

(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
2016年6月9日(09.06.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/088652 A1

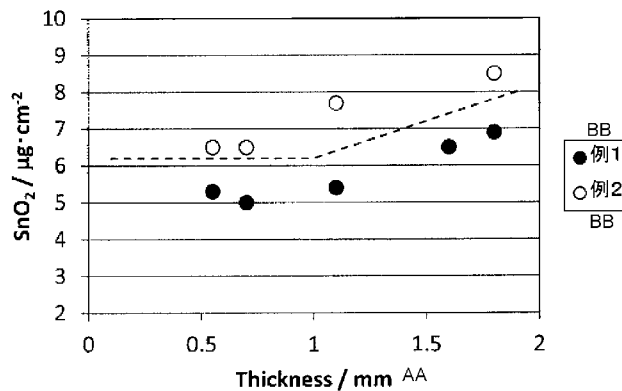
- (51) 国際特許分類:
C03C 3/087 (2006.01) C03C 21/00 (2006.01)
C03B 18/02 (2006.01) G02F 1/1333 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/083287
- (22) 国際出願日: 2015年11月26日(26.11.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-244446 2014年12月2日(02.12.2014) JP
- (71) 出願人: 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, 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: 加瀬 準一郎(KASE Junichiro); 〒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). 三浦 丈宜(MIURA Takenori); 〒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). 川上 幹通(KAWAKAMI Masamichi); 〒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). 宮坂 順子(MIYASAKA Junko); 〒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, 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

[続葉有]

(54) Title: GLASS FOR CHEMICAL STRENGTHENING AND METHOD FOR MANUFACTURING GLASS FOR CHEMICAL STRENGTHENING, AND CHEMICALLY STRENGTHENED GLASS AND IMAGE DISPLAY DEVICE PROVIDED WITH SAME

(54) 発明の名称: 化学強化用ガラス及び化学強化用ガラスの製造方法、並びに化学強化ガラス及びそれを備える画像表示装置

[図1]



AA Thickness/mm
BB Example

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a glass for chemical strengthening whereby strength can be enhanced beyond that of conventional soda-lime glass by a single chemical strengthening treatment the same as the conventional chemical strengthening treatment, and warping that occurs during a chemical strengthening step can be reduced. The present invention provides a float-formed glass for chemical strengthening, the glass containing 65-72% SiO₂, 3.6-8.6% Al₂O₃, 3.3-6% MgO, 6.5-9% CaO, 13-16% Na₂O, and 0-0.9% K₂O in terms of oxide-based mass percentage, the ratio (Na₂O + K₂O)/Al₂O₃ being 2.2-5, the glass for chemical strengthening wherein the plate thickness (g) thereof is 0.1 mm to 2 mm, and the SnO₂ amount on a bottom face in an unpolished state of the glass for chemical strengthening is 6.2 μg/cm² or less (0.1 ≤ t ≤ 1 mm) or (2t + 4.2)μg/cm² or less (1 < t ≤ 2 mm).

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2016/088652 A1



ロシア (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))

本発明は、従来と同様の化学強化処理を一回施すことで従来のソーダライムガラスより強度を向上させることが可能であり、かつ化学強化工程で発生する反りを低減できる化学強化用ガラスの提供を目的とする。本発明は、酸化物基準の質量百分率表示で、 SiO_2 を65~72%、 Al_2O_3 を3.6~8.6%、 MgO を3.3~6%、 CaO を6.5~9%、 Na_2O を13~16%及び K_2O を0~0.9%含有し、 $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ が2.2~5である、フロート成形された化学強化用ガラスであって、板厚 (t) が0.1mm以上2mm以下であり、前記化学強化用ガラスは、未研磨の状態のボトム面の SnO_2 量が $6.2\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下 ($0.1 \leq t \leq 1\text{mm}$) 又は $(2t+4.2)\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下 ($1 < t \leq 2\text{mm}$) である化学強化用ガラスを提供する。

明 細 書

発明の名称：

化学強化用ガラス及び化学強化用ガラスの製造方法、並びに化学強化ガラス及びそれを備える画像表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、タブレット型端末、ノート型パーソナルコンピューター、スマートフォン及び電子書籍リーダー等の情報機器に備えられたタッチパネルディスプレイのカバーガラス及びタッチセンサーガラス、カメラ、ゲーム機、携帯音楽プレーヤー等電子機器のカバーガラス、液晶テレビ及びパーソナルコンピューターのモニター等のカバーガラス、自動車インパネ等のカバーガラス、太陽電池用カバーガラス、並びにビルや住宅の窓に用いられる複層ガラス等に用いられる化学強化ガラスの素板ガラスとして好適な化学強化用ガラス及び化学強化用ガラスの製造方法並びに化学強化ガラスに関する。

背景技術

[0002] 近年、情報機器は、タブレット型端末、スマートフォン及び電子書籍リーダー等に見られるようにタッチパネルディスプレイを備えるものが主流となっている。タッチパネルディスプレイは、ディスプレイ用ガラス基板の上にタッチセンサーガラスとカバーガラスを重ねた構造を有している。また、OGS (One · glass · solution) と呼ばれるタッチセンサーガラスとカバーガラスを一体化した構成のものもある。

[0003] タッチセンサーガラス、カバーガラス及びOGSのガラスのいずれのガラスも薄く高強度であることが求められており、イオン交換で化学強化処理を施した化学強化ガラスが用いられている。

[0004] これらの化学強化ガラスの強化特性は、一般に、表面圧縮応力 (CS ; Compressive stress) と圧縮応力深さ (DOL ; Depth of layer) で表現されている。通常のソーダライムガラスを素板ガラスとして化学強化処理を施した場合、一般的にはCSが500~60

OMP a、DOLが6～10 μ mとなる化学強化ガラスが得られる。

[0005] また、強度向上のためイオン交換しやすい組成のアルミノシリケートガラスが提案されており、アルミノシリケートガラスを素板ガラスとして同じ化学強化処理を施した場合、CSが700～850MP a、DOLが20～100 μ mとなる化学強化ガラスが得られる。

[0006] これらの化学強化用ガラスは、フロート法もしくはフュージョン法（別名：オーバーフローダウンドロー法）により製造されている。フロート法は建築用窓ガラス等の製造方法として知られており、溶融錫の上に溶融ガラスを流し出して平板形状に成形する方法である。一方のフュージョン法はディスプレイ用無アルカリガラス等の製造方法として知られており、上部の樋からガラスを両側にオーバーフローさせ、下部のソードの先で融合させ平板形状に成形する方法である。化学強化用ガラスは、一般的に、ソーダライムガラスがフロート法で、アルミノシリケートガラスがフロート法とフュージョン法の両方の製法で製造されている。

フロート法によるガラス板は、フロート法製造装置（板状のガラスリボンに成形するフロート成形炉（フロートバス）と前記ガラスリボンを徐冷（冷却）する徐冷炉から成る）により製造される。徐冷されたガラスリボンは、その後所定の寸法に切断される。

[0007] フロート法で生産されるソーダライムガラスは、アルミノシリケートガラスに比べて安価である。しかしながら、従来のソーダライムガラスの化学強化ガラスでは、近年求められているようなガラス強度レベルにCSを向上させることが困難であった。そのため、ソーダライムガラスを使用した化学強化ガラスでガラス強度を向上させることが可能な化学強化処理方法が提案されている（例えば特許文献1を参照）。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：国際公開第2013/47676号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 特許文献1に開示の方法によると、厳密に制御された2段階の化学強化処理を必要としており、1段目と2段目の処理で成分の異なる硝酸塩を使用し処理温度も異なる。このため、2つの強化処理槽を使用して処理することになり、従来よりも製造コストがかかる方法であるため、安価であるというソーダライムガラスを使用することの優位性がなくなるものである。また、2回化学強化処理するため、強化後のガラスの反りが増大する。これを回避するため、錫浸入などの影響で強化特性の変わる表面層をあらかじめ除去しておく工程を加える必要があった。

[0010] 一方、フロート法は溶融錫の上で成形されており、錫に接触しているボトム面と接触しないトップ面では化学強化特性が異なる。このため、フロート法で生産されるガラスは化学強化工程の後、ガラスに反りが発生しやすい問題があった。

[0011] 本発明は、従来と同様の化学強化処理を一回施すことで従来のソーダライムガラスより強度を向上させることが可能であり、かつ化学強化処理で発生する反りを低減できる化学強化用ガラス及び化学強化用ガラスの製造方法、並びに化学強化ガラス及びそれを備える画像表示装置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

[0012] 本発明者らは、特定の組成を有するガラスを用いるとともに、フロート法によるガラス板の製造条件を適宜調整することによってガラス板の未研磨の状態におけるボトム面の SnO_2 量を特定範囲に制御することにより、従来と同様の化学強化処理を一回施すことで従来のソーダライムガラスより強度を向上させることが可能であり、かつ化学強化工程で発生する反りを低減できることを見出し、本発明を完成させた。

[0013] すなわち、本発明は以下のとおりである。

1. 酸化物基準の質量百分率表示で、 SiO_2 を65~72%、 Al_2O_3 を3.6~8.6%、 MgO を3.3~6%、 CaO を6.5~9%、 Na_2O を

1.3～1.6%及び K_2O を0～0.9%含有し、 $(Na_2O+K_2O)/Al_2O_3$ が2.2～5である、フロート成形された化学強化用ガラスであって、板厚(t)が0.1mm以上2mm以下であり、前記化学強化用ガラスは、未研磨の状態のボトム面の SnO_2 量が $6.2\mu g/cm^2$ 以下($0.1\leq t\leq 1mm$)又は $(2t+4.2)\mu g/cm^2$ 以下($1<t\leq 2mm$)である化学強化用ガラス。

2. 前記化学強化用ガラスの室温での屈折率を R_1 とし、前記化学強化用ガラスを徐冷点以上に加熱してから $1^\circ C/分$ の速度で室温まで徐冷した後の室温での屈折率を R_2 としたときに、 R_2-R_1 が0.0012以下である前項1に記載の化学強化用ガラス。

3. 酸化物基準の質量百分率表示で、 SiO_2 を65～72%、 Al_2O_3 を3.6～8.6%、 MgO を3.3～6%、 CaO を6.5～9%、 Na_2O を1.3～1.6%及び K_2O を0～0.9%含有し、 $(Na_2O+K_2O)/Al_2O_3$ が2.2～5である、フロート成形された化学強化用ガラスであって、板厚(t)が0.1mm以上2mm以下であり、前記化学強化用ガラスは、前記化学強化用ガラスの室温での屈折率を R_1 とし、前記化学強化用ガラスを徐冷点以上に加熱してから $1^\circ C/分$ の速度で室温まで徐冷した後の室温での屈折率を R_2 としたときに、 R_2-R_1 が0.0012以下となるようにフロート法製造装置の徐冷炉で冷却された化学強化用ガラスであり、かつ、未研磨の状態のボトム面の SnO_2 量が $6.2\mu g/cm^2$ 以下($0.1\leq t\leq 1mm$)又は $(2t+4.2)\mu g/cm^2$ 以下($1<t\leq 2mm$)である化学強化用ガラス。

