



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I593643 B

(45) 公告日：中華民國 106 (2017) 年 08 月 01 日

(21) 申請案號：101136024 (22) 申請日：中華民國 101 (2012) 年 09 月 28 日

(51) Int. Cl. : C03B27/03 (2006.01) C03C3/078 (2006.01)

(30) 優先權：2011/09/29 日本 2011-215606
2012/06/21 日本 2012-139804

(71) 申請人：中央硝子股份有限公司 (日本) CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED (JP)
日本

(72) 發明人：松田裕 MATSUDA, YU (JP)；都築達也 TSUZUKI, TATSUYA (JP)；三田村直樹
MITAMURA, NAOKI (JP)；村本正 MURAMOTO, TADASHI (JP)

(74) 代理人：陳長文

(56) 參考文獻：
US 3433611 US 6516634B1

審查人員：鐘文宏

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：3 共 45 頁

(54) 名稱

化學強化玻璃板及其製造方法

(57) 摘要

本發明之目的在於提供一種化學強化後之切割時之良率優異、且強度方面亦優異之化學強化玻璃板。本發明之化學強化玻璃板之特徵在於：上述化學強化玻璃板表面之表面壓縮應力為 600MPa 以上，且於壓縮應力層中具有玻璃表面側之應力分佈圖案 X 及玻璃內部側之應力分佈圖案 Y 兩種應力圖案，於分別以 1 次函數對該應力圖案 X 及該應力圖案 Y 加以近似之情形時，該應力圖案 X 之斜率 S_X 與該應力圖案 Y 之斜率 S_Y 滿足 $S_X > S_Y$ 之關係。

公告本

發明專利說明書

中文說明書替換頁(105年4月22日)

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：101136024

※ 申請日：101年9月28日

※IPC 分類：C03B 27/03 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C03C 3/078 (2006.01)

化學強化玻璃板及其製造方法

二、中文發明摘要：

本發明之目的在於提供一種化學強化後之切割時之良率優異、且強度方面亦優異之化學強化玻璃板。本發明之化學強化玻璃板之特徵在於：上述化學強化玻璃板表面之表面壓縮應力為600 MPa以上，且於壓縮應力層中具有玻璃表面側之應力分佈圖案X及玻璃內部側之應力分佈圖案Y兩種應力圖案，於分別以1次函數對該應力圖案X及該應力圖案Y加以近似之情形時，該應力圖案X之斜率 S_X 與該應力圖案Y之斜率 S_Y 滿足 $S_X > S_Y$ 之關係。

三、英文發明摘要：

四、指定代表圖：

- (一)本案指定代表圖為：(無)
- (二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種化學強化玻璃板，具體而言，本發明係關於一種適於以行動電話、智慧型手機或平板電腦等為代表之電子機器之顯示裝置部(亦包括兼作輸入部之情形)中所搭載的覆蓋玻璃或同時具有基板與覆蓋功能之一體式覆蓋玻璃的化學強化玻璃板。

【先前技術】

關於以行動電話或智慧型手機為代表之可攜式電子機器，作為該等之顯示器之保護材料，廣泛使用有樹脂製蓋。然而，因與樹脂製蓋相比，玻璃具有優異之透過率、耐候性或耐劃傷性等特徵，或者為了提高顯示器之設計性，近年來，作為顯示器之保護材料之玻璃之需求日漸提高。進而，由於對於行動機器之輕量或薄型化之要求，必然要求使覆蓋玻璃亦較薄。然而，由於覆蓋玻璃露出於表面，因此存在因與高硬度構件之接觸衝擊、或因掉落所引起之衝擊等而導致破裂之擔憂，若使覆蓋玻璃之厚度較薄，則該情況較為顯著。因此，對於玻璃之機械強度之確保的要求日益提高。

為了解決上述問題，可考慮提高覆蓋玻璃之強度，作為強化玻璃板材之方法，已知有風冷強化法(物理強化法)及化學強化法兩種方法。

前者之風冷強化法係藉由風冷等使加熱至軟化點附近之玻璃板之表面急速冷卻的方法。然而，當對較薄之玻璃板

應用風冷強化法時，由於難以使表面與內部產生溫度差，故而難以於玻璃板之表面部形成壓縮應力層，從而無法獲得目標之高強度之特性。又，當欲切割經風冷強化之玻璃板而於主表面部導入裂縫時，玻璃板會破裂為碎片，因此存在切割等加工較為困難之致命問題。又，當如上述般要求覆蓋玻璃之厚度較薄，並對較薄之玻璃板應用風冷強化法時，由於難以使表面與內部產生溫度差，故而難以形成壓縮應力層，從而無法獲得目標之高強度之特性。因此，通常係使用藉由後者之化學強化法而強化之覆蓋玻璃。

該化學強化法係如下方法：例如使含有鈉離子作為鹼成分之玻璃板與含有鉀離子之熔鹽接觸，藉由玻璃板中之鈉離子與熔鹽中之鉀離子之間之離子交換而於表面層形成壓縮應力層，從而提高機械強度。於藉由該方法製作之玻璃板中，熔鹽中之離子半徑大於鈉離子之鉀離子與玻璃板中之鈉離子進行離子交換而導入至玻璃板表面層之結構中的結果為，於表面層產生體積膨脹之傾向，但由於玻璃無法以溫度之方式藉由黏性流動以充分之速度緩和該傾向，因此該傾向以壓縮應力之形式殘留於玻璃板表面層，從而使強度提高。

作為以利用化學強化法提高玻璃之強度為特徵者，存在表面壓縮應力及壓縮應力層深度。

所謂表面壓縮應力(Compressive stress)，係指形成於玻璃板最表面層中之壓縮應力，係藉由利用離子交換使具有

更大體積之離子侵入至玻璃板表面層中而產生。藉由該壓縮應力抵抗造成玻璃板之破壞之拉伸應力，經化學強化之玻璃板與非化學強化玻璃板相比，具有較高之強度。如此，表面壓縮應力便作為玻璃板強度提高之直接指標使用。

又，所謂壓縮應力層深度(Depth of layer)，係指以玻璃板最表面為基準之形成壓縮應力之區域之深度，該層越深，便越能抑制存在於玻璃板表面之更大之細微裂紋(龜裂)，從而可防止對於損傷之玻璃板之強度降低。

作為此種化學強化玻璃板被市場廣泛接受之另一理由，可列舉：除了上述之薄玻璃板之強化性或高強度化以外，即便其為強化之玻璃板亦可進行切割。再者，於上述之風冷強化玻璃板中，若欲進行切割而導入裂縫，則會破裂為碎片，因此於強化後進行切割等玻璃板之加工較為困難。

通常知道，於風冷強化玻璃板中，玻璃表面之單側之壓縮應力層達板厚之約 $\frac{1}{6}$ 。於超過該較深之壓縮應力層之玻璃內部區域中，為了保持與壓縮應力層中所產生之壓縮應力之力學均衡，而產生有較強之拉伸應力。若於該拉伸應力區域中產生用以切割玻璃之裂縫，則該裂縫會因拉伸應力而自發地蔓延，從而使玻璃破裂為碎片。此為無法切割風冷強化玻璃板之理由。

另一方面，於化學強化玻璃板中，由於利用有玻璃板之 μm 級之最表層中之離子交換，因此雖然嚴格而言係依存於Fick之擴散法則，但大多係大體上以直線加以近似。於

化學強化玻璃板之情形時，可藉由離子交換條件控制壓縮應力層及表面壓縮應力，又，與風冷強化玻璃板相比，壓縮應力層極淺。因此，可控制為即便於在化學強化玻璃板中導入用以切割之裂縫之情形時，亦不會產生裂縫自發地蔓延而破裂為碎片之程度的較強之拉伸應力。此為通常可切割化學強化玻璃之理由。

如上所述，化學強化玻璃板雖然能進行切割，但該切割極難，會引起因切割不良所引起之破壞而導致生產時之良率降低等問題。因此，提出有對已切割之玻璃進行化學強化之情況(例如專利文獻1)。

另一方面，關於化學強化玻璃板之強度，業界期望觸控面板之輕量或薄型化之目的之更高強度化，因此提出有離子交換速度較大之適於化學強化之玻璃，例如專利文獻2、專利文獻3及專利文獻4中所記載之鋁矽玻璃。

