

2段階でイオン交換した化学強化ガラスの応力分布測定に関する調査

Study of Measurement for Stress Distribution in 2-step Ion-exchanged Glass

赤塚公章*・大神聡司**・大原盛輝*・折原秀治***

Kosho Akatsuka, Satoshi Ogami, Seiki Ohara, and Shuji Orihara

従来の非破壊式応力測定器では、複数回イオン交換された化学強化ガラスの応力分布を正しく測定することはできなかった。本稿では、新しく開発した非破壊式の評価アルゴリズムを用い、2段階でイオン交換したガラスの評価を行い、3種の破壊式応力測定法による測定結果を比較して性能検証した。その結果、新しい評価方法で測定した応力値と応力分布形状が妥当であることが示され、従来の1段階で化学強化されたガラスを非破壊式で応力評価した場合と同じ程度の精確さで評価できることを確認した。

Stress distribution in multi-step ion-exchanged glass could not be measured accurately by using conventional non-destructive stress measurement instrument and method. Therefore, by applying improved algorithm, stress distribution in 2-step ion-exchanged glass was evaluated. By comparing the results with 3 destructive measurement methods, it was confirmed that the measured stress value and the shape of distribution corresponded to the methods. Besides, it was shown that the accuracy of new measurement was identical to that of conventional non-destructive method for common 1-step ion-exchanged glass. Thus, it was confirmed that this newly developed method is applicable for the practical use.

*旭硝子株式会社 技術本部商品開発研究所

**旭硝子株式会社 先進機能ガラス事業本部

***有限会社折原製作所

1. Introduction

近年、スマートフォン、携帯音楽プレーヤーやタブレットPCなどのモバイル電子機器は、タッチパネルを有し液晶ガラスを保護する目的で化学強化されたカバーガラスを使用することが多い。化学強化ガラスの製造方法のひとつとして、高温の硝酸カリウム塩溶液に浸漬させ、ガラス中のNa⁺とK⁺を交換させる手法が最も一般的である。この手法は、イオン半径が小さいNa⁺から大きいK⁺に交換することでガラス表面に圧縮応力 (Compressive Stress : CS) を付与することが出来る。この応力分布は、圧縮応力層内部に光を導波させて表層の屈折率変化をP偏光/S偏光のそれぞれで測定し、その差と光弾性定数からガラス最表面のCS値と圧縮応力層の深さ (Depth of Layer : DOL) を応力分布として非破壊で求めることが出来る (K法)^[1]。1回 (1段階) でイオン交換された化学強化ガラスについては、このCSとDOLから近似計算によって、内部引張応力 (Central Tension : CT) を求められる。

一方、カバーガラスを、より強く、より割れにくくするため、ガラス組成改良だけでなく、化学強化を複数回実施することで応力分布を最適化する研究も行われている^{[2][3]}。実用的には、2回 (2段階) 化学強化する方法が注目されている。ところが、従来のK法では応力分布を直線と仮定するため、2段階の化学強化によって屈曲した応力分布を有する化学強化ガラスは評価できず、切断加工などガラスを破壊して測定を実施する必要があった。破壊式の応力測定は一般的に手間と時間がかかるだけでなく、応力解放などにより正しく測定できず、絶対値の精度が悪くなる課題がある^[4]。

本稿では、従来の非破壊式評価法 (K法) を改良し、2段階化学強化されたガラスの応力分布を非破壊で評価することで改良したK法 (K-O法) を検証したので報告する。

2. Non-destructive Evaluation Method

非破壊の応力測定器は、従来通り(有)折原製作所製FSM-6000LEを用いるが、評価アルゴリズムとして、2段階化学強化向けにK法を改良したK-O法を採用した。折原製作所により改良されたK-O法のアルゴリズムについて以下に説明する。

この応力測定器は、化学強化により表層にできた屈折率分布による光導波路効果を利用し、観察されるモードから応力を測定する。測定可能な化学強化ガラスでは、ガラス表面の屈折率n₀がガラス中央の屈折率n_gより高い状態 (n₀ > n_g) となっており、イオン交換された層の深さ (Tail end) は屈折率がn_gとなる深さである (Fig.1)。このような屈折率分布のガラスに対して、Fig.2に示すような浅い角度で入射した光は、ガラス内部に進むにつれ屈折率が低くなるため光線軌跡は徐々にガラス表面に平行となり、ある深さで反転してガラス表面方向に戻ってくる。このような円弧状の

