



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104203860 B

(45)授权公告日 2016.09.28

(21)申请号 201380017057.6

(22)申请日 2013.03.18

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104203860 A

(43)申请公布日 2014.12.10

(30)优先权数据
2012-069557 2012.03.26 JP
2012-081072 2012.03.30 JP
2012-276840 2012.12.19 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.09.26

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2013/057729 2013.03.18

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/146442 JA 2013.10.03

(73)专利权人 旭硝子株式会社

地址 日本东京

(72)发明人 宫坂聪史 中田英子 林泰夫
府川真 仁平敏史 白井正信
冈畑直树 中川浩司 山中一彦
渡边邦夫 谷井史朗 井川信彰
小林大介 宫下纯一 加藤亮祐

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

代理人 于洁 王海川

(51)Int.Cl.
C03C 23/00(2006.01)
C03C 21/00(2006.01)

审查员 张月

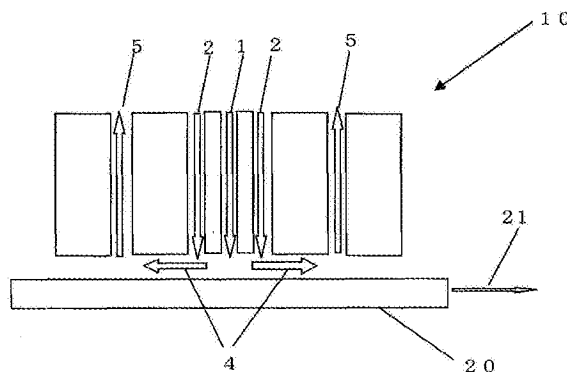
权利要求书1页 说明书21页 附图9页

(54)发明名称

能够减小化学强化时的翘曲的玻璃板

(57)摘要

本发明的目的在于提供能够有效地抑制化学强化后的翘曲、并且能够省略或简化化学强化前的研磨处理等的玻璃板。本发明涉及一种玻璃板,其为在厚度方向上相对的一个表面的氟浓度高于另一个表面的氟浓度的玻璃板,其满足式(1): $0.07 \leq \Delta F / \Delta H_2O$ 。在此,氟浓度为深度1~24 μm 处的利用SIMS得到的平均氟浓度(摩尔%)。式(1)中, ΔF 为从氟浓度高的表面的深度1~24 μm 处的利用SIMS得到的平均氟浓度(摩尔%)中减去氟浓度低的表面的深度1~24 μm 处的利用SIMS得到的平均氟浓度(摩尔%)而得到的值。式(1)中, ΔH_2O 为从氟浓度低的表面的深度1~24 μm 处的利用SIMS得到的平均 H_2O 浓度(摩尔%)中减去氟浓度高的表面的深度1~24 μm 处的利用SIMS得到的平均 H_2O 浓度(摩尔%)而得到的值的绝对值。



1. 一种玻璃板, 其为在厚度方向上相对的一个表面的氟浓度高于另一个表面的氟浓度的玻璃板, 其满足下式(1),

在此, 氟浓度为深度 $1\sim 24\mu\text{m}$ 处的利用SIMS得到的平均氟浓度,

$$0.07 \leq \Delta F / \Delta \text{H}_2\text{O} \cdots (1)$$

式(1)中, ΔF 为从氟浓度高的表面的深度 $1\sim 24\mu\text{m}$ 处的利用SIMS得到的平均氟浓度中减去氟浓度低的表面的深度 $1\sim 24\mu\text{m}$ 处的利用SIMS得到的平均氟浓度而得到的值,

式(1)中, $\Delta \text{H}_2\text{O}$ 为从氟浓度低的表面的深度 $1\sim 24\mu\text{m}$ 处的利用SIMS得到的平均 H_2O 浓度中减去氟浓度高的表面的深度 $1\sim 24\mu\text{m}$ 处的利用SIMS得到的平均 H_2O 浓度而得到的值的绝对值,

所述平均氟浓度和所述平均 H_2O 浓度的单位均为摩尔%。

2. 一种玻璃板, 其为在厚度方向上相对的一个表面的氟浓度高于另一个表面的氟浓度的玻璃板, 其满足下式(2),

在此, 氟浓度为深度 $1\sim 24\mu\text{m}$ 处的利用SIMS得到的平均氟浓度,

$$1 \leq x \cdots (2)$$

式(2)中, x 为利用SIMS得到的F浓度分布曲线中任意深度 x_i 处的斜率满足下式(3)的最大深度,

$$[F(x_i) - F(x_i + 0.1)] / 0.1 = -0.015 \cdots (3)$$

式(3)中, $F(x_i)$ 表示深度 x_i 处的利用SIMS得到的氟浓度,

所述平均氟浓度、所述深度 x_i 、所述最大深度和所述氟浓度的单位分别为摩尔%、 μm 、 μm 和摩尔%。

3. 如权利要求1或2所述的玻璃板, 其为通过浮法制成的玻璃板。

4. 如权利要求1或2所述的玻璃板, 其厚度为 1.5mm 以下。

5. 如权利要求1或2所述的玻璃板, 其厚度为 0.8mm 以下。

6. 如权利要求1或2所述的玻璃板, 其中, 在氟浓度较高的表面上不存在直径为 10nm 以上的凹部或者该凹部以 6 个/ μm^2 以下的密度存在。

7. 一种玻璃板, 其通过对权利要求1~6中任一项所述的玻璃板进行化学强化而得到。

8. 一种平板显示装置, 其为具备保护玻璃的平板显示装置, 其中, 该保护玻璃为权利要求7所述的玻璃板。

能够减小化学强化时的翘曲的玻璃板

技术领域

[0001] 本发明涉及能够减小化学强化时的翘曲的玻璃板。

背景技术

[0002] 近年来,在手机或便携信息终端(PDA)等平板显示装置中,为了保护显示器并且改善美观,以达到比图像显示部分更广的区域的方式将薄的板状保护玻璃配置于显示器的正面。

[0003] 对于这种平板显示装置要求轻量和薄型化,因此,要求在显示器保护用途中使用的保护玻璃也变薄。

[0004] 但是,若使保护玻璃的厚度变薄,则强度降低,有时保护玻璃本身由于在使用中或携带中落下等而发生破裂,存在无法发挥保护显示装置这样的本来的作用的问题。

[0005] 因此,以往的保护玻璃中,为了提高耐擦伤性,通过对利用浮法制造的浮法玻璃进行化学强化来在表面形成压缩应力层而提高保护玻璃的耐擦伤性。

[0006] 已报道过浮法玻璃在化学强化后产生翘曲而使平坦性受损(专利文献1~3)。认为该翘曲是由于浮法成形时不与熔融锡接触的的玻璃表面(以下也称为顶面)和与熔融锡接触的的玻璃表面(以下也称为底面)的化学强化的进行程度不同而产生的。

[0007] 化学强化的进行程度越强,上述浮法玻璃的翘曲越大,因此,在为了适应对高耐擦伤性的要求而开发的、上述表面压缩应力为600MPa以上且压缩应力层的深度为15 μ m以上的化学强化浮法玻璃中,与以往的表面压缩应力(CS)为约500MPa且压缩应力层的深度(DOL)为约10 μ m的化学强化浮法玻璃相比,翘曲的问题变得更加显著。

[0008] 在专利文献1中公开了一种玻璃的强化方法,其中,通过在玻璃表面上形成SiO₂膜后进行化学强化来调节化学强化时进入玻璃的离子的量。另外,在专利文献2和3中公开了如下方法:通过将顶面侧的表面压缩应力设定为特定范围来减小化学强化后的翘曲。

[0009] 另外,以往,为了减少上述翘曲的问题,采用如下的应对方法:减小由化学强化产生的强化应力,或者通过对玻璃的至少一个表面进行磨削处理或研磨处理等来除去表面异质层后进行化学强化。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献1:美国专利申请公开第2011/0293928号说明书

[0013] 专利文献2:国际公开第2007/004634号

[0014] 专利文献3:日本特开昭62-191449号公报

发明内容

[0015] 发明所要解决的问题

[0016] 但是,专利文献1所述的在玻璃表面上形成SiO₂膜后进行化学强化的方法中,化学强化时的预热条件受到限定,并且存在SiO₂膜的膜质随条件发生变化而对翘曲产生影响的

可能性。另外,如专利文献2和3所述将顶面侧的表面压缩应力设定为特定范围的方法从玻璃的强度的观点考虑存在问题。

[0017] 另外,在化学强化前对玻璃的至少一个表面进行磨削处理或研磨处理等的方法从提高生产率的观点考虑存在问题,优选省略这些磨削处理或研磨处理等。

[0018] 此外,在化学强化后产生某种程度以上的翘曲的情况下,在印刷保护玻璃的黑框时,有时玻璃与工作台之间的间隙变得过大而使玻璃无法吸附到工作台上。另外,在用于触控面板一体型的保护玻璃的情况下,在后续工序中有时以大型板的状态进行ITO(Indium Tin Oxide, 铟锡氧化物)等的成膜,此时,有时会产生下述不良情况:发生与药液处理槽、清洗槽的气刀接触等输送异常,或者翘曲在ITO成膜中增大,基板周边部的ITO的成膜状态变得不适当而发生剥离等。另外,在LCD(Liquid Crystal Display, 液晶显示器)与粘贴有触控面板的保护玻璃之间存在空间的类型的情况下,在保护玻璃存在一定程度以上的翘曲时,有时会产生亮度不均、牛顿环。

[0019] 因此,本发明的目的在于提供能够有效地抑制化学强化后的翘曲、并且能够省略或简化化学强化前的研磨处理等的玻璃板。

[0020] 用于解决问题的手段

[0021] 本发明人发现,通过对玻璃表面进行氟化处理,能够抑制在玻璃的一个表面与另一个表面中产生化学强化的进行程度的差异,从而能够减小化学强化后的翘曲,基于该发现,完成了本发明。

[0022] 即,本发明如下所述。

[0023] 1.一种玻璃板,其为在厚度方向上相对的一个表面的氟浓度高于另一个表面的氟浓度的玻璃板,其满足下式(1),

$$[0024] \quad 0.07 \leq \Delta F / \Delta H_2O \quad \cdots(1)$$

[0025] 式(1)中, ΔF 为从氟浓度高的表面的深度 $1 \sim 24\mu\text{m}$ 处的利用SIMS得到的平均氟浓度(摩尔%)中减去氟浓度低的表面的深度 $1 \sim 24\mu\text{m}$ 处的利用SIMS得到的平均氟浓度(摩尔%)而得到的值,

[0026] 式(1)中, ΔH_2O 为从氟浓度低的表面的深度 $1 \sim 24\mu\text{m}$ 处的利用SIMS得到的平均 H_2O 浓度(摩尔%)中减去氟浓度高的表面的深度 $1 \sim 24\mu\text{m}$ 处的利用SIMS得到的平均 H_2O 浓度(摩尔%)而得到的值的绝对值。

[0027] 2.一种玻璃板,其为在厚度方向上相对的一个表面的氟浓度高于另一个表面的氟浓度的玻璃板,其满足下式(2),

$$[0028] \quad 1 \leq x \quad \cdots(2)$$

[0029] 式(2)中, x 为利用SIMS得到的F浓度分布曲线中任意深度 $x_i(\mu\text{m})$ 处的斜率满足下式(3)的最大深度(μm),

$$[0030] \quad [F(x_i) - F(x_i + 0.1)] / 0.1 = -0.015 \quad \cdots(3)$$

[0031] 式(3)中, $F(x_i)$ 表示深度 $x_i(\mu\text{m})$ 处的利用SIMS得到的氟浓度(摩尔%)。

[0032] 3.如上述1或2所述的玻璃板,其为通过浮法制成的玻璃板。

[0033] 4.如上述1~3中任一项所述的玻璃板,其厚度为 1.5mm 以下。

[0034] 5.如上述1~4中任一项所述的玻璃板,其厚度为 0.8mm 以下。

[0035] 6.如上述1~5中任一项所述的玻璃板,其中,在氟浓度较高的表面上不存在直径

为10nm以上的凹部或者该凹部以6个/ μm^2 以下的密度存在。

[0036] 7.一种玻璃板,其通过对上述1~6中任一项所述的玻璃板进行化学强化而得到。

[0037] 8.一种平板显示装置,其为具备保护玻璃的平板显示装置,其中,该保护玻璃为上述7所述的玻璃板。

[0038] 发明效果

[0039] 本发明的玻璃板的表面进行了氟化处理,由此,能够抑制在玻璃的一个表面与另一个表面中产生化学强化的进行程度的差异,不会减小由化学强化产生的应力,并且,即使简化或省略化学强化前的研磨处理等,也能够减小化学强化后的玻璃的翘曲,从而能够得到优良的平坦度。

附图说明

[0040] 图1是示意地表示能够在本发明中使用的双流型喷射器的图。

[0041] 图2是示意地表示能够在本发明中使用的单流型喷射器的图。

[0042] 图3是将本发明的化学强化用浮法玻璃进行化学强化后作为平板显示器用保护玻璃使用的平板显示器的截面图。

[0043] 图4示出使用导入管将含有在其结构中存在氟原子的分子的气体供给至玻璃板的方法的示意图。

[0044] 图5(a)示出在利用浮法进行的玻璃板的制造中,利用横梁供给含有在其结构中存在氟原子的分子的气体来对玻璃带的表面进行处理的方法的概略说明图。图5(b)为图5(a)的A-A截面图。

