0.038 \times (\text{Sn濃度})$$

前記式において、規格化 Na_2O 表面濃度は、表面の Na_2O 濃度をその深さ $100 \mu\text{m}$ 位置の Na_2O 濃度で除した値である。ここで、 Na_2O 濃度は $\text{Na}-\text{K} \alpha$ 線を用いる蛍光X線分析による測定値である。

4. 成形時に熔融金属と接するボトム面と、該ボトム面に対向するトップ面とを有する化学強化用フロートガラスであって、下記式（4-1）により求められるW2の絶対値が56以下である化学強化用フロートガラス。

$$W2 = 9.18 \times \Delta [(\text{イオン交換量}) / (\text{H} / \text{Si})] + 49 \cdots \text{式 (4-1)}$$

式（4-1）において、 $\Delta [(\text{イオン交換量}) / (\text{H} / \text{Si})]$ は、トップ面におけるイオン交換量1を同面における規格化水素濃度 H / Si で除した値からボトム面におけるイオン交換量1を同面における規格化水素濃度 H / Si で除した値を減じた値である。

ここで、イオン交換量1は下記式により求められる。

$$\text{イオン交換量1} = 5.51 \times (\text{規格化Na}_2\text{O表面濃度}) - 0.038 \times (\text{Sn濃度})$$

前記式において、規格化 Na_2O 表面濃度は、表面の Na_2O 濃度をその深さ $100 \mu\text{m}$ 位置の Na_2O 濃度で除した値である。ここで、 Na_2O 濃度は $\text{Na}-\text{K} \alpha$ 線を用いる蛍光X線分析による測定値である。また、Sn濃度はトップ面およびボトム面単位面積当たりのSn付着量（単位： $\text{a s } \text{SnO}_2 \mu\text{g} / \text{cm}^2$ ）である。

規格化水素濃度とは、深さ $1 \sim 10 \mu\text{m}$ における平均水素濃度を深さ $105 \sim 110 \mu\text{m}$ における平均水素濃度で除した値であり、深さ $1 \sim 10 \mu\text{m}$ における平均水素濃度および深さ $105 \sim 110 \mu\text{m}$ における平均水素濃度は、以下の分析条件下で測定した値である。

(分析条件)

測定装置：四重極型質量分析器を有する二次イオン質量分析装置

一次イオン種： Cs^+

一次加速電圧： 5.0 kV

一次イオンカレント： $1 \mu\text{A}$

一次イオン入射角（試料面垂直方向からの角度）： 60°

ラスターサイズ： $200 \times 200 \mu\text{m}^2$

検出領域： $40 \times 40 \mu\text{m}^2$

二次イオン極性：マイナス中和用の電子銃使用有

5. 成形時に熔融金属と接するボトム面と、該ボトム面に対向するトップ面とを有する化学強化用フロートガラスであって、下記式（5-1）により求められる $W3$ が 5.8 以下である化学強化用フロートガラス。

$$W3 = 744 \times [(\Delta N - N_{\text{a}_2\text{O}}) + 0.01 \times (\text{Sn 濃度差})] \quad \cdots \text{式 (5-1)}$$

式（5-1）において、 $\Delta N - N_{\text{a}_2\text{O}}$ は、トップ面における表面の Na_2O 濃度をその深さ $100 \mu\text{m}$ 位置の Na_2O 濃度で除した値であるトップ面の規格化 Na_2O 表面濃度からボトム面における表面の Na_2O 濃度をその深さ $100 \mu\text{m}$ 位置の Na_2O 濃度で除した値であるボトム面の規格化 Na_2O 表面濃度を減じた値である。ここで、それぞれの Na_2O 濃度は $\text{Na}-\text{K}\alpha$ 線を用いる蛍光X線分析による測定値である。

式（5-1）において、 Sn 濃度差 は、ボトム面単位面積当たりの Sn 付着量（単位： $\text{as SnO}_2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ）からトップ面単位面積当たりの Sn 付着量（単位： $\text{as SnO}_2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ）を減じた差であり、ガラスが SnO_2 を含有しない場合はボトム面単位面積当たりの Sn 付着量に等しい。

6. 成形時に熔融金属と接するボトム面と、該ボトム面に対向するトップ面とを有する化学強化用フロートガラスであって、該トップ面におけるイオン交換量2から該ボトム面におけるイオン交換量2を減じた値である Δ イオン交換量2が0.33以下である化学強化用フロートガラス。イオン交換量2は下記式(6-1)により求められる値である。

イオン交換量2 = $-0.02 \times (H/Si) + 5.54 \times (N - Na_2O \text{ 濃度}) - 0.037 \times (Sn \text{ 濃度})$ …式(6-1)

式(6-1)において、 H/Si は規格化水素濃度であり、規格化水素濃度とは深さ0~10 μm における平均水素濃度を深さ105~110 μm における平均水素濃度で除した値であり、深さ0~10 μm における平均水素濃度および深さ105~110 μm における平均水素濃度は、以下の分析条件下で測定した値である。

(分析条件)

測定装置：四重極型質量分析器を有する二次イオン質量分析装置

一次イオン種： Cs^+

一次加速電圧：5.0 kV

一次イオンカレント：1 μA

一次イオン入射角（試料面垂直方向からの角度）：60°

ラスターサイズ：200×200 μm^2

検出領域：40×40 μm^2

二次イオン極性：マイナス中和用の電子銃使用有

式(6-1)において $N - Na_2O$ 濃度は表面 Na_2O 濃度を深さ100 μm 位置の Na_2O 濃度で除した値である規格化 Na_2O 表面濃度である。ここで、 Na_2O 濃度は $Na - K \alpha$ 線を用いる蛍光X線分析による測定値である。

Sn 濃度は、単位面積当たりの Sn 付着量（単位： $as \quad SnO_2 \mu g / cm^2$ ）である。

7. 成形時に熔融金属と接するボトム面と、該ボトム面に対向するトップ面とを有する化学強化用フロートガラスであって、該トップ面における Na_2O

濃度をその深さ $100\ \mu\text{m}$ 位置の Na_2O 濃度で除した値であるトップ面の規格化 Na_2O 表面濃度から該ボトム面における Na_2O 濃度をその深さ $100\ \mu\text{m}$ 位置の Na_2O 濃度で除した値であるボトム面の規格化 Na_2O 表面濃度を減じた差 $\Delta N - \text{Na}_2\text{O}$ の2乗 $(\Delta N - \text{Na}_2\text{O})^2$ が 5.0×10^{-4} 以下である化学強化用フロートガラス。それぞれの Na_2O 濃度は $\text{Na}-\text{K}\ \alpha$ 線を用いる蛍光X線分析により測定した値である。

8. 化学強化温度が T (単位: K)、化学強化時間が t (単位: 時間) である化学強化に用いられ、且つ SiO_2 を含有し、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 ZrO_2 、 Na_2O および K_2O の各質量百分率表示含有量を用いて次式で求められる dol が20以下である前項1～7のいずれか1に記載の化学強化用フロートガラス。

$$dol = -0.13 \times \text{Al}_2\text{O}_3 - 1.88 \times \text{MgO} - 2.41 \times \text{CaO} - 1.85 \times \text{SrO} - 1.35 \times \text{BaO} - 1.59 \times \text{ZrO}_2 + 1.50 \times \text{Na}_2\text{O} + 2.42 \times \text{K}_2\text{O} - 129359 / T + 9.28 \times t^{0.5} + 182.88$$

なお、 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 ZrO_2 、 Na_2O および K_2O は必須成分ではない。化学強化に用いられる塩は KNO_3 濃度が95～100質量%であるものが典型的である。

9. 質量百分率表示で、 SiO_2 を60～80%、 Al_2O_3 を0～8%、 Na_2O を8～22%、 K_2O を0～7%、 MgO を0～17%、 CaO を0～22%、 SrO を0～8%、 BaO を0～8%、 ZrO_2 を0～5%含有する前項1～8のいずれか1項に記載の化学強化用フロートガラス。ここでたとえば、「 K_2O を0～7%」含有する、とは K_2O は必須ではないが7%まで含有してもよい、の意である。

好ましい組成範囲としては、 SiO_2 を64～77%、 Al_2O_3 を0.01～7%、 Na_2O を10～18%、 K_2O を0～5%、 MgO を1～10%、 CaO を1～12%、 SrO を0～5%、 BaO を0～5%、 ZrO_2 を0～3%である。

10. 前項1～9のいずれか1に記載の化学強化用フロートガラスであって、質量百分率表示で、 SiO_2 を60～80%、 Al_2O_3 を0.01～8%、 Na_2O を8～22%、 K_2O を0～7%、 ZrO_2 を0～5%含有し、 MgO 、 CaO 、 SrO または BaO を含有する場合 MgO 、 CaO 、 SrO および BaO の含有量の合計が5～25%であり、 Na_2O および Al_2O_3 の含有量の比 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ が1.5以上である化学強化用フロートガラス。

11. 前項10に記載の化学強化用フロートガラスであって、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ が6以下である化学強化用フロートガラス。

12. 前項9、10または11に記載の化学強化用フロートガラスであって、 CaO 、 SrO または BaO を含有し CaO 、 SrO および BaO の含有量の合計が1～7%である化学強化用フロートガラス。

13. 圧縮応力深さが $20\mu\text{m}$ 以下である化学強化ガラスを製造する方法であって、前項1～12のいずれか1に記載の化学強化用ガラスを化学強化することを特徴とする化学強化ガラスの製造方法。

発明の効果

[0017] 本発明の化学強化用フロートガラスは、トップ面とボトム面とのヤケ程度の差が小さいため、化学強化による応力を小さくすることなく、また化学強化前の研磨処理等を簡略化または省略しても、化学強化後におけるフロートガラスの反りを低減し、優れた平坦度を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]図1は、化学強化前のソーダライムガラス板（素板）の表層の規格化水素濃度〔（SIMS分析による（ H/Si ） $0\sim 10\mu\text{m}$ の平均 H/Si を $105\sim 110\mu\text{m}$ の平均 H/Si で除したもの〕と規格化 Na_2O 表面濃度（蛍光X線分析による表面 Na_2O 濃度を $100\mu\text{m}$ 深さ位置の Na_2O 濃度で除したもの）との相関関係を示す図である。

[図2]図2は、化学強化前のガラスにおいて、ガラス中の Na^+ と大気中の H^+ がイオン交換するメカニズムを示している。

[図3]図3は、化学強化後のソーダライムガラス板のイオン交換量（ K_2O 、

w t %) (蛍光X線分析) と、化学強化前 (素板) の規格化 Na_2O 表面濃度 (蛍光X線分析による表面 Na_2O 濃度を $100\mu\text{m}$ 深さ位置の Na_2O 濃度で除したもの) との相関関係を示す図である。なお、w t % は質量% である。

[図4] 図4 は、蛍光X線分析によるイオン交換量の算出方法を示す模式図である。

[図5] 図5 (a) ~ (d) は、 Na^+ と H^+ がイオン交換しているソーダライムガラス板を KNO_3 の混合熔融塩に浸漬して化学強化した場合にイオン交換量が低下するメカニズムを示す模式図である。

[図6] 図6 は、化学強化に供するガラスのトップ面とボトム面における規格化 Na_2O 表面濃度の二乗の差である $\Delta (\text{N} - \text{Na}_2\text{O}^2)$ (Top - Bottom) を横軸に、 Δ 反り量を縦軸にプロットしたグラフである。

[図7] 図7 は、横軸にトップ面とボトム面におけるイオン交換量の差、縦軸に Δ 反り量をプロットしたグラフである。

[図8] 図8 は、トップ面とボトム面におけるイオン交換量を水素濃度で除した値の差を横軸に、 Δ 反り量を縦軸にプロットしたグラフを示す。

[図9] 図9 は、化学強化前のトップ面とボトム面における規格化 Na_2O 表面濃度差 ($\Delta \text{Na}_2\text{O}$) および Sn 濃度差 (単位面積当たり付着量) および Δ 反り量を因子として重回帰分析したグラフを示す。

[図10] 図10 は、本発明の化学強化用フロートガラスの製造装置の縦断面図である。

[図11] 図11 は、本発明の化学強化用フロートガラスを化学強化した後、フラットパネルディスプレイ用のカバーガラスとして用いたフラットパネルディスプレイの断面図である。

[図12] 図12 は、横軸に $W1$ 、縦軸に Δ 反り量をプロットしたグラフを示す。

[図13] 図13 は、横軸に $W2$ 、縦軸に Δ 反り量をプロットしたグラフを示す。

[図14]図14は、横軸にW3、縦軸に Δ 反り量をプロットしたグラフを示す。

[図15]図15は、横軸にトップ面およびボトム面におけるイオン交換量2の差（ Δ イオン交換量2）、縦軸に Δ 反り量をプロットしたグラフを示す。

[図16]図16は、横軸にトップ面の規格化 Na_2O 表面濃度からボトム面の規格化 Na_2O 表面濃度を減じた差の2乗 $[\Delta \text{N}-\text{Na}_2\text{O}(\text{Top}-\text{Bottom})]^2$ 、縦軸に Δ 反り量をプロットしたグラフを示す。

[図17]図17は、横軸に $[(\Delta \text{N}-\text{Na}_2\text{O}) + 0.01 \times (\text{Sn濃度差})]$ 、縦軸にW3をプロットしたグラフを示す。

発明を実施するための形態

[0019] 1. ガラスのヤケ

フロート法により製造したソーダライムガラスの表面のHプロファイル（ $\text{H}-\text{Si}$ ）を二次イオン質量分析装置（SIMS）により分析したところ、ヤケ（水和および脱アルカリ）層の深さは約 $3\mu\text{m}$ であった。したがって、イオン交換深さを $20\mu\text{m}$ 以下に化学強化する際には、ボトム面とトップ面の化学強化の入り方に差が生じて反る原因として、トップ面とボトム面におけるヤケ程度の差が重要であると考えられる。

[0020] 本発明において、「ヤケ」とは、ガラス表面が大気による侵食、通常は湿度の影響で劣化する現象をいうが、本発明においてはガラスの表層のアルカリ金属成分、典型的には Na_2O が脱離している現象をいう。ガラスのヤケの程度は、蛍光X線分析により Na_2O 濃度を測定することにより、分析することができる。

[0021] 図1に化学強化前のソーダライムガラス板（素板）の表層における規格化水素濃度（SIMS分析）と規格化 Na_2O 表面濃度（蛍光X線分析による表面 Na_2O 濃度を $100\mu\text{m}$ 深さ位置の Na_2O 濃度で除したもの）との相関関係を示す。図1に示すように、化学強化前のソーダライムガラス板の表層の規格化水素濃度と規格化 Na_2O 表面濃度とは反比例の関係にある。

[0022] 図1のグラフは、図2に示すように、化学強化前のガラスにおいて、ガラ

スを構成する Si-O-Na と大気中の H_2O が反応し、 Na^+ と H^+ がイオン交換していることを示している。したがって、ガラスのヤケ程度が大きい程、ガラス表層の規格化水素濃度が増加すると考えられる。

[0023] 図3に化学強化後のソーダライムガラス板のイオン交換量 (wt%) (蛍光X線分析) と、素板の規格化 Na_2O 表面濃度との相関関係を示す。ここで、イオン交換量は、図4に示すように、化学強化後の K_2O 分析値から化学強化前 (素板) の K_2O 分析値を減じた値をイオン交換量とする。

[0024] 図3のグラフから、化学強化前のガラスにおける Na_2O 濃度が高いほど、すなわち、ガラスのヤケ程度が小さいほど、化学強化後のイオン交換量が増えることがわかる。

[0025] 図3のグラフから、次のことも考察される。すなわち、図5に示すように、図2に示すような Na^+ と H^+ がイオン交換しているソーダライムガラス板を KNO_3 の溶融塩に浸漬して化学強化すると、ガラス中に Na^+ と K^+ のイオン交換はエントロピー支配の下でイオン交換するが、 H^+ と K^+ とが交換する場合、ガラス中の H は SiOH (弱酸) としての存在であり、仮に H^+ と K^+ がイオン交換した場合 HNO_3 (強酸) が生成することになるため、エンタルピー的にイオン交換しないと考えられる。

[0026] したがって、ソーダライムガラスの化学強化前のヤケ程度はイオン交換量に影響し、イオン交換量がトップ面とボトム面とで異なることで化学強化後の反りが生じると考えられる。このことから、ソーダライムガラスの化学強化後の反りを制御するためには、化学強化前のガラスのトップ面およびボトム面における、ガラス表層のヤケの程度の差 (トップ面とボトム面とにおける Na_2O 濃度差) のコントロールが重要であると考えられる。

[0027] 2. Sn 濃度

フロート法により製造したソーダライムガラスのボトム面における Sn (錫) のプロファイル (^{120}Sn - ^{30}Si) を二次イオン質量分析装置 (SIMS) により分析したところ、イオン交換された層の深さと Sn が侵入した深さは、約 $7\mu\text{m}$ であった。したがって、イオン交換深さしたがって DO

Lが典型的には $20\mu\text{m}$ 以下となるような低DOLの化学強化をする際には、ボトム面とトップ面の化学強化の入り方に差が生じて反る原因として、Sn濃度を考慮する必要がある場合があると考えられる。

[0028] なお、前記 $\Delta(N - Na_2O^2)$ および $(\Delta N - Na_2O)^2$ はいずれもヤケ程度の差には依存するがSn濃度には直接には依存していない。しかし、フロートバス内でのボトム面へのSnの侵入はガラス表層のNaとのイオン交換によるものと考えられる。そのため、Sn付着量の多いガラスは表層のNa濃度が低くなると考えられる。したがって規格化 Na_2O 表面濃度はSn濃度と関係がある。すなわち、 $\Delta(N - Na_2O^2)$ および $(\Delta N - Na_2O)^2$ はいずれも明示的ではないがSn濃度に依存しているといえることができる。

[0029] フロート成形時においてガラスにSnが侵入することにより、ガラスが高密度化すると、NaイオンとKイオンとがイオン交換する際の経路が小さくなり、イオン交換反応が阻害され、Snが侵入した面（ボトム面）における化学強化が阻害される。このことにより、トップ面とボトム面との化学強化の入り方が異なり、ガラスの反りが生じると考えられる。

[0030] ガラスのSn濃度は単位面積あたりのSn付着量を測定することにより求める。具体的には、例えば、フッ化水素酸溶液でエッチングして溶液中のSn濃度をICP発光分光分析法により定量して求めることができる。

[0031] 3. 水素濃度

本発明の化学強化用フロートガラスは、フロート法により成形され、成形時に熔融金属と接するボトム面と、該ボトム面に対向するトップ面とを有する。以下に述べるように、トップ面とボトム面との水素濃度差はフロートガラスを化学強化することにより生じる反りの原因の一つである場合があると考えられる。

[0032] フロート法によるガラスの製造においては、フロートバスに貯留された熔融金属の表面に上流側から熔融ガラスを連続的に供給してガラスリボンを成形しつつ該フロートバスの下流側端部から成形後のガラスリボンを引き出し、レアーで徐冷することにより板ガラスを製造する。

[0033] フロート法によるガラスの製造において通常は、ガラス槽窯とフロートバスとの間が、チャンネルおよびスパウトでつながっている、流路が絞られるタイプの装置が用いられる。この場合、フロートバス内でガラスを広げる必要があるため、後述する別のタイプの装置に比べてより高温の熔融ガラスを熔融金属表面に流し出して成形する。

[0034] ところで、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 SiOH 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、ガラス転移点などの熱特性が下がるため、高温でガラスを加熱する化学強化の際に応力緩和し、応力が低下する。

[0035] そのため、フロートガラスにおけるトップ面およびボトム面のうち、水素濃度が高いガラス面には化学強化の際に応力の入り方が小さく、水素濃度が低いガラス面には化学強化の際に応力が入りやすいこととなる。