又，為了提高化學強化後之玻璃板之切割性，提出有藉由於化學強化後加熱玻璃表面等事後處理而緩和玻璃最表面之壓縮應力的方法(例如專利文獻5)。

先前技術文獻

專利文獻

專利文獻1：日本專利特開2002-160932號公報

專利文獻2：日本專利特開平08-048537號公報

專利文獻3：日本專利特開2011-213576號公報

專利文獻4：日本專利特表2011-530470號公報

專利文獻5：日本專利第4535692號

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

然而，由於觸控面板等之覆蓋玻璃之面積較小，因此為了於切割後進行化學強化，操作變得繁雜，且生產性明顯較差，故而導致成本提高。

又，近年來，作為觸控面板之生產技術，正在開發一種一體式覆蓋玻璃，其在覆蓋玻璃本身形成觸控感測器，從而於1塊玻璃材料上具有作為覆蓋玻璃之功能及作為觸控面板之功能。於該一體式覆蓋玻璃之生產中，在經化學強化之大塊玻璃板上形成觸控感測器，其後進行切割為特定之形狀而製成覆蓋玻璃的步驟。此處，要求化學強化後之玻璃板之切割加工性。

然而，如上所述，於離子交換速度較大之鋁矽玻璃中，由於化學強化後之表面壓縮應力及壓縮應力層深度等變得過大，又，化學強化後之維氏硬度較高，因此於利用輪割片方式之切割機進行劃線時，存在無法導入用以切割之裂縫、切割本身變得困難之情形。又，即便於已導入裂縫之情形時，亦由於表面壓縮應力及壓縮應力層深度過大，而於超過壓縮應力層之內部拉伸應力區域中產生相對較大之拉伸應力，導致用以切割玻璃之裂縫自發地蔓延。由此，產生大量於切割時不沿劃線分割而脫離劃線地切割的切割時之碎裂所引起之不良等問題，係經化學強化之玻璃之切割時之良率降低之主要原因。

如此，現實而言，處於難以說對實施有考慮到強度及切

割時之良率之化學強化之玻璃板進行有技術性研究的狀況。

即，於專利文獻1中，雖然記載有對已切割之玻璃板進行化學強化之情況，但並未提及自大塊化學強化玻璃板製成複數塊之生產性提高。

又，雖然於專利文獻2中記載有一種離子交換速度較快而壓縮應力層較深，又，耐水性優異的化學強化玻璃板，於專利文獻3中記載有一種表面壓縮應力較高且壓縮應力層較深，又，裂縫產生概率較低的化學強化玻璃板，但並未對化學強化後之切割時之良率進行研究。

進而，雖然於專利文獻4中針對壓縮應力層較深且易劃線之玻璃板記載了內部拉伸應力及脆弱性，但並未對強度或化學強化後之切割時之良率進行研究。

進而，於專利文獻5中記載有一種化學強化玻璃，其特徵在於：為了提高化學強化玻璃板之切割時之良率，於壓縮應力層中具有接近玻璃表面之側之應力圖案X及玻璃內層側之應力圖案Y，且於分別以1次函數對該應力圖案X及應力圖案Y加以近似之情形時，應力圖案X具有小於應力圖案Y之斜率。此種應力圖案雖然於減小壓縮應力層中之壓縮應力之累積值、降低內部拉伸應力值方面有效，但由於事後會使玻璃最表面之壓縮應力緩和，因此無法具有較高之表面壓縮應力，就切割時之良率提高與強度之併存之觀點而言存在問題。

此外，於化學強化玻璃板中，表面之壓縮應力值越高，

則保持與壓縮應力層中所產生之壓縮應力之累積值之均衡所需的內部拉伸應力值便越高。該傾向係玻璃板之板厚越薄越顯著。其原因在於，玻璃板之板厚越薄，則內部拉伸應力層之間隔便越窄、內部拉伸應力值便越高。

如上所述，雖然渴望更薄、切割時之良率提高與強度併存的化學強化玻璃板，但先前之技術無法達成。

本發明係為了解決上述先前例之問題，其目的在於提供一種化學強化後之切割時之良率優異、且強度方面亦優異之化學強化玻璃板。

[解決問題之技術手段]

本發明之化學強化玻璃板係藉由於玻璃板表面將玻璃中含量最多之鹼金屬離子A置換為離子半徑大於上述鹼金屬離子A之鹼金屬離子B之離子交換而製造者，其特徵在於：

上述化學強化玻璃板表面之表面壓縮應力為600 MPa以上，

於壓縮應力層中具有玻璃表面側之應力分佈圖案X及玻璃內部側之應力分佈圖案Y兩種應力圖案，且

於分別以1次函數對該應力圖案X及該應力圖案Y加以近似之情形時，該應力圖案X之斜率 S_X 與該應力圖案Y之斜率 S_Y 滿足 $S_X > S_Y$ 之關係。

於本發明之化學強化玻璃板中，化學強化玻璃板表面之表面壓縮應力為600 MPa以上。

因此，本發明之化學強化玻璃板於強度方面較為優異。

另一方面，若表面壓縮應力未達600 MPa，則玻璃之平均強度降低，從而產生因與高硬度構件之接觸衝擊、或因掉落所引起之衝擊等而破裂的擔憂。

但通常認為，表面壓縮應力之值越高，則保持與壓縮應力層中之壓縮應力之累積值之均衡所需的內部拉伸應力之值便越高。

於本發明之化學強化玻璃板中，最重要的是一方面具有較高之表面壓縮應力之值，另一方面降低壓縮應力層中之壓縮應力之累積值，從而使切割時之良率提高與高強度併存。

因此，於本發明之化學強化玻璃板中，於壓縮應力層中具有玻璃表面側之應力分佈圖案X及玻璃內部側之應力分佈圖案Y兩種應力圖案。

尤其於分別以1次函數對該應力圖案X及該應力圖案Y加以近似之情形時，於將該應力圖案X之斜率設為 S_X 、將該應力圖案Y之斜率設為 S_Y 時，滿足 $S_X > S_Y$ 之關係。藉此，可一方面具有較高之表面壓縮應力之值，另一方面降低壓縮應力層中之壓縮應力之累積值。

圖1係示意性地表示應力圖案之斜率與壓縮應力層中之壓縮應力之累積值之關係的曲線圖。

於圖1中，以實線表示有利用1次函數對本發明之化學強化玻璃板中之應力圖案加以近似之曲線圖。

如圖1所示，於本發明之化學強化玻璃板中，於壓縮應力層中具有玻璃表面側之應力分佈圖案X及玻璃內部側之

應力分佈圖案Y兩種應力圖案。而且，於將應力圖案X之斜率設為 S_X 、將應力圖案Y之斜率設為 S_Y 時，滿足 $S_X > S_Y$ 之關係。

另一方面，於圖1中，以虛線表示有應力圖案之斜率固定之曲線圖，即僅具有1種應力圖案之曲線圖。

如根據圖1而明確般，即便於表面壓縮應力之值 σ 及壓縮應力層之深度 d 相同之情形時，於本發明之化學強化玻璃板中，亦可降低壓縮應力層中之壓縮應力之累積值。

如上所述，於化學強化玻璃板中，使壓縮應力層中之壓縮應力之累積值與拉伸應力層中之內部拉伸應力之累積值保持相互均衡。

因此，可推測，於本發明之化學強化玻璃板中，一方面具有較高之表面壓縮應力之值，另一方面具有較低之內部拉伸應力。因此，可同時達成切割時之良率提高與高強度之效果。

於本說明書中，所謂「應力圖案之斜率」，意指壓縮應力相對於距玻璃表面之深度之斜率之絕對值。

因此，具有較大之斜率之應力圖案較陡，具有較小之斜率之應力圖案較緩。

再者，由於壓縮應力層中之壓縮應力係自玻璃表面向玻璃內部逐漸減少，因此於應力圖案X及應力圖案Y中，斜率之正負一致。

又，於求出應力圖案之斜率時，無論所產生之應力圖案之形狀如何，將自玻璃表面側起以1次函數加以近似之應

力圖案設為X、將自玻璃內部側起以1次函數加以近似之應力圖案設為Y，求出各自之斜率即可。

於本發明之化學強化玻璃板中，於使用將光波導效應作為觀察原理之表面應力計觀察上述化學強化玻璃板之干涉條紋，並將自玻璃表面起第1干涉條紋與第2干涉條紋之間隔設為 r_1 、將自玻璃表面起第2干涉條紋與第3干涉條紋之間隔設為 r_2 、將自玻璃表面起第3干涉條紋與第4干涉條紋之間隔設為 r_3 時，較佳為 r_2/r_1 及 r_3/r_2 之至少1者滿足0.3~0.7。

於本發明之化學強化玻璃板中，作為用以評價應力圖案之斜率之指標，使用將光波導效應作為觀察原理之表面應力計觀察化學強化玻璃板之干涉條紋，並評價將自玻璃表面起第1干涉條紋(明線)與第2干涉條紋之間隔設為 r_1 、將自玻璃表面起第2干涉條紋與第3干涉條紋之間隔設為 r_2 、將自玻璃表面起第3干涉條紋與第4干涉條紋之間隔設為 r_3 時之比 r_2/r_1 及 r_3/r_2 。

