

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-169143

(P2016-169143A)

(43) 公開日 平成28年9月23日(2016.9.23)

(51) Int.Cl. F 1 テーマコード (参考)
 C03C 21/00 (2006.01) C03C 21/00 101 4G059

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 20 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2016-34478 (P2016-34478) (22) 出願日 平成28年2月25日 (2016. 2. 25) (31) 優先権主張番号 特願2015-47703 (P2015-47703) (32) 優先日 平成27年3月10日 (2015. 3. 10) (33) 優先権主張国 日本国 (JP)</p>	<p>(71) 出願人 000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 (74) 代理人 110002000 特許業務法人栄光特許事務所 (72) 発明者 波田野 麻耶 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 (72) 発明者 中川 浩司 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 Fターム(参考) 4G059 AA01 AA08 AC16 HB03 HB14 HB23 HB25</p>
--	--

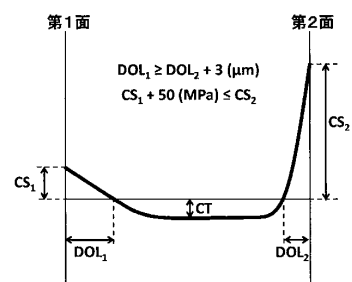
(54) 【発明の名称】 化学強化ガラス

(57) 【要約】

【課題】化学強化ガラスに所望される化学強化特性がその面に応じて異なる用途に、好適に使用することができる化学強化ガラスを提供する。

【解決手段】第1面及び前記第1面に対向する第2面を有する化学強化ガラスであって、前記第1面の圧縮応力層深さ DOL_1 (μm) が前記第2面の圧縮応力層深さ DOL_2 (μm) よりも $3 \mu m$ 以上大きく、前記第2面の表面圧縮応力 CS_2 (MPa) が前記第1面の表面圧縮応力 CS_1 (MPa) よりも $50 MPa$ 以上大きい化学強化ガラス。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第 1 面及び前記第 1 面に対向する第 2 面を有する化学強化ガラスであって、

前記第 1 面の圧縮応力層深さ DOL_1 (μm) が前記第 2 面の圧縮応力層深さ DOL_2 (μm) よりも $3 \mu m$ 以上大きく、前記第 2 面の表面圧縮応力 CS_2 (MPa) が前記第 1 面の表面圧縮応力 CS_1 (MPa) よりも $50 MPa$ 以上大きい化学強化ガラス。

【請求項 2】

以下の関係式 (1)

$$(CS_1 - CS_2) \times (DOL_1 - DOL_2) < -1500 \quad (1)$$

を満たす請求項 1 に記載の化学強化ガラス。

10

【請求項 3】

前記第 1 面の圧縮応力層深さ DOL_1 (μm) が $15 \mu m$ 以上である請求項 1 又は 2 に記載の化学強化ガラス。

【請求項 4】

前記第 1 面の表面圧縮応力 CS_1 (MPa) が $100 MPa$ 以上である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の化学強化ガラス。

【請求項 5】

前記第 2 面の圧縮応力層深さ DOL_2 (μm) が $5 \mu m$ 以上である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の化学強化ガラス。

【請求項 6】

前記第 2 面の表面圧縮応力 CS_2 (MPa) が $500 MPa$ 以上である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の化学強化ガラス。

20

【請求項 7】

前記化学強化ガラスの曲率半径が $15000 mm$ 以上である請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の化学強化ガラス。

【請求項 8】

前記化学強化ガラスの曲率半径が $15000 mm$ 未満である請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の化学強化ガラス。

【請求項 9】

曲面ガラス基板を化学強化した請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の化学強化ガラス。

30

【請求項 10】

以下の関係式 (2) 及び (3)

$$[Dh(E) - Dh(1)] < 0 \quad (2)$$

$$[Dh(E) - Dh(2)] > 0 \quad (3)$$

を満たす請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の化学強化ガラス。

(ここで、 $Dh(E)$ は前記化学強化ガラスの端面を E P M A により測定したときに、前記端面の最表面から深さ $80 \mu m$ までの交換イオン X 線強度の積分値を $S(E)$ として、前記端面の最表面からの交換イオン X 線強度の積分値が $S(E) / 2$ となる深さであり、

$Dh(1)$ は前記化学強化ガラスの第 1 面を E P M A により測定したときに、前記第 1 面の最表面から深さ $80 \mu m$ までの交換イオン X 線強度の積分値を $S(1)$ として、前記第 1 面の最表面からの交換イオン X 線強度の積分値が $S(1) / 2$ となる深さであり、

$Dh(2)$ は前記化学強化ガラスの第 2 面を E P M A により測定したときに、前記第 2 面の最表面から深さ $80 \mu m$ までの交換イオン X 線強度の積分値を $S(2)$ として、前記第 2 面の最表面からの交換イオン X 線強度の積分値が $S(2) / 2$ となる深さである。)

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、化学強化ガラスに関する。

50

【背景技術】

【0002】

近年、化学強化ガラスは、携帯電話やスマートフォン等のモバイル機器、テレビ、パーソナルコンピュータ、タッチパネル等のディスプレイ装置のカバーガラス等に用いられている（特許文献1等参照）。

【0003】

ここで、特許文献1に記載のように、ガラスの化学強化処理は、通常、大きなイオン半径の金属イオン（例えば、Kイオン）を含む金属塩（例えば、硝酸カリウム）の融液にガラス基板を浸漬させることにより、ガラス基板中の小さなイオン半径の金属イオン（例えば、NaイオンやLiイオン）を大きなイオン半径の金属イオンと置換させて、ガラス基板表面に圧縮層を形成することにより行われる。

10

【0004】

一方、特許文献2には、一定の深さを超えるキズが形成された場合であっても強度を保つことが可能なカバーガラスとして、部材に取付けられた状態で外部に露出する表面側に形成された表面側圧縮応力層と、前記表面とは反対側の裏面側に形成された裏面側圧縮応力層と、を備え、前記表面側圧縮応力層の深さは、前記裏面側圧縮応力層の深さよりも深く、前記裏面側圧縮応力層は、前記裏面側における表面応力値が略ピーク値となる際の圧縮応力層の深さとなるように形成されているカバーガラスが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0005】

【特許文献1】特開2013-028506号公報

【特許文献2】国際公開第2013/088988号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

特許文献1に記載のような化学強化処理を行った、従来の化学強化ガラスの応力プロファイルを図1に示す。図1に示されるように、このような化学強化ガラスは、厚み方向に対称な応力プロファイルを有する。当該応力プロファイルにおいては、ガラスの最表面である第1面及び第2面において圧縮応力が最大となる。ここで、ガラスの最表面における圧縮応力を、表面圧縮応力（CS）という。そして、ガラス表面からガラス内部に進むにつれて圧縮応力は徐々に小さくなり、ある深さ（圧縮応力層深さ、DOL、単位：mm）において、圧縮応力が0となる。また、ガラスの圧縮応力層深さ（DOL、単位：mm）より深い部分においては、ガラスの厚み方向における応力の積算値が0となるように、引張応力が生じる。この引張応力を、内部引張応力（CT）という。なお、この場合において、表面圧縮応力（CS、単位：MPa）、圧縮応力層深さ（DOL、単位：mm）及び内部引張応力（CT、単位：MPa）は、ガラスの厚みをt（単位：mm）とすると、一般的に以下の関係式で表わされる。

30

$$CT [MPa] = CS [MPa] * DOL [mm] / (t [mm] - 2 * DOL [mm])$$

40

【0007】

ここで、一般的に、化学強化ガラスは、CSが大きいほど、引張に強いことが知られている。また、DOLが大きいかつ、CTが小さいほど、傷に強く破碎しにくいことが知られている。しかしながら、上記の関係式に示されるように、これらの要件はトレードオフの関係にあり、これら全ての要件を同時に満足させることはできなかった。

【0008】

ところで、化学強化ガラスは、ディスプレイ装置のカバーガラス等として用いられる場合があるが、その場合、カバーガラスの片面のみが外面に露出することとなる。そのようなカバーガラスには、露出している側の面（露出面）に種々の衝突物が衝突することにより、ガラスの損傷が生じる可能性がある。例えば、球状の衝突物等、衝突部分の角度が比