[0045] 图6(a)~(d)示出能够在玻璃带的宽度方向上将气体的量分成3份来进行调节的横梁的截面图。

[0046] 图7(a)~(c)示出典型的钠钙玻璃的利用SIMS得到的氟浓度分布曲线。

[0047] 图8(a)~(c)示出典型的钠钙玻璃的利用SIMS得到的 H_2O 浓度分布曲线。

[0048] 图9示出典型的钠钙玻璃的IR光谱。

[0049] 图10是表示 $\Delta F/\Delta \text{H}_2\text{O}$ 与玻璃的翘曲位移量的相关关系的图。

[0050] 图11(a)示出典型的钠钙玻璃的利用SIMS得到的氟浓度分布曲线。图11(b)示出以深度为横轴、以式(a)所示的任意点 x_i 处的斜率为纵轴进行作图而得到的图。图11(c)示出将图11(b)中的虚线部分放大的图。

[0051] 图12示出将凹部的有无相对于HF总接触量(摩尔/ cm^2)和HF处理温度($^\circ\text{C}$)进行作图而得到的结果。

[0052] 图13示出由HF处理导致凹部产生的机制的说明图。

[0053] 图14示出BOR试验的结果和利用SEM对玻璃板进行观察而得到的结果。

具体实施方式

[0054] 1.玻璃板

[0055] 本发明中,“玻璃板”包括熔融玻璃成形为板状而得到的玻璃板,例如浮法槽内的所谓玻璃带也为玻璃板。玻璃板的化学强化后的翘曲是由于玻璃板的一个表面与另一个表面中化学强化的进行程度不同而产生的。具体而言,例如,在浮法玻璃的情况下,由于在浮

法成形时不与熔融锡接触的玻璃表面(顶面)和与熔融金属(通常为锡)接触的玻璃表面(底面)中化学强化的进行程度不同而产生化学强化后的翘曲。

[0056] 根据本发明的玻璃板,典型地,对玻璃板的一个表面进行了氟化处理,由此能够调节玻璃板的一个表面和另一个表面中的离子的扩散速度,从而能够调节一个表面和另一个表面中的化学强化的进行程度。因此,本发明的玻璃板能够在不对强化应力进行调节或者不在化学强化处理之前进行磨削和研磨等处理的情况下减小化学强化后的玻璃板的翘曲。

[0057] 认为通过对玻璃板的表面进行氟化处理能够减小化学强化后的翘曲的机制在于产生了以下的现象。

[0058] (1)利用结合到玻璃的表面的氟促进了松弛,氟化处理后的表面的CS(compressive stress,表面压缩应力)降低。

[0059] (2)利用结合到玻璃的表面的氟阻碍了离子交换,氟化处理后的表面的DOL(depth of layer,压缩应力深度)减小。

[0060] (3)通过氟化处理,产生了玻璃的脱碱。

[0061] (4)通过氟化处理,玻璃表面的主要成分发生了变化,玻璃中的Si以 SiF_4 或 H_2SiF_6 的形式从玻璃表面减少,因此,应力的产生程度发生变化。

[0062] (5)通过氟化处理,抑制了从玻璃表面的脱水或者发生了水的侵入,由此使翘曲减小。

[0063] 1A.对用于改善翘曲的适当的氟添加量进行规定的参数

[0064] 由玻璃的化学强化引起的翘曲起因于顶面和底面中的化学强化的进行程度的差异。该化学强化的进行程度的差异受到玻璃中的水分量的很大影响。通过在玻璃表层中添加氟,可利用各种要素改善翘曲,但考虑到顶面和底面中的水分量的差异,对添加到玻璃中的氟的适当量设定下述参数。

[0065] 本发明的玻璃板为在厚度方向上相对的一个表面的氟浓度高于另一个表面的氟浓度的玻璃板,其满足下式(1)。

$$[0066] \quad 0.07 \leq \Delta F / \Delta \text{H}_2\text{O} \quad \cdots(1)$$

[0067] 式(1)中, ΔF 为从氟浓度高的表面的深度 $1 \sim 24 \mu\text{m}$ 处的利用SIMS得到的平均氟浓度(摩尔%)中减去氟浓度低的表面的深度 $1 \sim 24 \mu\text{m}$ 处的利用SIMS得到的平均氟浓度(摩尔%)而得到的值。

[0068] 利用SIMS装置实施玻璃中的氟浓度分布曲线的测定,通过以下的步骤(a1)~(a3)由该分布曲线算出氟浓度。图7(a)~(c)示出典型的钠钙玻璃的利用SIMS得到的氟浓度分布曲线。

[0069] (a1)测定浓度已知的标准试样和测定对象样品的利用SIMS得到的氟浓度分布曲线[图7(a)]。

[0070] (a2)由标准试样的测定结果制作标准曲线,算出用于将 $19\text{F}/30\text{Si}$ 转换为氟浓度(摩尔%)的系数[图7(b)]。

[0071] (a3)由步骤(a2)中算出的系数求出测定对象样品的氟浓度(摩尔%)。深度 $1 \sim 24 \mu\text{m}$ 处的利用SIMS得到的平均氟浓度(摩尔%)为对深度 $1 \sim 24 \mu\text{m}$ 的氟浓度进行累计并除以上述系数23而得到的值[图7(c)]。

[0072] 通过上述步骤(a1)~(a3)对在玻璃的厚度方向上相对的两个表面计算深度 $1 \sim 24$

μm 处的利用SIMS得到的平均氟浓度(摩尔%)而得到的值的差的绝对值为 ΔF 。

[0073] 式(1)中, ΔH_2O 为从氟浓度低的表面的深度 $1\sim 24\mu\text{m}$ 处的利用SIMS得到的平均 H_2O 浓度(摩尔%)中减去氟浓度高的表面的深度 $1\sim 24\mu\text{m}$ 处的利用SIMS得到的平均 H_2O 浓度(摩尔%)而得到的值的绝对值。

[0074] 关于平均水分浓度(摩尔%),利用SIMS装置实施玻璃中的氟浓度分布曲线测定,通过以下的步骤(b1)~(b3)由该分布曲线算出平均水分浓度。图8(a)~(c)示出典型的钠钙玻璃的利用SIMS得到的 H_2O 浓度分布曲线。

[0075] (b1)测定浓度已知的标准试样和测定对象样品的利用SIMS得到的 H_2O 浓度分布曲线[图8(a)]。

[0076] (b2)由标准试样的测定结果制作标准曲线,算出用于将 $1H/30Si$ 转换为 H_2O 浓度(摩尔%)的系数[图8(b)]。

[0077] (b3)由步骤(b2)中算出的系数求出测定对象样品的 H_2O 浓度(摩尔%)。深度 $1\sim 24\mu\text{m}$ 处的利用SIMS得到的平均 H_2O 浓度(摩尔%)为对深度 $1\sim 24\mu\text{m}$ 的 H_2O 浓度进行累计并除以23而得到的值[图8(c)]。

[0078] 通过上述步骤(b1)~(b3)对在玻璃的厚度方向上相对的两个表面计算深度 $1\sim 24\mu\text{m}$ 处的利用SIMS得到的平均 H_2O 浓度(摩尔%)而得到的值的差的绝对值为 ΔH_2O 。

[0079] 上述步骤(b2)中,标准试样中的 H_2O 浓度如下算出:对测定对象样品的顶面和底面进行双面研磨,加工至在玻璃的厚度方向上不存在水分浓度的分布,对于所得到的样品,使用FT-IR装置获得玻璃的IR光谱,由来源于玻璃中的水的峰的强度算出水分浓度(摩尔%)。将典型的钠钙玻璃的IR光谱示于图9中。

[0080] 即,玻璃中的水分浓度 C_{H_2O} (摩尔%)的计算使用式(i)所示的朗伯-比尔定律和 d :玻璃的比重(g/cm^3)、 M_w :玻璃的平均分子量,通过式(ii)求出。

[0081] $A_{H_2O} = \varepsilon_{H_2O} \times C \times l \quad \dots(i)$

[0082] ε_{H_2O} :玻璃中的 H_2O 的摩尔吸光系数($L\text{摩尔}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

[0083] C :玻璃中 H_2O 浓度($\text{摩尔}L^{-1}$)

[0084] l :光程长度(cm)

[0085] $C_{H_2O}(\text{摩尔}\%) = \left[(A_{H_2O} / \varepsilon_{H_2O} \times l) / (d / M_w) \right] \times 100 \quad \dots(ii)$

[0086] 如图10所示, $\Delta F / \Delta H_2O$ 与玻璃的翘曲位移量显示出相关关系,通过使 $0.07 \leq \Delta F / \Delta H_2O$,能够有效地抑制化学强化后的翘曲。 $\Delta F / \Delta H_2O$ 为0.07以上,优选为0.2以上,更优选为0.4以上。 $\Delta F / \Delta H_2O$ 小于0.07时,翘曲的位移观察不到有利差异,因此不适合。

[0087] 1B.对用于改善翘曲的氟侵入深度进行规定的参数

[0088] 通过在玻璃表层中添加氟,化学强化后的翘曲得到改善,但考虑到顶面和底面中的水分量的差异,对氟的侵入深度设定下述参数。

[0089] 本发明的玻璃板为在厚度方向上相对的两个表面的氟浓度高于另一个表面的氟浓度的玻璃板,其满足下式(2)。

[0090] $1 \leq x \quad \dots(2)$

[0091] 式(2)中, x 为利用SIMS得到的氟浓度分布曲线中任意深度 $x_i(\mu\text{m})$ 处的斜率满足下式(3)的最大深度(μm)。

[0092] $[F(x_i)-F(x_i+0.1)]/0.1=-0.015 \quad \dots(3)$

[0093] 式(3)中, $F(x_i)$ 表示深度 $x_i(\mu\text{m})$ 处的利用SIMS得到的氟浓度(摩尔%)。

[0094] 图11(a)示出典型的钠钙玻璃的利用SIMS得到的氟浓度分布曲线。图11(b)为以深度为横轴、以下式(a)所示的任意点 x_i 处的斜率为纵轴进行作图而得到的图。下式(a)中, F_x 表示点 x 处的氟浓度(摩尔%)。

[0095] $[F(x_i)-F(x_i+\Delta x)]/\Delta x \quad \dots(a)$

[0096] 在将 Δx 设为0.1时,式(a)所示的斜率达到-0.0015时的最大深度 $x(\mu\text{m})$ 为1以上,优选为2以上,更优选为3以上。 x 小于1时,翘曲的位移观察不到有利差异。

[0097] 图11(c)为将图11(b)的图的虚线部分放大的图。例如,图11(c)中,在将 Δx 设为0.1时,式(a)所示的斜率达到-0.0015时的最大深度 $x(\mu\text{m})$ 为6.5。

[0098] 二次离子质谱分析中的元素M的同位素 M_1 的二次离子强度 I_{M_1} 与一次离子强度 I_P 、基质的溅射率 Y 、元素M的浓度 C_M (相对于总浓度的比)、同位素 M_1 的存在概率 α_1 、元素M的二次离子化率 β_M 和质谱分析仪的透射效率 η (包括检测器的检测效率)成比例。

[0099] $I_{M_1}=A \cdot I_P \cdot Y \cdot C_M \cdot \alpha_1 \cdot \beta_M \cdot \eta \quad (\text{式}1)$

[0100] 在此, A 为二次离子的检测面积相对于一次离子束的扫描范围的比。一般而言,难以求出装置的 η ,因此,无法求出 β_M 的绝对值。因此,使用相同的试样中的主要成分元素等作为参比元素,得到与(式1)的比,由此将 η 消去。

[0101] 在此,将参比元素设为 R 、将其同位素设为 R_j 时,得到(式2)。

[0102] $I_{M_1}/I_{R_j}=(C_M \cdot \alpha_1 \cdot \beta_M)/(C_R \cdot \alpha_j \cdot \beta_R)=C_M/K \quad (\text{式}2)$

[0103] 在此, K 为元素 M 相对于元素 R 的相对灵敏度因子。

[0104] $K=(C_R \cdot \alpha_j \cdot \beta_R)/(\alpha_1 \cdot \beta_M) \quad (\text{式}3)$

[0105] 这种情况下,元素 M 的浓度通过(式4)求出。

[0106] $C_M=K \cdot I_{M_1}/I_{R_j} \quad (\text{式}4)$

[0107] 在本发明中, F 与 M_1 对应, Si 与 R_j 对应。因此,根据(式2),两者的强度比(F/Si)与氟浓度 C_M 除以 K 所得到的值相等。即, F/Si 为氟浓度的直接指标。

[0108] 作为二次离子质谱分析(Secondary Ion Mass Spectrometry,SIMS分析)的分析条件,可以列举例如以下的条件。另外,以下所示的分析条件为例示,应根据测定装置、样品等适当变更。另外,通过SIMS分析得到的深度方向分布曲线的横轴的深度通过使用触针式膜厚计(例如,Veeco公司制造的Dektak150)测定分析弧坑的深度来求出。

[0109] (分析条件)

[0110] 一次离子种: Cs^+

[0111] 一次离子入射角: 60°

[0112] 一次加速电压:5kV

[0113] 作为更具体的分析条件,可以列举例如以下的条件。

[0114] (分析条件)

[0115] 测定装置:具有四极型质谱分析仪的二次离子质谱分析装置

[0116] 一次离子种: Cs^+

[0117] 一次加速电压:5.0kV

[0118] 一次离子电流: $1\mu\text{A}$

[0119] 一次离子入射角(相对于试样面垂直方向的角度): 60°

[0120] 栅网尺寸: $200 \times 200 \mu\text{m}^2$

[0121] 检测区域: $40 \times 40 \mu\text{m}^2$

[0122] 二次离子极性:负

[0123] 中和用的电子枪使用:有

[0124] 作为具有四极型质谱分析仪的二次离子质谱分析装置,可以列举例如ULVAC-PHI公司制造的ADEPT1010。

[0125] 2.玻璃板的制造方法

[0126] 本发明的玻璃板的方法没有特别限定,只要是具有能够通过化学强化处理进行强化的组成的玻璃,则可以使用各种组成的玻璃。例如,以如下方式制造:将各种原料适量调配,加热熔融后,通过脱泡或搅拌等进行均质化,利用公知的浮法、下拉法(例如熔融法等)或加压法等成形为板状,在退火后切断为期望的尺寸并实施研磨加工。这些制造方法中,通过浮法制造的玻璃特别容易发挥本发明的效果即化学强化后的翘曲改善效果,因此优选。