[0036] すなわち、ボトム面よりもトップ面の水素濃度が低いフロートガラスを化学強化すると、水素濃度が高いボトム面よりも水素濃度が低いトップ面に応力が強く入り、トップ面側に凸になるようにガラスが反ってしまい、反りが生じると考えられる。

[0037] したがって、フロートガラスにおけるトップ面とボトム面とにおける水素濃度が近いほど、すなわち、トップ面とボトム面との水素濃度差の絶対値の値が小さければ小さいほど、化学強化後のトップ面とボトム面との応力の入り方が均衡する状態に近づき、反りが低減されることとなる。

[0038] なお、本発明においては平均水素濃度そのものおよび前記平均水素濃度差そのものを精度よく測定することは困難であるので、平均水素濃度に比例する $[\text{H}^-/\text{Si}^-]$ (H/Si ともいう。)を平均水素濃度の直接的な指標として、前記平均水素濃度差に比例する「規格化水素濃度のトップ面とボトム面との差」および「規格化強度のトップ面とボトム面との差」を前記平均水素濃度差の直接的な指標としてそれぞれ用いる。

[0039] ここで、本明細書において、 $[\text{H}^-/\text{Si}^-]$ とは、以下の分析条件下で

測定した値である。

(分析条件)

測定装置：四重極型質量分析器を有する二次イオン質量分析装置

一次イオン種： Cs^+

一次加速電圧：5.0 kV

一次イオンカレント：1 μA

一次イオン入射角（試料面垂直方向からの角度）：60°

ラスターサイズ：200×200 μm^2

検出領域：40×40 μm^2

二次イオン極性：マイナス

中和用の電子銃使用有

[0040] 次に、 $[^1H^- / ^{30}Si^-]$ 、規格化強度および規格化水素濃度について説明する。二次イオン質量分析における元素Mの同位体 M_1 の二次イオン強度 I_{M1} は、一次イオン強度 I_P 、マトリックスのスputタ率 Y 、元素Mの濃度 C_M （全濃度に対する比）、同位体 M_1 の存在確率 α_1 、元素Mの二次イオン化率 β_M 、および質量分析計の透過効率 η （検出器の検出効率を含む）に比例する。

$$I_{M1} = A \cdot I_P \cdot Y \cdot C_M \cdot \alpha_1 \cdot \beta_M \cdot \eta \quad (\text{式1})$$

[0041] ここで、 A は一次イオンビームの走査範囲に対する二次イオンの検出面積の比である。一般的には装置の η を求めるのは困難なため β_M の絶対値を求めることができない。そこで、同じ試料の中の主成分元素などを参照元素として用い、（式1）との比をとることにより η を消去する。

[0042] ここで参照元素を R 、その同位体を R_j とした場合、（式2）が得られる。

$$I_{M1} / I_{Rj} = (C_M \cdot \alpha_1 \cdot \beta_M) / (C_R \cdot \alpha_j \cdot \beta_R) = C_M / K \quad (\text{式2})$$

ここで K は元素Mの元素 R に対する相対感度因子である。

$$K = (C_R \cdot \alpha_j \cdot \beta_R) / (\alpha_1 \cdot \beta_M) \quad (\text{式3})$$

この場合、元素Mの濃度は（式4）より求められる。

$$C_M = K \cdot I_{M1} / I_{Rj} \quad (\text{式4})$$

[0043] 本発明においては、 $^1\text{H}^-$ は M_1 に、 $^{30}\text{Si}^-$ は R_j にそれぞれ対応する。したがって、(式2)より両者の強度比 $[^1\text{H}^-/^{30}\text{Si}^-]$ は平均水素濃度 C_H を K で除したものに等しい。すなわち、 $[^1\text{H}^-/^{30}\text{Si}^-]$ は平均水素濃度の直接的な指標である。

[0044] 規格化強度はある深さ x における $[^1\text{H}^-/^{30}\text{Si}^-]$ を深さ $105\sim110\mu\text{m}$ における $[^1\text{H}^-/^{30}\text{Si}^-]$ で除した値、すなわちある深さ x における C_H/K を深さ $105\sim110\mu\text{m}$ における C_H/K で除した値である。 K は消去されるので結局規格化強度は深さ x における C_H を深さ $105\sim110\mu\text{m}$ における C_H で除したものと同一であり、すなわち、深さ x における規格化水素濃度である。

[0045] なお、規格化水素濃度を算出する際に深さ $105\sim110\mu\text{m}$ における平均水素濃度を基準としたのは、深さ $105\sim110\mu\text{m}$ の領域は平均水素濃度が変動しない内部領域と考えられるからである。

[0046] フロートガラスにおけるトップ面およびボトム面の規格化強度(Normalized Intensity)の差の絶対値は、二次イオン質量分析(Secondary Ion Mass Spectrometry、SIMS分析)により、例えば、以下の(i)～(iii)の手順で求められる。なお、以下で示す分析条件は例示であり、測定装置、サンプルなどによって適宜変更されるべきものである。

[0047] (i) トップ面およびボトム面のそれぞれにおいて、二次イオン質量分析を下記分析条件により、表層からの深さ $20\mu\text{m}$ まで行う。

(分析条件)

測定装置：四重極型質量分析器を有する二次イオン質量分析装置

一次イオン種： Cs^+

一次加速電圧： 5.0 kV

一次イオンカレント： $1\mu\text{A}$

一次イオン入射角(試料面垂直方向からの角度)： 60°

ラスターサイズ： $200\times200\mu\text{m}^2$

検出領域： $40 \times 40 \mu\text{m}^2$

二次イオン極性：マイナス

中和用の電子銃使用有

[0048] なお、深さ $5 \mu\text{m}$ における $^{30}\text{Si}^-$ の強度よりも深さ $55 \mu\text{m}$ における $^{30}\text{Si}^-$ の強度が 3% 超小さいような場合には、あらかじめガラス基板の表面を $45 \mu\text{m}$ 程度エッチングしたサンプルで分析することが好ましい。

[0049] より具体的な分析条件は、例えば、以下である。

(分析条件)

測定装置：四重極型質量分析器を有する二次イオン質量分析装置

一次イオン種： Cs^+

一次加速電圧： 5.0 kV

一次イオンカレント： $1 \mu\text{A}$

一次イオン入射角（試料面垂直方向からの角度）： 60°

ラスターサイズ： $200 \times 200 \mu\text{m}^2$

検出領域： $40 \times 40 \mu\text{m}^2$

スパッタレート： 14 nm/sec

二次イオン極性：マイナス

中和用の電子銃使用有

[0050] 四重極型質量分析器を有する二次イオン質量分析装置としては、例えば、アルバック・ファイ社製 ADEPT 1010 が挙げられる。

[0051] (i i) 二次イオン質量分析により得られた $[^1\text{H}^- / ^{30}\text{Si}^-]$ プロファイルの深さ $0 \sim 10 \mu\text{m}$ における $[^1\text{H}^- / ^{30}\text{Si}^-]$ を、深さ $105 \sim 110 \mu\text{m}$ の $[^1\text{H}^- / ^{30}\text{Si}^-]$ で除した値を、深さ $0 \sim 10 \mu\text{m}$ の二次イオン質量分析における規格化強度とする。

[0052] (i i i) 二次イオン質量分析により得られた深さ $0 \sim 10 \mu\text{m}$ における規格化強度について、トップ面とボトム面との差の絶対値を算出する。

[0053] 4. イオン交換量

イオン交換量は応力発生因子であり、化学強化後のガラスにおける K_2O 濃

度と比例関係にある。したがって、トップ面とボトム面におけるイオン交換量の差は K_2O 濃度の差で分析することができる。 K_2O 濃度は蛍光X線分析により分析することができる。

[0054] 5. 反り量

本発明の化学強化用フロートガラスは、化学強化後の反り量の小さいフロートガラスである。フロートガラスの反り量は、接触式表面形状測定器〔例えば株式会社東京精密製サーフコム（商品名）〕で測定することができる。

[0055] 反り量は、接触式表面形状測定器で測定した際、測定開始点と測定終了点と同レベルになるようにベースライン補正を実施後、最高点と最下点の差として測定する。トップ面凸方向に反った場合はプラス、ボトム面凸方向に反る場合はマイナスとして表現する。

[0056] 化学強化前後におけるフロートガラスの反り量の変化は、下記式により測定することができる。

$$(\text{式}) \Delta \text{反り量} = (\text{化学強化後反り量}) - (\text{化学強化前反り量})$$

[0057] 本発明においては、10cm角のフロートガラスの中央9cm角の部分について測定し、板厚0.7mmに換算した際の Δ 反り量の絶対値が $58\mu\text{m}$ 以下、 $56\mu\text{m}$ 以下、 $54\mu\text{m}$ 以下または $52\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。 Δ 反り量の絶対値を当該上限以下とすることにより、化学強化後の反りを小さくすることができる。

[0058] CS（表面圧縮応力）とDOL（圧縮応力層の深さ）は、表面応力計により測定することができる。本発明の化学強化用フロートガラスは化学強化したガラスの表面圧縮応力が650MPa以上であることが好ましく、圧縮応力層の深さは $20\mu\text{m}$ 以下であるところに用いるのに特に好適である。圧縮応力層の深さは $20\mu\text{m}$ 以下とすることにより、化学強化後の製品について切断することができ、好ましい。この観点からは圧縮応力層の深さは $15\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

[0059] 6. パラメータ

上記考察から、以下のパラメータが考えられる。

(1) 化学強化前のトップ面とボトム面における Na_2O 濃度差と Δ 反り量
ソーダライムガラスの化学強化後の反りを制御するためには、化学強化前のガラス表層におけるヤケ程度、水素濃度および Sn 濃度のコントロールが重要であると考えられる。

[0060] ここで、図1に示すように、化学強化前のガラスにおける表層の規格化水素濃度と規格化 Na_2O 表面濃度とは反比例の関係にある。また、図3に示すように、化学強化前のガラスにおける規格化 Na_2O 表面濃度が高いほど化学強化後のイオン交換量が増えており、化学強化前のガラスにおける規格化 Na_2O 表面濃度とイオン交換量とは反比例の関係にある。

[0061] また、ガラス表層の水素濃度の増加が高いと $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ の結合が切れる部分が多くなり、ガラス転移点などの熱特性が下がるため、高温でガラスを加熱する化学強化の際に応力緩和し、応力が低下する。そのため、化学強化による応力発生はイオン交換量と緩和程度によると考えられる。したがって、化学強化前のガラスにおけるトップ面とボトム面における規格化 Na_2O 表面濃度差と Δ 反り量とは相関関係があると考えられる。

[0062] (1A) トップ面およびボトム面における規格化 Na_2O 表面濃度の2乗の差と Δ 反り量

図6に横軸にトップ面の規格化 Na_2O 表面濃度の2乗からボトム面の規格化 Na_2O 表面濃度の2乗を減じた差 $\Delta (\text{N} - \text{Na}_2\text{O}^2)$ (Top-Bottom)、縦軸に Δ 反り量をプロットしたグラフを示す。

[0063] 図6に示すグラフから、化学強化前のソーダライムガラス板のトップ面とボトム面における規格化 Na_2O 表面濃度の2乗の差 $\Delta (\text{N} - \text{Na}_2\text{O}^2)$ と Δ 反り量とには下記式(1-1)で表される相関関係があることがわかる。

$$\Delta \text{反り量} = 370 \times \Delta (\text{N} - \text{Na}_2\text{O}^2) + 45 \cdots \text{式}(1-1)$$

[0064] 式(1-1)において $\Delta (\text{N} - \text{Na}_2\text{O}^2)$ は、化学強化に供するガラスのトップ面とボトム面における規格化 Na_2O 表面濃度を蛍光X線分析により測定した値の2乗の差であり、下記式(1-2)により求められる。

$$\Delta (\text{N} - \text{Na}_2\text{O}^2) = (\text{化学強化前のトップ面における規格化 } \text{Na}_2\text{O} \text{ 表面濃度} - \text{ボトム面における規格化 } \text{Na}_2\text{O} \text{ 表面濃度})^2$$

度)² − (化学強化前のボトム面における規格化 Na_2O 表面濃度)² …式 (1 − 2)

[0065] ここでの規格化 Na_2O 表面濃度は表面 Na_2O 濃度を深さ $100\ \mu\text{m}$ 位置の Na_2O 濃度で除した値である。それぞれの Na_2O 濃度は蛍光 X 線法により $\text{Na}-\text{K}\alpha$ 線強度を測定し標準試料との相対強度比から算出した値である。なお、深さ $100\ \mu\text{m}$ 位置の Na_2O 濃度は、表面から $100\ \mu\text{m}$ の深さまでガラスを削り取った後の表面を蛍光 X 線で測定した Na_2O 濃度である。また、 $\text{Na}-\text{K}\alpha$ 線を用いる蛍光 X 線分析により測定した値の分析深さは典型的には $3\ \mu\text{m}$ である。

[0066] 化学強化に供するガラスのトップ面とボトム面における規格化 Na_2O 表面濃度の 2 乗の差は、 0.040 以下であり、好ましくは 0.035 以下、 0.030 以下または 0.025 以下である。化学強化に供するガラスのトップ面とボトム面における規格化 Na_2O 表面濃度の 2 乗の差を 0.040 以下とすることにより、化学強化前の研磨処理等を簡略化または省略しても、化学強化後におけるフロートガラスの反りを低減し、優れた平坦度を得ることができる。

[0067] (1B) トップ面およびボトム面における規格化 Na_2O 表面濃度の差の 2 乗と Δ 反り量

図 16 に横軸にトップ面における Na_2O 濃度をその深さ $100\ \mu\text{m}$ 位置の Na_2O 濃度で除した値であるトップ面の規格化 Na_2O 表面濃度から該ボトム面における Na_2O 濃度をその深さ $100\ \mu\text{m}$ 位置の Na_2O 濃度で除した値であるボトム面の規格化 Na_2O 表面濃度を減じた差の 2 乗 $[\Delta \text{N} - \text{Na}_2\text{O} (\text{Top} - \text{Bottom})]^2$ 、縦軸に Δ 反り量をプロットしたグラフを示す。

[0068] 図 16 に示すグラフから、トップ面の規格化 Na_2O 表面濃度からボトム面の規格化 Na_2O 表面濃度を減じた差の 2 乗 $[\Delta \text{N} - \text{Na}_2\text{O} (\text{Top} - \text{Bottom})]^2$ と Δ 反り量とには下記式 (7-1) で表される相関関係があることがわかる。

[0069] Δ 反り量 $= 18000 \times (\Delta N - Na_2O)^2 + 51 \dots$ 式(7-1)

式(7-1)において $(\Delta N - Na_2O)^2$ は、化学強化に供するガラスのトップ面とボトム面における規格化 Na_2O 表面濃度を蛍光X線分析により測定した値の差の2乗であり、下記式(7-2)により求められる。

$(\Delta N - Na_2O)^2 = [(\text{化学強化前のトップ面における規格化 } Na_2O \text{ 表面濃度}) - (\text{化学強化前のボトム面における規格化 } Na_2O \text{ 表面濃度})]^2 \dots$ 式(7-2)

[0070] 化学強化に供するガラスのトップ面とボトム面における規格化 Na_2O 濃度の差の2乗の差は 5.0×10^{-4} 以下であり、好ましくは 4.5×10^{-4} 以下、 4.0×10^{-4} 以下または 3.5×10^{-4} 以下である。化学強化に供するガラスのトップ面とボトム面における規格化 Na_2O 濃度の差の2乗を 5.0×10^{-4} 以下とすることにより、化学強化前の研磨処理等を簡略化または省略しても、化学強化後におけるフロートガラスの反りを低減し、優れた平坦度を得ることができる。

[0071] 「7. ガラスの製造方法」の(A)において後述する方法により Na_2O 濃度を調整することにより、化学強化に供するガラスのトップ面とボトム面における規格化 Na_2O 表面濃度を調整し、 $\Delta(N - Na_2O^2)$ または $(\Delta N - Na_2O)^2$ を調整することができる。具体的には、例えば、ガラス徐冷時にトップ面に水蒸気や SO_2 ガスを吹き付けてトップ面の Na_2O 濃度を下げる、ボトム面に傷防止を目的として吹付けられる SO_2 ガス流量を下げてボトム面の Na_2O 濃度を上げることが好ましい。

[0072] (2) 化学強化後のトップ面とボトム面におけるイオン交換量差と Δ 反り量
化学強化後のトップ面とボトム面におけるイオン交換量の差である Δ イオン交換量1と Δ 反り量には相関関係があると考えられる。

[0073] イオン交換量は化学強化前の Na_2O 濃度に比例すること、 S_n により阻害されることから、下記式(2-1)により求めることができる。

イオン交換量1 $= 5.51 \times (\text{規格化 } Na_2O \text{ 表面濃度}) - 0.038 \times (S_n \text{ 濃度}) \dots$ 式(2-1)

以下、イオン交換量という語はイオン交換量 1 を表すためにも用いることがある。

[0074] 式 (2-1) において、規格化 Na_2O 表面濃度は表面 Na_2O 濃度を深さ $100\text{ }\mu\text{m}$ 位置の Na_2O 濃度で除した値である。ここで、それぞれの Na_2O 濃度は $\text{Na}-\text{K}\alpha$ 線を用いる蛍光 X 線分析による測定値である。また、 Sn 濃度は、トップ面およびボトム面単位面積当たりの Sn 付着量 (単位: $\text{as-SnO}_2\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$) である。

[0075] トップ面とボトム面におけるイオン交換量 1 の差は下記式 (2-2) により求めることができる。

イオン交換量 1 の差 = (トップ面におけるイオン交換量 1) - (ボトム面におけるイオン交換量 1) …式 (2-2)

[0076] 図 7 に、横軸にトップ面とボトム面におけるイオン交換量の差 Δ イオン交換量 1、縦軸に Δ 反り量をプロットしたグラフを示す。図 7 に示すグラフから、 Δ イオン交換量 1 と Δ 反り量には下記式 (2-3) で表される相関関係があることがわかる。

Δ 反り量 = $103 \times (\Delta \text{イオン交換量 } 1)^2 + 24$ …式 (2-3)

[0077] Δ イオン交換量 1 は、0.32 以下であり、好ましくは、0.30 以下、0.28 以下、0.26 以下または 0.24 以下である。

[0078] 上記式 (2-1) および (2-2) により求められる化学強化後のトップ面とボトム面におけるイオン交換量 1 の差を 0.32 以下とすることにより、化学強化前の研磨処理等を簡略化または省略しても、化学強化後におけるフロートガラスの反りを低減し、優れた平坦度を得ることができる。

[0079] 「7. ガラスの製造方法」の (A) において後述する方法により Na_2O 濃度、ボトム面における Sn 濃度を調整することにより、化学強化後のトップ面とボトム面におけるイオン交換量 1 の差である Δ イオン交換量 1 を調整することができる。具体的には、例えば、ガラス徐冷時にトップ面に水蒸気や SO_2 ガスを吹き付けてトップ面の Na_2O 濃度を下げる、ボトム面に傷防止を目的として吹付けられる SO_2 ガス流量を下げてボトム面の Na_2O 濃度を

上げる、フロートバス上流の温度を下げるまたは雰囲気水素濃度を上げてボトム面へのS n 侵入量を下げることが好ましい。

[0080] (3) 化学強化前のトップ面とボトム面における水素濃度差、S n 濃度差およびイオン交換量差と Δ 反り量との相関関係

化学強化前のトップ面とボトム面における水素濃度差、S n 濃度差、イオン交換量差および Δ 反り量を因子として重回帰分析すると、下記式(3-1)が求められる。

[0081] $W1 = -16 \times (\Delta H / Si) - 6.47 \times (Sn \text{ 濃度差}) - 43.8 \times (\Delta \text{イオン交換量1}) \dots \text{式}(3-1)$

[0082] 式(3-1)において、 $\Delta H / Si$ は化学強化前のトップ面とボトム面における水素濃度差をSIMS分析により測定した値の差(規格化水素濃度の差)であり、下記式(3-2)により求められる。