50

較的大きい衝突物がカバーガラスの露出面に衝突すると、カバーガラスに曲げが生じ、カバーガラスの衝突面とは反対側の面（裏面）には、この曲げによる外力（引張応力）がかかる。したがって、この曲げによる外力に抗するように、カバーガラスの裏面のCSは、より大きいことが望ましい。また、鋭利な先端を有する衝突物等、衝突部分の角度が比較的小さい衝突物がカバーガラスの露出面に衝突することにより、カバーガラスの露出面に傷が入る場合があるが、その傷が圧縮応力層よりも深くに到達し、かつ、内部の引張応力が大きいと、カバーガラスの割れが生じてしまう。したがって、傷に強いカバーガラスとするためには、カバーガラスの露出面のDOLがより大きく、かつ、CTがより小さいことが望ましい。すなわち、ディスプレイ装置のカバーガラス等の用途においては、化学強化ガラスに所望される化学強化特性がその面ごとに異なる。

10

【0009】

しかしながら、図1に示されるような、厚み方向に対称な応力プロファイルを有する化学強化ガラスを用いたカバーガラスでは、露出面のCSと裏面のCSは等しく、また、露出面のDOLと裏面のDOLも等しくなる。したがって、裏面のCSをより大きくすると露出面のCSも同様に大きくなり、また、露出面のDOLをより大きくすると裏面のDOLも同様に大きくなり、結果として、両面のCS及びDOLが大きくなる。しかしながら、上記の関係式に示されるように、両面のCS及びDOLを大きくすると、CTも必然的に大きくなってしまい、ガラスの破碎が生じやすくなってしまふ。

【0010】

すなわち、厚み方向に対称な応力プロファイルを有する従来の化学強化ガラスでは、カバーガラスに限らず様々な用途において、表裏で異なる化学強化特性が求められる場合には必ずしも好適であるとは言い難かった。

20

【0011】

また、特許文献2には、表面側圧縮応力層の深さが裏面側圧縮応力層の深さよりも深いカバーガラスが記載されているが、表面側の表面圧縮応力と裏面側の表面圧縮応力の関係については何ら記載されていない。

【0012】

そこで、本発明は、化学強化ガラスに所望される化学強化特性がその面に応じて異なる用途に好適に使用することができる化学強化ガラスを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

30

【0013】

本発明者らは、上記従来の問題点を鑑みて鋭意検討を行った結果、下記の化学強化ガラスによれば上記課題を解決することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0014】

すなわち、本発明の化学強化ガラスは、第1面及び前記第1面に対向する第2面を有する化学強化ガラスであって、前記第1面の圧縮応力層深さ DOL_1 (μm)が前記第2面の圧縮応力層深さ DOL_2 (μm)よりも $3 \mu m$ 以上大きく、前記第2面の表面圧縮応力 CS_2 (MPa)が前記第1面の表面圧縮応力 CS_1 (MPa)よりも $50 MPa$ 以上大きいものである。

【0015】

40

また、本発明の化学強化ガラスは、以下の関係式(1)

$$(CS_1 - CS_2) \times (DOL_1 - DOL_2) < -1500 \quad (1)$$
を満たすことが好ましい。

【0016】

また、本発明の化学強化ガラスにおいては、前記第1面の圧縮応力層深さ DOL_1 (μm)が $15 \mu m$ 以上であることが好ましい。

また、本発明の化学強化ガラスにおいては、前記第1面の表面圧縮応力 CS_1 (MPa)が $100 MPa$ 以上であることが好ましい。

また、本発明の化学強化ガラスにおいては、前記第2面の圧縮応力層深さ DOL_2 (μm)が $5 \mu m$ 以上であることが好ましい。

50

また、本発明の化学強化ガラスにおいては、前記第2面の表面圧縮応力 $C S_2$ (MPa)が500MPa以上であることが好ましい。

【0017】

また、本発明の化学強化ガラスの曲率半径は、15000mm以上であってもよい。あるいは、本発明の化学強化ガラスの曲率半径は、15000mm未満であってもよい。

また、本発明の化学強化ガラスは、曲面ガラス基板を化学強化したものであってもよい。

【0018】

また、本発明の化学強化ガラスは、以下の関係式(2)及び(3)

$$[D h(E) - D h(1)] < 0 \quad (2)$$

$$[D h(E) - D h(2)] > 0 \quad (3)$$

を満たすことが好ましい。

(ここで、 $D h(E)$ は前記化学強化ガラスの端面をE P M Aにより測定したときに、前記端面の最表面から深さ80 μ mまでの交換イオンX線強度の積分値を $S(E)$ として、前記端面の最表面からの交換イオンX線強度の積分値が $S(E)/2$ となる深さであり、

$D h(1)$ は前記化学強化ガラスの第1面をE P M Aにより測定したときに、前記第1面の最表面から深さ80 μ mまでの交換イオンX線強度の積分値を $S(1)$ として、前記第1面の最表面からの交換イオンX線強度の積分値が $S(1)/2$ となる深さであり、

$D h(2)$ は前記化学強化ガラスの第2面をE P M Aにより測定したときに、前記第2面の最表面から深さ80 μ mまでの交換イオンX線強度の積分値を $S(2)$ として、前記第2面の最表面からの交換イオンX線強度の積分値が $S(2)/2$ となる深さである。)

【発明の効果】

【0019】

本発明の化学強化ガラスは、第1面の圧縮応力層深さ $D O L_1$ が第2面の圧縮応力層深さ $D O L_2$ よりも3 μ m以上大きく、第2面の表面圧縮応力 $C S_2$ が第1面の表面圧縮応力 $C S_1$ よりも50MPa以上大きいという、厚み方向に非対称な応力プロファイルを有する。したがって、化学強化ガラスに所望される化学強化特性がその面に応じて異なる用途に、好適に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】図1は、従来の化学強化ガラスの応力プロファイルを示す図である。

【図2】図2は、本発明の一実施形態に係る化学強化ガラスの応力プロファイルを示す図である。

【図3】図3は、Kイオンを含む金属塩の融液(溶融塩)にガラス基板を浸漬させて化学強化処理を施した後、そのガラス基板を溶融塩から取り出して高温下に置いた場合の応力プロファイルを示す図である。

【図4】図4は、本発明の一実施形態に係る化学強化処理方法を示す説明図である。

【図5】図5は、反り量の測定箇所を説明するための図である。

【発明を実施するための形態】

【0021】

以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

【0022】

本発明の化学強化ガラスは、第1面及び第1面に対向する第2面を有する化学強化ガラスであって、第1面の(圧縮)応力層深さ $D O L_1$ が第2面の(圧縮)応力層深さ $D O L_2$ よりも3 μ m以上大きく、第2面の表面圧縮応力 $C S_2$ が第1面の表面圧縮応力 $C S_1$ よりも50MPa以上大きいものである。

【0023】

本発明の一実施形態に係る化学強化ガラスの応力プロファイルを図2に示す。図2に示されるように、本実施形態の化学強化ガラスは、第1面の応力層深さ $D O L_1$ が第2面の

10

20

30

40

50

応力層深さ DOL_2 よりも $3\ \mu\text{m}$ 以上大きく、第 2 面の表面圧縮応力 CS_2 が第 1 面の表面圧縮応力 CS_1 よりも $50\ \text{MPa}$ 以上大きい、厚み方向に非対称な応力プロファイルを有する。

【0024】

第 1 面の応力層深さ DOL_1 は、第 2 面の応力層深さ DOL_2 よりも $3\ \mu\text{m}$ 以上大きければ特に限定されないが、 $15\ \mu\text{m}$ 以上であると、傷耐性があるため好ましい。第 1 面の応力層深さ DOL_1 は、より好ましくは $20\ \mu\text{m}$ 以上であり、さらに好ましくは $40\ \mu\text{m}$ 以上である。

【0025】

第 2 面の応力層深さ DOL_2 は、第 1 面の応力層深さ DOL_1 よりも $3\ \mu\text{m}$ 以上小さければ特に限定されないが、高い CS_2 を実現する観点からは、好ましくは $5\ \mu\text{m}$ 以上である。

10

【0026】

第 1 面の応力層深さ DOL_1 (μm) と第 2 面の応力層深さ DOL_2 (μm) の差 ($DOL_1 - DOL_2$) は、第 1 面の応力層深さ DOL_1 (単位: μm) の数値から、第 2 面の応力層深さ DOL_2 (単位: μm) の数値を引いた数値を表すものとする。ここで、本実施形態においては、第 1 面の応力層深さ DOL_1 は第 2 面の応力層深さ DOL_2 よりも $3\ \mu\text{m}$ 以上大きいため、 $DOL_1 - DOL_2$ は 3 (μm) 以上となる。

