



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116964016 A

(43) 申请公布日 2023. 10. 27

(21) 申请号 202280011847.2

(22) 申请日 2022.02.01

(30) 优先权数据

2021-019754 2021.02.10 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.07.26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/003882 2022.02.01

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/172813 JA 2022.08.18

(71) 申请人 日本电气硝子株式会社

地址 日本国滋贺县

(72) 发明人 结城健

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

专利代理师 任岩

(51) Int.Cl.

G03C 21/00 (2006.01)

权利要求书2页 说明书13页 附图2页

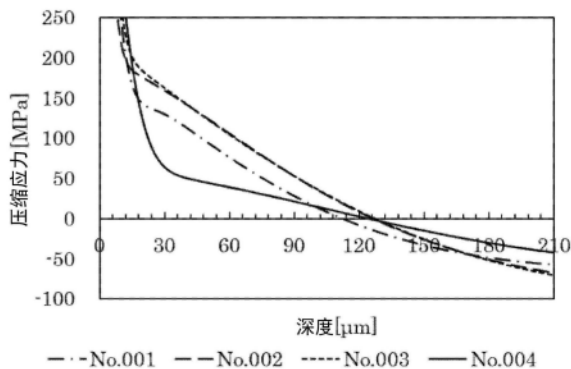
(54) 发明名称

强化玻璃板及其制造方法

(57) 摘要

本发明提供软化点比现有的锂铝硅酸盐玻璃低、热弯曲成形性优异、并且下落时不易破损的强化玻璃板及其制造方法。本发明的强化玻璃板的特征在于，作为玻璃组成，以摩尔%计 $[\text{SiO}_2\text{45O}_3] \geq 1.1$ 。

80wt%KNO<sub>3</sub>-20wt%NaNO<sub>3</sub>-390°C 8h 1次强化



1. 一种强化玻璃板,在表面具有压缩应力层,其特征在于,  
作为玻璃组成,以摩尔%计含有 $\text{SiO}_2$  45%~70%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  9%~25%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  0%~10%、 $\text{Li}_2\text{O}$  4%~15%、 $\text{Na}_2\text{O}$  1%~21%、 $\text{K}_2\text{O}$  0%~10%、 $\text{MgO}$  0.03%~10%、 $\text{ZnO}$  0%~10%、 $\text{P}_2\text{O}_5$  0%~15%、 $\text{SnO}_2$  0.001%~0.30%, $[\text{Li}_2\text{O}]+[\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}] \geq 15\%$ ,并且 $([\text{Li}_2\text{O}]+[\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}]+[\text{ZnO}])/[\text{Al}_2\text{O}_3] \geq 1.1$ 。
2. 根据权利要求1所述的强化玻璃板,其特征在于,  
 $\text{ZnO}$ 的含量为1.5摩尔%以上。
3. 根据权利要求1或2所述的强化玻璃板,其特征在于,  
 $\text{Cl}$ 的含量为0.02摩尔%以上。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的强化玻璃板,其特征在于,  
软化点为 $900^\circ\text{C}$ 以下。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的强化玻璃板,其特征在于,  
压缩应力层的最表面的压缩应力值为 $200\text{MPa}$ ~ $1200\text{MPa}$ ,并且深度 $30\mu\text{m}$ 处的压缩应力值为 $70\text{MPa}$ ~ $400\text{MPa}$ 。
6. 根据权利要求1~5中任一项所述的强化玻璃板,其特征在于,  
压缩应力层的应为深度为 $50\mu\text{m}$ ~ $200\mu\text{m}$ 。
7. 根据权利要求1~6中任一项所述的强化玻璃板,其特征在于,  
高温粘度 $10^{2.5}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 下的温度为 $1600^\circ\text{C}$ 以下。
8. 根据权利要求1~7中任一项所述的强化玻璃板,其特征在于,  
在板厚方向的中央部具有溢流合流面。
9. 根据权利要求1~8中任一项所述的强化玻璃板,其特征在于,  
用于触摸面板显示器的盖板玻璃。
10. 根据权利要求1~9中任一项所述的强化玻璃板,其特征在于,  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的含量为0.001摩尔%~0.1摩尔%。
11. 根据权利要求1~10中任一项所述的强化玻璃板,其特征在于,  
 $\text{TiO}_2$ 的含量为0.001摩尔%~0.1摩尔%。
12. 根据权利要求1~11中任一项所述的强化玻璃板,其特征在于,  
厚度方向的应力曲线至少具有第一峰、第二峰、第一谷、第二谷。
13. 根据权利要求1~12中任一项所述的强化玻璃板,其特征在于,  
厚度方向的应力曲线具有弯曲点。
14. 一种强化玻璃板的制造方法,其特征在于,具备以下工序:  
准备强化用玻璃板的准备工序,所述强化用玻璃板的特征在于,作为玻璃组成,以摩尔%计含有 $\text{SiO}_2$  45%~70%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  9%~25%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  0%~10%、 $\text{Li}_2\text{O}$  4%~15%、 $\text{Na}_2\text{O}$  1%~21%、 $\text{K}_2\text{O}$  0%~10%、 $\text{MgO}$  0.03%~10%、 $\text{ZnO}$  0%~10%、 $\text{P}_2\text{O}_5$  0%~15%、 $\text{SnO}_2$  0.001%~0.30%, $[\text{Li}_2\text{O}]+[\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}] \geq 15\%$ ,并且 $([\text{Li}_2\text{O}]+[\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}]+[\text{ZnO}])/[\text{Al}_2\text{O}_3] \geq 1.1$ ;和  
对该强化用玻璃板进行离子交换处理,得到在表面具有压缩应力层的强化玻璃板的离子交换工序。
15. 根据权利要求14所述的强化玻璃板的制造方法,其特征在于,

在离子交换处理中使用 $\text{KNO}_3$ 与 $\text{NaNO}_3$ 的混合熔融盐。

16. 根据权利要求14或15所述的强化玻璃板的制造方法,其特征在于,离子交换处理的次数为1次。

17. 一种强化用玻璃板,能够进行离子交换,其特征在于,

作为玻璃组成,以摩尔%计含有 $\text{SiO}_2$  45%~70%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  9%~25%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  0%~10%、 $\text{Li}_2\text{O}$  4%~15%、 $\text{Na}_2\text{O}$  1%~21%、 $\text{K}_2\text{O}$  0%~10%、 $\text{MgO}$  0.03%~10%、 $\text{ZnO}$  0%~10%、 $\text{P}_2\text{O}_5$  0%~15%、 $\text{SnO}_2$  0.001%~0.30%,  $[\text{Li}_2\text{O}]+[\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}] \geq 15\%$ , 并且  $([\text{Li}_2\text{O}]+[\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}]+[\text{ZnO}])/[\text{Al}_2\text{O}_3] \geq 1.1$ 。

## 强化玻璃板及其制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及强化玻璃板及其制造方法,特别地,涉及适于移动电话、数码相机、PDA(移动终端)等的触摸面板显示器的盖板玻璃的强化玻璃板及其制造方法。

### 背景技术

[0002] 在移动电话、数码相机、PDA(移动终端)等用途中,使用经离子交换处理的强化玻璃板作为触摸面板显示器的盖板玻璃(参照专利文献1、非专利文献1)。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2006-83045号公报

[0006] 专利文献2:日本特表2016-524581号公报

[0007] 专利文献3:日本特表2011-510903号公报

[0008] 非专利文献

[0009] 非专利文献1:泉谷彻郎等,《新型玻璃及其物性》、第一版、株式会社经营系统研究所,1984年8月20日,p.451-498

### 发明内容

[0010] 发明所要解决的问题

[0011] 然而,如果将智能电话不慎掉落至路面等,则有时盖板玻璃破损,变得无法使用智能电话。由此,为了避免这样的情况,提高强化玻璃板的强度变得重要。

[0012] 作为提高强化玻璃板的强度的方法,加深应力深度是有用的。详细而言,如果在智能电话下落时,盖板玻璃与路面碰撞,则路面的突起物、砂粒贯入盖板玻璃并到达拉伸应力层,导致破损。因此,如果加深压缩应力层的应力深度,则路面的突起物、砂粒不易到达拉伸应力层,能够降低盖板玻璃的破损概率。

[0013] 另外,近年来,搭载有3D曲面显示器的智能电话正在变成趋势,3D曲面盖板玻璃的需求变高。3D曲面盖板玻璃通过利用碳模具的热弯曲成形而制作的情况较多。而且,玻璃的软化点越低,越容易进行热弯曲成形,越是能够提高生产效率。

[0014] 锂铝硅酸盐玻璃在得到深的应力深度的方面是有利的。特别是在包含 $\text{NaNO}_3$ 的熔融盐中浸渍由锂铝硅酸盐玻璃制成的强化用玻璃板并对玻璃中的Li离子和熔融盐中的Na离子进行离子交换时,能够得到具有深的应力深度的强化玻璃板。此外,锂铝硅酸盐玻璃在玻璃组成中大量包含 $\text{Li}_2\text{O}$ ,因此,存在能够降低软化点的特征。