以下，對干涉條紋之間隔與應力圖案之斜率之關係進行說明。

圖2(a)、圖2(b)及圖2(c)係示意性地表示干涉條紋之間隔與應力圖案之斜率之關係的曲線圖。

如圖2(a)、圖2(b)及圖2(c)所示，已知干涉條紋之間隔對應於應力圖案之斜率。

即，如圖2(a)所示，於干涉條紋之間隔較寬之情形時，應力圖案之斜率較大，另一方面，如圖2(b)所示，於干涉

條紋之間隔較窄之情形時，表示應力圖案之斜率較小。又，圖2(c)係圖2(a)及圖2(b)組合而成之應力圖案。於以具有不同斜率之2個1次函數對應力圖案加以近似之情形時，可確認干涉條紋之間隔變化之情況與應力圖案之斜率之變化之情況對應。如此，藉由觀察干涉條紋之間隔，可獲得有關應力圖案之斜率之資訊。

此處， r_2/r_1 接近1意味著自玻璃表面起第2干涉條紋與第3干涉條紋之間隔 r_2 與自玻璃表面起第1干涉條紋與第2干涉條紋之間隔 r_1 為相同程度， r_2/r_1 比1越小，則表示間隔 r_2 比間隔 r_1 越小。 r_3/r_2 亦同樣。

再者，離子交換基本上遵循Fick之擴散法則，由於擴散法則本身並非一次函數，因此嚴格而言應力圖案並非直線。關於干涉條紋之間隔與應力圖案之關係，更嚴格而言，若根據 r_2/r_1 及 r_3/r_2 之至少1者而使用有關之干涉條紋寬度之數列，則相較於使用直線之情形而言，近似之精度變高，且生產管理亦較為簡便。

根據以上情況，於本發明之化學強化玻璃板中，於 r_2/r_1 及 r_3/r_2 之至少1者滿足0.3~0.7之情形時，於玻璃表面側應力急劇減少，並且越向玻璃內部側，應力減少之比率越小。該情況由如圖1所示之本發明中之應力圖案之斜率之變化而近似地表現。

因此，可滿足 $S_x > S_y$ 之關係，可減低壓縮應力層中之壓縮應力之累積值。其結果，可提高化學強化玻璃板之切割時之良率。

年	月	日	修正	替換	頁
105	4	22			

若 r_2/r_1 之比及 r_3/r_2 之比未達 0.3，則於玻璃表面側中存在應力過於急劇減少之傾向，從而產生因有可能於玻璃板之使用中產生之細微裂紋而導致強度降低的擔憂。

另一方面，若 r_2/r_1 之比及 r_3/r_2 之比超過 0.7，則應力圖案之斜率接近固定。即，自玻璃表面向內部之壓縮應力之減少之程度變為更直線之傾向。因此，難以獲得降低壓縮應力層中之壓縮應力之累積值之效果。

於本發明之化學強化玻璃板中，較佳為上述化學強化玻璃板表面之表面壓縮應力為 600~900 MPa。

若表面壓縮應力為 600~900 MPa，則化學強化玻璃板之強度較為充分。

於本發明之化學強化玻璃板中，較佳為形成於化學強化玻璃板表面之壓縮應力層之深度為 5~25 μm 。

若壓縮應力層之深度未達 5 μm ，則會因使用中所產生之微小之細微裂紋而導致玻璃之強度降低，無法承受市場上之使用。另一方面，若壓縮應力層之深度超過 25 μm ，則利用劃線之玻璃之切割加工變得困難。

於本發明之化學強化玻璃板中，較佳為上述化學強化玻璃板之板厚為 0.03~3 mm。

如上所述，通常認為，化學強化玻璃板之板厚越薄，則保持與壓縮應力層中之壓縮應力之累積值之均衡所需的內部拉伸應力之值越高。然而，於本發明之化學強化玻璃板中，即便於板厚較薄之情形時，亦無法使切割時之良率提高與強度併存。

再者，於將本發明之化學強化玻璃板用作顯示裝置用覆蓋玻璃之情形時，為了確保行動製品等最終製品之輕量化或電池等之裝置容量，較理想為玻璃之板厚儘可能較薄，但若過薄，則因玻璃彎曲而產生之應力將變大。又，若板厚過厚，則會導致裝置重量之增加或顯示裝置之視認性之降低。

於本發明之化學強化玻璃板中，較佳為離子交換前之玻璃為鈉鈣玻璃，實質上以質量%計包含 SiO_2 ：65~75%、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ：5~20%、 CaO ：2~15%、 MgO ：0~10%、 Al_2O_3 ：0~5%。

於該情形時，不同於自鈉鈣玻璃進行原料等之變更的適於化學強化之玻璃，具有無原料變更或生產效率之惡化等所引起之生產成本之增加的優點。

例如，雖然如鋁矽玻璃般於組成中增加氧化鋁係對離子交換效率之提高有效，但這樣不僅會使原料之成本增加，尤其會導致玻璃之熔融溫度顯著增加，因此使生產成本顯著增加。又，例如，雖然將鹼土類成分自 CaO 置換為 MgO 亦對離子交換效率之提高有效，但會導致玻璃之熔融溫度之增加，從而導致生產成本之增加。

於本發明之化學強化玻璃板中，上述離子交換較佳為包括：第1步驟，使玻璃板接觸包含鹼金屬離子A及鹼金屬離子B、且具有鹼金屬離子A之莫耳量相對於鹼金屬離子A之莫耳量及鹼金屬離子B之莫耳量之合計之比率P(mol%)的第1鹽；及第2步驟，在上述第1步驟之後，使玻璃板接觸具

有小於上述比率P之比率Q(mol%)之第2鹽。

本發明之化學強化玻璃板之製造方法之特徵在於，

上述離子交換包括：

第1步驟，使玻璃板接觸包含鹼金屬離子A及鹼金屬離子B、且具有鹼金屬離子A之莫耳量相對於鹼金屬離子A之莫耳量及鹼金屬離子B之莫耳量之合計之比率P(mol%)的第1鹽；及

第2步驟，在上述第1步驟之後，使玻璃板接觸具有小於上述比率P之比率Q(mol%)之第2鹽。

於化學強化法之離子交換中，表面壓縮應力及壓縮應力層之深度受化學強化處理之處理溫度及處理時間影響，進而受處理液之選擇及其活性特性影響。又，化學強化玻璃之表面壓縮應力及壓縮應力層之深度亦根據玻璃內之離子交換之狀況等而不同。尤其於藉由如先前進行之僅1階段之處理而進行化學強化之情形時，表面壓縮應力與壓縮應力層之深度處於取捨之關係，難以使兩者併存。因此，藉由將化學強化處理(離子交換)分為2個階段，並適當選擇處理溫度、處理時間、處理液之構成，可有效利用各階段之效果，從而一方面能進行切割一方面使其具有較大之表面壓縮應力。

於上述離子交換中，於第1步驟中，在殘留有藉由於鹼金屬離子B(例如鉀離子)進行離子交換而有助於壓縮應力之產生之鹼金屬離子A(例如鈉離子)的狀態下，玻璃表面層之組成得以改質。藉由第1步驟而改質之表面層與第1步

驟前相比，由於成為包含更多鹼金屬離子B之組成，因此應變點較高。其結果，能阻礙第2步驟中之處理中所產生之應力之緩和現象，因此認為能夠製作具有較大之表面壓縮應力之化學強化玻璃。又，認為，藉由利用2階段之處理進行化學強化，可於壓縮應力層中形成兩種應力圖案。

於本發明之化學強化玻璃板之製造方法中，較佳為於上述第1步驟之後形成於玻璃表面之壓縮應力層之深度為5~23 μm 。

若第1步驟後所形成之壓縮應力層之深度過淺，則不會充分進行前段處理中之玻璃表面層之組成之改質，因此無法充分阻礙後段處理中所產生之應力緩和。另一方面，若第1步驟後所形成之壓縮應力層之深度過深，則於後段處理後最終形成之壓縮應力層之深度亦會變大，影響玻璃之切割性。如上所述，於本發明中，藉由前段處理，可阻礙後段處理中之應力緩和之進行。然而，既然為玻璃，則無法使應力緩和之進行完全停止，於後段處理中，雖然較輕微但仍舊會產生應力緩和，從而存在於後段處理後最終殘留之壓縮應力層之深度與前段處理後相比產生變化之情形。又，反過來亦可假定如下情形：使後段處理中之離子交換量超過前段處理之離子交換量，第2步驟後所形成之壓縮應力層之深度與前段處理之壓縮應力層之深度相比雖存在少許差異，但僅略深於前段處理之壓縮應力層之深度。然而，於第2步驟後最終形成之壓縮應力層之深度僅僅自第1步驟(前段處理)後所形成之壓縮應力層之深度產生