【0027】

第 1 面の表面圧縮応力 CS_1 は、第 2 面の表面圧縮応力 CS_2 よりも $50\ \text{MPa}$ 以上小さければ特に限定されないが、傷耐性の観点からは、好ましくは $100\ \text{MPa}$ 以上であり、より好ましくは $200\ \text{MPa}$ 以上であり、さらに好ましくは $300\ \text{MPa}$ 以上である。

20

【0028】

第 2 面の表面圧縮応力 CS_2 は、第 1 面の表面圧縮応力 CS_1 よりも $50\ \text{MPa}$ 以上大きければ特に限定されないが、曲げ耐性の観点からは、好ましくは $500\ \text{MPa}$ 以上であり、より好ましくは $600\ \text{MPa}$ 以上であり、さらに好ましくは $700\ \text{MPa}$ 以上である。

【0029】

第 1 面の表面圧縮応力 CS_1 (MPa) と第 2 面の表面圧縮応力 CS_2 (MPa) の差 ($CS_1 - CS_2$) は、第 1 面の表面圧縮応力 CS_1 (単位: MPa) の数値から、第 2 面の表面圧縮応力 CS_2 (単位: MPa) の数値を引いた数値を表すものとする。ここで、本実施形態においては、第 2 面の表面圧縮応力 CS_2 は第 1 面の表面圧縮応力 CS_1 よりも $50\ \text{MPa}$ 以上大きいため、 $CS_1 - CS_2$ は -50 (MPa) 以下となる。

30

【0030】

また、 $CS_1 - CS_2$ と $DOL_1 - DOL_2$ とが、以下の関係式 (1) を満たすことが好ましい。

$$(CS_1 - CS_2) \times (DOL_1 - DOL_2) < -1500 \quad (1)$$

【0031】

$(CS_1 - CS_2) \times (DOL_1 - DOL_2)$ が -1500 より小さいと、化学強化ガラスに所望される化学強化特性が第 1 面と第 2 面に応じて異なる用途に好適に使用することができる化学強化特性をより良好に満たすことができ、ガラスの破砕をより効果的に防止することができる。なお、 $(CS_1 - CS_2) \times (DOL_1 - DOL_2)$ は、 -5000 より小さいことがより好ましい。

40

【0032】

また、上述したように、本実施形態の化学強化ガラスは、第 1 面の応力層深さ DOL_1 が第 2 面の応力層深さ DOL_2 よりも $3\ \mu\text{m}$ 以上大きく、第 2 面の表面圧縮応力 CS_2 が第 1 面の表面圧縮応力 CS_1 よりも $50\ \text{MPa}$ 以上大きい、厚み方向に非対称な応力プロファイルを有する。ここで、本実施形態の化学強化ガラスにおいても、ガラスの厚み方向の応力の積算値が 0 となるようにガラス内部に引張応力が生じるが、本実施形態によれば、厚み方向に対称な応力プロファイルを有する化学強化ガラス (両面の応力層深さ DOL

50

が本実施形態の化学強化ガラスの第1面の応力層深さ $DO L_1$ と等しく、かつ、両面の表面圧縮応力 CS が本実施形態の化学強化ガラスの第2面の表面圧縮応力 CS_2 と等しい化学強化ガラス)に比較して、ガラス内部に生じる引張応力を小さくすることができる。したがって、本実施形態によれば、厚み方向に対称な応力プロファイルを有する化学強化ガラスと比較して、内部引張応力 CT をより小さくことができ、ガラスの破砕がより有効に抑制又は防止された化学強化ガラスとすることができる。

【0033】

本実施形態の化学強化ガラスの内部引張応力 CT は、特に限定されるものではないが、 100MPa 以下であると、ガラスの破砕を抑制又は防止する効果に優れるため好ましい。内部引張応力 CT は、より好ましくは 50MPa 以下であり、さらに好ましくは 30MPa 以下である。

10

【0034】

つづいて、本実施形態の化学強化ガラスの製造方法について説明する。

【0035】

本実施形態で使用されるガラス基板は、イオン交換可能なものであれば特に制限されず、例えば、ソーダ石灰ガラス、アルミノシリケートガラス、ボロシリケートガラス、アルミノボロシリケートガラス等から適宜選択して使用することができる。

【0036】

本実施形態で使用されるガラス基板の組成の一例としては、モル%で表示した組成で、 SiO_2 を $50\sim 80\%$ 、 Al_2O_3 を $0.1\sim 30\%$ 、 $Li_2O+Na_2O+K_2O$ を $3\sim 30\%$ 、 MgO を $0\sim 25\%$ 、 CaO を $0\sim 25\%$ および ZrO_2 を $0\sim 5\%$ 含むガラスが挙げられるが、特に限定されない。より具体的には、以下のガラスの組成が挙げられる。なお、例えば、「 MgO を $0\sim 25\%$ 含む」とは、 MgO は必須ではないが 25% まで含んでもよい、の意である。

20

(i)モル%で表示した組成で、 SiO_2 を $63\sim 73\%$ 、 Al_2O_3 を $0.1\sim 5.2\%$ 、 Na_2O を $10\sim 16\%$ 、 K_2O を $0\sim 1.5\%$ 、 MgO を $5\sim 13\%$ 及び CaO を $4\sim 10\%$ を含むガラス。

(ii)モル%で表示した組成で、 SiO_2 を $50\sim 74\%$ 、 Al_2O_3 を $1\sim 10\%$ 、 Na_2O を $6\sim 14\%$ 、 K_2O を $3\sim 11\%$ 、 MgO を $2\sim 15\%$ 、 CaO を $0\sim 6\%$ および ZrO_2 を $0\sim 5\%$ 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 $12\sim 25\%$ 、 MgO および CaO の含有量の合計が $7\sim 15\%$ であるガラス。

30

(iii)モル%で表示した組成で、 SiO_2 を $68\sim 80\%$ 、 Al_2O_3 を $4\sim 10\%$ 、 Na_2O を $5\sim 15\%$ 、 K_2O を $0\sim 1\%$ 、 MgO を $4\sim 15\%$ および ZrO_2 を $0\sim 1\%$ 含有するガラス。

(iv)モル%で表示した組成で、 SiO_2 を $67\sim 75\%$ 、 Al_2O_3 を $0\sim 4\%$ 、 Na_2O を $7\sim 15\%$ 、 K_2O を $1\sim 9\%$ 、 MgO を $6\sim 14\%$ および ZrO_2 を $0\sim 1.5\%$ 含有し、 SiO_2 および Al_2O_3 の含有量の合計が $71\sim 75\%$ 、 Na_2O および K_2O の含有量の合計が $12\sim 20\%$ 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。

40

(v)モル%で表示した組成で、 SiO_2 を $60\sim 72\%$ 、 Al_2O_3 を $8\sim 16\%$ 、 Na_2O を $8\sim 18\%$ 、 K_2O を $0\sim 3\%$ 、 MgO を $0\sim 10\%$ および ZrO_2 を $0\sim 5\%$ 含有し、 CaO を含有する場合その含有量が 1% 未満であるガラス。

【0037】

また、本実施形態の化学強化ガラスに使用されるガラス基板は、第1面および第2面の2つの主面と、これらに隣接して板厚を形成する端面とを有し、2つの主面は互いに平行な平坦面を形成していてもよい。ただし、ガラス基板の形態はこれに限定されず、例えば2つの主面は互いに平行でなくともよく、また、二つの主面の一方又は両方の全部又は一部が曲面であってもよい。より具体的には、ガラス基板は、例えば、反りの無い平板状のガラス基板であってもよく、また、湾曲した表面を有する曲面ガラス基板であってもよい

50

。

【0038】

また、本実施形態で使用されるガラス基板の板厚は特に限定されない。

【0039】

本実施形態の化学強化ガラスの製造方法においては、化学強化処理工程以外の工程は特に限定されることなく適宜選択すればよく、典型的には従来公知の工程を適用することができる。