[0015] 然而,在现有的锂铝硅酸盐玻璃中,如果以降低软化点的方式设计玻璃组成,则压缩应力层的压缩应力值变得过小,存在强化玻璃板的强度降低的担忧。

[0016] 本发明是鉴于上述情况而完成的,其技术课题在于,提供软化点比现有的锂铝硅酸盐玻璃低、热弯曲成形性优异、并且下落时不易破损的强化玻璃板及其制造方法。

[0017] 用于解决问题的手段

[0018] 本发明人等反复进行各种研究的结果发现,通过将玻璃组成限制在规定范围,能够解决上述技术性课题,作为本发明提出。即,本发明的强化玻璃板作为玻璃组成,以摩尔%计含有 $\text{SiO}_2$  45~70%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  9~25%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  0~10%、 $\text{Li}_2\text{O}$  4~15%、 $\text{Na}_2\text{O}$  1~21%、 $\text{K}_2\text{O}$  0~10%、 $\text{MgO}$  0.03~10%、 $\text{ZnO}$  0~10%、 $\text{P}_2\text{O}_5$  0~15%、 $\text{SnO}_2$  0.001~0.30%, $[\text{Li}_2\text{O}]+[\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}]\geq 15\%$ ,并且 $([\text{Li}_2\text{O}]+[\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}]+[\text{ZnO}])/[\text{Al}_2\text{O}_3]\geq 1.1$ 。此处, $[\text{Li}_2\text{O}]$ 是指 $\text{Li}_2\text{O}$ 的摩尔%含量。 $[\text{Na}_2\text{O}]$ 是指 $\text{Na}_2\text{O}$ 的摩尔%含量。 $[\text{K}_2\text{O}]$ 是指 $\text{K}_2\text{O}$ 的摩尔%含量。 $[\text{ZnO}]$ 是指 $\text{ZnO}$ 的摩尔%含量。 $[\text{Al}_2\text{O}_3]$ 是指 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的摩尔%含量。 $[\text{Li}_2\text{O}]+[\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}]$ 是指 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 及 $\text{K}_2\text{O}$ 的含量的合计。 $([\text{ZnO}]+[\text{Li}_2\text{O}]+[\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}])/[\text{Al}_2\text{O}_3]$ 是指用 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 及 $\text{ZnO}$ 的含量的合计除以 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的含量而得到的值。

[0019] 另外,本发明的强化玻璃板优选 $\text{ZnO}$ 的含量为1.5摩尔%以上。

[0020] 另外,本发明的强化玻璃板优选 $\text{Cl}$ 的含量为0.02摩尔%以上。

[0021] 另外,本发明的强化玻璃板的特征在于,软化点为 $900^\circ\text{C}$ 以下。此处,“软化点”是指基于ASTM C338的方法测定的值。

[0022] 另外,本发明的强化玻璃板优选压缩应力层的最表面的压缩应力值为 $200\sim 1200\text{MPa}$ ,并且深度 $30\mu\text{m}$ 处的压缩应力值为 $70\sim 500\text{MPa}$ 。

[0023] 另外,本发明的强化玻璃板的压缩应力层的应力深度优选为 $50\sim 200\mu\text{m}$ 。此处,“最表面的压缩应力值”和“应力深度”是指例如根据使用散射光弹性应力计SLP-1000(株式会社折原制作所制)观察到的相位差分布曲线测定的值。而且,应力深度是指应力值成为零的深度。需要说明的是,计算应力特性时,将各测定试样的折射率设为1.51,将光学弹性常数设为 $29.0[(\text{nm}/\text{cm})/\text{MPa}]$ 。

[0024] 另外,本发明的强化玻璃板的高温粘度 $10^{2.5}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 下的温度优选为 $1600^\circ\text{C}$ 以下。此处,“高温粘度 $10^{2.5}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 下的温度”例如可以通过铂球提拉法进行测定。

[0025] 另外,本发明的强化玻璃板优选在板厚方向的中央部具有溢流合流面、即通过溢流下拉法成形而成。此处,“溢流下拉法”是指使熔融玻璃从成形体耐火物的两侧溢出,使溢出的熔融玻璃在成形体耐火物的下端合流,并且向下方拉伸成形而制造玻璃板的方法。通过溢流下拉法成形的玻璃的通过熔融玻璃的合流产生的汇合面(=合流面)容易出现在玻璃截面板厚方向的中央部。

[0026] 另外,本发明的强化玻璃板优选用于触摸面板显示器的盖板玻璃。

[0027] 另外,本发明的强化玻璃板优选 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的含量为0.001~0.1摩尔%。

[0028] 另外,本发明的强化玻璃板优选 $\text{TiO}_2$ 的含量为0.001~0.1摩尔%。

[0029] 另外,本发明的强化玻璃板优选厚度方向的应力曲线至少具有第一峰、第二峰、第一谷、第二谷。需要说明的是,本发明中的第一峰、第二峰、第一谷、第二谷按照以下方式被定义。图1是将强化玻璃板中的压缩应力设为正数、将拉伸应力设为负数、并从表面起沿着深度方向测定应力而得到的应力曲线的示意图,图2是图1所示的应力曲线中的低压缩应力区域的放大图。此处,将在表面中压缩应力成为最大值的a设为第一峰,从第一峰起沿着深度方向逐渐减小而应力成为极小值的b设为第一谷,将从第一谷起沿着深度方向逐渐增加而压缩应力成为极大值的c设为第二峰,将从第二峰起沿着深度方向逐渐减小而拉伸应力成为最小值的d设为第二谷。

[0030] 另外,本发明的强化玻璃板优选厚度方向的应力曲线具有弯曲点。

[0031] 另外,本发明的强化玻璃板的制造方法的特征在于,具备以下工序:

[0032] 准备强化用玻璃板的准备工序,上述强化用玻璃板作为玻璃组成,以摩尔%计含有 $\text{SiO}_2$  45~70%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  9~25%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  0~10%、 $\text{Li}_2\text{O}$  4~15%、 $\text{Na}_2\text{O}$  1~21%、 $\text{K}_2\text{O}$  0~10%、 $\text{MgO}$  0.03~10%、 $\text{ZnO}$  0~10%、 $\text{P}_2\text{O}_5$  0~15%、 $\text{SnO}_2$  0.001~0.30%, $[\text{Li}_2\text{O}]+[\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}]\geq 15\%$ ,并且 $([\text{Li}_2\text{O}]+[\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}]+[\text{ZnO}])/[\text{Al}_2\text{O}_3]\geq 1.1$ ;和

[0033] 对该强化用玻璃板进行离子交换处理,得到在表面具有压缩应力层的强化玻璃板的离子交换工序。

[0034] 另外,本发明的强化玻璃板的制造方法优选在离子交换处理中使用 $\text{KNO}_3$ 与 $\text{NaNO}_3$ 的混合熔融盐。

[0035] 另外,本发明的强化玻璃板的制造方法优选离子交换处理的次数为1次。

[0036] 本发明的强化用玻璃板能够进行离子交换,其特征在于,

[0037] 作为玻璃组成,以摩尔%计含有 $\text{SiO}_2$  45~70%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  9~25%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  0~10%、 $\text{Li}_2\text{O}$  4~15%、 $\text{Na}_2\text{O}$  1~21%、 $\text{K}_2\text{O}$  0~10%、 $\text{MgO}$  0.03~10%、 $\text{ZnO}$  0~10%、 $\text{P}_2\text{O}_5$  0~15%、 $\text{SnO}_2$  0.001~0.30%, $[\text{Li}_2\text{O}]+[\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}]\geq 15\%$ ,并且 $([\text{Li}_2\text{O}]+[\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}]+[\text{ZnO}])/[\text{Al}_2\text{O}_3]\geq 1.1$ 。

## 附图说明

[0038] 图1是示例出具有第一峰a、第一谷b、第二峰c、第二谷d的应力曲线的说明图。

[0039] 图2是将图1所示的应力曲线中的低压缩应力区域放大的说明图。

[0040] 图3是示例出具有弯曲点的应力曲线的说明图。

[0041] 图4是实施例一栏所示的试样No.0001~0004的应力曲线。

## 具体实施方式

[0042] 本发明的强化玻璃板(强化用玻璃板)作为玻璃组成,以摩尔%计含有 $\text{SiO}_2$  45~70%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  9~25%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  0~10%、 $\text{Li}_2\text{O}$  4~15%、 $\text{Na}_2\text{O}$  1~21%、 $\text{K}_2\text{O}$  0~10%、 $\text{MgO}$  0.03~10%、 $\text{ZnO}$  0~10%、 $\text{P}_2\text{O}_5$  0~15%、 $\text{SnO}_2$  0.001~0.30%, $[\text{Li}_2\text{O}]+[\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}]\geq 15\%$ ,并且 $([\text{Li}_2\text{O}]+[\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}]+[\text{ZnO}])/[\text{Al}_2\text{O}_3]\geq 1.1$ 。以下示出对各成分的含有范围进行限定的理由。需要说明的是,在各成分的含有范围的说明中,只要没有特别限定,则%的表达是指摩尔%。

