

【發明說明書】

【中文發明名稱】

化學強化玻璃及化學強化用玻璃

【技術領域】

本發明係關於一種化學強化玻璃。

【先前技術】

近年來，為了提高行動電話、智慧型手機、攜帶型資訊終端(PDA)、平板終端等移動設備之顯示器裝置之防護以及美觀，而使用包含化學強化玻璃之覆蓋玻璃。

化學強化玻璃存在表面壓縮應力(值)(CS)或壓縮應力層之深度(DOL)變得越高，強度變得越高之傾向。另一方面，為了保持與表面壓縮應力之均衡，而於玻璃內部產生內部拉伸應力(CT)，因此CS或DOL越大，CT變得越大。當CT較大之玻璃破裂時，成為碎片數較多之劇烈破裂者，從而碎片飛散之危險性變大。

因此，例如專利文獻1揭示表示強化玻璃之內部拉伸應力之容許極限之式(10)，藉由調節下述CT'，可獲得即便增大化學強化玻璃之強度，碎片之飛散亦較少之化學強化玻璃。專利文獻1所記載之內部拉伸應力CT'係使用CS及DOL'之測定值，並利用下述式(11)導出。

$$CT' \leq -38.7 \times \ln(t) + 48.2 \quad (10)$$

$$CS \times DOL' = (t - 2 \times DOL') \times CT' \quad (11)$$

此處，DOL'相當於離子交換層之深度。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]：美國專利第8075999號說明書

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

根據本發明者等人之研究，專利文獻1之方法存在化學強化玻璃之強度不足之情形。認為其原因在於：未充分考慮玻璃組成之影響；於求出CT'之上述式中，使應力分佈近似於線形；假設應力成為零之點與離子擴散層深度相等；等。本發明提供一種改善該等問題，且使強度變得更高之化學強化玻璃。

[解決問題之技術手段]

本發明之第一態樣係一種化學強化玻璃，其係表面壓縮應力(CS)為300 MPa以上者，且距離玻璃表面90 μm 之深度之部分之壓縮應力值(CS₉₀)為25 MPa以上、或距離玻璃表面100 μm 之深度之部分之壓縮應力值(CS₁₀₀)為15 MPa以上，且

使用上述化學強化玻璃之母組成中之SiO₂、Al₂O₃、B₂O₃、P₂O₅、Li₂O、Na₂O、K₂O、MgO、CaO、SrO、BaO及ZrO₂之各成分的基於氧化物基準之莫耳百分率表示之含量，並基於下述式算出之X之值為30000以上。

$$X = \text{SiO}_2 \times 329 + \text{Al}_2\text{O}_3 \times 786 + \text{B}_2\text{O}_3 \times 627 + \text{P}_2\text{O}_5 \times (-941) + \text{Li}_2\text{O} \times 927 + \text{Na}_2\text{O} \times 47.5 + \text{K}_2\text{O} \times (-371) + \text{MgO} \times 1230 + \text{CaO} \times 1154 + \text{SrO} \times 733 + \text{ZrO}_2 \times 51.8$$

本發明之第一態樣亦可為如下化學強化玻璃，其係表面壓縮應力(CS)為300 MPa以上者，且距離玻璃表面90 μm 之深度之部分之壓縮應力值(CS₉₀)為25 MPa以上、或距離玻璃表面100 μm 之深度之部分之壓縮應

力值(CS_{100})為15 MPa以上，且

使用上述化學強化玻璃之母組成中之 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 及 ZrO_2 之各成分的基於氧化物基準之莫耳百分率表示之含量，並基於下述式算出之Z之值為20000以上。

$$Z = SiO_2 \times 237 + Al_2O_3 \times 524 + B_2O_3 \times 228 + P_2O_5 \times (-756) + Li_2O \times 538 + Na_2O \times 44.2 + K_2O \times (-387) + MgO \times 660 + CaO \times 569 + SrO \times 291 + ZrO_2 \times 510$$

第一態樣之化學強化玻璃較佳為板厚t為2 mm以下之板狀。

本發明之第二態樣係一種化學強化玻璃，其表面壓縮應力(CS)為300 MPa以上，且滿足下述式(1)及(2)。

$$StL(t) \geq a \times t + 7000 \text{ (單位：MPa} \cdot \mu\text{m)} \quad (1)$$

$$a \geq 30000 \text{ (單位：MPa} \cdot \mu\text{m/mm)} \quad (2)$$

(此處，t為板厚(mm)，StL(t)為板厚t時之St 極限之值)。

上述第二態樣之化學強化玻璃較佳為 $a \geq 35000$ 。

又，第二態樣亦可為如下化學強化玻璃，其係表面壓縮應力(CS)為300 MPa以上者，且滿足下述式(3)、(4)及(5)。

$$CTL(t) \geq -b \times \ln(t) + c \text{ (單位：MPa)} \quad (3)$$

$$b \geq 14 \text{ (單位：MPa)} \quad (4)$$

$$c \geq 48.4 \text{ (單位：MPa)} \quad (5)$$

(此處，t為板厚(mm)，CTL(t)為板厚t時之CT 極限之值)。

第二態樣之化學強化玻璃較佳為板厚t為2 mm以下之板狀。

第二態樣之化學強化玻璃較佳為距離玻璃表面90 μm 之深度之部分之壓縮應力值(CS_{90})為25 MPa以上、或距離玻璃表面100 μm 之深度之部分

之壓縮應力值(CS_{100})為15 MPa以上。

本發明之第三態樣係一種化學強化玻璃，其基於下述之砂上落下試驗之平均破裂高度為250 mm以上，基於下述之壓頭壓入試驗之破碎數為30個以下，板厚 t 為0.4~2 mm，表面壓縮應力(CS)為300 MPa以上，且壓縮應力層之深度(DOL)為100 μm 以上。

本發明之化學強化玻璃較佳為距離玻璃表面100 μm 之深度之部分之壓縮應力值與板厚 $t(mm)$ 之平方的乘積($CS_{100} \times t^2$)為5 MPa $\cdot$ mm²以上。

本發明之化學強化玻璃較佳為壓縮應力層之面積 $Sc(MPa \cdot \mu m)$ 為30000 MPa $\cdot$ μm 以上。

本發明之化學強化玻璃較佳為內部之壓縮應力之大小成為表面壓縮應力(CS)之2分之1的部分之深度 d_h 為8 μm 以上。

本發明之化學強化玻璃較佳為壓縮應力成為最大之位置 d_M 位於距離玻璃表面5 μm 之範圍內。

本發明之化學強化玻璃較佳為壓縮應力層之深度(DOL)為110 μm 以上。

又，於本發明之化學強化玻璃中，較佳為使用距離 $DOL-20$ μm 玻璃表面側之深度處之壓縮應力值 CS_{DOL-20} ，並藉由下述式算出之 ΔCS_{DOL-20} (單位：MPa/ μm)為0.4以上。

$$\Delta CS_{DOL-20} = CS_{DOL-20} / 20$$

又，於本發明之化學強化玻璃中，較佳為使用 CS_{90} 與 CS_{100} ，並藉由下述式算出之 ΔCS_{100-90} (單位：MPa/ μm)為0.4以上。

$$\Delta CS_{100-90} = (CS_{90} - CS_{100}) / (100 - 90)$$

於本發明之化學強化玻璃中，較佳為具有化學強化玻璃之母組成之

玻璃之破壞韌性值(K_{Ic})為 $0.7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上。

本發明之化學強化玻璃較佳為內部拉伸層之面積 $St(\text{MPa} \cdot \mu\text{m})$ 為 $StL(t)(\text{MPa} \cdot \mu\text{m})$ 以下。

(此處， t 為板厚(mm)， $StL(t)$ 為板厚 t 時之 St 極限之值)。

本發明之化學強化玻璃較佳為內部拉伸層應力 $CT(\text{MPa})$ 為 $CTL(t)(\text{MPa})$ 以下。

(此處， t 為板厚(mm)， $CTL(t)$ 為板厚 t 時之 CT 極限之值)。

本發明之化學強化玻璃較佳為上述化學強化玻璃之母組成以氧化物基準之莫耳百分率表示計含有50～80%之 SiO_2 、1～30%之 Al_2O_3 、0～6%之 B_2O_3 、0～6%之 P_2O_5 、0～20%之 Li_2O 、0～8%之 Na_2O 、0～10%之 K_2O 、0～20%之 MgO 、0～20%之 CaO 、0～20%之 SrO 、0～15%之 BaO 、0～10%之 ZnO 、0～5%之 TiO_2 、0～8%之 ZrO_2 。

又，本發明亦關於一種化學強化用玻璃，其以氧化物基準之莫耳百分率表示計，含有63～80%之 SiO_2 、7～30%之 Al_2O_3 、0～5%之 B_2O_3 、0～4%之 P_2O_5 、5～15%之 Li_2O 、4～8%之 Na_2O 、0～2%之 K_2O 、3～10%之 MgO 、0～5%之 CaO 、0～20%之 SrO 、0～15%之 BaO 、0～10%之 ZnO 、0～1%之 TiO_2 、0～8%之 ZrO_2 ，且

不含有 Ta_2O_5 、 Gd_2O_3 、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 ，且

使用 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 及 ZrO_2 之各成分之以氧化物基準之莫耳百分率表示計的含量，並基於下述式算出之 X 之值為30000以上。

$$X = \text{SiO}_2 \times 329 + \text{Al}_2\text{O}_3 \times 786 + \text{B}_2\text{O}_3 \times 627 + \text{P}_2\text{O}_5 \times (-941) + \text{Li}_2\text{O} \times 927 + \text{Na}_2\text{O} \times 47.5 + \text{K}_2\text{O} \times (-371) + \text{MgO} \times 1230 + \text{CaO} \times 1154 + \text{SrO} \times 733 +$$

