

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5761473号
(P5761473)

(45) 発行日 平成27年8月12日(2015.8.12)

(24) 登録日 平成27年6月19日(2015.6.19)

(51) Int.Cl. F I
CO3C 3/087 (2006.01) CO3C 3/087
CO3C 21/00 (2006.01) CO3C 21/00 I O I
CO3C 23/00 (2006.01) CO3C 23/00 B

請求項の数 9 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2014-561211 (P2014-561211)	(73) 特許権者	000000044
(86) (22) 出願日	平成26年5月26日 (2014.5.26)		旭硝子株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2014/063890		東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
(87) 国際公開番号	W02014/196407	(74) 代理人	110002000
(87) 国際公開日	平成26年12月11日 (2014.12.11)		特許業務法人栄光特許事務所
審査請求日	平成27年1月20日 (2015.1.20)	(74) 代理人	100090343
(31) 優先権主張番号	特願2013-119906 (P2013-119906)		弁理士 濱田 百合子
(32) 優先日	平成25年6月6日 (2013.6.6)	(74) 代理人	100192474
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 北島 健次
(31) 優先権主張番号	特願2013-258469 (P2013-258469)	(74) 代理人	100105474
(32) 優先日	平成25年12月13日 (2013.12.13)		弁理士 本多 弘徳
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	加瀬 準一郎
早期審査対象出願			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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学強化用ガラスおよび化学強化ガラス並びに化学強化ガラスの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸化物基準の質量百分率表示でSiO₂を65~72%、Al₂O₃を3.6~8.6%、MgOを3.3~6%、CaOを6.5~9%、Na₂Oを13~16%、K₂Oを0~1%、TiO₂を0~0.2%、Fe₂O₃を0.01~0.15%、SO₃を0.02~0.4%を含有するガラス板であって、(Na₂O+K₂O)/Al₂O₃が2.2~4である化学強化用ガラス。

【請求項2】

前記ガラス板の板厚が0.1mm以上1.5mm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SrOを0~0.5%、BaOを0~0.5%、ZrO₂を0~1%を含有し、実質的にB₂O₃を含有しない請求項1または2に記載の化学強化用ガラス。

【請求項4】

前記ガラス板は、フロート法により成形される請求項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】

請求項1~4のいずれか1項に記載の化学強化用ガラスを化学強化処理して得られる化学強化ガラス。

【請求項 6】

表面圧縮応力 (CS) が 600 MPa 以上、圧縮応力層深さ (DOL) が 5 μm 以上 30 μm 以下、中央引張応力 (CT) が 30 MPa 以下である請求項 5 に記載の化学強化ガラス。

ここで、中央引張応力 (CT) は、前記ガラス板の板厚を t として、以下の式 (1) により算出される。

$$CT = CS \cdot DOL / (t - 2DOL) \quad (1)$$

【請求項 7】

前記表面圧縮応力が 650 MPa 以上、前記圧縮応力層深さが 7 μm 以上 20 μm 以下である請求項 6 に記載の化学強化ガラス。

10

【請求項 8】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の化学強化用ガラスをイオン交換処理する化学強化工程を含む化学強化ガラスの製造方法。

【請求項 9】

前記化学強化用ガラスは、フロート法により成形され、成形時に熔融金属と接する面であるボトム面と、該ボトム面の反対側の面であるトップ面とを有し、

前記化学強化工程より前に、酸性ガスにより前記トップ面を脱アルカリ処理する工程を含む請求項 8 に記載の化学強化ガラスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、タブレット PC、ノート PC、スマートフォンおよ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およびタッチセンサーガラス、液晶テレビおよび PC モニタ等のカバーガラス、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、およびそれを用いた化学強化ガラス並びにその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、情報機器は、タブレット PC、スマートフォンおよ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。

30

【0003】

タッチセンサーガラス、カバーガラスおよび 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) と圧縮応力層深さ (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 ~ 600 MPa、DOL が 6 ~ 10 μm となる化学強化ガラスが得られる。

40

【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化学強化処理を施した場合、CS が 700 ~ 850 MPa、DOL が 20 ~ 100 μm となる化学強化ガラスが得られる。

【0006】

タッチセンサーガラスまたは OGS のガラスにおいては、化学強化処理後に片面もしくは

50

は両面にITO等の導電性の膜が成膜される。効率的に化学強化処理または成膜処理を行うためには、できるだけ大きなガラス板でこれらの処理を行い、これらの処理後に複数の製品形状に切断する多面取りが有効である。

【0007】

上記したように、ソーダライムガラスの化学強化ガラスは、CSとDOLの値がそれほど大きくならないため、化学強化処理後に切断が可能であり、多面取りに適している。

【0008】

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あっても、化学強化処理後の切断が可能でありながら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）。

10

【0009】

一方、アルミノシリケートガラスの化学強化ガラスは、一般的にCSとDOLの値が大きくなるため、化学強化処理後の切断に適していない。そのため、製品形状に切断後、1枚毎に化学強化処理を施す必要があり、製造コストが高くなる要因のひとつになる。そこで、アルミノシリケートガラスであっても、化学強化処理時間を短くすることでDOLを意図的に薄くし、化学強化処理後の切断が可能となるような化学強化ガラスが知られている（例えば特許文献2を参照）。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】国際公開第2013/47676号