軌跡が無数に存在し、それらの光をプリズムによりガラス表面から取り出し結像させることにより、離散的な光線軌跡だけが明線または暗線 (以後、輝線とする) として観察できる。

この輝線位置と出射余角および光線軌跡の最深点の屈折率は、従来法と同じでFig.3に示す光学系のとき式 (1) の関係となる。

$$\int_{G_1F_1G_2} n(x) \cos \theta dr - d_{G_1G_2} n_0 \cos \Theta = \lambda \left(N - \frac{1}{4} \right) \quad (1)$$

ここで、θはガラス内部を微小な距離drを直線で進む光線の出射余角、Θは強化ガラスに入射した光線の出射余角、λは強化ガラスに入射する光線の波長、Nはモードの次数 (例えば、モード1ならN=1) である。また、Fig.3において、ψは入射角、G₁は第一の光線L₁が強化ガラスに入射する点、F₁は光線が反転する最深点、G₂はF₁で反転した光線が再び強化ガラス表面に到達する点であり、第二の光線L₂が強化ガラスに入射する点、d_{G₁G₂}は光線が強化ガラスに入射する点から輝線までガラス表面の直線距離であり、F₁とd_{G₁G₂}はモード毎に異なる。なお、左辺の第1項は表面層内を伝播する光に、第2項は仮想的にガラス表面を伝播する光に関する項である。

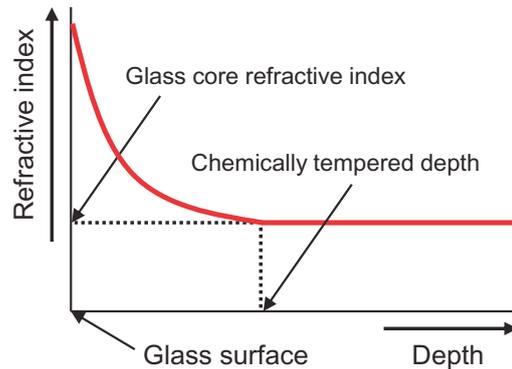


Fig.1 Image of refractive index distribution.

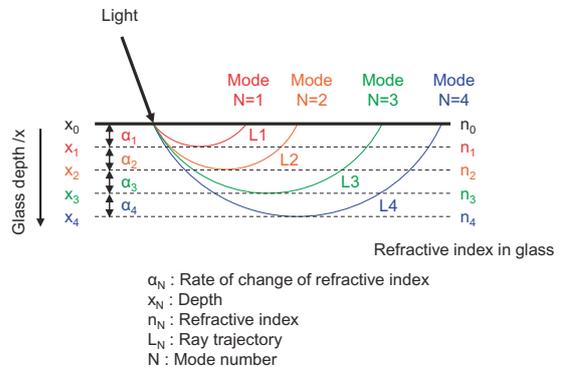


Fig.2 Light loci causing modes of fringe.

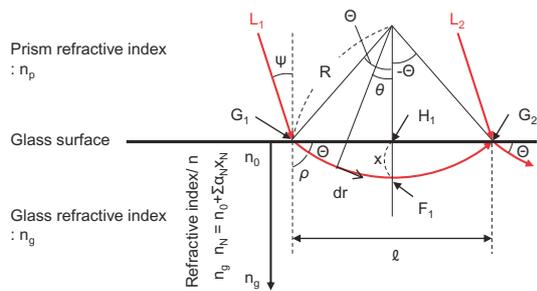


Fig.3 A mode of light locus.

