(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 7 月 23 日(23.07.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/108076 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/JP2015/050831

(22) 国際出願日: 2015 年 1 月 14 日(14.01.2015)

(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 2014-006170 2014 年 1 月 16 日(16.01.2014) 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). 上村 直己 (**UEMURA Naoki**); 〒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).

(74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所, 外 (**EIKOH PATENT FIRM, P.C.** 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 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,

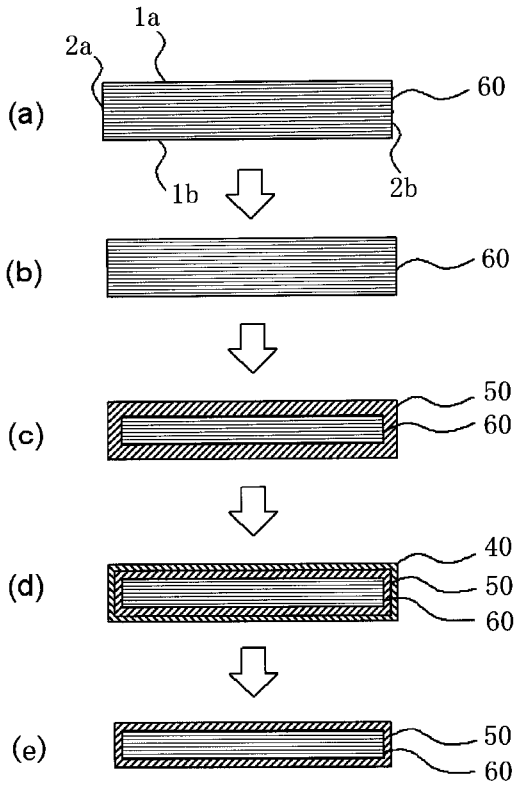
[続葉有]

WO 2015/108076 A1

(54) **Title**: CHEMICALLY STRENGTHENED GLASS, AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称 : 化学強化ガラス及びその製造方法

[図3]



(57) **Abstract**: A chemically strengthened glass which has, formed as a surface layer thereof, a compressive stress layer formed by an ion exchange method, wherein the hydrogen concentration (Y) in a region extending to a depth (X) from the outermost layer of the glass satisfies relational formula (I) wherein X is 0.1 to 0.4 (μm), and the arithmetic average roughness (Ra) of each of edge surfaces that connect the front and back main surfaces of the glass to each other is 300 nm or less. Y = aX + b (I) [Y: a hydrogen concentration (in terms of H_2O content, mol/L), X: the depth (μm) from the outermost surface of the glass, a: -0.255 to -0.005, b: 0.020 to 0.215]

(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、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＝０．１～０．４（μｍ）において下記関係式（Ｉ）を満たし、かつ、ガラス表裏の主面間を接続する端面の算術平均粗さＲａが３００ｎｍ以下である化学強化ガラス。 Ｙ＝ａＸ＋ｂ （Ｉ） ［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：－０．２５５～－０．００５、ｂ：０．０２０～０．２１５］

SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 化学強化ガラス及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は化学強化ガラス及びその製造方法に関する。

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主面（表裏面）及び端面ともにさらなる強度が求められる。

ここで、ガラスの強度としては、ガラス主面の強度は例えば面強度が指標とされ、ガラス端面の強度は例えば曲げ強度が指標とされる。

[0004] 化学強化ガラスの面強度や曲げ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、ガラスの面強度に関し、ガラス中の水素（水分）の存在によってガラスの面強度が低下することが知られている（非特許文献１、２）。

[0006] また、特許文献２、３には、タッチセンサー体型強化カバーガラスに好適な強化カバーガラスが提案されている。その内容は、ガラスの組成を特定するとともに、化学強化した強化カバーガラスの端面に、面取り加工、又はエッチング処理を施すことによって強化カバーガラスの曲げ強度を向上するも

のである。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：日本国特表２０１３－５１６３８７号公報

特許文献2：日本国特許第４８８８８４５号公報

特許文献3：日本国特開２０１１－１７８６６２号公報

非特許文献

[0008] 非特許文献1：Ｓ．ＩＴＯ ｅｔ．ａｌ．，“Ｃｒａｃｋ Ｂｌｕｎｔｉｎｇ ｏｆ Ｈｉｇｈ－Ｓｉｌｉｃａ Ｇｌａｓｓ”，Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ 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

[0009] 本発明者らは、化学強化後にガラスの面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。

[0010] 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。

[0011] また特許文献２、３の加工方法では、端面の曲げ強度が十分ではない。

[0012] 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した、面強度、曲げ強度ともに優れた化学強化ガラスを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0013] 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し、かつ、端面の表面粗さを特定範囲に小さくすることで、ガラスの面強度が飛躍的に向上することを見出し、本発明を完成させた。

[0014] 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、

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＝０．１～０．４（μｍ）において下記関係式（Ｉ）を満たし、

ガラス表裏の主面間を接続する端面の算術平均粗さＲａが３００ｎｍ以下である、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：－０．２５５～－０．００５

ｂ：０．０２０～０．２１５〕

＜２＞

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

＜３＞

硝酸カリウムを含む無機塩にガラスを接触させることによって、ガラス中のＮａと前記無機塩中のＫとをイオン交換する工程を含む化学強化ガラスの製造方法であって、

前記無機塩は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み、かつ

前記イオン交換の前に、ガラス表裏の主面間を接続する端面を鏡面研磨する工程、

前記イオン交換の後にガラスを洗浄する工程、

前記洗浄の後にガラスを酸処理する工程、

前記酸処理の後にガラスをアルカリ処理する工程を含む、化学強化ガラスの製造方法。

＜４＞

前記鏡面研磨工程にて前記端面を研磨することにより、該端面の算術平均粗さＲａを３００ｎｍ以下にする、上記＜３＞に記載の製造方法。

＜５＞

上記＜３＞または＜４＞に記載の製造方法により得られる化学強化ガラス。

発明の効果

[0015] 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、及び端面の表面粗さを特定範囲に小さくすることにより、ガラスの面強度と曲げ強度とを共に大幅に向上させることができる。