$\Delta H / Si = (\text{化学強化前のトップ面における規格化水素濃度}) - (\text{化学強化前のボトム面における規格化水素濃度}) \dots \text{式}(3-2)$

[0083] 式(3-1)において、また、S n 濃度差は、ボトム面単位面積当たりのS n 付着量(単位: $as \text{ SnO}_2 \mu g / cm^2$)からトップ面単位面積当たりのS n 付着量(単位: $as \text{ SnO}_2 \mu g / cm^2$)を減じた差であり、ガラスがS n O₂を含有しない場合はボトム面単位面積当たりのS n 付着量に等しい。

[0084] Δ イオン交換量1はトップ面におけるイオン交換量1から該ボトム面におけるイオン交換量を減じた値である。イオン交換量は前記式(2-1)により求められる。

[0085] 図12に横軸にW1、縦軸に Δ 反り量をプロットしたグラフを示す。図12に示すグラフから、W1と Δ 反り量には相関関係があることがわかる。

[0086] 式(3-1)において、W1は56以下であり、好ましくは54以下、52以下または50以下である。W1を56以下とすることにより、化学強化前の研磨処理等を簡略化または省略しても、化学強化後におけるフロートガラスの反りを低減し、優れた平坦度を得ることができる。

[0087] 「7. ガラスの製造方法」の(A)において後述する方法により、水素濃度、ボトム面における S_n 濃度を調整することにより、式(3-1)において、 W_1 を調整することができる。具体的には、例えば、ガラス徐冷時にトップ面に水蒸気や SO_2 ガスを吹き付けてトップ面の Na_2O 濃度を下げる、ボトム面に傷防止を目的として吹付けられる SO_2 ガス流量を下げてボトム面の Na_2O 濃度を上げる、フロートバス上流の温度を下げるまたは雰囲気水素濃度を上げてボトム面への S_n 侵入量を下げることが好ましい。

[0088] (4) トップ面とボトム面におけるイオン交換量差および化学強化前のトップ面とボトム面における水素濃度差と Δ 反り量との相関関係

イオン交換量は応力発生因子であり、ガラス表層の水素濃度は応力緩和因子であると考えられる。すなわち、ガラス表層の水素濃度が高くなるほどガラスの密度は下がると考えられる。ガラス中のHは $SiOH$ の状態で存在しており、 $SiOH$ はガラス中の連続的な架橋構造 $Si-O-Si$ が切断されて生成するため、ガラス表層の水素濃度が増える程ガラスの密度が下がり応力が緩和すると考えられる。

[0089] 化学強化後のガラスの反りは、トップ面とボトム面との応力差のアンバランスによると考えられることから、イオン交換量を水素濃度で除した値と反り量には相関関係があると考えられる。

[0090] 図8に、横軸にトップ面とボトム面におけるイオン交換量を化学強化前のトップ面とボトム面における規格化水素濃度で除した値の差、縦軸に Δ 反り量をプロットしたグラフを示す。

[0091] 図8に示すグラフから、トップ面とボトム面におけるイオン交換量(イオン交換量)を化学強化前のトップ面とボトム面における規格化水素濃度(H/Si)で除した値の差と Δ 反り量には下記式(4-1)で表される相関関係があることがわかる。

[0092] また、規格化水素濃度、イオン交換量差および Δ 反り量を因子として、重回帰分析すると、下記式(4-1)が求められる。

$$W_2 = 9.18 \times \Delta [(\text{イオン交換量}) / (H / Si)] + 49 \cdots \text{式(4-1)}$$

1)

[0093] 式(4-1)において、 $\Delta[(\text{イオン交換量}) / (H/S_i)]$ は、トップ面におけるイオン交換量を規格化水素濃度 H/S_i で除した値からボトム面におけるイオン交換量を規格化水素濃度 H/S_i で除した値を減じた値である。

[0094] 式(4-1)において、イオン交換量は前記式(2-1)により求められる。

[0095] 図13に横軸に W_2 、縦軸に Δ 反り量をプロットしたグラフを示す。図13に示すグラフから、 W_2 と Δ 反り量には相関関係があることがわかる。

[0096] 式(4-1)において、 W_2 は56以下であり、好ましくは54以下、52以下または50以下である。 W_2 を56以下とすることにより、化学強化前の研磨処理等を簡略化または省略しても、化学強化後におけるフロートガラスの反りを低減し、優れた平坦度を得ることができる。

[0097] 「7. ガラスの製造方法」の(A)において後述する方法により、水素濃度を調整することにより、式(4-1)において、 W_2 を調整することができる。具体的には、例えば、ガラス徐冷時にトップ面に水蒸気や SO_2 ガスを吹き付けてトップ面の Na_2O 濃度を下げる、ボトム面に傷防止を目的として吹付けられる SO_2 ガス流量を下げてボトム面の Na_2O 濃度を上げる、フロートバス上流の温度を下げるまたは雰囲気水素濃度を上げてボトム面への Sn 侵入量を下げることが好ましい。

[0098] (5) 化学強化前のトップ面とボトム面における Na_2O 濃度差および Sn 濃度差と Δ 反り量

ソーダライムガラスの化学強化後の反りを制御するためには、化学強化前のガラス表層のヤケの程度および Sn 濃度のコントロールが重要であることから、化学強化前のトップ面とボトム面における Na_2O 濃度差および Sn 濃度と Δ 反り量には相関関係があると考えられる。

[0099] 化学強化前のトップ面とボトム面における規格化 Na_2O 表面濃度差($\Delta N - Na_2O$)および Sn 濃度差および Δ 反り量を因子として重回帰分析する

と、図9に示すように、化学強化前のトップ面とボトム面における規格化 Na_2O 表面濃度差および Sn 濃度差には下記式(5-1)で表される相関関係があることがわかる。

$$W3 = 744 \times [(\Delta N - N_{\text{a}_2\text{O}}) + 0.01 \times (\text{Sn 濃度差})] \cdots \text{式}(5-1)$$

[0100] 式(5-1)において $\Delta N - N_{\text{a}_2\text{O}}$ は、化学強化に供するガラスのトップ面とボトム面における表面の Na_2O 濃度をその深さ $100\mu\text{m}$ 位置の Na_2O 濃度で除した値である規格化 Na_2O 表面濃度の差であり、下記式(5-2)により求められる。ここで、それぞれの Na_2O 濃度は $\text{Na}-\text{K}\alpha$ 線を用いる蛍光X線分析による測定値である。

$$\Delta N - N_{\text{a}_2\text{O}} = (\text{トップ面における規格化 } \text{Na}_2\text{O} \text{ 表面濃度}) - (\text{ボトム面における規格化 } \text{Na}_2\text{O} \text{ 表面濃度}) \cdots \text{式}(5-2)$$

[0101] また、 Sn 濃度差は、化学強化前のトップ面とボトム面における Sn 濃度差であり、ボトム面単位面積当たりの Sn 付着量(単位： $\text{as SnO}_2\mu\text{g}/\text{cm}^2$)からトップ面単位面積当たりの Sn 付着量(単位： $\text{as SnO}_2\mu\text{g}/\text{cm}^2$)を減じた差であり、ガラスが SnO_2 を含有しない場合はボトム面単位面積当たりの Sn 付着量に等しい。

[0102] 図13に横軸に $W3$ 、縦軸に Δ 反り量をプロットしたグラフを示す。図12に示すグラフから、 $W3$ と Δ 反り量には相関関係があることがわかる。

[0103] 式(5-1)において、 $W3$ は58以下であり、好ましくは56以下、54以下または52以下である。 $W3$ を58以下とすることにより、化学強化前の研磨処理等を簡略化または省略しても、化学強化後におけるフロートガラスの反りを低減し、優れた平坦度を得ることができる。

[0104] 「7. ガラスの製造方法」の(A)において後述する方法により、 Na_2O 濃度差、 Sn 濃度差を調整することにより、式(5-1)において、 $W3$ を調整することができる。具体的には、例えば、ガラス徐冷時にトップ面に水蒸気や SO_2 ガスを吹き付けてトップ面の Na_2O 濃度を下げる、ボトム面に傷防止を目的として吹付けられる SO_2 ガス流量を下げてボトム面の Na_2O

濃度を上げる、フロートバス上流の温度を下げるまたは雰囲気水素濃度を上げてボトム面へのS_n侵入量を下げることが好ましい。

[0105] (6) イオン交換量（水素濃度、Na₂O濃度およびS_n濃度）の差とΔ反り量

化学強化後のガラスの反りには、トップ面及びボトム面におけるイオン交換量の差が影響しており、イオン交換量には水素濃度、Na₂O濃度およびS_n濃度が関与していると考えられる。したがって、イオン交換量と規格化水素濃度、規格化Na₂O表面濃度およびS_n濃度は以下の式（6-1）で表される相関関係を示す。

イオン交換量₂ = $-0.02 \times (H/Si) + 5.54 \times (N - Na_2O \text{濃度}) - 0.037 \times (S_n \text{濃度})$ …式（6-1）

[0106] 図15に横軸にトップ面およびボトム面におけるイオン交換量₂の差（Δイオン交換量₂）、縦軸にΔ反り量をプロットしたグラフを示す。図15に示すグラフから、Δイオン交換量₂とΔ反り量には相関関係があることがわかる。

[0107] Δイオン交換量₂は、下記式（6-2）により求められる値である。

Δイオン交換量₂ = （トップ面におけるΔイオン交換量₂） - （ボトム面におけるΔイオン交換量₂） …式（6-2）

[0108] 式（6-1）において、Δイオン交換量₂は0.33以下であり、好ましくは0.31以下、0.29以下または0.27以下である。Δイオン交換量₂を0.33以下とすることにより、化学強化前の研磨処理等を簡略化または省略しても、化学強化後におけるフロートガラスの反りを低減し、優れた平坦度を得ることができる。

[0109] 「7. ガラスの製造方法」の（A）において後述する方法により、水素濃度、Na₂O濃度、S_n濃度を調整することにより、式（6-1）において、イオン交換量₂を調整することができる。具体的には、例えば、ガラス徐冷時にトップ面に水蒸気やSO₂ガスを吹き付けてトップ面のNa₂O濃度を下げる、ボトム面に傷防止を目的として吹付けられるSO₂ガス流量を下げてボ

トム面の Na_2O 濃度を上げる、フロートバス上流の温度を下げるまたは雰囲気水素濃度を上げてボトム面への Sn 侵入量を下げることが好ましい。

[0110] 7. ガラスの製造方法

フロートガラスにおけるトップ面とボトム面とのヤケ程度の差が小さく、且つフロート成形時において熔融金属と接触するガラス面に侵入する金属量の差が小さくして Δ 反り量を低減するための方法としては、例えば、以下の(A)～(D)に示す方法が挙げられる。これらの方法は単独で用いても、組み合わせてもよい。

[0111] (A) フロートバスから出てきたガラスを徐冷する際、 SO_2 ガスをガラスに吹きつけることによりガラスのアルカリ成分 Na_2O を Na_2SO_4 としてガラスから取り出す。ガラスに吹き付ける SO_2 ガスの量を調整することで、トップ面とボトム面におけるアルカリの量を同程度にし、ガラスのヤケ程度の差を低減することができる。

[0112] (B) レアーにて、ガラスのトップ面側に水蒸気を吹き付ける。

[0113] (C) フロートバスにおける熔融ガラスの滞在時間を短くする。

(D) フロートバス上流域の温度を下げる。

[0114] 以下、図面に基づいて説明するが本発明はこれに限定されない。図10は本発明によるフロートガラスの製造装置の縦断面図である。図10において、12はツイール、22はツイールの下方にある固定耐火物、23はスパウトのリップである。

[0115] 図面には省略されているが、原料をガラス槽窯内へ連続的供給し、ガラス槽窯内の高温領域で原料を溶解し、得られた熔融ガラスを冷却領域に導き温度を調整する。次いで、温度の調整された熔融ガラス1は、接続溝11を通過し、ツイール12とその下方にある固定耐火物22とで形成される間隙2を通過する。次いで、スパウトのリップ23を経て熔融金属浴5へ供給され、ガラスリボン4に成形される。

[0116] フロートガラスは、板厚が1.5mm以下であることが好ましく、1.1mm以下であることがより好ましい。また、典型的には0.7mm以上であ

るが必要に応じてこれより薄いものも使用される。

[0117] 本発明の化学強化用フロートガラスは、組成によらずに化学強化後の反りを低減することができるが、化学強化用フロートガラスの組成としては、例えば、以下のガラスの組成が挙げられる。

(i) 質量%で表示した組成で、 SiO_2 を60～80%、 Al_2O_3 を0.01～8%、 Na_2O を8～22%、 K_2O を0～7%、 RO ($\text{R}=\text{Mg}$ 、 Ca 、 Sr 、 Ba)を含量で5～25%、 ZrO_2 を0～5%を含むガラス

(ii) 質量%で表示した組成で、 SiO_2 を64～77%、 Al_2O_3 を0.01～7%、 Na_2O を10～18%、 K_2O を0～5%、 MgO を1～10%、 CaO を1～12%、 SrO を0～5%、 BaO を0～5%、 ZrO_2 を0～3%であるガラス

(iii) 質量%で表示した組成で、 SiO_2 を60～80%、 Al_2O_3 を0.01～8%、 Na_2O を8～22%、 K_2O を0～7%、 ZrO_2 を0～5%含有し、 MgO 、 CaO 、 SrO または BaO を含有する場合 MgO 、 CaO 、 SrO および BaO の含有量の合計が5～25%であり、 Na_2O および Al_2O_3 の含有量の比 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ が1.5以上であるガラス

(iv) 質量%で表示した組成で、 SiO_2 を60～80%、 Al_2O_3 を0.01～8%、 Na_2O を8～22%、 K_2O を0～7%、 ZrO_2 を0～5%含有し、 MgO 、 CaO 、 SrO または BaO を含有する場合 MgO 、 CaO 、 SrO および BaO の含有量の合計が5～25%であり、 Na_2O および Al_2O_3 の含有量の比 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ が1.5以上6以下であるガラス

(v) 質量%で表示した組成で、 SiO_2 を60～80%、 Al_2O_3 を0.01～8%、 Na_2O を8～22%、 K_2O を0～7%、 ZrO_2 を0～5%含有し、 MgO 、 CaO 、 SrO または BaO を含有する場合 MgO 、 CaO 、 SrO および BaO の含有量の合計が5～25%であり、 CaO 、 SrO および BaO の含有量の合計が1～7%であり、 Na_2O および Al_2O_3 の含有量の比 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ が1.5以上であるガラス

[0118] 成形されたフロートガラスを、不図示の切断機で所定のサイズに切断した

後、化学強化することにより化学強化フロートガラスを得ることができる。

[0119] 化学強化は、ガラス転移点以下の温度でイオン交換によりガラス表面のイオン半径が小さなアルカリ金属イオン（典型的には、 Li イオンまたは Na イオン）をイオン半径のより大きなアルカリイオン（典型的には、 K イオン）に交換することで、ガラス表面に圧縮応力層を形成する処理である。化学強化処理は従来公知の方法によって行うことができる。

[0120] 以下、本発明のフロートガラスを化学強化した後、フラットパネルディスプレイ用のカバーガラスとして用いた例について説明する。図2は、カバーガラスが配置されたディスプレイ装置の断面図である。なお、以下の説明において、前後左右は図中の矢印の向きを基準とする。

[0121] ディスプレイ装置10は、図11に示すように、概して筐体15内に設けられた表示パネル20と、表示パネル20の全面を覆い筐体15の前方を囲うように設けられるカバーガラス30とを備える。

[0122] カバーガラス30は、主として、ディスプレイ装置10の美観や強度の向上、衝撃破損防止などを目的として設置されるものであり、全体形状が略平面形状の一枚の板状ガラスから形成される。カバーガラス30は、図11に示すように、表示パネル20の表示側（前側）から離間するように（空気層を有するように）設置されていてもよく、透光性を有する接着膜（図示せず）を介して表示パネル20の表示側に貼り付けられてもよい。

[0123] カバーガラス30の表示パネル20からの光を出射する前面には機能膜41が設けられ、表示パネル20からの光が入射する背面には、表示パネル20と対応する位置に機能膜42が設けられている。なお、機能膜41、42は、図2では両面に設けたが、これに限らず前面または背面に設けてもよく、省略してもよい。

[0124] 機能膜41、42は、例えば、周囲光の反射防止、衝撃破損防止、電磁波遮蔽、近赤外線遮蔽、色調補正、および／または耐傷性向上などの機能を有し、厚さおよび形状などは用途に応じて適宜選択される。機能膜41、42は、例えば、樹脂製の膜をカバーガラス30に貼り付けることにより形成さ

れる。あるいは、蒸着法、スパッタ法またはCVD法などの薄膜形成法により形成されてもよい。

[0125] 符号44は、黒色層であり、例えば、顔料粒子を含むインクをカバーガラス30に塗布し、これを紫外線照射、または加熱焼成した後、冷却することによって形成された被膜であり、筐体15の外側からは表示パネル等が見えなくなり、外観の審美性を向上させる。なお、符号44は黒色層に限らずたとえば白色層であってもよい。

実施例

[0126] 以下に本発明の実施例について具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

[0127] [実施例1]

〔フロートガラスの製造〕

以下に示す組成のガラスを板厚が0.7mmとなるようにフロート法で製造し、10cm×10cmに切断して、例1～4のフロート板ガラスを作製した。

組成A：質量%表示の組成が、 SiO_2 ：71.5%、 Al_2O_3 ：1.8%、 Na_2O ：13.5%、 K_2O ：0.26%、 MgO ：4.64%、 CaO ：7.83%、 ZrO_2 ：0.03%

組成B： SiO_2 ：71.5%、 Al_2O_3 ：1.8%、 Na_2O ：13.5%、 K_2O ：0.26%、 MgO ：4.64%、 CaO ：7.83%、 ZrO_2 ：0.03%

組成C： SiO_2 ：71.5%、 Al_2O_3 ：1.8%、 Na_2O ：13.5%、 K_2O ：0.26%、 MgO ：4.64%、 CaO ：7.83%、 ZrO_2 ：0.03%

[0128] [評価方法]

(1) ガラス表層の水素濃度の測定

また、実施例1、2および比較例1～3の各フロートガラスの水素濃度を、二次イオン質量分析により深さ20μmまで分析した。フロートガラスの

二次イオン質量分析による $[^1\text{H}^- / ^{30}\text{Si}^-]$ プロファイルを示すが、このプロファイルは水素濃度プロファイルと同視してよいものである。

[0129] 二次イオン質量分析の分析条件は以下とした。

測定装置：アルバック・ファイ社製 ADEPT1010

一次イオン種： Cs^+

一次加速電圧：5.0 kV

一次イオンカレント： $1\ \mu\text{A}$

一次イオン入射角（試料面垂直方向からの角度）： 60°

ラスターサイズ： $200 \times 200\ \mu\text{m}^2$

検出領域： $40 \times 40\ \mu\text{m}^2$

スパッタレート： $14\ \text{nm}/\text{sec}$

二次イオン極性：マイナス

中和用の電子銃使用有

[0130] 深さ $0 \sim 10\ \mu\text{m}$ および $105 \sim 110\ \mu\text{m}$ の $[^1\text{H}^- / ^{30}\text{Si}^-]$ を測定し、深さ $0 \sim 10\ \mu\text{m}$ における規格化強度のボトム面（B面）とトップ面（T面）との差を算出した。表1において、「 H/Si 」は、深さ $0 \sim 10\ \mu\text{m}$ 平均値を深さ $105 \sim 110\ \mu\text{m}$ 平均値で除した値を表す。