$\text{ZrO}_2 \times 51.8$

於上述化學強化用玻璃中，較佳為以氧化物基準之莫耳百分率表示之 ZrO_2 之含量為1.2%以下。

又，較佳為以氧化物基準之莫耳百分率表示之 K_2O 之含量為0.5%以上。

又，較佳為以氧化物基準之莫耳百分率表示之 B_2O_3 之含量為1%以下。

又，較佳為以氧化物基準之莫耳百分率表示之 Al_2O_3 之含量為11%以下。

又，較佳為失透溫度 T 為黏度成為 $10^4 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 之溫度 T_4 以下。

[發明之效果]

本發明提供一種由破壞引起之碎片之飛散得到抑制之高強度之化學強化玻璃。

【圖式簡單說明】

圖1係表示化學強化玻璃之應力分佈之概念圖，(a)係表示化學強化玻璃之應力分佈之一例之圖，(b)係(a)之應力分佈之左側一半之擴大圖，(c)係表示分佈A及B各自中之壓縮應力成為最大之位置之深度的圖。

圖2係表示製作用以測定化學強化玻璃之表面壓縮應力(CS)之樣品的情況之概要圖，(a)表示研磨前之樣品，(b)表示研磨後之經薄片化之樣品。

圖3係表示砂上落下試驗之試驗方法之模式圖。

圖4係繪製化學強化玻璃或玻璃之DOL與平均破裂高度之關係而成之圖表。

圖5係繪製化學強化玻璃或玻璃之CT與平均破裂高度之關係而成之圖表。

圖6係繪製化學強化玻璃之CT與平均破裂高度之關係而成之圖表。

圖7係繪製化學強化玻璃或玻璃之表面壓縮應力值CS與平均破裂高度之關係而成之圖表。

圖8係繪製化學強化玻璃或玻璃之壓縮應力值 CS_{90} 與平均破裂高度之關係而成之圖表。

圖9係繪製化學強化玻璃或玻璃之壓縮應力值 CS_{100} 與平均破裂高度之關係而成之圖表。

圖10係繪製化學強化玻璃或玻璃之壓縮應力值 CS_{100} 與板厚 t 之平方的乘積($CS_{100} \times t^2$)與平均破裂高度之關係而成之圖表。

圖11(a)～(i)係表示針對化學強化玻璃之4點彎曲試驗之試驗結果之圖表。

圖12係繪製關於化學強化玻璃之CS與彎曲強度之關係而成之圖表。

圖13係繪製關於化學強化玻璃之DOL與彎曲強度之關係而成之圖表。

圖14係表示假想之化學強化玻璃之應力分佈之圖表。

圖15係表示 St 極限及CT 極限之測定例，(a)係表示內部拉伸應力層之面積 St 與破碎數之關係之圖表，(b)係(a)中之由虛線包圍之部分之擴大圖，(c)係表示內部拉伸應力CT與破碎數之關係之圖表，(d)係(c)中之由虛線包圍之部分之擴大圖。

圖16係利用DCDC法之破壞韌性值測定所使用之樣品之說明圖。

圖17係表示利用DCDC法之破壞韌性值測定所使用之表示應力強度

因數K1與龜裂進展速度v之關係的K1-v曲線之圖。

圖18係繪製關於化學強化玻璃之St 極限與X值之關係而成之圖表。

圖19係繪製關於化學強化玻璃之St 極限與Z值之關係而成之圖表。

圖20係繪製關於化學強化玻璃之St 極限與楊氏模數之關係而成之圖表。

圖21係繪製關於化學強化玻璃之X值與Z值之關係而成之圖表。

圖22係相對於板厚t繪製化學強化玻璃之ST 極限而成之圖表。

圖23係相對於板厚t繪製化學強化玻璃之CT 極限而成之圖表。

【實施方式】

於以下，對本發明之化學強化玻璃詳細地進行說明。

<第1態樣>

首先，對第1態樣之化學強化玻璃進行說明。

第1態樣係表面壓縮應力(CS)為300 MPa以上，且距離玻璃表面90 μm之深度之部分之壓縮應力值(CS₉₀)為25 MPa以上、或距離玻璃表面100 μm之深度之部分之壓縮應力值(CS₁₀₀)為15 MPa以上之化學強化玻璃。

本態樣係使用上述化學強化玻璃之母組成中之SiO₂、Al₂O₃、B₂O₃、P₂O₅、Li₂O、Na₂O、K₂O、MgO、CaO、SrO、BaO及ZrO₂之各成分的以氧化物基準之莫耳百分率表示之含量，並基於下述式算出之X之值為30000以上、及/或、基於下述式算出之Z之值為20000以上。

$$X = \text{SiO}_2 \times 329 + \text{Al}_2\text{O}_3 \times 786 + \text{B}_2\text{O}_3 \times 627 + \text{P}_2\text{O}_5 \times (-941) + \text{Li}_2\text{O} \times 927 + \text{Na}_2\text{O} \times 47.5 + \text{K}_2\text{O} \times (-371) + \text{MgO} \times 1230 + \text{CaO} \times 1154 + \text{SrO} \times 733 + \text{ZrO}_2 \times 51.8$$

$$Z = \text{SiO}_2 \times 237 + \text{Al}_2\text{O}_3 \times 524 + \text{B}_2\text{O}_3 \times 228 + \text{P}_2\text{O}_5 \times (-756) + \text{Li}_2\text{O} \times 538 +$$



第1態樣之化學強化玻璃於表面具有藉由化學強化處理(離子交換處理)而形成之壓縮應力層。化學強化處理中，對玻璃之表面進行離子交換，而形成壓縮應力會殘留之表面層。具體而言，於玻璃轉移點以下之溫度下，藉由離子交換，將存在於玻璃板表面附近之離子半徑較小之鹼金屬離子(典型而言，為Li離子或Na離子)置換為離子半徑更大之鹼金屬離子(典型而言，相對於Li離子為Na離子或K離子，相對於Na離子為K離子)。藉此，於玻璃之表面壓縮應力會殘留，而玻璃之強度提高。

於第1態樣中，化學強化玻璃之表面壓縮應力(CS)為300 MPa以上。使智慧型手機或平板PC落下時，於覆蓋玻璃表面會產生拉伸應力，其大小達到至350 MPa左右。此時，若CS為300 MPa以上，則因落下而產生之拉伸應力會被抵消，因此變得難以破壞，故而較佳。化學強化玻璃之CS較佳為350 MPa以上，更佳為400 MPa以上，進而較佳為450 MPa以上。

另一方面，化學強化玻璃之CS之上限並無特別限定，但若CS過大，則於意外發生破壞之情形時，碎片飛散等危險變大，因此就破壞時之安全上之觀點而言，例如為2000 MPa以下，較佳為1500 MPa以下，更佳為1000 MPa以下，進而較佳為800 MPa以下。

再者，化學強化玻璃之CS可藉由調整化學強化條件或玻璃之組成等而適當進行調整。

又，第1態樣中之化學強化玻璃之CS係藉由利用下述兩種類之測定方法之值 CS_F 及 CS_A ，以下述方式進行定義。距離玻璃表面 $x \text{ } \mu\text{m}$ 之深度之部分之壓縮應力值(CS_x)亦相同。

$$\text{CS} = \text{CS}_F = 1.28 \times \text{CS}_A$$

此處， CS_F 係藉由折原製作所公司製造之表面應力計FSM-6000進行測定，並藉由表面應力計之附屬程式FsmV而求出之值。

又， CS_A 係使用Tokyo Instruments股份有限公司製造之雙折射成像系統Abrio-IM，以下述之順序進行測定之值。如圖2所示般，將10 mm×10 mm尺寸以上、厚度0.2～2 mm左右之化學強化玻璃之剖面研磨至150～250 μm 之範圍而進行薄片化。作為研磨順序，係藉由# 1000金剛石電鍍磨石進行研削直至目標厚度+ 50 μm 左右，其後使用# 2000金剛石電鍍磨石進行研削直至目標厚度+ 10 μm 左右，最後進行利用氧化鈾之鏡面研磨而製成目標厚度。針對以上述方式製作之已薄片化為200 μm 左右之樣品，光源係使用 $\lambda=546\text{ nm}$ 之單色光，進行透過光下之測定，並藉由雙折射成像系統而測定化學強化玻璃所具有之相位差(延遲)，使用所獲得之值與下述式(A)，藉此算出應力。

$$F = \delta / (C \times t') \quad \text{式(A)}$$

式(A)中，F表示應力(MPa)， δ 表示相位差(延遲)(nm)，C表示光彈性常數($\text{nm cm}^{-1} \text{ MPa}$)， t' 表示樣品之厚度(cm)。

又，本發明者等人發現，DOL為特定值以上，且壓縮應力層內部之特定深度處之壓縮應力值為特定值以上之化學強化玻璃(以下，亦稱為高DOL玻璃)具有優異之砂上落下耐性。又，發現此種高DOL玻璃即便於CT相對較大之情形時，砂上落下耐性亦較高。

就以上之觀點而言，於第1態樣中，化學強化玻璃之距離玻璃表面90 μm 之深度之部分的壓縮應力值(CS_{90})較佳為25 MPa以上，更佳為30 MPa以上。又，化學強化玻璃之距離玻璃表面100 μm 之深度之部分的壓縮應力值(CS_{100})較佳為15 MPa以上，更佳為20 MPa以上。又，於第1態樣之