また、本発明の化学強化ガラスの製造方法によれば、面強度と曲げ強度を共に向上させた化学強化ガラスを得ることができる。酸処理とアルカリ処理は溶液への浸漬により処理を進めることができるため、様々なガラス形状や大面積のガラスに対応しやすい点、ガラスの両面を同時に処理できる点でも

効率的である。また、ガラス表面の潜傷の有無にかかわらず、ピットによる外観不良のない化学強化ガラスを得ることができる。さらに、端面の鏡面研磨、酸処理、アルカリ処理のいずれの工程も、フッ酸等を用いないため、エッチング処理に比べ安全性が高くまた低コストである。

図面の簡単な説明

[0016] [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、ブラシ研磨装置の構成を示した側面図である。

[図3]図３（ａ）～（ｅ）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4]図４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をプロットしたグラフから関係式（Ｉ）を導くための説明図である。

[図5]図５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をプロットしたグラフから関係式（Ｉ）を導くための説明図である。

発明を実施するための形態

[0017] 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。

[0018] ＜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（Ｉ）を満たし、かつ、ガラス端面の算術平均粗さＲａが３００ｎｍ以下であることを特徴とする。

[0019] 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に接触させることによって、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形成される高密度層である。

[0020] 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＝０．１～０．４（μｍ）において下記関係式（Ｉ）を

満たす。

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：ガラスの最表面からの深さ（μｍ）

ａ：－０．２５５～－０．００５

ｂ：０．０２０～０．２１５〕

[0021] 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Ｓｉ－Ｏ－Ｓｉの結合ネットワークの中に水素がＳｉ－ＯＨの形で入り、Ｓｉ－Ｏ－Ｓｉの結合が切れる。ガラス中の水素濃度が高いとＳｉ－Ｏ－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。

[0022] 上記関係式（Ｉ）は、最表面からの深さＸ＝０．１～０．４μｍ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、５～５０μｍ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（Ｉ）はその低下具合を規定したものであるが、最表面（Ｘ＝０μｍ）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＝０．１～０．４μｍ）の領域において成り立つものとした。

[0023] 式（Ｉ）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－０．２５５～－０．００５であり、好ましくは－０．２５５～－０．０１０であり、より好ましくは－０．２５５～－０．０２０である。

式（ｌ）において、ｂは最表面（Ｘ＝０μｍ）における水素濃度に相当する。ｂの範囲は０．０２０～０．２１５であり、好ましくは０．０３０～０．２１５であり、より好ましくは０．０４０～０．２１５である。

[0024] 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Ｓｉ－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４及び図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。

[0025] 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。

[0026] 〔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 Ｓｐｅｃｔｒｏｍｅｔｏｒｙ：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５０μｍ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１００μｍ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４０００ｃｍ$^{-1}$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ε_{pract}（Ｌ／（ｍｏｌ・ｃｍ））を７５とし、式ＩＩ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　＝　$(A_{3550}-A_{4000})/(\varepsilon_{pract}\cdot d)$　・・・式ＩＩ

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

[0027]　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、$^{1}H^{-}$および$^{30}Si^{-}$の強度の深さ方向プロファイルを取得する。その後、$^{1}H^{-}$プロファイルから$^{30}Si^{-}$プロファイルを除して、$^{1}H^{-}/^{30}Si^{-}$強度比の深さ方向プロファイルを得る。標準試料の$^{1}H^{-}/^{30}Si^{-}$強度比の深さ方向プロファイルより、深さ１μｍから２μｍまでの領域における平均$^{1}H^{-}/^{30}Si^{-}$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$^{1}H^{-}$／$^{30}Si^{-}$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。

[0028] 〔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：５ｋＶ一次イオンの電流値：５００ｎＡ

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：３００×３００μm^{2}

二次イオンの極性：マイナス

二次イオンの検出領域：６０×６０μm^{2}（一次イオンのラスターサイズの４％）

ＥＳＡ　Ｉｎｐｕｔ　Ｌｅｎｓ：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（Ｖｅｅｃｏ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。

$^{1}H^{-}$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。

[0029] 〔ＩＲの測定条件〕

装置：Ｔｈｅｒｍｏ　Ｆｉｓｈｅｒ　Ｓｃｉｅｎｔｉｆｉｃ社製Ｎｉｃ－ｐｌａｎ／　Ｎｉｃｏｌｅｔ　６７００

分解能：４cm^{-1}

積算：１６検出器：ＴＧＳ検出器

[0030] 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（$H_{2}O$濃度、ｍｏｌ／Ｌ）から関係式（Ｉ）を導くには、以下の手順による。図４及び図

５に示す通り、０．１から０．４μｍ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（Ｉ）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。

[0031]（ガラス面強度）

本発明の化学強化ガラスの面強度は、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、$F \geqq 1500 \times t^2$を満たすことが好ましく、$F \geqq 2000 \times t^2$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の強度を測定する。

[0034] 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。

[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。

サンプルの厚み：０．５６（ｍｍ）

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２ｍｍ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]（端面の表面粗さ）

本発明に係る化学強化ガラスは、ガラス端面の算術平均粗さＲａが３００ｎｍ以下であり、好ましくは５０ｎｍ以下、より好ましくは２０ｎｍ以下である。端面の算術平均粗さＲａをかかる範囲とすることで、曲げ強度が高いガラスとすることができる。