[0131] なお、検出器の Field Aperture : 1、検出器の ESA Input Lens : 550 とした。

[0132] (2) 反り量の測定

化学強化前に株式会社東京精密製接触式表面形状測定器（サーフコム1400D（商品名））で反り量を測定した後、各フロートガラスを硝酸カリウム熔融塩により、 425°C にて150分化学強化し、化学強化後の反り量も同様に測定し、（式） Δ 反り量＝化学強化後反り量－化学強化前反り量で表される Δ 反り量を算出した。なお、 Δ 反り量は、 $9\ \text{cm}$ 角のフロートガラスにおける Δ 反り量を測定とした。

[0133] (3) Na_2O 濃度および K_2O 濃度の測定

ガラス表層の Na_2O 濃度および K_2O 濃度は、株式会社リガク社製 ZSX

Primus IIを用いて蛍光X線分析によりそれぞれNa-K α 線、K-K α 線強度を測定し、標準試料との相対強度比から濃度を求めた。

[0134] 表1において、「N-Na₂O」とは、Na₂O濃度をその深さ100 μ m位置のNa₂O濃度で除した値である規格化Na₂O表面濃度である。なお、Na₂O濃度は蛍光X線法によりNa-K α 線強度を測定し標準試料との相対強度比から算出した値である。また、化学強化後のイオン交換量（K₂O濃度）は、表1のK₂Oイオン交換量の欄に示す。

[0135] (4) Sn濃度の測定

ガラス表面のSn濃度は、ガラス表面をフッ化水素酸溶液でエッチングして溶液中のSn濃度をICP発光分光分析法により定量した。ICP発光分光分析装置はエスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製SPS3100を用いた。

[0136] 表1において、組成A～CのガラスはSnO₂を含有しないことから、トップ面のSnO₂は0であることが明らかであり測定しなかった。以下の表2～6においても同様である。

[0137] 例1～4のガラスの化学強化前における規格化水素濃度[0～10 μ m平均(H/Si)/105～110 μ m(平均H/Si)]、N-Na₂O濃度(表面濃度/100 μ m深さ位置濃度、以下規格化Na₂O表面濃度ともいう)、K₂O濃度およびSn濃度(単位面積当たり付着量)並びに化学強化後のイオン交換量(K₂O濃度)および Δ 反り量を求めた結果を表1に示す。

[0138] トップ面のN-Na₂O濃度が1未満であるのは、ボトム面に吹付けられたSO₂ガスがトップ面側に回り込んだためと考えられる。また、トップ面のN-Na₂O濃度がたとえば例1と例4で異なるのはSO₂ガスの吹付け状態が変動していることによると考えられる。

[0139]

[表1]

組成	例	面	化学強化前測定結果				化学強化後測定結果	
			H/Si	N-Na ₂ O	K ₂ O(wt%)	SnO ₂ (μ g/cm ²)	K ₂ Oイオン交換量 (wt%)	△反り量 (μ m)
A	1	Top	1.02	0.94	0.327	—	5.01	58
		Bottom	1.35	0.91	0.323	6.18	4.71	
B	2	Top	1.53	0.93	0.310	—	4.93	52
		Bottom	1.60	0.91	0.305	5.46	4.58	
	3	Top	1.54	0.93	0.305	—	4.89	60
		Bottom	1.91	0.90	0.300	5.65	4.53	
	4	Top	1.23	0.92	0.269	—	5.39	57
		Bottom	1.54	0.90	0.265	6.06	5.04	
5	Top	1.27	0.92	0.268	—	5.35	69	
	Bottom	2.02	0.89	0.265	6.13	4.87		
6	Top	1.24	0.92	0.282	—	5.35	56	
	Bottom	1.64	0.91	0.279	5.57	5.06		
C	7	Top	1.10	0.94	0.275	—	5.03	61
		Bottom	1.38	0.91	0.272	6.05	4.74	

[0140] [実施例2]

化学強化前のトップ面とボトム面における Na_2O 濃度差と Δ 反り量

化学強化前のソーダライムガラス板のトップ面とボトム面における Na_2O 濃度差と Δ 反り量とは相関関係があると考えられることから、表1に示すデータからトップ面とボトム面における規格化 Na_2O 表面濃度の2乗の差 Δ ($N - \text{Na}_2\text{O}^2$) を求め、 Δ 反り量との相関関係について検討した。

[0141] その結果を表2および図6に示す。図6は、横軸に化学強化に供するガラスのトップ面とボトム面における規格化 Na_2O 表面濃度の2乗の差 Δ ($N - \text{Na}_2\text{O}^2$) (Top-Bottom)、縦軸に Δ 反り量をプロットしたグラフである。

[0142] 図6に示すグラフから、化学強化前のソーダライムガラス板のトップ面とボトム面における規格化 Na_2O 表面濃度の差の二乗 ($\Delta N - \text{Na}_2\text{O}$)² と Δ 反り量とには下記式(1-1)で表される相関関係があることがわかった。

$$\Delta \text{反り量} = 370 \times \Delta (N - \text{Na}_2\text{O}^2) + 45 \cdots \text{式}(1-1)$$

[0143] 式(1-1)において $\Delta (N - \text{Na}_2\text{O}^2)$ は、化学強化に供するガラスのトップ面とボトム面における規格化 Na_2O 表面濃度を蛍光X線分析により測定した値の2乗の差であり、下記式(1-2)により求められる。

$$\Delta N - \text{Na}_2\text{O} = (\text{化学強化前のトップ面における規格化 } \text{Na}_2\text{O} \text{ 表面濃度})^2 - (\text{化学強化前のボトム面における規格化 } \text{Na}_2\text{O} \text{ 表面濃度})^2 \cdots \text{式}(1-2)$$

[0144] 表2および図6に示す結果から、式(1-1)において、 $\Delta (N - \text{Na}_2\text{O}^2)$ を0.040以下とすることにより、 Δ 反り量を58 μm 以下とすることができることがわかった。

[0145]

[表2]

例	面	N-Na ₂ O	N-Na ₂ O ²	∠(N-Na ₂ O ²) (Top-Bottom)	∠反り量 (μm)
1	Top	0.94	0.881	0.045	58
	Bottom	0.91	0.836		
2	Top	0.93	0.865	0.028	52
	Bottom	0.91	0.837		
3	Top	0.93	0.859	0.042	60
	Bottom	0.90	0.817		
4	Top	0.92	0.847	0.028	57
	Bottom	0.90	0.819		
5	Top	0.92	0.838	0.046	69
	Bottom	0.89	0.791		
6	Top	0.92	0.852	0.024	56
	Bottom	0.91	0.828		
7	Top	0.94	0.877	0.049	61
	Bottom	0.91	0.828		

[0146] [実施例3]

化学強化後のトップ面とボトム面におけるイオン交換量差と Δ 反り量

トップ面とボトム面におけるイオン交換量の差と Δ 反り量には相関関係があると考えられることから、表1に示すデータからイオン交換量の差（ Δ イオン交換量1）を求め、 Δ 反り量との相関関係について検討した。

[0147] Δ イオン交換量1は、トップ面におけるイオン交換量1から該ボトム面におけるイオン交換量1を減じた値である。イオン交換量1は下記式（2-1）により求めた。

$$\text{イオン交換量1} = 5.51 \times (\text{規格化Na}_2\text{O表面濃度}) - 0.038 \times (\text{Sn濃度}) \cdots \text{式(2-1)}$$

[0148] イオン交換量1の差＝（トップ面におけるイオン交換量）－（ボトム面におけるイオン交換量） $\cdots$ 式（2-2）

[0149] その結果を表3および図7に示す。図7は、横軸にトップ面とボトム面におけるイオン交換量1の差 Δ イオン交換量1、縦軸に Δ 反り量をプロットしたグラフである。

[0150] 図7に示すグラフから、 Δ イオン交換量1と Δ 反り量には下記式（2-3）で表される相関関係があることがわかった。

$$\Delta \text{反り量} = 103 \times (\Delta \text{イオン交換量1}) + 24 \cdots \text{式(2-3)}$$

[0151] 表3および図7に示す結果から、 Δ イオン交換量1を0.32以下とすることにより、 Δ 反り量を58 μm 以下とすることができることがわかった。

[0152]

[表3]

例	面	N-Na ₂ O	SnO ₂ (μ g/cm ²)	イオン交換量	△イオン交換量	△反り量 (μ m)
1	Top	0.94	—	5.18	0.37	58
	Bottom	0.91	6.18	4.81		
2	Top	0.93	—	5.13	0.29	52
	Bottom	0.91	5.46	4.83		
3	Top	0.93	—	5.11	0.34	60
	Bottom	0.90	5.65	4.77		
4	Top	0.92	—	5.07	0.32	57
	Bottom	0.90	6.06	4.76		
5	Top	0.92	—	5.05	0.38	69
	Bottom	0.89	6.13	4.67		
6	Top	0.92	—	5.09	0.28	56
	Bottom	0.91	5.57	4.80		
7	Top	0.94	—	5.16	0.38	61
	Bottom	0.91	6.05	4.79		

[0153] [実施例 4]

化学強化前のトップ面とボトム面における水素濃度差、 S_n 濃度差およびイオン交換量差と Δ 反り量

化学強化前のトップ面とボトム面における水素濃度差、 S_n 濃度差、イオン交換量差および Δ 反り量に相関関係があると考えられることから、これらを因子として、表 1 に示すデータを元に重回帰分析した結果、下記式 (3-1) が求められた。表 4 に、表 1 に示すデータから用いたデータを示す。

[0154] $W1 = -16 \times (\Delta H / S_i) - 6.47 \times (S_n \text{濃度差}) - 43.8 \times (\Delta \text{イオン交換量}) \cdots \text{式 (3-1)}$

[0155] 式 (3-1) において、 $\Delta H / S_i$ は化学強化前のトップ面とボトム面における水素濃度差を SIMS 分析により測定した値の差 (規格化水素濃度の差) であり、下記式 (3-2) により求めた。

$\Delta H / S_i = (\text{化学強化前のトップ面における規格化水素濃度}) - (\text{化学強化前のボトム面における規格化水素濃度}) \cdots \text{式 (3-2)}$

[0156] Δ イオン交換量はトップ面におけるイオン交換量から該ボトム面におけるイオン交換量を減じた値である。イオン交換量は前記式 (2-1) により求めた。

[0157] 図 12 に横軸に $W1$ 、縦軸に Δ 反り量をプロットしたグラフを示す。図 12 に示すグラフから、 $W1$ と Δ 反り量には相関関係があることがわかった。表 4 および図 12 に示す結果から、 $W1$ を 56 以下とすることにより、 Δ 反り量を $58 \mu m$ 以下とすることができることがわかった。

[0158]

[表4]

例	面	H/Si	$\angle(\text{H}/\text{Si})$	N-Na ₂ O	SnO ₂ ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	イオン交換量	$\angle$ イオン交換量	W1 (μm)	$\angle$ 反り量 (μm)
1	Top	1.02	-0.33	0.94	—	5.18	0.37	61	58
	Bottom	1.35		0.91	6.18	4.81			
2	Top	1.53	-0.08	0.93	—	5.13	0.29	49	52
	Bottom	1.60		0.91	5.46	4.83			
3	Top	1.54	-0.37	0.93	—	5.11	0.34	57	60
	Bottom	1.91		0.90	5.65	4.77			
4	Top	1.23	-0.31	0.92	—	5.07	0.32	58	57
	Bottom	1.54		0.90	6.06	4.76			
5	Top	1.27	-0.75	0.92	—	5.05	0.38	68	69
	Bottom	2.02		0.89	6.13	4.67			
6	Top	1.24	-0.40	0.92	—	5.09	0.28	55	56
	Bottom	1.64		0.91	5.57	4.80			
7	Top	1.10	-0.28	0.94	—	5.16	0.38	60	61
	Bottom	1.38		0.91	6.05	4.79			

[0159] [実施例 4]

トップ面とボトム面におけるイオン交換量差および化学強化前のトップ面とボトム面における水素濃度差と Δ 反り量

トップ面とボトム面におけるイオン交換量の差および化学強化前のトップ面とボトム面における水素濃度差と Δ 反り量には相関関係があると考えられることから、表 1 に示すデータから、トップ面とボトム面におけるイオン交換量差および化学強化前のトップ面とボトム面における水素濃度差と Δ 反り量の相関関係について検討した。

[0160] その結果を表 5 および図 8 に示す。図 8 は、横軸にトップ面とボトム面におけるイオン交換量の差を化学強化前のトップ面とボトム面における水素濃度の差で除した値、縦軸に Δ 反り量をプロットしたグラフである。

[0161] また、水素濃度、イオン交換量および Δ 反り量に相関関係があると考えられることから、これらを因子として、表 1 に示すデータを元に重回帰分析した結果、下記式 (4-1) が求められた。

$$W2 = 9.18 \times \Delta \left[(\text{イオン交換量}) / (H/S_i) \right] + 4.9 \cdots \text{式 (4-1)}$$

[0162] 式 (4-1) において、 $\Delta \left[(\text{イオン交換量}) / (H/S_i) \right]$ は、トップ面におけるイオン交換量を規格化水素濃度 H/S_i で除した値からボトム面におけるイオン交換量を規格化水素濃度 H/S_i で除した値を減じた値である。イオン交換量は前記式 (2-1) により求めた。

[0163] 図 13 に横軸に $W2$ 、縦軸に Δ 反り量をプロットしたグラフを示す。図 13 に示すグラフから、 $W2$ と Δ 反り量には相関関係があることがわかった。表 5 および図 13 に示す結果から、 $W2$ を 5.6 以下とすることにより、 Δ 反り量を $5.8 \mu\text{m}$ 以下とすることができることがわかった。

[0164]

[表5]

例	面	H/Si	イオン交換量	イオン交換量/(H/Si)	Δイオン交換量/(H/Si)	W2 (μm)	Δ反り量 (μm)
1	Top	1.02	5.18	5.08	1.51	63	58
	Bottom	1.35	4.81	3.56			
2	Top	1.53	5.13	3.36	0.35	52	52
	Bottom	1.60	4.83	3.01			
3	Top	1.54	5.11	3.32	0.82	57	60
	Bottom	1.91	4.77	2.50			
4	Top	1.23	5.07	4.11	1.03	58	57
	Bottom	1.54	4.76	3.09			
5	Top	1.27	5.05	3.98	1.67	64	69
	Bottom	2.02	4.67	2.31			
6	Top	1.24	5.09	4.10	1.17	60	56
	Bottom	1.64	4.80	2.92			
7	Top	1.10	5.16	4.69	1.21	60	61
	Bottom	1.38	4.79	3.48			

[0165] [実施例 5]

化学強化前のトップ面とボトム面における Na_2O 濃度差および Sn 濃度差と Δ 反り量

化学強化前のトップ面とボトム面における規格化 Na_2O 表面濃度差および Sn 濃度と Δ 反り量には相関関係があると考えられることから、これらを因子として、表 1 に示すデータを元に重回帰分析した。その結果を表 6、図 9 および図 17 に示す。

[0166] 図 17 に示すように、化学強化前のトップ面とボトム面における規格化 Na_2O 表面濃度差および Sn 濃度差には下記式 (5-1) で表される相関関係があることがわかった。 $W3 = 744 \times [(\Delta N - \text{Na}_2\text{O}) + 0.01 \times (\text{Sn 濃度差})]$ …式 (5-1)

[0167] 式 (5-1) において、 $\Delta N - \text{Na}_2\text{O}$ は、トップ面における規格化 Na_2O 表面濃度からボトム面における規格化 Na_2O 表面濃度を減じた値を表面から $100 \mu\text{m}$ 位置の Na_2O 濃度で除した値の差であり、下記式 (5-2) により求められる。

$\Delta N - \text{Na}_2\text{O} = (\text{化学強化前のトップ面における規格化 } \text{Na}_2\text{O 表面濃度}) - (\text{化学強化前のボトム面における規格化 } \text{Na}_2\text{O 表面濃度})$ …式 (5-2)

[0168] 図 14 に横軸に $W3$ 、縦軸に Δ 反り量をプロットしたグラフを示す。図 14 に示すグラフから、 $W3$ と Δ 反り量には相関関係があることがわかった。表 6 および図 14 に示す結果から、 $W3$ を 58 以下とすることにより、 Δ 反り量を $58 \mu\text{m}$ 以下とすることができるとわかった。

[0169]

[表6]

例	面	N-Na ₂ O	ΔN-Na ₂ O	SnO ₂ (μ g/cm ²)	ΔN-Na ₂ O + 0.01*SnO ₂	W3 (μ m)	Δ反り量 (μ m)
1	Top	0.94	0.024	6.18	0.086	64	58
	Bottom	0.91					
2	Top	0.93	0.015	5.46	0.070	52	52
	Bottom	0.91					
3	Top	0.93	0.023	5.65	0.080	59	60
	Bottom	0.90					
4	Top	0.92	0.015	6.06	0.076	57	57
	Bottom	0.90					
5	Top	0.92	0.026	6.13	0.087	65	69
	Bottom	0.89					
6	Top	0.92	0.013	5.57	0.069	51	56
	Bottom	0.91					
7	Top	0.94	0.026	6.05	0.087	65	61
	Bottom	0.91					

[0170] [実施例 6]

イオン交換量（水素濃度、 Na_2O 濃度および Sn 濃度）の差と Δ 反り量

イオン交換量には水素濃度、 Na_2O 濃度および Sn 濃度が関与していると考えられることから、表 7 に示すデータから相関式を求めた結果、下記式（6-1）が得られた。

イオン交換量 2 = $-0.02 \times (\text{H} / \text{Si}) + 5.54 \times (\text{N} - \text{Na}_2\text{O} \text{濃度}) - 0.037 \times (\text{Sn} \text{濃度})$ …式（6-1）

[0171] 式（6-1）で求められるイオン交換量 2 のトップ面とボトム面との差 Δ イオン交換量 2 と化学強化後のガラスの反りには、トップ面及びボトム面におけるイオン交換量の差が影響していると考えられることから、式（6-2）で求められるイオン交換量 2 のトップ面とボトム面との差 Δ イオン交換量 2 と Δ 反り量との相関関係を調べた。

Δ イオン交換量 2 = （トップ面における Δ イオン交換量 2）－（ボトム面における Δ イオン交換量 2）…式（6-2）

[0172] 図 15 に横軸にトップ面およびボトム面におけるイオン交換量 2 の差（ Δ イオン交換量 2）、縦軸に Δ 反り量をプロットしたグラフを示す。図 15 に示すグラフから、 Δ イオン交換量 2 と Δ 反り量には相関関係があることがわかった。

[0173] 表 7 および図 15 に示す結果から、式（6-1）において、 Δ イオン交換量 2 を 0.33 以下とすることにより、 Δ 反り量を $58 \mu\text{m}$ 以下とすることができることがわかった。

[0174]

[表7]

組成	例	面	H/Si	N-Na ₂ O	SnO ₂ ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	イオン交換量2	△イオン交換量2	△反り量 (μm)
A	1	Top	1.02	0.94	0	5.18	0.37	58
		Bottom	1.35	0.91	6.18	4.81		
B	2	Top	1.53	0.93	0	5.12	0.29	52
		Bottom	1.60	0.91	5.46	4.83		
	3	Top	1.54	0.93	0	5.10	0.34	60
		Bottom	1.91	0.90	5.65	4.76		
	4	Top	1.23	0.92	0	5.07	0.32	57
		Bottom	1.54	0.90	6.06	4.76		
C	5	Top	1.27	0.92	0	5.05	0.38	69
		Bottom	2.02	0.89	6.13	4.66		
	6	Top	1.24	0.92	0	5.09	0.29	56
		Bottom	1.64	0.91	5.57	4.80		
	7	Top	1.10	0.94	0	5.17	0.38	61
		Bottom	1.38	0.91	6.05	4.79		

[0175] [実施例 7]