[0043]  $\text{SiO}_2$ 是形成玻璃的网络的成分。 $\text{SiO}_2$ 的含量过少时,难以玻璃化,而且热膨胀系数过高,耐热冲击性容易降低。由此, $\text{SiO}_2$ 的适宜的下限范围为45%以上、50%以上、55%以上、57%以上、58%以上、58.5%以上、59%以上、60%以上、特别是61%以上。另一方面, $\text{SiO}_2$ 的含量过多时,熔融性、成形性容易降低,而且热膨胀系数变得过低,难以与周边材料的热膨胀系数匹配。由此, $\text{SiO}_2$ 的适宜的上限范围为70%以下、69.5%以下、69%以下、68.5%以下、68%以下、67.5%以下、67%以下、66.5%以下、66%以下、65.5%以下、65%以下、64.5%以下、64%以下、63.5%以下、63%以下、62.5%以下、特别是62%以下。

[0044]  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 是提高离子交换性能的成分,而且是提高应变点、杨氏模量、破坏韧性、维氏硬度的成分。由此, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的适宜的下限范围为9%以上、9.2%以上、9.4%以上、9.5%以上、9.8%以上、10.0%以上、10.3%以上、10.5%以上、10.8%以上、11%以上、11.2%以上、

11.4%以上、11.6%以上、11.8%以上、12%以上、12.5%以上、13%以上、13.5%以上、14%以上、14.4%以上、15%以上、15.3%以上、15.6%以上、16%以上、16.5%以上、17%以上、17.2%以上、17.5%以上、17.8%以上、18%以上、超过18%、18.3%以上、特别是18.5%以上、18.6%以上、18.7%以上、18.8%以上。另一方面,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的含量过多时,高温粘度上升,熔融性、成形性容易降低。另外,失透结晶容易在玻璃中析出,难以通过溢流下拉法等成形为板状。特别是在使用氧化铝系耐火物作为成形体耐火物、并通过溢流下拉法成形为板状的情况下,容易在与氧化铝系耐火物的界面析出尖晶石的失透结晶。进而耐酸性也降低,难以适用于酸处理工序。由此,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的适宜的上限范围为25%以下、21%以下、20.5%以下、20%以下、19.9%以下、19.5%以下、19.0%以下、特别是18.9%以下。如果将对离子交换性能的影响大的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的含量设为适宜的范围,则容易形成具有第一峰、第二峰、第一谷、第二谷的曲线。

[0045] B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>是降低高温粘度、密度、并且使玻璃稳定化、使结晶不易析出、降低液相温度的成分。此外,是提高基于阳离子的氧电子的约束力、降低玻璃的碱度的成分。B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的含量过少时,玻璃中所含的Li离子与熔融盐中的Na离子的离子交换的应力深度变得过深,其结果是,压缩应力层的压缩应力值(CS<sub>Na</sub>)容易变小。另外,也存在玻璃变得不稳定、耐失透性降低的担忧。另外,玻璃的碱度变得过大,澄清剂的反应带来的O<sub>2</sub>放出量变少,发泡性降低,存在进行板状成形时在玻璃中残留有泡的担忧。由此,B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的适宜的下限范围为0%以上、0.10%以上、0.12%以上、0.15%以上、0.18%以上、0.20%以上、0.23%以上、0.25%以上、0.27%以上、0.30%以上、0.35%以上、0.38%以上、0.4%以上、0.42%以上、0.45%以上、0.5%以上、0.6%以上、0.7%以上、0.8%以上、0.9%以上、特别是1%以上。另一方面,B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的含量过多时,存在应力深度变浅的担忧。特别是玻璃中所含的Na离子与熔融盐中的K离子的离子交换的效率容易降低,压缩应力层的应力深度(DOL\_ZERO<sub>K</sub>)容易变小。由此,B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的适宜的上限范围为10%以下、9.5%以下、9%以下、8.5%以下、8%以下、7.5%以下、7%以下、6%以下、5.5%以下、5%以下、4%以下、3.8%以下、3.5%以下、3.3%以下、3.2%以下、3.1%以下、3%以下、2.9%以下、2.8%以下、2.5%以下、特别是2.0%以下。如果将B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的含量设为适宜的范围,则容易形成具有第一峰、第二峰、第一谷、第二谷的曲线。

[0046] Li<sub>2</sub>O是离子交换成分,尤其是对于对玻璃中所含的Li离子与熔融盐中的Na离子进行离子交换、得到深的应力深度而言必须的成分。另外,Li<sub>2</sub>O是降低高温粘度、提高熔融性、成形性的成分,并且是提高杨氏模量的成分。由此,Li<sub>2</sub>O的适宜的下限范围为4%以上、4.2%以上、4.3%以上、4.4%以上、4.5%以上、4.7%以上、4.9%以上、5%以上、5.2%以上、5.5%以上、6.5%以上、7%以上、7.3%以上、7.5%以上、7.8%以上、特别是8%以上。由此,Li<sub>2</sub>O的适宜的上限范围为15%以下、13%以下、12%以下、11.5%以下、11%以下、10.5%以下、小于10%、特别是9.9%以下、9%以下、8.9%以下。

[0047] Na<sub>2</sub>O是离子交换成分,而且是降低高温粘度、提高熔融性、成形性的成分。另外,Na<sub>2</sub>O是提高耐失透性的成分,尤其是抑制在与氧化铝系耐火物的反应中发生的失透的成分。由此,Na<sub>2</sub>O的适宜的下限范围为1%以上、2%以上、3%以上、4%以上、5%以上、6%以上、7%以上、7.5%以上、8%以上、8.5%以上、8.8%以上、特别是9%以上。另一方面,Na<sub>2</sub>O的含量过多时,热膨胀系数过高,耐热冲击性容易降低。而且存在玻璃组成的成分失去平衡、耐失透性反而降低的情况。由此,Na<sub>2</sub>O的适宜的上限范围为21%以下、20%以下、19%以

下、特别是18%以下、15%以下、13%以下、11%以下、特别是10%以下。

[0048]  $K_2O$ 是降低高温粘度、提高熔融性、成形性的成分。然而, $K_2O$ 的含量过多时,热膨胀系数过高,耐热冲击性容易降低。而且最表面的压缩应力值容易降低。由此, $K_2O$ 的适宜的上限范围为10%以下、7%以下、6%以下、5%以下、4%以下、3%以下、2%以下、1.5%以下、1%以下、小于1%、0.5%以下、特别是小于0.1%。需要说明的是,如果重视加深应力深度的观点,则 $K_2O$ 的适宜的下限范围为0%以上、0.01%以上、0.02%以上、0.03%以上、0.05%以上、0.08%以上、0.1%以上、0.3%以上、特别是0.5%以上。

[0049]  $MgO$ 是降低高温粘度、提高熔融性、成形性、或者提高应变点、维氏硬度的成分,是在碱土金属氧化物之中提高离子交换性能的效果大的成分。然而, $MgO$ 的含量过多时,耐失透性容易降低,特别是难以抑制在与氧化铝系耐火物的反应中发生的失透。由此, $MgO$ 的适宜的含量为0.03~10%、0.05~7%、0.1~5%、0.1~6%、0.2~5.5%、0.5~5%、0.7~4.5%、特别是1.0~4.0%。

[0050]  $ZnO$ 是提高离子交换性能的成分,尤其是提高最表面的压缩应力值的效果大的成分。而且是降低高温粘性而不会大幅降低低温粘性的成分。 $ZnO$ 的适宜的下限范围为0%以上、0.1%以上、0.3%以上、0.5%以上、0.7%以上、1%以上、1.1%以上、1.5%以上、1.8%以上、2.0%以上、2.5%以上、3.0%以上、3.1%以上、3.2%以上、特别是3.5%以上。另一方面, $ZnO$ 的含量过多时,存在玻璃发生分相、或者耐失透性降低、或者密度变高、或者应力深度变浅的倾向。由此, $ZnO$ 的适宜的上限范围为10%以下、8%以下、7%以下、6%以下、5.5%以下、5.2%以下、5%以下、4.5%以下、特别是4%以下。

[0051]  $P_2O_5$ 是提高离子交换性能的成分,尤其是加深应力深度的成分。此外,还是提高耐酸性的成分。此外,是提高基于阳离子的氧电子的约束力、降低玻璃的碱度的成分。 $P_2O_5$ 的含量过少时,产生无法充分地发挥离子交换性能的担忧。特别是玻璃中所含的Na离子与熔融盐中的K离子的离子交换的效率容易降低,压缩应力层的应力深度(DOL\_ZERO<sub>K</sub>)容易变小。另外,也存在玻璃变得不稳定、耐失透性降低的担忧。另外,玻璃的碱度变得过大,澄清剂的反应带来的 $O_2$ 放出量变少,发泡性降低,存在在进行板状成形时在玻璃中残留有泡的担忧。由此, $P_2O_5$ 的适宜的下限范围为0%以上、0.01%以上、0.02%以上、0.03%以上、0.05%以上、0.1%以上、0.4%以上、0.7%以上、1%以上、1.2%以上、1.4%以上、1.6%以上、2%以上、2.3%以上、2.5%以上、2.6%以上、2.7%以上、2.8%以上、2.9%以上、3.0%以上、3.2%以上、3.5%以上、3.8%以上、3.9%以上、4.0%以上、4.1%以上、4.2%以上、4.3%以上、4.4%以上、4.5%以上、特别是4.6%以上。另一方面, $P_2O_5$ 的含量过多时,玻璃发生分相、或者耐水性容易降低。另外,玻璃中所含的Li离子与熔融盐中的Na离子的离子交换的应力深度变得过深,其结果是,压缩应力层的压缩应力值(CS<sub>Na</sub>)容易变小。由此, $P_2O_5$ 的适宜的上限范围为15%以下、10%以下、8%以下、7%以下、6%以下、5%以下、4.9%以下、4.8%以下。如果将 $P_2O_5$ 的含量设为适宜的范围,则容易形成非单调的曲线。