4. $(Na_2O+K_2O+MgO+CaO)/Al_2O_3$ が8.9以下である前項1～3のいずれか1項に記載の化学強化用ガラス。

5. $MgO/(MgO+CaO)$ が0.27以上である前項1～4のいずれか1項に記載の化学強化用ガラス。

6. 酸化物基準の質量百分率表示で、 Fe_2O_3 換算として0.01～0.2%の酸化鉄をさらに含有し、 $Redox(Fe^{2+}/(Fe^{2+}+Fe^{3+}))\times 1$

00) が18%以上35%以下である前項1～5のいずれか1項に記載の化学強化用ガラス。

7. 前項1～6のいずれか1項に記載の化学強化用ガラスとなるようにガラスを溶解し、ガラス板にフロート成形した後、徐冷することを含む化学強化用ガラスの製造方法。

8. 前項1～6のいずれか1項に記載の化学強化用ガラスを化学強化した化学強化ガラス。

9. 前項8に記載の化学強化ガラスを備える画像表示装置。

10. 酸化物基準の質量百分率表示で、 SiO_2 を65～72%、 Al_2O_3 を3.6～8.6%、 MgO を3.3～6%、 CaO を6.5～9%、 Na_2O を13～16%及び K_2O を0～0.9%含有し、 $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3$ が2.2～5であるガラスを溶解する溶解工程と、

前記溶解したガラスをフロート法製造装置で板厚(t)が0.1mm以上2mm以下のガラスリボンに成形する成形工程と、

前記成形されたガラスリボンを徐冷する徐冷工程と、

前記徐冷したガラスリボンを切断する切断工程とを備えた化学強化用ガラスの製造方法であって、

前記成形工程において、前記ガラスの未研磨の状態のボトム面の SnO_2 量が $6.2 \mu\text{g} / \text{cm}^2$ 以下($0.1 \leq t \leq 1 \text{mm}$)又は $(2t + 4.2) \mu\text{g} / \text{cm}^2$ 以下($1 < t \leq 2 \text{mm}$)となるようにフロート成形炉で成形し、

前記徐冷工程において、前記ガラスの室温での屈折率を R_1 とし、前記ガラスを徐冷点以上に加熱してから $1^\circ\text{C} / \text{分}$ の速度で室温まで徐冷した後の室温での屈折率を R_2 としたときに、 $R_2 - R_1$ が0.0012以下となるように徐冷炉で冷却することを特徴とする化学強化用ガラスの製造方法。

11. 前記ガラスが、酸化物基準の質量百分率表示で、 Fe_2O_3 換算として0.01～0.2%の酸化鉄をさらに含有し、前記溶解工程において $(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}) / (\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}) \times 100$ が18%以上35%以下となるように前記ガラスを溶解する、前項10に記載の化学強化用ガラスの製造方法。

12. $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{CaO}) / \text{Al}_2\text{O}_3$ が8.9以下である前項10または11に記載の化学強化用ガラスの製造方法。

13. $\text{MgO} / (\text{MgO} + \text{CaO})$ が0.27以上である前項10～12のいずれか1項に記載の化学強化用ガラスの製造方法。

発明の効果

[0014] 本発明の化学強化用ガラスは、特定の組成を有し、特に Al_2O_3 と $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ の含有量が特定範囲であり、また、当該化学強化用ガラスの未研磨の状態におけるボトム面の SnO_2 量が特定範囲に制御されたものである。したがって、一回の化学強化処理によりCSの値を効果的に向上すると同時に化学強化により発生する反りを低減でき、かつ失透温度と高温粘性の上昇を抑えてソーダライムガラス用のフロート窯で容易に製造可能なものである。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]図1は、ガラス板の厚みとボトム面 SnO_2 濃度の関係を示す図である。

[図2]図2は、 $\text{CS} \times \text{DOL}$ と反りとの相関関係を示す図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下において、本発明の化学強化用ガラス及び該化学強化用ガラスに化学強化処理を施した化学強化ガラスを、本発明のガラスと総称する。また、本明細書においては、フロート法で製造（成形）されたガラス（フロート成形されたガラス）をフロートガラスともいう。また、フロート法で製造（成形）された化学強化用ガラス（フロート成形された化学強化用ガラス）を、化学強化用フロートガラスともいう。

[0017] <化学強化用ガラス>

以下に本発明の一実施形態について説明する。本実施形態の化学強化用ガラスは、酸化物基準の質量百分率表示で SiO_2 を65～72%、 Al_2O_3 を3.6～8.6%、 MgO を3.3～6%、 CaO を6.5～9%、 Na_2O を13～16%、 K_2O を0～0.9%、を含有し、 $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) / \text{A}$

Al_2O_3 が2.2～5であることを特徴とする。

[0018] 本実施形態の化学強化用ガラスにおいて、ガラス組成を前記範囲に限定した理由を以下に説明する。

[0019] 本発明者らは、フロート法で成形されたガラスのガラス組成とボトム面での錫の浸入量との関係性を調査し、ガラス中の Al_2O_3 の含有量が錫の浸入に影響し、 Al_2O_3 成分が増えると錫浸入を抑制する作用があることを見出した。ボトム面に錫が浸入すると、主にDOLが低減されやすい。また、 Al_2O_3 は化学強化におけるイオン交換性能を向上させる作用があり、特にCSを向上する作用が大きい。また、ガラスの耐候性を向上する。さらに、 SO_2 処理を行った際に脱アルカリを促進させる作用がある。

[0020] Al_2O_3 の含有量は、3.6%以上であり、好ましくは3.9%以上、より好ましくは4.2%以上、さらに好ましくは4.5%以上である。また、 Al_2O_3 の含有量は、8.6%以下であり、より好ましくは8%以下、さらに好ましくは7.5%以下、特に好ましくは7%以下である。 Al_2O_3 の含有量が3.6%以上であると、錫の浸入を抑制する効果が顕著になり、また、イオン交換により所望のCS値が得られ、フロートバス内でのガラスリボンのトップ面の水分量変化に対する主にCSの安定性の効果、脱アルカリ促進効果が得られる。一方、 Al_2O_3 の含有量が8.6%以下であると、ガラスの粘性が高くなりすぎず、失透温度が粘性に対して大きくは上昇しないため、ソーダライムガラス生産ラインでの溶解、成形の点で優位である。

[0021] SiO_2 は、ガラス微細構造の中で網目構造を形成する成分として知られており、ガラスを構成する主要成分である。 SiO_2 の含有量は、65%以上であり、好ましくは66%以上、より好ましくは66.5%以上、さらに好ましくは67%以上である。また、 SiO_2 の含有量は、72%以下であり、好ましくは71.5%以下、より好ましくは71%以下である。 SiO_2 の含有量が65%以上であるとガラスとしての安定性や耐候性の点で優位である。一方、 SiO_2 の含有量が72%以下であると溶解性及び成形性の点で優位である。

- [0022] MgOは、ガラスを安定化させる成分であり、必須である。MgOの含有量は、3.3%以上、好ましくは3.6%以上、より好ましくは3.9%以上である。また、MgOの含有量は、6%以下であり、好ましくは5.7%以下、より好ましくは5.4%以下である。MgOの含有量が3.3%以上であると、高温での溶解性が良好になり、失透が起こり難くなる。一方、MgOの含有量が6%以下であると、失透の起こりにくさが維持され、十分なイオン交換速度が得られる。
- [0023] CaOは、ガラスを安定化させる成分であり、必須である。CaOの含有量は、6.5%以上であり、好ましくは6.7%以上、より好ましくは6.8%以上、さらに好ましくは6.9%以上である。また、CaOの含有量は、9%以下であり、好ましくは8.5%以下、より好ましくは8.2%以下、さらに好ましくは8%以下、よりさらに好ましくは7.7%以下である。CaOの含有量が6.5%以上であると、高温での溶解性が良好になり、失透が起こり難くなる。一方、CaOの含有量が9%以下であると、十分なイオン交換速度が得られ、所望のDOLが得られる。
- [0024] アルカリ土類金属、すなわちMgOとCaOは、アルカリ金属のイオン交換を阻害する成分であるが、MgOは、CaOに比べてイオン交換阻害の影響が著しく小さい。MgO / (MgO + CaO) の比率は0.27以上が好ましく、より好ましくは0.29以上、更に好ましくは0.31以上である。一方、CaOに対するMgOの割合が多くなりすぎるとガラス粘性曲線の温度に対する傾きが緩やかになるため、高温粘性（後述の T_2 や T_4 ）は上昇し、低温粘性（後述の歪点や T_g ）は低下する。この結果、溶解、成形が困難になるとともに、化学強化温度での応力緩和が起こり易くなる。MgO / (MgO + CaO) の比率は0.48以下が好ましく、より好ましくは0.46以下、更に好ましくは0.44以下である。
- [0025] Na₂Oはイオン交換により表面圧縮応力層を形成させる必須成分であり、DOLを深くする作用がある。またガラスの高温粘性と失透温度を下げ、ガラスの溶解性、成形性を向上させる成分である。Na₂Oは非架橋酸素（NB

O ; Non · bridge · oxygen) を生み出す成分であり、ガラス中の水分量が増加したときの化学強化特性の変動が少なくなる。

[0026] Na_2O の含有量は、13%以上であり、好ましくは13.4%以上、より好ましくは13.8%以上である。また、 Na_2O の含有量は、16%以下であり、好ましくは15.6%以下、より好ましくは15.2%以下である。 Na_2O の含有量が13%以上であると、イオン交換により所望の表面圧縮応力層を形成することができ、水分量変化に対する変動も抑えられる。一方、 Na_2O の含有量が16%以下であると、十分な耐候性が得られ、熱膨張係数が大きくなり過ぎないので化学強化処理後にガラスを反り難くすることができる。

[0027] K_2O はイオン交換速度を増大しDOLを深くする効果があり、非架橋酸素を増大させる成分であるため、0.9%以下の範囲で含有してもよい。0.9%以下であるとDOLが深くなり過ぎず、また十分なCSが得られる。 K_2O を含有する場合は0.9%以下が好ましく、より好ましくは0.7%以下、さらに好ましくは0.5%以下である。また、少量の K_2O は、フロート成形時にボトム面からの錫の浸入を抑える効果があるため、フロート成形際には含有することが好ましい。この場合、 K_2O の含有量は0.05%以上が好ましく、より好ましくは0.1%以上、さらに好ましくは0.15%以上、よりさらに好ましくは0.2%以上である。