化学強化前のトップ面とボトム面における Na_2O 濃度差と Δ 反り量

化学強化前のソーダライムガラス板のトップ面とボトム面における Na_2O 濃度差と Δ 反り量とは相関関係があると考えられることから、表 1 に示すデータからトップ面の規格化 Na_2O 表面濃度からボトム面の規格化 Na_2O 表面濃度を減じた差の 2 乗 $[\Delta N - \text{Na}_2\text{O} (\text{Top} - \text{Bottom})]^2$ を求め、 Δ 反り量との相関関係について検討した。

[0176] その結果を表 8 および図 16 に示す。表 8 中のたとえば「5. 9. E-04」は 5.9×10^{-4} の意である。図 16 は、横軸に化学強化に供するトップ面の規格化 Na_2O 表面濃度からボトム面の規格化 Na_2O 表面濃度を減じた差の 2 乗 $[\Delta N - \text{Na}_2\text{O} (\text{Top} - \text{Bottom})]^2$ 、縦軸に Δ 反り量をプロットしたグラフである。

[0177] 図 16 に示すグラフから、化学強化前のソーダライムガラス板のトップ面とボトム面における規格化 Na_2O 表面濃度の差の二乗 $(\Delta N - \text{Na}_2\text{O})^2$ と Δ 反り量とには下記式 (7-1) で表される相関関係があることがわかった。

[0178] $\Delta \text{反り量} = 18000 \times (\Delta N - \text{Na}_2\text{O})^2 + 51 \dots \text{式 (7-1)}$

式 (7-1) において $(\Delta N - \text{Na}_2\text{O})^2$ は、化学強化に供するガラスのトップ面とボトム面における規格化 Na_2O 表面濃度を蛍光 X 線分析により測定した値の差の 2 乗であり、下記式 (7-2) により求めた。

$(\Delta N - \text{Na}_2\text{O})^2 = [(\text{化学強化前のトップ面における規格化 } \text{Na}_2\text{O} \text{ 表面濃度}) - (\text{化学強化前のボトム面における規格化 } \text{Na}_2\text{O} \text{ 表面濃度})]^2 \dots \text{式 (7-2)}$

[0179] 表 8 および図 16 に示す結果から、式 (7-1) において、 $(\Delta N - \text{Na}_2\text{O})^2$ を 5.0×10^{-4} 以下とすることにより、 Δ 反り量を $58 \mu\text{m}$ 以下とすることができることがわかった。

[0180]

[表8]

例	面	N-Na ₂ O	(Δ N-Na ₂ O) ²	Δ 反り量 (μ m)
1	Top	0.94	5.9.E-04	58
	Bottom	0.91		
2	Top	0.93	2.3.E-04	52
	Bottom	0.91		
3	Top	0.93	5.4.E-04	60
	Bottom	0.90		
4	Top	0.92	2.4.E-04	57
	Bottom	0.90		
5	Top	0.92	6.6.E-04	69
	Bottom	0.89		
6	Top	0.92	1.7.E-04	56
	Bottom	0.91		
7	Top	0.94	6.9.E-04	61
	Bottom	0.91		

[0181] [ガラス組成例]

本発明の化学強化用フロートガラスの質量百分率表示の組成例 G 1 ～ G 1 6 並びにそれらについて化学強化したときの圧縮応力 C S (単位 : M P a) および圧縮応力深さ D O L (単位 : μ m) を表 9、表 1 0 に示す。

[0182] 表中の N a₂O / A l₂O₃ は N a₂O および A l₂O₃ の含有量の比、 R O は M g O、C a O、S r O および B a O の含有量の合計、C a O + S r O + B a O は C a O、S r O および B a O の含有量の合計、強化温度 (単位 : °C) および強化時間 (単位 : h) は前記化学強化についてのもの、K N O₃ は化学強化に用いられる溶融塩中の K N O₃ の濃度 (単位 : 質量%)、d o l は前記 d o l である。なお、溶融塩中の K N O₃ の濃度が 1 0 0 % でないものの残りの成分は N a N O₃ である。

[0183]

[表9]

	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8	G9
SiO ₂	72	72	72	67	62	60	68	65.5	69
Al ₂ O ₃	2	2	2	1	1	1	5	3	2
MgO	4.5	4.5	4.5	6	8	10	5	6	4
CaO	8	8	8	9	10	13	7	8	10
SrO	0	0	0	0	0	0	1	0	0
BaO	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ZrO ₂	0	0	0	0	0	0	0	2.5	1
Na ₂ O	13.2	13.2	13.2	15	14	10	13	9	12
K ₂ O	0.3	0.3	0.3	2	5	6	1	6	2
Na ₂ O/Al ₂ O ₃	6.6	6.6	6.6	15.0	14.0	10.0	2.6	3.0	6.0
R0	12.5	12.5	12.5	15.0	18.0	23.0	13.0	14.0	14.0
CaO+SrO+BaO	8.0	8.0	8.0	9.0	10.0	13.0	8.0	8.0	10.0
強化温度	425	425	425	425	425	450	425	425	425
強化時間 t	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	5	2.5	2.5	4
KNO ₃	100	97.5	95	100	100	100	100	100	100
doI	5	5	5	7	6	4	5	5	6
CS	680	580	480	690	730	810	760	770	710
DOL	5	5	5	7	6	4	5	5	6

[0184]

[表10]

	G10	G11	G12	G13	G14	G15	G16	G17	G18
SiO ₂	65	62.5	65	76.5	77.9	71	74	72	69
Al ₂ O ₃	5	7.5	7	0.5	0.1	4	4	6	5
MgO	6	3	4	3	2	4	3.5	4	3
CaO	5	6	2	5	4	7	1.5	1	1
SrO	2	0	1	0	0	0	0	2	0
BaO	0	0	1	0	0	0	0	0	2
ZrO ₂	0.2	1	2	0	4	0	0	0	0
Na ₂ O	14.3	20	16.5	14	12	10	15	11	17
K ₂ O	2.5	0	1.5	1	0	4	2	4	3
Na ₂ O/Al ₂ O ₃	2.9	2.7	2.4	28.0	120	2.5	3.8	1.8	3.4
R0	13.0	9.0	8.0	8.0	6.0	11.0	5.0	7.0	6.0
CaO+SrO+BaO	7.0	6.0	4.0	5.0	4.0	7.0	1.5	3.0	3.0
強化温度	425	425	425	425	425	425	400	400	400
強化時間 t	2.5	2.5	1	2.5	2.5	2.5	1	1	0.5
KNO ₃	100	100	100	100	100	100	100	100	100
dol	12	20	16	18	10	12	17	12	19
CS	720	720	730	470	590	630	550	630	560
DOL	12	20	16	18	10	12	17	12	19

[0185] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更および変形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、2012年12月27日付で出願された日本特

許出願（特願２０１２－２８５５１１）に基づいており、その全体が引用により援用される。

符号の説明

- [0186] １ 溶融ガラス
５ 溶融金属浴
１０ ディスプレイ装置
１５ 筐体
２０ 表示パネル
３０ カバーガラス

請求の範囲

【請求項1】 成形時に熔融金属と接するボトム面と、該ボトム面に対向するトップ面とを有する化学強化用フロートガラスであって、該トップ面における Na_2O 濃度をその深さ $100\mu\text{m}$ 位置の Na_2O 濃度で除した値であるトップ面の規格化 Na_2O 表面濃度の2乗から該ボトム面における Na_2O 濃度をその深さ $100\mu\text{m}$ 位置の Na_2O 濃度で除した値であるボトム面の規格化 Na_2O 表面濃度の2乗を減じた差 Δ ($N - N_{\text{Na}_2\text{O}}^2$) が 0.040 以下である化学強化用フロートガラス。

ここで、それぞれの Na_2O 濃度は $\text{Na}-\text{K}\alpha$ 線を用いる蛍光X線分析により測定した値である。

【請求項2】 成形時に熔融金属と接するボトム面と、該ボトム面に対向するトップ面とを有する化学強化用フロートガラスであって、該トップ面におけるイオン交換量1から該ボトム面におけるイオン交換量1を減じた値である Δ イオン交換量1が 0.32 以下である化学強化用フロートガラス。

ここで、イオン交換量1は下記式(2-1)により求められる値である。

$$\text{イオン交換量1} = 5.51 \times (\text{規格化}\text{Na}_2\text{O表面濃度}) - 0.038 \times (\text{Sn濃度}) \cdots \text{式(2-1)}$$

式(2-1)において、規格化 Na_2O 表面濃度は表面の Na_2O 濃度をその深さ $100\mu\text{m}$ 位置の Na_2O 濃度で除した値である。ここで、 Na_2O 濃度は $\text{Na}-\text{K}\alpha$ 線を用いる蛍光X線分析による測定値である。

また、 Sn 濃度はトップ面およびボトム面単位面積当たりの Sn 付着量(単位： $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)であり、単位面積当たりの Sn 付着量は Sn が SnO_2 の形で存在するとしたときの 1cm^2 あたりの SnO_2 換算付着質量である。

[請求項3] 成形時に熔融金属と接するボトム面と、該ボトム面に対向するトップ面とを有する化学強化用フロートガラスであって、下記式（3-1）により求められる $W1$ が56以下である化学強化用フロートガラス。

$$W1 = -16 \times (\Delta H / Si) - 6.47 \times (Sn \text{ 濃度差}) - 43.8 \times (\Delta \text{イオン交換量} 1) \cdots \text{式 (3-1)}$$

式（3-1）において、 $\Delta H / Si$ は、トップ面における規格化水素濃度からボトム面における規格化水素濃度を減じた値である。規格化水素濃度とは、深さ0～10 μm における平均水素濃度を深さ105～110 μm における平均水素濃度で除した値であり、深さ0～10 μm における平均水素濃度および深さ105～110 μm における平均水素濃度は、以下の分析条件下で測定した値である。

（分析条件）

測定装置：四重極型質量分析器を有する二次イオン質量分析装置

一次イオン種： Cs^+

一次加速電圧：5.0 kV

一次イオンカレント：1 μA

一次イオン入射角（試料面垂直方向からの角度）：60°

ラスターサイズ：200×200 μm^2

検出領域：40×40 μm^2

二次イオン極性：マイナス

中和用の電子銃使用有

式（3-1）において、 Sn 濃度差はボトム面単位面積当たりの Sn 付着量（単位： $\mu g / cm^2$ ）からトップ面単位面積当たりの Sn 付着量（単位： $\mu g / cm^2$ ）を減じた差であり、単位面積当たりの Sn 付着量は Sn が SnO_2 の形で存在するとしたときの1 cm^2 あたりの SnO_2 換算付着質量である。

式（3-1）において、 Δ イオン交換量1はトップ面におけるイオ

ン交換量 1 から該ボトム面におけるイオン交換量 1 を減じた値である。
イオン交換量 1 は下記式により求められる。

$$\text{イオン交換量 1} = 5.51 \times (\text{規格化 Na}_2\text{O 表面濃度}) - 0.038 \times (\text{Sn 濃度})$$

前記式において、規格化 Na₂O 表面濃度は、表面の Na₂O 濃度をその深さ 100 μm 位置の Na₂O 濃度で除した値である。ここで、Na₂O 濃度は Na-K α 線を用いる蛍光 X 線分析による測定値である。

[請求項4]

成形時に熔融金属と接するボトム面と、該ボトム面に対向するトップ面とを有する化学強化用フロートガラスであって、下記式 (4-1) により求められる W2 の絶対値が 5.6 以下である化学強化用フロートガラス。

$$W2 = 9.18 \times \Delta [(\text{イオン交換量 1}) / (\text{H/Si})] + 49 \dots \text{式 (4-1)}$$

式 (4-1) において、 $\Delta [(\text{イオン交換量 1}) / (\text{H/Si})]$ は、トップ面におけるイオン交換量 1 を同面における規格化水素濃度 H/Si で除した値からボトム面におけるイオン交換量 1 を同面における規格化水素濃度 H/Si で除した値を減じた値である。

ここで、イオン交換量 1 は下記式により求められる。

$$\text{イオン交換量 1} = 5.51 \times (\text{規格化 Na}_2\text{O 表面濃度}) - 0.038 \times (\text{Sn 濃度})$$

前記式において、規格化 Na₂O 表面濃度は、表面の Na₂O 濃度をその深さ 100 μm 位置の Na₂O 濃度で除した値である。ここで、Na₂O 濃度は Na-K α 線を用いる蛍光 X 線分析による測定値である。また、Sn 濃度はトップ面およびボトム面単位面積当たりの Sn 付着量 (単位: μg/cm²) であり、単位面積当たりの Sn 付着量は Sn が SnO₂ の形で存在するとしたときの 1 cm² あたりの SnO₂ 換算付着質量である。

規格化水素濃度とは、深さ $1 \sim 10 \mu\text{m}$ における平均水素濃度を深さ $105 \sim 110 \mu\text{m}$ における平均水素濃度で除した値であり、深さ $1 \sim 10 \mu\text{m}$ における平均水素濃度および深さ $105 \sim 110 \mu\text{m}$ における平均水素濃度は、以下の分析条件下で測定した値である。

(分析条件)

測定装置：四重極型質量分析器を有する二次イオン質量分析装置

一次イオン種： Cs^+

一次加速電圧： 5.0 kV

一次イオンカレント： $1 \mu\text{A}$

一次イオン入射角（試料面垂直方向からの角度）： 60°

ラスターサイズ： $200 \times 200 \mu\text{m}^2$

検出領域： $40 \times 40 \mu\text{m}^2$

二次イオン極性：マイナス

中和用の電子銃使用有

[請求項5]

成形時に熔融金属と接するボトム面と、該ボトム面に対向するトップ面とを有する化学強化用フロートガラスであって、下記式（5-1）により求められる $W3$ が 5.8 以下である化学強化用フロートガラス。

$$W3 = 744 \times [(\Delta N - \text{Na}_2\text{O}) + 0.01 \times (\text{Sn 濃度差})] \cdots \text{式 (5-1)}$$

式（5-1）において、 $\Delta N - \text{Na}_2\text{O}$ は、トップ面における表面の Na_2O 濃度をその深さ $100 \mu\text{m}$ 位置の Na_2O 濃度で除した値であるトップ面の規格化 Na_2O 表面濃度からボトム面における表面の Na_2O 濃度をその深さ $100 \mu\text{m}$ 位置の Na_2O 濃度で除した値であるボトム面の規格化 Na_2O 表面濃度を減じた値である。ここで、それぞれの Na_2O 濃度は $\text{Na}-\text{K} \alpha$ 線を用いる蛍光 X 線分析による測定値である。

式（5-1）において、 Sn 濃度差 は、ボトム面単位面積当たりの

S n 付着量（単位： $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ）からトップ面単位面積当たりの S n 付着量（単位： $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ）を減じた差であり、単位面積当たりの S n 付着量は S n が S n O₂ の形で存在するとしたときの 1cm^2 あたりの S n O₂ 換算付着質量である。

[請求項6]

成形時に熔融金属と接するボトム面と、該ボトム面に対向するトップ面とを有する化学強化用フロートガラスであって、該トップ面におけるイオン交換量 2 から該ボトム面におけるイオン交換量 2 を減じた値である Δ イオン交換量 2 が 0.33 以下である化学強化用フロートガラス。

ここで、イオン交換量 2 は下記式（6-1）により求められる値である。

$$\text{イオン交換量 2} = -0.02 \times (\text{H}/\text{Si}) + 5.54 \times (\text{N} - \text{Na}_2\text{O 濃度}) - 0.037 \times (\text{Sn 濃度}) \cdots \text{式 (6-1)}$$

式（6-1）において、 H/Si は規格化水素濃度であり、規格化水素濃度とは深さ 0～10 μm における平均水素濃度を深さ 105～110 μm における平均水素濃度で除した値であり、深さ 0～10 μm における平均水素濃度および深さ 105～110 μm における平均水素濃度は、以下の分析条件下で測定した値である。

（分析条件）

測定装置：四重極型質量分析器を有する二次イオン質量分析装置

一次イオン種：Cs⁺

一次加速電圧：5.0 kV

一次イオンカレント：1 μA

一次イオン入射角（試料面垂直方向からの角度）：60°

ラスターサイズ：200×200 μm^2

検出領域：40×40 μm^2

二次イオン極性：マイナス

中和用の電子銃使用有

式(6-1)において $N-Na_2O$ 濃度は表面 Na_2O 濃度を深さ $100\mu m$ 位置の Na_2O 濃度で除した値である規格化 Na_2O 表面濃度である。ここで、 Na_2O 濃度は $Na-K\alpha$ 線を用いる蛍光X線分析による測定値である。

Sn 濃度は、単位面積当たりの Sn 付着量(単位： $\mu g/cm^2$)であり、 Sn 付着量は Sn が SnO_2 の形で存在するとしたときの SnO_2 換算付着質量である。

[請求項7] 成形時に熔融金属と接するボトム面と、該ボトム面に対向するトップ面とを有する化学強化用フロートガラスであって、該トップ面における Na_2O 濃度をその深さ $100\mu m$ 位置の Na_2O 濃度で除した値であるトップ面の規格化 Na_2O 表面濃度から該ボトム面における Na_2O 濃度をその深さ $100\mu m$ 位置の Na_2O 濃度で除した値であるボトム面の規格化 Na_2O 表面濃度を減じた差 $\Delta N-Na_2O$ の2乗 $(\Delta N-Na_2O)^2$ が 5.0×10^{-4} 以下である化学強化用フロートガラス。それぞれの Na_2O 濃度は $Na-K\alpha$ 線を用いる蛍光X線分析により測定した値である。

[請求項8] 化学強化温度が T (単位：K)、化学強化時間が t (単位：時間)である化学強化に用いられ、且つ SiO_2 を含有し、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 ZrO_2 、 Na_2O および K_2O の各質量百分率表示含有量を用いて次式で求められる dol が20以下である請求項1～7のいずれか1項に記載の化学強化用フロートガラス。

$$dol = -0.13 \times Al_2O_3 - 1.88 \times MgO - 2.41 \times CaO - 1.85 \times SrO - 1.35 \times BaO - 1.59 \times ZrO_2 + 1.50 \times Na_2O + 2.42 \times K_2O - 129359 / T + 9.28 \times t^{0.5} + 182.88$$

[請求項9] 質量百分率表示で、 SiO_2 を60～80%、 Al_2O_3 を0～8%、 Na_2O を8～22%、 K_2O を0～7%、 MgO を0～17%、