なお、端面の算術平均粗さはＪＩＳ　Ｂ０６０１（２００１年）に基づいて測定することができる。測定装置としては、例えば、Ｍｉｔｓｕｔｏｙｏ社製Ｓｕｒｆｅｓｔ　ＳＶ－６００を使用することができる。測定サンプルを所定の位置にセット後、上記ＪＩＳ　Ｂ０６０１で定められた基準長さ、区間数、ピッチを設定し測定を実施する。測定スキャン速度は０．５ｍｍ／ｓｅｃとする。

[0037]（ガラス曲げ強度（端面強度））

本発明における曲げ強度は、ＪＩＳ　Ｒ１６０１（２００８年）に定める試験方法で測定される４点曲げ強度を指標とする。本発明に係る化学強化ガラスは、かかる方法で測定される曲げ強度が３００ＭＰａ以上、好ましくは５００ＭＰａ以上、より好ましくは９００ＭＰａ以上である。

[0038]　本発明の化学強化ガラスは、さらに、下記物性を有する。

ＡＦＭ表面観察によって測定される測定範囲１０μｍ×５μｍにおける主面の表面粗さが、好ましくは０．２１ｎｍ～０．５ｎｍである。なお、従来の化学強化ガラス板の表面粗さは０．１５ｎｍ～０．２ｎｍである。

[0039] ＜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。

[0040] （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（ホウ珪酸ガラス）、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（アルミノホウ珪酸ガラス）等が挙げられる。

[0041] 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。

[0042] 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。

[0043] ガラスの厚みは、特に制限されるものではないが、化学強化処理を効果的に行うために、通常５ｍｍ以下であることが好ましく、３ｍｍ以下であることがより好ましい。

[0044] 本発明の化学強化用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]（鏡面研磨）

本発明の製造方法では、ガラス表面に圧縮応力層を有するために行なう後述のイオン交換工程の前に、ガラス端面を鏡面研磨する。これによりガラスの曲げ強度を高めることができる。図３（ａ）に鏡面研磨後のガラスを示す。ガラス端面とは、図３（ａ）に示すように、一方のガラス主面（表面）１ａと他方のガラス主面（裏面）１ｂとを接続する面２ａ，２ｂを指す。ガラス端面とは例えば、ガラス板の素板を切り出したときの切断面を指し、また、必要に応じて切断後に面取り加工を施した場合は面取り面を含む。鏡面研磨とは、研磨後の端面の算術平均粗さＲａが３００ｎｍ以下、好ましくは５０ｎｍ以下、より好ましくは２０ｎｍ以下、となるような研磨工程であることが好ましい。なお、本発明の製造方法では、鏡面研磨後に、イオン交換、洗浄、酸処理、アルカリ処理の各工程を行なうが、これらの工程によって端面の算術平均粗さが影響されることは少ない。したがって、鏡面研磨後の端面の表面粗さは、全工程を経て得られる本発明の化学強化ガラスの端面の表面粗さとほぼ同等となる。

[0046] 鏡面研磨の方法としては、研磨後の端面の算術平均粗さＲａが上記範囲を達成できれば特に限定されない。具体的には、研磨砥粒を含有する研磨剤を

供給しながら連続的に運動するブラシをガラス端面に接触させる方法、いわゆる遊離砥粒によって研磨する方法、番手の大きい砥粒を固着した固定砥粒（砥石）によって研磨する方法等が挙げられる。これらの方法を適宜選択し、研磨時間等を調整することにより、研磨後の端面の算術平均粗さＲａが上記範囲となるように鏡面研磨を行なう。

[0047] 研磨砥粒を含有する研磨剤を供給しながら連続的に運動するブラシをガラス端面に接触させる方法を具体的に説明する。

図２は、ガラス板１０の端面１０Ｃを研磨するブラシ研磨装置３０の側面図である。

[0048] 同図に示すブラシ研磨装置３０は、複数枚のガラス板１０を積層して積層体２０を構成し、その積層体２０の外周部を回転する研磨ブラシ３４によって研磨して、個々のガラス板１０の端面１０Ｃを一括して研磨する装置である。積層体２０を構成する際には、ガラス板１０が間隔調整部材２２を介在させて積層され、積層方向の間隔が所定の値に調整される。

[0049] ブラシ研磨装置３０は積層体保持部３２、研磨ブラシ３４、研磨ブラシ３４を駆動する駆動部（不図示）、及び研磨液３８を供給する研磨液供給部３６を備えている。

[0050] 積層体保持部３２は、積層体２０を着脱可能に保持する。同図に示す例では、積層体２０を積層方向の両側から挟んで保持している。

[0051] 研磨ブラシ３４は、軸３４Ａと、軸３４Ａの外周に放射状に設けられた多数のブラシ毛３４Ｂとによって構成される。軸３４Ａは、所定の外径を有する円筒状に形成される。ブラシ毛３４Ｂは、帯状体に植設されたものを軸３４Ａの外周に螺旋状に巻き付けることによって、軸３４Ａの外周に設けられる。ブラシ毛３４Ｂは、例えば、ポリアミド樹脂等からなる可撓性の線材で構成される。この線材には、アルミナ（Al_2O_3）、炭化ケイ素（ＳｉＣ）、ダイヤモンド等の粒子が含まれていてもよい。

[0052] 研磨液供給部３６は、研磨ブラシ３４と積層体２０との接触部に研磨液を供給する。研磨液３８は、研磨材と分散媒とを含有し、所定の比重に調整さ

れる。研磨材としては、例えば、酸化セリウム、ジルコニア等が使用される。研磨材の平均粒径（Ｄ５０）は、例えば、５μｍ以下であり、好ましくは２μｍ以下である。研磨液の比重は、１．１～１．４とすることが好ましい。