[0127] 作为本发明中使用的玻璃板,具体而言,典型地可以列举例如:由钠钙硅酸盐玻璃、铝硅酸盐玻璃、硼酸盐玻璃、锂铝硅酸盐玻璃、硼硅酸玻璃构成的玻璃板。

[0128] 其中,优选含有Al的组成的玻璃。在共存有碱时,Al形成四配位而与Si同样地参与成为玻璃骨架的网状物的形成。四配位的Al增加时,碱离子的迁移变得容易,在化学强化处理时容易进行离子交换。

[0129] 玻璃板的厚度没有特别限制,可以列举例如2mm、0.8mm、0.73mm、0.7mm,为了有效地进行后述的化学强化处理,通常优选为5mm以下,更优选为3mm以下,进一步优选为1.5mm以下,特别优选为0.8mm以下。

[0130] 通常,要求厚度0.7mm的玻璃板的化学强化后的翘曲量为 $40 \mu\text{m}$ 以下。对于90mm见方的玻璃板而言,在CS为750MPa、DOL为 $40 \mu\text{m}$ 的情况下,化学强化后的翘曲量为约 $130 \mu\text{m}$ 。另一方面,化学强化后的玻璃板的翘曲量与板厚的平方存在反比例的关系,因此,玻璃板的厚度为2.0mm时的翘曲量为约 $16 \mu\text{m}$,实质上翘曲不会成为问题。因此,在玻璃板的厚度小于2mm、典型地为1.5mm以下时,化学强化后可能产生翘曲的问题。

[0131] 本发明的玻璃板的组成没有特别限定,可以列举例如以下的玻璃的组成。另外,例如,“含有0~25%的MgO”是指MgO不是必需的、但可以含有至25%的含义,钠钙硅酸盐玻璃包含在(i)的玻璃中。另外,钠钙硅酸盐玻璃是指以摩尔%计含有69~72%的 SiO_2 、0.1~2%的 Al_2O_3 、11~14%的 Na_2O 、0~1%的 K_2O 、4~8%的MgO、8~10%的CaO的玻璃。

[0132] (i)作为以用摩尔%表示的组成计含有50~80%的 SiO_2 、0.1~25%的 Al_2O_3 、3~30%的 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 、0~25%的MgO、0~25%的CaO和0~5%的 ZrO_2 的玻璃,可以列举:钠钙硅酸盐玻璃、以用摩尔%表示的组成计含有50~80%的 SiO_2 、2~25%的 Al_2O_3 、0~10%的 Li_2O 、0~18%的 Na_2O 、0~10%的 K_2O 、0~15%的MgO、0~5%的CaO和0~5%的 ZrO_2 的玻璃。

[0133] (ii)一种玻璃,以用摩尔%表示的组成计,含有50~74%的 SiO_2 、1~10%的 Al_2O_3 、6~14%的 Na_2O 、3~11%的 K_2O 、2~15%的MgO、0~6%的CaO和0~5%的 ZrO_2 , SiO_2 和 Al_2O_3 的总含量为75%以下, Na_2O 和 K_2O 的总含量为12~25%,MgO和CaO的总含量为7~15%。

[0134] (iii)一种玻璃,以用摩尔%表示的组成计,含有68~80%的 SiO_2 、4~10%的 Al_2O_3 、5~15%的 Na_2O 、0~1%的 K_2O 、4~15%的MgO和0~1%的 ZrO_2 。

[0135] (iv)一种玻璃,以用摩尔%表示的组成计,含有67~75%的 SiO_2 、0~4%的 Al_2O_3 、7~15%的 Na_2O 、1~9%的 K_2O 、6~14%的 MgO 和0~1.5%的 ZrO_2 , SiO_2 和 Al_2O_3 的总含量为71~75%, Na_2O 和 K_2O 的总含量为12~20%,在含有 CaO 的情况下其含量小于1%。

[0136] 本发明的玻璃板的制造方法中,使含有在其结构中存在氟原子的分子的气体或液体与玻璃板或玻璃带的至少一面接触来进行表面处理。在使上述气体或液体与玻璃带的至少一面接触来进行表面处理时,优选玻璃带的温度为650℃以上。通过设定为650℃以上,容易以足以抑制后述的凹部的产生并且减小化学强化后的玻璃的翘曲量的HF总接触量(后述)来实施HF喷吹处理。另外,下文中,有时将玻璃板这一用语作为玻璃板和玻璃带的统称使用。

[0137] 作为含有在其结构中存在氟原子的分子的气体或液体,可以列举例如:氟化氢(HF)、氟利昂(例如,氯氟烃、氟烃、氢氯氟烃、氢氟烃、卤代烷)、氢氟酸、氟单质、三氟乙酸、四氟化碳、四氟化硅、五氟化磷、三氟化磷、三氟化硼、三氟化氮和三氟化氯等,但不限于于这些气体或液体。

[0138] 其中,从与玻璃板表面的反应性高的观点出发,优选氟化氢、氟利昂或氢氟酸。另外,也可以将这些气体中的两种以上混合使用。另外,由于浮法槽内氧化力过强,因此优选不使用氟单质。

[0139] 另外,在使用液体的情况下,可以直接以液体的状态、例如通过喷涂供给至玻璃板表面,也可以将液体气化后供给至玻璃板表面。另外,可以根据需要使用其他液体或气体进行稀释。

[0140] 作为含有在其结构中存在氟原子的分子的气体或液体,可以含有上述液体或气体以外的液体或气体,优选为在常温下不与存在氟原子的分子反应的液体或气体。

[0141] 作为上述液体或气体,可以列举例如: N_2 、空气、 H_2 、 O_2 、Ne、Xe、 CO_2 、Ar、He和Kr等,但并不限于于此。另外,也可以将这些气体中的两种以上混合使用。

[0142] 作为含有在其结构中存在氟原子的分子的气体的载气,优选使用 N_2 、氩气等惰性气体。另外,含有在其结构中存在氟原子的分子的气体中可以进一步含有 SO_2 。 SO_2 在利用浮法等连续生产玻璃板时使用,具有在退火区域内防止输送辊与玻璃板接触而使玻璃产生缺陷的作用。另外,也可以含有在高温下分解的气体。

[0143] 此外,含有在其结构中存在氟原子的分子的气体或液体中,可以含有水蒸气或水。水蒸气可以通过向加热后的水中鼓入氮气、氦气、氩气或二氧化碳等惰性气体来提取。在需要大量水蒸气的情况下,也可以采用将水送入气化器而使其直接气化的方法。

[0144] 作为本发明的玻璃板的制造方法的具体例,可以列举以浮法为代表的制造玻璃板的方法。浮法中,使用具备将玻璃原料熔化的熔融炉、使熔融玻璃浮在熔融金属(锡等)上并形成玻璃带的浮法槽和对该玻璃带进行退火的退火炉的玻璃制造装置来制造玻璃板。

[0145] 在熔融金属(锡)浴上成形玻璃时,对于在熔融金属浴上进行输送的玻璃板,可以从不与金属面接触的一侧供给含有在其结构中存在氟原子的分子的气体或液体来对该玻璃板表面进行处理。在与熔融金属(锡)浴接续的退火区域内,玻璃板通过辊输送进行输送。

[0146] 在此,退火区域不仅包括退火炉内,而且还包括从上述熔融金属(锡)浴运出后直到输送至退火炉内的部分。在退火区域中,可以从不与熔融金属(锡)接触的一侧供给该气体。

[0147] 图5(a)示出在利用浮法进行的玻璃板的制造中,供给含有在其结构中存在氟原子的分子的气体来对玻璃表面进行处理的方法的概略说明图。

[0148] 在使熔融玻璃浮在熔融金属(锡等)上并形成玻璃带101的浮法槽中,利用插入到浮法槽内的横梁102,将含有在其结构中存在氟原子的分子的气体喷吹到该玻璃带101上。如图5(a)所示,优选从玻璃带101的不与熔融金属面接触的一侧向玻璃带101喷吹该气体。箭头Ya表示浮法槽中玻璃带101流动的方向。

[0149] 关于利用横梁102向玻璃带101喷吹上述气体的位置,在玻璃化转变温度为550℃以上的情况下,优选玻璃带101优选为600~900℃或650~900℃、更优选为700℃~900℃、进一步优选为750~850℃、典型地为800℃的位置。另外,横梁102的位置可以在辐射栅(ラジエーションゲート)103的上游,也可以在辐射栅103的下游。喷吹到玻璃带101上的上述气体的量以HF计优选为 $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ 摩尔/cm²玻璃带。

[0150] 图5(b)示出图5(a)的A-A截面图。利用横梁102从Y1的方向喷吹到玻璃带101上的上述气体从“入”流入,从“出”的方向流出。即,沿箭头Y4和Y5的方向移动,暴露于玻璃带101。另外,沿箭头Y4的方向移动的该气体从箭头Y2的方向流出,沿箭头Y5的方向移动的该气体从箭头Y3的方向流出。

[0151] 化学强化后的玻璃板的翘曲量也有时会根据玻璃带101的宽度方向的位置而发生变化,这种情况下,优选对上述气体的量进行调节。即,优选:在翘曲量大的位置增加喷吹的该气体的量,在翘曲量小的位置减少喷吹的该气体的量。

[0152] 在化学强化后的玻璃板的翘曲量根据玻璃带101的位置而发生变化的情况下,可以通过使横梁102的结构为能够在玻璃带101的宽度方向上调节上述气体量的结构来在玻璃带101的宽度方向上对翘曲量进行调节。

[0153] 作为具体例,图6(a)示出将玻璃带101的宽度方向110以I~III分成3份来对上述气体的量进行调节的横梁102的截面图。气体系统111~113由隔板114、115进行分割,使该气体分别从吹气孔116流出并喷吹到玻璃上。

[0154] 图6(a)中的箭头表示气体的流动。图6(b)中的箭头表示气体系统111中的气体的流动。图6(c)中的箭头表示气体系统112中的气体的流动。图6(d)中的箭头表示气体系统113中的气体的流动。

[0155] 作为将含有在其结构中存在氟原子的分子的气体或液体供给至玻璃板的玻璃表面的方法,可以列举例如:使用喷射器的方法和使用导入管的方法等。

[0156] 图1和图2示出能够在本发明中使用的用于玻璃板的表面处理的喷射器的示意图。图1是示意地表示能够在本发明中使用的双流型喷射器的图。图2是示意地表示能够在本发明中使用的单流型喷射器的图。

[0157] 在由喷射器供给的“含有在其结构中存在氟原子的分子的气体或液体”为气体的情况下,喷射器的气体喷出口与玻璃板的距离优选为50mm以下。

[0158] 通过使上述距离为50mm以下,能够抑制气体扩散到大气中,能够使相对于期望的气体量而言为足够量的气体到达玻璃板上。相反地,与玻璃板的距离过短时,在对例如通过浮法生产的玻璃板进行在线处理时,可能因玻璃带的变动而使玻璃板与喷射器接触。

[0159] 另外,在由喷射器供给的“含有在其结构中存在氟原子的分子的气体或液体”为液体的情况下,喷射器的液体喷出口与玻璃板的距离没有特别限制,只要是能够均匀地对玻

璃板进行处理的配置即可。

[0160] 喷射器可以以双流方式或单流方式等中的任意一种方式使用,也可以在玻璃板的流动方向上串联地排列2个以上来对玻璃板表面进行处理。如图1所示,双流喷射器是气体从喷出至排气的流动相对于玻璃板的移动方向在正向和反向上均等分割的喷射器。

[0161] 如图2所示,单流喷射器是气体从喷出至排气的流动相对于玻璃板的移动方向固定为正向或反向中的任意一个方向的喷射器。使用单流喷射器时,从气流稳定性的观点考虑,优选玻璃板上的气体的流动与玻璃板的移动方向相同。

[0162] 另外,优选含有在其结构中存在氟原子的分子的气体或液体的供给口与未反应的含有在其结构中存在氟原子的分子的气体或液体以及与玻璃板反应而生成气体、或者含有在其结构中存在氟原子的分子的气体或液体中的两种以上的气体反应而生成气体的排气口存在于玻璃板的同一侧的表面上。

[0163] 向被输送的玻璃板表面供给含有在其结构中存在氟原子的分子的气体或液体来进行表面处理时,例如,在玻璃板在输送机上流动的情况下,可以从不与输送机接触的一侧进行供给。另外,也可以通过使用网带等使玻璃板的一部分未被覆盖的网状材料作为输送机带而从与输送机接触的一侧进行供给。

[0164] 另外,可以通过串联地排列2个以上的输送机并且在相邻的输送机之间设置喷射器而从与输送机接触的一侧供给该气体来对玻璃板表面进行处理。另外,在玻璃板在辊上流动的情况下,可以从不与辊接触的一侧进行供给,也可以在与辊接触的一侧从相邻的辊之间进行供给。

[0165] 可以从玻璃板的两侧供给相同或不同的气体。例如,可以从不与辊接触的一侧和与辊接触的一侧这两侧供给气体来对玻璃板进行表面处理。例如,在退火区域中从两侧供给气体的情况下,可以以夹着玻璃板而相向的方式配置喷射器,从不与辊接触的一侧和与辊接触的一侧这两侧向连续输送的玻璃供给气体。

[0166] 配置在与辊接触的一侧的喷射器和配置在不与辊接触的一侧的喷射器在玻璃板的流动方向上可以配置在不同的位置。配置在不同的位置时,可以将任意一个喷射器配置在玻璃板的流动方向的上游,也可以配置在下游。

[0167] 通过将利用浮法的玻璃制造技术与CVD技术组合来以在线方式制造带功能膜的玻璃板的技术已广为公知。已知这种情况下,透明导电膜及其基底膜均从不与锡接触的表面或不与辊接触的表面供给气体而在玻璃板上成膜。