少許變化。如此，由於第1步驟後所形成之壓縮應力層之深度對最終之化學強化玻璃之切割性產生較大之影響，因此重要的是對第1步驟後所形成之壓縮應力層之深度進行控制。

根據以上情況，壓縮應力層之深度較佳為5~23 μm 。

再者，關聯於第1步驟後所形成之壓縮應力層之深度，根據第1鹽之比率P對第1鹽之溫度或使玻璃板接觸第1鹽之時間進行調整。

於本發明之化學強化玻璃板之製造方法中，較佳為上述比率P為5~50 mol%。

若第1鹽之比率P過大，則不會充分進行前段處理(第1步驟中之離子交換處理)中之玻璃表面層之組成之改質，因此無法充分阻礙後段處理(第2步驟中之離子交換處理)中所產生之應力緩和，又，容易於表面產生白濁。另一方面，若第1鹽之比率P過小，則存在於第1步驟中玻璃板之表面層之組成之改質過於充分地進行之傾向，玻璃中之鹼金屬離子A之大部分與鹼金屬離子B進行離子交換。因此，於第2步驟中不進行離子交換，無法獲得所需之表面壓縮應力。又，若比率P過小，則存在於第1步驟後壓縮應力層變深之傾向，對玻璃之切割性產生影響。

於本發明之化學強化玻璃板之製造方法中，較佳為上述比率Q為0~10 mol%。

若第2鹽之比率Q大於10 mol%，則於第2步驟中，無法使充分量之鹼金屬離子B導入至玻璃表面層中，又，不會

充分產生鹼金屬離子B於表面層中之再擴散，從而無法獲得所需之表面壓縮應力。又，應力圖案X之斜率會變小。

[發明之效果]

本發明之化學強化玻璃板係化學強化後之切割時之良率優異、且強度方面亦優異。

【實施方式】

以下，具體說明本發明之實施形態。但本發明並不限定於以下之實施形態，可於不改變本發明之主旨之範圍內進行適當變更而應用。

(化學強化玻璃板)

本發明之實施形態之化學強化玻璃板係藉由於玻璃板表面將玻璃中含量最多之鹼金屬離子A置換為離子半徑大於上述鹼金屬離子A之鹼金屬離子B之離子交換而製造。

例如，於鹼金屬離子A為鈉離子(Na^+ 離子)之情形時，作為鹼金屬離子B，可使用鉀離子(K^+ 離子)、鉍離子(Rb^+ 離子)及銫離子(Cs^+ 離子)中之至少1種。於鹼金屬離子A為鈉離子之情形時，作為鹼金屬離子B，較佳為使用鉀離子。

又，於離子交換中，可使用至少包含鹼金屬離子B之硝酸鹽、硫酸鹽、碳酸鹽、氫氧化物鹽及磷酸鹽中之1種或2種以上。而且，於鹼金屬離子A為鈉離子之情形時，較佳為使用至少包含鉀離子之硝酸鹽。

於本發明之實施形態之化學強化玻璃板中，離子交換前之玻璃只要含有可進行離子交換之鹼金屬離子，則可為鈉鈣玻璃、鋁矽玻璃、硼矽酸鹽玻璃等，並無特別限定，較

佳為鈉鈣玻璃，更佳為實質上以質量%計包含 SiO_2 ：65～75%、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ：5～20%、 CaO ：2～15%、 MgO ：0～10%、 Al_2O_3 ：0～5%。

於本說明書中，所謂「 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ：5～20%」，係指玻璃中之 Na_2O 及 K_2O 之總和之含量為5～20質量%。

SiO_2 為玻璃之主成分，若未達65%，則強度降低，且玻璃之化學耐久性惡化。另一方面，若超過75%，則玻璃熔融液之高溫黏度變高，玻璃成形變得困難。因此，其範圍為65～75%，較佳為68～73%。

Na_2O 於進行化學強化處理上不可或缺，為必需成分。若未達5%，則離子交換不充分，化學強化處理後之強度將不怎麼提高，另一方面，若超過20%，則玻璃之化學耐久性惡化，耐候性變差。因此，其範圍為5～20%，較佳為5～18%，更佳為7～16%。

另一方面， K_2O 並非必需成分，係與 Na_2O 一併作為玻璃熔解時之熔劑而發揮作用，添加少許則具有作為促進離子交換之輔助成分之作用，但若過量添加，則會因與 Na_2O 之混合鹼效應而抑制 Na^+ 離子之移動，離子交換變得困難。若超過5%，則利用離子交換之強度提高變得困難，因此較理想為於5%以下之範圍內導入。

作為 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 之範圍，為5～20%，較佳為7～18%，更佳為10～17%。

CaO 改善玻璃之化學耐久性。又，由於具有降低玻璃熔解時之熔融玻璃之黏度之作用而使量產性提高，因此較理

想為含有2%以上。另一方面，若超過15%，則會抑制 Na^+ 離子之移動。因此，其範圍為2~15%，較佳為4~13%，更佳為5~11%。

MgO 雖並非必需成分，但與 CaO 相比，其抑制 Na^+ 離子之移動之效果較少，從而較理想為以 MgO 置換 CaO 。另一方面，與 CaO 相比， MgO 降低玻璃熔融時之熔融玻璃之黏度之作用亦較小，若超過10%，則玻璃黏性將升高，從而使量產性惡化。因此，其範圍為0~10%，較佳為0~8%，更佳為1~6%。

Al_2O_3 雖並非必需成分，但係提高強度、且提高離子交換效率之成分。若於質量%中超過5%，則玻璃熔融液之高溫黏度升高，且失透傾向增大，因此玻璃成形變得困難。又，由於離子交換效率變得過大、壓縮應力層之深度變深，因此化學強化後之切割性惡化。因此，其範圍為0~5%，較佳為1~4%，更佳為1~3%(不包含3)。

於本發明之實施形態之化學強化玻璃板中，離子交換前之玻璃雖然較佳為實質上包含上述成分，但亦可以含量計至多包含1%之 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 CeO_2 、 SO_3 等其他微量成分。

離子交換前之玻璃之應變點較佳為450~550°C，更佳為480~530°C。若玻璃之應變點未達450°C，則化學強化時之耐熱性不充分，另一方面，若超過550°C，則玻璃熔融溫度變得過高，玻璃板之生產效率惡化，導致成本增加。

離子交換前之玻璃可藉由浮式法、輥平法及下拉法等通

常之玻璃成形方法而成形，其中較佳為藉由浮式法而成形。

又，離子交換前之玻璃之表面可為藉由上述成形方法而成形之原樣之狀態，亦可為藉由使用氫氟酸蝕刻等使表面變得粗糙而賦予有防眩性等功能性之狀態。

離子交換前之玻璃之形狀並無特別限定，較佳為板狀體。又，於玻璃之形狀為板狀體之情形時，可為平板，亦可為曲面板，包含各種形狀。又，於平板狀中，矩形或圓盤狀等亦屬於本發明之範疇，其中較佳為矩形。

本發明之實施形態之化學強化玻璃板之板厚之上限並無特別限定，較佳為3 mm，更佳為2 mm，進而佳為1.8 mm，尤佳為1.1 mm。又，本發明之實施形態之化學強化玻璃板之板厚之下限亦無特別限定，較佳為0.03 mm，更佳為0.1 mm，進而佳為0.2 mm，尤佳為0.3 mm。

本發明之實施形態之化學強化玻璃板表面之表面壓縮應力為600 MPa以上。表面壓縮應力之下限可設為620 MPa，進而亦可設為650 MPa。表面壓縮應力之值較高為佳，但其上限可設為900 MPa、850 MPa、800 MPa，進而亦可設為750 MPa。

若同時考慮耐損傷性及切割加工性，則本發明之實施形態之形成於化學強化玻璃板表面之壓縮應力層之深度較佳為5~25 μm 。又，壓縮應力層之深度較佳為5~20 μm ，更佳為8~15 μm ，進而佳為8~13 μm ，尤佳為9~12 μm 。

於本說明書中，所謂離子交換後之表面壓縮應力及離子

交換中所形成之壓縮應力層之深度，係分別指使用利用光波導效應之表面應力計而藉由光彈性法測定之值。再者，於使用表面應力計之測定中需注意，必需使用對應於離子交換前之玻璃之玻璃組成的折射率及光彈性常數。