【特許文献2】日本国特開2013-14512号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

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。

30

【0012】

一方、特許文献2には、化学強化処理後に切断可能な応力の範囲が開示されている。特許文献2で圧縮応力関数Fと示されている値は、一般には中央引張応力（内部引張応力、CT；Center tension）として知られており、ガラス板の板厚をtとして

$$CT = CS \cdot DOL / (t - 2DOL) \quad (1)$$

40

の関係にあることが知られている。

【0013】

しかし、特許文献2は、通常のソーダライムガラスに一般的な化学強化処理を施して得られる応力と何ら変わらない応力範囲を規定しており、通常のソーダライムガラスに対して強度向上の指針を示しているものではなかった。

【0014】

また、アルミノシリケートガラスは、通常のソーダライムガラスより高価な成分を含有していること、また通常のソーダライムガラスに比べ、より高温で、熔解、成形を行う必要があるため、製造コストが高いという問題があり、同じ強度レベルであればアルミノシリケートガラスを使用する優位性はなかった。

50

【 0 0 1 5 】

本発明は、化学強化処理後の切断（後切り）が可能であり、かつ、従来と同じ化学強化処理を施しても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な化学強化用ガラスおよびそれを用いた化学強化ガラス並びにその製造方法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】

【 0 0 1 6 】

本発明者らは、特定の組成を有するガラスによって、化学強化処理後の切断が可能であり、かつ、従来と同じ化学強化処理を施しても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ることを見出し、本発明を完成させた。

10

【 0 0 1 7 】

すなわち、本発明は以下の通りである。

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 . 4 ~ 8 . 6 %、 MgO を 3 . 3 ~ 6 %、 CaO を 6 . 5 ~ 9 %、 Na_2O を 13 ~ 16 %、 K_2O を 0 ~ 1 %、 TiO_2 を 0 ~ 0 . 2 %、 Fe_2O_3 を 0 . 01 ~ 0 . 15 %、 SO_3 を 0 . 02 ~ 0 . 4 % を含有するガラス板であって、 $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3$ が 1 . 8 ~ 5 である化学強化用ガラス。

2．前記ガラス板の板厚が 0 . 1 mm 以上 1 . 5 mm 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 SrO を 0 ~ 0 . 5 %、 BaO を 0 ~ 0 . 5 %、 ZrO_2 を 0 ~ 1 % を含有し、実質的に B_2O_3 を含有しない前項 1 または 2 に記載の化学強化用ガラス。

20

4．前記ガラス板は、フロート法により成形される前項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の化学強化用ガラス。

5．前項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の化学強化用ガラスを化学強化処理して得られる化学強化ガラス。

6．表面圧縮応力 (CS) が 600 MPa 以上、圧縮応力層深さ (DOL) が 5 μm 以上 30 μm 以下、中央引張応力 (CT) が 30 MPa 以下である前項 5 に記載の化学強化ガラス。

ここで、中央引張応力 (CT) は、前記ガラス板の板厚を t として、以下の式 (1) により算出される。

30

$$CT = CS \cdot DOL / (t - 2 DOL) \quad (1)$$

7．前記表面圧縮応力が 650 MPa 以上、前記圧縮応力層深さが 7 μm 以上 20 μm 以下である前項 6 に記載の化学強化ガラス。

8．前項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の化学強化用ガラスをイオン交換処理する化学強化工程を含む化学強化ガラスの製造方法。

9．前記化学強化用ガラスは、フロート法により成形され、成形時に熔融金属と接する面であるボトム面と、該ボトム面の反対側の面であるトップ面とを有し、前記化学強化工程より前に、酸性ガスにより前記トップ面を脱アルカリ処理する工程を含む前項 8 に記載の化学強化ガラスの製造方法。

40

【発明の効果】

【 0 0 1 8 】

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 および Na_2O の含有量、並びに $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3$ が特定範囲であることにより、化学強化処理による CS の値を効果的に向上させることができ、かつ化学強化処理後に切断することができる化学強化ガラスを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 9 】

【図 1】図 1 は、 $CS \times DOL$ と反りとの相関関係を示す図である（実施例 4）。

【発明を実施するための形態】

50

【0020】

本発明の化学強化用ガラスおよ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。

【0021】

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3.4～8.6%、 MgO を3.3～6%、 CaO を6.5～9%、 Na_2O を13～16%、 K_2O を0～1%、 TiO_2 を0～0.2%、 Fe_2O_3 を0.01～0.15%、 SO_3 を0.02～0.4%を含有し、 $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3$ が1.8～5であることを特徴とする。

10

【0022】

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。

【0023】

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および成形性の点

20

【0024】

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。ガラスの耐候性を向上する成分としても知られている。また、フロント成形時にボトム面からの錫の浸入を抑制する作用がある。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。

【0025】

Al_2O_3 の含有量は、3.4%以上であり、好ましくは3.8%以上、より好ましくは4.2%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3.4%以上であると、イオン交換により、所望のCS値が得られ、また、錫の浸入を抑制する効果、水分量変化に対する安定性の効果、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、ガラスの粘性が高い場合でも失透温度が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。

30

【0026】

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。

40

【0027】

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6.9%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。