[0052]  $SnO_2$ 是澄清剂,并且是提高离子交换性能的成分,但是其含量过多时,耐失透性容易降低。由此, $SnO_2$ 的适宜的下限范围为0.001%以上、0.002%以上、0.005%以上、0.007%以上、特别是0.010%以上,适宜的上限范围为0.30%以下、0.27%以下、0.25%以下、0.20%以下、0.18%以下、0.15%以下、0.12%以下、0.10%以下、0.09%以下、0.08%以下、0.07%以下、0.06%以下、0.05%以下、0.047%以下、0.045%以下、0.042%以下、0.040%

以下、0.038%以下、0.035%以下、0.032%以下、0.030%以下、0.025%以下、0.020%以下、特别是0.015%以下。

[0053]  $[\text{Li}_2\text{O}]+[\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}]$ 的含量优选为15%以上、15.2%以上、15.4%以上、15.5%以上、15.8%以上、16%以上、16.5%以上、17%以上、17.5%以上、18%以上、18.5%以上、19%以上、19.5%以上、20%以上、20.5%以上、21%以上、特别是22%以上。 $[\text{Li}_2\text{O}]+[\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}]$ 的含量过少时,离子交换的效率容易降低,难以变成低的软化点。另一方面, $[\text{Li}_2\text{O}]+[\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}]$ 的含量过多时,存在耐化学药品性降低的担忧。 $[\text{Li}_2\text{O}]+[\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}]$ 的含量优选为30%以下、28%以下、25%以下、24%以下、特别是23%以下。

[0054] 摩尔比 $([\text{Li}_2\text{O}]+[\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}]+[\text{ZnO}])/[\text{Al}_2\text{O}_3]$ 优选为1.1以上、1.2以上、1.3以上、1.4以上、特别是1.5以上。摩尔比 $([\text{ZnO}]+[\text{Li}_2\text{O}]+[\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}])/[\text{Al}_2\text{O}_3]$ 过小时,离子交换的效率容易降低,难以变成低的软化点。另一方面,摩尔比 $([\text{ZnO}]+[\text{Li}_2\text{O}]+[\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}])/[\text{Al}_2\text{O}_3]$ 过大时,离子交换的效率也容易降低。由此,摩尔比 $([\text{ZnO}]+[\text{Li}_2\text{O}]+[\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}])/[\text{Al}_2\text{O}_3]$ 优选为2.5以下、2.4以下、2.3以下、2.2以下、2.1以下、2以下、1.8以下、特别是1.6以下。

[0055] 摩尔比 $([\text{Li}_2\text{O}]+[\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}])/[\text{Al}_2\text{O}_3]$ 优选为0.7~2.0、0.75~1.2、0.8~1.5、0.83~1.2,而且优选为0.84以上、0.85以上、0.86以上、0.87以上、0.88以上、0.9以上、0.95以上、0.98以上、1.0以上、1.1以上、1.2以上、特别是1.3以上。摩尔比 $([\text{Li}_2\text{O}]+[\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}])/[\text{Al}_2\text{O}_3]$ 过小时,离子交换的效率容易降低。另一方面,摩尔比 $([\text{Li}_2\text{O}]+[\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}])/[\text{Al}_2\text{O}_3]$ 过大时,离子交换的效率也容易降低。摩尔比 $([\text{Li}_2\text{O}]+[\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}])/[\text{Al}_2\text{O}_3]$ 优选为2.0以下、1.8以下、1.7以下、1.6以下、1.5以下、1.4以下、1.3以下、1.2以下、1.1以下、1.0以下、特别是0.95以下。需要说明的是,“ $([\text{Li}_2\text{O}]+[\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}])/[\text{Al}_2\text{O}_3]$ ”是指用 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 及 $\text{K}_2\text{O}$ 的含量的合计除以 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的含量而得到的值。

[0056] 摩尔比 $[\text{MgO}]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$ 优选为0.40以下、0.35以下、0.30以下、0.25以下、0.20以下、0.19以下、0.18以下、0.17以下、0.16以下、0.15以下、0.12以下、特别是0.10以下。摩尔比过大时,在与成形体(特别是氧化铝成形体)在高温下接触时,容易产生反应粒,存在板状成形的玻璃的品质降低的担忧。另一方面,摩尔比 $[\text{MgO}]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$ 的下限没有特别限定,实质上为0.01以上、0.02以上、0.03以上、0.04以上、特别是0.05以上。需要说明的是,“ $[\text{MgO}]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$ ”是指,用 $\text{MgO}$ 的含量除以 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的含量而得到的值。

[0057] 如果对摩尔比 $([\text{SiO}_2]+[\text{B}_2\text{O}_3]+[\text{P}_2\text{O}_5])/((100 \times [\text{SnO}_2]) \times ([\text{Li}_2\text{O}]+[\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}]+[\text{MgO}]+[\text{CaO}]+[\text{BaO}]+[\text{SrO}]+[\text{ZnO}]+[\text{Al}_2\text{O}_3]))$ 的范围进行限制,则能够提高澄清性,并且提高耐失透性。摩尔比 $([\text{SiO}_2]+[\text{B}_2\text{O}_3]+[\text{P}_2\text{O}_5])/((100 \times [\text{SnO}_2]) \times ([\text{Li}_2\text{O}]+[\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}]+[\text{MgO}]+[\text{CaO}]+[\text{BaO}]+[\text{SrO}]+[\text{ZnO}]+[\text{Al}_2\text{O}_3]))$ 优选为0.15以上、0.20以上、0.22以上、0.25以上、0.26以上、0.27以上、0.30以上、0.33以上、0.35以上、0.37以上、0.38以上、0.39以上、0.40以上、0.41以上、0.42以上、0.43以上、0.44以上、0.45以上、0.48以上、0.50以上、0.51以上、0.52以上、0.53以上、0.54以上、特别是0.55以上。摩尔比 $([\text{SiO}_2]+[\text{B}_2\text{O}_3]+[\text{P}_2\text{O}_5])/((100 \times [\text{SnO}_2]) \times ([\text{Li}_2\text{O}]+[\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}]+[\text{MgO}]+[\text{CaO}]+[\text{BaO}]+[\text{SrO}]+[\text{ZnO}]+[\text{Al}_2\text{O}_3]))$ 过小时, $\text{SnO}_2$ 粒容易析出。此外,在熔融、成形时从澄清剂放出的氧变少,在进行板状成形时容易在玻璃中残留有泡。摩尔比 $([\text{SiO}_2]+[\text{B}_2\text{O}_3]+[\text{P}_2\text{O}_5])/((100 \times [\text{SnO}_2]) \times ([\text{Li}_2\text{O}]+[\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}]+[\text{MgO}]+[\text{CaO}]+[\text{BaO}]+[\text{SrO}]+[\text{ZnO}]+[\text{Al}_2\text{O}_3]))$ 的上限没有特别限定,优选为4.0以下、

3.0以下、2.0以下、1.8以下、1.5以下、1.2以下、1.0以下、0.90以下、0.80以下、特别是0.70以下。需要说明的是，“ $([\text{SiO}_2] + [\text{B}_2\text{O}_3] + [\text{P}_2\text{O}_5]) / ((100 \times [\text{SnO}_2]) \times ([\text{Al}_2\text{O}_3] + [\text{Li}_2\text{O}] + [\text{Na}_2\text{O}] + [\text{K}_2\text{O}] + [\text{MgO}] + [\text{CaO}] + [\text{BaO}] + [\text{SrO}] + [\text{ZnO}]))$ ”是指， $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 及 $\text{P}_2\text{O}_5$ 的总量除以 $\text{SnO}_2$ 的含量的100倍与 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{SrO}$ 及 $\text{ZnO}$ 的总量相乘所得到的值，从而得到的值。