【0040】

例えば、ガラスの各成分の原料を調合し、ガラス溶融窯で加熱溶融する。その後、バブリング、攪拌、清澄剤の添加等によりガラスを均質化し、従来公知の成形法により所定の厚さのガラス基板に成形し、徐冷する。

10

【0041】

ガラスの成形法としては、例えば、フロート法、プレス法、フュージョン法及びダウンドロー法が挙げられる。特に、大量生産に適したフロート法が好ましい。また、フロート法以外の連続成形法、すなわち、フュージョン法およびダウンドロー法も好ましい。

【0042】

その後、成形したガラスを必要に応じて研削および研磨処理して、ガラス基板を形成する。そして、形成したガラス基板に後述する化学強化処理を施した後、洗浄および乾燥することにより、本実施形態の化学強化ガラスを製造することができる。

【0043】

以下に、本実施形態の化学強化ガラスの製造方法における化学強化処理について説明する。

20

【0044】

一般的に、化学強化処理におけるイオンの相互拡散現象は、以下に示す拡散方程式に従っている。なお、以下においては、イオン交換に供されるイオン半径のより大きなアルカリイオンがKイオンである場合について説明する。

【0045】

【数1】

$$C_x = C_0 + (C_{eq} - C_0) \left\{ \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} - \exp \left(\frac{H}{D} x + \frac{H^2}{D} t \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} + \frac{H}{D} \sqrt{Dt} \right) \right\}$$

30

(t : 時間 (s)、 x : 厚み方向におけるガラス表面からの位置 (単位 : m)、 C_x : 時間 t における位置 x での K イオン濃度 (mol %)、 C_0 : 初期の K イオン濃度 (mol %)、 C_{eq} : 平衡状態での K イオン濃度 (mol %)、 D : 拡散係数 (m^2 / s)、 H : 物質移動係数 (m / s))

【0046】

ここで、拡散係数 D は、K イオンがガラス内部で拡がる速度の指標となる。物質移動係数 H は、K イオンがガラス表層からガラス内部に侵入する速度の指標となる。また、拡散係数 D 及び物質移動係数 H は、いずれも温度に依存する。

【0047】

図3に、Kイオンを含む金属塩の融液(溶融塩)にガラス基板を浸漬させて化学強化処理を施した後、そのガラス基板を溶融塩から取り出して高温下に置いた場合の、応力プロファイルを示す。図3に示されるように、まず、溶融塩にガラス基板を浸漬させて化学強化処理を施すと、イオン交換とともにイオンの拡散が生じ、(a)に示される応力プロファイルとなる。その後、ガラス基板を溶融塩から取り出して高温下に置くと、溶融塩からのガラス表面へのKイオンの供給が無くなるため、イオン交換は生じないが、ガラスが高温下に置かれているため、ガラス内部でのイオンの拡散が進行する。その結果、応力がなまって表面圧縮応力 C_S が小さくなるとともに、圧縮応力層深さ(DOL)が大きくなって、(b)に実線で示される応力プロファイルへと変化する。

40

【0048】

50

本実施形態においては、上述した応力がなまる現象を利用して、第1面の応力層深さ DOL_1 が第2面の応力層深さ DOL_2 よりも $3\mu m$ 以上大きく、第2面の表面圧縮応力 CS_2 が第1面の表面圧縮応力 CS_1 よりも $50MPa$ 以上大きい、厚み方向に非対称な応力プロファイルを有する化学強化ガラスを作製する。本実施形態の化学強化ガラスの製造方法における化学強化処理の工程を、図4を用いて説明する。

【0049】

図4に示すように、まず、ガラス基板の片面(第1面)に化学強化処理を施す。これにより、第1面側でイオン交換及びイオンの拡散が進行し、(a)に示される応力プロファイルとなる。続いて、第1面に対する化学強化処理を停止した後、ガラス基板の他面(第2面)に化学強化処理を施す。これにより、第2面側ではイオン交換及びイオンの拡散が進行する。一方、第1面側では、化学強化処理に供されるイオンの供給が無いため、イオン交換は生じないため、応力がなまる。しかしながら、第1面側でも、第2面に対する化学強化処理における熱の影響によってイオンの拡散は進行する。その結果、応力プロファイルは、(b)に実線で示されるように変化する。

10

【0050】

その後、第2面に対する化学強化処理を停止することにより、(c)に示されるような、第1面の応力層深さ DOL_1 が第2面の応力層深さ DOL_2 よりも $3\mu m$ 以上大きく、第2面の表面圧縮応力 CS_2 が第1面の表面圧縮応力 CS_1 よりも $50MPa$ 以上大きい、厚み方向に非対称な応力プロファイルを有する化学強化ガラスを得ることができる(なお、この点について、(c)では、第1面については「高 DOL 」と、また、第2面については「高 CS 」と、それぞれ省略して示している)。

20

【0051】

ここで、ガラス基板の片面に化学強化処理を施す方法としては、たとえば、化学強化処理を施す面に無機塩を塗布した後、これを熱処理する方法が挙げられる。

【0052】

この方法に使用される無機塩は、たとえば、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)に交換し、ガラス表面に圧縮応力層を形成する役割を有する。ただし、ガラス表面のイオン半径が大きなイオンが、イオン半径の小さなイオンで交換されてもよい。

30

【0053】

無機塩の組成は、とくに制限されないが、例えば、カリウム化合物を含有する。カリウム化合物としては、例えば、 KNO_3 、 KCl 、 KBr 、 KI 、 KF および K_2SO_4 等が挙げられる。また、カリウム化合物以外に、例えば、 $NaNO_3$ 等のナトリウム化合物を5%程度以下含有するものも使用可能である。

【0054】

なお、無機塩には、溶媒および増粘剤等の添加物を添加してもよい。溶媒としては、例えば、カリウム化合物を溶解、分散若しくは懸濁させることが可能な液体または液体が基となる物質が挙げられ、水またはアルコールが基となるものでもよい。増粘剤としては、例えば、有機樹脂および有機溶剤等が挙げられる。

40

【0055】

有機樹脂としては、熱処理温度において分解する樹脂を用いればよく、水洗により容易に除去できるものが好ましい。例えば、このような特性を有する、セルロース樹脂、メチルセルロース樹脂、セルロースアセテート樹脂、セルロースニトレート樹脂、セルロースアセテートブチレート樹脂、アクリル樹脂および石油樹脂等が挙げられる。

【0056】

有機溶剤は、金属化合物及び有機樹脂を容易に分散可能で乾燥時に容易に揮発するものであることが好ましく、具体的には、室温(20)では液体であり、50~200 程度で揮発する有機溶剤であることが好ましい。このような有機溶剤としては、例えば、メタノールおよびエタノール等のアルコール類並びにジメチルエーテルおよびアセトン等の

50

ケトン類などが挙げられる。

【0057】

本発明で使用される無機塩に対する添加物の添加量については、特に限定されない。

【0058】

また、本発明で使用される無機塩は、塗布し易いという観点から、各プロセスに応じて粘度を調整可能であることが好ましい。粘度を調整する方法としては、例えば、カオリンのようなクレー、水またはアルミノシリケートファイバーのような流動性調整剤を添加する方法が挙げられる。

【0059】

本発明で使用される無機塩の粘度は適宜調整可能であるが、20における粘度が、通常200～100000mPaであることが好ましい。無機塩の粘度は、例えば粘度計（株式会社マルコム社製PM-2B）、粘度カップ（アネスト岩田株式会社製NK-2）等により測定可能である。

10

【0060】

ガラス基板の表面および裏面に無機塩を塗布する方法としては、公知のコーターを用いればよく、特に制限されないが、例えば、カーテンコーター、パーコーター、ロールコーター、ダイコーターおよびスプレーコート等が挙げられる。