化學強化玻璃中，距離玻璃表面100 μm 之深度之部分之壓縮應力值與板厚 $t(\text{mm})$ 之平方的乘積 $\text{CS}_{100} \times t^2$ 較佳為5 $\text{MPa} \cdot \text{mm}^2$ 以上。

若 CS_{90} 為25 MPa 以上，則可對破壞具有充分之耐性，該破壞係由在實際使用之情形時因與可碰撞至化學強化玻璃之砂等銳角物之碰撞而產生之損傷導致，即，砂上落下耐性優異。又，本發明者等人發現，可提供一種於 CS_{90} 為25 MPa 以上之化學強化玻璃中，即便CT相對較大，砂上落下耐性亦較高之化學強化玻璃。

CS_{90} 更佳為30 MPa 以上，進而較佳為35 MPa 以上，進而更佳為40 MPa 以上，尤佳為45 MPa 以上，最佳為50 MPa 以上。

另一方面， CS_{90} 之上限並無特別限定，就破壞時之安全性之觀點而言，例如為250 MPa 以下，較佳為200 MPa 以下，進而較佳為150 MPa 以下，尤佳為100 MPa 以下，最佳為75 MPa 以下。

與上述同樣地， CS_{100} 更佳為20 MPa 以上，進而較佳為23 MPa 以上，進而更佳為26 MPa 以上，尤佳為30 MPa 以上，最佳為33 MPa 以上。 CS_{100} 之上限並無特別限定，就破壞時之安全性之觀點而言，例如為200 MPa 以下，較佳為150 MPa 以下，進而較佳為100 MPa 以下，尤佳為75 MPa 以下，最佳為50 MPa 以下。

又， $\text{CS}_{100} \times t^2$ 較佳為5 $\text{MPa} \cdot \text{mm}^2$ 以上，更佳為7 $\text{MPa} \cdot \text{mm}^2$ 以上，進而較佳為10 $\text{MPa} \cdot \text{mm}^2$ 以上，尤佳為15 $\text{MPa} \cdot \text{mm}^2$ 以上，最佳為20 $\text{MPa} \cdot \text{mm}^2$ 以上。 $\text{CS}_{100} \times t^2$ 之上限並無特別限定，就破壞時之安全性之觀點而言，例如為120 $\text{MPa} \cdot \text{mm}^2$ 以下，較佳為100 $\text{MPa} \cdot \text{mm}^2$ 以下，進而較佳為80 $\text{MPa} \cdot \text{mm}^2$ 以下，尤佳為60 $\text{MPa} \cdot \text{mm}^2$ 以下，最佳為40 $\text{MPa} \cdot \text{mm}^2$ 以下。

於第1態樣之化學強化玻璃中，較佳為內部之壓縮應力之大小成為表面壓縮應力(CS)之2分之1的部分之深度 d_h (參照圖1(b))為8 μm 以上。若 d_h 為8 μm 以上，則對損傷時之彎曲強度之強度降低之耐性提高。 d_h 較佳為8 μm 以上，更佳為10 μm 以上，進而較佳為12 μm 以上，尤佳為15 μm 以上。另一方面， d_h 之上限並無特別限定，就破壞時之安全性之觀點而言，例如為70 μm 以下，較佳為60 μm 以下，更佳為50 μm 以下，進而較佳為40 μm 以下，尤佳為30 μm 以下。

於第1態樣之化學強化玻璃中，較佳為壓縮應力成為最大之位置之深度 d_M (參照圖1(c))位於距離玻璃表面10 μm 以下之範圍內。於 d_M 位於距離玻璃表面較10 μm 深之部分之情形時，有未充分地獲得利用化學強化處理之彎曲強度提高之效果，而導致彎曲強度降低之虞。 d_M 較佳為10 μm 以下，更佳為8 μm 以下，進而較佳為5 μm 以下。

於第1態樣中，DOL較佳為100 μm 以上。若DOL為100 μm 以上，則可對破壞具有充分之耐性，該破壞係由在實際使用之情形時因與可碰撞至化學強化玻璃之砂等銳角物之碰撞而產生之損傷導致。DOL更佳為110 μm 以上，進而較佳為120 μm 以上，尤佳為130 μm 以上。

另一方面，DOL之上限並無特別限定，就破壞時之安全性之觀點而言，例如為200 μm 以下，較佳為180 μm 以下，進而較佳為160 μm 以下，尤佳為150 μm 以下。

再者，DOL可藉由調整化學強化條件或玻璃之組成等而適當進行調整。

於本發明之化學強化玻璃中，較佳為使用距離DOL20 μm 玻璃表面側之深度處之壓縮應力值 CS_{DOL-20} ，並藉由下述式算出之 ΔCS_{DOL-20} (單位：

MPa/ μm)為0.4以上。

$$\Delta\text{CS}_{\text{DOL}-20} = \text{CS}_{\text{DOL}-20}/20$$

藉由將 $\Delta\text{CS}_{\text{DOL}-20}$ 設為0.4以上，可提高被銳角物損傷後之彎曲強度(損傷後彎曲強度)。關於 $\Delta\text{CS}_{\text{DOL}-20}$ ，更佳為：以下，分階段地為0.5以上、0.6以上、0.7以上、0.8以上、0.9以上、1.0以上、1.2以上、1.4以上、1.5以上。另一方面， $\Delta\text{CS}_{\text{DOL}-20}$ 之上限並無特別限定，但就破碎之安全性之觀點而言，例如為4.0以下，較佳為3.0以下，更佳為2.0以下，進而較佳為1.7以下，典型而言為1.6以下。

又，於本發明之化學強化玻璃中，較佳為使用 CS_{90} 與 CS_{100} 並藉由下述式而算出之 ΔCS_{100-90} (單位：MPa/ μm)為0.4以上。

$$\Delta\text{CS}_{100-90} = (\text{CS}_{90} - \text{CS}_{100})/(100 - 90)$$

藉由將 ΔCS_{100-90} 設為0.4以上，可提高被銳角物損傷後之彎曲強度(損傷後彎曲強度)。關於 ΔCS_{100-90} ，更佳為：以下，分階段地為0.5以上、0.6以上、0.7以上、0.8以上、0.9以上、1.0以上、1.2以上、1.4以上、1.5以上。另一方面， ΔCS_{100-90} 之上限並無特別限定，但就破碎之安全性之觀點而言，例如為4.0以下，較佳為3.0以下，更佳為2.0以下，進而較佳為1.7以下，典型而言為1.6以下。

又，第1態樣中之化學強化玻璃之DOL係應力分佈中應力成為零之部分距離玻璃表面的深度，且係藉由折原製作所公司製造之表面應力計FSM-6000進行測定，並藉由附屬程式FsmV進行解析之值。又，亦可使用Tokyo Instruments股份有限公司製造之雙折射成像系統Abrio-IM，並使用如圖2(b)所示之薄片化樣品進行測定。

於第1態樣之化學強化玻璃中，壓縮應力層之面積 $\text{Sc}(\text{MPa} \cdot \mu\text{m})$ 之值

較佳為30000 MPa · μm以上。若壓縮應力層之面積 Sc (MPa · μm)之值為30000 MPa · μm以上，則可藉由導入更大之CS及DOL，而獲得如下化學強化玻璃，該化學強化玻璃對破壞具有充分之耐性，該破壞係由在實際使用之情形時因與可碰撞至化學強化玻璃之砂等銳角物之碰撞而產生之損傷導致。 Sc 更佳為32000 MPa · μm以上，以下，分階段地，進而較佳為34000 MPa · μm以上、36000 MPa · μm以上、38000 MPa · μm以上、40000 MPa · μm以上、42000 MPa · μm以上、44000 MPa · μm以上、46000 MPa · μm以上。

又，第1態樣中之化學強化玻璃之 Sc (MPa · μm)係根據利用下述兩種類之測定方法之值 Sc_F 及 Sc_A ，以下述方式進行定義。

$$Sc = Sc_F = 1.515 \times Sc_A$$

此處， Sc_F 係使用藉由折原製作所公司製造之表面應力計FSM-6000進行測定，並藉由附屬程式FsmV進行解析之值而算出之值， Sc_A 係藉由與上述之 CS_A 測定同樣之方法，即使用雙折射成像系統Abrio-IM及薄片化樣品之測定而獲得之值。

又，第1態樣中之化學強化玻璃之內部拉伸層之面積 St (MPa · μm)係根據利用下述兩種類之測定方法之值 St_F 及 St_A ，以下述方式進行定義。

$$St = St_F = 1.515 \times St_A$$

此處， St_F 係使用藉由折原製作所公司製造之表面應力計FSM-6000進行測定，並藉由附屬程式FsmV進行解析之值而算出之值， St_A 係藉由與上述之 CS_A 測定同樣之方法，即使用雙折射成像系統Abrio-IM及薄片化樣品之測定而獲得之值。與上述同樣地藉由兩種方法而製作應力分佈，算出 St_F 或 St_A ，而可獲得 St 。

於圖1(a)中表示Sc與St之概念圖。Sc與St係理論上同等之值，較佳為以成為 $0.95 < Sc/St < 1.05$ 之方式算出。

又，於第1態樣中，使用化學強化玻璃之母組成中之 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 及 ZrO_2 之各成分的以氧化物基準之莫耳百分率表示之含量，並基於下述式而算出之下述X之值為30000以上、及/或、基於下述式而算出之下述Z之值為20000以上。