[0058] 摩尔比 $[\text{Li}_2\text{O}] / ([\text{Na}_2\text{O}] + [\text{K}_2\text{O}])$ 优选为0.4~1.0、0.5~0.9、特别是0.6~0.8。摩尔比 $[\text{Li}_2\text{O}] / ([\text{Na}_2\text{O}] + [\text{K}_2\text{O}])$ 过小时，产生无法充分地发挥离子交换性能的担忧。特别是玻璃中所含的Li离子与熔融盐中的 $\text{N}_a$ 离子的离子交换的效率容易降低。另一方面，摩尔比 $[\text{Li}_2\text{O}] / ([\text{Na}_2\text{O}] + [\text{K}_2\text{O}])$ 过大时，失透结晶容易在玻璃析出，难以通过溢流下拉法等成形为板状。需要说明的是，“ $[\text{Li}_2\text{O}] / ([\text{Na}_2\text{O}] + [\text{K}_2\text{O}])$ ”是指，用 $\text{Li}_2\text{O}$ 的含量除以 $\text{Na}_2\text{O}$ 与 $\text{K}_2\text{O}$ 的总量而得到的值。

[0059] C1是澄清剂。特别是通过与 $\text{SnO}_2$ 的组合使用，玻璃中的泡径容易扩大，容易发挥澄清效果。另一方面，其含量过多时，是对环境、设备造成不良影响的成分。由此，C1的适宜的下限范围为0.001%以上、0.005%以上、0.008%以上、0.010%以上、0.015%以上、0.018%以上、0.019%以上、0.020%以上、0.021%以上、0.022%以上、0.023%以上、0.024%以上、0.025%以上、0.027%以上、0.030%以上、0.035%以上、0.040%以上、0.050%以上、0.070%以上、0.090%以上、特别是0.100%以上，适宜的上限范围为0.3%以下、0.2%以下、0.17%以下、0.15%以下、特别是0.12%以下。

[0060]  $([\text{SiO}_2] + 1.2 \times [\text{P}_2\text{O}_5] - 3 \times [\text{Al}_2\text{O}_3] - [\text{B}_2\text{O}_3] - 2 \times [\text{Li}_2\text{O}] - 1.5 \times [\text{Na}_2\text{O}] - [\text{K}_2\text{O}])$ 优选为-40%以上、-30%以上、-25%以上、-24%以上、-23%以上、-22%以上、-21%以上、-20%以上、-19%以上、特别是-18%以上。 $([\text{SiO}_2] + 1.2 \times [\text{P}_2\text{O}_5] - 3 \times [\text{Al}_2\text{O}_3] - [\text{B}_2\text{O}_3] - 2 \times [\text{Li}_2\text{O}] - 1.5 \times [\text{Na}_2\text{O}] - [\text{K}_2\text{O}])$ 过小时，耐酸性容易降低。另一方面， $([\text{SiO}_2] + 1.2 \times [\text{P}_2\text{O}_5] - 3 \times [\text{Al}_2\text{O}_3] - [\text{B}_2\text{O}_3] - 2 \times [\text{Li}_2\text{O}] - 1.5 \times [\text{Na}_2\text{O}] - [\text{K}_2\text{O}])$ 过大时，产生无法充分地发挥离子交换性能的担忧。由此， $([\text{SiO}_2] + 1.2 \times [\text{P}_2\text{O}_5] - 3 \times [\text{Al}_2\text{O}_3] - [\text{B}_2\text{O}_3] - 2 \times [\text{Li}_2\text{O}] - 1.5 \times [\text{Na}_2\text{O}] - [\text{K}_2\text{O}])$ 优选为30%以下、20%以下、15摩尔%以下、10%以下、5%以下、特别是0%以下。需要说明的是，“ $([\text{SiO}_2] + 1.2 \times [\text{P}_2\text{O}_5] - 3 \times [\text{Al}_2\text{O}_3] - [\text{B}_2\text{O}_3] - 2 \times [\text{Li}_2\text{O}] - 1.5 \times [\text{Na}_2\text{O}] - [\text{K}_2\text{O}])$ ”是用 $\text{SiO}_2$ 的含量与 $\text{P}_2\text{O}_5$ 的含量的1.5倍的总量减去 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的含量的3倍、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 的含量、 $\text{Li}_2\text{O}$ 的含量的2倍、 $\text{Na}_2\text{O}$ 的含量的1.5倍、 $\text{K}_2\text{O}$ 的含量的总量而得到的值。

[0061] 除了上述成分以外，例如还可以添加以下的成分。

[0062]  $\text{CaO}$ 与其他成分相比，是降低高温粘度、提高熔融性、成形性、或者提高应变点、维氏硬度而不伴随着耐失透性的降低的成分。然而， $\text{CaO}$ 的含量过多时，则存在离子交换性能降低、或者离子交换处理时使离子交换溶液劣化的担忧。由此， $\text{CaO}$ 的适宜的上限范围为6%以下、5%以下、4%以下、3.5%以下、3%以下、2%以下、1%以下、小于1%、0.7%以下、0.5%以下、0.3%以下、0.1%以下、0.05%以下、特别是0.01%以下。

[0063]  $\text{SrO}$ 和 $\text{BaO}$ 是降低高温粘度、提高熔融性、成形性、或者提高应变点、杨氏模量的成分，但是它们的含量过多时，离子交换反应容易受到阻碍，此外，密度、热膨胀系数不当提高，或者玻璃容易失透。由此， $\text{SrO}$ 和 $\text{BaO}$ 的适宜的含量分别为0~2%、0~1.5%、0~1%、0~0.5%、0~0.1%、特别是0%以上且小于0.1%。

[0064]  $\text{ZrO}_2$ 是提高维氏硬度的成分，同时也是提高液相粘度附近的粘性、应变点的成分，

其含量过多时,存在耐失透性显著降低的担忧。由此,ZrO<sub>2</sub>的适宜的含量为0~3%、0~1.5%、0~1%、特别是0~0.1%。

[0065] TiO<sub>2</sub>是提高离子交换性能的成分,而且是降低高温粘度的成分,但是其含量过多时,透明性、耐失透性容易降低。由此,TiO<sub>2</sub>的适宜的含量为0~3%、0~1.5%、0~1%、0~0.1%、特别是0.001~0.1摩尔%。

[0066] 作为澄清剂,可以以0.001~1%添加SO<sub>3</sub>和/或CeO<sub>2</sub>。

[0067] Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>是不可避免地由原料混入的杂质。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的适宜的含量小于1000ppm(小于0.1%)、小于800ppm、小于600ppm、小于400ppm、特别是小于300ppm。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的含量过多时,盖板玻璃的透射率容易降低。

[0068] 另一方面,下限范围为10ppm以上、20ppm以上、30ppm以上、50ppm以上、80ppm以上、100ppm以上。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的含量过少时,使用高纯度原料,因此,原料成本高涨,无法廉价地制造产品。

[0069] Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Hf<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等稀土氧化物是提高杨氏模量的成分。然而,原料成本高,而且大量添加时耐失透性容易降低。由此,稀土氧化物的适宜的含量为5%以下、4%以下、3%以下、2%以下、1%以下、0.5%以下、特别是0.1摩尔%以下。

[0070] 从环境保护的角度考虑,本发明的强化玻璃板(强化用玻璃板)优选实质上不含As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、PbO及F作为玻璃组成。另外,从环境保护的角度考虑,也优选实质上不含Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。“实质上不含~上是指,虽然不积极地添加明示的成分作为玻璃成分,但是允许以杂质水平添加的意思,具体而言,是指明示的成分的含量小于0.05%的情况。

[0071] 本发明的强化玻璃板(强化用玻璃板)优选具有以下特性。

[0072] 密度优选为2.55g/cm<sup>3</sup>以下、2.53g/cm<sup>3</sup>以下、2.50g/cm<sup>3</sup>以下、2.49g/cm<sup>3</sup>以下、2.48g/cm<sup>3</sup>以下、2.45g/cm<sup>3</sup>以下、特别是2.35~2.44g/cm<sup>3</sup>。密度越低,越能够使强化玻璃基板轻量化。

[0073] 30~380℃中的热膨胀系数优选为150×10<sup>-7</sup>/℃以下、100×10<sup>-7</sup>/℃以下、特别是50~95×10<sup>-7</sup>/℃。需要说明的是,“30~380℃中的热膨胀系数”是指使用膨胀计对平均热膨胀系数进行测定而得到的值。

[0074] 软化点优选为950℃以下、940℃以下、930℃以下、920℃以下、910℃以下、900℃以下、890℃以下、880℃以下、870℃以下、860℃以下、850℃以下、840℃以下、830℃以下、820℃以下、810℃以下、特别是800~700℃。

[0075] 高温粘度10<sup>2.5</sup>dPa·s下的温度优选为1680℃以下、1670℃以下、1660℃以下、1650℃以下、1640℃以下、1630℃以下、1620℃以下、1600℃以下、1550℃以下、1520℃以下、1500℃以下、特别是1300~1490℃。高温粘度10<sup>2.5</sup>dPa·s下的温度过高时,熔融性、成形性降低,难以将熔融玻璃成形为板状。