[0168] 例如,在这种利用在线CVD的带功能膜的玻璃板的制造中,可以在与辊接触的表面配置喷射器,从该喷射器向玻璃板供给含有在其结构中存在氟原子的分子的气体或液体来对玻璃板表面进行处理。

[0169] 本发明中,关于将含有在其结构中存在氟原子的分子的气体或液体供给至输送中的玻璃板的表面来对该表面进行处理时的玻璃板的温度,在将该玻璃板的玻璃化转变温度设为 T_g 的情况下,优选玻璃板的表面温度为 $(T_g-200^\circ\text{C})\sim(T_g+300^\circ\text{C})$,更优选为 $(T_g-200^\circ\text{C})\sim(T_g+250^\circ\text{C})$ 。另外,尽管如此,但只要玻璃板的表面温度为 $(T_g+300^\circ\text{C})$ 以下,则优选超过 650°C 。如下文中公开的实施例所示,在玻璃板的表面温度为 650°C 以下的条件下进行脱碱处理时,容易产生凹部。

[0170] 为了抑制玻璃板中凹部的产生并且得到改善化学强化后的翘曲的效果,优选玻璃

板的表面温度为 $(T_g+90)^\circ\text{C}$ 以上。本说明书中,凹部是指能够通过SEM辨认到的、产生在玻璃板的表面上的微小孔洞。由于玻璃板上产生凹部,玻璃板的强度降低。

[0171] 典型而言,凹部显示出从表面起沿深度方向缩径后扩展为大致球形的袋状的形状。这样的凹部的直径是指缩径部与袋状部之间的缩颈部分的直径,可以利用扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope:SEM)等进行观察。凹部的深度表示从玻璃表面起至袋状部的最深部为止的深度,可以通过截面SEM观察等进行测定。

[0172] 本发明中的凹部是指大小或直径为10nm以上的凹部,通常为20nm以上,另外,典型地直径为40nm以下。凹部的深度例如通过截面的SEM观察来测定,其深度通常为10nm以上,另外典型地为150nm以下。

[0173] 在F浓度较高的表面上凹部以超过7个/ μm^2 的密度存在时,化学强化后的玻璃板的强度可能降低。因此,即使存在凹部,其密度也优选为6个/ μm^2 以下,更优选为4个/ μm^2 以下,最优选为0个/ μm^2 。另外,凹部密度为6个/ μm^2 时的凹部平均间隔为460nm。

[0174] 若将凹部的有无相对于HF总接触量(摩尔/ cm^2)和HF处理温度($^\circ\text{C}$)进行作图,则如图12所示的图那样显示出相关关系。图12中,将未产生凹部的情况用○进行作图,将产生凹部的情况用×进行作图。

[0175] 在此认为,通过使HF总接触量和HF处理温度满足下述式(a),不会产生由HF处理所致的凹部。即认为,在(1)处理温度低(氟化物的挥散速度慢)、(2)HF总接触量多(氟化物的生成速度快)时,更容易产生凹部。

[0176] $Y > 81 \ln X + 1500$ …式(a)

[0177] 式(a)中,Y表示HF处理温度($^\circ\text{C}$),X表示HF总接触量(摩尔/ cm^2),X通过下述式(b)求出,该式中的处理时间在用HF气体进行处理的情况下为HF气体与玻璃板或玻璃带的表面接触的时间。

[0178] $[\text{HF总接触量(摩尔}/\text{cm}^2)] = [\text{HF气体浓度(体积}\%)] \times [\text{气体流量(摩尔}/\text{秒}/\text{cm}^2)] \times [\text{处理时间(秒)}]$ …(b)

[0179] 图13示出由HF处理导致凹部产生的机制的说明图。通过对玻璃进行HF处理,发生氟化物的生成和挥散[图13(a)],在由HF与玻璃的反应所产生的氟化物的生成速度比生成的氟化物的挥散速度快时,生成的氟化物残留在处理面上[图13(b)],熔融的氟化物在发生腐蚀的同时进行晶体生长,并且熔盐减少[图13(c)],结果以凹部的形式观察到最终产物[图13(d)]。

[0180] 另外,将含有在其结构中存在氟原子的分子的气体或液体供给至玻璃板表面时的玻璃板表面的压力优选为大气压-100帕斯卡~大气压+100帕斯卡的压力范围的气氛,更优选为大气压-50帕斯卡~大气压+50帕斯卡的压力范围的气氛。

[0181] 关于气体流量,以使用HF作为含有在其结构中存在氟原子的分子的气体或液体的情况为例来进行说明。在利用HF对玻璃板进行处理时,HF流量越大,则化学强化处理时的翘曲改善效果越大,因此优选,在总气体流量相同的情况下,HF浓度越高,则化学强化处理时的翘曲改善效果越大。

[0182] 在总气体流量与HF气体流量这两者相同的情况下,对玻璃板进行处理的时间越长,则化学强化处理时的翘曲改善效果越大。例如,在对玻璃板进行加热后、使用含有在其结构中存在氟原子的分子的气体或液体对玻璃板表面进行处理的情况下,玻璃板的输送速

度越慢,则化学强化后的翘曲越得到改善。即使是不能很好地控制总气体流量、HF流量的设备,通过适当地控制玻璃板的输送速度,也能够改善化学强化后的翘曲。

[0183] 另外,图4示出使用导入管将含有在其结构中存在氟原子的分子的气体供给至玻璃板的方法的示意图。作为使用导入管将含有在其结构中存在氟原子的分子的气体供给至玻璃板的方法,具体而言,例如,通过开动滑块64,使载置在样品载置架62上的玻璃板的样品63移动到设置在预先以处理温度加热后的管状炉60中央的反应容器61内。

[0184] 接着,在进行优选为60~180秒的均热化处理后,从导入管65以导入方向67的方向导入含有在其结构中存在氟原子的分子的气体且保持,并从排气方向68排出。保持时间结束后,将样品63利用样品取出棒66经过退火条件(例如,500℃保持1分钟和400℃保持1分钟)后取出样品。

[0185] 从导入管65导入到玻璃板的、含有存在氟原子的分子的气体的浓度优选为0.01~1%,更优选为0.05~0.5%。另外,导入该气体后的保持时间优选为10~600秒,更优选为30~300秒。

[0186] 3. 化学强化

[0187] 化学强化是通过在玻璃化转变温度以下的温度下利用离子交换将玻璃表面的离子半径小的碱金属离子(典型地为Li离子或Na离子)交换为离子半径更大的碱离子(典型地为K离子)而在玻璃表面形成压缩应力层的处理。化学强化处理可以通过现有公知的方法进行。

[0188] 本发明的玻璃板为化学强化后的翘曲得到改善的玻璃板。化学强化后的玻璃板相对于化学强化前的玻璃板的翘曲的变化量(翘曲变化量)可以使用三维形状测定器(例如,三鹰光器株式会社制造)进行测定。

[0189] 本发明中,化学强化后的翘曲的改善通过在除利用含有在其结构中存在氟原子的分子的气体或液体进行表面处理以外条件全部相同的实验中由以下所示的算式求出的翘曲位移量来评价。

[0190] 翘曲位移量 = $\Delta Y - \Delta X$

[0191] ΔX : 未处理玻璃板的由化学强化引起的翘曲变化量

[0192] ΔY : 处理后玻璃板的由化学强化引起的翘曲变化量

[0193] 在此,翘曲变化量为从化学强化后的玻璃板的翘曲量中减去化学强化前的玻璃板的翘曲量而得到的值。

[0194] 玻璃板的CS和DOL可以利用表面应力计来测定。化学强化玻璃的表面压缩应力优选为600MPa以上,压缩应力层的深度优选为15 μ m以上。通过使化学强化玻璃的表面压缩应力和压缩应力层的深度为该范围,能够得到优良的强度和耐擦伤性。

[0195] 以下,对于将本发明的玻璃板进行化学强化后作为平板显示器用保护玻璃使用的例子进行说明。图3为配置有保护玻璃的显示装置的截面图。另外,以下的说明中,前后左右以图中的箭头的朝向为基准。

[0196] 如图2所示,显示装置40具备设置在壳体15内的显示面板45和以覆盖显示面板45的整个面且包围壳体15的前方的方式设置的保护玻璃30。

[0197] 保护玻璃30主要是为了提高显示装置40的美观和强度、防止冲击破损等而设置的,由整体形状为大致平面形状的一张板状玻璃形成。如图2所示,保护玻璃30可以以与显

示面板45的显示侧(前侧)分离的方式(以具有空气层的方式)设置,也可以通过具有透光性的胶粘膜(未图示)粘贴在显示面板45的显示侧。

[0198] 在保护玻璃30的使来自显示面板45的光出射的正面设置有功能膜41,在使来自显示面板45的光入射的背面,在与显示面板45对应的位置设置有功能膜42。另外,功能膜41、42在图2中设置在两面,但不限于此,也可以设置在正面或背面,还可以省略。

[0199] 功能膜41、42具有例如防止周围光的反射、防止冲击破损、屏蔽电磁波、屏蔽近红外线、修正色调和/或提高耐擦伤性等功能,其厚度和形状等根据用途适当选择。功能膜41、42例如通过将树脂制的膜粘贴到保护玻璃30上来形成。或者,也可以通过蒸镀法、溅射法或CVD法等薄膜形成法来形成。

[0200] 标号44为黑色层,是例如通过将含有颜料粒子的油墨涂布到保护玻璃30上、对其进行紫外线照射或加热煅烧后进行冷却而形成的覆膜,其使得从壳体15的外侧观察不到显示面板等,从而提高外观的审美性。

[0201] 实施例

[0202] 以下对本发明的实施例进行具体说明,但本发明不限于这些实施例。

[0203] (玻璃板的组成)

[0204] 本实施例中,使用以下组成的玻璃材料A~D的玻璃板。

[0205] (玻璃材料A)以摩尔%计含有72.0%的SiO₂、1.1%的Al₂O₃、12.6%的Na₂O、0.2%的K₂O、5.5%的MgO、8.6%的CaO的玻璃(玻璃化转变温度566℃)。

[0206] (玻璃材料B)以摩尔%计含有64.3%的SiO₂、6.0%的Al₂O₃、12.0%的Na₂O、4.0%的K₂O、11.0%的MgO、0.1%的CaO、0.1%的SrO、0.1%的BaO和2.5%的ZrO₂的玻璃(玻璃化转变温度620℃)。

[0207] (玻璃材料C)以摩尔%计含有64.3%的SiO₂、8.0%的Al₂O₃、12.5%的Na₂O、4.0%的K₂O、10.5%的MgO、0.1%的CaO、0.1%的SrO、0.1%的BaO和0.5%的ZrO₂的玻璃(玻璃化转变温度604℃)。

[0208] (玻璃材料D)以摩尔%计含有73.0%的SiO₂、7.0%的Al₂O₃、14.0%的Na₂O、6.0%的MgO的玻璃(玻璃化转变温度617℃)。

[0209] (翘曲量的测定)

[0210] 在化学强化前使用三鹰光器株式会社制造的三维形状测定器(NH-3MA)测定翘曲量后,对各玻璃进行化学强化,也同样地测定化学强化后的翘曲量,计算出由下式表示的Δ翘曲量。另外,在后述的实施例6的翘曲量测定中,使用ニデック株式会社制造的平坦度检测仪FT-17。

[0211] Δ 翘曲量=化学强化后翘曲量-化学强化前翘曲量

[0212] (翘曲位移量)

[0213] 化学强化后的翘曲的改善通过在除利用含有在其结构中存在氟原子的分子的气体或液体进行表面处理以外条件全部相同的实验中由以下所示的算式求出的翘曲位移量来评价。

[0214] 翘曲位移量=ΔY-ΔX

[0215] ΔX:未处理玻璃板的由化学强化引起的翘曲变化量

[0216] ΔY:处理后玻璃板的由化学强化引起的翘曲变化量

[0217] 在此,翘曲变化量设定为从化学强化后的玻璃板的翘曲量中减去化学强化前的玻璃板的翘曲量而得到的值。

[0218] (二次离子质谱分析)

[0219] 二次离子质谱分析中的元素M的同位素M₁的二次离子强度I_{M1}与一次离子强度I_P、基质的溅射率Y、元素M的浓度C_M(相对于总浓度的比)、同位素M₁的存在概率α₁、元素M的二次离子化率β_M和质谱分析仪的透射效率η(包括检测器的检测效率)成比例。

[0220] $I_{M1} = A \cdot I_P \cdot Y \cdot C_M \cdot \alpha_1 \cdot \beta_M \cdot \eta$ (式1)

[0221] A为二次离子的检测面积相对于一次离子束的扫描范围的比。使用相同的试样中的主要成分元素等作为参比元素,得到与(式1)的比,由此将η消去。

[0222] 在此,在将参比元素设为R、将其同位素设为R_j时,得到(式2)。

[0223] $I_{M1}/I_{Rj} = (C_M \cdot \alpha_1 \cdot \beta_M) / (C_R \cdot \alpha_j \cdot \beta_R) = C_M/K$ (式2)

[0224] K为元素M相对于元素R的相对灵敏度因子。

[0225] $K = (C_R \cdot \alpha_j \cdot \beta_R) / (\alpha_1 \cdot \beta_M)$ (式3)

[0226] 元素M的浓度通过(式4)求出。

[0227] $C_M = K \cdot I_{M1}/I_{Rj}$ (式4)

[0228] 在本发明中,F与M₁对应,Si与R_j对应。因此,根据(式2),两者的强度比(F/Si)与氟浓度C_M除以K所得到的值相等。即,以F/Si作为氟浓度的直接指标。