再者，所謂化學強化玻璃之母組成，係化學強化前之玻璃(以下，亦稱為化學強化用玻璃)之組成。此處，化學強化玻璃之具有拉伸應力之部分(以下，亦稱為拉伸應力部分)係未被離子交換之部分。並且，於化學強化玻璃之厚度充分大之情形時，化學強化玻璃之拉伸應力部分具有與化學強化前之玻璃相同之組成。於該情形時，可將拉伸應力部分之組成視作母組成。又，化學強化玻璃之母組成之較佳態樣係於下文中進行說明。

$$X = SiO_2 \times 329 + Al_2O_3 \times 786 + B_2O_3 \times 627 + P_2O_5 \times (-941) + Li_2O \times 927 + Na_2O \times 47.5 + K_2O \times (-371) + MgO \times 1230 + CaO \times 1154 + SrO \times 733 + ZrO_2 \times 51.8$$

$$Z = SiO_2 \times 237 + Al_2O_3 \times 524 + B_2O_3 \times 228 + P_2O_5 \times (-756) + Li_2O \times 538 + Na_2O \times 44.2 + K_2O \times (-387) + MgO \times 660 + CaO \times 569 + SrO \times 291 + ZrO_2 \times 510$$

本發明者等人藉由實驗而發現有如下傾向：基於上述式而算出之X值及Z值與化學強化玻璃之破壞(破碎)時所產生之碎片數(破碎數)密切相關，X值及Z值變得越大，玻璃於破壞時之破碎數變得越少。

就基於上述見解，製成破碎數較少而安全性更高之玻璃之觀點而言，於第1態樣之化學強化玻璃中，X值較佳為30000 MPa·μm以上，以

下，分階段地，更佳為32000 MPa · μm以上、34000 MPa · μm以上、36000 MPa · μm以上、38000 MPa · μm以上、40000 MPa · μm以上、42000 MPa · μm以上、44000 MPa · μm以上、45000 MPa · μm以上、46000 MPa · μm以上。

又，就同樣之觀點而言，Z值較佳為20000 MPa · μm以上，以下，分階段地，更佳為22000 MPa · μm以上、24000 MPa · μm以上、26000 MPa · μm以上、28000 MPa · μm以上、29000 MPa · μm以上、30000 MPa · μm以上。

X值及Z值可根據化學強化玻璃之母組成中之上述各分量進行調整。於第1態樣中，化學強化玻璃之母組成並無特別限定，只要適當選擇可應用對化學強化後之玻璃賦予上述之化學強化特性之化學強化處理，且上述X之值成為30000以上、及/或、上述Z之值成為20000以上之玻璃組成即可。

又，本發明者等人藉由實驗而發現有如下傾向：基於下述式而算出之Y值與化學強化玻璃之破壞(破碎)時所產生之碎片數(破碎數)相關，Y值變得越大，玻璃於破壞時之破碎數變得越少。

$$Y = \text{SiO}_2 \times 0.00884 + \text{Al}_2\text{O}_3 \times 0.0120 + \text{B}_2\text{O}_3 \times (-0.00373) + \text{P}_2\text{O}_5 \times 0.000681 + \text{Li}_2\text{O} \times 0.00735 + \text{Na}_2\text{O} \times (-0.00234) + \text{K}_2\text{O} \times (-0.00608) + \text{MgO} \times 0.0105 + \text{CaO} \times 0.00789 + \text{SrO} \times 0.00752 + \text{BaO} \times 0.00472 + \text{ZrO}_2 \times 0.0202$$

就基於上述見解，製成即便於玻璃破壞之情形時，破碎數亦較少而安全性更高之玻璃之觀點而言，於第1態樣之化學強化玻璃中，Y值較佳為0.7以上，更佳為0.75以上，進而較佳為0.77以上，尤佳為0.80以上，最

佳為0.82以上。

本發明之化學強化用玻璃較佳為失透溫度 T 為黏度成為 10^4 dPa·s之溫度 T_4 以下。其原因在於：於失透溫度 T 高於 T_4 之情形時，於利用浮式法等之玻璃板成形時，容易產生由失透引起之品質降低。

於第1態樣之化學強化玻璃為板狀(玻璃板)之情形時，其板厚(t)並無特別限定，但為了提高化學強化之效果，例如為2 mm以下，較佳為1.5 mm以下，更佳為1 mm以下，進而較佳為0.9 mm以下，尤佳為0.8 mm以下，最佳為0.7 mm以下。又，關於該板厚，就獲得利用化學強化處理之充分之強度提高之效果的觀點而言，例如為0.1 mm以上，較佳為0.2 mm以上，更佳為0.4 mm以上，進而較佳為0.5 mm以上。

再者，第1態樣之化學強化玻璃亦可視供應用之製品或用途等，而為板狀以外之形狀。又，玻璃板亦可具有外周之厚度不同之鑲邊形狀等。又，上述玻璃板具有2個主面、與鄰接於該等而形成板厚之端面，2個主面亦可形成相互平行之平坦面。但是，玻璃板之形態並不限定於此，例如2個主面亦可相互不平行，又，亦可2個主面之一面或兩面之全部或一部分為曲面。更具體而言，玻璃板例如亦可為無翹曲之平板狀玻璃板，又，亦可為具有彎曲之表面之曲面玻璃板。

根據第1態樣，可獲得即便 CT 或 St 較大，亦破碎數更少而安全性較高之化學強化玻璃。

例如，智慧型手機等移動設備於不小心落下時，與砂等具有角度較小之碰撞部分之碰撞物(以下，亦稱為銳角物)碰撞，而作為覆蓋玻璃之化學強化玻璃破損之危險性相對較高，因此要求即便於與銳角物碰撞之情形時，亦難以破損之化學強化玻璃。

第1態樣之化學強化玻璃對破壞之耐性(砂上落下耐性)亦優異，該破壞係由在實際使用之情形時因與可碰撞之砂等銳角物之碰撞而產生之損傷導致。

<第2態樣>

繼而，對第2態樣之化學強化玻璃進行說明。

第2態樣之化學強化玻璃之一係一種化學強化玻璃，其表面壓縮應力(CS)為300 MPa以上，且滿足下述式(1)及(2)。

$$StL(t) \geq a \times t + 7000 \text{ (單位: MPa} \cdot \mu\text{m)} \quad (1)$$

$$a \geq 30000 \text{ (單位: MPa} \cdot \mu\text{m/mm)} \quad (2)$$

(此處， t 為板厚(mm)， $StL(t)$ 為板厚 t 時之 St 極限之值)。

此處， $StL(t)$ 係藉由以下之測定而求出之值。針對25 mm×25 mm×板厚 t (mm)之玻璃，以內部拉伸應力面積(St ；單位MPa·μm)產生變化之方式於各種化學強化處理條件下進行化學強化處理，而製作具有各種內部拉伸應力面積(St ；單位MPa·μm)之化學強化玻璃。然後，藉由使用對面角之壓頭角度為60度之金剛石壓頭，並保持3～10 kgf之負荷15秒鐘之壓頭壓入試驗，使該等化學強化玻璃分別破壞，對破壞後之化學強化玻璃之碎片數(破碎數)分別進行計數。然後，將破碎數成為10個之內部拉伸應力面積(St ；單位MPa·μm)規定為板厚 t (mm)時之 St 極限值= $StL(t)$ 。於破碎數超過10個之情形時，使用未達10個之最大破碎數 n 個之 St 值即 Stn 值、與超過10個之最小破碎數 m 個之 St 值即 Stm 值，藉由下式規定 $StL(t)$ 值。

$$StL(t) \text{ 值} = Stn + (10 - n) \times (Stm - Stn) / (m - n)$$

當使用尺寸大於25 mm×25 mm之化學強化玻璃時，於化學強化玻璃內表示出25 mm×25 mm之區域，於該區域內進行上述之 $StL(t)$ 測定。

又， $StL(t)$ 係取決於板厚 $t(mm)$ 、及 a ，且 a 係取決於玻璃組成之參數。 $StL(t)$ 係相對於 t ，線性地進行變化，且其斜率可以於組成中進行變化之參數 a 進行記載。又，藉由將 a 之值設為30000 MPa· $\mu m/mm$ 以上，而即便於導入了更大之CS及DOL時，亦可成為破碎數更少而安全性較高之破碎方式。

a 之值更佳為32000 MPa· $\mu m/mm$ 以上，以下，分階段地，更佳為34000 MPa· $\mu m/mm$ 以上、36000 MPa· $\mu m/mm$ 以上、38000 MPa· $\mu m/mm$ 以上、40000 MPa· $\mu m/mm$ 以上、42000 MPa· $\mu m/mm$ 以上、44000 MPa· $\mu m/mm$ 以上、46000 MPa· $\mu m/mm$ 以上、48000 MPa· $\mu m/mm$ 以上、50000 MPa· $\mu m/mm$ 以上。

又，於本實施形態之化學強化玻璃中，於 a 大於53000 MPa· $\mu m/mm$ 之情形時，有玻璃之失透溫度變高，而於玻璃製造中生產性變差之虞。因此， a 之值較佳為53000 MPa· $\mu m/mm$ 以下。

又，第2態樣之化學強化玻璃之一係一種化學強化玻璃，其表面壓縮應力(CS)為300 MPa以上，且滿足下述式(3)、(4)及(5)。

$$CTL(t) \geq -b \times \ln(t) + c \quad (\text{單位：MPa}) \quad (3)$$

$$b \geq 14 \quad (\text{單位：MPa}) \quad (4)$$

$$c \geq 48.4 \quad (\text{單位：MPa}) \quad (5)$$

(此處， t 為板厚(mm)， $CTL(t)$ 為板厚 t 時之CT 極限之值)。

此處， $CTL(t)$ 係藉由以下之測定而求出之值。具體而言，針對25 mm×25 mm×板厚 $t(mm)$ 之玻璃，以內部拉伸應力CT(單位：MPa)產生變化之方式於各種化學強化處理條件下進行化學強化處理，而製作具有各種內部拉伸應力CT(單位：MPa)之化學強化玻璃。然後，藉由使用對面角之