最初に屈折率の深さ方向分布 $n(x)$ を導出する方法を説明する。K法においては、屈折率の傾き $a (=dn/dx)$ を一定と仮定することで、最深点 x をパラメータとして n_0 と輝線位置情報から $n(x)$ を求めることができた。K-O法では屈曲した屈折率分布に適用させるため、屈折率の傾きを変数とした。モードが離散的であることを考慮し、表面とモード1および各モードの最深部までの各間隔では、傾き一定(a_1, a_2, \dots)として $n(x) = n_0 + \sum a_N x_N$ を求めた。

強化層の内部では光線の軌跡は曲線であるが、ある微小な距離 dr は直線に進むと仮定すれば、 x 方向と y 方向の移動量はそれぞれ $dx = dr \cdot \sin \theta$, $dy = dr \cdot \cos \theta$ となる。また、屈折率の傾きが分かっているためスネルの法則から隣接する微小空間との $\Delta \theta$ も求まる。この繰り返しを数値積分することで全体の光線軌跡が求まる。よって、 θ を変数として式(1)を満たすモードが見つかる。このようにモードN-1とモードNの輝線の位置から、表面の屈折率とモードNの最深点を求める。

具体的には、モード1からモード2まではK法と同様に $a_1 = a_2$ と仮定し、モード1の最深点($x = x_1$)、モード2の最深点($x = x_2$)の値と、表面を含む各点の屈折率 n_0, n_1, n_2 を求める。次に、K-O法では θ と a_3 を変数として、モード3の輝線の位置から式1が成立するモード3を先述の光線解析で探すことでモード3の最深点 x_3 とその位置の屈折率 n_3 を得る。このとき、右辺はモードの次数で決まり、モード3では 2.75λ となる。モード4以降も同様の計算を繰り返すことで順番にモードごとの最深点とその位置の屈折率を導出できる。この結果、屈折率分布 n_N が離散的に得られるため、隣接する点の値から内挿した値を用いることで連続した $n(x)$ を得る。

次に、応力分布を得る方法を説明する。光の進行方向に直角に働く表面応力CSがある場合、P偏光とS偏光の間に速度差ができ、それぞれに対するガラス屈折率は異なる値となる。上記の方法でP偏光とS偏光それぞれの屈折率分布を得た後、この差を $\Delta n(x)$ で表すと光弾性定数Cから応力分布CS(x)が得られる。

$$CS(x) = \frac{\Delta n(x)}{C} \quad (2)$$

3. Experimental Method

3.1 Glass sample preparation

本報告で用いられる化学強化用ガラスは、新アルゴリズムのK-O法にて、正しい応力分布が得られるかを検証することが目的であるため、通常の1段階の化学強化ではなく、屈曲を有するなど複雑な応力分布となる2段階の化学強化を行ったガラスを用いた。

化学強化用のガラスは、25mm×25mm×1.2mmに加工され両面研磨されたAGC旭硝子製アルミノシリケート系化学強化用ガラスDragontrail®を用いた。Dragontrail®の化学強化はTable 1に示す溶融塩構成、温度、時間条件で行った。また、1段階目の化学強化後、室温までガラスを冷却し、その後水洗浄を行い、2段階目の化学強化を行った。

なお、この化学強化ガラスの応力測定分布を行うにあたり、必要な光物性をTable 2に示す。

Table 1 Ion-Exchange condition

ID	Step	Condition	Setting
A	1 st	Salt	80wt% KNO ₃ 20wt% NaNO ₃
		Temp.	450°C
		Time	2.5h
	2 nd	Salt	98wt% KNO ₃ 2wt% NaNO ₃
		Temp.	400°C
		Time	0.5h
B	1 st	Salt	80wt% KNO ₃ 20wt% NaNO ₃
		Temp.	450°C
		Time	18h
	2 nd	Salt	98wt% KNO ₃ 2wt% NaNO ₃
		Temp.	425°C
		Time.	0.83h (50min)

Table 2 Dragontrail Glass property.

Item	Value
Dimension	25x25x1.2mmt
Photoelastic constant	28.3 (nm/cm MPa)
Refractive index	1.51

3.2 Destructive Evaluation method

3.2.1 Etching method

3.1で得られた化学強化ガラスの強化面を、フッ酸を用いてエッチングし、エッチング量と表面圧縮応力との関係を調べた。エッチング量ゼロの点は、エッチング前のCS値と同じ値とし、フッ酸によるエッチングにより化学強化応力の釣り合いが崩れて反らないように両面を等量ずつエッチングした。表面圧縮応力はFSM-6000LEを用いてK法で測定した。同じサンプルを用いて、エッチングと表面応力測定を繰り返し、化学強化ガラス内の応力分布を得た。この方法は、エッチングにより表層の圧縮応力が解放されるため、エッチングと共にCT値も小さくなり、エッチング後の表層CS値はエッチング前に同じ深さに発生していたCS値から変化してしまう。そのためCT値が小さい値の方がこの影響が少ない。つまり、サンプルAの強化時間の方が短く、CS値とDOL値が小さくCT値も小さいことからエッチングによって解放されるCT値も相対的に小さい。そこでサンプルAのみについて調査した。