【0028】

50

Na_2O 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、ガラスの熔解性、成形性を向上させる成分である。 Na_2O は非架橋酸素(NBO; Non-bridge-oxygen)を生み出す成分であり、ガラス中の水分量が変化したときの化学強化特性の変動が少なくなる。

【0029】

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、フロート成形時にボトム面からの錫の浸入量も抑制でき、化学強化処理後にガラスを反り難くすることができる。

10

【0030】

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、1%以下の範囲で含有してもよい。1%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1%以下が好ましく、より好ましくは0.8%以下、さらに好ましくは0.6%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%以上である。

20

【0031】

TiO_2 は天然原料中に多く存在し、黄色の着色源となることが知られている。 TiO_2 の含有量は0.2%以下であり、好ましくは0.13%以下、より好ましくは0.1%以下である。 TiO_2 の含有量が0.2%を超えるとガラスが黄色味を帯びる。

【0032】

Fe_2O_3 は必須成分ではないが、自然界およ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ことが知られている。

30

【0033】

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0.15%以下であることが好ましく、より好ましくは0.13%以下、さらに好ましくは0.11%以下である。

【0034】

SO_3 はガラスの熔融の清澄剤である。通常、ガラス中の含有量は原料から投入される量の半分以下となる。ガラス中の SO_3 の含有量は、0.02%以上であり、好ましくは0.05%以上であり、より好ましくは0.1%以上である。また、 SO_3 の含有量は、0.4%以下であり、好ましくは0.35%以下であり、より好ましくは0.3%以下である。 SO_3 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、 SO_3 の含有量が0.4%を以下であると、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。

40

【0035】

本願の発明者らは、種々の条件で化学強化された薄板ガラスをホイールカッターで切断する際の切断性がCTの値で制限されていること、すなわち、DOLの値が十分に低ければ、CSの値を上げることにより切断性を維持したままガラス強度を向上させることが可能であることを見出した。ガラス板の板厚 t がDOLに比べて十分に厚いとき前記式(1)は、下記式(2)で近似することができる。

$$CT = CS \cdot DOL / t \quad (2)$$

50

【0036】

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。

【0037】

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、CSの値を向上して化学強化処理後に切断することが可能となる。 $(Na_2O + K_2O) / Al_2O_3$ 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。

【0038】

Al_2O_3 は高温粘性と失透温度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。 $(Na_2O + K_2O) / Al_2O_3$ が1.8未満であると、高温粘性が高くなり、失透温度も高くなる。また、DOLが必要以上に浅くなる可能性がある。また、 Al_2O_3 は非架橋酸素を減少させる成分であるが、 Na_2O と K_2O は増加させる成分である。ガラスを安定的に生産し、かつ強度向上に必要なDOLを維持し、水分量変化に対して安定した化学強化特性を得るために好ましい $(Na_2O + K_2O) / Al_2O_3$ の比率は、1.8以上であり、好ましくは2.2以上であり、より好ましくは2.4以上である。

【0039】

また、本願の発明者らは、同じ母組成で水分量が異なるガラスを化学強化処理した場合、CSの値が水分量の増加とともに低下すること、DOLの値は水分量の増加で僅かに低下する程度で大きくは依存しないことを見出した。さらに、本願の発明者らは、ガラス中の Na_2O 、もしくは K_2O の含有量が増えると水分量が増えた時のCSの変化が小さくなることを見出した。これは、ガラス中の非架橋酸素が増加したためと考えられる。一方、 Al_2O_3 の含有量が増加するとガラス中の非架橋酸素は減少する。 Al_2O_3 を3.4%以上含有するガラスで、水分量によらずに安定した化学強化特性を得るためには、 $(Na_2O + K_2O) / Al_2O_3$ の比率が1.8以上であることが好ましい。

【0040】

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。同時に、アルカリ成分すなわち Na_2O の含有量も錫浸入に影響し、アルカリ成分は錫浸入を増長する作用があることを見出した。したがって、 Na_2O / Al_2O_3 の値を適正な範囲に保つことにより、フロート法成形での錫浸入を抑制し、化学強化後のガラスの反りを低減することが可能となる。

【0041】

Al_2O_3 と Na_2O の2成分に注目すると、CSおよびDOL、高温粘性、失透温度並びにボトム面からの錫の浸入量について互いに相反する作用がある。 Al_2O_3 と Na_2O は特定の比率で含有することが好ましく、CSの値を向上させ、および錫浸入量を低減させるために、 Na_2O / Al_2O_3 が5以下であることが好ましく、より好ましくは4.5以下、さらに好ましくは4以下である。一方、強度向上に必要なDOLを維持し、高温粘性と失透温度の上昇を抑制するために、 Na_2O / Al_2O_3 が1.8以上であることが好ましく、好ましくは2以上であり、より好ましくは2.4以上である。

【0042】

この他、ガラスの熔融の清澄剤として、塩化物、フッ化物などを適宜含有してもよい。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5%以下であることが好ましく、より好ましくは3%以下、典型的には1%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。

【0043】

ZrO₂は必須ではないが、一般に、化学強化での表面圧縮応力を大きくする作用があることが知られている。しかし、少量のZrO₂を含有してもコスト増加の割には、その効果は大きくない。したがって、コストが許す範囲で任意の割合のZrO₂を含有することが出来る。含有する場合は、1%以下であることが好ましい。