[0229] 二次离子质谱分析的分析条件设定如下。

[0230] 测定装置:ULVAC-PHI公司制造的ADEPT1010

[0231] 一次离子种:Cs⁺

[0232] 一次加速电压:5.0kV

[0233] 一次离子电流:1μA

[0234] 一次离子入射角(相对于试样面垂直方向的角度):60°

[0235] 栅网尺寸:200×200μm²

[0236] 检测区域:40×40μm²

[0237] 二次离子极性:负

[0238] 中和用的电子枪使用:有

[0239] 另外,关于通过SIMS分析得到的深度方向分布曲线的横轴的深度,利用触针式膜厚计(例如,Veeco公司制造的Dektak150)对分析弧坑的深度进行测定。

[0240] (ΔF/ΔH₂O)

[0241] 另外,由玻璃的顶面和底面中深度1~24μm处的氟浓度和H₂O浓度的SIMS分布曲线求出平均氟浓度和平均H₂O浓度,算出ΔF/ΔH₂O。关于氟浓度和H₂O浓度,从浓度已知的标准试样的分布曲线各自画出标准曲线,求出测定对象样品的氟浓度和H₂O浓度。

[0242] 对于标准试样,玻璃中的H₂O浓度如下算出:使用式(i)所示的朗伯-比尔定律和d:玻璃的比重(g/cm³)、M_w:玻璃的平均分子量,通过式(ii)求出玻璃中的水分浓度[C_{H2O}(摩尔%)]。另外,设定ε=59、d=2.5、M_w=64.05。

[0243] $A_{H2O} = \epsilon_{H2O} \times C \times l \dots (i)$

[0244] ε_{H2O}:玻璃中的H₂O的摩尔吸光系数(L摩尔⁻¹cm⁻¹)

[0245] C:玻璃中H₂O浓度(摩尔L⁻¹)

[0246] L:光程长度(cm)

$$[0247] \quad C_{\text{H}_2\text{O}}(\text{摩尔}\%) = \left[(A_{\text{H}_2\text{O}}/\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}} \times D)/(d/Mw) \right] \times 100 \quad \dots(ii)$$

[0248] “ ΔF ”为从氟浓度高的表面的深度1~24 μm 处的利用SIMS得到的平均氟浓度(摩尔%)中减去氟浓度低的表面的深度1~24 μm 处的利用SIMS得到的平均氟浓度(摩尔%)而得到的值。

[0249] “ $\Delta \text{H}_2\text{O}$ ”为从氟浓度低的表面的深度1~24 μm 处的利用SIMS得到的平均 H_2O 浓度(摩尔%)中减去氟浓度高的表面的深度1~24 μm 处的利用SIMS得到的平均 H_2O 浓度(摩尔%)而得到的值的绝对值。

[0250] (氟的侵入深度x)

[0251] 通过下述式(3)求出利用SIMS得到的F浓度分布曲线中任意深度 x_i (μm)处的斜率满足下式(3)的最大深度x(μm)。

$$[0252] \quad [F(x_i)-F(x_i+0.1)]/0.1=-0.015 \quad \dots(3)$$

[0253] 式(3)中, $F(x_i)$ 表示深度 x_i (μm)处的利用SIMS得到的氟浓度(摩尔%)。

[0254] (凹部的有无)

[0255] 对玻璃的HF处理面进行SEM观察,将在观察视野内(倍率5万~20万倍)观察到一处以上凹部的情况作为有凹部。

[0256] (球环试验)

[0257] 球环(Ball on Ring;BOR)试验中,在将玻璃板水平载置的状态下,使用SUS304制的加压夹具(淬火钢、直径10mm、镜面精加工)对玻璃板进行加压,测定玻璃板的强度。

[0258] 在SUS304制的支撑夹具(直径30mm,接触部的曲率R为2.5mm,接触部为淬火钢,镜面精加工)上水平设置作为样品的玻璃板,在玻璃板的上方设置用于对玻璃板进行加压的加压夹具。从玻璃板的上方对玻璃板的中央区域进行加压,将玻璃断裂时的断裂载荷(单位N)作为BOR强度。另外,试验条件如下所述。

[0259] 样品的厚度:1.1(mm)

[0260] 加压夹具的下降速度:1.0(mm/分钟)

[0261] [实施例1]

[0262] 在流动有玻璃材料C的玻璃带的浮法槽中实施HF处理(HF浓度0~2.0%)。通过SIMS分析对所得到的玻璃表面的深度0~20 μm 处的平均氟浓度和深度50~70 μm 处的平均氟浓度进行测定。

[0263] 将所得到的板厚0.7mm的玻璃切割为100mm见方的3张,测定该基板的与90mm见方部相当的部分的两条对角线的翘曲,将其平均值作为强化前的翘曲量。然后,将玻璃在加热至435 $^{\circ}\text{C}$ 的 KNO_3 熔盐中浸渍4小时来进行化学强化。接着,测定基板的与90mm见方部相当的部分的两条对角线的翘曲,将其平均值作为强化后的翘曲量,算出翘曲位移量。

[0264] 另外,比较例1-1为未进行HF处理的参照。根据深度0~20 μm 处的3点数据(比较例1-1的顶面和底面、实施例5-7的底面),可以认为实施例1-7的顶面侧深度50~70 μm 处的数值与未进行HF处理的玻璃表面等同。

[0265] 将结果示于表1中。另外,将以 $\Delta F/\Delta \text{H}_2\text{O}$ 为横轴、以翘曲位移量(μm)为纵轴进行作图而得到的图示于图10中。另外,实施例1-1~1-6、比较例1-1和1-2中未观察到凹部的产

生。实施例1-7和实施例1-8中观察到凹部的产生。

[0266]

表 1

实施例	玻璃板			表面处理			测值 [μm]				F 浓度分析			Al ₂ O ₃ 分析			X ₁ [μm]
	处理温度 [°C]	L/S [μm·小时]	HF 蚀刻时间 [分]	HF 总蚀刻量 [摩尔%]	CS [ppm]	PSI [μm]	化学强化值	化学钢化后	Δ挠曲量	挠曲半径	1.5μm 范围 [摩尔%]	1.24μm 范围 [摩尔%]	1.24μm 范围 [摩尔%]	1.24μm 范围 [摩尔%]	1.24μm 范围 [摩尔%]	1.24μm 范围 [摩尔%]	
实施例 1-1	737	735	2.9	1.58E-05	765.5	43.9	10.4	122.9	112.5	47.5	0.00621	0.00175	0.00435	0.0064	0.024	0.186	0.5
实施例 1-2	737	735	2.9	8.30E-05	757.5	44.2	10.8	87.4	56.0	103.4	0.01364	0.00175	0.0119	0.0084	0.023	0.529	0.2
实施例 1-3	737	735	2.9	4.93E-05	794.4	44.3	13.8	75.3	63.5	97.5	0.00724	0.00175	0.0055	0.0064	0.009	0.214	4.5
实施例 1-4	737	735	2.9	9.68E-05	789.3	44.4	8.9	22.4	14.4	145.6	0.01124	0.00175	0.0095	0.0084	0.024	0.380	4.9
实施例 1-5	737	735	2.9	1.44E-04	774.9	44.2	10.6	-12.1	-22.7	182.7	0.01115	0.00175	0.0154	0.0084	0.024	0.847	0.5
实施例 1-6	737	735	2.9	1.28E-04	766.7	47.6	5.0	39.1	34.1	125.9	0.01263	0.00175	0.0105	0.0084	0.025	0.435	4.9
实施例 1-7	737	735	2.9	2.55E-04	736.2	47.7	2.3	-65.5	-93.8	248.8	0.02430	0.00175	0.0225	0.0084	0.025	0.294	6.1
实施例 1-8	800	735	2.9	9.58E-05	774.4	47.7	6.6	74.8	68.2	94.8	-	-	-	-	-	-	-
实施例 1-9	827	690	3.1	1.65E-04	782.9	47.8	8.5	125.6	117.0	83.9	-	-	-	-	-	-	-
比较例 1-1	-	735	2.9	0.00E+00	776.3	47.3	13.2	179.2	169.0	9.9	0.00030	0.00175	0.0005	0.0084	0.023	0.024	0

[0267] 如表1所示,使用HF进行表面处理后的实施例1-7的玻璃板与未使用HF进行表面处

理的比较例1-1相比较,化学强化后的翘曲得到改善。由此可知,一个表面的深度0~20 μm 处的SIMS分析中的平均氟浓度比另一个表面的深度0~20 μm 处的平均氟浓度高的玻璃板的 Δ 翘曲量减小,化学强化后的翘曲得到改善。另外,实施例5-1~5-4和比较例5-1中未观察到凹部的产生。另外,实施例5-5~5-9中观察到凹部的产生。

[0268] 如图10所示, $\Delta F/\Delta H_2O$ 与翘曲位移量显示出相关关系($y=279.81x$)。为了改善化学强化后的翘曲,优选翘曲位移量为10以上,由图10所示的图可知,通过使 $\Delta F/\Delta H_2O$ 为0.07以上,能够有效地改善化学强化后的翘曲。如表1所示可知, $\Delta F/\Delta H_2O$ 为0.07以上的实施例1-1~1-7中,化学强化后的翘曲得到有效地改善。另外,如表1所示, $x(\mu\text{m})$ 为1以上的实施例1-1~1-7中,化学强化后的翘曲得到有效地改善。

[0269] [实施例2]

[0270] 在流动有玻璃材料C的玻璃带的浮法槽中在表2所示的处理温度下实施HF处理(HF浓度2%),测定所得到的板厚0.7mm的玻璃的氟侵入深度 $x(\mu\text{m})$ 。将该玻璃切割为100mm见方的3张,测定该基板的与90mm见方部相当的部分的两条对角线的翘曲,将其平均值作为强化前的翘曲量。

[0271] 然后,将玻璃在加热至435 $^{\circ}\text{C}$ 的 KNO_3 熔盐中浸渍4小时来进行化学强化。接着,测定基板的与90mm见方部相当的部分的两条对角线的翘曲,将其平均值作为强化后的翘曲量,算出翘曲位移量。将结果示于表2中。

[0272] 表2

处理温度 ($^{\circ}\text{C}$)	F侵入深度 x (μm)	翘曲位移量 (μm)
500	0.5	0
550	0.9	3
600	1.3	10
650	2.3	22
700	3.4	35
800	6.5	87
900	12.3	226

[0274] 由表2所示的结果可知,通过使 $x(\mu\text{m})$ 为1以上,能够有效地改善化学强化后的翘曲。

[0275] [实施例3]

[0276] 如图5(a)所示,在上述的流动有玻璃材料C的玻璃带的浮法槽中,通过插入到玻璃带101为约800 $^{\circ}\text{C}$ 的位置的横梁102,在表3所示的条件下向玻璃带101喷吹HF。

[0277] 实施例2-1中,如表3所示,通过变更操作条件中的所喷吹的工艺气体的HF摩尔浓度,根据部位[图5(a)中的X1:距玻璃带101的宽度方向的中心为1741.5mm、X2:玻璃带101的宽度方向的中心、X3:距玻璃带101的宽度方向的中心为-1841.5mm、X1~X3均为横梁正下方的位置]来变更HF供给量。

[0278] 对于所得到的板厚0.7mm的玻璃,在玻璃带101的宽度方向的中心和距离该中心

(以玻璃带的中心位置为原点,朝向流动进行方向以右侧为正向)+1741.5、0、-1841.5mm处的部位,切下100mm见方,测定各基板的与90mm见方部分的翘曲相当的值,作为强化前的翘曲量。然后,将玻璃在加热至450℃的 KNO_3 熔盐中浸渍2小时,进行化学强化。

[0279] 接着,测定基板的与90mm见方部分的翘曲相当的值,将其平均值为强化后的翘曲量。另外,将图5(a)所示的距玻璃带101的宽度方向的中心368mm的位置的玻璃切断,测定表面应力的值。将其结果示于表3中。

[0280] 另外,关于与上述部位X1、X2、X3对应的位置的各玻璃,将顶面和底面的深度0~20 μm 处的F/Si强度比以及顶面的深度50~70 μm 处的F/Si强度比示于该表的F/Si强度比平均值一栏中。另外,该表中的例如“5.2E+18”为 5.2×10^{18} 的缩写,“→”表示该栏的数值与右侧相邻的栏的数值相同。

[0281]

表 3

比较例 3-1	工艺条件			玻璃应力			翘曲 (%)							
	玻璃 厚度 (mm)	温度 (°C)	US (MPa)	位置X (mm)	化学钢化后		化学钢化后 (1.2σ钢化)		化学钢化后 (1.2σ钢化)		化学钢化后 (1.2σ钢化)		化学钢化后 (1.2σ钢化)	
					位置Y (mm)	位置Z (mm)	位置X (mm)	位置Y (mm)	位置X (mm)	位置Y (mm)	位置X (mm)	位置Y (mm)		
参照 (无处理)	0.71	796	791.9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
实施例 3-1	0.71	796	715.0	0.9	-0.9	1.5	2.4	-0.9	19.5	0.19	0.13	0.09	0.19	0.13
实施例 3-2	0.71	796	796.6	0.9	-0.9	-0.3	-0.7	-0.7	-0.6	—	—	—	—	—

[0282] 如表3所示,由比较例3-1可知,翘曲量在玻璃带的宽度方向上不同。另外,与在所有部位HF喷吹浓度均相同的实施例3-2相比,实施例3-1的各部位的强化后翘曲量为更接近

0 μm 的值。由该结果可知,通过根据部位而改变HF供给量,能够使强化后翘曲量在玻璃带宽度方向上更接近均一的值。另外,实施例3-1~3-2和比较例3-1中未观察到凹部的产生。

[0283] [实施例3]

[0284] 将基于使用实施例1和2的设备制作的、在浮法槽内进行了HF处理的玻璃的SEM观察结果对HF总接触量和处理温度与有无凹部产生的相关关系进行分析的结果示于图12中。

[0285] 由所得到的结果可知,通过使HF总接触量和HF处理温度满足下述式(a),不会产生由HF处理所致的凹部。

[0286] $Y > 811 \ln X + 1500 \cdots$ 式(a)