3.2.2 Slice method

化学強化ガラスを薄片化し、化学強化層面に対して垂直方向の断面を鏡面研磨した後、研磨面方向から微量領域複屈折測定装置 (Abrio Micro Imaging System; HINDS Instruments Inc.製) で、ガラス内部の位相差分布 $\delta(x)$ (nm)を測定し、板厚t(cm)と校正係数Aから化学強化層内の応力分布を求めた。このCS値は、計測方向の平均値になるので応力解放される研磨面近傍の影響で実際よりも小さい値となり、校正係数は一般的に1より小さい値となる。今回は、絶対値よりも応力分布形状を比較することが目的なので、校正係数はK-O法と同じレベルのCS値を示すようにA=0.7を使って比較した。

$$CS(x) = \frac{\delta(x)}{C \cdot A \cdot t} \quad (3)$$

3.2.3 K⁺ distribution measurement by EPMA

K⁺の分布形状は、応力分布と相関があることが知られているため、電子線マイクロアナライザ (Electron Probe Micro Analyzer ; EPMA) を用いて、化学強化層面に対して垂直方向の断面のKイオン分布を測定した。

4. Result

2章で記載した方式 (K-O法) で測定した応力分布結果が有効であるかを検証するため、3.2で示した各種の破壊式測定方法、Etching法、Slice法、EPMA法によるKイオン分布で得られたそれぞれの分布を比較した結果をFig.4-6に示す。

Fig.4では、K-O法とEtching法の結果を比較する。Etching法では、エッチングと測定を繰り返すため、2~8 μ m間隔にプロットされる。

Fig.5では、K-O法とSlice法で測定した応力分布を比較する。Fig.6では、K-O法とEPMA法で測定したイオン分布形状を比較する。EPMA法は、応力値に直接換算できないため、ガラス中心のK⁺濃度を1としたときの比率を第二軸にプロットした。このFig.5,6で示した形状を定量的に比較するため特徴づける以下の3点について求めた結果をTable 3に示す。

- (1) 圧縮応力が0になる深さ (DOL)
- (2) 圧縮応力が屈曲する深さ (DOL T.P.)
- (3) 屈折率が化学強化前の母ガラスと同じになる深さ、すなわち、化学強化によるK⁺拡散が終了する深さ (Tail end)

屈曲の位置 (DOL T.P.) は、表層のCS値とTail endのCS値を通る2本の線分の交点とし、この2本の線分と他点との距離の二乗が最小になるように一義的に決めた。Slace法とEPMA法で得られた分布についても同様の方法で屈曲の位置を求めた。EPMA法の場合、圧縮応力換算できないためDOLはデータなし (No Data) とした。また、Etching法においては、研磨と共に圧縮応力が解放されるため圧縮応力がゼロになる深さを測定できないこと、Kイオン拡散終了深さはK法では評価できないこと、研磨間隔が2~8 μ mと非連続的であるため屈曲深さの厳密性が乏しいことからこれら3点については調査しない。

Table 3 Specific property comparison

ID	Method	DOL/ μ m	DOL T.P. / μ m	Tail end/ μ m
A	K-O	41	12	55
	Slice	39	13	57
	EPMA	N.D.	14	52
B	K-O	87	18	112
	Slice	92	18	113
	EPMA	N.D.	19	115

N.D. : No Data

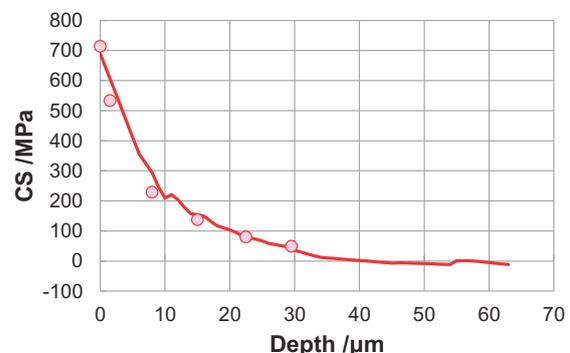


Fig.4 Stress distribution comparison between K-O method (Red line) and etching method (Red circle) with sample A.