【0044】

SrOおよび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0.5%以下であることが好ましい。

【0045】

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含有しないことが好ましい。

【0046】

B₂O₃は高温での熔融性またはガラス強度の向上のために、1%未満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、B₂O₃は実質的に含有しないことが好ましい。

【0047】

Li₂Oは歪点を低くして応力緩和を起こりやすくし、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0.05%以下、特に好ましくは0.01%未満である。

【0048】

本実施形態のガラスは、通常、板形状をしているが、平板でも曲げ加工を施したガラス板でもよい。本実施形態のガラスは、フロート法、フュージョン法、スロットダウンドロー法など、既知のガラス成形方法によって平板形状に成形されたガラス板である。

【0049】

本実施形態の化学強化用ガラスは、既存の成形法で成形可能な寸法を有する。すなわち、フロート法で成形すれば、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。また、本実施形態のガラスは、最終的には使用目的に適した大きさに切断される。

【0050】

すなわち、タブレットPC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。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。

【0051】

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ることが報告されている(例えば、日本国特許第2033034号公報)。該反りは、フロート成形時に熔融錫と接触しないガラス面であるトップ面と、熔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とされている。

【0052】

本実施形態のガラスは、熔融錫と接触しても化学強化特性の変化が少なく、水分量の相違による化学強化特性の変化も少ないことから、特にフロート法での成形において、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。

【0053】

フロート法で成形されたガラスは、トップ面から水分が揮散するためトップ面とボトム面では含有する水分量が異なる。Na₂O、K₂OおよびAl₂O₃の割合を前述の範囲

10

20

30

40

50

とすることによって、水分量変化に起因する化学強化後のガラスの反りを低減することが可能となる。

【0054】

この他、化学強化後のガラスの反りを低減する手段として、表層のアルカリ濃度を制御することが有効である。具体的にはトップ面表層の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。

【0055】

脱アルカリの手法として、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。本願の発明者らは、 Al_2O_3 の含有量を増加することにより、 SO_2 処理による脱アルカリが効果的に進むことを見出した。

【0056】

ガラス中の Al が増えることでガラスのネットワーク構造の隙間を広げ、 Na^+ と H^+ のイオン交換が促進するためと考えられる。 Al_2O_3 の含有量を3.4%以上とすることによって、 SO_2 ガスによる脱アルカリ処理が効果的に進み、化学強化後のガラスの反りを容易に制御することが可能となる。

【0057】

前述した式(2)において、ガラス板の板厚 t は用途に応じて3倍以上変化し得るため、 CS および DOL の値を論ずるためにはガラス板の板厚を規定することが好ましく、0.1mm以上であることが好ましく、より好ましくは0.2mm以上、さらに好ましくは0.25mm以上、特に好ましくは0.3mm以上である。また、ガラス板の板厚 t は通常3mm以下であり、好ましくは2mm以下、より好ましくは1.5mm以下、さらに好ましくは1.3mm以下、特に好ましくは1.1mm以下である。

【0058】

0.1mm以上の板厚であると化学強化処理により十分な強度向上の効果がある。また、3mmを超える板厚のガラス板は物理強化処理が容易であるため、化学強化処理を施す必要性が高いのは板厚が3mm以下のガラス板の場合である。

【0059】

例えば、本実施形態でもっとも好ましい事例である、0.7mmまたは1.1mmの板厚のガラス板では、切断可能で強度向上が認められる応力範囲は次の範囲である。化学強化ガラスの CS の値は、通常600MPa以上であり、好ましくは650MPa以上である。化学強化処理後の切断を可能とするためには、900MPa以下が好ましく、より好ましくは850MPa以下である。

【0060】

本実施形態の化学強化ガラスの DOL の値は、5 μm 以上であることが好ましく、より好ましくは7 μm 以上、特にガラスの扱い傷の影響を受ける場合には10 μm 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 μm 以下であることが好ましく、より好ましくは25 μm 以下、さらに好ましくは20 μm 以下である。

【0061】

板厚が薄くなる場合は、 CT の値が30MPa以下となるように CS と DOL の値を制御すると良好な切断性が保たれる。例えば、0.4mmの板厚のガラス板では、 CS が900MPaのとき DOL が12.5 μm 以下であることが好ましく、 DOL を18 μm とするためには、 CS が600MPa以下であることが好ましい。切断を可能とする CT の値は30MPa以下が好ましく、より好ましくは25MPa以下である。

【0062】

板厚が厚くなる場合は、ガラスの取り扱いによりガラス表面に発生する傷が深くなるため、 CT を30MPa以下に保ったまま DOL を深くすることにより切断性を損なうこと

10

20

30

40

50

なくガラスの面強度を向上できる。例えば、1.5 mmの板厚のガラス板では、CSの値が900 MPaのときにDOLが40 μmであると切断可能な状態を保ったまま面強度の向上が可能となる。

【0063】

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、ガラス熔解時の高温粘性の基準となる $\log = 2$ の温度は、一般に1445 ~ 1475 である。ここで粘性の単位は、 $\text{dPa} \cdot \text{s}$ である。