[0053] 次に、ブラシ研磨装置３０の作用について説明する。

[0054] まず、研磨ブラシ３４を一定の回転速度で回転させる。

[0055] 次に、研磨ブラシ３４を積層体２０に向けて水平に移動させ、研磨ブラシ３４を積層体２０の外周部に押圧当接させる。この際、所定の押し込み量で当接するように、研磨ブラシ３４を水平に移動させる。

[0056] 次に、研磨ブラシ３４と積層体２０との接触部に研磨液供給部３６から研磨液を所定の供給量で供給する。

[0057] 次に、研磨ブラシ３４を軸方向（ガラス板１０の積層方向）に所定速度で往復移動させる。これにより、複数枚のガラス板１０の端面１０Ｃを一括して研磨処理することができ、端面１０Ｃの算術平均粗さＲａが３００ｎｍ以下のガラス板１０を得ることができる。

[0058] （化学強化）

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。

[0059] 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

ースト状の無機塩を塗布する方法、無機塩の水溶液をガラスに噴射する方法、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。

[0060] 無機塩としては化学強化を行うガラスの歪点（通常５００～６００℃）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℃）を含有する塩が好ましい。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。

[0061] 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。

[0062] 上記塩（以下、「融剤」と称することもある。）は、Ｓｉ－Ｏ－Ｓｉ結合に代表されるガラスのネットワークを切断する性質を有する。化学強化処理を行う温度は数百℃と高いので、その温度下でガラスのＳｉ－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。

[0063] 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、ガラスを無機塩に接触させる温度、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。

[0064] 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０．１重量％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。

[0065] 融剤の添加量は表面水素濃度制御の点から０．５ｍｏｌ％以上が好ましく、また生産性の観点から各塩の溶解度以下が好ましい。また、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。

[0066] 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て添加してもよい。

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。

[0067] （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

[0068] （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。

[0069] 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。

[0070] （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。

[0071]（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

[0072]（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。

[0073]（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。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。

[0074] 上記工程１ａ及び２ａ又は工程１ｂ及び工程２ｂを経て得られる溶融塩において、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、飽和溶解度を超えた分の融剤や、融剤のカチオンが溶融塩中で交換された塩が含まれる。

[0075] 本願発明の製造方法で用いる溶融塩は、Ｎａ濃度が好ましくは５００重量ｐｐｍ以上であり、より好ましくは１０００重量ｐｐｍ以上である。溶融塩におけるＮａ濃度が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。

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

[0076]（イオン交換）

次に、調製した溶融塩を用いて化学強化処理を行う。化学強化処理は、ガラスを溶融塩に浸漬し、ガラス中の金属イオン（Ｎａイオン）を、溶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５０を形成することができる［図３（ｂ）～（ｃ）］。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。

[0077] 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６０（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６０と圧縮応力層５０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。

[0078] 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

[0079]（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１ａ及び工程２ａ又は工程１ｂ及び工程２ｂ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。

[0080] 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。

[0081] 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。

[0082] 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。

[0083] 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の表層が変質した、具体的には低密度化された、低密度層４０をさらに有することとなる［図３（ｃ）～（ｄ）］。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。

[0084]（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℃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。

[0085]（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／又は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ｐＨ７未満であればよく、用いられる酸が弱酸であっても強酸であってもよい。具体的には塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、酢酸、シュウ酸、炭酸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。

[0086] 酸処理を行う温度は、用いる酸の種類や濃度、時間によっても異なるが、１００℃以下で行うことが好ましい。

酸処理を行う時間は、用いる酸の種類や濃度、温度によっても異なるものの、１０秒～５時間が生産性の点から好ましく、１分～２時間がより好ましい。

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１ｗｔ％～２０ｗｔ％が好ましい。

[0087] 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５ｎｍ以上が好ましく、２０ｎｍ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。

[0088] 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。

[0089] 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（Δθ）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（θｃ）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。

[0090] 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の一部又は全部を除去することができる［図３（ｄ）～（ｅ）］。

以下、工程６について詳述する。

[0091] （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。

[0092] アルカリ処理を行う温度は、用いる塩基の種類や濃度、時間によっても異なるが、０～１００℃が好ましく、１０～８０℃がより好ましく、２０～６０℃が特に好ましい。かかる温度範囲であればガラスが腐食するおそれがなく好ましい。

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１ｗｔ％～２０ｗｔ％が好ましい。

[0093] 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（Ｉ）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。

[0094] 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、面強度及び曲げ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。

[0095] 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３（ｅ）には、低密度層４０が全て除去された態様を示すが、低密度層４０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

[0096] 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。

[0097] ＜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。

[0098] （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。

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

このとき、ガラス比重を２．４８（ｇ／ｃｍ^3）として計算した。

[0099] （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。

[0100] 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。

[0101] 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。

サンプルの厚み：０．５６（ｍｍ）

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２ｍｍ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。

[0102] （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（Ｉ）を導出した。

[0103] （ガラスの評価：曲げ強度）

ＪＩＳ　Ｒ１６０１（２００８年）に定める試験方法に基づき４点曲げ強度を測定した。測定は２０回行い、平均値を算出した。

[0104] （ガラスの評価：ガラス主面の表面粗さ）

ガラス主面の表面粗さはＡＦＭ測定により測定した。

ＡＦＭ測定条件：Ａｔｏｍｉｃ　Ｆｏｒｃｅ　Ｍｉｃｒｏｓｃｏｐｅ（ＸＥ－ＨＤＭ；Ｐａｒｋ　ｓｙｓｔｅｍｓ社製）、スキャンサイズ：１０×５μｍ、カラースケール：±１ｎｍ、スキャン速度：１Ｈｚ。