【0061】

また、熱処理温度は、無機塩の種類により適宜設定すればよいが、通常350～600であることが好ましく、より好ましくは400～550である。

20

【0062】

熱処理時間は、適宜設定可能であるが、所定の熱処理温度に到達してから、通常5分～10時間であることが好ましく、より好ましくは30分～4時間である。

【0063】

また、化学強化処理を停止させるには、例えば、熱処理後の化学強化ガラスを洗浄し、表面の無機塩を除去する等すればよい。

【0064】

なお、ガラス基板の第1面におけるイオン交換量がガラス基板の第2面におけるイオン交換量と異なると、第1面と第2面の間で膨張差が生じ、得られる化学強化ガラスに反りが生じる場合がある。したがって、化学強化処理による反りの発生を防止するためには、ガラス基板の第1面におけるイオン交換量とガラス基板の第2面におけるイオン交換量を等しくすることが好ましい。たとえば、主面である第1面と第2面が互いに平行な平坦面であるガラス基板を用いて、当該ガラス基板の第1面に所定の条件（熱処理温度、熱処理時間、無機塩の組成等）で化学強化処理を施した後、第2面にも同条件で化学強化処理を施すことにより、反りが無く、かつ非対称な応力プロファイルを有する化学強化ガラスを得ることができる。その際、第1面に化学強化処理を施した時の表面圧縮応力（CS）と第2面に化学強化処理を施した時の表面圧縮応力（CS）との差の絶対値（以下、CS差の絶対値ともいう）が20MPa以下、かつ、第1面に化学強化処理を施した時の圧縮応力層深さ（DOL）と第2面に化学強化処理を施した時の圧縮応力層深さ（DOL）との差の絶対値（以下、DOL差の絶対値ともいう）が2μm以下となるような化学強化処理条件を選択することが好ましい。また、前記CS差の絶対値が10MPa以下、かつ、前記DOL差の絶対値が1μm以下となる化学処理条件がより好ましく、前記CS差の絶対値が0MPa、かつ、前記DOL差の絶対値が0μmとなる化学処理条件が特に好ましい。ただし、化学強化処理による反りの発生が許容される場合には、ガラス基板の第1面に対する化学強化処理条件とガラス基板の第2面に対する化学強化処理条件を異なる条件に設定してもよい。

30

40

【0065】

また、厚み方向に非対称な応力プロファイルを有する化学強化ガラスを作製する方法としては、上述した方法以外にも、例えば、イオン交換を阻害する膜（以下、イオン交換阻害膜ともいう）を使用する方法が挙げられる。当該方法においては、例えば、第2面にイ

50

オン交換阻害膜を設けた状態でガラス基板を溶融塩に浸漬してイオン交換処理を行った後、溶融塩からガラス基板を引き上げる。その後、第2面に設けたイオン交換阻害膜を取り除き、第1面にイオン交換阻害膜を設けた状態でガラス基板を溶融塩に浸漬してイオン交換処理を行う。このようにすることで、厚み方向に非対称な応力プロファイルを有する化学強化ガラス基板を作製することができる。また、前記溶融塩としては、例えば、硝酸カリウム塩、硫酸カリウム塩、及び塩化カリウム塩等のアルカリ硝酸塩、アルカリ硫酸塩及びアルカリ塩化物塩などが挙げられる。これらの溶融塩は単独で用いてもよいし、複数種を組み合わせ用いてもよい。また、化学強化特性を調整するために、ナトリウムを含む塩を混ぜてもよい。また、イオン交換処理の処理条件は、特に限定されず、ガラスの特性及び溶融塩等を考慮して最適な条件を選択すればよい。

10

【0066】

また、上記イオン交換阻害膜を使用する方法以外にも、例えば、化学強化処理を施す面に無機塩を塗布し電圧を印加することで、イオンを注入する方法も適用可能である。当該方法においては、電圧や無機塩の濃度等の各種条件を変えながら片面ずつイオン注入を行うことで、厚み方向に非対称な応力プロファイルを有する化学強化ガラスを作製することができる。

【0067】

本発明の一実施形態においては、化学強化ガラスの曲率半径が15000mm以上であってもよい。ここで、「化学強化ガラスの曲率半径が15000mm以上である」とは、化学強化ガラスの第1面を凸面、第2面を凹面とし、あるいは、第1面を凹面、第2面を凸面として、僅かに観測される湾曲の曲率半径が15000mm以上であることを表す。このような化学強化ガラスは、例えば、平板状のガラス基板に、第1面におけるイオン交換量と第2面におけるイオン交換量の絶対差が小さくなる条件で前述のような化学強化処理（イオン交換処理）を施すことにより得られ、当該イオン交換量の絶対差に起因する反りが小さいものである。

20

【0068】

また、本発明の一実施形態においては、化学強化ガラスの曲率半径が15000mm未満であってもよい。ここで、「化学強化ガラスの曲率半径が15000mm未満である」とは、化学強化ガラスの第1面を凸面、第2面を凹面とし、あるいは、第1面を凹面、第2面を凸面として、観測される湾曲の曲率半径が15000mm未満であることを表す。このような化学強化ガラスは、例えば、平板状のガラス基板に、第1面におけるイオン交換量と第2面におけるイオン交換量の絶対差が大きくなる条件で前述のような化学強化処理（イオン交換処理）を施すことにより得られ、当該イオン交換量の絶対差に起因する反りが大きいものである。

30

【0069】

また、本発明の一実施形態に係る化学強化ガラスは、曲面ガラス基板に前述した化学強化処理を施すことにより得られるものであってもよい。

【0070】

また、本発明の化学強化ガラスにおいては、端面の最表面から深さ80 μ mまでのEPM Aにより測定される交換イオンX線強度の積分値（ $S(E)$ ）が、第1面の最表面から深さ80 μ mまでのEPM Aにより測定される交換イオンX線強度の積分値（ $S(1)$ ）及び第2面の最表面から深さ80 μ mまでのEPM Aにより測定される交換イオンX線強度の積分値（ $S(2)$ ）よりも大きいことが好ましい。すなわち、 $S(E) > S(1)$ かつ $S(E) > S(2)$ であることが好ましい。この関係を満たす化学強化ガラスは、第1面及び第2面に加えて、端面も十分に化学強化された化学強化ガラスである。

40

このような化学強化ガラスは、第1面に化学強化処理を施す際に端面にも化学強化処理が施され、かつ、第2面に化学強化処理を施す際に端面にも化学強化処理が施されるように、ガラスの板厚や各化学強化処理条件を適宜調整することにより得ることができる。

【0071】

なお、本明細書中において、「交換イオン」とは、化学強化処理としてのイオン交換処

50

理によって、ガラス中の被交換イオンと交換され、ガラス中に侵入するイオンを表す。また、「被交換イオン」とは、イオン交換処理によって、交換イオンと交換され、ガラスの外部に出ていくイオンを表す。イオン交換処理により、ガラス中の交換イオンの濃度は増加し、一方、ガラス中の被交換イオンの濃度は減少することとなる。

【0072】

なお、化学強化ガラスの第1面、第2面及び端面のそれぞれにおける深さ方向の交換イオンX線強度は、E P M A (E l e c t r o n P r o b e M i c r o A n a l y z e r、電子線マイクロアナライザー)により測定することができる。

【0073】

また、本発明の化学強化ガラスは、以下の関係式(2)及び(3)を満たすことが好ましい。

$$[Dh(E) - Dh(1)] < 0 \quad (2)$$

$$[Dh(E) - Dh(2)] > 0 \quad (3)$$

上記関係式(2)及び(3)の関係を満たす本発明の化学強化ガラスは、第1面及び第2面に加えて、端面も十分に化学強化された化学強化ガラスである。

【0074】

ここで、 $Dh(E)$ は前記化学強化ガラスの端面をE P M Aにより測定したときに、前記端面の最表面(深さ: $0 \mu m$)から深さ $80 \mu m$ までの交換イオンX線強度の積分値を $S(E)$ として、前記端面の最表面からの交換イオンX線強度の積分値が $S(E)/2$ となる深さである。

$Dh(1)$ は前記化学強化ガラスの第1面をE P M Aにより測定したときに、前記第1面の最表面(深さ: $0 \mu m$)から深さ $80 \mu m$ までの交換イオンX線強度の積分値を $S(1)$ として、前記第1面の最表面からの交換イオンX線強度の積分値が $S(1)/2$ となる深さである。

$Dh(2)$ は前記化学強化ガラスの第2面をE P M Aにより測定したときに、前記第2面の最表面(深さ: $0 \mu m$)から深さ $80 \mu m$ までの交換イオンX線強度の積分値を $S(2)$ として、前記第2面の最表面からの交換イオンX線強度の積分値が $S(2)/2$ となる深さである。

$Dh(E)$ 、 $Dh(1)$ 及び $Dh(2)$ は、化学強化ガラスの端面、第1面及び第2面のそれぞれにおける深さ方向の交換イオンX線強度をE P M Aにより測定した結果から、それぞれ算出することができる。