【0064】

熔解時高温粘性の上昇がプラス50 くらいまでの範囲であれば、普通のソーダライムガラスを熔解していた生産窯で容易に製造可能である。本発明のガラスの熔解における高温粘性は、 $\log = 2$ となる温度が1520 以下であることが好ましく、より好ましくは1500 以下である。

10

【0065】

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 $\log = 4$ の温度は、一般に1020 ~ 1050 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 くらいまでの範囲であれば、普通のソーダライムガラスを成形していた生産窯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、 $\log = 4$ となる温度が1080 以下であることが好ましく、より好ましくは1060 以下である。

20

【0066】

失透温度は、フロート法でガラスを製造する際には、前述の $\log = 4$ の温度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 $\log = 4$ の温度より15 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、 $\log = 4$ の温度以下である。

【0067】

通常のソーダライムガラスは、室温での比重が2.490 ~ 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窯で交互に生産することを考えると、比重の変動が、0.03以下、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。

30

【0068】

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 ~ 100 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。

【0069】

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温度 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。

40

【0070】

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、 $83 \sim 95 \times 10^{-7} \text{ } ^{-1}$ であり、好ましくは、 $85 \sim 93 \times 10^{-7} \text{ } ^{-1}$ である。

【0071】

本実施形態のガラスは、これまでに通常のソーダライムガラスに適用されてきた通常の化学強化処理を施すことにより、より強度の高い化学強化ガラスを得ることが可能となる

50

。例えば、410～470 の硝酸カリウム熔融塩中に1～24時間浸漬することで、化学強化処理を行うことができる。

【0072】

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。

【実施例】

【0073】

〔評価方法〕

(1) 比重

比重はアルキメデス法で測定した。

(2) 熱膨張係数

熱膨張係数はTMAにより、50～350 の平均線熱膨張係数として求めた。

(3) ガラス転移点(T_g)

ガラス転移点はTMAにより測定した。

(4) 歪点

ファイバーエロンゲーション法により測定した。

(5) 高温粘性

粘度が 10^2 dPa・sとなる温度(T₂)、粘度が 10^4 dPa・sとなる温度(T₄)は回転式粘度計を用いて測定した。

(6) 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。

(7) 表面圧縮応力(CS)および圧縮応力層深さ(DOL)

表面圧縮応力およ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。測定の際に使用した光弾性定数と屈折率は、調合組成〔実施例1、実施例2〕もしくは分析組成〔実施例3〕から回帰計算した値を用いた。実施例4では実測した光弾性定数と屈折率を用いた。

(8) リング・オン・リング試験

リング・オン・リング(Ring on Ring)試験では、ガラス試料を18.5mm角に切断し、SUS304製の受けリングと加圧リングで挟み、サンプルとなるガラス板を水平に設置し、加圧治具を用いてガラス板の上方からガラス板の中央領域を加圧し、ガラスが破壊された際の、破壊荷重(単位N)を面強度とし、100回の測定の平均値を面強度の平均値とした。なお、試験条件は下記の通りである。

サンプルの板厚: 0.55 (mm)

加圧治具の下降速度: 1 (mm/min)

(9) ボトム面Sn量

蛍光X線分析により測定した。

(10) 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。

(11) 屈折率

分光計を用い、最小偏角法により測定した。

(12) 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。

【0074】

〔実施例1〕

10

20

30

40

50

表1の「Design」欄に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1kgとなるように秤量した。ただし、芒硝は SO_3 量にして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。

【0075】

得られた熔融ガラスを型材に流し込み、 $T_g + 50$ の温度で1時間保持した後、0.5/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30mm×30mm、板厚が1.0mmである板状ガラスを得た。

10

【0076】

表1において、例1-1～1-8は実施例である。表1の「Analysis」欄に、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、 T_g 、歪点、高温粘性、失透温度を表1に示す。表1中、「Calc.」は、組成からの回帰計算により求めた値であり、「Mea.」は、実測した値である。

【0077】

表1に記載のガラスを、実験室で、それぞれ435の硝酸カリウムの熔融塩中に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FSM-6000にて表面圧縮応力CS(単位:MPa)および圧縮応力層深さ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。

20

【0078】

るつぼで熔融したガラスは、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。この原因の一つとして、電気炉で熔融されたガラスは重油やガスを燃焼して熔融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。

【0079】

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、るつぼ熔融ガラスとフロート成形ガラスでの差はほとんど発生しない。

30

【0080】

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、工業生産では同じ熔融塩で化学強化処理を繰り返し行うため、熔融塩が汚染され、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。