[0105]（ガラスの評価：ガラス端面の表面粗さ）

ガラス端面の表面粗さはＪＩＳ　Ｂ０６０１（２００１年）に基づいて測定した。

装置はＭｉｔｓｕｔｏｙｏ社製Ｓｕｒｆｅｓｔ　ＳＶ－６００を使用し、測定サンプルを所定の位置にセット後、上記ＪＩＳ　Ｂ０６０１で定められた基準長さ、区間数、ピッチを設定し測定を実施した。測定スキャン速度は０．５ｍｍ／ｓｅｃとした。

[0106]＜実施例１＞

（端面研磨工程）

５０ｍｍ×５０ｍｍ×０．５６ｍｍのアルミノシリケートガラスＡを１００枚用意し、図２に示すブラシ研磨装置３０を用いて端面を研磨した。研磨液は、分散体を水として、平均粒径（Ｄ５０）１．５μｍの酸化セリウムからなる研磨材を分散させたものを使用した。

[0107]（化学強化工程）

ＳＵＳ製のカップに硝酸カリウム５１００ｇ、炭酸カリウム２７０ｇ、硝酸ナトリウム２１０ｇ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６ｍｏｌ％、ナトリウム１００００重量ｐｐｍの溶融塩を調製した。上記端面研磨工程後のアルミノシリケートガラスＡを２００～４００℃に予熱した後、４５０℃の溶融塩に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）：SiO_2　６４．４％、Al_2O_3　８．０％、Na_2O_3　１２．５％、K_2O　４．０％、ＭｇＯ　１０．５％、ＣａＯ　０．１％、ＳｒＯ　０．１％、ＢａＯ　０．１％、Ｚｒ

O_2　０．５％

[0108]（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４０℃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、調製した塩酸中に１２０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。

[0109]（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、調製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。

[0110]＜実施例２＞

端面の研磨工程を下記条件とした以外は実施例１と同様に化学強化ガラスを製造した。

端面研磨工程条件：粒子番手＃６００の砥粒を固着した固定砥粒（砥石）を用いて端面を研磨した。

[0111]＜実施例３＞

端面の研磨工程を下記条件とした以外は実施例１と同様に化学強化ガラスを製造した。

端面研磨工程条件：砥石の粒子をより細かくするため、粒子番手＃３０００の砥粒を固着した固定砥粒（砥石）を用いて端面を研磨した。

[0112]＜比較例１＞

酸処理工程及び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。

[0113]＜比較例２＞

酸処理工程及び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。

[0114] ＜比較例３＞

酸処理工程及び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。

[0115] 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４～図５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。なお、図示しないが、実施例２及び実施例３は、実施例１と同様の水素濃度プロファイルを示し、比較例２及び比較例３は、比較例１と同様の水素濃度プロファイルを示した。

[0116] [表1]

			実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
ガラス種			アルミノシリケートA			アルミノシリケートA		
端面研磨			CNC	CNC＃600	CNC＃3000	CNC	CNC＃600	CNC＃3000
			ブラシ	－	－	ブラシ	－	－
化学強化	K_2CO_3	mol%	6			－		
	Na量	重量ppm	10000			－		
	温度	℃	450			450		
	時間	min	120			120		
酸処理	薬液	種類	HCl			－		
	濃度	重量%	13.4			－		
	温度	℃	40			－		
	時間	sec	120			－		
アルカリ処理	薬液	種類	NaOH			－		
	濃度	重量%	4			－		
	温度	℃	40			－		
	時間	sec	120			－		
板厚		mm	0.56			0.56		
面強度		N	800			450		
		$F>2000t^2$	○			×		
		$F>1500t^2$	○			×		
曲げ強度		Mpa	1159	696	858	880	639	834
表面除去量		nm	154			－		
式(I)	a		-0.159			-0.295		
	b		0.138			0.311		
CS		Mpa	666.0			726.0		
DOL		μm	39.0			42.0		
表面粗さ	主面	nm	0.25			0.14		
	端面	nm	14	248	49	14	248	49

[0117] 表１の結果から、関係式（Ｉ）を満たす実施例１～３の化学強化ガラスは

、関係式（Ｉ）を満たさない比較例１～３よりも面強度が大幅に向上した。

[0118] また、端面の算術表面粗さが３００ｎｍ以下であり、かつ、関係式（Ｉ）を満たす実施例１の化学強化ガラスは、端面の算術表面粗さが同程度であっても、関係式（Ｉ）を満たさない比較例１の化学強化ガラスよりも、曲げ強度が大幅に向上した。実施例２と比較例２、実施例３と比較例３との対比においても同様であった。

[0119] 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２０１４年１月１６日出願の日本特許出願（特願２０１４－６１７０）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

[0120] 本発明によれば、面強度及び曲げ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

[0121] １ａ ガラス主面（表面）

１ｂ ガラス主面（裏面）

２ａ 端面

２ｂ 端面

４０ 低密度層

５０ 圧縮応力層

６０ 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、

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＝０．１～０．４（μｍ）において下記関係式（Ｉ）を満たし、

ガラス表裏の主面間を接続する端面の算術平均粗さＲａが３００ｎｍ以下である、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：－０．２５５～－０．００５

ｂ：０．０２０～０．２１５〕

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

[請求項3] 硝酸カリウムを含む無機塩にガラスを接触させることによって、ガラス中のＮａと前記無機塩中のＫとをイオン交換する工程を含む化学強化ガラスの製造方法であって、