[0287] 式(a)中,Y表示HF处理温度($^{\circ}\text{C}$),X表示HF总接触量(摩尔/ cm^2),X通过下述式(b)求出。

[0288] $\text{HF总接触量(摩尔/}\text{cm}^2\text{)} = \text{HF气体浓度(体积}\%\text{)} \times \text{气体流量(摩尔/秒/}\text{cm}^2\text{)} \times \text{处理时间(秒)} \cdots$ 式(b)

[0289] 处理时间为气体喷吹区域长度(m)除以玻璃带速度(m/秒)而得到的值,就图5(b)而言,气体喷吹区域长度为标注有文字“出”的两个气体流路间的距离、即气体与玻璃带接触的距离。

[0290] [实施例4]

[0291] 在流动有玻璃材料C的玻璃带的浮法槽中实施HF处理。HF处理设定为:(1)未处理、(2)在玻璃带749 $^{\circ}\text{C}$ 处以 1.92×10^{-5} (摩尔/ cm^2)的HF总接触量进行的处理、(3)在玻璃带749 $^{\circ}\text{C}$ 处以 1.28×10^{-4} (摩尔/ cm^2)的HF总接触量进行的处理、或(4)在玻璃带749 $^{\circ}\text{C}$ 处以 1.92×10^{-4} (摩尔/ cm^2)的HF总接触量进行的处理。利用 KNO_3 在453 $^{\circ}\text{C}$ 下对所得到的各玻璃板(50mm见方)进行200分钟的化学强化处理,通过BOR试验评价强度。另外,利用SEM(倍率为50000倍)观察玻璃板的表面。将其结果示于图14中。

[0292] 由图14所示的结果可知,HF处理中的HF浓度增高时,凹部增多,玻璃板的强度下降。如果由SEM观察结果估算玻璃表面的凹部密度,则在各玻璃表面,(1)和(2)为0个/ μm^2 、(3)为7个/ μm^2 、(4)为13个/ μm^2 。另外,观察到的凹部的直径为10~30nm且深度为10nm以上。

[0293] 使用特定的方式对本发明进行了详细说明,但可以在不脱离本发明的意图和范围的情况下进行各种变更和变形,这对于本领域技术人员而言是显而易见的。另外,本申请以2012年3月26日提出的日本专利申请(日本特愿2012-069557)、2012年3月30日提出的日本专利申请(日本特愿2012-081072)和2012年12月19日提出的日本专利申请(日本特愿2012-276840)为基础,通过引用将其全部内容援引于本说明书中。

[0294] 标号说明

[0295] 1 中央狭缝

[0296] 2 外狭缝

[0297] 4 流路

[0298] 5 排气狭缝

[0299] 20 玻璃板

[0300] 30 保护玻璃

[0301] 40 显示装置

[0302] 41、42 功能膜

- [0303] 15 壳体
- [0304] 45 显示面板
- [0305] 61 反应容器
- [0306] 62 样品载置架
- [0307] 63 样品
- [0308] 64 滑块
- [0309] 65 导入管
- [0310] 66 样品取出棒
- [0311] 101 玻璃带
- [0312] 102 横梁
- [0313] 103 辐射栅
- [0314] 110 玻璃带的宽度方向
- [0315] 111、112、113 气体系统
- [0316] 114、115 隔板
- [0317] 116 吹气孔

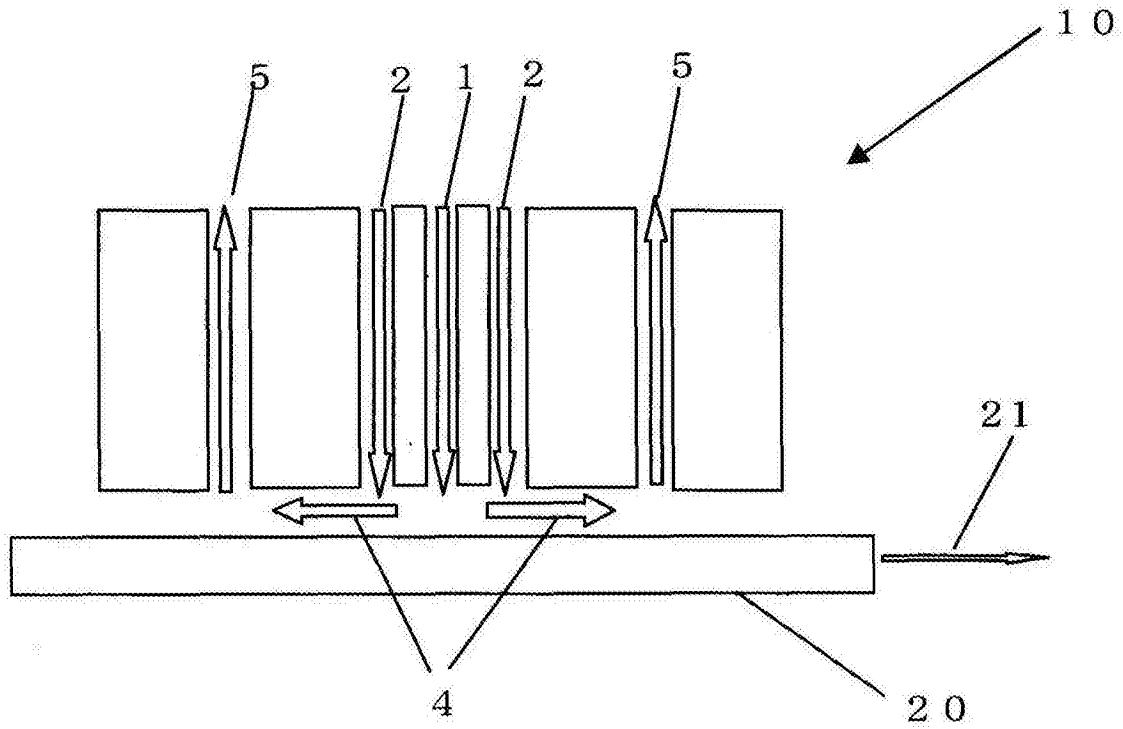


图1

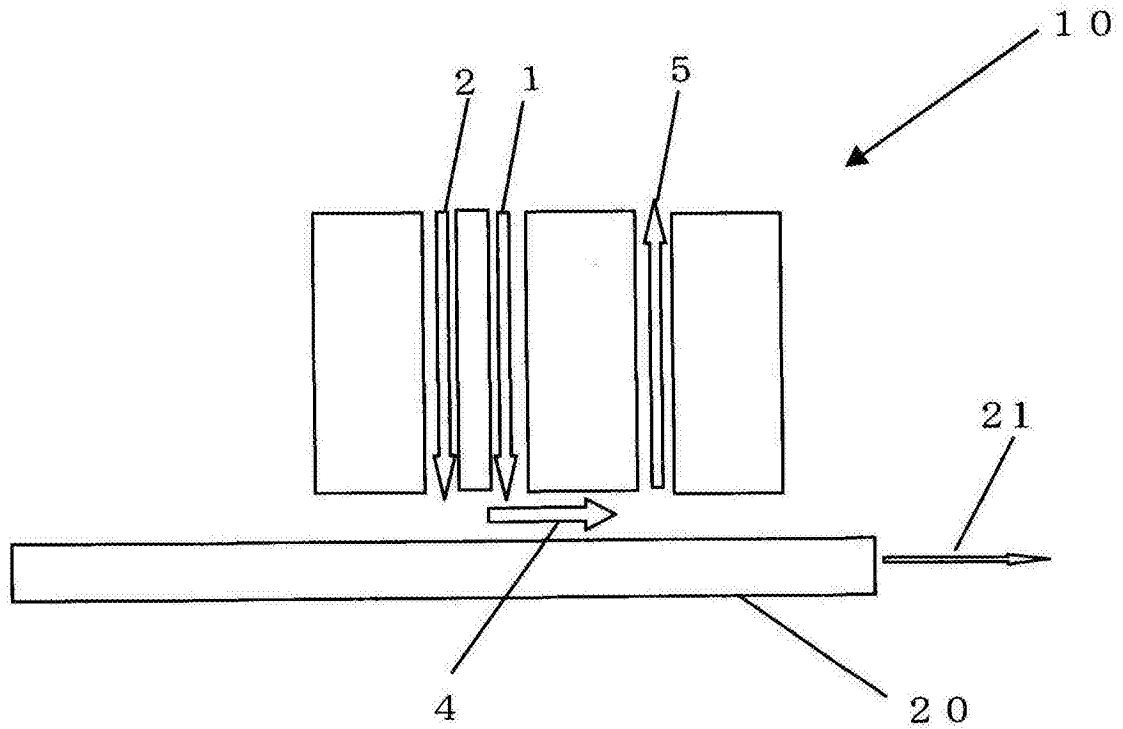


图2

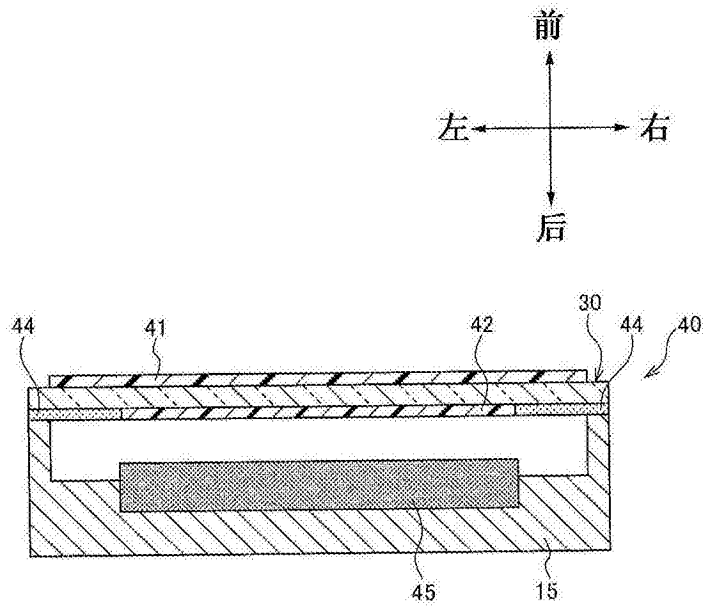


图3

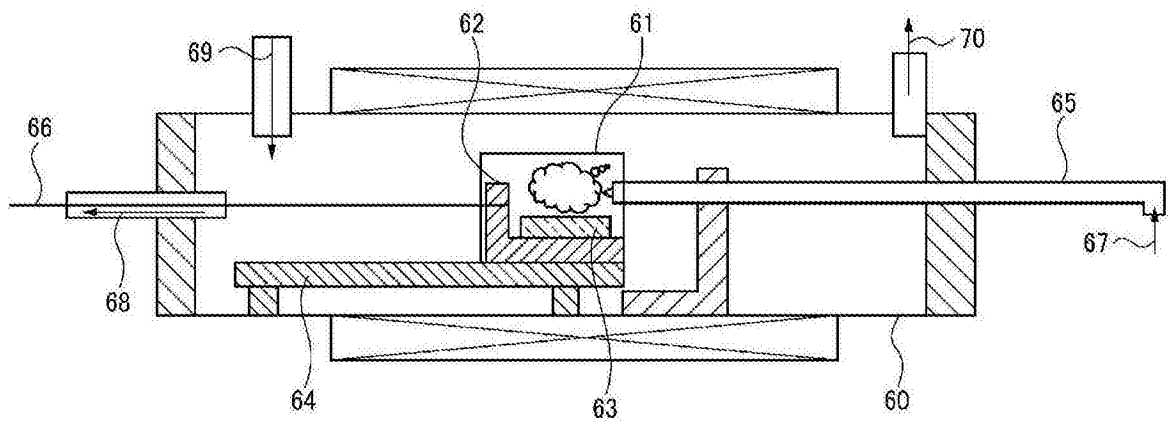
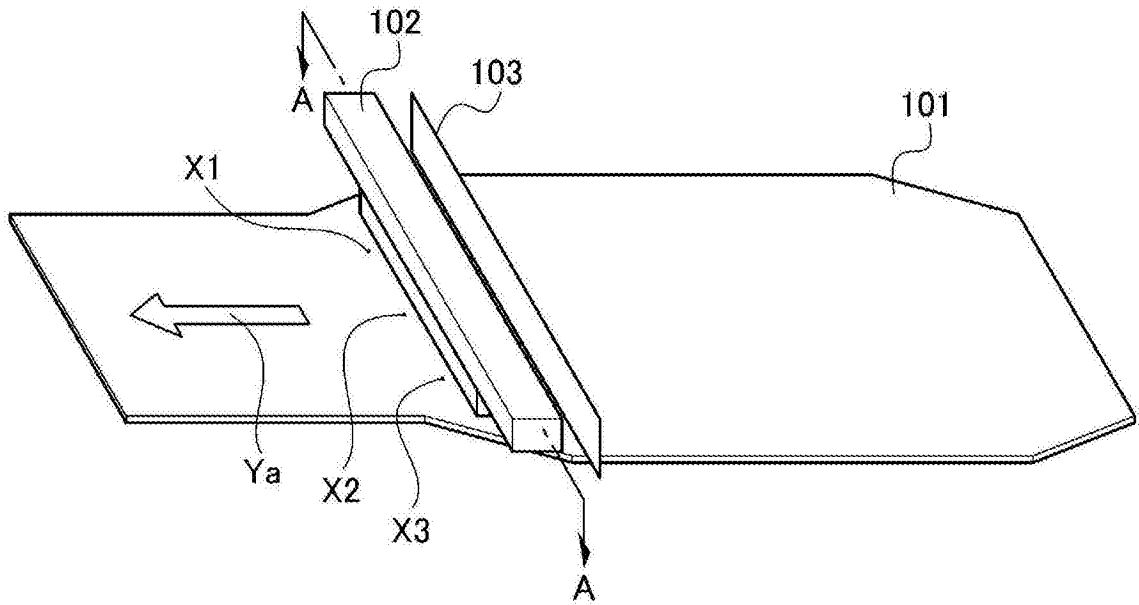