[0028] Al_2O_3 はCSを向上させる作用があるのに対し、 Na_2O はDOLを深くすると同時にCSを低下させる作用がある。また、 K_2O はイオン交換速度を増大しDOLを深くする作用がある。したがって、 Al_2O_3 、 Na_2O 、 K_2O を特定の比率で含有することにより、化学強化処理によるCSの値を向上することが可能となる。 $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3$ の比率は5以下であり、好ましくは4.5以下であり、より好ましくは4以下である。

[0029] Al_2O_3 は失透温度と高温粘性を上げる成分であり、 Na_2O と K_2O は両者を下げる成分である。 $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3$ が2.2未満であると、失透温度が高くなり、高温粘性も高くなる。また、DOLが必要以上に

浅くなる可能性がある。ガラス溶解温度を必要以上に上げず、失透を出さずに安定的に生産し、かつ化学強化強度の向上に必要なDOLを維持するために好ましい $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3$ の比率は、2.2以上であり、好ましくは2.4以上であり、より好ましくは2.6以上である。

[0030] また、本発明者らは、多くの種類の組成のガラスをフロート成形して、錫の浸入と、組合せ組成との関係について試験、評価したところ、本発明においては、 $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{CaO}) / \text{Al}_2\text{O}_3$ が好ましくは8.9以下であると、ボトム面への錫の浸入がより良好に抑制されることを見出した。 $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{CaO}) / \text{Al}_2\text{O}_3$ は、より好ましくは8以下、さらに好ましくは7.5以下、よりさらに好ましくは7以下である。また高温粘性を必要以上に上昇させないためには、好ましくは3.8以上、より好ましくは4.4以上であり、さらに好ましくは5以上である。

[0031] さらに、本発明においては、 $(\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO}) / \text{Al}_2\text{O}_3$ が好ましくは6.9以下、より好ましくは6以下、さらに好ましくは5.5以下、よりさらに好ましくは5以下であると、錫の浸入がさらに抑制されることを見出した。また高温粘性を必要以上に上昇させないためには好ましくは3.3以上、より好ましくは3.8以上であり、さらに好ましくは4.2以上である。

[0032] Fe_2O_3 は自然界及び生産ラインのあらゆるところに存在するため、その含有量をゼロにすることが極めて困難な成分である。酸化状態にある Fe_2O_3 が黄色の着色原因となり、還元状態にある FeO が青色の着色原因となることが知られており、両者のバランスでガラスは緑色に着色する。本実施形態のガラスをディスプレイ、窓ガラス、ソーラー用に用いる場合、濃い着色は好ましくない。全鉄量（トータル Fe ）を Fe_2O_3 として換算し、その含有量が0.2%以下であることが好ましく、より好ましくは0.15%以下、さらに好ましくは0.13%以下である。また、その含有量は好ましくは0.01%以上であり、より好ましくは0.015%以上である。

[0033] 本実施形態のガラスを特にディスプレイ用に用いる場合は、透過色を自然な色調に保つため FeO による青い着色は好ましくない。また、ソーラー用

に用いる場合は、FeOによる赤外線吸収は好ましくない。このため、FeOが少ないガラスが好ましい。ガラス中のFeOとFe₂O₃の比率は、一般にRedox ($Fe^{2+} / (Fe^{2+} + Fe^{3+}) \times 100 (\%)$) として表現される。ガラスのRedoxは主にガラスの溶解温度で決まり、高い温度で溶解すると上がり、低い温度で溶解すると下がる。色調及び赤外線吸収を抑えるために、ガラスのRedoxは35%以下であることが好ましく、より好ましくは32%以下、さらに好ましくは30%以下である。溶解温度を下げ過ぎるとガラス中の泡や未溶融物の欠点が増加するため、ガラスのRedoxは18%以上であることが好ましく、より好ましくは21%以上、さらに好ましくは23%以上である。

本発明においては、ガラスのRedoxが上記範囲となるように、ガラス原料を溶解窯で溶融ガラスに溶解することが好ましい。

[0034] この他、ガラス溶融の清澄剤として、硫酸塩、塩化物、フッ化物などを適宜含有してもよい。硫酸塩を含有する場合のガラス中のSO₃含有量は、0.02%以上が好ましく、より好ましくは0.05%以上であり、さらに好ましくは0.1%以上である。また、SO₃の含有量は、0.4%以下が好ましく、より好ましくは0.35%以下であり、さらに好ましくは0.3%以下である。SO₃の含有量が0.02%以上であると、十分に清澄し泡欠点を抑制できる。一方、SO₃の含有量が0.4%以下であると、ガラス中に発生する硫酸ナトリウムの欠点を抑制できる。

[0035] 本発明のガラスは本質的に以上で説明した成分からなるが、本発明の目的を損なわない範囲でその他の成分を含有してもよい。そのような成分を含有する場合、それら成分の含有量の合計は3%以下であることが好ましく、より好ましくは2%以下、さらに好ましくは1%以下、よりさらに好ましくは0.5%以下である。以下、上記その他成分について例示的に説明する。

[0036] B₂O₃は高温での溶融性またはガラス強度の向上のために、2%以下の範囲で含有してもよい。一般的には、Na₂OまたはK₂Oのアルカリ成分とB₂O₃を同時に含有すると揮散が激しくなり、煉瓦を著しく浸食するので、B₂

O_3 は実質的に含有しないことが好ましい。なお、「実質的に含有しない」とは、不可避的不純物として含有される場合を除き含有しないことを意味するものであり、以下においても同様である。

- [0037] SrO 及び BaO は必須ではないが、ガラスの高温粘性を下げ、失透温度を下げる目的で少量を含有してもよい。 SrO または BaO にはイオン交換速度を低下させる作用があるため、含有する場合は、 SrO または BaO として1%以下であることが好ましく、より好ましくは0.5%以下である。 SrO と BaO の含量は好ましくは1%以下、より好ましくは0.5%以下である。
- [0038] TiO_2 は、天然原料中に多く存在し、黄色の着色源となる。 TiO_2 を含有する場合の量は、0.5%以下であることが好ましく、より好ましくは0.2%以下、さらに好ましくは0.15%以下、よりさらに好ましくは0.1%以下である。 TiO_2 の含有量が0.5%以下であることでガラスが黄色味を帯びる現象を回避できる。
- [0039] ZnO はガラスの高温での熔融性を向上するために、たとえば2%まで含有してもよい。しかし、フロート法で製造する場合には、フロートバスで還元され製品欠点となるので、0.5%以下が好ましく、実質的に含有しないことがより好ましい。
- [0040] ZrO_2 は化学強化後のCSを向上させる成分である。 ZrO_2 を含有する場合の含有量は2%以下が好ましく、1%以下がより好ましく、0.5%以下がさらに好ましい。 ZrO_2 が2%以下であることで失透温度の上昇を回避できる。高温粘性の上昇を抑えたい場合には、炉材から混入する ZrO_2 を除き、実質的に含有しないことが好ましい。
- [0041] Li_2O はTgを低くして応力緩和を起しやすくし、その結果安定した表面圧縮応力層を得られなくする成分であるので実質的に含有しないことが好ましく、含有する場合であってもその含有量は1%未満であることが好ましく、より好ましくは0.1%以下、特に好ましくは0.01%未満である。
- [0042] 本実施形態のガラスは、製造特性、商品特性の両面で、通常のソーダライ

ムガラスから容易に変更可能であることに特徴がある。通常のソーダライムガラスで、ガラス溶解時の高温粘性の基準となる $\log \eta = 2$ の温度 (T_2) は、一般に $1445 \sim 1475^\circ\text{C}$ である。ここで粘性 η の単位は、 $\text{dPa} \cdot \text{s}$ である。

[0043] 溶解時高温粘性の上昇がプラス 50°C くらいまでの範囲であれば、通常のソーダライムガラスを溶解していた溶解窯で容易に製造可能である。本発明のガラスの溶解における高温粘性は、 T_2 が 1520°C 以下であることが好ましく、より好ましくは 1500°C 以下である。

[0044] 通常のソーダライムガラスで、フロート法によるガラス成形時の高温粘性の基準となる $\log \eta = 4$ の温度 (T_4) は、一般に $1020 \sim 1050^\circ\text{C}$ である。この粘性となる温度での高温粘性の上昇がプラス 30°C くらいまでの範囲であれば、通常のソーダライムガラスを成形していたフロート法製造装置で容易に製造可能である。本実施形態のガラスの成形における高温粘性は、 $\log \eta = 4$ となる温度 (T_4) が 1080°C 以下であることが好ましく、より好ましくは 1060°C 以下である。

[0045] 失透温度 (T_L) は、フロート法でガラスを製造する際には、前述の T_4 と比較して失透発生の危険性が判断される。一般にガラスの失透温度が T_4 より 15°C 高い温度以下であればフロート法で失透の発生なしに製造可能であり、好ましくは、 T_4 以下である。すなわち、 $T_4 - T_L$ は、 -15°C 以上であり、好ましくは 0°C 以上である。

[0046] 通常のソーダライムガラスは、室温での比重が $2.490 \sim 2.505$ である。本実施形態のガラスと通常のソーダライムガラスを同一の製造設備（溶解窯及びフロート法製造装置）で交互に生産することを考えると、比重の変動が、好ましくは 0.03 以下、より好ましくは 0.01 以下であると組成変更が容易である。本実施形態のガラスの比重は、 2.480 以上、 2.515 以下であることが好ましい。

[0047] 化学強化処理を施す温度は、ガラスの歪点を基準に有効な処理温度を決定することができる。一般に化学強化処理は、歪点より $50 \sim 100^\circ\text{C}$ 低い温

度で実施されている。通常のソーダライムガラスの歪点は、490～520℃である。

[0048] 本実施形態のガラスは、これまでと同じ化学強化処理を適用するため、歪点が480～540℃であることが好ましく、より好ましくは、490～530℃である。歪点の測定は熟練した技術を必要とするため、熱膨張係数を測定してガラス転移点 T_g を求め、これで代用することがある。一般に T_g は歪点よりも約40℃高い温度となる。本実施形態のガラスの T_g は、520～580℃であることが好ましく、より好ましくは、530～570℃である。