前記無機塩は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み、かつ

前記イオン交換の前に、ガラス表裏の主面間を接続する端面を鏡面研磨する工程、

前記イオン交換の後にガラスを洗浄する工程、

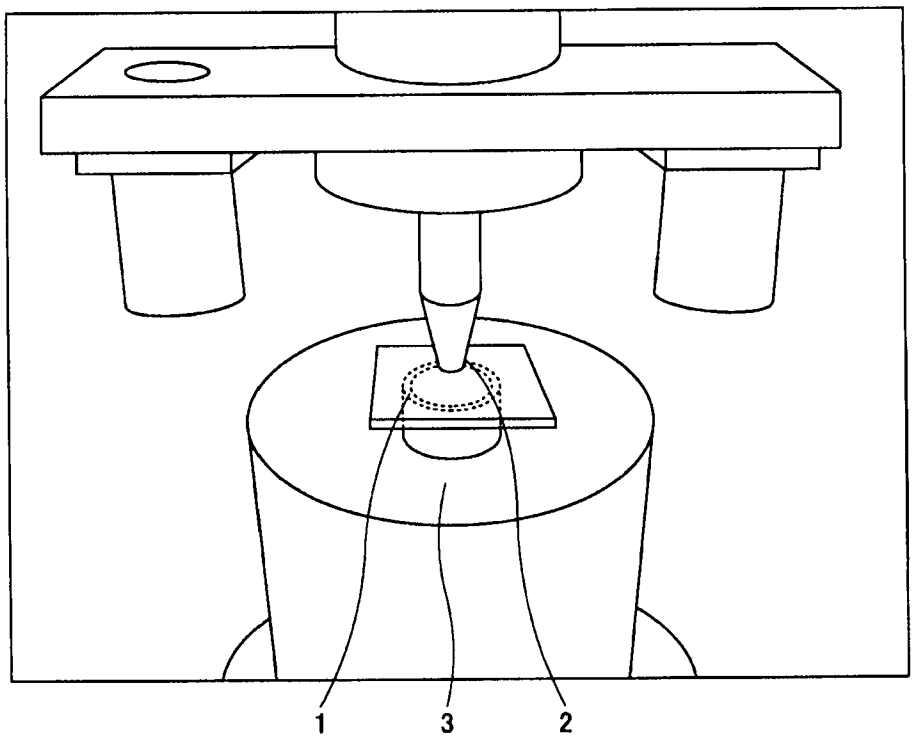
前記洗浄の後にガラスを酸処理する工程、

前記酸処理の後にガラスをアルカリ処理する工程を含む、化学強化ガラスの製造方法。

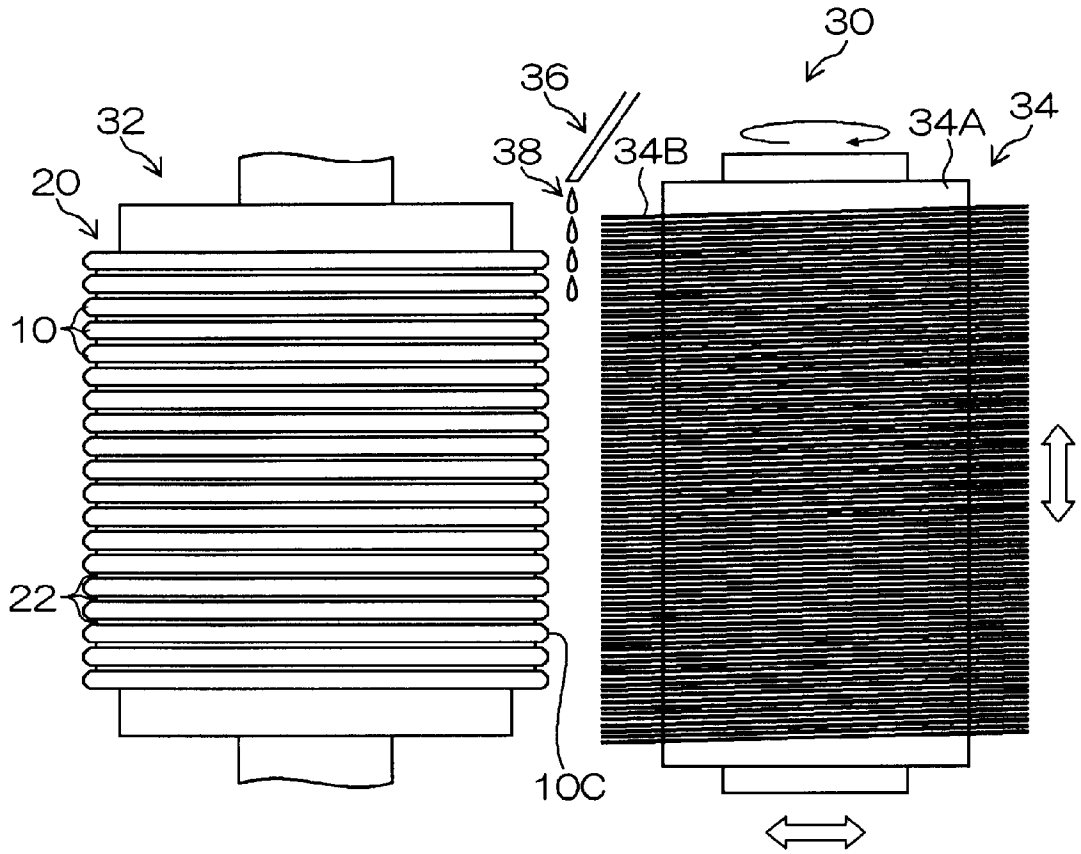
[請求項4] 前記鏡面研磨工程にて前記端面を研磨することにより、該端面の算術平均粗さＲａを３００ｎｍ以下にする、請求項３に記載の製造方法。