【0075】

上記関係式(2)及び(3)の関係を満たす本発明の化学強化ガラスは、以下の関係式(4)を満たすこととなる。

$$[Dh(E) - Dh(1)] \times [Dh(E) - Dh(2)] < 0 \quad (4)$$

【0076】

以上説明したように、本発明の化学強化ガラスは、第1面の圧縮応力層深さ DOL_1 が第2面の圧縮応力層深さ DOL_2 よりも $3 \mu m$ 以上大きく、第2面の表面圧縮応力 CS_2 が第1面の表面圧縮応力 CS_1 よりも $50 MPa$ 以上大きいという、厚み方向に非対称な応力プロファイルを有するものである。したがって、本発明の化学強化ガラスは、厚み方向に対称な応力プロファイルを有する化学強化ガラス(両面の圧縮応力層深さ DOL が本発明の化学強化ガラスの第1面の圧縮応力層深さ DOL_1 と等しく、かつ、両面の表面圧縮応力 CS が本発明の化学強化ガラスの第2面の表面圧縮応力 CS_2 と等しい化学強化ガラス)に比較して、ガラス内部に生じる引張応力を小さくすることができる。したがって、本発明によれば、厚み方向に対称な応力プロファイルを有する化学強化ガラスと比較して、内部引張応力 CT をより小さくすることができるため、ガラスの破砕をより有効に抑制又は防止することができる。

【0077】

本発明の化学強化ガラスは、例えば、携帯電話やスマートフォン等のモバイル機器、テレビ、パーソナルコンピュータ、タッチパネル等のディスプレイ装置のカバーガラス等と

10

20

30

40

50

して、有用に用いることができる。すなわち、ディスプレイ装置のカバーガラスには、露出している側の面（露出面）に種々の衝突物が衝突し、ガラスの損傷が生じる可能性がある。ここで、例えば、球状の衝突物等、衝突部分の角度が比較的大きい衝突物がカバーガラスの露出面に衝突すると、カバーガラスに曲げが生じ、カバーガラスの衝突面とは反対側の面（裏面）には、この曲げによる外力（引張応力）がかかる。したがって、この曲げによる外力に抗するように、カバーガラスの裏面の表面圧縮応力（CS）は、より大きいことが望ましい。また、鋭利な先端を有する衝突物等、衝突部分の角度が比較的小さい衝突物がカバーガラスの露出面に衝突することにより、カバーガラスの露出面に傷が入る場合があるが、その傷が圧縮応力層よりも深くに到達し、かつ、内部の引張応力が大きいと、カバーガラスの割れが生じてしまう。したがって、傷に強いカバーガラスとするためには、カバーガラスの露出面の圧縮応力層深さ（DOL）がより大きく、かつ、内部引張応力（CT）がより小さいことが望ましい。

10

【0078】

ここで、本発明の化学強化ガラスは、第1面の圧縮応力層深さ DOL_1 が第2面の圧縮応力層深さ DOL_2 よりも $3\mu m$ 以上大きく、第2面の表面圧縮応力 CS_2 が第1面の表面圧縮応力 CS_1 よりも $50MPa$ 以上大きいので、例えば、圧縮応力層深さの大きい第1面を露出面とし、表面圧縮応力の大きい第2面を裏面とすることにより、ディスプレイ装置のカバーガラスとして望まれる特性を満足することができる。加えて、内部引張応力CTをより小さくすることができるため、ガラスの破碎をより有効に抑制又は防止することもできる。したがって、ディスプレイ装置のカバーガラスとして好適に使用することができる。

20

【0079】

また、本発明の化学強化ガラスは、ディスプレイ装置のカバーガラス以外にも、面ごとに異なる化学強化特性が所望される種々の用途に有用に用いることができる。例えば、家屋やビル等の建築物の窓ガラス等の建築用資材、自動車等の車両に用いられる車両用部材（例えば、フロントガラス、ミラー、窓ガラス、内装部材など）、光学レンズ、医療機器、食器類等にも、有用に用いることができる。

【実施例】

【0080】

以下、本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。

30

【0081】

(実施例1)

まず、以下に示す組成のガラスを板厚が $0.85mm$ となるようにフロート法で製造し、 $50mm \times 50mm$ に切断し、ガラス基板を作製した。なお、作製したガラス基板は反りを有していなかった。

ガラス組成（モル％表示）： SiO_2 64.4％、 Al_2O_3 8.0％、 Na_2O 12.5％、 K_2O 4.0％、 MgO 10.5％、 CaO 0.1％、 SrO 0.1％、 BaO 0.1％、 ZrO_2 0.5％

【0082】

続いて、作製したガラス基板の片面（第1面）に、下記の組成のペースト状の無機塩を、厚みが $1.5mm$ となるようにコーターを用いて塗布した。

40

ペースト状の無機塩の組成（質量比） 水： K_2SO_4 ： KNO_3 = 6：5：1

【0083】

第1面にペースト状の無機塩を塗布したガラス基板を、加熱炉内に移し、 500 にて 15 分熱処理を行うことにより化学強化処理を行った。その後、ガラス基板を室温まで冷却し、純水で洗浄して第1面に塗布された無機塩を除去し、乾燥させた。

【0084】

つづいて、ガラス基板の第2面に、第1面に塗布したのと同じ組成および量のペースト状の無機塩を塗布した後、ガラス基板を加熱炉内に移し、熱処理温度を 400 、熱処理

50

時間を200分として熱処理を行うことにより、化学強化処理を行った。その後、ガラス基板を室温まで冷却し、純水で洗浄して第2面に塗布された無機塩を除去し、乾燥させて、実施例1の化学強化ガラスを得た。なお、このようにして得られた実施例1の化学強化ガラスの端面は、第1面に無機塩を塗布した際の化学強化処理と第2面に無機塩を塗布した際の化学強化処理の両方において化学強化されている。

【0085】

(比較例1)

実施例1で作製したものと同一ガラス基板を、450の KNO_3 溶融塩に60分浸漬して化学強化処理を行った。その後、ガラス基板を室温まで冷却し、純水で洗浄後、乾燥させて、比較例1の化学強化ガラスを得た。

10

【0086】

(比較例2)

化学強化処理時間を150分となるように変更した以外は比較例1と同様にして、比較例2の化学強化ガラスを得た。

【0087】

(表面圧縮応力 CS_1 及び CS_2)

実施例1及び比較例1～2で得られた化学強化ガラスの第1面の表面圧縮応力 CS_1 (MPa)及び第2面の表面圧縮応力 CS_2 (MPa)を、折原製作所社製表面応力計(FSM-6000LE)を用いて測定した。その結果を表1に示す。なお、実施例1及び比較例1～2についてサンプルを2つずつ作製し(表1中の n_1 及び n_2)、各サンプルについて測定を実施し、測定結果を表1に示した。

20

【0088】

(圧縮応力層深さ DOL_1 及び DOL_2)

実施例1及び比較例1～2で得られた化学強化ガラスの第1面の圧縮応力層深さ DOL_1 (μm)及び第2面の圧縮応力層深さ DOL_2 (μm)を、折原製作所社製表面応力計(FSM-6000LE)を用いて測定した。その結果を表1に示す。なお、表面圧縮応力の測定と同様に、実施例1及び比較例1～2について2つずつ作製した各サンプルについて測定を実施し、測定結果を表1に示した。

【0089】

また、測定により得られた第1面の表面圧縮応力 CS_1 (MPa)及び第2面の表面圧縮応力 CS_2 (MPa)と、第1面の圧縮応力層深さ DOL_1 (μm)及び第2面の圧縮応力層深さ DOL_2 (μm)から、 $(CS_1 - CS_2) \times (DOL_1 - DOL_2) = CS \times DOL$ を算出した。算出結果を表1に示す。なお、表面圧縮応力の測定と同様に、実施例1及び比較例1～2について2つずつ作製した各サンプルについて算出を行い、算出結果を表1に示した。

30

【0090】

(内部引張応力CT)

一般的なCTの関係式を基に、内部引張応力CTを以下の式で導出した。

$$CT = (CS_1 [MPa] * DOL_1 [mm] + CS_2 [MPa] * DOL_2 [mm]) / 2 (t [mm] - (DOL_1 [mm] + DOL_2 [mm]))$$