化學強化後之玻璃之維氏硬度較佳為5.0~6.0 GPa，更佳為5.2~6.0 GPa，進而佳為5.2~5.8 GPa。若維氏硬度未達5.0 GPa，則耐損傷性較差，因此無法承受市場上之使用，另一方面，若超過6.0 GPa，則切割性惡化，對切割時之良率產生影響。

本發明之實施形態之化學強化玻璃板係於壓縮應力層中具有玻璃表面側之應力分佈圖案X及玻璃內部側之應力分佈圖案Y兩種應力圖案。

而且，於分別以1次函數對該應力圖案X及該應力圖案Y加以近似之情形時，於將該應力圖案X之斜率設為 S_X 、將該應力圖案Y之斜率設為 S_Y 時，滿足 $S_X > S_Y$ 之關係。

於本發明之實施形態之化學強化玻璃板中，於使用將光波導效應作為觀察原理之表面應力計觀察化學強化玻璃板之干涉條紋，並將自玻璃表面起第1干涉條紋與第2干涉條紋之間隔設為 r_1 、將自玻璃表面起第2干涉條紋與第3干涉條紋之間隔設為 r_2 、將自玻璃表面起第3干涉條紋與第4干涉條紋之間隔設為 r_3 時，較佳為 r_2/r_1 及 r_3/r_2 之至少1者滿足0.3~0.7。

於本發明之實施形態之化學強化玻璃板中，更佳為至少 r_2/r_1 滿足0.3~0.7，又，進而佳為 r_2/r_1 及 r_3/r_2 兩者滿足0.3~

0.7。

再者，雖然亦可假定 r_3/r_2 滿足 $0.3 \sim 0.7$ 、 r_2/r_1 不滿足 $0.3 \sim 0.7$ 之情形，但於該情形時，由於最表面中之壓縮應力因生產時之緩冷卻等之影響而存在少許緩和傾向，因此即便於如上述之情形時，只要 r_3/r_2 滿足 $0.3 \sim 0.7$ ，內部拉伸應力便存在降低之傾向，從而進入本發明之範疇。

以下，對使用表面應力計觀察化學強化玻璃板之干涉條紋之方法進行說明。

圖3係示意性地表示表面應力計之視野內之干涉條紋之一例之圖。

圖3之下側表示玻璃表面側，圖3之上側表示玻璃內部側。

如圖3所示，測量自玻璃表面起第1干涉條紋 L_1 與第2干涉條紋 L_2 之間隔 r_1 、自玻璃表面起第2干涉條紋 L_2 與第3干涉條紋 L_3 之間隔 r_2 、及自玻璃表面起第3干涉條紋 L_3 與第4干涉條紋 L_4 之間隔 r_3 。自所測量之間隔 r_1 、間隔 r_2 及間隔 r_3 算出 r_2/r_1 之值及 r_3/r_2 之值。

於本發明之實施形態之化學強化玻璃板中，較佳為藉由上述方法算出之 r_2/r_1 或 r_3/r_2 之值為 $0.3 \sim 0.7$ 。 r_2/r_1 或 r_3/r_2 之下限值較佳為 0.35 ，更佳為 0.4 。 r_2/r_1 或 r_3/r_2 之上限值較佳為 0.65 ，更佳為 0.63 。

本發明之實施形態之化學強化玻璃板較佳為用作顯示裝置用覆蓋玻璃。

再者，於本說明書中，所謂顯示裝置用覆蓋玻璃，並不

僅限定於單獨使用其之情形，例如亦包含如稱為「單片玻璃式(One Glass Solution)」或「覆蓋玻璃一體型」之藉由將覆蓋玻璃用作形成觸控感測器之基板而以1塊覆蓋玻璃發揮覆蓋功能及基板功能者。

顯示裝置用覆蓋玻璃可藉由對本發明之實施形態之化學強化玻璃板進行切割加工而製作。

化學強化玻璃板係大於覆蓋玻璃之玻璃板，並於後續之切割之前對玻璃主表面部及所有端面部進行化學強化。可考慮藉由進行切割加工而自該經化學強化之玻璃板分割為複數塊覆蓋玻璃。如此，可自一塊較大之玻璃板同時且效率佳地製作複數塊覆蓋玻璃。此時，藉由玻璃板之分割而形成之覆蓋玻璃端面部成為具有形成壓縮應力層之區域及未形成壓縮應力層之區域者。

覆蓋玻璃之端面部較理想為藉由如下加工而形成之面：利用雷射劃線、機械劃線或毛刷研磨等之物理加工(不僅包含切割、割段，亦包含倒角)，或使用氫氟酸溶液之化學加工(化學切割)。

亦可為如下狀態：藉由利用化學劑塗佈之表面塗佈、微細加工、或膜貼附等，而對顯示裝置用覆蓋玻璃之主表面部賦予防指紋性或防眩性或功能。又，於對主表面部賦予含錫之氧化銦(ITO, Indium Tin Oxide)膜之後，可形成觸控感測器，亦可進行符合顯示裝置部之色調之印刷。又，亦可對主表面部進行部分打孔加工等。關於覆蓋玻璃之形狀或尺寸，不僅可考慮單純之矩形，亦可考慮拐角部加工

為圓形等之形狀等對應於顯示裝置部之設計形狀的各種形狀。

(化學強化玻璃板之製造方法)

本發明之實施形態之化學強化玻璃板之製造方法包括：
第1步驟，使玻璃板接觸包含鹼金屬離子A及鹼金屬離子B、且具有鹼金屬離子A之莫耳量相對於鹼金屬離子A之莫耳量及鹼金屬離子B之莫耳量之合計之比率P(mol%)的第1鹽；及第2步驟，在上述第1步驟之後，使玻璃板接觸具有小於上述比率P之比率Q(mol%)之第2鹽。

藉由設為如上述之第1鹽之構成，於第1步驟中使玻璃表面層改質為一併包含鹼金屬離子A及鹼金屬離子B(例如鈉離子及鉀離子)之狀態。其結果，帶來阻礙於第2步驟中產生之壓縮應力之緩和現象的效果。即，由於進行有第1步驟，因此藉由該第2步驟中之離子交換而產生之表面壓縮應力僅緩和少許而留下。因此，可獲得較大之表面壓縮應力。又，認為，藉由利用2階段之處理而進行化學強化，可於壓縮應力層中形成兩種應力圖案。

於第1步驟及第2步驟中，所謂「使玻璃板接觸鹽」，係指使玻璃板接觸鹽浴或浸漬於鹽浴中。如此，於本說明書中，所謂「接觸」，係設為亦包含「浸漬」之概念。

又，作為鹽之接觸形態，可為如使膏狀之鹽直接接觸之形態、如以水溶液形式進行噴射之形態、如浸漬於加熱至熔點以上之熔鹽中之形態等，其中較理想為浸漬於熔鹽中。

鹼金屬離子A及鹼金屬離子B之具體例係如先前所述。

又，作為鹽之種類，可使用硝酸鹽、硫酸鹽、碳酸鹽、氫氧化物鹽及磷酸鹽中之1種或2種以上之混合物。

作為包含鹼金屬離子A之鹽，較佳為使用硝酸鈉熔鹽，作為包含鹼金屬離子B之鹽，較佳為使用硝酸鉀熔鹽。因此，作為包含鹼金屬離子A及鹼金屬離子B之鹽，較佳為使用包含硝酸鈉及硝酸鉀之混合熔鹽。

比率P及比率Q均表示鹼金屬離子A之莫耳量相對於鹼金屬離子A之莫耳量及鹼金屬離子B之莫耳量之合計之比率(mol%)。

此處，若第1鹽之比率P過大，則不僅難以獲得第1步驟中之玻璃表面改質之效果，亦存在容易於玻璃板之表面產生白濁之傾向，從而阻礙玻璃強度之可靠性提高。另一方面，若第1鹽之比率P過小，則存在於第1步驟中玻璃板之表面層之組成之改質過於充分地進行之傾向，玻璃中之鹼金屬離子A之大部分與鹼金屬離子B進行離子交換。因此，於第2步驟中不進行離子交換，從而無法獲得所需之表面壓縮應力。又，若比率P過小，則存在於第1步驟後壓縮應力層變深之傾向，對玻璃之切割性產生影響。

因此，比率P較佳為5~50 mol%。比率P之下限更佳為15 mol%，進而佳為20 mol%。比率P之上限更佳為40 mol%，進而佳為35 mol%。

又，若第2鹽之比率Q大於10 mol%，則於第2步驟中，無法使充分量之鹼金屬離子B導入至玻璃表面層中，又，

存在鹼金屬離子B於表面層中之再擴散之驅動力亦變弱之傾向，從而無法獲得所需之表面壓縮應力。

因此，比率Q較佳為0~10 mol%。比率Q之上限更佳為2 mol%，進而佳為1 mol%。如此，第2鹽亦可實質上不含鹼金屬離子A(例如鈉離子)，而僅含有鹼金屬離子B(例如鉀離子)作為陽離子。