[請求項5] 請求項３または４に記載の製造方法により得られる化学強化ガラス。

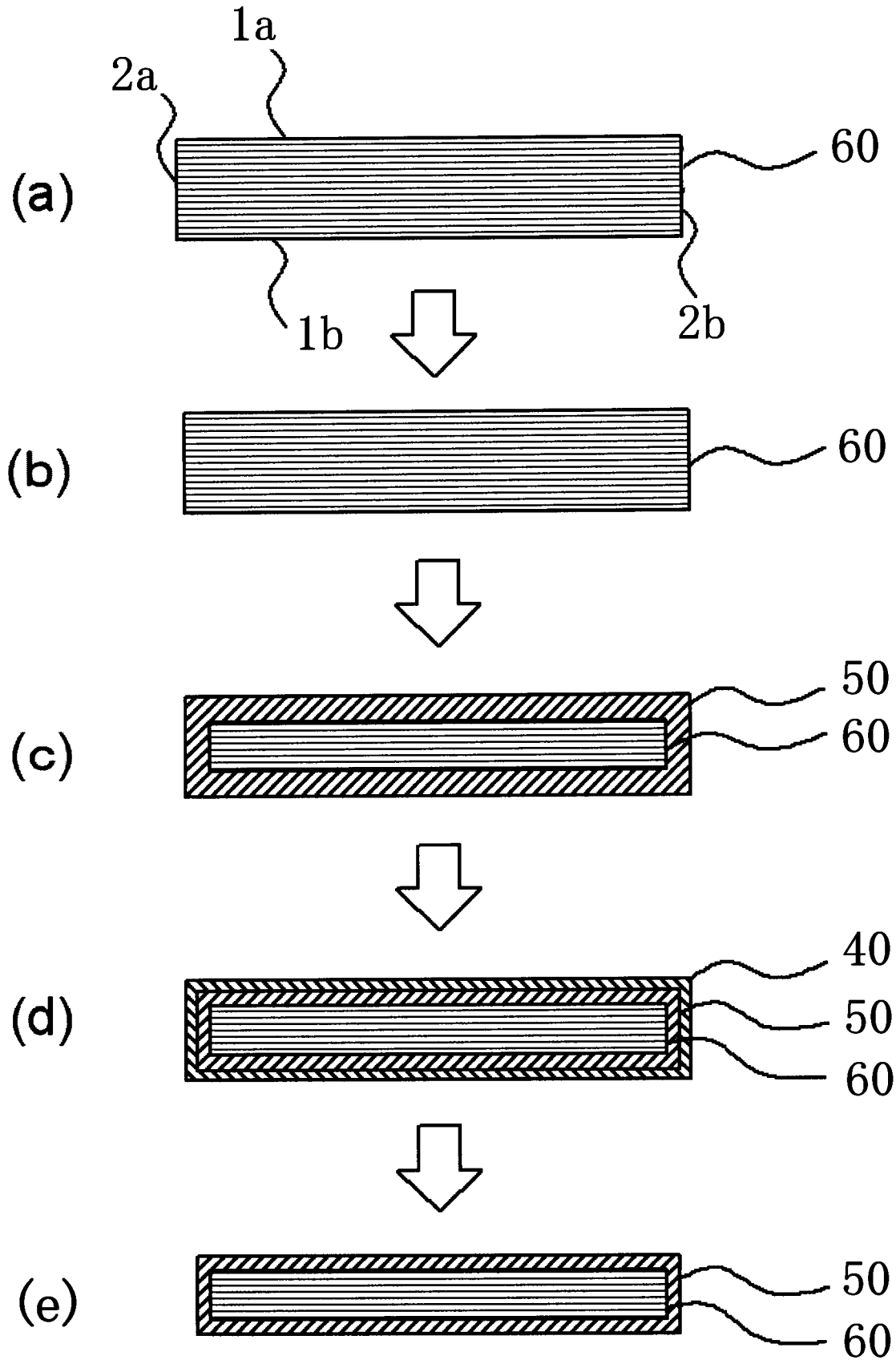
[図1]



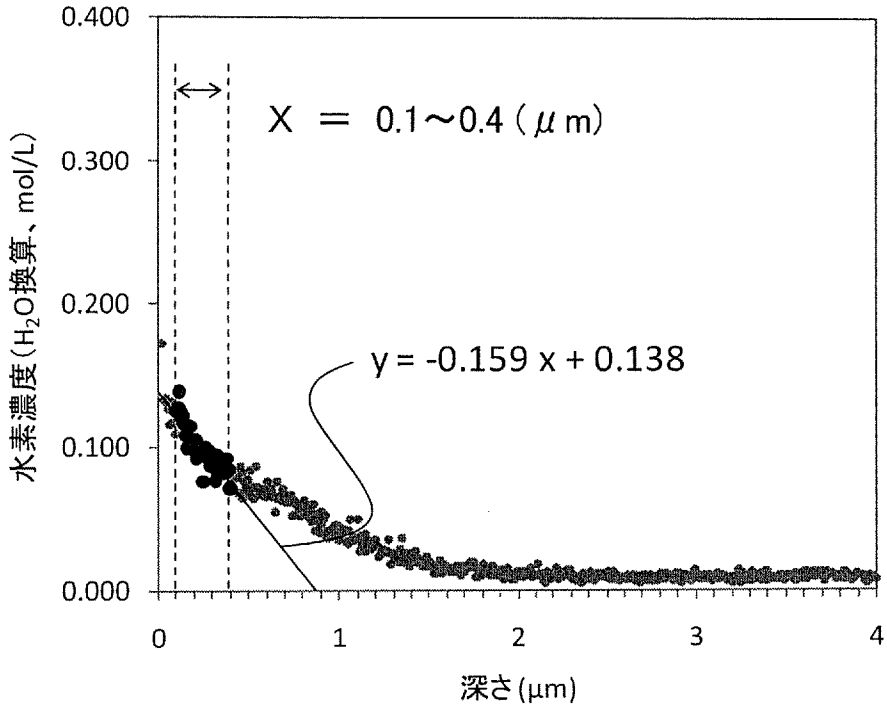
[図2]