[0049] 通常のソーダライムガラスの熱膨張係数は、50～350℃の温度範囲において、一般的に $85\sim 93\times 10^{-7}\text{℃}^{-1}$ の値となっている。ディスプレイ用のガラスは、成膜や貼り合わせなど様々な工程を経て情報機器などの製品となる。その際、熱膨張係数は、従来の値から大きく変動しないことが求められる。本実施形態のガラスの熱膨張係数は、好ましくは $83\times 10^{-7}\sim 95\times 10^{-7}\text{℃}^{-1}$ であり、より好ましくは $85\times 10^{-7}\sim 93\times 10^{-7}\text{℃}^{-1}$ である。

[0050] <化学強化用ガラスの製造>

本実施形態の化学強化用ガラスは、フロート法により成形されたガラス板である。また、平板に成形した後、曲げ加工を施したガラス板でもよい。本実施形態の化学強化用ガラス（ガラス板）は、板厚（ t ）が0.1mm以上2mm以下であり、当該ガラス板の未研磨の状態におけるボトム面の SnO_2 量が $6.2\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下（ $0.1\leq t\leq 1\text{mm}$ ）又は $(2t+4.2)\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下（ $1<t\leq 2\text{mm}$ ）となる条件で製造されたガラス板である。また、当該化学強化用ガラスの室温（例えば25℃）における屈折率を R_1 とし、当該化学強化用ガラスを徐冷点以上に加熱してから1℃/分の速度で室温（例えば25℃）まで徐冷した後の当該化学強化用ガラスの屈折率を R_2 としたときに、 R_2-R_1 が0.0012以下となる条件で製造されたものであることが好ましい。さらに、 $\text{Redox}(\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+}))\times 1$

00) が18%以上35%以下となる条件で製造されたものであることが好ましい。

[0051] 本実施形態の化学強化用ガラスは、フロート法で成形され、まず、フロート成形幅の連続したリボン状のガラスが得られる。その後、運搬や化学強化処理に適した大きさに切断され、最終的には使用目的に適した大きさに切断される。すなわち、タブレット型端末またはスマートフォン等のディスプレイの大きさであったり、ビルまたは住宅の窓ガラスの大きさとなる。ディスプレイでは短辺が45mm以上、窓ガラスでは短辺が200mm以上の大きさとなる。また、化学強化処理槽に浸漬するために長辺が2000mm以下であることが好ましい。本実施形態のガラスは、一般的には矩形に切断されているが、円形または多角形などの他の形状でも問題なく、穴あけ加工を施したガラスも含まれる。

[0052] フロート法で成形されたガラスは化学強化後に反りが生じて平坦性が損なわれやすい。該反りは、フロート成形時に溶融錫と接触しないガラス面であるトップ面と、溶融錫と接触するガラス面であるボトム面との化学強化の入り方が異なることにより生じる。

[0053] 前述のようにガラス組成中の Al_2O_3 成分が増えるとボトム面への錫浸入が抑制される。錫は、ガラスリボンがフロートバスを通過する間にボトム面に浸入するため、その浸入量は、フロートバスの温度、バス上部の雰囲気、溶融錫の純度、ガラスの通過時間などにも依存する。

[0054] ソーダライムガラスのフロート成形は、通常、バス入口が約1050℃、バス出口が約600℃の温度で行われる。2mm以下の薄板の成形では、ガラスリボンの両端をアシストロールで抑えて幅の縮小を防ぎながら引き出し方向に引っ張ることで薄い肉厚に調整する。本実施形態のガラスは、ソーダライムガラスと同じ温度で成形することが可能である。すなわち、バス入口は1020～1100℃が好ましく、バス出口は570～650℃が好ましい。

[0055] ガラスリボンのフロートバス通過の速度、すなわちバス滞在時間は通常1

5分～60分であるが、ボトム面への錫浸入を低く抑えるためにより短い時間とすることが好ましい。バス滞在時間は12分以下が好ましく、より好ましくは10分以下、さらに好ましくは8分以下、特に好ましくは7分以下である。

[0056] 本実施形態のガラス板は、前述の好ましい滞在時間を実現することにより、板厚 (t) が 0.1 mm 以上 2 mm 以下であり、未研磨の状態でのボトム面の SnO_2 量が $6.2\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下 ($0.1 \leq t \leq 1\text{ mm}$) 又は $(2t + 4.2)\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下 ($1 < t \leq 2\text{ mm}$) となる。未研磨の状態でのボトム面の SnO_2 量は、より好ましくは、 $5.9\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下 ($0.1 \leq t \leq 1\text{ mm}$) 又は $(2t + 3.9)\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下 ($1 < t \leq 2\text{ mm}$) であり、さらに好ましくは、 $5.6\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下 ($0.1 \leq t \leq 1\text{ mm}$) 又は $(2t + 3.6)\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下 ($1 < t \leq 2\text{ mm}$) である。

[0057] ボトム面の SnO_2 量は単位面積あたりの Sn 含有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ボトム面から $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上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。 SnO_2 はボトム面から数 μm の深さで浸入するため、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上のエッチングを行うとほぼ一定の値となる。また、 SnO_2 浸入の深さ方向プロファイルは一定の形状となるため、ボトム面の蛍光 X 線分析でも検量線を使用して求めることができる。

[0058] 本実施形態のガラスは、溶融錫と接触しても SnO_2 の浸入量が少なく、フロートガラスのトップ面とボトム面間の化学強化特性の差が少ないので、化学強化時の反りを低減できる効果を発揮する。このことにより、本実施形態のガラスは、薄板にしても化学強化処理後の反りが小さく、また、化学強化処理を施すことにより、反りが小さく高強度となる。

[0059] ソーダライムガラスの溶解は、通常、溶融窯の最高温度が約 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ の温度で行われる。一般にガラス中の Al_2O_3 の含有量が増加すると、前述の T_2 が上がるので、ガラスの溶解温度を高くする必要がある。しかし、本実施形態のガラスは、 Al_2O_3 と $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ の含有量をバランスよく増

加しているため、 T_2 が上がらず、通常のソーダ石灰ガラスと同じ温度で溶解可能である。

[0060] ガラスの溶解温度が高くなると、前述のようにRedoxが高くなる。本実施形態のガラスの製造方法では、青い着色や赤外線吸収を抑制するため、溶解の最高温度は 1560°C 以下であることが好ましく、より好ましくは 1540°C 以下、さらに好ましくは 1520°C 以下である。また、泡や未溶融物といったガラス中に発生する欠点を防止するためには、 1440°C 以上が好ましく、 1460°C 以上がより好ましい。

[0061] 本実施形態のガラス板は、前述の好ましい溶解温度を実現することにより、ガラスのRedoxは35%以下であり、より好ましくは32%以下、さらに好ましくは30%以下である。ガラスのRedoxは18%以上であり、より好ましくは21%以上、さらに好ましくは23%以上である。

[0062] ガラスのRedoxは、例えば、ピピリジル吸光光度法により Fe^{2+} を定量し、蛍光X線から求めたトータル Fe_2O_3 の値から、 $\text{Fe}^{2+} / (\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ を算出することにより求めることができる。この他にも、分光光度計の測定で、赤外線の吸収係数(Fe^{2+})と紫外線の吸収係数(Fe^{3+})を求めて算出することも可能である。

[0063] ガラスのRedox、すなわちFeイオンの価数は、As、Sb、Ce、Snなどの多価イオンが共存する状況では正確な溶解温度の指標とはならない。これらのイオンが共存しているとFeイオンの価数が昇温、降温の熱履歴で変化する。またRedoxの分析も不正確になる。本実施形態のガラス板は、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 、 CeO_2 、 SnO_2 などの成分の含有量が Fe_2O_3 に比べて十分に少なく、Feイオンの価数変化に実質的に影響を与えないガラスである。なお、ボトム面に浸入する SnO_2 は、ガラス板全体では50ppm以下の濃度であり、 Fe_2O_3 に比べて十分に少ない。

[0064] 本実施形態の化学強化用ガラスは、化学強化処理によるCSの値をより向上させるために、ガラスの構造温度が低くなっていることが好ましい。ガラス中の原子は液相状態の配列構造をしており、この構造が凍結された温度を

構造温度と言う。ガラスの構造温度は、ガラスの徐冷点から200℃付近までの冷却速度で決まり、ゆっくり徐冷することで構造温度が下がり、同じ組成のガラスでも密度が高くなる。ガラスの密度が高くなるとイオン交換で発生する圧縮応力がより大きくなるためCSの値が大きくなる。

[0065] 本実施形態のガラスはフロート法で製造されたガラスであり、フュージョン法と比較して長い徐冷炉で徐冷が施される。フロートバス出口後のレヤー（徐冷炉）の入り口通過後、ガラスの徐冷点から200℃付近（好ましくは200℃以下）までの冷却速度は、前記ガラス構造温度を低減させることを考慮すると200℃/分以下であることが好ましく、より好ましくは130℃/分以下、さらに好ましくは80℃/分以下である。

[0066] ガラスの構造温度の変化は、簡便な方法として、ガラスの屈折率変化によって見積もることができる。まず、成形したガラス板の室温（例えば25℃）における屈折率（ R_1 ）を測定する。また、そのガラス板を徐冷点以上に加熱してから1℃/分の速度で室温（例えば25℃）まで徐冷した後（以下、再徐冷処理ともいう）、再び室温でのガラス板の屈折率（ R_2 ）を測定する。そして、再徐冷処理前後で測定される屈折率の差（ $R_2 - R_1$ ）によって、成形されたガラスの構造温度が、1℃/分で冷却した時の構造温度に対してどれくらい高い状態であったかを知ることができる。

[0067] ガラスの屈折率測定は、最小偏角法、臨界角法、Vブロック法などが知られており、本発明の効果の検証には、いずれの測定法も用いることができる。本実施形態の化学強化用ガラスは、再徐冷処理前後における屈折率の差（ $R_2 - R_1$ ）が、0.0012以下であることが好ましく、より好ましくは0.0011以下、さらに好ましくは0.0010以下である。屈折率の差が、0.0012以下であるとガラス板の構造温度が低下しており、CSの向上が顕著になる。

[0068] 本発明では上述のように、徐冷炉内でのガラスリボンの徐冷点から200℃付近までの冷却速度が遅いこと（徐冷炉内でのガラスリボンの搬送速度が実質的に遅いことに相当）が好ましい。ここでガラスリボンは、フロートバ

スから徐冷炉へ連続して搬送されることから、前記冷却速度が遅いことはフロートバス内のガラスリボンの搬送速度が遅いことに相当する。フロートバス内のガラスリボンの搬送速度が遅いと、ガラスリボンのボトム面への錫の浸入量が増加する方向となるが、本発明では、錫の浸入量が抑制されるため、その影響が少ない。すなわち本発明では、ガラスの構造温度が低い場合であっても（たとえば、上記再徐冷処理前後における屈折率の差が0.0012以下であっても）、錫の浸入量が抑制される（具体的には、未研磨でのボトム面の SnO_2 量が $6.2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下（ $0.1 \leq t \leq 1 \text{ mm}$ ）又は（ $2t + 4.2$ ） $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下（ $1 < t \leq 2 \text{ mm}$ ）である）。