壓頭角度為60度之金剛石壓頭，並保持3～10 kgf之負荷15秒鐘之壓頭壓入試驗，使該等化學強化玻璃分別破壞，對破壞後之化學強化玻璃之碎片數(破碎數)分別進行計數。然後，將破碎數成為10個之內部拉伸應力CT(單位：MPa)規定為板厚t(mm)時之CT 極限值＝CTL(t)。於破碎數超過10個之情形時，使用未達10個之最大破碎數n個之CT值即CTn值、與超過10個之最小破碎數m個之CT值即CTm值，藉由下式規定CTL(t)值。

$$CTL(t)值 = CTn + (10 - n) \times (CTm - CTn) / (m - n)$$

當使用尺寸大於25 mm×25 mm之化學強化玻璃時，於化學強化玻璃內表示出25 mm×25 mm之區域，於該區域內進行上述之CTL(t)測定。

又，CTL(t)係取決於板厚t(mm)、b、及c，且b及c係取決於玻璃組成之參數。CTL(t)係相對於t之增加而減少，且可如式(3)般使用自然對數進行記載。根據本實施形態，藉由將b及c之值分別設為14 MPa以上及48.4 MPa以上，而即便於導入了較先前大之CS及DOL時，亦可成為破碎數更少而安全性較高之破碎方式。

b之值更佳為14 MPa以上，以下，分階段地，較佳為15 MPa以上、16 MPa以上、17 MPa以上、18 MPa以上、19 MPa以上、20 MPa以上、21 MPa以上、22 MPa以上、23 MPa以上、24 MPa以上、25 MPa以上、26 MPa以上、27 MPa以上、28 MPa以上、29 MPa以上、30 MPa以上。

c之值更佳為48.4 MPa以上，以下，分階段地，較佳為49 MPa以上、50 MPa以上、51 MPa以上、52 MPa以上、53 MPa以上、54 MPa以上、55 MPa以上、56 MPa以上、57 MPa以上、58 MPa以上、59 MPa以上、60 MPa以上、61 MPa以上、62 MPa以上、63 MPa以上、64 MPa以上、65 MPa以上。

於本實施形態之化學強化玻璃中，於**b**大於35 MPa、又**c**大於75 MPa之情形時，有通常玻璃之失透性變差，而於玻璃製造中生產性變差之虞。因此，CTL(t)較佳為小於 $-35 \times \ln(t) + 75$ 者。

再者，St值及CT值係使用藉由折原製作所公司製造之表面應力計FSM-6000進行測定，並藉由附屬程式FsmV進行解析之值St_F及CT_F、或者藉由使用雙折射成像系統Abrio-IM及薄片化樣品之測定而獲得之值St_A及CT_A，分別以下述方式進行定義。

$$St = St_F = 1.515 \times St_A$$

$$CT = CT_F = 1.28 \times CT_A$$

此處，CT_F係與利用FsmV進行解析之值CT_{CV}相等之值，且係與利用下述式(11)求出之CT'不同者。

$$CS \times DOL' = (t - 2 \times DOL') \times CT' \quad (11)$$

此處，DOL'係相當於離子交換層之深度。求出CT'之上述式係使應力分佈與線形近似，又，由於假定應力成為零之點與離子擴散層深度相等，故而存在較大估算實際之內部拉伸應力之問題，而作為本實施形態中之內部拉伸應力之指標不合適。

第2態樣之化學強化玻璃於表面具有藉由化學強化處理(離子交換處理)而形成之壓縮應力層。

第2態樣之化學強化玻璃係表面壓縮應力(CS)為300 MPa以上。此處，第2態樣之化學強化玻璃中之CS之限定理由及較佳數值範圍係與第1態樣相同。

又，第2態樣之化學強化玻璃中之CS₉₀、CS₁₀₀及CS₁₀₀×t²之較佳數值範圍及該等所帶來之技術性效果係與第1態樣相同。尤其是若距離玻璃表

面90 μm 之深度之部分之壓縮應力值(CS_{90})為25 MPa以上、或距離玻璃表面100 μm 之深度之部分之壓縮應力值(CS_{100})為15 MPa以上，則可製成可對由在實際使用之情形時因與可碰撞至化學強化玻璃之砂等銳角物之碰撞而產生之損傷導致的破壞，具有充分之耐性，即砂上落下耐性亦優異之化學強化玻璃。

又，第2態樣之化學強化玻璃中之 d_h 及 d_M 之較佳數值範圍及該等所帶來之技術性效果係與第1態樣相同。

又，第2態樣之化學強化玻璃中之DOL之較佳數值範圍及其所帶來之技術性效果係與第1態樣相同。

進而，第2態樣之化學強化玻璃中之Sc及St之較佳數值範圍及該等所帶來之技術性效果係與第1態樣相同。

又，第2態樣之化學強化玻璃較佳為板厚t為2 mm以下之板狀。第2態樣之化學強化玻璃中之板厚t之較佳數值範圍及其所帶來之技術性效果係與第1態樣相同。

又，第2態樣之化學強化玻璃與第1態樣之化學強化玻璃同樣地，可採用板狀以外之各種形狀。

< 第3態樣 >

繼而，對第3態樣之化學強化玻璃進行說明。

第3態樣係關於如下之化學強化玻璃，其基於下述條件下之砂上落下試驗之平均破裂高度為250 mm以上，且

基於下述條件下之壓頭壓入試驗之破碎數為30個以下，

板厚t為0.4～2 mm，

表面壓縮應力(CS)為300 MPa以上，且

壓縮應力層之深度(DOL)為100 μm 以上。

關於第3態樣中之化學強化玻璃之基於砂上落下試驗之平均破裂高度，就具有優異之砂上落下耐性之觀點而言，為250 mm以上，較佳為300 mm以上，更佳為350 mm以上。此處，第3態樣中之化學強化玻璃之平均破裂高度係藉由下述條件下之砂上落下試驗而測定者。

砂上落下試驗條件：

將化學強化玻璃(50 mm×50 mm×板厚t(mm))經由海綿雙面膠帶(50 mm×50 mm×厚度3 mm)貼合於硬質尼龍製之MOC板(50 mm×50 mm，重量：54 g)而製作測定試樣。繼而，將1 g之石英砂(竹折公司製造之5號石英砂)以變得均勻之方式散佈於15 cm×15 cm之尺寸之SUS板上，使所製作之測定試樣以化學強化玻璃朝下之方式自特定高度(落下高度)向散佈有石英砂之SUS板之表面落下。落下試驗係自落下高度：10 mm開始，並以每次提昇10 mm高度之方式實施，將化學強化玻璃破裂時之高度設為破裂高度(單位mm)。落下試驗係對各例實施5次以上，將落下試驗中之破裂高度之平均值設為平均破裂高度(單位：mm)。

又，關於第3態樣中之化學強化玻璃之基於壓頭壓入試驗之破碎數，就即便意外破壞(破碎)亦成為更安全之破壞(破碎)之觀點而言，為30個以下，較佳為20個以下，更佳為10個以下，進而較佳為5個以下，尤佳為2個以下。此處，第3態樣中之化學強化玻璃之破壞數係藉由下述條件下之壓頭壓入試驗而測定者。

壓頭壓入試驗條件：

針對25 mm×25 mm×板厚t(mm)之化學強化玻璃，藉由使用對面角之壓頭角度為60度之金剛石壓頭，並保持3～10 kgf之負荷15秒鐘之壓頭壓

入試驗，使化學強化玻璃破壞，對破壞後之化學強化玻璃之破碎數進行計數。當使用尺寸大於25 mm×25 mm之化學強化玻璃時，於化學強化玻璃內表示出25 mm×25 mm之區域，於該區域內進行壓頭壓入試驗及破碎數之計數。當化學強化玻璃具有曲面形狀時，於化學強化玻璃之曲面上表示出以投影面積計25 mm×25 mm之尺寸，於該區域內進行壓頭壓入試驗及破碎數之計數。

又，第3態樣之化學強化玻璃係板狀(玻璃板)，關於其板厚(t)，就藉由化學強化而實現顯著之強度提高之觀點而言，例如為2 mm以下，較佳為1.5 mm以下，更佳為1 mm以下，進而較佳為0.9 mm以下，尤佳為0.8 mm以下，最佳為0.7 mm以下。又，關於該板厚，就獲得利用化學強化處理之充分之強度提高之效果的觀點而言，例如為0.3 mm以上，較佳為0.4 mm以上，更佳為0.5 mm以上。

第3態樣之化學強化玻璃係表面壓縮應力(CS)為300 MPa以上。此處，第3態樣之化學強化玻璃中之CS之限定理由及較佳數值範圍係與第1態樣相同。

又，關於第3態樣之化學強化玻璃中之DOL，就對由在實際使用之情形時因與可能碰撞至化學強化玻璃之砂等銳角物之碰撞而產生之損傷導致的破壞，具有充分之耐性之觀點而言，為100 μm以上。DOL更佳為110 μm以上，進而較佳為120 μm以上，尤佳為130 μm以上。