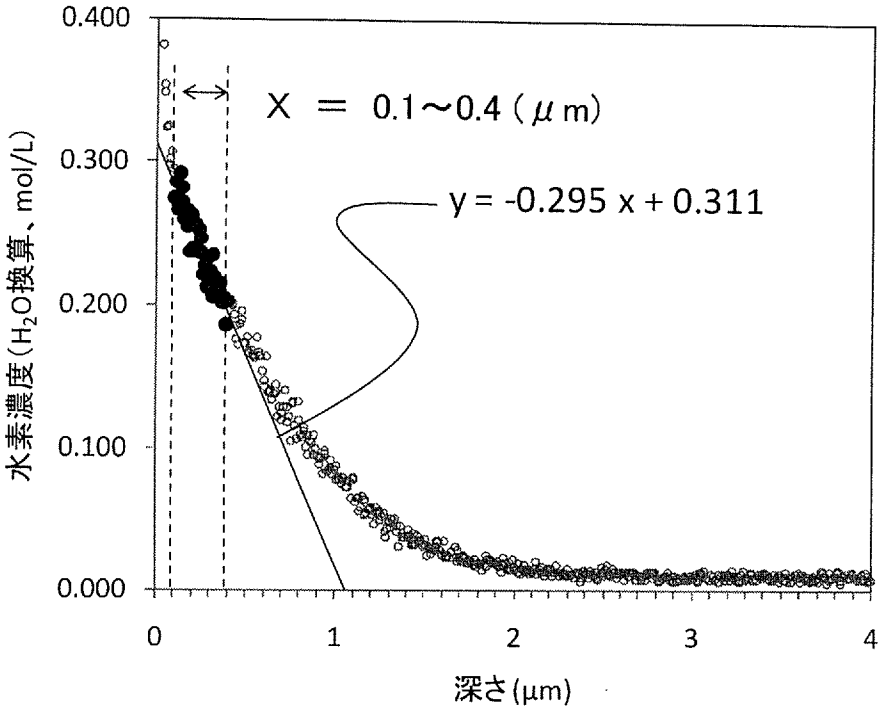
[図3]



[図4]


0.400
0.300
0.200
0.100
0.000
水素濃度（H_2O換算、mol/L）
X ＝ 0.1～0.4（μm）
y = -0.159 x + 0.138
0
1
2
3
4
深さ（μm）

[図5]


0.400
0.300
0.200
0.100
0.000
水素濃度（H_2O換算、mol/L）
X ＝ 0.1～0.4（μm）
y = -0.295 x + 0.311
0
1
2
3
4
深さ（μm）

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/050831

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)
C03C15/00-23/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015

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.
Y A	JP 2009-87408 A (Hoya Corp.), 23 April 2009 (23.04.2009), claims; paragraphs [0004], [0018]; examples (Family: none)	1,2,5 3,4
Y A	JP 2006-324006 A (Hoya Corp.), 30 November 2006 (30.11.2006), claims; paragraphs [0003], [0022], [0026], [0029], [0042] to [0045] (Family: none)	1,2,5 3,4
Y	JP 2005-289728 A (Hoya Corp.), 20 October 2005 (20.10.2005), paragraph [0023] (Family: none)	1,2,5

☒ 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	Date of mailing of the international search report
10 March 2015 (10.03.15)	24 March 2015 (24.03.15)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/050831

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-228643 A (Hoya Corp.), 25 August 1998 (25.08.1998), paragraph [0045] & US 6119483 A	1,2,5
E,A	WO 2015/008763 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 22 January 2015 (22.01.2015), claims (Family: none)	1-5
E,A	WO 2015/008766 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 22 January 2015 (22.01.2015), claims (Family: none)	1-5
E,A	WO 2015/008764 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 22 January 2015 (22.01.2015), claims (Family: none)	1-5

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０５０８３１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C03C21/00(2006.01)i, 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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C03C15/00-23/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５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
Y A	JP 2009-87408 A (HOYA 株式会社) 2009.04.23, 特許請求の範囲、【０００４】、【００１８】、実施例 (ファミリーなし)	1,2,5 3,4
Y A	JP 2006-324006 A (HOYA 株式会社) 2006.11.30, 特許請求の範囲、【０００３】、【００２２】、【００２６】、【００２９】、 【００４２】－【００４５】 (ファミリーなし)	1,2,5 3,4

☑　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	国際調査報告の発送日
１０．０３．２０１５	２４．０３．２０１５

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｔ　３２３４
山崎　直也
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４６５

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2005-289728 A (HOYA株式会社) 2005.10.20, 【００２３】 (ファミリーなし)	1,2,5
Y	JP 10-228643 A (ホーヤ株式会社) 1998.08.25, 【００４５】 & US 6119483 A	1,2,5
E,A	WO 2015/008763 A1 (旭硝子株式会社) 2015.01.22, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-5
E,A	WO 2015/008766 A1 (旭硝子株式会社) 2015.01.22, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-5
E,A	WO 2015/008764 A1 (旭硝子株式会社) 2015.01.22, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-5