[0069] この他に、化学強化後のガラスの反りを低減する表面処理手法と組み合わせて製造してもよい。具体的にはトップ面表層に脱アルカリ処理を行い、トップ面のイオン交換能力を低下させ、化学強化で発生するトップ面の応力をボトム面の応力と釣り合わせることで反りを低減できる。

[0070] フロート法により成形されるガラス板のトップ面脱アルカリの手法として、フロートバス内、もしくはレヤーにおいて、トップ面表層を酸性ガスで処理することが有効である。酸性ガスとしては、 SO_2 ガス、 HCl ガスまたは HF ガスから選ばれる少なくとも1種の酸性ガス、もしくはこれらから選ばれる少なくとも1種の酸性ガスを含む混合ガスが挙げられる。

[0071] 本発明の化学強化用ガラスは、所定のガラス組成になるように、原料を溶解窯で熔融ガラスに溶解し、フロート成形炉（フロートバス）で板状のガラスリボンに成形した後、徐冷炉にて徐冷（冷却）を行うことで得られる。その後、所定の寸法に切断される。

[0072] 本発明の化学強化用ガラスにおけるガラス板の板厚 t は、 0.1 mm 以上であり、好ましくは 0.2 mm 以上、より好ましくは 0.3 mm 以上である。また、ガラス板の板厚 t は 2 mm 以下であり、好ましくは 1.8 mm 以下、より好ましくは 1.6 mm 以下、さらに好ましくは 1.4 mm 以下、よりさらに好ましくは 1.2 mm 以下、さらに好ましくは 1 mm 以下である。

[0073] ガラス板の板厚 t が 0.1 mm 以上であると後述する化学強化処理により

十分な強度向上の効果がある。ガラス板の板厚 t が 2 mm 以下では、物理強化による強度向上は期待できないが、化学強化により顕著な強度向上が可能になる。

[0074] <化学強化処理>

本実施形態の化学強化処理は、従来公知の化学強化処理方法によって行うことができる。また、化学強化処理の前に、用途に応じた形状加工、例えば、切断、端面加工及び孔あけ加工などの機械的加工や、曲げ加工を行ってもよい。

[0075] 化学強化処理により、大きなイオン半径のアルカリ金属イオン（典型的には、Kイオン）を含むアルカリ金属塩（例えば、硝酸カリウム塩）の融液に浸漬などによって、ガラス基板を接触させることにより、ガラス基板中の小さなイオン半径の金属イオン（典型的には、Naイオン）が大きなイオン半径の金属イオンと置換される。

[0076] 化学強化処理は、例えば、340～550℃の硝酸カリウム溶融塩中にガラス板を5分～24時間浸漬することによって行うことができる。イオン交換条件は、ガラスの粘度特性や、用途、板厚、ガラス内部の引っ張り応力等を考慮して最適な条件を選択すればよい。

[0077] イオン交換処理を行うための溶融塩としては、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て用いてもよい。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。

[0078] 本発明において、化学強化処理の処理条件は、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。

[0079] <化学強化ガラス>

本発明の化学強化用ガラスを化学強化することにより、化学強化ガラス（化学強化ガラス製品）を得ることができる。化学強化ガラス製品としては、ディスプレイ装置などのカバーガラス並びにビルや住宅の窓に用いられる複

層ガラス等が挙げられる。

- [0080] 例えば、本実施形態で好ましい事例の一つである、0.7 mmまたは1.1 mmの板厚のガラス板で、8 μ m以上のDOLが得られるように化学強化した時のCSの値は、純度99.8%以上の高純度硝酸カリウム塩を使用した一回の化学強化では、700 MPa以上であり、好ましくは730 MPa以上、より好ましくは760 MPaである。量産規模の化学強化、例えば純度98%の硝酸カリウム塩の化学強化では560 MPa以上であり、好ましくは590 MPa以上、より好ましくは620 MPa以上である。化学強化処理後にガラスの切断を行う場合は、900 MPa以下が好ましく、より好ましくは850 MPa以下である。
- [0081] 本発明において、CSの向上を確認する時に使用する硝酸塩は、99.5%以上の高純度硝酸カリウムが好ましい。繰り返し使用後の硝酸塩を使用した場合は、混入するナトリウム等の影響により、CSの値が低くなるだけでなく、CS向上の効果が不明確になる心配がある。
- [0082] 化学強化応力を測定する際、DOLが浅いと表面応力の測定が不正確になる。CSの向上を確認するための化学強化では、DOLを8 μ m以上とすることが好ましい。一定温度の化学強化処理では、強化時間が増加すると時間の平方根に比例してDOLが増大し、CSは低下する。CSの向上を確認するための化学強化では、DOLが20 μ m以下であることが好ましい。
- [0083] 本実施形態の化学強化ガラスのDOLの値は、6 μ m以上であることが好ましく、より好ましくは8 μ m以上、特にガラスの扱い傷の影響を受ける場合には10 μ m以上であることが好ましい。化学強化処理後の切断を可能とするためには、化学強化ガラスのDOLの値は30 μ m以下であることが好ましく、より好ましくは25 μ m以下、さらに好ましくは20 μ m以下である。
- [0084] 本実施形態のガラスの化学強化特性評価の具体的一例として、後述する参考例1及び2に示すサンプル作成及び評価方法で、ガラスを純度99.8%の硝酸カリウム熔融塩で435℃・200分間の一回の化学強化処理したと

きに発生する表面応力は、DOLが好ましくは $8\mu\text{m}$ 以上であり、より好ましくは $8.5\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $9\mu\text{m}$ 以上である。このときのCSは好ましくは 700MPa 以上であり、より好ましくは 730MPa 以上、さらに好ましくは 750MPa 以上、よりさらに好ましくは 760MPa 以上である。

また、後述する実施例に示す評価方法で、トップ面が脱アルカリ処理されていないフロート法で製造されたガラスを純度 98% の硝酸カリウム熔融塩で $425^{\circ}\text{C}\cdot 90$ 分間の一回の化学強化処理したときに発生する表面応力は、DOLが好ましくは $6\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $6.5\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $6.8\mu\text{m}$ 以上である。このときのCSは好ましくは 630MPa 以上、より好ましくは 640MPa 以上、さらに好ましくは 650MPa 以上、よりさらに好ましくは 655MPa 以上である。

[0085] なお、本発明の化学強化ガラスの表面圧縮応力層の深さ及び表面圧縮応力値は、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。

[0086] 本実施形態のガラスは、化学強化処理後に切断することが可能である。切断方法は、通常のホイールチップカッターによるスクライブとブレイクを適用することが可能であり、レーザーによる切断も可能である。ガラス強度を維持するため、切断後に切断エッジの面取り加工を施してもよい。面取りは、機械的な研削加工でもよいし、フッ酸等の薬液で処理する方法を用いることもできる。

[0087] 本発明の化学強化ガラスは、カリウムイオン、銀イオン、セシウムイオン及びルビジウムイオンからなる群から選ばれる少なくとも1種を表面に有することが好ましい。このことにより、表面に圧縮応力が誘起されガラスが高強度化される。また、銀イオンを表面に有することで、抗菌性を付与することができる。

[0088] 本発明の化学強化ガラスの用途は、特段限定されない。高い機械的強度を有することから、落下による衝撃や、他の物質との接触が予想される箇所へ

の使用に好適である。

[0089] 具体的には、例えば、携帯電話機（スマートフォン等の多機能情報端末を含む）、PHS、PDA、タブレット型端末、ノート型パーソナルコンピューター、ゲーム機、携帯音楽・動画プレーヤー、電子書籍リーダー、電子端末、時計、カメラまたはGPS等のディスプレイ部分用のカバーガラス、及びこれらの機器のタッチパネル操作モニターのカバーガラス、電子レンジ、オーブントースター等の調理器のカバーガラス、電磁調理器等のトッププレート、メーター、ゲージ等の計器類のカバーガラス並びにコピー機またはスキャナ等の読み取り部分用のガラス板等の機械または機器類の保護用途がある。

[0090] また、例えば、ビル、住宅、車両、船舶、航空機等の窓用ガラス、家庭用または産業用の照明機器、信号、誘導灯、電光掲示板のカバーガラス、ショーケース、テーブルトップ、棚板、及び防弾ガラス等の用途が挙げられる。太陽電池保護用のカバーガラス及び太陽電池の発電効率を高めるための集光用のガラス材の用途が挙げられる。

特に、画像を表示する装置（画像表示装置）に用いられるカバーガラスとして有効である。

実施例

[0091] 〔評価方法〕

（１）ガラス組成

蛍光X線法により分析した。

（２）ボトム面SnO₂濃度の測定

ガラスボトム面のSnO₂濃度は、ボトム面をフッ化水素酸溶液で10μm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検量線を作成し、この検量線を元に蛍光X線法により分析した。

（３）Redox

ビピリジル吸光光度法によりFe²⁺を定量し、蛍光X線から求めたトータルFe₂O₃の値から、Fe²⁺ / (Fe²⁺ + Fe³⁺) を算出した。

(4) 屈折率

分光計を用い、最小偏角法により測定した。

(5) 比重

比重はアルキメデス法で測定した。

(6) 熱膨張係数

熱膨張係数は熱機械分析 (TMA) により、50～350℃の平均線熱膨張係数として求めた。

(7) ガラス転移点 (T_g)

ガラス転移点はTMAにより測定した。

(8) 歪点、徐冷点

ファイバーエロンゲーション法により測定した。

(9) 高温粘性

粘度が 10^2 dPa·sとなる温度 (T_2)、粘度が 10^4 dPa·sとなる温度 (T_4) は回転式粘度計を用いて測定した。

(10) 失透温度 (T_L)

失透温度は、ガラスを乳鉢で2mm程度のガラス粒に粉碎し、このガラス粒を白金ボートに並べて置き、温度傾斜炉中において5℃刻みで24時間熱処理した。結晶が析出しているガラス粒の温度の最高値を失透温度とした。

(11) 表面圧縮応力 (CS) 及び圧縮応力層深さ (DOL)

表面圧縮応力及び圧縮応力層深さは、折原製作所社製表面応力計FSM-6000にて測定した。

(12) 光弾性定数

円板圧縮法 (「円板圧縮法による化学強化用ガラスの光弾性定数の測定」、横田良助、窯業協会誌、87 [10]、1979年、p. 519-522) により測定した。

(13) 反り

ニデック製フラットネステスターFT17V2型により測定した。

[0092] まず、実施例に先駆けて、本発明で規定する範囲内のガラス組成を有する

化学強化用ガラスをるつぼで作製した後に実験室で化学強化処理して得られる化学強化ガラスに関する参考例 1 及び 2 について説明する。

[0093] [参考例 1]