再者，雖然限定於鹼金屬離子A及鹼金屬離子B而對第1鹽及第2鹽之構成進行了說明，但只要不損及本發明之目的，則並不妨礙存在不與鹽產生反應之穩定之金屬氧化物、雜質或其他鹽類。例如，只要比率Q滿足0~2 mol%，則亦可於第1鹽或第2鹽中含有Ag離子或Cu離子。

如上所述，第1步驟後所形成之壓縮應力層之深度較佳為設為5~23 μm 。又，更佳為7~20 μm ，進而佳為10~18 μm 。

於第1步驟中，較佳為以變為上述之壓縮應力層之深度之方式，根據第1鹽之比率P調整處理溫度(第1鹽之溫度)。

若第1步驟中之處理溫度(第1鹽之溫度)過高，則玻璃表面白濁之可能性升高，此外，壓縮應力層亦會變深，因此會對玻璃切割性產生影響。另一方面，若第1鹽之溫度過低，則無法促進第1步驟中之離子交換，從而難以獲得第1步驟中之玻璃表面改質之效果，又，無法獲得所需之壓縮應力層之深度。

因此，第1鹽之溫度較佳為400~530 $^{\circ}\text{C}$ 。第1鹽之溫度之

下限更佳為410°C，進而佳為430°C。第1鹽之溫度之上限更佳為515°C，進而佳為500°C，尤佳為485°C。

又，於第2步驟中，較佳為以第2步驟後所形成之壓縮應力層之深度變為5~25 μm之方式調整處理溫度(第2鹽之溫度)。

若第2步驟中之處理溫度(第2鹽之溫度)過高，則於第2步驟中，不僅會導致第1步驟中所產生之壓縮應力產生緩和，壓縮應力層亦會變深，因此會對玻璃切割性產生影響。另一方面，若第2鹽之溫度過低，則不僅無法促進第2步驟中之離子交換、無法於第2步驟中產生較高之表面壓縮應力，亦難以產生鹼金屬離子B之再擴散，因此無法獲得所需之壓縮應力層之深度。

因此，第2鹽之溫度較佳為380~500°C。第2鹽之溫度之下限更佳為390°C，進而佳為400°C，尤佳為410°C。第2鹽之溫度之上限更佳為490°C，進而佳為480°C，尤佳為460°C。

於本發明之實施形態之化學強化玻璃板之製造方法中，較佳為於第1步驟中使用具有5~50 mol%之比率P之第1鹽，並於第1步驟後在玻璃表面形成深度5~23 μm之壓縮應力層。

又，較佳為於第2步驟中使用具有0~10 mol%之比率Q之第2鹽。

於第1步驟中使玻璃板接觸第1鹽之時間及於第2步驟中使玻璃板接觸第2鹽之時間之合計較佳為1~12小時，更佳

為2~6小時。

具體而言，若使玻璃板接觸第1鹽之時間過長，則第1步驟中所產生之壓縮應力容易緩和。進而，存在壓縮應力層之深度變深之傾向。該情況會影響玻璃之切割性。

另一方面，若使玻璃板接觸第1鹽之時間過短，則無法於第1步驟中充分獲得玻璃表面層之改質效果，變為容易於第2步驟中產生應力緩和之傾向。因此，於第1步驟中使玻璃板接觸第1鹽之時間較佳為0.5~4小時。較佳為0.5~8小時，更佳為1~6小時，進而佳為1~4小時。

於第2步驟中，較理想為儘可能阻礙因離子交換處理而產生之應力之緩和，但使玻璃板接觸鹽之時間越長便越進行應力緩和。又，存在第2步驟後之壓縮應力層之深度變深之傾向，從而影響玻璃之切割性。另一方面，即便使玻璃板接觸第2鹽之時間過短，鹼金屬離子A與鹼金屬離子B之離子交換亦不充分進行，從而難以產生所需之壓縮應力。因此，於第2步驟中使玻璃板接觸第2鹽之時間較佳為0.5~8小時，更佳為0.5~6小時，進而佳為0.5~3小時。

再者，以上對第1步驟之處理溫度及接觸時間、以及第2步驟之處理溫度及接觸時間進行了敘述，該等與第1步驟及第2步驟中之離子交換量(作為化學強化前後之玻璃板之質量差之絕對值除以玻璃板之表面積所得之量而定義)有關。即，只要第1步驟及第2步驟中之各自之離子交換量為同程度，則不限定於此處所記載之處理溫度範圍、接觸時間範圍，可自由變更。

實施例

以下，表示更具體地揭示本發明之實施形態之實施例。
再者，本發明並不僅限定於該等實施例。

(實施例1)

(1)化學強化玻璃板之製作

作為離子交換(化學強化)前之玻璃板，準備具有浮式法製造之厚度0.7 mm、短邊400 mm及長邊500 mm之鈉鈣玻璃(以質量%計， SiO_2 ：71.6%、 Na_2O ：12.5%、 K_2O ：1.3%、 CaO ：8.5%、 MgO ：3.6%、 Al_2O_3 ：2.1%、 Fe_2O_3 ：0.10%、 SO_3 ：0.3%)(以下稱為玻璃素板)。

繼而，作為第1步驟，將所準備之玻璃素板於保持為 483°C 之包含硝酸鉀70 mol%及硝酸鈉30 mol%之混合熔鹽(第1鹽，比率P：30 mol%)浴中浸漬120分鐘。

其後，將玻璃素板自浴槽中取出，清洗玻璃素板之表面並乾燥。

繼而，作為第2步驟，將乾燥後之玻璃素板於保持為 443°C 之實質上包含硝酸鉀100 mol%之熔鹽(第2鹽，比率Q：0 mol%)浴中浸漬60分鐘。

其後，將玻璃素板自浴槽中取出，清洗玻璃素板之表面並乾燥。

藉由以上步驟，製作實施例1之化學強化玻璃板。

(2)化學強化玻璃板之評價

(2-1)表面壓縮應力及壓縮應力層之深度之測定

針對所獲得之化學強化玻璃板，使用表面應力計(東芝

硝子製造(現折原製作所製造)，FSM-60V)，觀察干涉條紋之條數及其間隔，並分別測定表面壓縮應力及形成於玻璃表面之壓縮應力層之深度。再者，於利用表面應力計之測定中，上述鈉鈣玻璃之玻璃組成之折射率使用1.52，該光彈性常數使用 $26.8((\text{nm}/\text{cm})/\text{MPa})$ 。再者，使用鈉燈作為光源。

其結果，實施例1之化學強化玻璃板之表面壓縮應力為805 MPa，壓縮應力層之深度為12 μm 。再者，第1步驟後之壓縮應力層之深度為14 μm 。

(2-2) r_2/r_1 之值及 r_3/r_2 之值之算出

測量自玻璃表面起第1干涉條紋 L_1 與第2干涉條紋 L_2 之間隔 r_1 、自玻璃表面起第2干涉條紋 L_2 與第3干涉條紋 L_3 之間隔 r_2 、及自玻璃表面起第3干涉條紋 L_3 與第4干涉條紋 L_4 之間隔 r_3 。

繼而，自所測量之間隔 r_1 、間隔 r_2 及間隔 r_3 算出 r_2/r_1 之值及 r_3/r_2 之值，結果 $r_2/r_1 = 0.66$ 、 $r_3/r_2 = 0.61$ 。

(2-3)切割性之評價

針對所獲得之化學強化玻璃板，使用市售之搭載超硬製輪割片之機械刻劃器，進行遵循通常之切割操作之劃線(負載重量：2 kg)及切斷測試，結果與下述比較例1同樣，切割性及切割時之良率為良好。

由於實施例1之化學強化玻璃板具有較高之表面壓縮應力，因此通常認為內部拉伸應力亦變高，切割性及切割時之良率降低。例如，認為，雖然實施例1具有與下述比較

例1相比同程度之壓縮應力層深度，但表面壓縮應力較大地增加，若使之形成先前之應力圖案，則切割性及切割時之良率存在惡化之傾向。然而，於實施例1之化學強化玻璃板中，由於將 r_2/r_1 之值及 r_3/r_2 之值控制於特定之範圍內，因此確認到切割性及切割時之良率亦優異。

(實施例2)

如表1所示般變更第1步驟中所使用之第1鹽之比率P及溫度、以及第2步驟中所使用之第2鹽之比率Q及溫度，除此以外，與實施例1同樣地製作化學強化玻璃板，並評價所獲得之化學強化玻璃板。再者，於表1中亦一併表示有第1步驟後之壓縮應力層之深度。