【0081】

【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	
	Design	Analysis	Design	Analysis	Design	Analysis	Design	Analysis	Design	Analysis	Design	Analysis	Design	Analysis	Design	Analysis
SiO ₂	68.33	68.40	58.04	67.90	68.33	68.20	68.10	69.49	69.40	69.40	69.23	69.40	69.49	69.60	69.49	69.50
Al ₂ O ₃	5.00	5.11	4.98	5.19	5.00	5.21	5.22	4.50	4.72	4.70	4.48	4.64	4.50	4.70	4.50	4.69
CaO	7.00	6.95	6.97	6.98	7.47	7.49	6.91	6.93	7.50	7.50	7.47	7.43	8.01	7.99	7.40	7.41
MgO	4.13	4.12	4.11	4.13	3.66	3.68	4.22	4.25	4.49	4.54	4.47	4.47	3.98	3.99	4.59	4.60
Na ₂ O	15.0	14.9	14.9	15.0	15.0	15.0	15.1	13.5	13.5	13.5	13.4	13.2	13.5	13.3	13.5	13.4
K ₂ O	0.12	0.17	0.55	0.57	0.12	0.17	0.12	0.17	0.11	0.16	0.49	0.52	0.11	0.16	0.11	0.16
TiO ₂	0.10	0.11	0.10	0.11	0.10	0.11	0.10	0.11	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.11	0.10	0.10
Fe ₂ O ₃	0.114	0.107	0.114	0.104	0.114	0.105	0.104	0.109	0.101	0.101	0.108	0.100	0.109	0.101	0.109	0.103
SO ₃	0.2	0.05	0.2	0.06	0.20	0.06	0.20	0.06	0.2	0.05	0.2	0.06	0.20	0.05	0.20	0.04
Total	100.0	99.9	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.1	100.1	100.0	99.9	100.0	100.0	100.0	100.0
Na ₂ O/Al ₂ O ₃	3.00	2.92	3.00	2.89	3.00	2.88	3.00	2.89	3.00	2.86	3.00	2.84	3.00	2.83	3.00	2.86
(Na ₂ O+K ₂ O)/Al ₂ O ₃	3.02	2.95	3.11	3.00	3.02	2.91	2.93	3.02	3.02	2.89	3.11	2.96	3.02	2.86	3.02	2.89
	Calc.	Mea.	Calc.	Mea.	Calc.	Mea.	Calc.	Mea.	Calc.	Mea.	Calc.	Mea.	Calc.	Mea.	Calc.	Mea.
比重	2.5067	2.5009	2.5078	2.5024	2.5094	2.5041	2.5062	2.5010	2.5026	2.4984	2.5036	2.4975	2.5056	2.4998	2.5021	2.4976
熱膨張係数 (10 ⁻⁷ °C ⁻¹)	91.7	92	92.8	94	92.0	93	91.6	92	86.8	87	87.8	88	87.2	88	86.8	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)	1480	1455	1476	-	1478	-	1480	-	1492	1471	1488	-	1489	-	1492	-
T ₄ (°C)	1045	1042	1042	-	1043	-	1045	-	1059	1058	1057	-	1057	-	1059	-
T ₁ (°C)	-	1015	-	1005	-	1015	-	1020	-	1065	-	1060	-	1045	-	1070
T ₁ -T ₄ (°C)	-	27	-	-	-	-	-	-	-	-7	-	-	-	-	-	-
光弾性定数 (nmm/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

【0082】

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、典型的には、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、るつぼ熔解ガラスでは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

10

20

30

40

50

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石灰ガラスより高く、DOLの値は同等であった。

【0083】

したがって、例1-1~1-8のガラスはCSとDOLの値から計算されるCTの値が7.1~9.4MPaであり、問題なく後切り可能な範囲にあることがわかった。また、ガラス板の板厚を0.3mmにした場合には、CTの値が25~33MPaとなるが、前述のようにフロート成形ではCSの値が100MPa以上下がるため、実質的に切断可能な範囲になる。また、0.3mmよりも薄いガラスとする場合には、処理時間を短くしてCTの値を30MPa以下とすることにより切断可能となる。

【0084】

〔実施例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、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500gとなるように秤量した。ただし、芒硝はSO₃量にして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。

【0085】

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。

【0086】

表2に組成からの回帰計算により求めたガラスの比重、熱膨張係数、歪点、高温粘性を示す。

【0087】

表2に記載したガラスを、実験室で、それぞれ435の硝酸カリウムの熔融塩中に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)および圧縮応力層深さ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。

【0088】

るつぼで熔解したガラスは、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、実施例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石灰ガラス組成をるつぼで熔解したものであり、比較例である。例2-2~2-14は実施例である。