表 1 に記載の酸化物基準の質量百分率表示で示す組成になるように、珪砂、ソーダ灰、ドロマイト、長石、芒硝、その他の酸化物、炭酸塩、水酸化物等、一般に使用されているガラス原料を適宜選択し、ガラスとして 1 kg となるように秤量した。ただし、芒硝は SO_3 量にして約 2 倍の量を投入量とした。秤量した原料を混合し、白金製るつぼに入れ、 $1480^{\circ}C$ の抵抗加熱式電気炉に投入し、3 時間熔融し、脱泡、均質化した。

[0094] 得られた熔融ガラスを型材に流し込み、 $T_g + 50^{\circ}C$ の温度で 1 時間保持した後、 $0.5^{\circ}C/分$ の速度で室温まで冷却し、数個のガラスブロックを得た。化学強化処理を施す試料については、このガラスブロックを切断、研削し、最後に両面を鏡面に加工して、サイズが $30\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ 、板厚が 1.0 mm である板状ガラスを得た。

[0095] 表 1 において、例 1-1 ~ 1-8 は本発明で規定する範囲内のガラス組成を有する参考例である。表 1 に、得られたガラスを蛍光 X 線法で組成分析した結果を示す。また、これらのガラスの比重、熱膨張係数、ガラス転移点、歪点、高温粘性、失透温度を表 1 に示す。表 1 中、かっこ内の値は、組成からの回帰計算により求めた値である。

[0096] 表 1 に記載のガラスを、実験室で、それぞれ純度 99.8% の硝酸カリウムの熔融塩中に $435^{\circ}C$ で 200 分間浸漬し化学強化処理を施した。化学強化処理後の各ガラスについて、折原製作所社製表面応力計 F SM-6000 にて表面圧縮応力 CS (単位: MPa) 及び圧縮応力層深さ DOL (単位: μm) を測定した。光弾性定数と屈折率、CS と DOL の結果を表 1 の該当欄に示す。

[0097] なお、るつぼで溶解したガラスは、フロート成形されたガラスに比べて、CS の値が一般的に 100 MPa 以上高い値となる。この原因の一つとして、電気炉で溶解されたガラスは重油やガスを燃焼して溶解されたガラスに比

べて、ガラス中の水分量が少なくなるためと考えられる。

[0098] もうひとつの原因として、るつぼガラスの方が冷却速度が遅いため仮想温度が低くなり、同じ組成でも密度が高くなっているためCSが高くなると考えられる。DOLの値は、ガラスの微構造の影響を受けないため、るつぼ溶解ガラスとフロート成形ガラスでの徐冷速度によるDOLの差はCSと比較すると少ない。

[0099] また、実験室で行う化学強化処理は、工業的に行われる化学強化処理に比べてCSの値が一般的に高くなる。これは、工業生産では同じ溶融塩で化学強化処理を繰り返し行うため、溶融塩が汚染され、硝酸カリウム塩中のナトリウム濃度が上がり、処理効率が落ちるためと考えられる。実験室では汚染の少ない硝酸カリウム塩を使用しているため、CSの値は高くなる。

[0100]

[表1]

		例1-1	例1-2	例1-3	例1-4	例1-5	例1-6	例1-7	例1-8
(質量%)	SiO ₂	68.40	67.90	68.20	68.10	69.40	69.40	69.60	69.50
	Al ₂ O ₃	5.11	5.19	5.21	5.22	4.72	4.64	4.70	4.69
	MgO	4.12	4.13	3.68	4.25	4.54	4.47	3.99	4.60
	CaO	6.95	6.98	7.49	6.93	7.50	7.43	7.99	7.41
	Na ₂ O	14.90	15.00	15.00	15.10	13.50	13.20	13.30	13.40
	K ₂ O	0.17	0.57	0.17	0.17	0.16	0.52	0.16	0.16
	TiO ₂	0.11	0.11	0.11	0.11	0.10	0.10	0.11	0.10
	Fe ₂ O ₃	0.107	0.104	0.105	0.104	0.101	0.100	0.101	0.103
	SO ₃	0.05	0.06	0.06	0.06	0.05	0.06	0.05	0.04
	(Na ₂ O+K ₂ O)/Al ₂ O ₃	2.95	3.00	2.91	2.93	2.89	2.96	2.86	2.89
(Na ₂ O+K ₂ O+MgO+CaO)/Al ₂ O ₃	5.12	5.14	5.06	5.07	5.44	5.52	5.41	5.45	
(Na ₂ O+CaO)/Al ₂ O ₃	4.28	4.24	4.32	4.22	4.45	4.45	4.53	4.44	
MgO/(MgO+CaO)	0.37	0.37	0.33	0.38	0.38	0.38	0.33	0.38	
比重	2.501	2.502	2.504	2.501	2.498	2.498	2.500	2.498	
熱膨張係数 (10 ⁻⁷ °C ⁻¹)	92	94	93	92	87	88	88	87	
ガラス転移点 (°C)	556	554	557	557	568	564	567	567	
歪点 (°C)	(518)	(517)	(521)	(518)	(526)	(525)	(530)	(526)	
T ₂ (°C)	1455	(1476)	(1478)	(1480)	1471	(1488)	(1489)	(1492)	
T ₄ (°C)	1042	(1042)	(1043)	(1045)	1058	(1057)	(1057)	(1059)	
T _L (°C)	1015	1005	1015	1020	1065	1060	1045	1070	
T ₄ -T _L (°C)	27	-	-	-	-7	-	-	-	
光弾性定数 (nmcm/MPa)	(26.9)	(26.8)	(26.9)	(26.9)	(27.1)	(27.0)	(27.0)	(27.1)	
屈折率	(1.5149)	(1.5151)	(1.5153)	(1.5148)	(1.5149)	(1.5152)	(1.5154)	(1.5148)	
CS (MPa)	798	796	798	805	792	762	791	788	
DOL (μm)	11.15	11.5	10.9	11.1	9.1	9.2	9.1	9.1	

[0101] フロート成形した板厚1.1mmのソーダライムガラスを実験室で表1のガラスと同一条件で化学強化処理したところ、CSは約600MPa、DOLは約9μmであった。表1に示すように、例1-1~1-4のガラスは、るつぼ溶解ガラスではCSが高めに出ることを差し引いてもCSの値が通常のソーダライムガラスより高く、DOLの値も約2割深くなっていた。また、例1-5~1-8のガラスは、同様に、CSの値が通常のソーダライムガ

ラスより高く、DOLの値は同等であった。

[0102] [参考例2]

表2に酸化物基準の質量百分率表示で示した組成になるように、硅砂、ソーダ灰、ドロマイト、長石、芒硝、その他の酸化物、炭酸塩、水酸化物等、一般に使用されているガラス原料を適宜選択し、ガラスとして500gとなるように秤量した。ただし、芒硝はSO₃量にして約2倍の量を投入量とした。秤量した原料を混合し、白金製るつぼに入れ、1480℃の抵抗加熱式電気炉に投入し、3時間熔融し、脱泡、均質化した。

[0103] 得られた熔融ガラスを型材に流し込み、板厚が約10mmの板形状に成形し、600℃で1時間保持した後、1℃/分の速度で室温まで冷却した。化学強化処理を施す試料については、この板を切断、研削し、最後に両面を鏡面に加工して、サイズが50mm×50mm、板厚が3mmである板状ガラスを得た。

[0104] 表2の比重、熱膨張係数、歪点、T₂、T₄は、表2に示すガラス組成から回帰計算により求めたものである。

[0105] 表2に記載したガラスを、実験室で、それぞれ純度99.8%の硝酸カリウム熔融塩中に435℃で200分間浸漬し化学強化処理を施した。化学強化処理後の各ガラスについて、表面圧縮応力CS（単位：MPa）及び圧縮応力層深さDOL（単位：μm）を測定した。光弾性定数と屈折率、CSとDOLの結果を表2の該当欄に示す。

[0106] るつぼで溶解したガラスは、フロート成形されたガラスに比べて、CSの値が一般的に100MPa以上高い値となることは、参考例1で説明したとおりである。例2-1は比較のために通常のソーダライムガラス組成を有するガラス原料を溶用いたものであり、比較参考例である。例2-2～2-13は本発明で規定する範囲内のガラス組成を有する参考例である。

[0107]

[表2]

	例2-1	例2-2	例2-3	例2-4	例2-5	例2-6	例2-7	例2-8	例2-9	例2-10	例2-11	例2-12	例2-13
SiO ₂	71.76	69.23	68.20	67.16	69.38	68.83	69.38	69.38	69.38	70.50	70.04	70.11	69.72
Al ₂ O ₃	1.81	4.00	5.00	6.00	4.00	4.50	4.00	4.00	4.00	4.00	4.50	4.00	4.50
MgO	4.49	4.34	3.88	3.41	4.69	4.66	5.69	4.57	4.99	3.50	3.38	4.00	3.90
CaO	8.14	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50	6.50	7.32	7.00	7.20	7.00	7.00	6.80
Na ₂ O	13.15	14.59	15.09	15.59	13.50	13.50	13.50	13.80	13.70	13.80	14.00	13.90	14.00
K ₂ O	0.27	0.00	0.00	0.00	0.56	0.63	0.56	0.56	0.56	0.63	0.71	0.63	0.71
TiO ₂	0.058	0.03	0.03	0.03	0.078	0.081	0.078	0.078	0.078	0.065	0.068	0.065	0.068
Fe ₂ O ₃	0.101	0.1	0.1	0.1	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
SO ₃	0.22	0.202	0.202	0.202	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
(Na ₂ O+K ₂ O)/Al ₂ O ₃	7.41	3.65	3.02	2.60	3.51	3.14	3.51	3.59	3.56	3.61	3.27	3.63	3.27
(Na ₂ O+K ₂ O+MgO+CaO)/Al ₂ O ₃	14.39	6.61	5.29	4.42	6.56	5.84	6.56	6.56	6.56	6.28	5.58	6.38	5.65
(Na ₂ O+CaO)/Al ₂ O ₃	11.76	5.52	4.52	3.85	5.25	4.67	5.00	5.28	5.18	5.25	4.67	5.23	4.62
MgO/(MgO+CaO)	0.36	0.37	0.34	0.31	0.38	0.38	0.47	0.38	0.42	0.33	0.33	0.36	0.36
比重	2.498	2.506	2.510	2.515	2.504	2.506	2.498	2.503	2.501	2.494	2.494	2.495	2.495
熱膨張係数 (10 ⁻⁷ °C ⁻¹)	86.5	90.2	91.8	93.5	88.2	88.5	87.6	89.1	88.6	88.7	89.5	89.1	89.5
歪点 (°C)	521	519	521	523	522	524	516	520	518	522	522	519	520
T ₂ (°C)	1466	1470	1474	1478	1479	1482	1482	1478	1480	1498	1502	1491	1498
T ₄ (°C)	1045	1043	1042	1041	1052	1054	1055	1050	1052	1054	1056	1053	1055
光弾性定数 (nmcm/MPa)	26.9	26.8	26.8	26.8	26.9	26.9	27.0	26.9	27.0	27.2	27.2	27.1	27.1
屈折率	1.5143	1.5153	1.5158	1.5163	1.5154	1.5159	1.5145	1.5150	1.5148	1.5124	1.5123	1.5129	1.5128
CS (MPa)	739	810	806	816	812	847	831	785	805	765	768	774	783
DOL (μm)	8.7	10.1	11.1	12.0	10.3	10.5	10.3	10.4	10.3	11.8	13.2	11.7	12.9