又，第3態樣之化學強化玻璃中之CS₉₀、CS₁₀₀及CS₁₀₀×t²之較佳數值範圍及該等所帶來之技術性效果係與第1態樣相同。

又，第3態樣之化學強化玻璃中之d_h及d_M之較佳數值範圍及該等所帶來之技術性效果係與第1態樣相同。

進而，第3態樣之化學強化玻璃中之Sc及St之較佳數值範圍及該等所帶來之技術性效果亦與第1態樣相同。

第3態樣之化學強化玻璃係即便CT或St較大，亦破碎數較少而安全性較高之化學強化玻璃。

<化學強化用玻璃>

繼而，對本發明之化學強化用玻璃進行說明。

於以下，存在將化學強化用玻璃之玻璃組成稱為化學強化玻璃之母組成之情況。

於化學強化玻璃之厚度充分大之情形時，化學強化玻璃之具有拉伸應力之部分(以下，亦稱為拉伸應力部分)係未被離子交換之部分，因此化學強化玻璃之拉伸應力部分具有與化學強化前之玻璃相同之組成。於該情形時，可將化學強化玻璃之拉伸應力部分之組成視作化學強化玻璃之母組成。

玻璃之組成亦可簡單地藉由利用螢光X射線法之半定量分析而求出，更準確而言，可藉由感應耦合電漿發光分析等濕式分析法進行測定。

再者，各成分之含量只要沒有特別事先說明，則以氧化物基準之莫耳百分率表示進行表示。

作為本發明之化學強化用玻璃用之組成(本發明之化學強化玻璃之母組成)，較佳為例如含有50～80%之SiO₂、1～30%之Al₂O₃、0～5%之B₂O₃、0～4%之P₂O₅、3～20%之Li₂O、0～8%之Na₂O、0～10%之K₂O、3～20%之MgO、0～20%之CaO、0～20%之SrO、0～15%之BaO、0～10%之ZnO、0～1%之TiO₂、0～8%之ZrO₂者。

例如，可列舉：含有63～80%之SiO₂、7～30%之Al₂O₃、0～5%之

B_2O_3 、0~4%之 P_2O_5 、5~15%之 Li_2O 、4~8%之 Na_2O 、0~2%之 K_2O 、3~10%之 MgO 、0~5%之 CaO 、0~20%之 SrO 、0~15%之 BaO 、0~10%之 ZnO 、0~1%之 TiO_2 、0~8%之 ZrO_2 ，且不含有 Ta_2O_5 、 Gd_2O_3 、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 之玻璃。

本化學強化用玻璃較佳為基於 $X = SiO_2 \times 329 + Al_2O_3 \times 786 + B_2O_3 \times 627 + P_2O_5 \times (-941) + Li_2O \times 927 + Na_2O \times 47.5 + K_2O \times (-371) + MgO \times 1230 + CaO \times 1154 + SrO \times 733 + ZrO_2 \times 51.8$ 而算出之X之值為30000以上。

又，較佳為基於 $Z = SiO_2 \times 237 + Al_2O_3 \times 524 + B_2O_3 \times 228 + P_2O_5 \times (-756) + Li_2O \times 538 + Na_2O \times 44.2 + K_2O \times (-387) + MgO \times 660 + CaO \times 569 + SrO \times 291 + ZrO_2 \times 510$ 而算出之Z之值為20000以上。

SiO_2 係構成玻璃之骨架之成分。又， SiO_2 係提高化學耐久性之成分，且係減少在玻璃表面造成損傷(壓痕)時之龜裂之產生的成分， SiO_2 之含量較佳為50%以上。 SiO_2 之含量更佳為：以下，分階段地為54%以上、58%以上、60%以上、63%以上、66%以上、68%以上。另一方面，若 SiO_2 之含量超過80%，則熔融性明顯降低。 SiO_2 之含量為80%以下，更佳為78%以下，進而較佳為76%以下，尤佳為74%以下，最佳為72%以下。

Al_2O_3 係提高化學強化玻璃之破碎性之成分。此處所謂玻璃之破碎性較高，係指玻璃破壞時之碎片數較少。破碎性較高之玻璃由於在破壞時碎片難以飛散，故而可謂安全性較高。又， Al_2O_3 係用以使化學強化時之離子交換性能提高，使強化後之表面壓縮應力變大之有效成分，因此 Al_2O_3 之含量較佳為1%以上。 Al_2O_3 係提高玻璃之 T_g 之成分，亦為提高楊氏模數之成分。 Al_2O_3 之含量更佳為：以下，分階段地為3%以上、5%以上、7%

以上、8%以上、9%以上、10%以上、11%以上、12%以上、13%以上。另一方面，若 Al_2O_3 之含量超過30%，則玻璃之耐酸性降低，或失透溫度變高。又，玻璃之黏性增大，熔融性降低。 Al_2O_3 之含量較佳為30%以下，更佳為25%以下，進而較佳為20%以下，尤佳為18%以下，最佳為15%以下。另一方面，於 Al_2O_3 之含量較大之情形時，玻璃熔融時之溫度變大，生產性降低。於考慮玻璃之生產性之情形時， Al_2O_3 之含量較佳為11%以下，以下，分階段地，較佳為10%以下、9%以下、8%以下、7%以下。

B_2O_3 係使化學強化用玻璃或化學強化玻璃之破壞耐性提高，又使熔融性提高之成分。 B_2O_3 並非必須，但關於含有 B_2O_3 之情形時之 B_2O_3 之含量，為了提高熔融性，較佳為0.5%以上，更佳為1%以上，進而較佳為2%以上。另一方面，若 B_2O_3 之含量超過5%，則於熔融時產生脈理而化學強化用玻璃之品質容易降低，故而較佳為5%以下。 B_2O_3 之含量更佳為4%以下，進而較佳為3%以下，尤佳為1%以下。為了提高耐酸性，較佳為不含有 B_2O_3 。

P_2O_5 係使離子交換性能及破壞耐性提高之成分。 P_2O_5 亦可不含有，但關於含有 P_2O_5 之情形時之 P_2O_5 之含量，較佳為0.5%以上，更佳為1%以上，進而較佳為2%以上。另一方面，若 P_2O_5 之含量超過4%，則化學強化玻璃之破碎性降低、又耐酸性明顯降低。 P_2O_5 之含量較佳為4%以下，更佳為3%以下，進而較佳為2%以下，尤佳為1%以下。為了提高耐酸性，較佳為不含有 P_2O_5 。

又， Li_2O 係藉由離子交換而形成表面壓縮應力之成分，且係改善化學強化玻璃之破碎性之成分。

於進行如將玻璃表面之Li離子交換為Na離子，上述CS₉₀成為30 MPa以上之化學強化處理的情形時，Li₂O之含量較佳為3%以上，更佳為4%以上，進而較佳為5%以上，尤佳為6%以上，典型而言為7%以上。另一方面，若Li₂O之含量超過20%，則玻璃之耐酸性明顯降低。Li₂O之含量較佳為20%以下，更佳為18%以下，進而較佳為16%以下，尤佳為15%以下，最佳為13%以下。

另一方面，於進行如將玻璃表面之Na離子交換為K離子，上述CS₉₀成為30 MPa以上之化學強化處理的情形時，若Li₂O之含量超過3%，則壓縮應力降低，而CS₉₀變得難以達到30 MPa以上。於該情形時，Li₂O之含量較佳為3%以下，更佳為2%以下，進而較佳為1%以下，尤佳為0.5%以下，最佳為實質上不含有Li₂O。

再者，本說明書中所謂「實質上不含有」，意指除原材料等所包含之不可避免之雜質以外不含有、即並非意圖性地含有者。具體而言，係指玻璃組成中之含量未達0.1莫耳%。

Na₂O係藉由離子交換而形成表面壓縮應力層，又使玻璃之熔融性提高之成分。

於進行如將玻璃表面之Li離子交換為Na離子，上述CS₉₀成為30 MPa以上之化學強化處理的情形時，Na₂O亦可不含有，但於重視玻璃之熔融性之情形時，亦可含有Na₂O。含有Na₂O之情形時之Na₂O之含量較佳為1%以上。Na₂O之含量更佳為2%以上，進而較佳為3%以上。另一方面，若Na₂O之含量超過8%，則藉由離子交換而形成之表面壓縮應力明顯降低。Na₂O之含量較佳為8%以下，更佳為7%以下，進而較佳為6%以下，尤佳為5%以下，最佳為4%以下。

另一方面，於進行如將玻璃表面之Na離子交換為K離子，上述CS₉₀成為30 MPa以上之化學強化處理的情形時，Na係必須，其含量為5%以上。Na₂O之含量較佳為5%以上，更佳為7%以上，進而較佳為9%以上，尤佳為11%以上，最佳為12%以上。另一方面，若Na₂O之含量超過20%，則玻璃之耐酸性明顯降低。Na₂O之含量較佳為20%以下，更佳為18%以下，進而較佳為16%以下，尤佳為15%以下，最佳為14%以下。

於藉由浸漬於硝酸鉀與硝酸鈉之混合熔融鹽中等方法，而將玻璃表面之Li離子與Na離子、Na離子與K離子同時進行離子交換之情形時，Na₂O之含量較佳為10%以下，更佳為9%以下，進而較佳為7%以下，尤佳為6%以下，最佳為5%以下。又，Na₂O之含量較佳為2%以上，更佳為3%以上，進而較佳為4%以上。

K₂O亦可為了提高離子交換性能等而含有。含有K₂O之情形時之K₂O之含量較佳為0.5%以上，更佳為1%以上，進而較佳為2%以上，尤佳為3%以上。另一方面，若K₂O之含量超過10%，則化學強化玻璃之破碎性降低，因此K₂O之含量較佳為10%以下。K₂O之含量更佳為8%以下，進而較佳為6%以下，尤佳為4%以下，最佳為2%以下。

MgO係使化學強化玻璃之表面壓縮應力增大之成分，且係改善破碎性之成分，較佳為含有MgO。含有MgO之情形時之MgO之含量較佳為3%以上，更佳為：以下，分階段地為4%以上、5%以上、6%以上、7%以上、8%以上。另一方面，若MgO之含量超過20%，則化學強化用玻璃於熔融時變得容易失透。MgO之含量較佳為20%以下，更佳為：以下，分階段地為18%以下、15%以下、14%以下、13%以下、12%以下、11%以下、10%以下。