CaOを0～22%、SrOを0～8%、BaOを0～8%、ZrO₂を0～5%含有する請求項1～8のいずれか1項に記載の化学強化用フロートガラス。

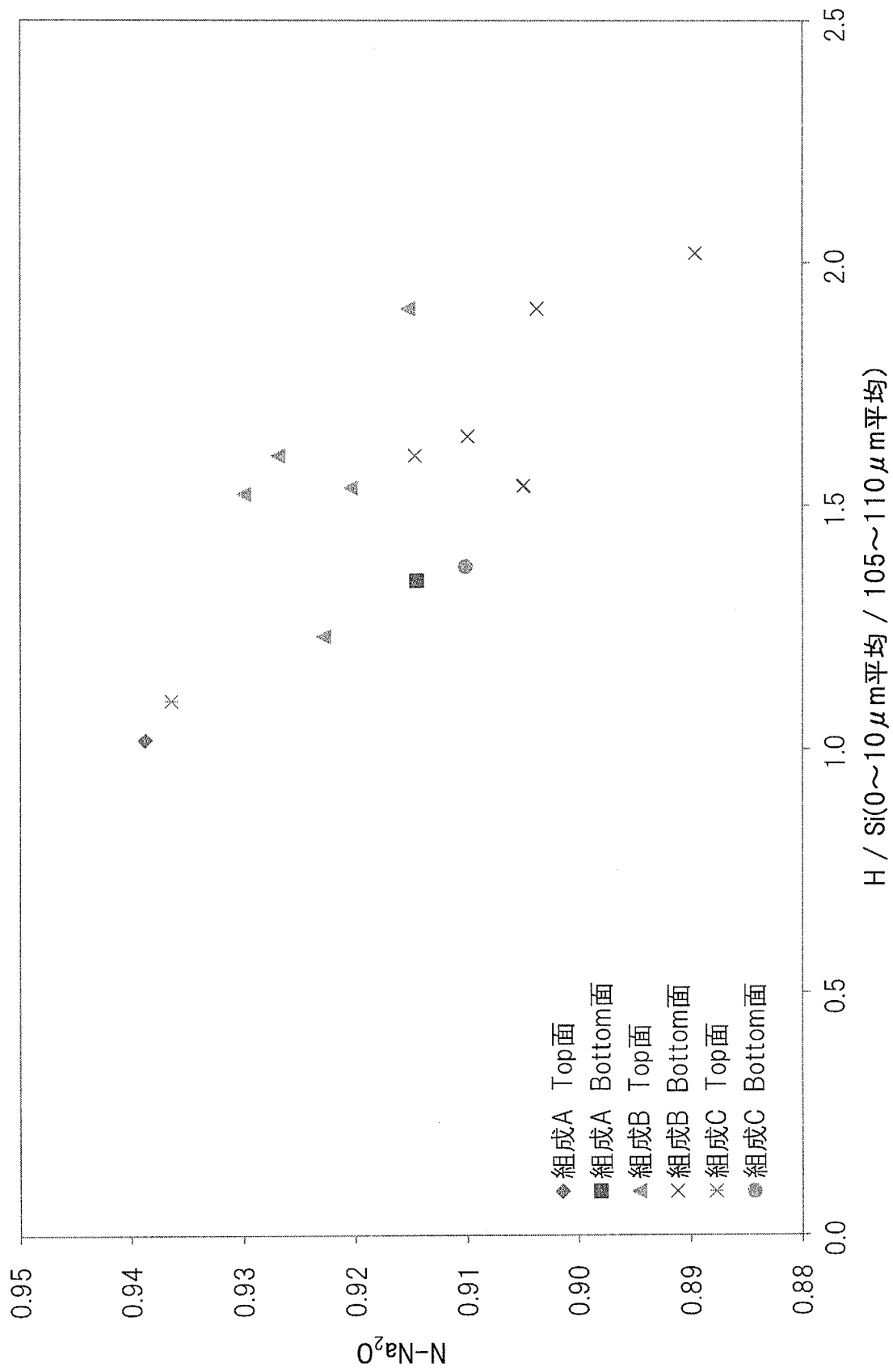
[請求項10] 請求項1～9のいずれか1項に記載の化学強化用フロートガラスであって、質量百分率表示で、SiO₂を60～80%、Al₂O₃を0.01～8%、Na₂Oを8～22%、K₂Oを0～7%、ZrO₂を0～5%含有し、MgO、CaO、SrOまたはBaOを含有する場合MgO、CaO、SrOおよびBaOの含有量の合計が5～25%であり、Na₂OおよびAl₂O₃の含有量の比Na₂O／Al₂O₃が1.5以上である化学強化用フロートガラス。

[請求項11] 請求項10に記載の化学強化用フロートガラスであって、Na₂O／Al₂O₃が6以下である化学強化用フロートガラス。

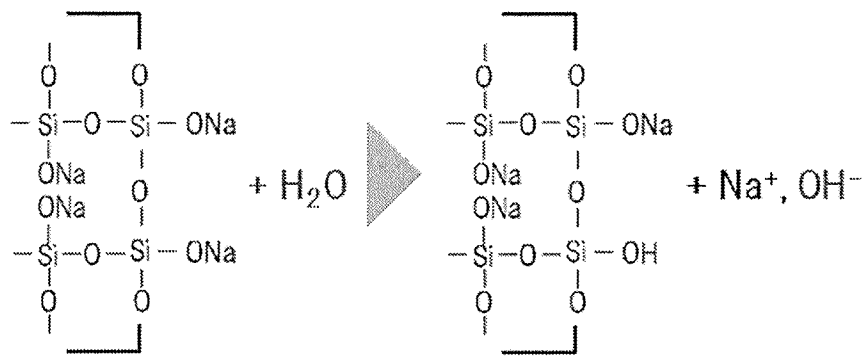
[請求項12] 請求項9、10または11に記載の化学強化用フロートガラスであって、CaO、SrOまたはBaOを含有しCaO、SrOおよびBaOの含有量の合計が1～7%である化学強化用フロートガラス。

[請求項13] 圧縮応力深さが20μm以下である化学強化ガラスを製造する方法であって、請求項1～12のいずれか1項に記載の化学強化用ガラスを化学強化することを特徴とする化学強化ガラスの製造方法。

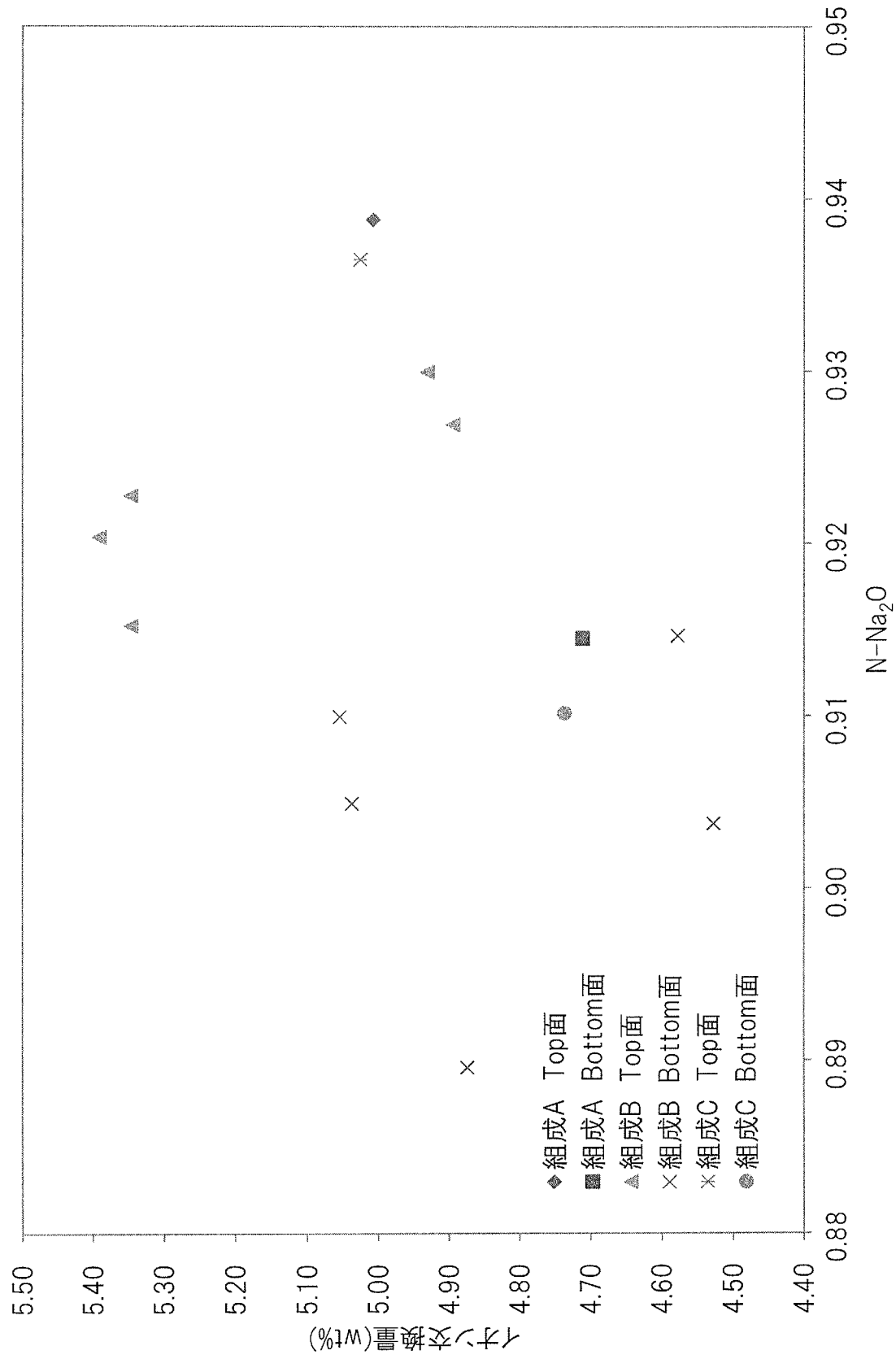
[図1]



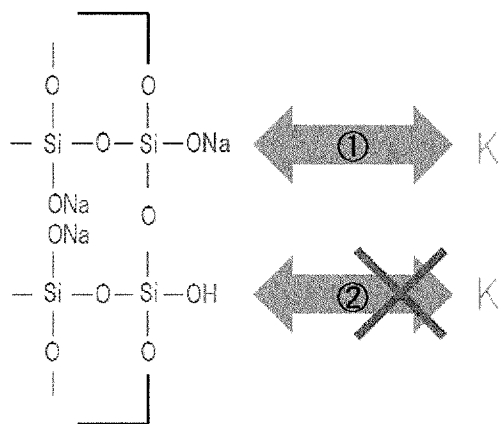
[図2]



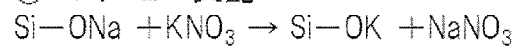
[図3]



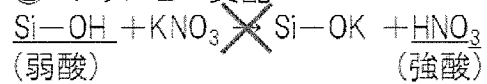
[図4]



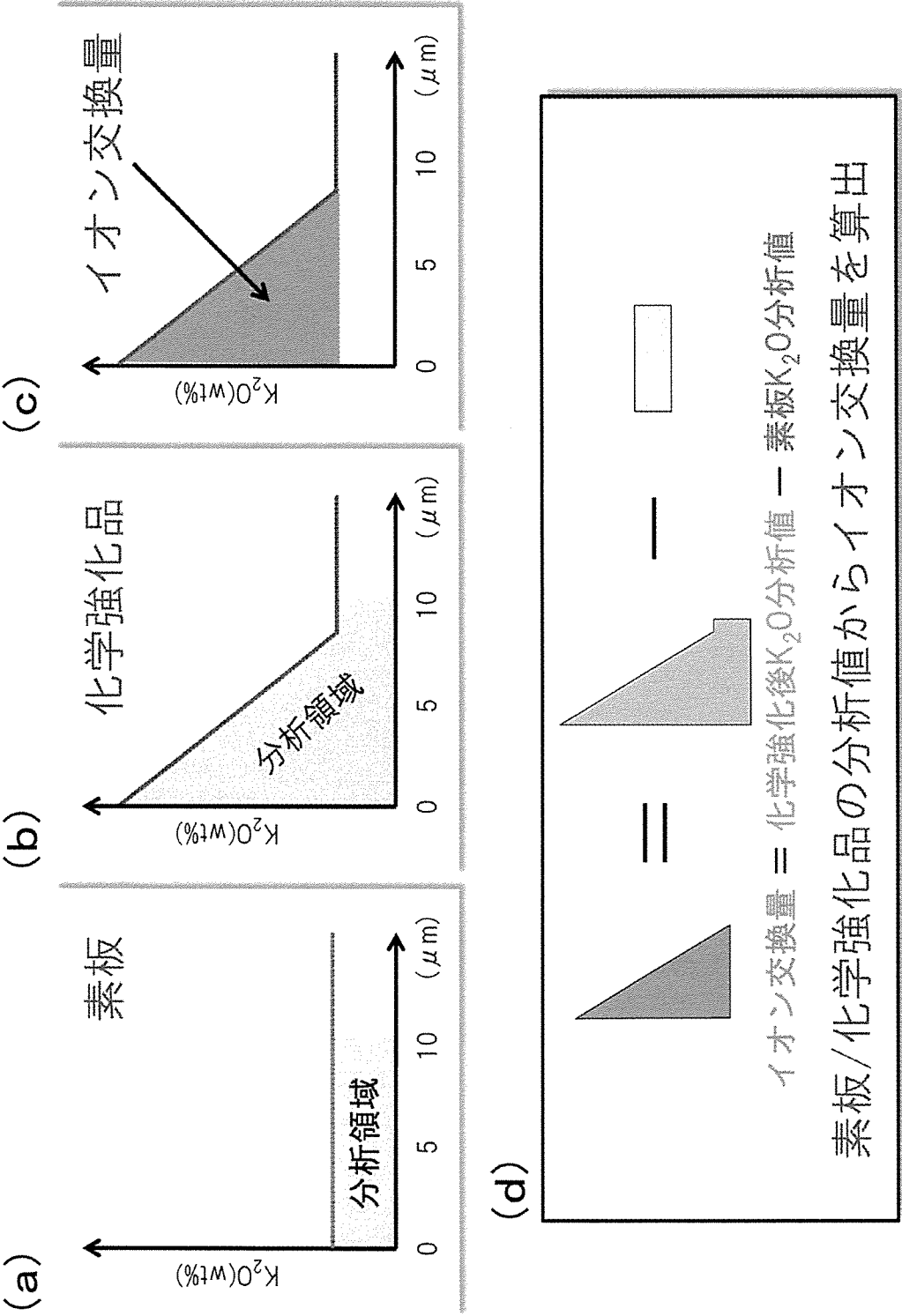
①エントロピー支配



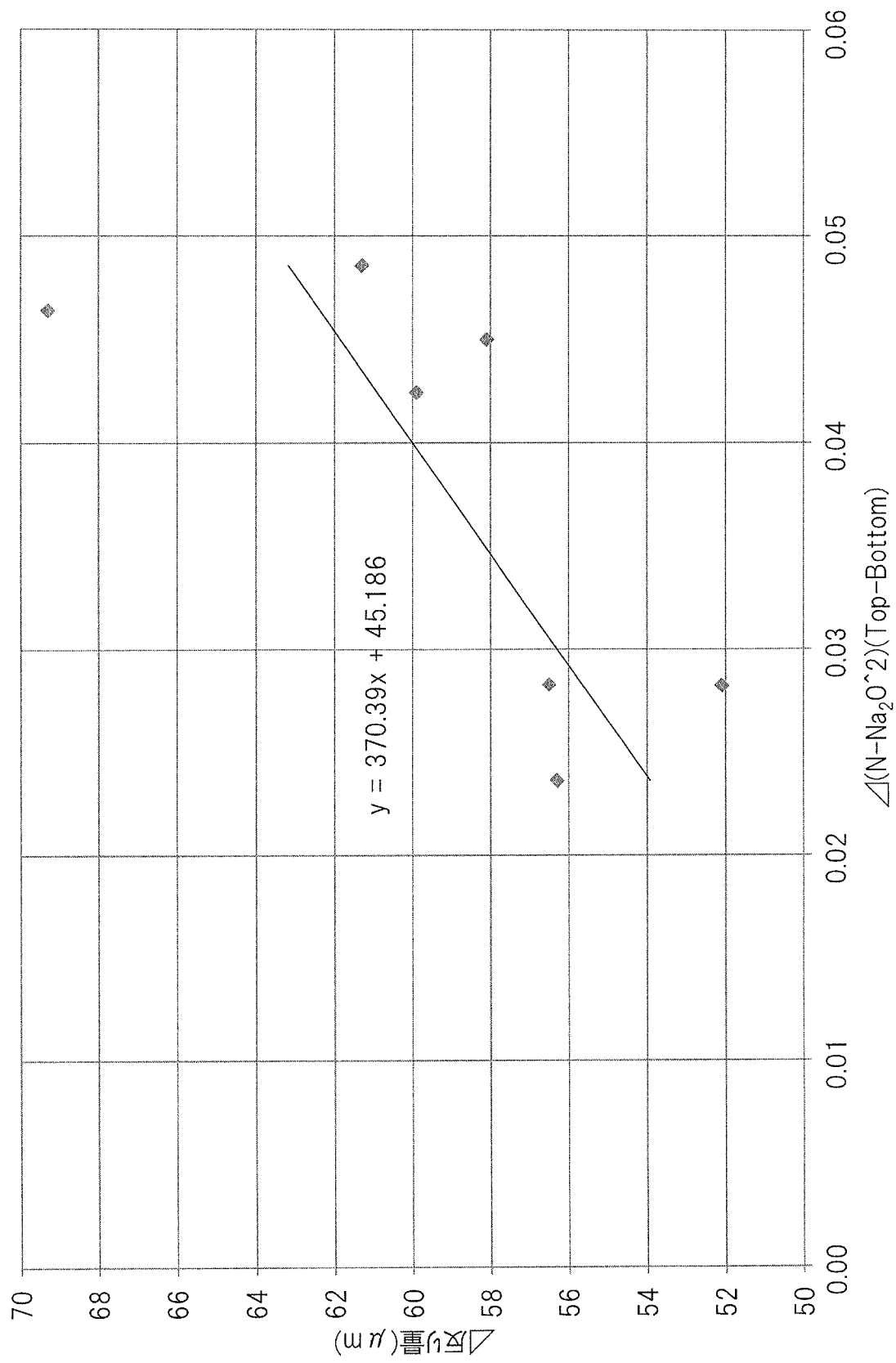
②エンタルピー支配



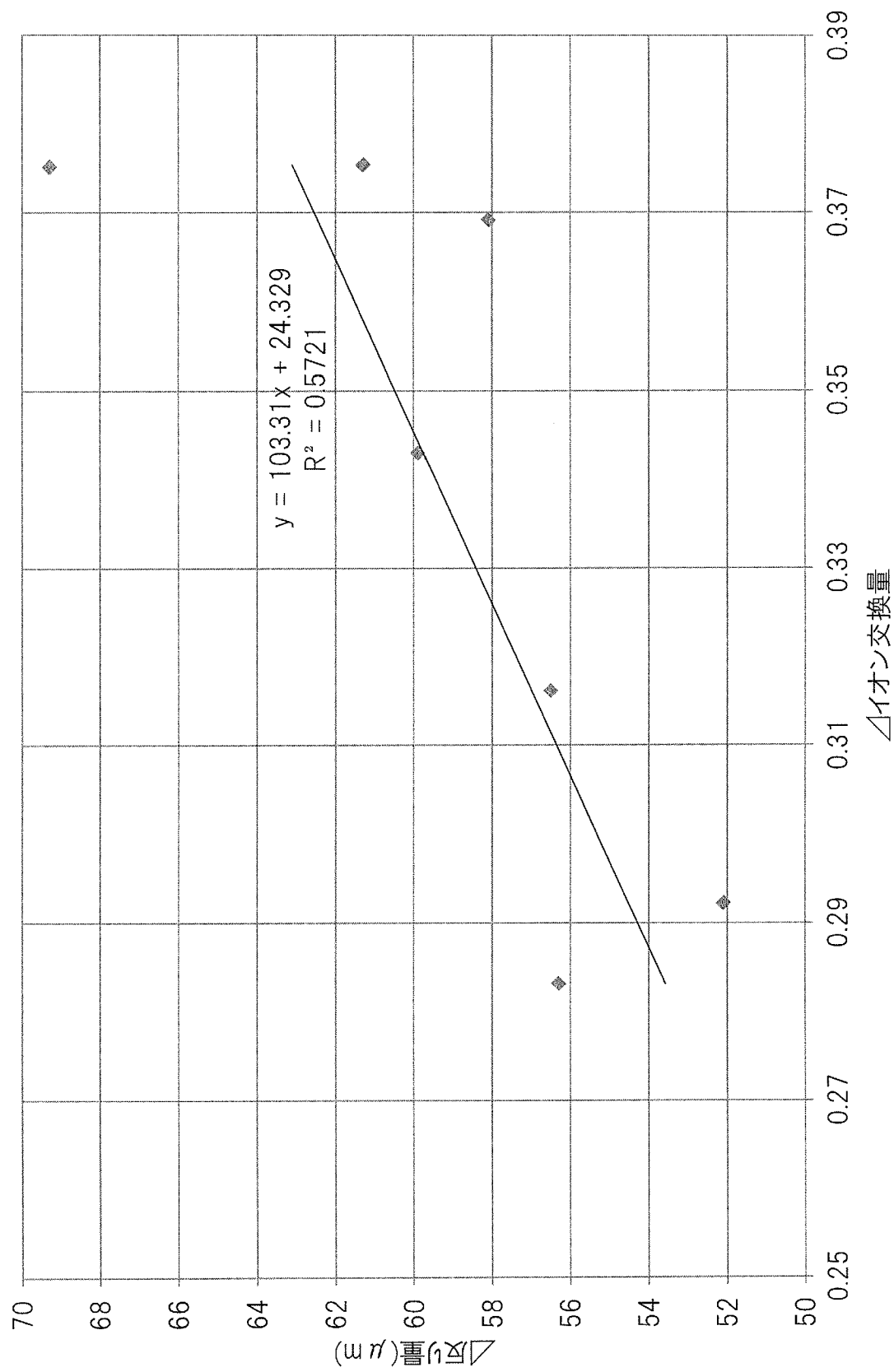
[図5]