[0108] 表2に示すように、例2-2~2-13のガラスは、例2-1と比較してCSの値が高く、DOLの値は約1割深いものから約4割深くなるものまで

存在した。

[0109] 参考例1及び参考例2に示されるように、本発明で規定する範囲内のガラス組成を有するガラスに化学強化処理を施すことにより、従来のソーダライムガラスに比べて強度を向上させることが可能であることが分かった。

[0110] つづいて、本発明の実施例について説明する。

[0111] 〔実施例〕

表3に酸化物基準の質量百分率表示で示した組成のガラス板をフロート法で製造した。表の組成は蛍光X線による分析値である。硅砂、ソーダ灰、ドロマイト、長石、芒硝をガラス原料として用い天然ガス燃焼で溶解し、フロートバスで板厚が0.55～1.8mmとなるようにガラスリボンに成形した。

[0112] 例1は本発明のガラスである。例2のガラスは比較のための通常のソーダライムガラスである。通常のガラスも板厚が0.55～1.8mmとなるようにガラスリボンに成形した。なお、例1、2とも、トップ面に脱アルカリ処理を行っていない状態のサンプルである。

[0113] 例1及び例2の各ガラスのRedox、比重、熱膨張係数、ガラス転移点、歪点、徐冷点、高温粘性、失透温度、光弾性定数、屈折率の測定値を表3に示す。

[0114]

[表3]

表3

		例1	例2
(質量%)	SiO ₂	68.50	71.80
	Al ₂ O ₃	5.01	1.88
	MgO	4.12	4.58
	CaO	7.21	7.84
	Na ₂ O	14.60	13.30
	K ₂ O	0.24	0.32
	TiO ₂	0.03	0.03
	Fe ₂ O ₃	0.083	0.105
	SO ₃	0.17	0.18
(Na ₂ O+K ₂ O)/Al ₂ O ₃		2.96	7.24
(Na ₂ O+K ₂ O+MgO+CaO)/Al ₂ O ₃		5.22	13.85
(Na ₂ O+CaO)/Al ₂ O ₃		4.35	11.24
MgO/(MgO+CaO)		0.36	0.37
Redox	(%)	28.7	27.8
比重		2.500	2.497
熱膨張係数	(10 ⁻⁷ °C ⁻¹)	91	89
ガラス転移点	(°C)	552	547
徐冷点	(°C)	553	550
歪点	(°C)	512	509
T ₂	(°C)	1474	1466
T ₄	(°C)	1043	1039
T _L	(°C)	1025	1020
T ₄ -T _L	(°C)	18	19
光弾性定数	(nmcm/MPa)	27.1	27.1
屈折率		1.518	1.518

[0115] 例1及び例2の各ガラス板のボトム面SnO₂濃度を成形厚み別に表4に示す。ガラス板の厚みとボトム面SnO₂濃度の関係を図1に示す。図1より、1mm及びそれより薄いガラス板では厚みに依らずSnO₂濃度はほぼ一定に、1mmより厚いガラス板では厚みに依存してSnO₂濃度が増加していることが分かる。本実施例では、1mm以下のガラス板は、フロートバスへの溶融ガラスの流量を変更し、ガラスリボンの引き出し速度（搬送速度）はほぼ一定として厚みを変えている。板厚1mm以下ではフロートバス中のガラスリボンの滞在時間はほぼ一定となるため、SnO₂濃度がほぼ一定となる。一方、1mm超の板厚ではフロートバスへの溶融ガラスの流量を一定にし、ガラスの引き出し速度（ガラスリボンの搬送速度）を変更して厚みを変えてい

る。フロートバス中のガラスリボンの滞在時間は、厚いガラスほど長くなる（ガラスリボンの搬送速度が遅くなることに相当）ので、 SnO_2 濃度もガラスの厚みに応じて増加している。いずれの厚みでも例1のガラスは例2のガラスよりボトム面 SnO_2 濃度が低いことが分かる。

[0116] [表4]

表4

ガラス板の厚みt(mm)	0.55	0.7	1.1	1.6	1.8	
ボトム面の SnO_2 量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	例1	5.3	5.0	5.4	6.5	6.9
	例2	6.5	6.5	7.7		8.5

[0117] 例1及び例2の0.55mmに成形した各ガラス板を、それぞれ50mm角の板、数枚に切断し、425℃で純度98%の硝酸カリウムの熔融塩中に90分から240分間浸漬し一回の化学強化処理を施した。化学強化処理後の各ガラスについて、折原製作所社製表面応力計FSM-6000にて表面圧縮応力CS（単位：MPa）及び圧縮応力層深さDOL（単位： μm ）を測定した。また、50mm角の板の平坦度を測定し、高さの最大値と最小値の差を反りの値（単位： μm ）とした。CS、DOL、 $\text{CS} \times \text{DOL}$ 及び反りを表5に示す。なお、CSとDOLについてはガラストップ面を測定した。

[0118] [表5]

表5

時間 (min)	例1				例2			
	CS (MPa)	DOL (μm)	$\text{CS} \times \text{DOL}$	反り (μm)	CS (MPa)	DOL (μm)	$\text{CS} \times \text{DOL}$	反り (μm)
90	668	7.3	4876	38	580	6	3480	37
150	649	9.4	6101	46	572	7.7	4404	44
240	640	11.5	7360	54	555	9.3	5162	50

[0119] 表5に示すように、同一条件で化学強化処理した時のCSとDOLの値は、例1が例2よりも大きくなっている。しかし、化学強化後の反りは表層に発生している応力、すなわち $\text{CS} \times \text{DOL}$ のアンバランスで発生する。 $\text{CS} \times \text{DOL}$ と反りの関係を図2に示す。図2より、 $\text{CS} \times \text{DOL}$ に対する反りは、例1のガラスが例2のガラスより小さくなっていることが分かる。すなわち、本発明のガラスの方が、通常のソーダライムガラスと比較して、同一の化学強化処理であれば、応力の大きさに対する反りが発生しにくいガラス

である。

[0120] 例1及び例2の各ガラスの $R_{e d o x}$ を表3に示す。例1のガラスの $R_{e d o x}$ は、例2のガラスに比べて僅かに高くなっているがその差は小さい。つまり、本発明のガラスが通常のソーダ石灰ガラスとほぼ同じ温度で溶解されたことが分かる。

[0121] 例1のガラス板の室温（25℃）における屈折率 R_1 と、同じガラス板を600℃に再加熱して1時間放置後、1℃/分の速度で室温（25℃）まで再徐冷した後に室温で測定したガラス板の屈折率 R_2 、及び両者の差（ $R_2 - R_1$ ）を表6に示す。なお、測定は、ガラス板の厚み t が0.55mm、0.7mm又は1.1mmの場合について行った。いずれの厚みのガラス板も屈折率の差は0.0012以下となっており、十分にゆっくりした冷却速度での徐冷が施されていることが分かる。

[0122] [表6]

表6

ガラス板の厚み t (mm)		0.55	0.7	1.1
屈折率	フロート製造後(R_1)	1.51808	1.51808	1.51822
	再徐冷後(R_2)	1.51905	1.51901	1.51907
	差($R_2 - R_1$)	0.00097	0.00094	0.00086

産業上の利用可能性

[0123] 本発明の化学強化用ガラスを化学強化処理にすることにより得られる本発明の化学強化ガラスは、ディスプレイ装置、特にタッチパネルディスプレイのカバーガラスなどに利用できる。また、ビル住宅用の複層ガラスや太陽電池基板などにも利用することができる。

[0124] 本発明を特定の態様を参照して詳細に説明したが、本発明の精神と範囲を離れることなく様々な変更および修正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、2014年12月2日付けで出願された日本特許出願（特願2014-244446）に基づいており、その全体が引用により援用される。

請求の範囲

- [請求項1] 酸化物基準の質量百分率表示で、 SiO_2 を65～72%、 Al_2O_3 を3.6～8.6%、 MgO を3.3～6%、 CaO を6.5～9%、 Na_2O を13～16%及び K_2O を0～0.9%含有し、 $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3$ が2.2～5である、フロート成形された化学強化用ガラスであって、板厚(t)が0.1mm以上2mm以下であり、前記化学強化用ガラスは、未研磨の状態のボトム面の SnO_2 量が $6.2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下($0.1 \leq t \leq 1 \text{mm}$)又は $(2t + 4.2) \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下($1 < t \leq 2 \text{mm}$)である化学強化用ガラス。
- [請求項2] 前記化学強化用ガラスの室温での屈折率を R_1 とし、前記化学強化用ガラスを徐冷点以上に加熱してから $1^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で室温まで徐冷した後の室温での屈折率を R_2 としたときに、 $R_2 - R_1$ が0.0012以下である請求項1に記載の化学強化用ガラス。
- [請求項3] 酸化物基準の質量百分率表示で、 SiO_2 を65～72%、 Al_2O_3 を3.6～8.6%、 MgO を3.3～6%、 CaO を6.5～9%、 Na_2O を13～16%及び K_2O を0～0.9%含有し、 $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3$ が2.2～5である、フロート成形された化学強化用ガラスであって、板厚(t)が0.1mm以上2mm以下であり、前記化学強化用ガラスは、前記化学強化用ガラスの室温での屈折率を R_1 とし、前記化学強化用ガラスを徐冷点以上に加熱してから $1^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で室温まで徐冷した後の室温での屈折率を R_2 としたときに、 $R_2 - R_1$ が0.0012以下となるようにフロート法製造装置の徐冷炉で冷却された化学強化用ガラスであり、かつ、未研磨の状態のボトム面の SnO_2 量が $6.2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下($0.1 \leq t \leq 1 \text{mm}$)又は $(2t + 4.2) \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下($1 < t \leq 2 \text{mm}$)である化学強化用ガラス。
- [請求項4] $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{CaO}) / \text{Al}_2\text{O}_3$ が8.9以下で