[0076] 液相粘度优选为10<sup>3.74</sup>dPa·s以上、10<sup>4.5</sup>dPa·s以上、10<sup>4.8</sup>dPa·s以上、10<sup>4.9</sup>dPa·s以上、10<sup>5.0</sup>dPa·s以上、10<sup>5.1</sup>dPa·s以上、10<sup>5.2</sup>dPa·s以上、10<sup>5.3</sup>dPa·s以上、10<sup>5.4</sup>dPa·s以上、特别是10<sup>5.5</sup>dPa·s以上。需要说明的是,液相粘度越高,耐失透性越高,成形时越不易产生失透粒。此处,“液相粘度”是指通过铂球提拉法对液相温度下的粘度进行测定而得到的值。“液相温度”是指,将从标准筛30目(500μm)穿过、并在50目(300μm)残留的玻璃粉末放入铂舟,在温度梯度炉中保持24小时后,从铂舟取出,通过显微镜观察,在玻璃内部可确

认识到失透(失透粒)的最高的温度。

[0077] 杨氏模量优选为70GPa以上、74GPa以上、75~100GPa、特别是76~90GPa。杨氏模量低时,在板厚薄的情况下,盖板玻璃容易挠曲。需要说明的是,“杨氏模量”可以通过公知的共振法来计算。

[0078] 本发明的强化玻璃板在表面具有压缩应力层。最表面的压缩应力值(CS)优选为165MPa以上、200MPa以上、220MPa以上、250MPa以上、280MPa以上、300MPa以上、310MPa以上、320MPa以上、330MPa以上、340MPa以上、350MPa以上、360MPa以上、370MPa以上、380MPa以上、390MPa以上、特别是400MPa以上。最表面的压缩应力值越大,维氏硬度越高。另一方面,如果在表面形成极端大的压缩应力,则在强化玻璃板内部存在的拉伸应力极端地变高,而且存在离子交换处理前后的尺寸变化变大的担忧。因此,最表面的压缩应力值优选为1200MPa以下、1100MPa以下、1000MPa以下、900MPa以下、700MPa以下、680MPa以下、650MPa以下、特别是600MPa以下。需要说明的是,如果缩短离子交换时间,或者降低离子交换溶液的温度,则存在最表面的压缩应力值变大的倾向。

[0079] 从最表面起深度30 $\mu$ m处的压缩应力值(CS<sub>30</sub>)优选为70MPa以上、80MPa以上、90MPa以上、100MPa以上、110MPa以上、120MPa以上、130MPa以上、140MPa以上、150MPa以上、特别是160MPa以上。深度30 $\mu$ m处的压缩应力值越大,强度越高。另一方面,如果在深度30 $\mu$ m形成极端大的压缩应力,则有以下担忧:存在于强化玻璃板内部的拉伸应力极端地变高,而且离子交换处理前后的尺寸变化变大。因此,深度30 $\mu$ m处的压缩应力值优选为400MPa以下、350MPa以下、300MPa以下、250MPa以下、230MPa以下、220MPa以下、210MPa以下、特别是200MPa以下。

[0080] 应力深度(DOC)优选为50 $\mu$ m以上、60 $\mu$ m以上、80 $\mu$ m以上、100 $\mu$ m以上、特别是120 $\mu$ m以上。应力深度越深,则智能电话下落时,路面的突起物、砂粒不易到达拉伸应力层,能够降低盖板玻璃的破损概率。另一方面,应力深度过深时,存在离子交换处理前后尺寸变化变大的担忧。此外,存在最表面的压缩应力值降低的倾向。由此,应力深度优选为200 $\mu$ m以下、180 $\mu$ m以下、150 $\mu$ m以下、特别是140 $\mu$ m以下。需要说明的是,如果延长离子交换时间、或者提高离子交换溶液的温度,则存在应力深度变深的倾向。

[0081] 在将强化玻璃板的厚度设为t的情况下,应力深度(DOC)优选为0.1·t以上、0.15·t以上、特别是0.2·t以上。上限优选为0.25·t以下。

[0082] 内部的拉伸应力值(CT)优选为100MPa以下、特别是80MPa以下。内部的拉伸应力值过大时,存在强化玻璃板因点碰撞而发生自我破坏的担忧。

[0083] 在本发明的强化玻璃板中,板厚优选为2.0mm以下、1.5mm以下、1.3mm以下、1.1mm以下、1.0mm以下、0.9mm以下、特别是0.8mm以下。板厚越小,越能够使强化玻璃板的质量降低。另一方面,板厚过薄时,难以得到期望的机械强度。由此,板厚优选为0.1mm以上、0.2mm以上、0.3mm以上、0.4mm以上、0.5mm以上、0.6mm以上、特别是0.7mm以上。

[0084] 本发明的强化玻璃板的制造方法的特征在于,具备以下工序:准备强化用玻璃板的准备工序,上述强化用玻璃板的特征在于,作为玻璃组成,以摩尔%计含有SiO<sub>2</sub> 45~70%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 9~25%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0~10%、Li<sub>2</sub>O 4~15%、Na<sub>2</sub>O 1~21%、K<sub>2</sub>O 0~10%、MgO 0.03~10%、ZnO 0~10%、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0~15%、SnO<sub>2</sub> 0.001~0.30%, [Li<sub>2</sub>O]+[Na<sub>2</sub>O]+[K<sub>2</sub>O]≥15%,并且([Li<sub>2</sub>O]+[Na<sub>2</sub>O]+[K<sub>2</sub>O]+[ZnO])/[Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]≥1.1;对该强化用玻璃板进行离子交换处理,得到在表面具有压缩应力层的强化玻璃板的离子交换工序。需要说明的是,本发明的强化玻

玻璃板的制造方法不仅包括进行多次的离子交换处理的情况,还包括仅进行1次离子交换处理的情况。

[0085] 制造强化用玻璃的方法例如如下所述。优选首先将以成为期望的玻璃组成的方式调配的玻璃原料连续地投入熔融炉,在1400~1700℃下进行加热熔融并进行了澄清后,将熔融玻璃供给至成形装置,然后成形为板状,进行冷却。成形为板状后切断加工成规定尺寸的方法可以采用公知的方法。

[0086] 作为将熔融玻璃成形为板状的方法,优选为溢流下拉法。在溢流下拉法中,应成为玻璃板的表面的面不与成形体耐火物的表面接触而以自由表面的状态成形为板状。因此,能够廉价地制作未研磨并且表面品质良好的玻璃板。此外,在溢流下拉法中,作为成形体耐火物,使用氧化铝系耐火物、氧化锆系耐火物。而且,本发明的强化玻璃板(强化用玻璃板)与氧化铝系耐火物、氧化锆系耐火物(特别是氧化铝系耐火物)的适合性良好,因此,具有不易与这些耐火物发生反应而产生泡、粒等的性质。

[0087] 除溢流下拉法以外,还可以采用各种成形方法。例如可以采用浮法、下拉法(狭缝下拉法、再拉法等)、轧平法、压制法等成形方法。

[0088] 在熔融玻璃成形时,优选在熔融玻璃的退火点至应变点之间的温度范围内以3℃/分钟以上并且小于1000℃/分钟的冷却速度进行冷却,该冷却速度的下限范围优选为10℃/分钟以上、20℃/分钟以上、30℃/分钟以上、特别是50℃/分钟以上,上限范围优选小于1000℃/分钟、小于500℃/分钟、特别是小于300℃/分钟。如果使冷却速度过快,则玻璃的结构变粗,难以在离子交换处理后提高维氏硬度。另一方面,冷却速度过慢时,玻璃板的生产效率降低。

[0089] 在本发明的强化玻璃板的制造方法中,可以进行多次的离子交换处理。作为多次的离子交换处理,优选在进行了浸渍于包含 $\text{KNO}_3$ 熔融盐和或 $\text{NaNO}_3$ 熔融盐的熔融盐的离子交换处理之后,进行浸渍于包含 $\text{NaNO}_3$ 熔融盐的熔融盐的离子交换处理。这样一来,能够确保深的应力深度,并且提高最表面的压缩应力值。

[0090] 特别优选在本发明的强化玻璃板的制造方法中,在进行了浸渍于 $\text{NaNO}_3$ 熔融盐或 $\text{NaNO}_3$ 与 $\text{KNO}_3$ 混合熔融盐的离子交换处理(第一离子交换工序)之后,进行浸渍于 $\text{KNO}_3$ 与 $\text{LiNO}_3$ 混合熔融盐的离子交换处理(第二离子交换工序)。这样一来,能够形成上述的图1所示的非单调的应力曲线、即至少具有第一峰、第一谷、第二峰、第二谷的应力曲线。其结果是,能够大幅降低智能电话下落时的盖板玻璃的破损概率。

[0091] 在第一离子交换工序中,玻璃中所含的Li离子与熔融盐中的Na离子进行离子交换,在使用 $\text{NaNO}_3$ 与 $\text{KNO}_3$ 混合熔融盐的情况下,进而玻璃中所含的Na离子与熔融盐中的K离子进行离子交换。此处,玻璃中所含的Li离子与熔融盐中的Na离子的离子交换的速度比玻璃中所含的Na离子与熔融盐中的K离子的离子交换快,离子交换的效率。在第二离子交换工序中,玻璃表面附近(从最表面至板厚的20%的浅区域)的Na离子与熔融盐中的Li离子进行离子交换,此外,玻璃表面附近(从最表面至板厚的20%的浅区域)的Na离子与熔融盐中的K离子进行离子交换。即,在第二离子交换工序中,能够使玻璃表面附近的Na离子脱离,并且导入离子半径大的K离子。其结果是,能够在保持深的应力深度的同时,提高最表面的压缩应力值。