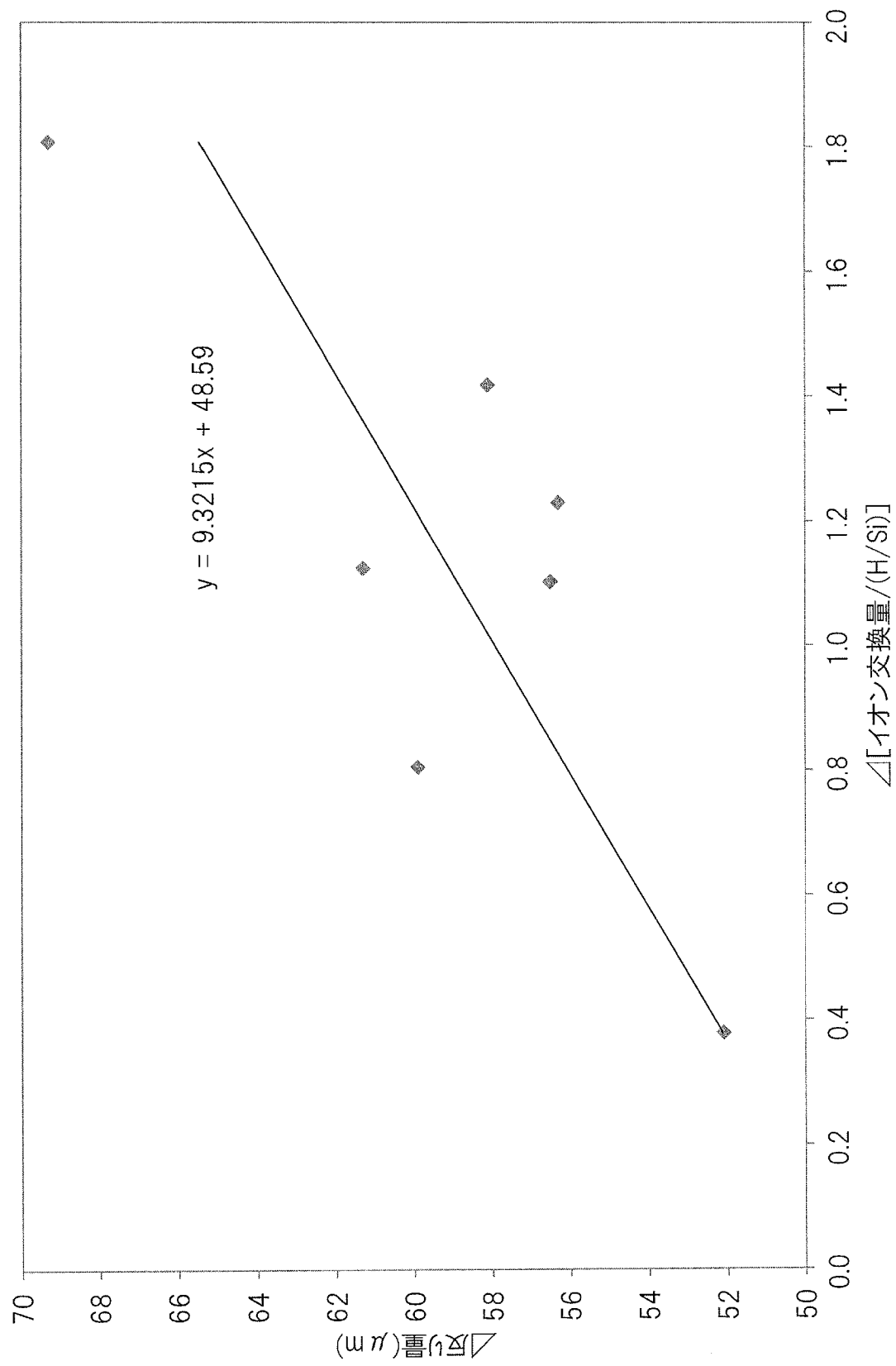
[図6]



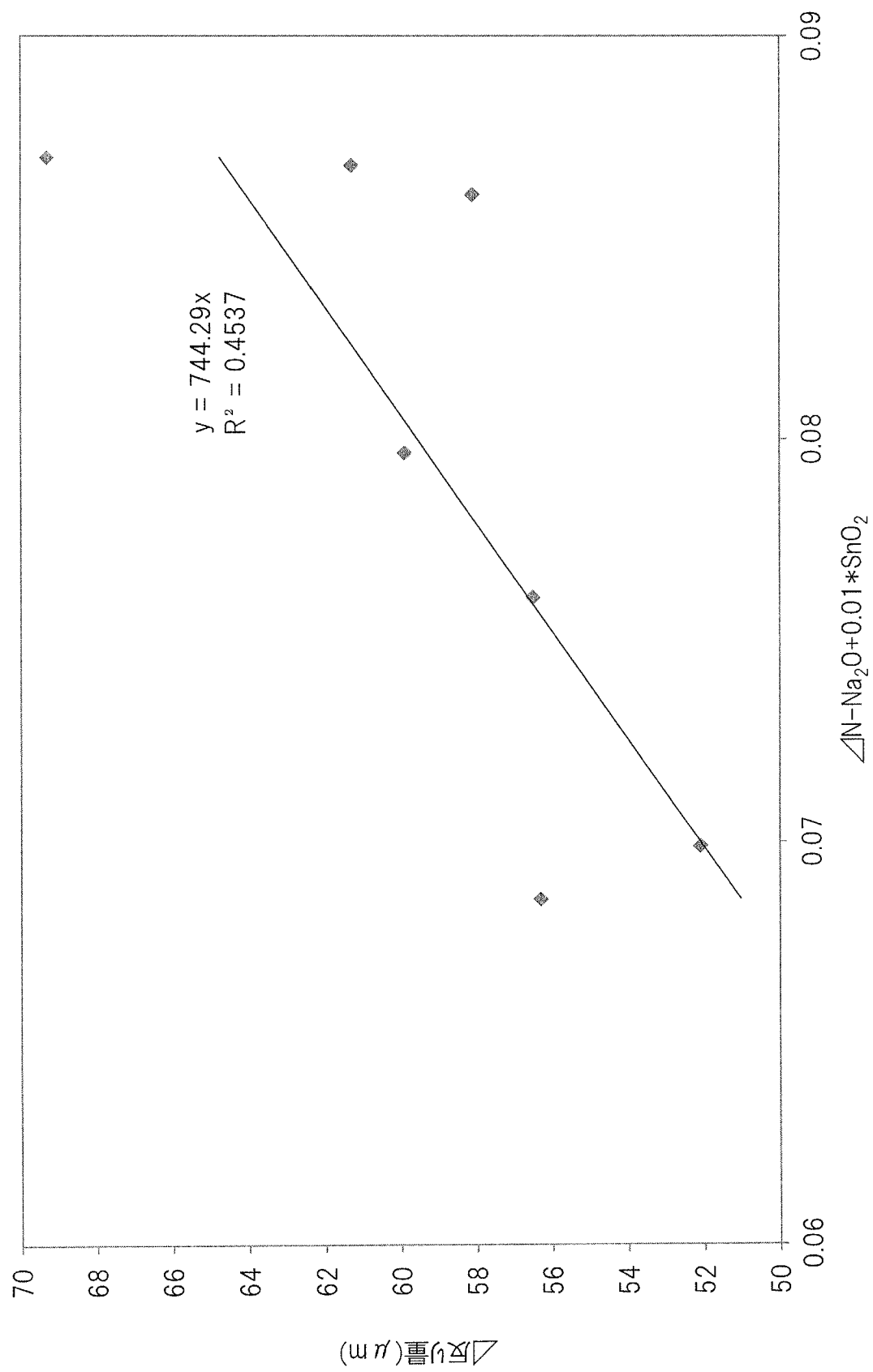
[図7]



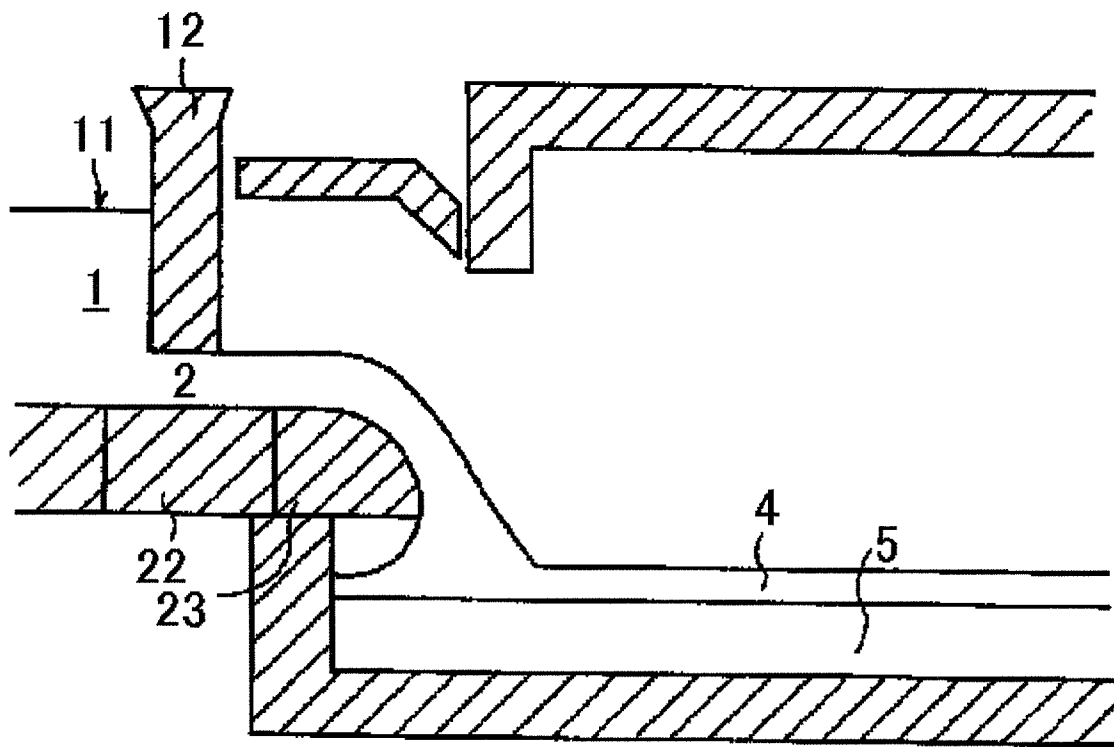
[図8]



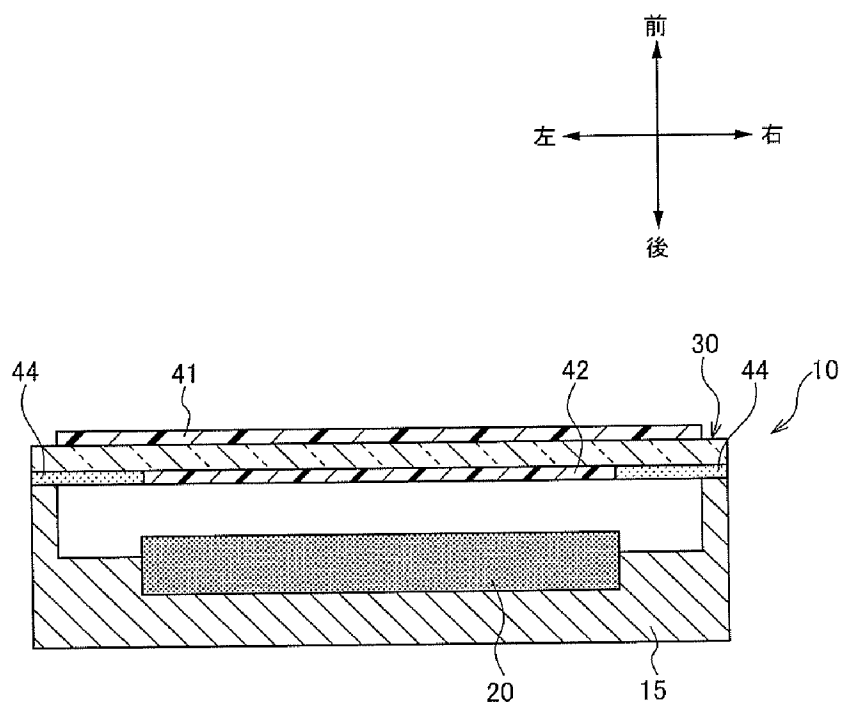
[図9]



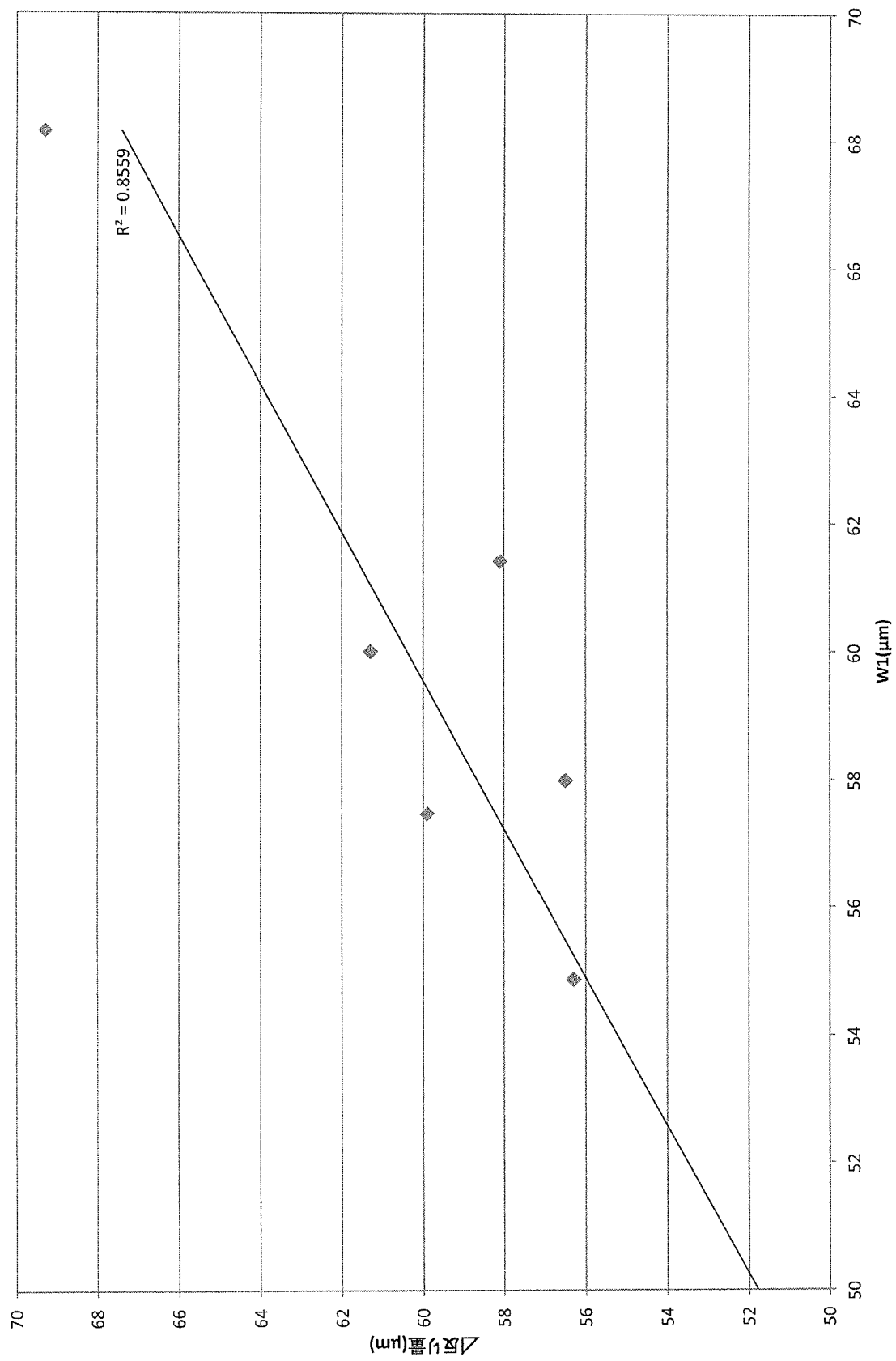
[図10]



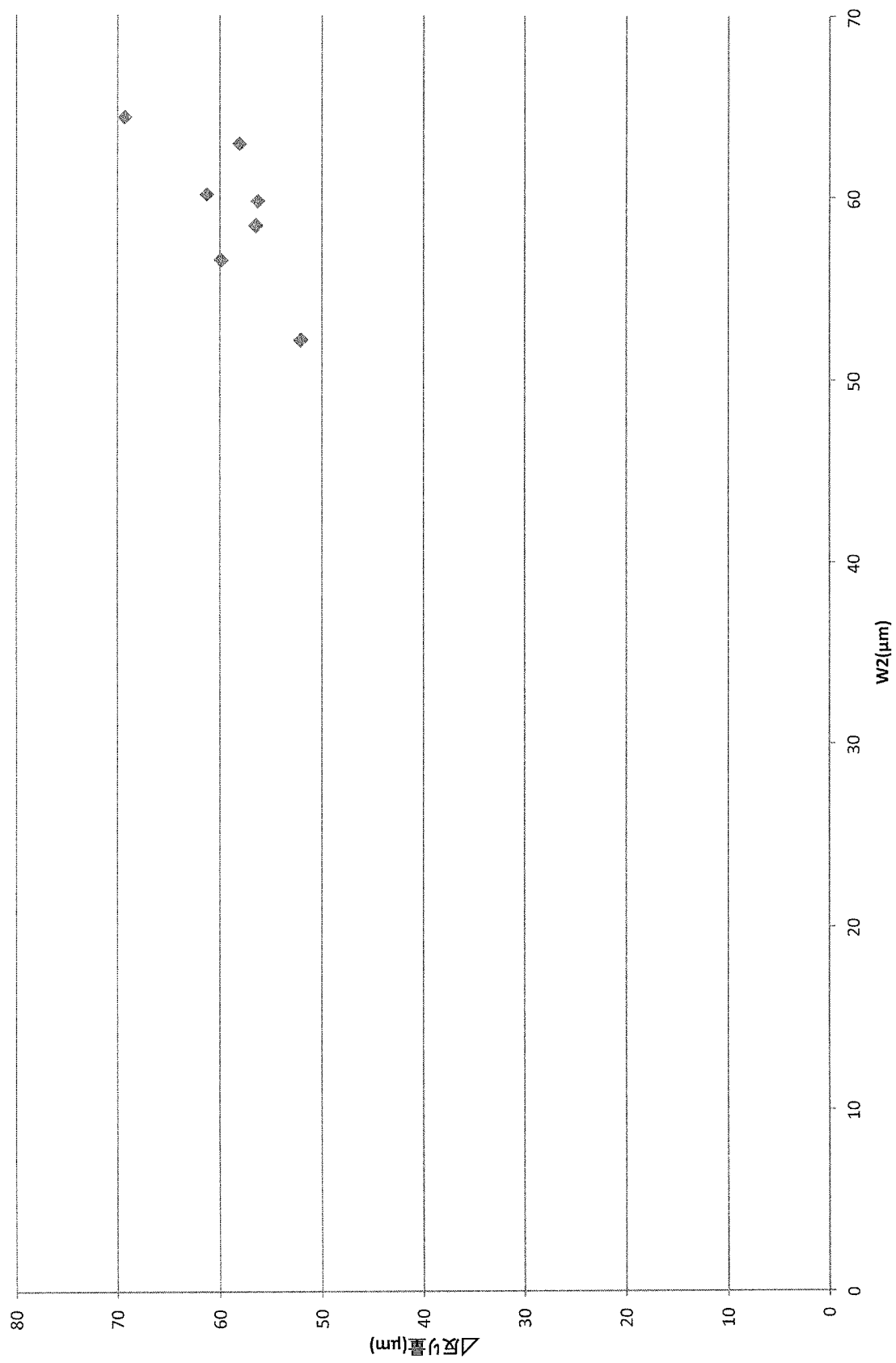
[図11]