【0089】

10

20

30

【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	例2-14
SiO ₂	71.760	69.230	68.197	67.165	69.924	69.378	68.831	69.378	69.378	69.378	70.503	70.044	70.107	69.722
Al ₂ O ₃	1.81	4	5	6	3.5	4.0	4.5	4.0	4.0	4.0	4.0	4.5	4.0	4.5
CaO	8.14	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	6.5	7.319	7.0	7.2	7.0	7.0	6.8
MgO	4.491	4.344	3.878	3.413	4.719	4.689	4.659	5.689	4.570	4.989	3.504	3.378	4.0	3.9
Na ₂ O	13.150	14.594	15.092	15.591	13.5	13.5	13.5	13.5	13.8	13.7	13.8	14.0	13.9	14.0
K ₂ O	0.27	0	0	0	0.482	0.555	0.629	0.555	0.555	0.555	0.628	0.710	0.628	0.710
TiO ₂	0.058	0.03	0.03	0.03	0.075	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	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	0.20
Ttotal	100	100	100	100	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Na ₂ O/Al ₂ O ₃	7.27	3.65	3.02	2.60	3.86	3.38	3.00	3.38	3.45	3.43	3.45	3.11	3.48	3.11
(Na ₂ O+K ₂ O)/Al ₂ O ₃	7.41	3.65	3.02	2.60	3.99	3.51	3.14	3.51	3.59	3.56	3.61	3.27	3.63	3.27
	Calc.	Calc.	Calc.	Calc.	Calc.	Calc.	Calc.	Calc.	Calc.	Calc.	Calc.	Calc.	Calc.	Calc.
比重	2.4979	2.5060	2.5104	2.5149	2.5016	2.5040	2.5063	2.4983	2.5029	2.5011	2.4936	2.4941	2.4954	2.4954
熱膨張係数 (10 ⁻⁷ °C ⁻¹)	86.5	90.2	91.8	93.5	88.0	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	521	522	524	516	520	518	522	522	519	520
T ₂ (°C)	1466	1470	1474	1478	1476	1479	1482	1482	1478	1480	1498	1502	1491	1498
T ₄ (°C)	1045	1043	1042	1041	1050	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	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	1.5150	1.5154	1.5159	1.5145	1.5150	1.5148	1.5124	1.5123	1.5129	1.5128
	Mea.	Mea.	Mea.	Mea.	Mea.	Mea.	Mea.	Mea.	Mea.	Mea.	Mea.	Mea.	Mea.	Mea.
CS (MPa)	739	810	806	816	827	812	847	831	785	805	765	768	774	783
DOL (μm)	8.7	10.1	11.1	12.0	10.0	10.3	10.5	10.3	10.4	10.3	11.8	13.2	11.7	12.9

【0090】

表 2 に示すように、例 2 - 2 ~ 2 - 14 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。これらのガラス

10

20

30

40

50

のCSとDOLの値は、ガラス板の板厚が0.4mm以上、3mm以下のときに、CTの値が30MPa以下となり、問題なく後切り可能な範囲である。また、0.4mmよりも薄いガラスとする場合には、フロート生産でのCSの値の低下を考慮し、処理時間を短くしてCTの値を30MPa以下とすることにより切断可能となる。

【0091】

〔実施例3〕

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窯で作成した。表の組成は蛍光X線による分析値である。珪砂、ソーダ灰、ドロマイト、長石、水酸化アルミニウム、芒硝をガラス原料として用い天然ガス燃焼で熔解し、フロートバスで0.55mmのガラスリボンに成形した。得られたガラスリボンを板形状に切断し、エッジ部分は面取り加工して、370mm×470mmのガラス基板を得て、例3-2とした。例3-2は実施例である。

10

【0092】

例3-1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り、比較例である。通常のガラスも0.55mmに成形し、同様に370mm×470mmのガラス基板を準備した。

【0093】

これらのガラスの比重、熱膨張係数、Tg、歪点、高温粘性、失透温度を表3に示す。表3中、「Calc.」は、組成からの回帰計算により求めた値であり、「Mea.」は、実測した値である。

20

【0094】

作成したガラス基板を、工業生産に使用している化学強化槽を利用し、それぞれ435の硝酸カリウムの熔融塩中に140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100枚について、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)および圧縮応力層深さDOL(単位:μm)を測定した。光弾性定数と屈折率、CSとDOLの平均値、標準偏差、最大値、最小値を表3「Float」の該当欄に示す。

【0095】

これらのガラスの面強度をリング・オン・リング試験で測定した。面強度の平均値、標準偏差、最大値、最小値を表3の該当欄に示す。

30

【0096】

比較のため、2つのガラスを実施例2と同じ方法によりつぼで作成し、実施例2の条件で化学強化処理を施した。化学強化後のCSとDOLの値を表3の「Lab.」の欄に示す。

【0097】

【表 3】

		例3-1		例3-2	
		Analysis		Analysis	
(質量%)	SiO ₂	71.760		70.970	
	Al ₂ O ₃	1.81		3.6	
	CaO	8.14		7.25	
	MgO	4.491		4.840	
	Na ₂ O	13.150		13.090	
	K ₂ O	0.27		0.05	
	TiO ₂	0.058		0.024	
	Fe ₂ O ₃	0.101		0.008	
	SO ₃	0.22		0.15	
	Total	100		100.002	
Na ₂ O/Al ₂ O ₃		7.27		3.62	
(Na ₂ O+K ₂ O)/Al ₂ O ₃		7.41		3.63	
		Calc.	Mea.	Calc.	Mea.
比重		2.4937	2.4927	2.4912	2.4883
熱膨張係数 (10 ⁻⁷ °C ⁻¹)		86.8	88	85.0	85
ガラス転移点 (°C)		-	557	-	567
歪点 (°C)		519	-	524	-
T ₂ (°C)		1468	-	1495	-
T ₄ (°C)		1045	-	1062	-
T _L (°C)		-	1030	-	-
		Float	Lab.	Float	Lab.
光弾性定数 (nmcm/MPa)		26.9	-	27.2	-
屈折率		1.5143	-	1.5135	-
面強度	平均 (N)	383	-	626	-
	標準偏差 (N)	148	-	291	-
	最大値 (N)	793	-	1528	-
	最小値 (N)	100	-	195	-
CS	平均 (MPa)	544	739	632	771
	標準偏差 (MPa)	38.5	-	22.4	-
	最大値 (MPa)	636	-	674	-
	最小値 (MPa)	438	-	589	-
DOL	平均 (μm)	8.9	8.7	10.4	8.8
	標準偏差 (μm)	0.1	-	0.1	-
	最大値 (μm)	9.3	-	10.5	-
	最小値 (μm)	8.7	-	10.1	-