CaO係使化學強化用玻璃之熔融性提高之成分，且係改善化學強化玻璃之破碎性之成分，亦可含有。含有CaO之情形時之CaO之含量較佳為0.5%以上，更佳為1%以上，進而較佳為2%以上，尤佳為3%以上，最佳為5%以上。另一方面，若CaO之含量超過20%，則離子交換性能明顯降低，故而較佳為20%以下。CaO之含量更佳為14%以下，進而較佳為：以下，分階段地為10%以下、8%以下、6%以下、3%以下、1%以下。

SrO係提高化學強化用玻璃之熔融性之成分，且係改善化學強化玻璃之破碎性之成分，亦可含有。含有SrO之情形時之SrO之含量較佳為0.5%以上，更佳為1%以上，進而較佳為2%以上，尤佳為3%以上，最佳為5%以上。另一方面，若SrO之含量超過20%，則離子交換性能明顯降低，故而較佳為20%以下。SrO之含量更佳為14%以下，進而較佳為：以下，分階段地為10%以下、8%以下、6%以下、3%以下、1%以下。

BaO係提高化學強化用玻璃之熔融性之成分，且係改善化學強化玻璃之破碎性之成分，亦可含有。含有BaO之情形時之BaO之含量較佳為0.5%以上，更佳為1%以上，進而較佳為2%以上，尤佳為3%以上，最佳為5%以上。另一方面，若BaO之含量超過15%，則離子交換性能明顯降低。BaO之含量較佳為15%以下，更佳為：以下，分階段地為10%以下、8%以下、6%以下、3%以下、1%以下。

ZnO係使玻璃之熔融性提高之成分，亦可含有。含有ZnO之情形時之ZnO之含量較佳為0.25%以上，更佳為0.5%以上。另一方面，若ZnO之含量超過10%，則玻璃之耐候性明顯降低。ZnO之含量較佳為10%以下，更佳為7%以下，進而較佳為5%以下，尤佳為2%以下，最佳為1%以下。

TiO₂係改善化學強化玻璃之破碎性之成分，亦可含有。含有TiO₂之

情形時之 TiO_2 之含量較佳為0.1%以上，更佳為0.15%以上，進而較佳為0.2%以上。另一方面，若 TiO_2 之含量超過5%，則有於熔融時變得容易失透，而化學強化玻璃之品質降低之虞。 TiO_2 之含量較佳為1%以下，更佳為0.5%以下，進而較佳為0.25%以下。

ZrO_2 係使因離子交換產生之表面壓縮應力增大之成分，有改善化學強化用玻璃之破碎性之效果，亦可含有。含有 ZrO_2 之情形時之 ZrO_2 之含量較佳為0.5%以上，更佳為1%以上。另一方面，若 ZrO_2 之含量超過8%，則有於熔融時變得容易失透，而化學強化玻璃之品質降低之虞。 ZrO_2 之含量較佳為8%以下，更佳為6%以下，進而較佳為4%以下，尤佳為2%以下，最佳為1.2%以下。

Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Nb_2O_5 係改善化學強化玻璃之破碎性之成分，亦可含有。含有該等成分之情形時之各自之含量較佳為0.5%以上，更佳為1%以上，進而較佳為1.5%以上，尤佳為2%以上，最佳為2.5%以上。另一方面，若 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Nb_2O_5 之含量分別超過8%，則有於熔融時玻璃變得容易失透而化學強化玻璃之品質降低之虞。 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Nb_2O_5 之含量分別較佳為8%以下，更佳為6%以下，進而較佳為5%以下，尤佳為4%以下，最佳為3%以下。

Ta_2O_5 、 Gd_2O_3 亦可為了改善化學強化玻璃之破碎性而含有少量，但由於折射率或反射率會變高，故而較佳為1%以下，更佳為0.5%以下，進而較佳為不含有 Ta_2O_5 、 Gd_2O_3 。

進而，於對玻璃進行著色而使用時，亦可於不阻礙達成所需之化學強化特性之範圍內添加著色成分。作為著色成分，例如，可列舉 Co_3O_4 、 MnO_2 、 Fe_2O_3 、 NiO 、 CuO 、 Cr_2O_3 、 V_2O_5 、 Bi_2O_3 、 SeO_2 、 TiO_2 、

CeO₂、Er₂O₃、Nd₂O₃等作為較佳者。

著色成分之含量以氧化物基準之莫耳百分率表示計，合計較佳為7%以下之範圍。若超過7%，則玻璃變得容易失透，故而並不理想。該含量較佳為5%以下，更佳為3%以下，進而較佳為1%以下。於優先玻璃之可見光透過率之情形時，該等成分較佳為實質上不含有。

亦可適當含有SO₃、氯化物、氟化物等作為玻璃熔融時之澄清劑。As₂O₃較佳為不含有。於含有Sb₂O₃之情形時，較佳為0.3%以下，更佳為0.1%以下，最佳為不含有。

又，本發明之化學強化玻璃可藉由於表面具有銀離子而賦予抗菌性。

又，本發明之化學強化用玻璃較佳為破壞韌性值(K1c)為0.7 MPa · m^{1/2}以上，更佳為0.75 MPa · m^{1/2}以上，進而較佳為0.77 MPa · m^{1/2}以上，尤佳為0.80 MPa · m^{1/2}以上，最佳為0.82 MPa · m^{1/2}以上。若該破壞韌性值(K1c)為0.7 MPa · m^{1/2}以上，則可有效地抑制玻璃之破壞時之破碎數。

再者，本說明書中之所謂破壞韌性值(K1c)，係藉由下述之實施例中所詳述之DCDC法，對K1-v曲線進行測定而求出的破壞韌性值。

又，本發明之化學強化玻璃較佳為內部拉伸層之面積St(MPa · μm)為StL(t)(MPa · μm)以下。若St為StL(t)以下，則即便實際上破壞，破碎數亦變少。

又，於本發明之化學強化玻璃中，內部拉伸應力CT(MPa)較佳為CTL(t)(MPa)以下。若CT為CTL(t)以下，則即便實際上破壞，破碎數亦變少。

又，於本發明中，較佳為化學強化用玻璃之楊氏模數為70 GPa以上，並且化學強化玻璃之最表面之壓縮應力值(CS_0)與距離玻璃表面1 μm 之深度之部分之壓縮應力值(CS_1)的差為50 MPa以下。若如此，則於化學強化處理後進行玻璃表面之研磨處理時之翹曲難以產生，故而較佳。

化學強化用玻璃之楊氏模數更佳為74 GPa以上，尤佳為78 GPa以上，進而較佳為82 GPa以上。楊氏模數之上限並無特別限定，例如為90 GPa以下，較佳為88 GPa以下。楊氏模數例如可藉由超音波脈衝法進行測定。

又， CS_0 與 CS_1 之差較佳為50 MPa以下，更佳為40 MPa以下，進而較佳為30 MPa以下。

又， CS_0 較佳為300 MPa以上，更佳為350 MPa以上，進而較佳為400 MPa以上。另一方面， CS_0 之上限並無特別限定，例如為1200 MPa以下，較佳為1000 MPa以下，進而較佳為800 MPa以下。

又， CS_1 較佳為250 MPa以上，更佳為300 MPa以上，進而較佳為350 MPa以上。另一方面， CS_1 之上限並無特別限定，例如為1150 MPa以下，較佳為1100 MPa以下，進而較佳為1050 MPa以下。

本發明之化學強化玻璃例如可以下述方式進行製造。

首先，準備供於化學強化處理之玻璃。供於化學強化處理之玻璃較佳為本發明之化學強化用玻璃。供於化學強化處理之玻璃可利用通常之方法進行製造。例如，調製玻璃之各成分之原料，利用玻璃熔融爐進行加熱熔融。其後，藉由公知之方法使玻璃均質化，成形為玻璃板等所需之形狀，並進行緩冷。

作為玻璃板之成形法，例如可列舉：浮式法、加壓法、熔融法及下

拉法。尤佳為適合大量生產之浮式法。又，浮式法以外之連續成形法、即熔融法及下拉法亦較佳。

其後，視需要對所成形之玻璃進行研削及研磨處理而形成玻璃基板。再者，於將玻璃基板切割成特定之形狀及尺寸，或進行玻璃基板之倒角加工之情形時，若於實施下述化學強化處理前進行玻璃基板之切割或倒角加工，則藉由其後之化學強化處理，亦會於端面形成壓縮應力層，故而較佳。

對所獲得之玻璃板實施化學強化處理後，進行洗淨及乾燥，藉此可製造本發明之化學強化玻璃。

化學強化處理可藉由先前公知之方法進行。於化學強化處理中，藉由浸漬等使玻璃板與包含離子半徑較大之金屬離子(典型而言，為K離子)之金屬鹽(例如硝酸鉀)之熔融液進行接觸，而將玻璃板中之離子半徑較小之金屬離子(典型而言，為Na離子或Li離子)置換為離子半徑較大之金屬離子。

化學強化處理(離子交換處理)並無特別限定，例如可藉由將玻璃板於加熱至360～600℃之硝酸鉀等熔融鹽中浸漬0.1～500小時而進行。再者，作為熔融鹽之加熱溫度，較佳為375～500℃，又，玻璃板於熔融鹽中之浸漬時間較佳為0.3～200小時。