ある請求項1～3のいずれか1項に記載の化学強化用ガラス。

[請求項5] $MgO / (MgO + CaO)$ が0.27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用ガラス。

[請求項6] 酸化物基準の質量百分率表示で、 Fe_2O_3 換算として0.01～0.2%の酸化鉄をさらに含有し、 $Redox (Fe^{2+} / (Fe^{2+} + Fe^{3+}) \times 100)$ が18%以上35%以下である請求項1～5のいずれか1項に記載の化学強化用ガラス。

[請求項7] 請求項1～6のいずれか1項に記載の化学強化用ガラスとなるようにガラスを溶解し、ガラス板にフロート成形した後、徐冷することを含む化学強化用ガラスの製造方法。

[請求項8] 請求項1～6のいずれか1項に記載の化学強化用ガラスを化学強化した化学強化ガラス。

[請求項9] 請求項8に記載の化学強化ガラスを備える画像表示装置。

[請求項10] 酸化物基準の質量百分率表示で、 SiO_2 を65～72%、 Al_2O_3 を3.6～8.6%、 MgO を3.3～6%、 CaO を6.5～9%、 Na_2O を13～16%及び K_2O を0～0.9%含有し、 $(Na_2O + K_2O) / Al_2O_3$ が2.2～5であるガラスを溶解する溶解工程と、

前記溶解したガラスをフロート法製造装置で板厚(t)が0.1mm以上2mm以下のガラスリボンに成形する成形工程と、

前記成形されたガラスリボンを徐冷する徐冷工程と、

前記徐冷したガラスリボンを切断する切断工程とを備えた化学強化用ガラスの製造方法であって、

前記成形工程において、前記ガラスの未研磨の状態のボトム面の SnO_2 量が $6.2 \mu g / cm^2$ 以下($0.1 \leq t \leq 1 mm$)又は $(2t + 4.2) \mu g / cm^2$ 以下($1 < t \leq 2 mm$)となるようにフロート成形炉で成形し、

前記徐冷工程において、前記ガラスの室温での屈折率を R_1 とし、

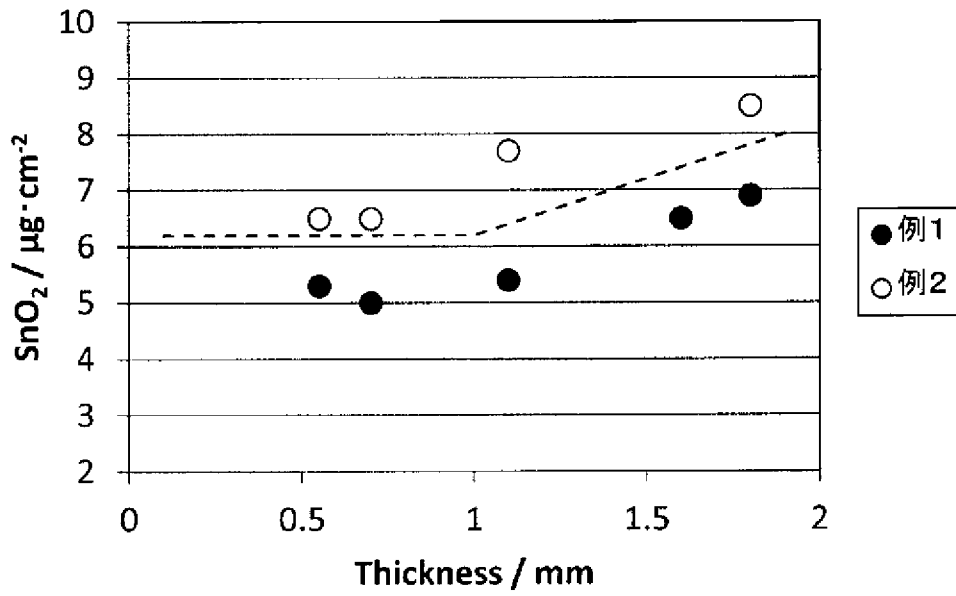
前記ガラスを徐冷点以上に加熱してから $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で室温まで徐冷した後の室温での屈折率を R_2 としたときに、 $R_2 - R_1$ が 0.0012 以下となるように徐冷炉で冷却することを特徴とする化学強化用ガラスの製造方法。

[請求項11] 前記ガラスが、酸化物基準の質量百分率表示で、 Fe_2O_3 換算として $0.01 \sim 0.2\%$ の酸化鉄をさらに含有し、前記溶解工程において $(\text{Fe}^{2+} / (\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}) \times 100)$ が 18% 以上 35% 以下となるように前記ガラスを溶解する、請求項10に記載の化学強化用ガラスの製造方法。

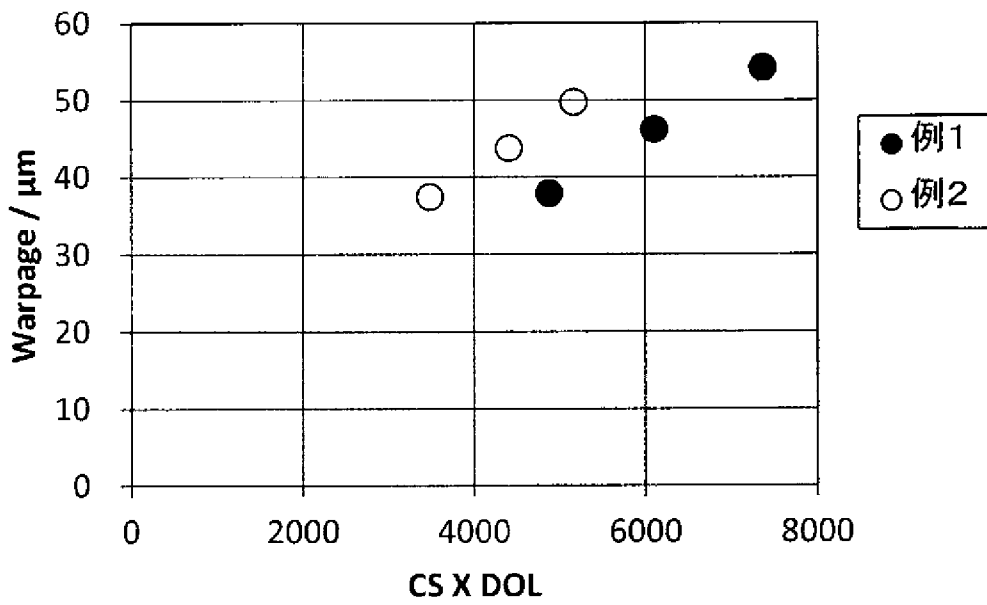
[請求項12] $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{CaO}) / \text{Al}_2\text{O}_3$ が 8.9 以下である請求項10または11に記載の化学強化用ガラスの製造方法。

[請求項13] $\text{MgO} / (\text{MgO} + \text{CaO})$ が 0.27 以上である請求項10～12のいずれか1項に記載の化学強化用ガラスの製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/083287

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C03C3/087(2006.01)i, C03B18/02(2006.01)i, C03C21/00(2006.01)i, G02F1/1333 (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)
C03C3/087, C03B18/02, C03C21/00, G02F1/1333

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2014/104302 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 03 July 2014 (03.07.2014), claims; paragraphs [0002], [0005], [0016], [0110] to [0119]; paragraphs [0181] to [0184], G7 & US 2015/0291467 A1 claims & CN 104884398 A & KR 10-2015-0103004 A & CN 104884399 A & KR 10-2015-0102018 A	1-5, 7-10, 12, 13 6, 11

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 10 February 2016 (10.02.16)	Date of mailing of the international search report 23 February 2016 (23.02.16)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/083287

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), claims; paragraphs [0002], [0026], [0034], [0038] to [0039]; paragraph [0045], examples 2, 3 & EP 2508493 A1 claims; paragraphs [0002], [0039], [0050], [0056] to [0060]; paragraph [0070], examples 2, 3 & US 2012/0238435 A1 & CN 102639457 A & KR 10-2012-0104972 A	1-13
A	JP 2004-043295 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 12 February 2004 (12.02.2004), entire text & US 2003/0220183 A1 & US 2008/0053152 A1	1-13
A	JP 2014-509583 A (Saint-Gobain Glass France), 21 April 2014 (21.04.2014), entire text & US 2013/0313671 A1 & WO 2012/123677 A1 & EP 2686278 A & FR 2972724 A & CN 103402936 A & EA 201391307 A & KR 10-2014-0021559 A	1-13
A	JP 2003-012341 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 15 January 2003 (15.01.2003), paragraph [0020], examples 5, 6 (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C03C3/087(2006.01)i, C03B18/02(2006.01)i, C03C21/00(2006.01)i, G02F1/1333(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. C03C3/087, C03B18/02, C03C21/00, G02F1/1333

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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
X	WO 2014/104302 A1 (旭硝子株式会社) 2014.07.03, 請求の範囲、[0002]、[0005]、[0016]、[0110]-[0119]、[0181]-[0184]G7	1-5, 7-10, 12, 13
A	& US 2015/0291467 A1, claims & CN 104884398 A & KR 10-2015-0103004 A & CN 104884399 A & KR 10-2015-0102018 A	6, 11

☑ 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

10.02.2016

国際調査報告の発送日

23.02.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

國方 恭子

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

4 T

9540

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	WO 2011/068225 A1 (旭硝子株式会社) 2011.06.09, 請求の範囲、[0002]、[0026]、[0034]、[0038]—[0039]、[0045]例2, 3 & EP 2508493 A1, claims、[0002]、[0039]、[0050]、[0056]—[0060]、[0070]Ex. 2, 3 & US 2012/0238435 A1 & CN 102639457 A & KR 10-2012-0104972 A	1-13
A	JP 2004-043295 A (日本板硝子株式会社) 2004.02.12, 全文 & US 2003/0220183 A1 & US 2008/0053152 A1	1-13
A	JP 2014-509583 A (サンゴバン グラス フランス) 2014.04.21, 全文 & US 2013/0313671 A1 & WO 2012/123677 A1 & EP 2686278 A & FR 2972724 A & CN 103402936 A & EA 201391307 A & KR 10-2014-0021559 A	1-13
A	JP 2003-012341 A (旭硝子株式会社) 2003.01.15, [0020]実施例5, 6 (ファミリーなし)	1-13