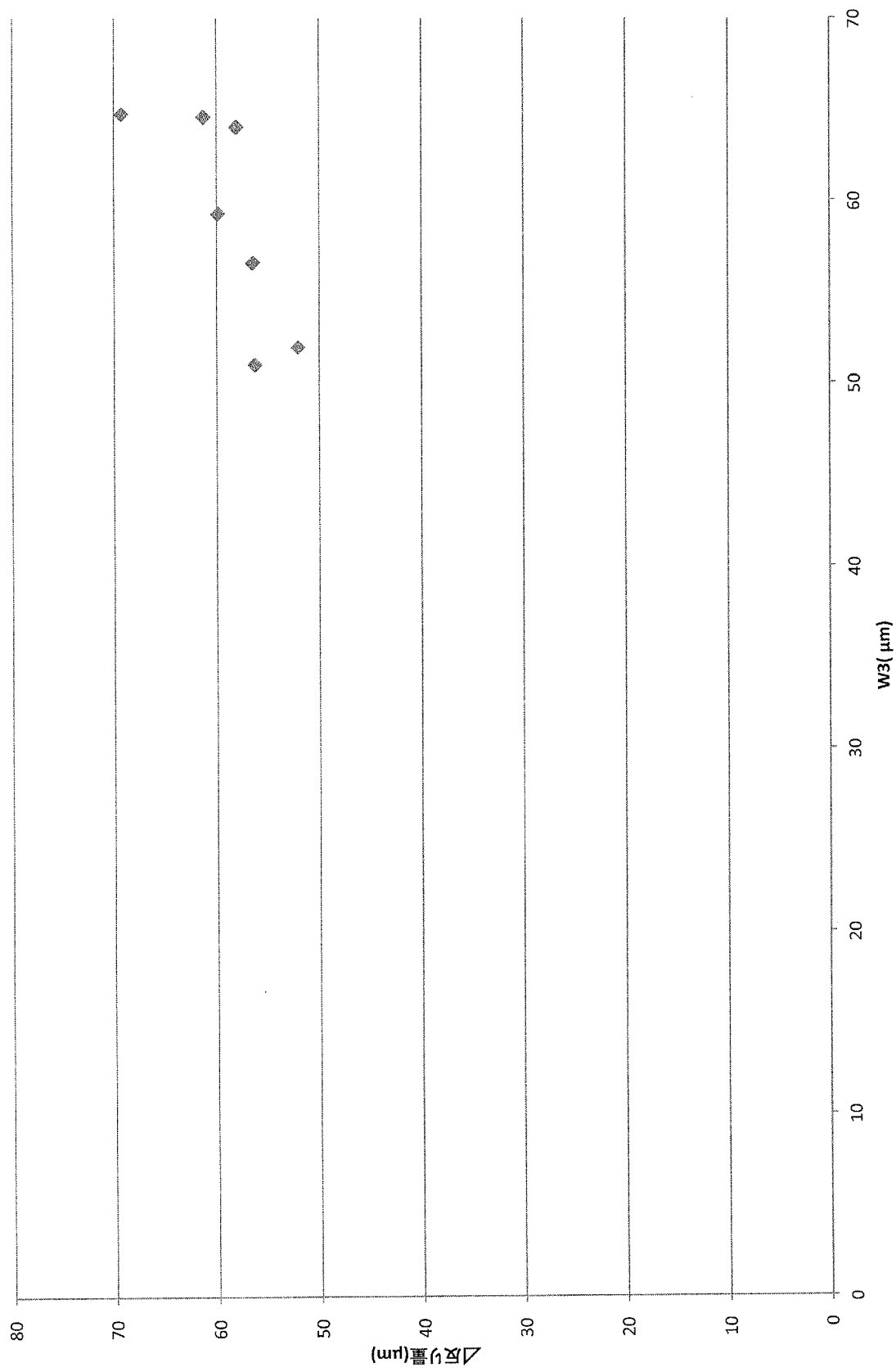
[図12]



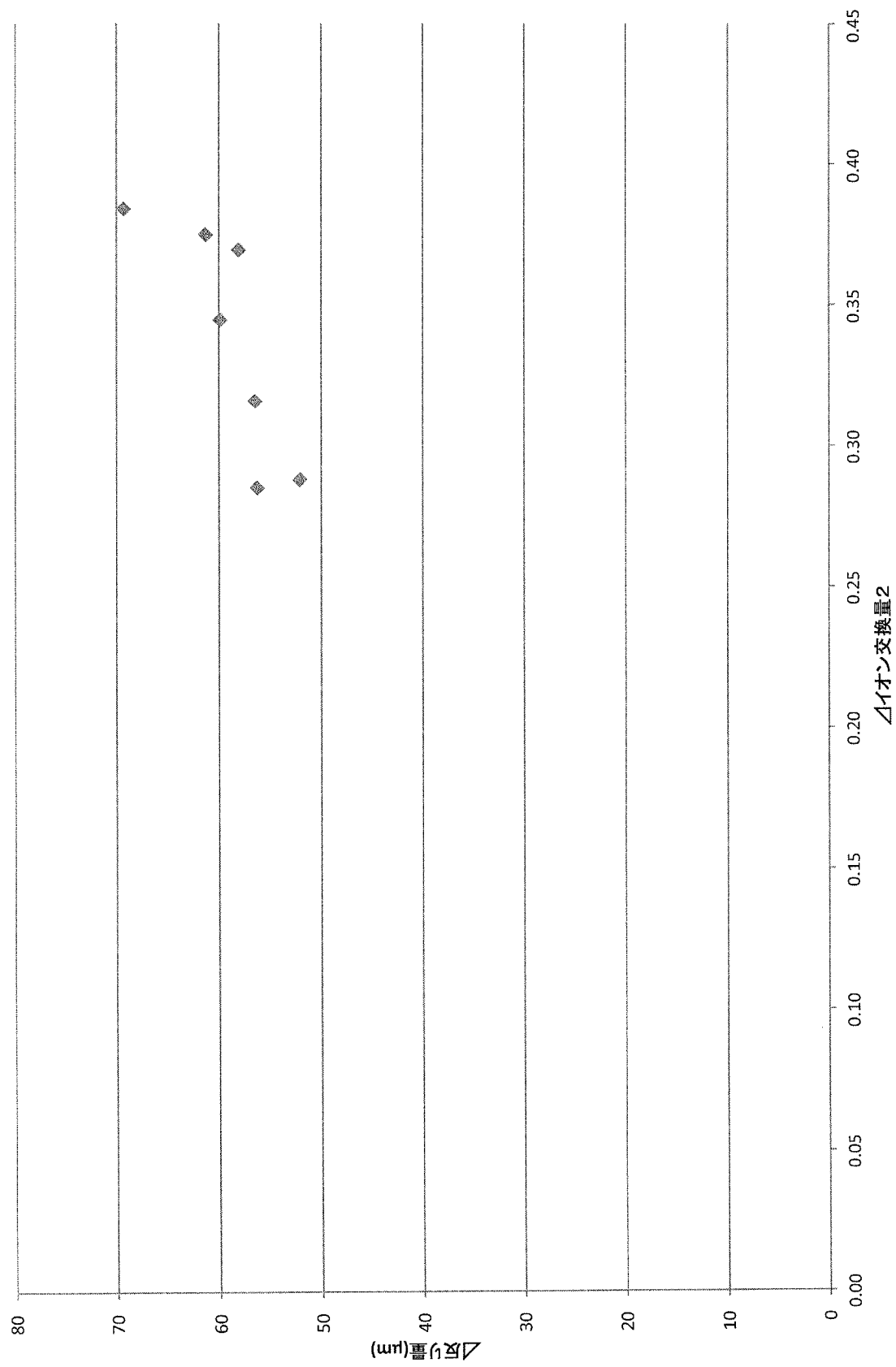
[図13]



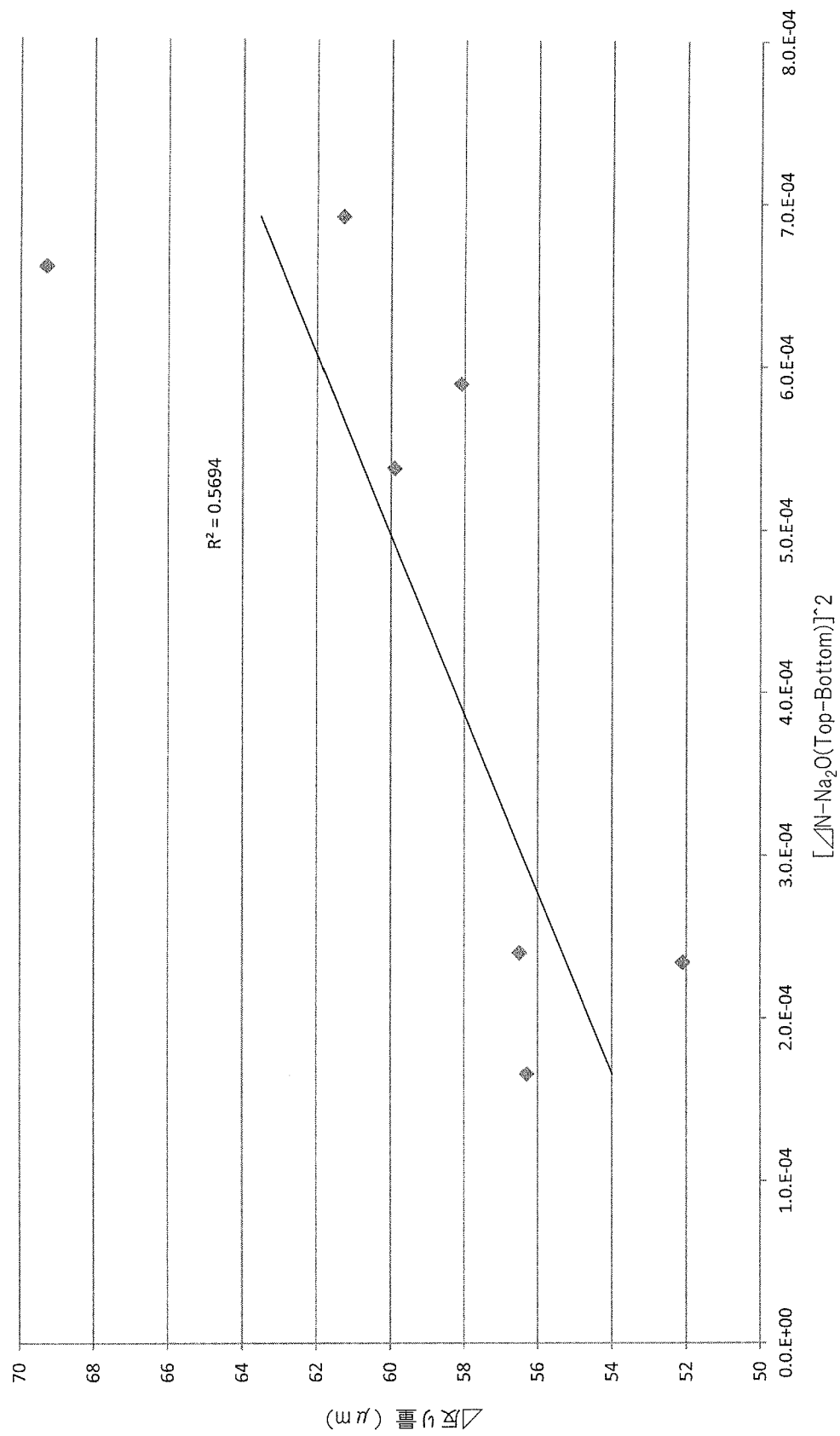
[図14]



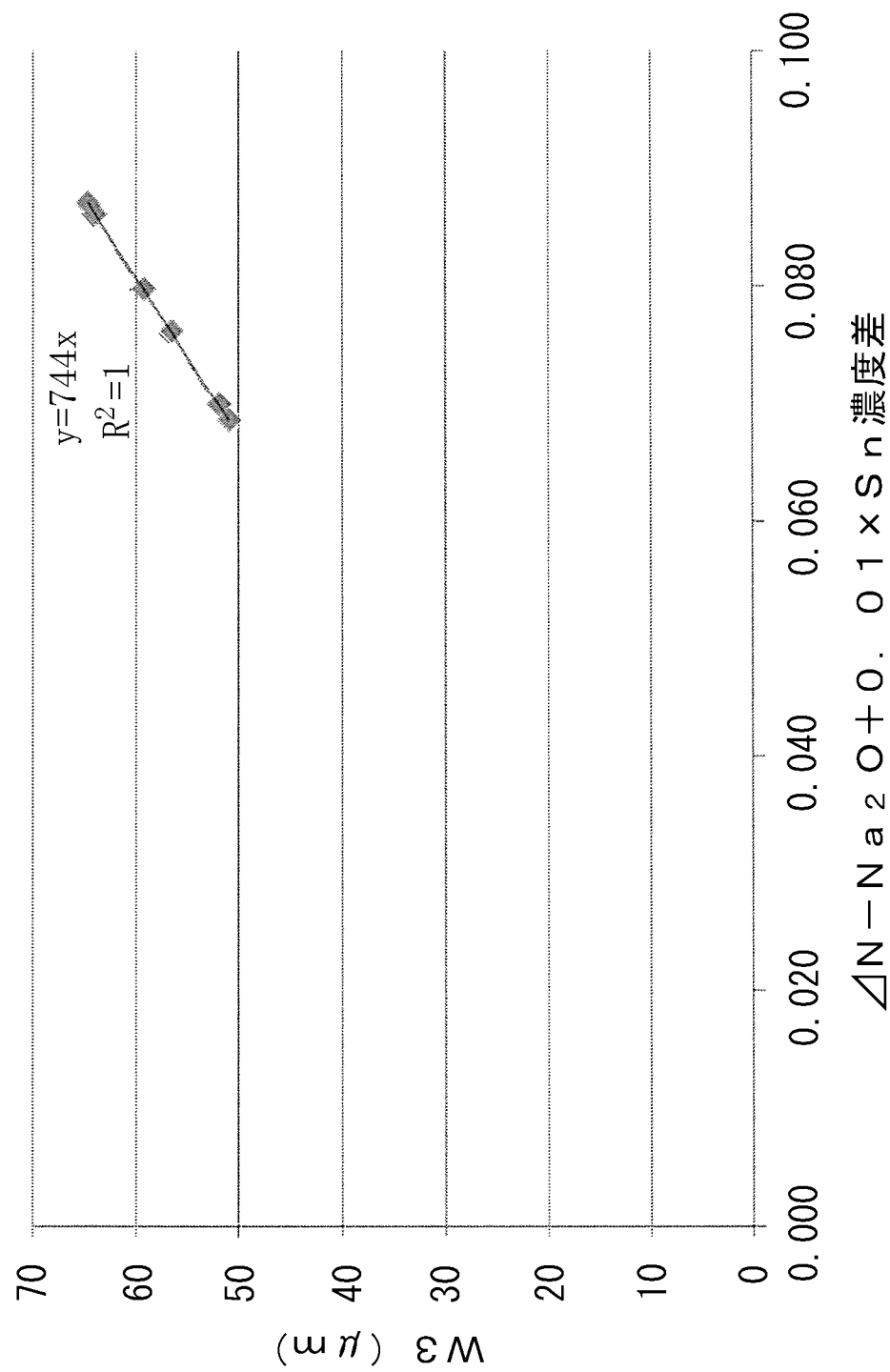
[図15]



[図16]



[図17]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/085125

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03B18/20(2006.01)i, C03C3/087(2006.01)i, C03C21/00(2006.01)i, C03B25/08(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C03B18/20, C03B25/00-25/12

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 2012-236737 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 06 December 2012 (06.12.2012), claims; paragraph [0018] & CN 102775050 A & TW 201245060 A	1-13
A	JP 9-501647 A (Cardinal IG Co.), 18 February 1997 (18.02.1997), claims & US 5643349 A & US 2002/0007652 A1 & US 6349569 B1 & EP 714380 A & WO 1995/005348 A1 & DE 69402557 T & DE 69402557 D & CA 2163856 A & ES 2102873 T & DK 714380 T & AT 151390 T	1-13

☒ 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
31 March, 2014 (31.03.14)

Date of mailing of the international search report
08 April, 2014 (08.04.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/085125

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 2011/068225 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 09 June 2011 (09.06.2011), paragraph [0001]; table 1 & US 2012/0238435 A1 & EP 2508493 A1 & CN 102639457 A & KR 10-2012-0104972 A	1-13
A	JP 11-278875 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 12 October 1999 (12.10.1999), claims (Family: none)	1-13
A	JP 63-159238 A (Glaverbel), 02 July 1988 (02.07.1988), page 3, upper left column, line 7 to page 4, upper right column, line 14 & US 5093196 A & US 5292354 A & GB 2199318 A & GB 8629042 A0 & DE 3741031 A & FR 2609284 A & BE 1001670 A & NL 8702840 A & IT 1211552 A & LU 87055 A & ES 2005499 A & IT 1211552 B	1-13
A	JP 61-236635 A (Toyo Glass Co., Ltd.), 21 October 1986 (21.10.1986), claims (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C03B18/20(2006.01)i, C03C3/087(2006.01)i, C03C21/00(2006.01)i, C03B25/08(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C03B18/20, C03B25/00-25/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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 2012-236737 A（旭硝子株式会社）2012. 12. 06, 【特許請求の範囲】、【0018】 & CN 102775050 A & TW 201245060 A	1-13

☒ 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

3 1 . 0 3 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 8 . 0 4 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

立木 林

4 T

4 6 6 0

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

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 9-501647 A (カーディナル・アイジー・カンパニー) 1997. 02. 18, 特許請求の範囲 & US 5643349 A & US 2002/0007652 A1 & US 6349569 B1 & EP 714380 A & WO 1995/005348 A1 & DE 69402557 T & DE 69402557 D & CA 2163856 A & ES 2102873 T & DK 714380 T & AT 151390 T	1-13
A	WO 2011/068225 A1 (旭硝子株式会社) 2011. 06. 09, [0001]、[表 1] & US 2012/0238435 A1 & EP 2508493 A1 & CN 102639457 A & KR 10-2012-0104972 A	1-13
A	JP 11-278875 A (旭硝子株式会社) 1999. 10. 12, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 63-159238 A (グラヴルベル) 1988. 07. 02, 第 3 頁左上欄第 7 行ー第 4 頁右上欄第 14 行 & US 5093196 A & US 5292354 A & GB 2199318 A & GB 8629042 A0 & DE 3741031 A & FR 2609284 A & BE 1001670 A & NL 8702840 A & IT 1211552 A & LU 87055 A & ES 2005499 A & IT 1211552 B	1-13
A	JP 61-236635 A (東洋ガラス株式会社) 1986. 10. 21, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-13