[表 1]

	化學強化條件										化學強化玻璃板之評價			
	第1步驟					第2步驟					表面壓力 縮應力 (MPa)	壓縮應 力層之 深度(μm)	干涉條紋之間隔之比	
	比率 P(mol%)	溫度 (°C)	時間 (分鐘)	第1步驟後之壓縮應 力層之深度(μm)	比率 Q(mol%)	溫度 (°C)	時間 (分鐘)	r_2/r_1	r_3/r_2					
實施例1	30	483	120	14	0	443	60	805	12	0.66	0.61			
實施例2	20	443	120	8	0	383	60	680	8	0.44				
比較例1	0	463	90					550	12	0.86	0.79			
比較例2	0	443	120					570	10	0.86	0.88			
比較例3	3	475	70					470	12	0.78	0.74			
比較例4	0	483	60					510	12	0.92	0.82			
比較例5	0	443	240					550	15	0.91	0.90			
比較例6	0	443	360					555	16	0.88	0.89			
比較例7	0	463	180					510	18	1.00	0.92			

(實施例3~9)

關於各實施例之第1步驟，以於第1步驟後形成於玻璃表面之壓縮應力層之深度變為特定之深度(5~23 μm)之方式，根據比率P於400~530 $^{\circ}\text{C}$ 之範圍內調整鹽之溫度，除此以外，進行與實施例1同樣之操作，獲得第1步驟後之化學強化玻璃板。

繼而，以於第2步驟後表面壓縮應力為600 MPa以上、且形成於玻璃表面之壓縮應力層之深度變為5~25 μm 之方式，根據比率Q於380~500 $^{\circ}\text{C}$ 之範圍內調整鹽之溫度，除此以外，進行與實施例1同樣之操作，獲得第2步驟後之化學強化玻璃板。

再者，於第1步驟中使玻璃板接觸第1鹽之時間、及於第2步驟中使玻璃板接觸第2鹽之時間之合計係於1~12小時之範圍內調整。

[表 2]

	化學強化條件				化學強化玻璃板之評價			
	第1步驟		第2步驟		表面壓縮 應力(MPa)	壓縮應力層 之深度(μm)	干涉條紋之間隔之比	
	比率 P(mol%)	第1步驟後之壓縮應 力層之深度(μm)	比率 Q(mol%)	Q			t_2/t_1	t_3/t_2
實施例3	20	7	0		710	9	0.56	
實施例4	23	14	0.5		650	11	0.63	
實施例5	35	15	0.1		675	12	0.58	0.48
實施例6	20	14	0		760	12	0.61	0.65
實施例7	30	15	0		780	13	0.61	0.60
實施例8	20	15	0		745	14	0.61	0.68
實施例9	30	23	0		740	16	0.58	0.55

將實施例2～實施例9之化學強化玻璃板之表面壓縮應力、壓縮應力層之深度、以及干涉條紋之間隔之比(r_2/r_1 及 r_3/r_2)示於表1及表2。實施例2～實施例9之化學強化玻璃板之壓縮應力層之深度為同程度，與先前之由1個步驟製造之僅具有1種應力圖案之化學強化玻璃相比，認為切割後之良率降低。然而，實施例2～實施例9之化學強化玻璃板之切割後之良率係同程度地良好。

(比較例1)

於比較例1中，利用僅1階段之處理進行化學強化。

即，將與實施例1同樣地準備之玻璃素板於保持為 463°C 之實質上包含硝酸鉀100 mol%之熔鹽浴中浸漬90分鐘。

藉由以上步驟，製作比較例1之化學強化玻璃板。

與實施例1同樣地評價所獲得之化學強化玻璃板。

其結果，比較例1之化學強化玻璃板之表面壓縮應力為550 MPa，壓縮應力層之深度為 $12\ \mu\text{m}$ 。

又，與實施例1同樣地自間隔 r_1 、間隔 r_2 及間隔 r_3 算出 r_2/r_1 之值及 r_3/r_2 之值，結果 $r_2/r_1=0.86$ 、 $r_3/r_2=0.79$ 。

針對所獲得之化學強化玻璃板，使用市售之搭載超硬製輪割片之機械刻劃器，進行遵循通常之切割操作之劃線(負載重量：2 kg)及切斷測試，結果可無問題地進行切割。又，切割時之良率良好，達98%以上。

認為，於比較例1之化學強化玻璃板中，雖然切割性及切割時之良率不存在問題，但由於表面壓縮應力較低，因此強度不充分。

(比較例2～比較例7)

如表1般變更第1步驟中所使用之第1鹽之比率P及溫度、以及使玻璃板接觸第1鹽之時間，除此以外，與比較例1同樣地製作化學強化玻璃板，並評價所獲得之化學強化玻璃板。

將比較例2～比較例7之化學強化玻璃板之表面壓縮應力、壓縮應力層之深度、以及干涉條紋之間隔之比(r_2/r_1 及 r_3/r_2)示於表1。

亦認為，於比較例2～比較例7之化學強化玻璃板中，雖然與比較例1之化學強化玻璃板同樣，切割性及切割時之良率不存在問題，但由於表面壓縮應力較低，因此強度不充分。

【圖式簡單說明】

圖1係示意性地表示應力圖案之斜率與壓縮應力層中之壓縮應力之累積值之關係的曲線圖。

圖2(a)、圖2(b)及圖2(c)係示意性地表示干涉條紋之間隔與應力圖案之斜率之關係的曲線圖。

圖3係示意性地表示表面應力計之視野內之干涉條紋之一例之圖。

【主要元件符號說明】

- | | |
|-------|--------------|
| A | 玻璃表面側之應力分佈圖案 |
| B | 玻璃內部側之應力分佈圖案 |
| d | 壓縮應力層之深度 |
| L_1 | 第1干涉條紋 |

L_2	第 2 干涉條紋
L_3	第 3 干涉條紋
L_4	第 4 干涉條紋
r_1	間隔
r_2	間隔
r_3	間隔
σ	表面壓縮應力之值

七、申請專利範圍：

1. 一種化學強化玻璃板，其係藉由於玻璃板表面將玻璃中含量最多之鹼金屬離子A置換為離子半徑大於上述鹼金屬離子A之鹼金屬離子B之離子交換而製造者，其特徵在於：

上述化學強化玻璃板表面之表面壓縮應力為600 MPa以上，

於壓縮應力層中具有玻璃表面側之應力分佈圖案X及玻璃內部側之應力分佈圖案Y兩種應力圖案，

於分別以1次函數對該應力圖案X及該應力圖案Y加以近似之情形時，於將該應力圖案X之斜率設為 S_X 、將該應力圖案Y之斜率設為 S_Y 時，滿足 $S_X > S_Y$ 之關係，且

於使用將光波導效應作為觀察原理之表面應力計觀察上述化學強化玻璃板之干涉條紋，並將自玻璃表面起第1干涉條紋與第2干涉條紋之間隔設為 r_1 、將自玻璃表面起第2干涉條紋與第3干涉條紋之間隔設為 r_2 、將自玻璃表面起第3干涉條紋與第4干涉條紋之間隔設為 r_3 時， r_2/r_1 及 r_3/r_2 之至少1者滿足0.3~0.7。

2. 如請求項1之化學強化玻璃板，其中上述化學強化玻璃板表面之表面壓縮應力為600~900 MPa。
3. 如請求項1或2之化學強化玻璃板，其中形成於上述化學強化玻璃板表面之壓縮應力層之深度為5~25 μm 。
4. 如請求項1或2之化學強化玻璃板，其中上述化學強化玻璃板之板厚為0.03~3 mm。

5. 如請求項1或2之化學強化玻璃板，其中離子交換前之玻璃為鈉鈣玻璃，實質上以質量%計包含 SiO_2 ：65～75%、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ：5～20%、 CaO ：2～15%、 MgO ：0～10%、 Al_2O_3 ：0～5%。

6. 如請求項1或2之化學強化玻璃板，其中上述離子交換包括：

第1步驟，使玻璃板接觸包含鹼金屬離子A及鹼金屬離子B、且具有鹼金屬離子A之莫耳量相對於鹼金屬離子A之莫耳量及鹼金屬離子B之莫耳量之合計之比率P(mol%)的第1鹽；及

第2步驟，在上述第1步驟之後，使玻璃板接觸具有小於上述比率P之比率Q(mol%)之第2鹽。

7. 一種化學強化玻璃板之製造方法，其特徵在於，其係製造如請求項1至5中任一項之化學強化玻璃板之方法，且上述離子交換包括：

第1步驟，使玻璃板接觸包含鹼金屬離子A及鹼金屬離子B、且具有鹼金屬離子A之莫耳量相對於鹼金屬離子A之莫耳量及鹼金屬離子B之莫耳量之合計之比率P(mol%)的第1鹽；及