40

算出結果を表1に示す。なお、表面圧縮応力の測定と同様に、実施例1及び比較例1～2について2つずつ作製した各サンプルについて算出を行い、算出結果を表1に示した。

【0091】

(反り量)

また、得られた化学強化ガラスの反り量(μm)を測定した。反り量は、図5に示すように、反りを形成しているガラス基板1の水平方向に対する最大の反りAを測定するものであり、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)]で測定することができる。その結果を表1に示す。なお、表面圧縮応力の測定と同様に、実施例1及び比較例1～2について2つずつ作製した各サンプルについて測定を実施し、測定結果を表1に示した。

50

【 0 0 9 2 】

【 表 1 】

表1

		応力測定値				反り	$\Delta CS \times \Delta DOL$	CT [MPa]
		第1面		第2面		A		
		CS ₁ [MPa]	DOL ₁ [μm]	CS ₂ [MPa]	DOL ₂ [μm]	[μm]		
実施例1	n1	352.8	47.2	760.6	31.3	29.9	-6473.3	28.3
	n2	365.9	47.4	768.6	31.9	24.7	-6241.3	33.6
比較例1	n1	749.0	30.7	753.3	30.3	5.6	-2.0	27.2
	n2	748.1	30.9	751.0	30.4	6.2	-1.4	29.0
比較例2	n1	758.3	47.8	750.4	45.2	11.2	20.3	29.1
	n2	758.9	47.7	750.2	45.5	12.5	18.8	46.3

10

【 0 0 9 3 】

(リングオンリング試験)

曲げ耐性を比較するため、実施例1及び比較例1～2の各化学強化ガラスに対してリングオンリング試験を実施した。化学強化ガラスの第2面が下面となるよう受け側治具(直径30mmのリング)の上に水平に載置し、SUS304製の加圧治具(半径10mmのリング)を用いて化学強化ガラスを加圧した。加圧治具の下降速度は0.5(mm/分)とした。加圧により化学強化ガラスが破壊するときの荷重(N)を測定する作業を10回繰り返し、10回の平均値を平均リングオンリング強度 R_1 (N)とした。その結果を表2に示す。

20

【 0 0 9 4 】

(サンドペーパー落球試験)

加傷時強度を比較するため、実施例1及び比較例1～2の各化学強化ガラスに対して、化学強化ガラスを基台上に配置し、圧縮応力層の深さ以上の大きさの研磨材を含むサンドペーパーの擦り面を化学強化ガラスの第1面に接触させた状態で、衝撃物を上方から落下させる衝撃試験を実施した。サンドペーパーの擦り面に接触しない化学強化ガラスの第2面には飛散防止フィルムを貼った。落球試験機下台の中央に鉄板を設置し、その上に厚さ1mmのゴムシートを設置し基台とした。基台上に飛散防止フィルムを貼った化学強化ガラスの第2面が接するよう配置し、化学強化ガラスの第1面中央に25mm×25mmのサンドペーパー(粒度#30, JIS R 6251規格品)の擦り面が接するよう配置した。重さ64g、直径25mmのステンレス球を20mmの高さから10mm単位で高さを高くして落球試験機上中心軸より落下させていき、割れが発生した高さを記録し、5回の平均値をサンドペーパー落球平均破壊高さ(mm)とした。

30

その結果を表2に示す。

【 0 0 9 5 】

【 表 2 】

40

表2

	平均ROR強度 R_1 [N]	サンドペーパー落球 平均破壊高さ[mm]
実施例1	1.49	258
比較例1	1.53	206
比較例2	1.35	66

【 0 0 9 6 】

(実施例2)

50

まず、以下に示す組成を有するガラスをフロート法で製造し、番手# 325の砥石でガラスの各面を研磨して、60mm×120mm×板厚0.56mmのサイズのガラス基板を作製した。

ガラス組成(モル%表示) : SiO_2 68.0%、 Al_2O_3 10.0%、 Na_2O 14.0%、 MgO 8.0%

【0097】

続いて、ガラス基板の片面(第1面)に、下記の組成の粉体2.3gを、厚みが均一となるようにコーターを用いて塗布した。

粉体の組成(質量比) $\text{KNO}_3 : \text{K}_2\text{SO}_4 = 1 : 1$

【0098】

第1面に粉体を塗布したガラス基板を、加熱炉内に移し、450にて90分焼成することにより化学強化処理を行った。その後、ガラス基板を室温まで冷却し、純水で洗浄して第1面に塗布された粉体を除去し、乾燥させた。

【0099】

つづいて、ガラス基板の第2面に、第1面に塗布したのと同じ組成および量の粉体を塗布した後、ガラス基板を加熱炉内に移し、熱処理温度を450、熱処理時間を80分として熱処理を行うことにより、化学強化処理を行った。その後、ガラス基板を室温まで冷却し、純水で洗浄して第2面に塗布された粉体を除去し、乾燥させて、実施例2の化学強化ガラスを得た。なお、このようにして得られた実施例2の化学強化ガラスの端面は、第1面に無機塩を塗布した際の化学強化処理と第2面に無機塩を塗布した際の化学強化処理の両方において化学強化されている。これは後述する実施例3においても同様である。

【0100】

(実施例3)

番手# 600の砥石でガラスの各面を研磨してガラス基板を作製した以外は実施例2と同様にして、実施例3の化学強化ガラスを得た。

【0101】

(実施例4)

まず、実施例2と同様のガラス基板を用意した。続いて、ガラス基板の片面(第1面)に、下記の組成の粉体2.3gを、厚みが均一となるようにコーターを用いて塗布した。

粉体の組成(質量比) $\text{KNO}_3 : \text{K}_2\text{SO}_4 = 1 : 1$

【0102】

第1面に粉体を塗布したガラス基板を、加熱炉内に移し、450にて105分焼成することにより化学強化処理を行った。その後、ガラス基板を室温まで冷却し、純水で洗浄して第1面に塗布された粉体を除去し、乾燥させた。次に、ガラス基板に粉体を塗布しない状態で、450の加熱炉内で15時間焼成を行った。

【0103】

つづいて、ガラス基板の第2面に、第1面に塗布したのと同じ組成および量の粉体を塗布した後、ガラス基板を加熱炉内に移し、熱処理温度を450、熱処理時間を90分として熱処理を行うことにより、化学強化処理を行った。その後、ガラス基板を室温まで冷却し、純水で洗浄して第2面に塗布された粉体を除去し、乾燥させて、実施例4の化学強化ガラスを得た。なお、このようにして得られた実施例4の化学強化ガラスの端面は、第1面に無機塩を塗布した際の化学強化処理と第2面に無機塩を塗布した際の化学強化処理の両方において化学強化されている。これは後述する実施例5においても同様である。

【0104】

(実施例5)

番手# 600の砥石でガラスの各面を研磨してガラス基板を作製した以外は実施例4と同様にして、実施例5の化学強化ガラスを得た。

【0105】

(比較例3)

実施例2と同様のガラス基板を、質量比で95.5%の KNO_3 及び4.5%の K_2S

10

20

30

40

50

O_4 を含有する溶融塩に 450 で 100 分間浸漬して、化学強化処理を行った。その後、ガラス基板を室温まで冷却し、純水で洗浄後、乾燥させて比較例 3 の化学強化ガラスを得た。

【0106】

(比較例 4)

番手 # 600 の砥石でガラスの各面を研磨してガラス基板を作製した以外は比較例 3 と同様にして、比較例 4 の化学強化ガラスを得た。

【0107】

なお、実施例 2 ~ 5 並びに比較例 3 ~ 4 については、測定用サンプルはそれぞれ 2 つずつ作製した (表 3 中の n_1 及び n_2)。

10

【0108】

実施例 2 ~ 5 及び比較例 3 ~ 4 の各化学強化ガラスについて、表面圧縮応力 CS_1 及び CS_2 、圧縮応力層深さ DOL_1 及び DOL_2 、 $CS \times DOL$ 、内部引張応力 CT 、及び、反り量 (最大の反り A) を、実施例 1 及び比較例 1 ~ 2 と同様にして測定あるいは算出した。これらの結果を表 3 に示す。

【0109】

(第 1 面、第 2 面及び端面における深さ方向の K イオン X 線強度プロファイル)