【0098】

表3に示すように、例3-2は、例3-1より高強度であることが分かった。また、例3-2のガラスを化学強化後にホイールカッターで切断し、問題なく切断可能であることを確認した。

【0099】

10

20

30

40

50

表3に示すように、CSの相違は、例3-1が約200MPaであるのに対し、例3-2ではその7割に縮小していた。これは、例3-2では錫の浸入、表層の脱アルカリ、もしくは水分量の変化による影響を受けにくくなったためと考えられる。例3-2は、例3-1と比較して、化学強化後のガラスの反りが低減される。

【0100】

〔実施例4〕

表4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窯で作成した。表の組成は蛍光X線による分析値である。珪砂、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熔解し、フロートバスで板厚が0.7mmと5mmとなるようにガラスリボンに成形した。

10

【0101】

例4-2は本発明のガラスである。例4-1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0.7mmと5mmとなるようにガラスリボンに成形した。ボトム面Sn量の値は、0.7mmのガラス板を分析した結果である。

【0102】

これらのガラスの比重、熱膨張係数、Tg、歪点、高温粘性、失透温度、光弾性定数、屈折率を表4に示す。表4中、「Calc.」は、組成からの回帰計算により求めた値であり、「Mea.」は、実測した値である。実測は、板厚が5mmのガラスを切り出して行った。

【0103】

20

0.7mmのガラス板を、それぞれ50mm角の板、数枚に切断し、450の硝酸カリウムの熔融塩中に60分から240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FSM-6000にて表面圧縮応力CS(単位:MPa)および圧縮応力層深さ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とDOL、および反りを表5に示す。

【0104】

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4-2が例4-1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CS×DOLのアンバランスで発生する。CS×DOLと反りの関係を図1に示す。図1より、CS×DOLに対する反りは、例4-2のガラスが例4-1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。

30

【0105】

【表4】

		例4-1		例4-2	
		Analysis		Analysis	
(質量%)	SiO ₂	72.00		68.40	
	Al ₂ O ₃	1.86		4.95	
	CaO	7.82		7.25	
	MgO	4.69		4.10	
	Na ₂ O	13.0		14.6	
	K ₂ O	0.31		0.20	
	TiO ₂	0.07		0.13	
	Fe ₂ O ₃	0.104		0.116	
	SO ₃	0.19		0.26	
	Total	100.04		100.01	
Na ₂ O/Al ₂ O ₃		6.99		2.95	
(Na ₂ O+K ₂ O)/Al ₂ O ₃		7.16		2.99	
ボトム面Sn量0.7mm (μg/cm ²)		6.4		4.6	
		Calc.	Mea.	Calc.	Mea.
比重		2.4921	2.4945	2.4881	2.5019
熱膨張係数 (10 ⁻⁷ °C ⁻¹)		85.9	88	90.7	91
ガラス転移点 (°C)		-	553	-	552
歪点 (°C)		520	511	521	512
T ₂ (°C)		1472	1471	1482	1473
T ₄ (°C)		1048	1039	1048	1042
T _L (°C)		-	1020	-	1025
光弾性定数 (nmcm/MPa)		27.0	27.1	26.9	27.1
屈折率		1.514	1.518	1.515	1.518

【0106】

【表5】

時間 (min)	例4-1				例4-2			
	CS (MPa)	DOL (μm)	CS×DOL	反り (μm)	CS (MPa)	DOL (μm)	CS×DOL	反り (μm)
60	551	6.3	3471	21	639	8.7	5559	24
90	544	7.8	4243	26	626	10.0	6255	29
120	535	9.3	4976	29	611	11.8	7173	30
150	529	10.1	5343	31	595	12.7	7550	32
180	519	11.1	5761	33	583	14.0	8133	36
240	509	12.7	6464	36	565	15.9	8955	39

【0107】

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。

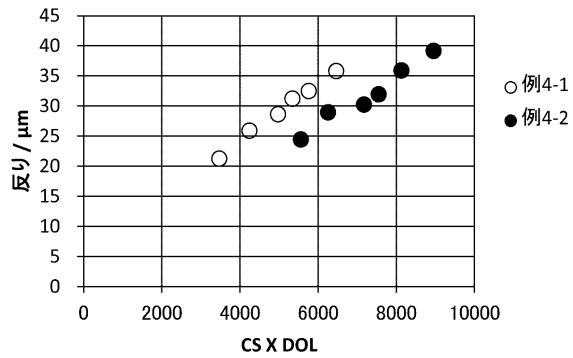
なお、本出願は、2013年6月6日付けで出願された日本特許出願(特願2013-119906)及び2013年12月13日付けで出願された日本特許出願(特願2013-258469)に基づいており、その全体が引用により援用される。

【産業上の利用可能性】

【0108】

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。

【図1】



フロントページの続き

- (72)発明者 赤田 修一
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 笹井 淳
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 秋葉 周作
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

審査官 山崎 直也

- (56)参考文献 国際公開第2013/047676(WO, A1)
国際公開第2011/068225(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C03C 1/00 - 14/00
C03C 15/00 - 23/00