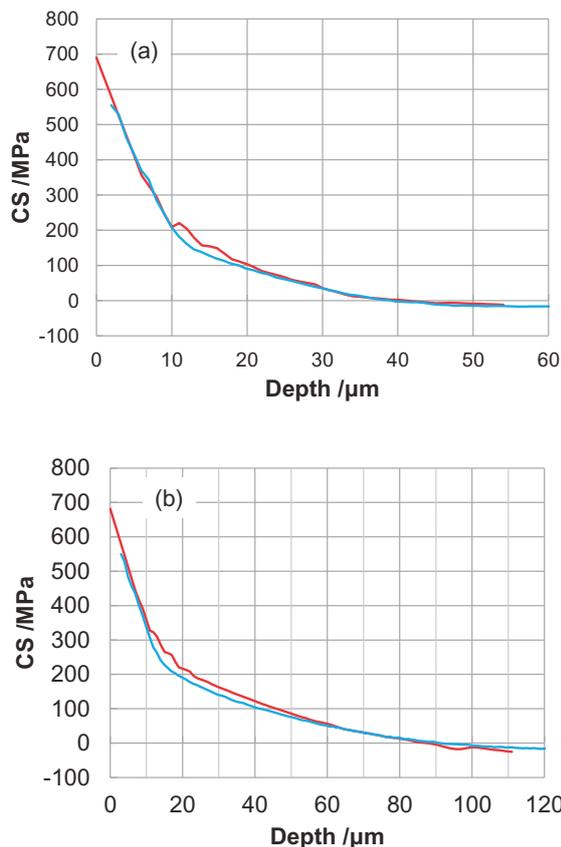


Fig.5 Stress distribution comparison between K-O method (Red line) and slice method (Blue line) at A=0.7 for (a) sample A and (b) sample B.

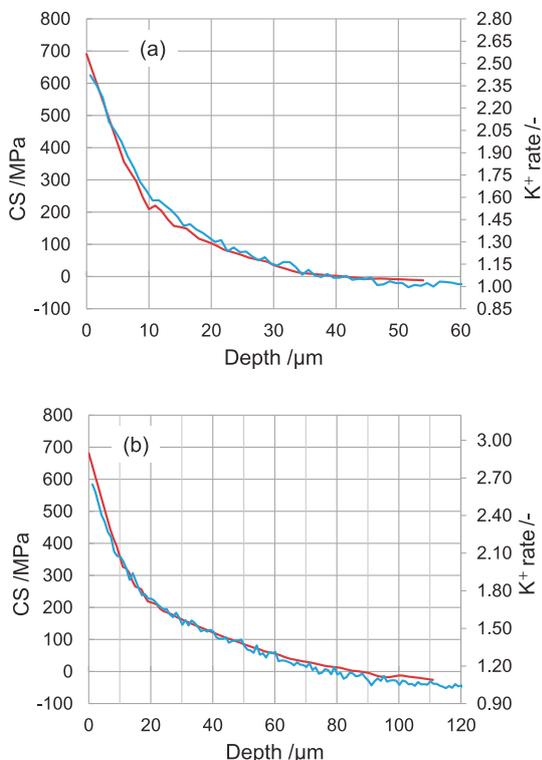


Fig.6 Distribution comparison between CS measured by K-O method (Red line) and K ion measured by EPMA (Blue line) for (a) sample A and (b) sample B.

5. Discussion

3.2.1 で示す方法で Etching 法と K-O 法によって得られた応力分布を比較した結果、**Fig.4** に示すように両者がほぼ一致し、新しく開発した K-O 法のアルゴリズムが正しい値を示していると考えられる。ただ、エッチングによる応力分布測定では、エッチング間隔が 2~8 μm と連続的ではないため、2 段階強化ガラスの特徴である屈曲プロファイルが正しいか (すなわち屈曲点の位置) の精密な検証できない。