第2步驟，在上述第1步驟之後，使玻璃板接觸具有小於上述比率P之比率Q(mol%)之第2鹽。

8. 如請求項7之化學強化玻璃板之製造方法，其中於上述第1步驟之後形成於玻璃表面之壓縮應力層之深度為5～23 μm 。

9. 如請求項7或8之化學強化玻璃板之製造方法，其中上述比率P為5~50 mol%。
10. 如請求項7或8之化學強化玻璃板之製造方法，其中上述比率Q為0~10 mol%。

八、圖式：

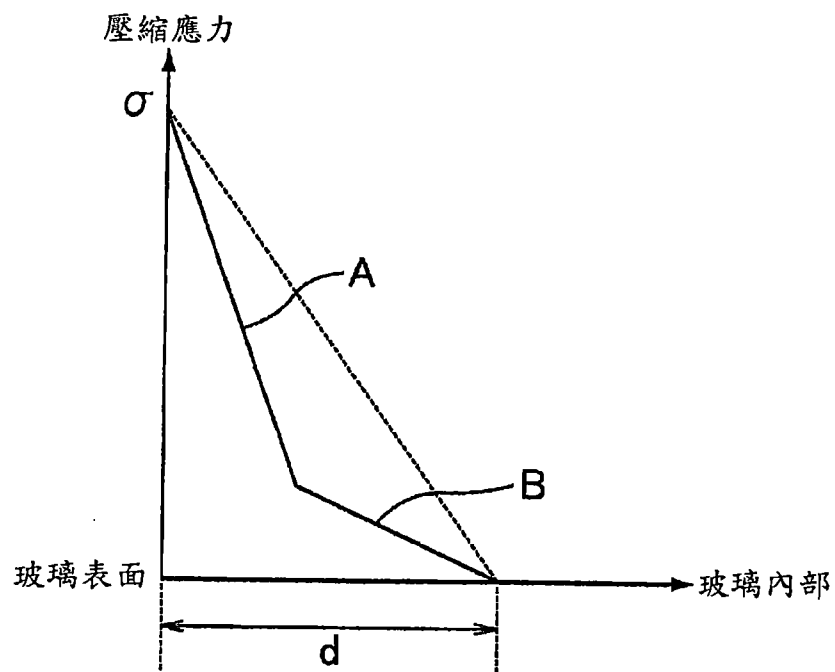
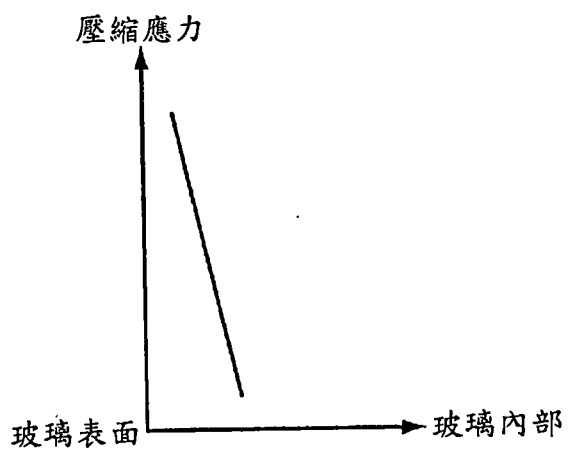
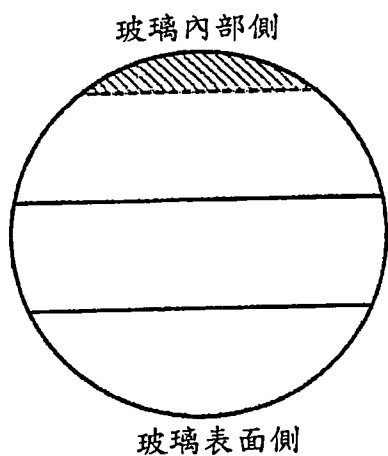
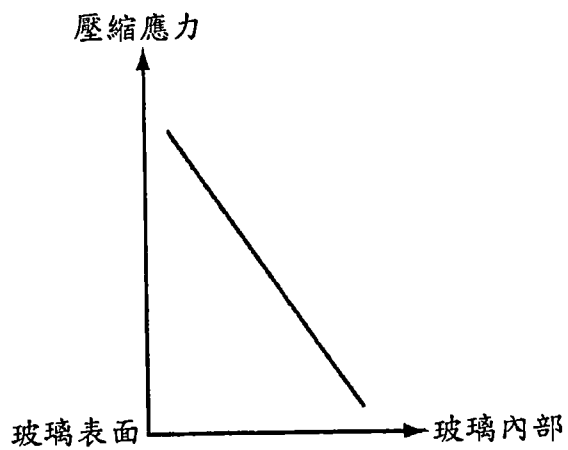
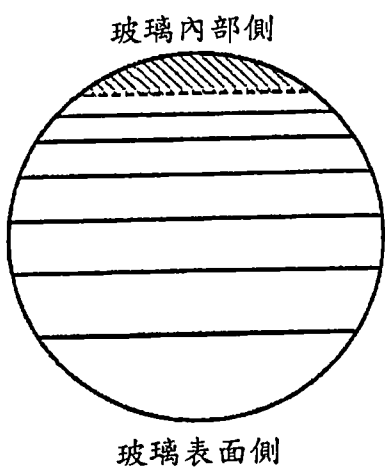


圖 1

(a)



(b)



(c)

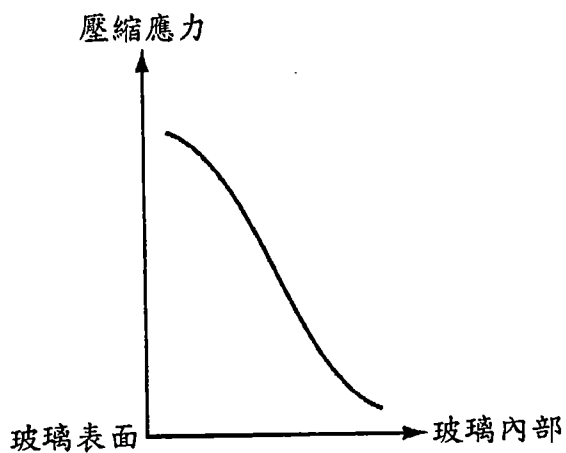
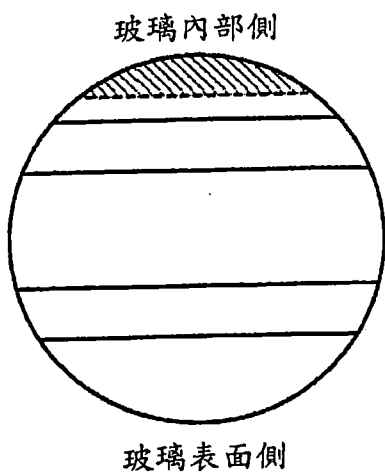


圖2

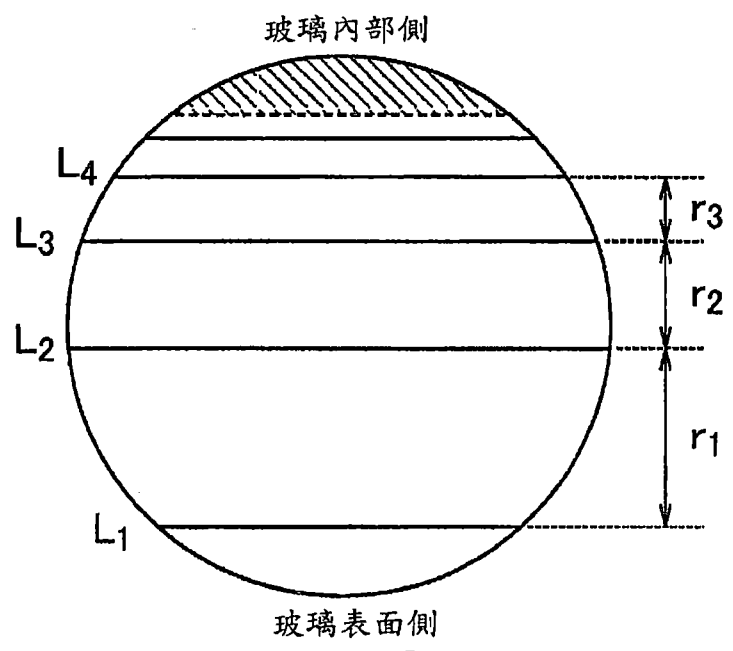


圖3