実施例 2 ~ 5 及び比較例 3 ~ 4 の各化学強化ガラスについて、第 1 面、第 2 面及び端面のそれぞれにおける深さ方向の K イオン X 線強度を、EPMA (Electron Probe Micro Analyzer、電子線マイクロアナライザー) により測定し、下記の $S_K(E)$ 、 $S_K(1)$ 及び $S_K(2)$ を測定した。また、これらの測定結果より、下記の $Dh_K(E)$ 、 $Dh_K(1)$ 及び $Dh_K(2)$ を算出した。

20

なお、EPMA による測定は、以下のようにして行った。まず、ガラス試料をエポキシ樹脂で包埋し、第 1 面と第 2 面に対して垂直方向に機械研磨して断面試料を作製した。研磨後の断面に C コートを施し、EPMA (Electron Probe Micro Analyzer、JEO 社製: JXA-8500F) を用いて測定を行った。加速電圧は 15 kV、プローブ電流は 30 nA、積算時間は 1000 msec./point として 1 μ m 間隔で K の X 線強度のラインプロファイルを取得した。

$S_K(E)$: 化学強化ガラスの端面を EPMA により測定したときの、端面の最表面から深さ 80 μ m までの K イオン X 線強度の積分値

30

$S_K(1)$: 化学強化ガラスの第 1 面を EPMA により測定したときの、第 1 面の最表面から深さ 80 μ m までの K イオン X 線強度の積分値

$S_K(2)$: 化学強化ガラスの第 2 面を EPMA により測定したときの、第 2 面の最表面から深さ 80 μ m までの K イオン X 線強度の積分値

$Dh_K(E)$: 化学強化ガラスの端面を EPMA により測定したときに、端面の最表面から深さ 80 μ m までの K イオン X 線強度の積分値を $S_K(E)$ として、端面の最表面からの K イオン X 線強度の積分値が $S_K(E) / 2$ となる深さ

$Dh_K(1)$: 化学強化ガラスの第 1 面を EPMA により測定したときに、第 1 面の最表面から深さ 80 μ m までの K イオン X 線強度の積分値を $S_K(1)$ として、第 1 面の最表面からの K イオン X 線強度の積分値が $S_K(1) / 2$ となる深さ

40

$Dh_K(2)$: 化学強化ガラスの第 2 面を EPMA により測定したときに、第 2 面の最表面から深さ 80 μ m までの K イオン X 線強度の積分値を $S_K(2)$ として、第 2 面の最表面からの K イオン X 線強度の積分値が $S_K(2) / 2$ となる深さ

【0110】

そして、算出された $Dh_K(E)$ 、 $Dh_K(1)$ 及び $Dh_K(2)$ から、 $[Dh_K(E) - Dh_K(1)]$ 、 $[Dh_K(E) - Dh_K(2)]$ 、及び、 $[Dh_K(E) - Dh_K(1)] \times [Dh_K(E) - Dh_K(2)]$ を算出した。以上の結果を表 4 にまとめて示す。

【0111】

(曲率半径)

50

また、実施例 2 ~ 5 及び比較例 3 ~ 4 の各化学強化ガラスについて、それぞれの反り量から計算される曲率半径を表 4 にあわせて示す。

【 0 1 1 2 】

【 表 3 】

表3

		応力測定値				反り	$\Delta CS \times \Delta DOL$	CT [MPa]
		第1面		第2面		A		
		CS ₁ [MPa]	DOL ₁ [μ m]	CS ₂ [MPa]	DOL ₂ [μ m]	[μ m]		
実施例2	n1	437	40.2	775	25.5	-90.6	-4943.5	37.8
	n2	426	40.8	765	26.1	-91.1	-4971.9	37.8
実施例3	n1	428	40.4	773	25.6	90.8	-5126.4	37.6
	n2	435	40.9	767	26.2	-76.8	-4872.2	38.4
実施例4	n1	149	86.7	726	24.5	116.0	-35885.0	34.2
	n2	160	84.6	741	24.3	-177.7	-34986.2	35.0
実施例5	n1	153	85.6	740	24.3	98.2	-35975.2	34.5
	n2	153	85.6	740	25.4	70.0	-35321.2	35.5
比較例3	n1	858	25.5	855	25.6	14.7	-0.4	43.0
	n2	859	25.5	856	25.7	-11.5	-0.7	43.1
比較例4	n1	861	25.5	859	25.7	-14.3	-0.4	43.2
	n2	861	25.5	857	25.7	-18.2	-0.8	43.2

10

20

【 0 1 1 3 】

【表 4】

表4		$S_K(E)$	$S_K(1)$	$S_K(2)$	$D_{h_K}(E)$	$D_{h_K}(1)$	$D_{h_K}(2)$	$[D_{h_K}(E) - D_{h_K}(1)]$	$[D_{h_K}(E) - D_{h_K}(2)]$	$\frac{[D_{h_K}(E) - D_{h_K}(1)]}{[D_{h_K}(E) - D_{h_K}(2)]}$	反りから計算した曲率半径 [mm]
実施例2	n1	147287	110118	100185	11.282	11.988	7.877	-0.71	3.40	-2.40	24834
	n2	161661	112225	115074	11.39	12.007	9.1135	-0.62	2.28	-1.40	24698
実施例3	n1	145841	107567	109334	10.121	11.904	8.4551	-1.78	1.67	-2.97	24780
	n2	161528	116483	125493	11.041	12.159	9.6694	-1.12	1.37	-1.53	29297
実施例4	n1	216049	131968	102456	17.648	21.977	8.4906	-4.33	9.16	-39.65	19397
	n2	209892	116950	110491	16.584	23.967	8.933	-7.38	7.65	-56.49	12662
実施例5	n1	183410	118648	133077	15.29	24.486	10.335	-9.20	4.96	-45.57	22912
	n2	209297	149445	107764	16.542	21.23	8.4916	-4.69	8.05	-37.74	32143
比較例3	n1	145258	109922	111729	8.8528	8.1152	8.2189	0.74	0.63	0.47	153061
	n2	154691	106771	102678	10.002	7.6857	7.6619	2.32	2.34	5.42	195652
比較例4	n1	124801	109519	110419	8.3878	8.1129	8.2134	0.27	0.17	0.05	157343
	n2	114700	111131	105494	7.7555	8.3173	7.9941	-0.56	-0.24	0.13	123626

【符号の説明】

【0 1 1 4】

1 ガラス基板

A 最大の反り

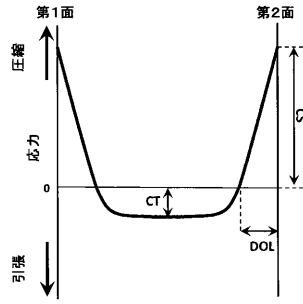
10

20

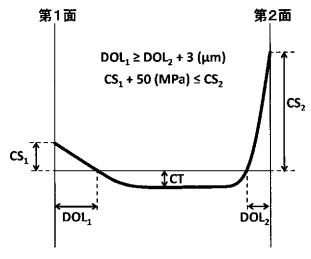
30

40

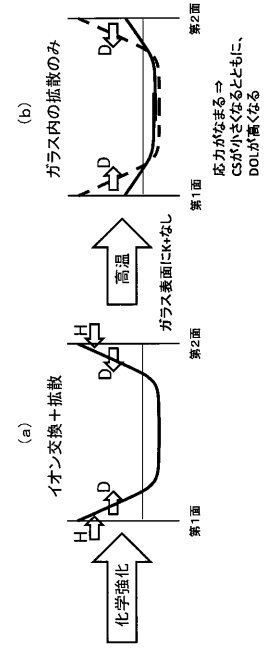
【 図 1 】



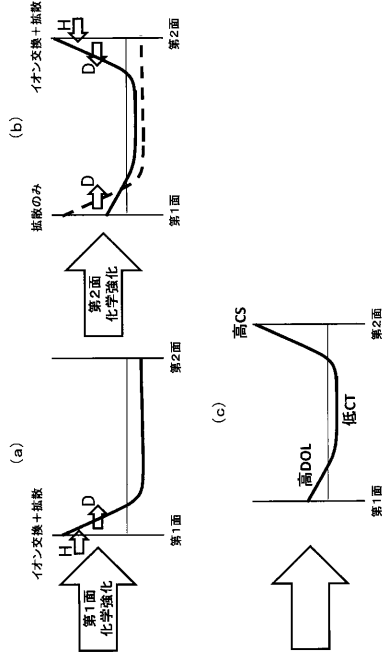
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】