[0092] 在第一离子交换工序中,熔融盐的温度优选为360~400℃,离子交换时间优选为

30分钟~6小时。在第二离子交换工序中,离子交换溶液的温度优选为370~400℃,离子交换时间优选为15分钟~3小时。

[0093] 在形成非单调的应力曲线的基础上,优选在第一离子交换工序中使用的 $\text{NaNO}_3$ 与 $\text{KNO}_3$ 混合熔融盐中, $\text{NaNO}_3$ 的浓度高于 $\text{KNO}_3$ 的浓度,优选在第二离子交换工序中使用的 $\text{KNO}_3$ 与 $\text{LiNO}_3$ 混合熔融盐中, $\text{KNO}_3$ 的浓度高于 $\text{LiNO}_3$ 的浓度。

[0094] 在第一离子交换工序中使用的 $\text{NaNO}_3$ 与 $\text{KNO}_3$ 混合熔融盐中, $\text{KNO}_3$ 的浓度优选为0质量%以上、0.5质量%以上、1质量%以上、5质量%以上、7质量%以上、10质量%以上、15质量%以上、特别是20~90质量%。 $\text{KNO}_3$ 的浓度过高时,存在玻璃中所含的Li离子与熔融盐中的Na离子在进行离子交换时形成的压缩应力值过度降低的担忧。另外, $\text{KNO}_3$ 的浓度过低时,存在基于表面应力计FSM-6000的应力测定变得困难的担忧。

[0095] 在第二离子交换工序中使用的 $\text{KNO}_3$ 与 $\text{LiNO}_3$ 混合熔融盐中, $\text{LiNO}_3$ 的浓度优选为超过0质量%且5质量%以下、超过0质量%且3质量%以下、超过0质量%且2质量%以下、特别是0.1~1质量%。 $\text{LiNO}_3$ 的浓度过低时,玻璃表面附近的Na离子难以脱离。另一方面, $\text{LiNO}_3$ 的浓度过高时,存在通过玻璃表面附近的Na离子与熔融盐中的K离子的离子交换形成的压缩应力值过度降低的担忧。

[0096] 另外,在本发明的强化玻璃板的制造方法中,也可以利用浸渍于 $\text{NaNO}_3$ 与 $\text{KNO}_3$ 混合熔融盐的离子交换处理。如果进行1次该离子交换处理,则能够以良好的效率形成具有弯曲点(图3的e)的应力曲线。如果成为具有弯曲点的应力曲线,则容易得到表面的压缩应力高、并且应力深度深的玻璃。需要说明的是,对于弯曲点而言,例如在应力曲线可以通过由两条直线形成的折线进行近似的情况下,以上述两条直线的交点(折线弯曲的点)的深度处的应力曲线上的点的形式求出。直线的近似例如可以利用最小二乘法等公知的方法。

[0097] 需要说明的是,弯曲点的深度优选为比表面浅20 $\mu\text{m}$ 的(靠近表面的)位置,更优选为浅18 $\mu\text{m}$ 的位置。弯曲点处的压缩应力优选为80MPa以上,特别优选为100MPa以上。

[0098] 实施例1

[0099] 以下,基于实施例对本发明进行说明。需要说明的是,以下实施例仅仅是示例。本发明不受以下实施例的任何限定。

[0100] 表1示出本发明的实施例(试样No.001~003、005~008)及比较例(试样No.004)的玻璃组成和玻璃特性。需要说明的是,在表中,“N.A.”是指未测定,(Li+Na+K+Zn)/Al是指摩尔比( $[\text{Li}_2\text{O}]+[\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}]+[\text{ZnO}])/[\text{Al}_2\text{O}_3]$ ,Li+Na+K是指( $[\text{Li}_2\text{O}]+[\text{Na}_2\text{O}]+[\text{K}_2\text{O}]$ )的总量。

[0101] [表1]

[0102]

	No.001	No.002	No.003	No.004	No.005	No.006	No.007	No.008
成分	mol%	mol%	mol%	mol%	mol%	mol%	mol%	mol%
$\text{SiO}_2$	59.94	59.39	59.39	60.29	63.03	63.03	63.03	68.15
$\text{Al}_2\text{O}_3$	15.81	15.81	16.88	18.80	13.81	15.81	13.81	9.44
$\text{B}_2\text{O}_3$	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00
$\text{Li}_2\text{O}$	7.34	8.41	7.34	7.20	6.34	4.34	4.34	8.05
$\text{Na}_2\text{O}$	12.10	12.10	12.10	8.10	11.10	11.10	11.10	8.28
$\text{K}_2\text{O}$	1.50	0.00	0.00	0.45	0.00	0.00	0.00	2.02
$\text{MgO}$	2.00	2.00	2.00	0.50	0.03	0.03	0.03	0.03

ZnO	1.16	2.14	2.14	0.00	3.16	3.16	5.16	3.97
SnO <sub>2</sub>	0.04	0.04	0.04	0.16	0.04	0.04	0.04	0.04
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
TiO <sub>2</sub>	0.002	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002	0.001	0.002
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.00	0.00	0.00	4.30	2.47	2.47	2.47	0.00
Cl	0.10	0.10	0.10	0.10	0.02	0.02	0.02	0.02
Li+Na+K	20.94	20.51	19.44	15.75	17.44	15.44	15.44	18.35
(Li+Na+K+Zn)/Al	1.40	1.43	1.28	0.84	1.49	1.18	1.49	2.36
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	2.483	2.497	2.497	2.407	2.466	2.466	2.497	2.486
$\alpha_{30-380^\circ\text{C}}$ ( $=10^{-7}/^\circ\text{C}$ )	97.4	92.1	89.6	74.8	83.6	77.2	76.3	89.4
Ts (°C)	768	771	809	926	838	894	850	744
10 <sup>2.5</sup> dPa · s (°C)	1461	1424	1462	1579	1538	1597	1558	1441
E (GPa)	80	82	82	76	76	75	75	78
CS <sub>Na</sub> (MPa)	333	397	367	260	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
DOL_ZERO <sub>Na</sub> (μm)	75.4	89.2	100.5	125.8	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.

[0103] 按照以下的方式制作表中的各试样。首先,以成为表中的玻璃组成的方式调配玻璃原料,使用铂釜,在1600°C下熔融21小时。接着,将所得到的熔融玻璃流出到碳板上,成形为平板形状后,以3°C/分钟冷却至退火点至应变点之间的温度范围,得到了玻璃板(强化用玻璃板)。对于所得到的玻璃板,以使板厚成为1.5mm的方式对表面进行光学研磨后,对各种特性进行了评价。

[0104] 密度( $\rho$ )是利用公知的阿基米德法测定的值。

[0105] 30~380°C中的热膨胀系数( $\alpha_{30-380^\circ\text{C}}$ )是使用膨胀计对平均热膨胀系数进行测定而得到的值。

[0106] 高温粘度10<sup>2.5</sup>dPa · s下的温度(10<sup>2.5</sup>dPa · s)是通过铂球提拉法测定的值。

[0107] 软化点(Ts)是基于ASTM C338的方法测定的值。

[0108] 杨氏模量(E)是通过基于JIS R1602-1995“精细陶瓷的弹性模量试验方法”的方法计算出的值。

[0109] 接着,通过将各玻璃板在380°C的NaNO<sub>3</sub>熔融盐中浸渍1小时,从而进行离子交换处理,得到强化玻璃板后,对玻璃表面进行清洗,然后,根据使用散射光弹性应力计SLP-1000(株式会社折原制作所制)观察到的相位差分布曲线计算出最表面的压缩应力值(CS<sub>Na</sub>)和应力深度(DOL\_ZERO<sub>Na</sub>)。此处,DOL\_ZERO<sub>Na</sub>是应力值成为零的深度。需要说明的是,计算应力特性时,将各试样的折射率设为1.51,将光学弹性常数设为29.0[(nm/cm)/MPa]。

[0110] 根据表1可以明确,试样No.001~003及No.005~008的[Li<sub>2</sub>O]+[Na<sub>2</sub>O]+[K<sub>2</sub>O]的含量及摩尔比([ZnO]+[Li<sub>2</sub>O]+[Na<sub>2</sub>O]+[K<sub>2</sub>O])/[Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]适当,因此,软化点低,并且在通过NaNO<sub>3</sub>熔融盐进行了离子交换处理的情况下的最表面的压缩应力层的压缩应力值(CS<sub>Na</sub>)大。由此,试样No.001~003及No.005~008容易进行弯曲成形,并且能够提高压缩应力。另一方面,试样No.004的摩尔比([ZnO]+[Li<sub>2</sub>O]+[Na<sub>2</sub>O]+[K<sub>2</sub>O])/[Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]过少,因此,软化点高,并且在通过NaNO<sub>3</sub>熔融盐进行了离子交换处理的情况下的最表面的压缩应力层的压缩应力值(CS<sub>Na</sub>)小。