そこで、Slice 法、EPMA 法による連続的な応力分布やイオン拡散分布から屈曲点の位置を考察することにした。

薄片化による応力分布測定 (3.2.2) は、化学強化層内の応力分布を直接観察できることから、2 段階化学強化ガラス内部の屈曲点の位置などの情報を正確に得ることができ非常に有用な手段である。この手法を用いて、微量領域複屈折測定装置により得られた応力分布と K-O 法によって得られた応力分布を比較した結果を **Fig.5** に示す。形状を比較すると、ほぼ同じであり、図から求めた屈曲点の位置もほぼ一致していることがわかる (**Table 3**)。

しかしながら、サンプルを破壊研磨による薄片化が必要であり、さらに薄片化することによる化学強化層内の応力解放が発生するため、得られる応力値は実際よりも低い値となることが一般的であり、端面部分を精度よく加工することができないため、表層部分 (~数 μm) の応力および形状を正確に得ることができないという特徴がある。

そこで、表層の形状を確認するために電子線マイクロアナライザによる測定を行い、K⁺ 分布を得た。この手法では、直接の応力値を得ることはできないが、K⁺ の分布形状は応力分布と相関があることが知られているため、分布形状を得るには有効な手段となる。

Fig.5, **Fig.6** の結果から K-O 法で得られた形状、応力分布および K イオン分布形状がほぼ一致していることがわかり、さらに **Table3** で示したそれぞれの特徴的な値に対しても一致していることから、K-O 法の分布形状は真値を表現できていると推定できる。

以上の結果を踏まえると、K-O 法で測定した応力値および化学強化層内での応力分布は正しく測定できており、化学強化ガラス内の応力分布を非破壊で正しく評価できるアルゴリズムを開発できたと考えられる。

この結果、化学強化ガラスにとって重要な管理値である CT 値を従来よりも正確に評価できることが期待できる。一般的に CT 値は引張が動く範囲で一定と仮定し、圧縮応力層と釣り合うように式 (4) で計算されるが、今までは CS 値の分布が得られなかったため、1 段階の強化の時だけは K 法で求めた最表層の CS 値と DOL 値を用いて分子を近似的に CS × DOL に置き換えていた。しかし、2 段階の化学強化によって屈曲した応力分布を有する化学強化ガラスにおいては、分母を CS × DOL では全く表現できず、K 法の測定値だけでは CT 値を評価できなかった。一方で、破

壊式の方法の場合、応力が解放されてしまう課題があり、正確な CT を評価することはできなかった。この K-O 法のアルゴリズムを用いて応力分布 $CS(x)$ を用いると、分母を正確に計算でき、正確な CT 値の評価が期待できる。

$$CT = \frac{2 \times \int_0^{DOL} CS(x) dx}{(t - 2 \times DOL)} \quad (4)$$

6. Conclusion

本稿では、既存の非破壊式応力測定器 FSM-6000LE の評価アルゴリズムを改良し、3種類の破壊式の応力測定方法について比較検討を行い、アルゴリズムの正当性を評価した。この結果、K-O 法で評価した応力分布値と各測定法で評価した応力分布値、応力分布形状、 K^+ 分布形状のそれぞれが一致することを確認できた。これらのことから、化学強化層内の応力分布も、従来の FSM-6000LE の測定精度と遜色ない水準で測定でき、実用上十分に活用できることが示された。

以上より、K-O 法による非破壊方式の応力分布測定法は、 Na^+ と K^+ を交換させる化学強化ガラスにおいて、様々な応力プロファイルの化学強化ガラス作成に関する研究開発の推進や、そこから派生するであろう製品検査の精密化など多様な展開が期待される。

—参考文献—

- [1] 岸井 貫, 窯業協会誌 87, 119 (1979)
- [2] D. J. Green, Critical Parameters in the Processing of Engineered Stress Profile Glasses, *J. Non-Cryst Sol.*, 316 (2003) 35-41.
- [3] M. B. Abrams, D. J. Green, and S. J. Glass, Fracture behavior of Engineered Stress Profile Soda Lime Silicate Glass, *Glass Technology, J. Non-Cryst Sol.*, 321 [1-2] (2003) 10-19.
- [4] Z. Pan, R. Dugnani M. Wu, Comparative Study of Stress Profile Measurements on Thin, Ion-Exchanged Aluminosilicate glass, *Materials Science and Technology, Glass and Optical Materials Divisional Symposium*, (2009) 16-27.