图4

(a)



(b)

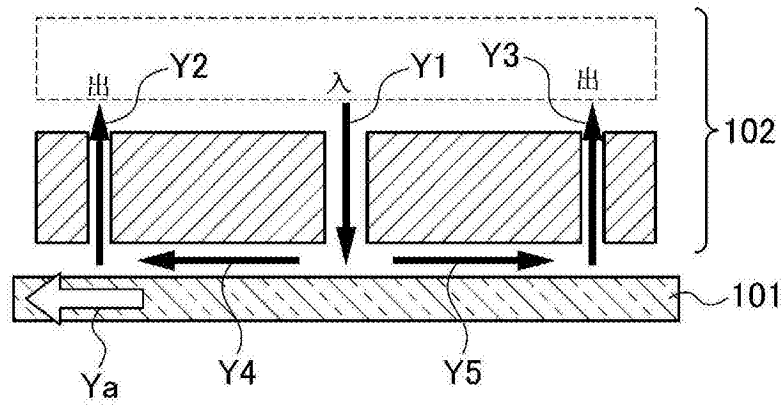


图5

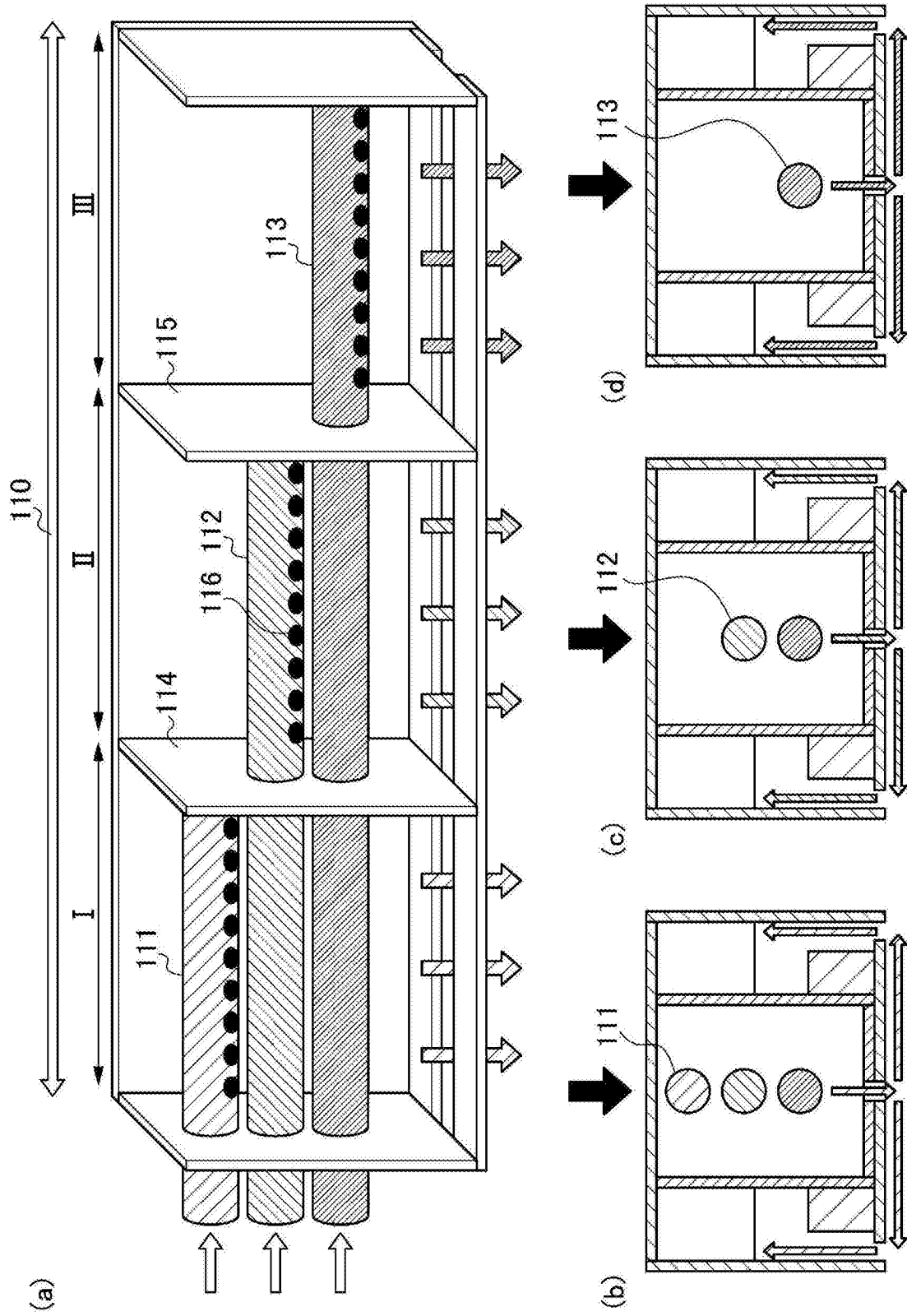


图6

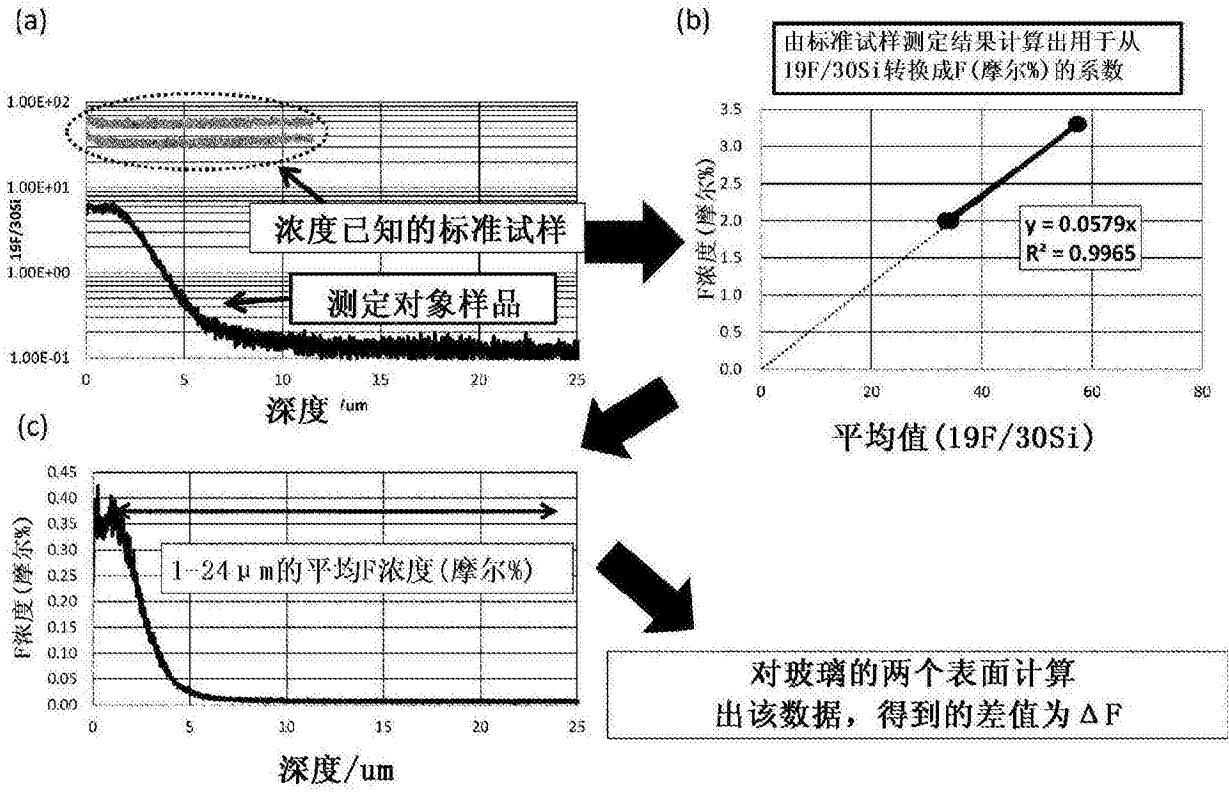


图7

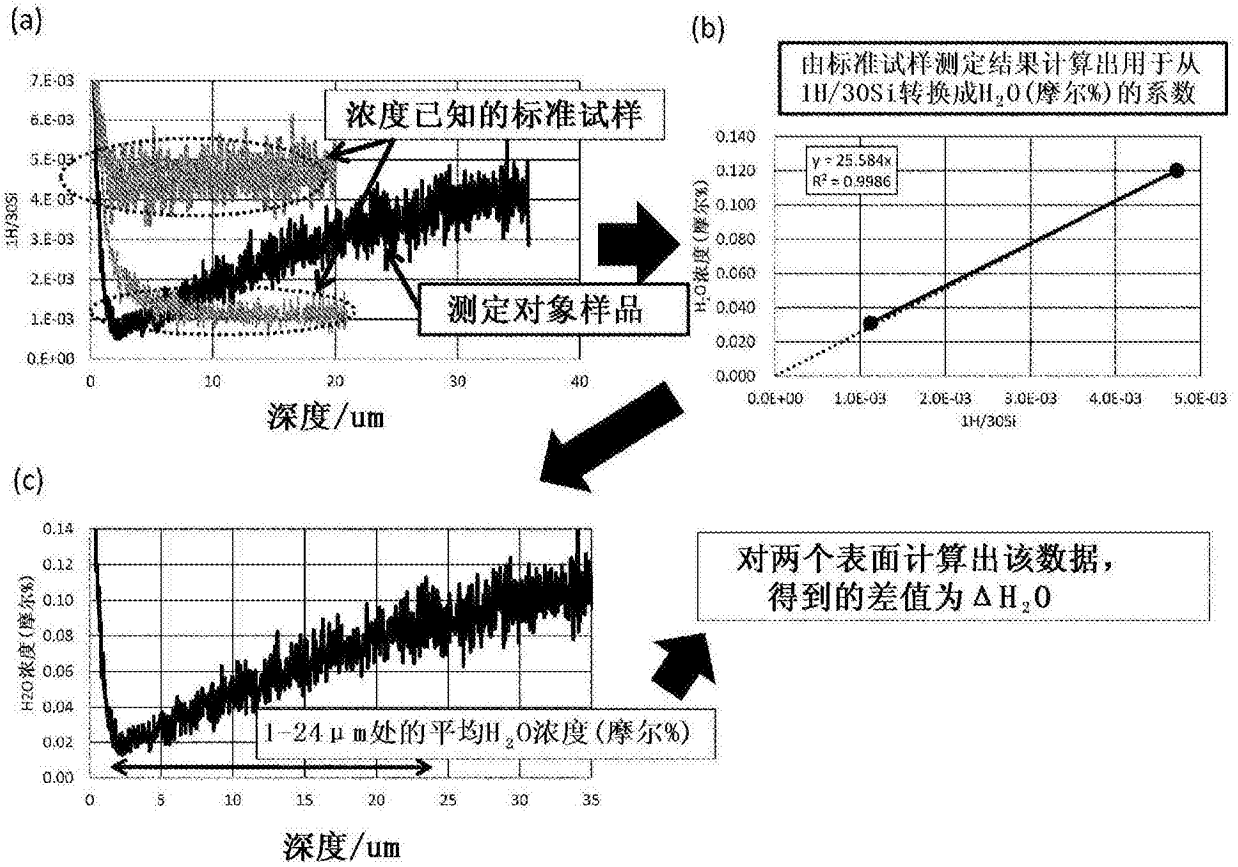


图8

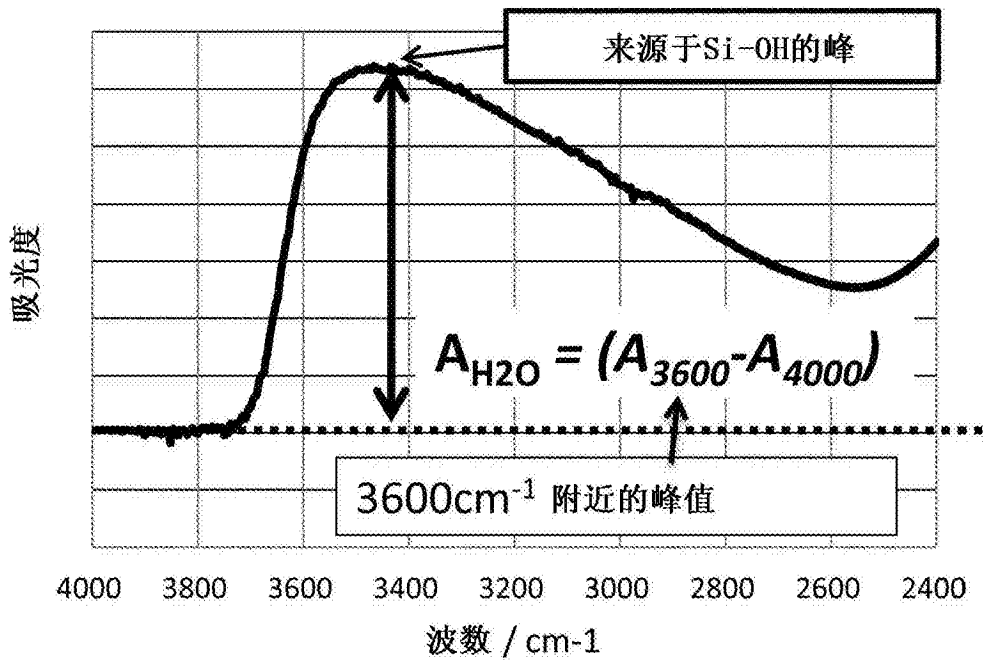