[0111] 实施例2

[0112] 首先,以成为表1的试样No.001~No.004的玻璃组成的方式调配玻璃原料,使用铂釜,在1600℃下熔融21小时。接着,将所得到的熔融玻璃流出至碳板上,成形为平板形状后,以3℃/分钟冷却至退火点至应变点之间的温度范围,得到了玻璃板(强化用玻璃板)。以使板厚成为0.7mm的方式对所得到的玻璃板的表面进行了光学研磨。

[0113] 通过将所得到的强化用玻璃板浸渍于390℃的 $\text{KNO}_3$ 与 $\text{NaNO}_3$ 混合熔融盐中(80质量% $\text{KNO}_3$ 、20质量% $\text{NaNO}_3$ )中8小时,从而进行离子交换处理。进而对所得到的强化玻璃板的表面进行清洗,然后使用散射光弹性应力计SLP-1000(株式会社折原制作所制)及表面应力计FSM-6000(株式会社折原制作所制)测定强化玻璃板的应力曲线,结果均得到了像图3那样的具有弯曲点的应力曲线。

[0114] 表2示出各试样的应力曲线的最表面的压缩应力值(CS)、应力深度(DOC)、深度30 $\mu\text{m}$ 处的压缩应力值( $\text{CS}_{30}$ )、内部的拉伸应力值(CT)。另外,图4示出具有弯曲点的各试样的应力曲线。

[0115] [表2]

应力曲线	No.001	No.002	No.003	No.004
CS (MPa)	665	789	802	625
DOC ( $\mu\text{m}$ )	112	127	127	125
$\text{CS}_{30}$ (MPa)	130	159	162	64
CT (MPa)	64.8	88.2	96.9	-

[0117] 根据表2、图4可以明确,试样No.001~No.004的应力曲线中的 $\text{CS}_{30}$ 为120MPa,认为强度提高。另一方面,试样No.004的应力曲线的 $\text{CS}_{30}$ 较低、小于100MPa。

[0118] 产业上的可利用性

[0119] 本发明的强化玻璃板适宜作为移动电话、数码相机、PDA(移动终端)等的触摸面板显示器的盖板玻璃。另外,本发明的强化玻璃板除这些用途以外,还可以期待应用于要求高机械强度的用途、例如窗玻璃、磁盘用基板、平板面板显示器用基板、挠性显示器用基板、太阳能电池用盖板玻璃、固体摄像元件用盖板玻璃、车载用盖板玻璃。

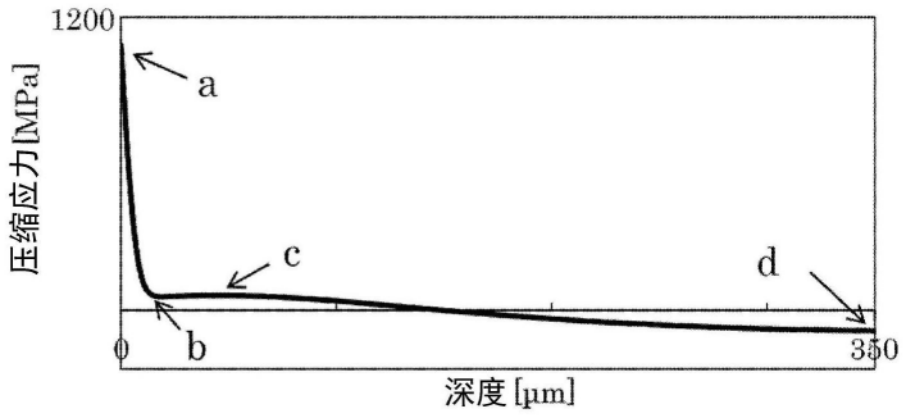


图1

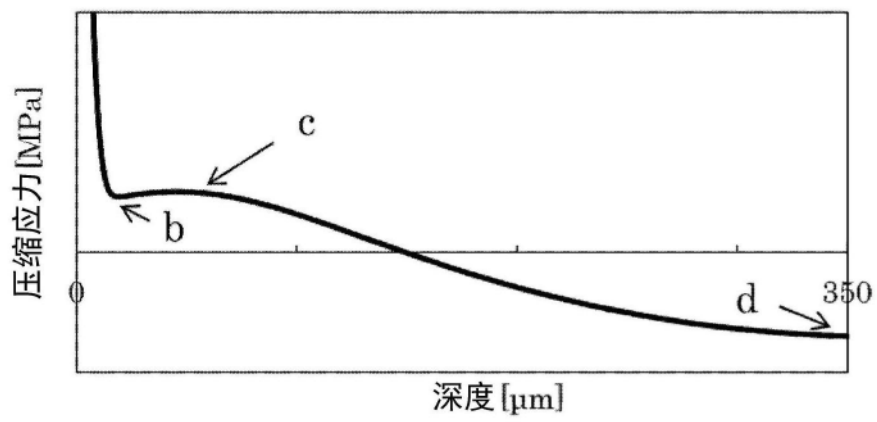


图2

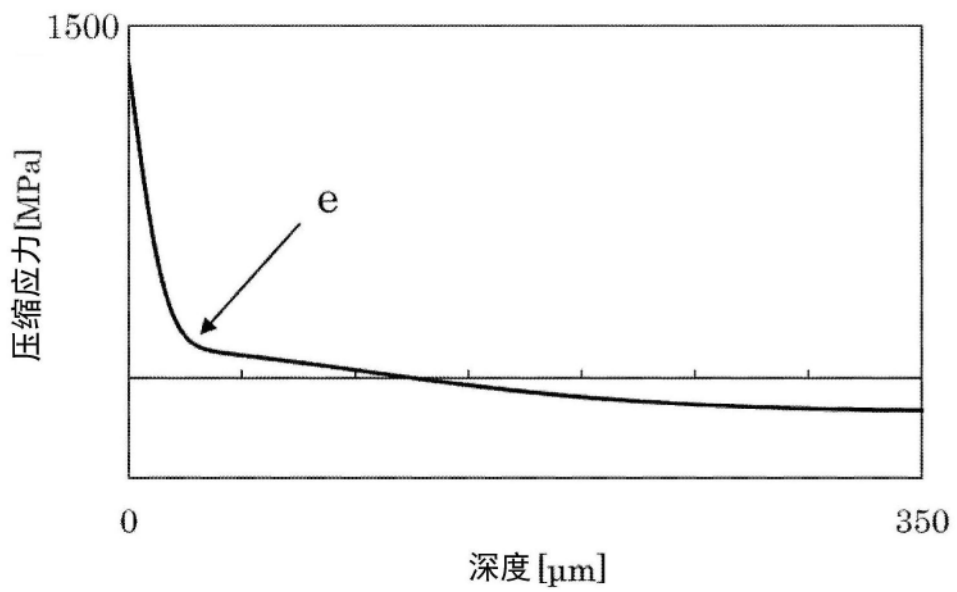


图3

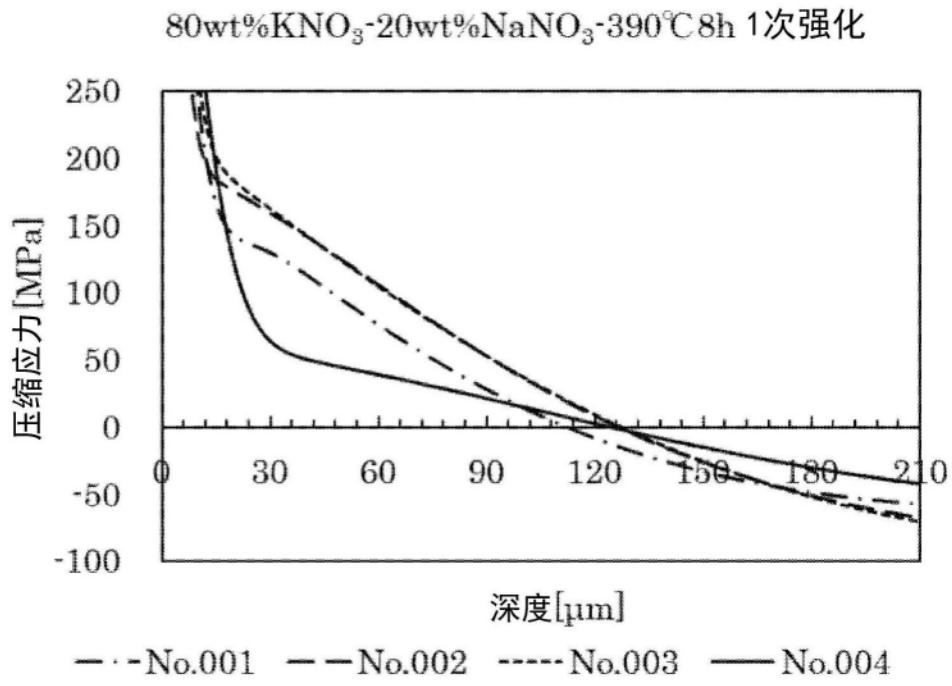


图4