图9

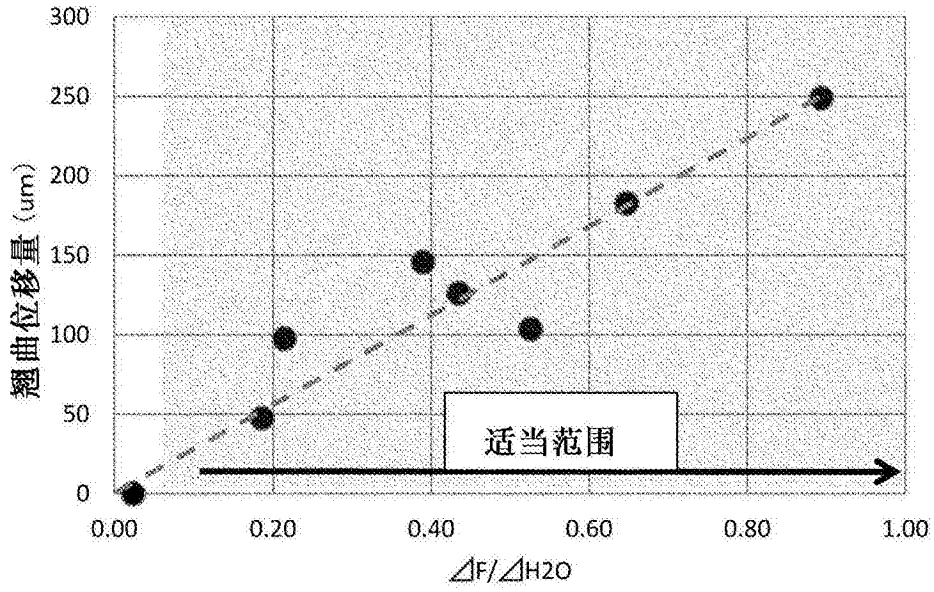


图10

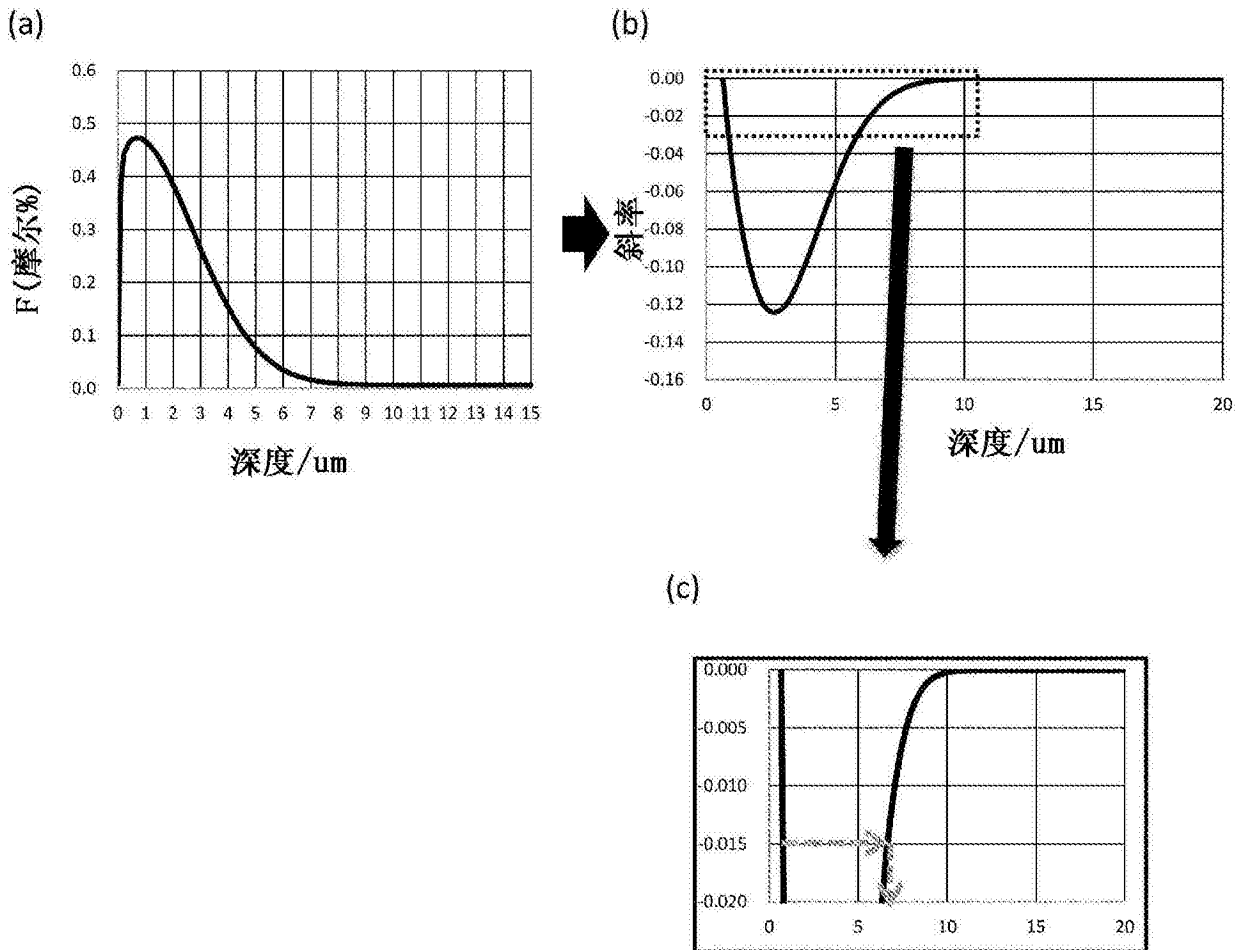


图11

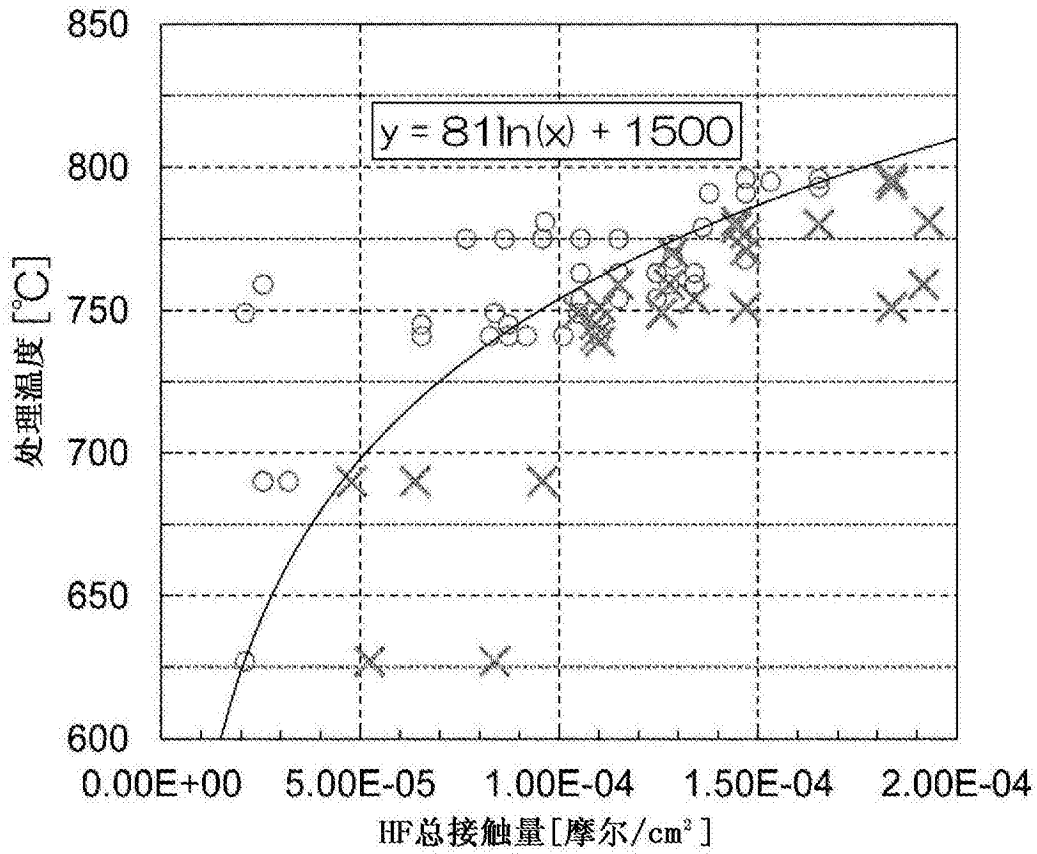


图12

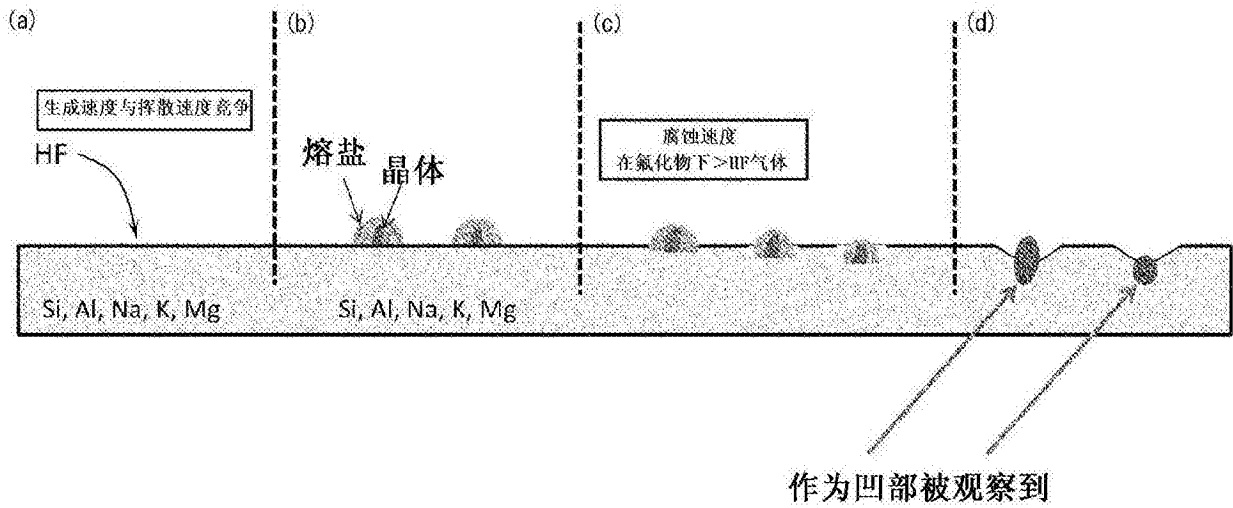


图13

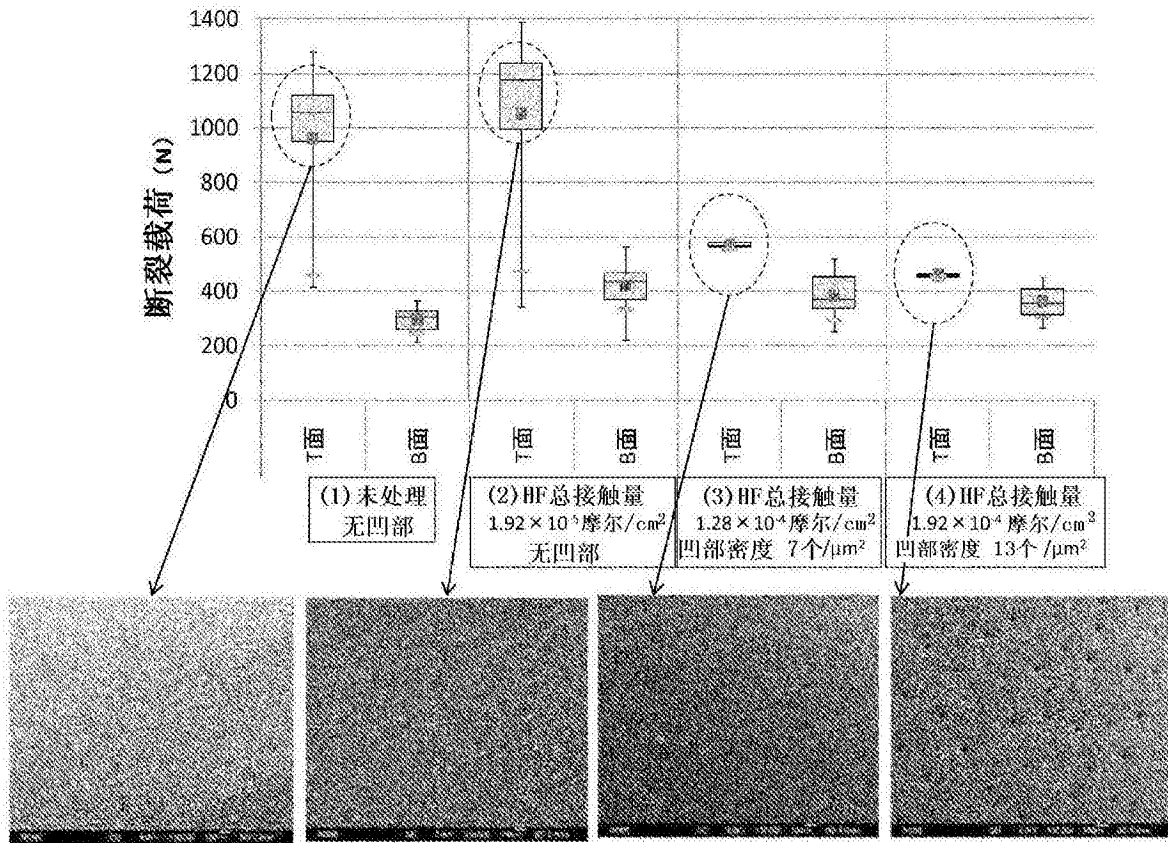


图14