作為用以進行化學強化處理之熔融鹽，可列舉：硝酸鹽、硫酸鹽、碳酸鹽、氯化物等。其中，作為硝酸鹽，可列舉：硝酸鋰、硝酸鈉、硝酸鉀、硝酸銫、硝酸銀等。作為硫酸鹽，可列舉：硫酸鋰、硫酸鈉、硫酸鉀、硫酸銫、硫酸銀等。作為碳酸鹽，可列舉：碳酸鋰、碳酸鈉、碳酸鉀等。作為氯化物，可列舉：氯化鋰、氯化鈉、氯化鉀、氯化銫、氯化銀

等。該等熔融鹽可單獨使用，亦可組合複數種使用。

於本發明中，化學強化處理之處理條件並無特別限定，只要考慮玻璃之特性、組成或熔融鹽之種類、以及最終所獲得之化學強化玻璃所需之表面壓縮應力(CS)或壓縮應力層之深度(DOL)等化學強化特性等，選擇適當之條件即可。

又，於本發明中，可僅進行一次化學強化處理，或者亦可於兩種以上之不同條件下進行複數次化學強化處理(多階段強化)。此處，例如作為第1階段之化學強化處理，係於CS相對變低之條件下進行化學強化處理，之後作為第2階段之化學強化處理，係於CS相對變高之條件下進行化學強化處理，若如此，則可一面提高化學強化玻璃之最表面之CS，一面抑制內部拉伸應力面積(St)，作為結果，可將內部拉伸應力(CT)抑制為較低。

本發明之化學強化玻璃作為行動電話、智慧型手機、攜帶型資訊終端(PDA)、平板終端等移動設備等所使用之覆蓋玻璃尤其有用。進而，作為不以攜帶為目的之電視(TV)、個人電腦(PC)、觸控面板等顯示器裝置之覆蓋玻璃；電梯牆面、房屋或大廈等建築物之牆面(整面顯示器)、窗玻璃等建築用材料；桌面；汽車或飛機等之內飾等或該等之覆蓋玻璃亦有用，又，對於藉由彎曲加工或成形而具有並非板狀之曲面形狀之框體等用途亦有用。

[實施例]

以下，藉由實施例對本發明進行說明，但本發明並不受該等限定。再者，關於表中之各測定結果，空欄表示未測定。

(化學強化玻璃之製作)

以下述方式製作表1～9所示之例S-1～S-13、S-15～S-29及S-31～S-

53之各化學強化玻璃、與例S-14及S-30之玻璃。

首先，關於例S-1～S-6、S-13～S-23、S-30～S-33，以成為表中所示之氧化物基準之莫耳百分率表示之各玻璃組成的方式利用浮拋窯製作玻璃板。適當選擇氧化物、氫氧化物、碳酸鹽或硝酸鹽等通常使用之玻璃原料，利用熔解爐進行熔解，利用浮式法，以板厚成為1.1～1.3 mm之方式成形。將所獲得之板玻璃進行切割、研削，最後將兩面加工成鏡面，而獲得長50 mm×寬50 mm×板厚t(mm)之板狀玻璃。再者，板厚t(mm)係示於表中。

又，關於例S-7～S-12、S-24～S-29、S-34～S-53之玻璃，以成為表中所示之氧化物基準之莫耳百分率表示之各玻璃組成的方式利用鉑坩堝熔融而製作玻璃板。適當選擇氧化物、氫氧化物、碳酸鹽或硝酸鹽等通常使用之玻璃原料，以玻璃之形式成為1000 g之方式進行稱量。繼而，將經混合之原料放入鉑坩堝中，投入至1500～1700℃之電阻加熱式電爐中，進行3小時左右熔融，並進行脫泡、均質化。使所獲得之熔融玻璃流入模材中，於玻璃轉移點+50℃之溫度下保持1小時後，以0.5℃/min之速度冷卻至室溫，而獲得玻璃塊。將所獲得之玻璃塊進行切割、研削，最後將兩面加工成鏡面，而獲得長50 mm×寬50 mm×板厚t(mm)之板狀玻璃。再者，板厚t(mm)係示於表中。

繼而，針對例S-1～S-13、S-15～S-29及S-31～S-53之各玻璃進行化學強化處理，藉此獲得化學強化玻璃。關於各玻璃之化學強化處理條件，係示於表中。

再者，關於例S-14及S-30之玻璃，不進行化學強化處理。

針對例S-1～S-13及S-15～S-27之各化學強化玻璃，藉由折原製作所

公司製造之表面應力計FSM-6000及附屬程式FsmV對表面壓縮應力CS(單位：MPa)、壓縮應力層之厚度DOL(單位：μm)、內部拉伸應力CT(單位：MPa)、距離玻璃表面x μm之深度之部分之壓縮應力值CS_x(單位：MPa)、距離玻璃表面x μm之深度之部分之壓縮應力值與板厚t(mm)之平方的乘積CS_x×t²(單位：MPa·mm²)、壓縮應力值成為表面壓縮應力之2分之1的距離玻璃表面之深度d_h(單位：μm)進行測定。針對例S-28～S-29及S-31～S-37、S-39、S-42、S-44，藉由上述使用Tokyo Instruments股份有限公司製造之雙折射成像系統Abrio-IM及薄片樣品之方法，對CS、DOL、CT、CS_x、CS_x×t²、d_h進行測定。針對S-38、S-40、S-41、S-43、S-45～S-53，藉由折原製作所公司製造之表面應力計FSM-6000對CS進行測定，又，藉由上述使用Abrio-IM及薄片樣品之方法，對DOL、CT、CS_x、CS_x×t²、d_h進行測定。將該等結果示於表中。

又，針對若干例，將Sc值(單位：MPa·μm)、ΔCS₁₀₀₋₉₀(單位：MPa/μm)、CS_{DOL-20}(單位：MPa)、ΔCS_{DOL-20}(單位：MPa/μm)一併表示。

又，針對例S-1～S-53之各例，基於玻璃之組成而算出X、Z值。再者，針對例S-1～S-13、S-15～S-29及S-31～S-53之各化學強化玻璃，基於化學強化處理前之玻璃組成(化學強化玻璃之母組成)算出X、Z值。將該等結果示於表中。

<失透溫度T>

將化學強化前之玻璃進行粉碎，使用4 mm網目與2 mm網目之篩子進行分級，利用純水進行洗淨後，進行乾燥而獲得碎玻璃。將2～5 g之碎玻璃載置於鉚皿上，於保持為一定溫度之電爐中保持17小時，取出至室溫之

大氣中進行冷卻後，反覆進行利用偏光顯微鏡觀察有無失透之操作，而估算出失透溫度T。將其結果示於表1中。此處，失透溫度T於T1～T2之記載中，T1意指有失透，T2意指無失透。

<T4>

針對化學強化前之玻璃，藉由旋轉黏度計(依據ASTM C 965-96)，對黏度成為 10^4 dPa·s之溫度T4進行測定。將結果示於表中。再者，附有*之數值係計算值。

<砂上落下試驗>

繼而，針對例S-1～S-13、S-15～S-29及S-31～S-45之各化學強化玻璃及例S-14、S-30之玻璃，藉由以下之試驗方法進行砂上落下試驗，而測定平均破裂高度(單位：mm)。

將表示砂上落下試驗之試驗方法之模式圖示於圖3。再者，於以下之關於砂上落下試驗之試驗方法之說明中，化學強化玻璃亦記載為「玻璃」。

首先，將玻璃13(50 mm×50 mm×板厚t(mm))經由海綿雙面膠帶12(積水化學公司製造之#2310，50 mm×50 mm×厚度3 mm)貼合於硬質尼龍製之MOC板11(50 mm×50 mm×厚度18 mm，重量：54 g)而製作測定試樣1(總重量：61 g)。繼而，將1 g之石英砂22(竹折公司製造之5號石英砂)以變得均勻之方式散佈於15 cm×15 cm之尺寸之SUS板21上，使所製作之測定試樣1以玻璃13朝下之方式自特定高度(落下高度)向散佈有石英砂22之SUS板21之表面落下。落下試驗係自落下高度：10 mm開始，並以每次提昇10 mm高度之方式實施，將玻璃13破裂時之高度設為破裂高度(單位mm)。落下試驗係對各例實施5～10次，將落下試驗中之破裂高度之平

均值設為平均破裂高度(單位：mm)。將該等結果示於表中。

圖4中表示繪製例S-1～S-35之化學強化玻璃或玻璃之DOL(單位： μm)與平均破裂高度(單位：mm)之關係而成之圖表。

圖5中表示繪製例S-1～S-35之化學強化玻璃或玻璃之CT(單位：MPa)與平均破裂高度(單位：mm)之關係而成之圖表。

又，圖6中表示針對例S-1～S-35之化學強化玻璃中DOL未達50 μm 之例，繪製玻璃之CT(單位：MPa)與平均破裂高度(單位：mm)之關係而成之圖表。

圖7中表示繪製例S-1～S-35之化學強化玻璃或玻璃之表面壓縮應力值CS(單位：MPa)與平均破裂高度(單位：mm)之關係而成的圖表。又，圖8中表示繪製例S-1～S-35之化學強化玻璃或玻璃之距離玻璃表面90 μm 之深度之部分之壓縮應力值CS₉₀(單位：MPa)與平均破裂高度(單位：mm)的關係而成之圖表。進而，圖9中表示繪製例S-1～S-35之化學強化玻璃或玻璃之距離玻璃表面100 μm 之深度之部分之壓縮應力值CS₁₀₀(單位：MPa)與平均破裂高度(單位：mm)的關係而成之圖表。

圖10中表示繪製例S-1～S-35之化學強化玻璃或玻璃之距離玻璃表面100 μm 之深度之部分之壓縮應力值CS₁₀₀(單位：MPa)與板厚t(mm)之平方的乘積(CS₁₀₀×t²)(單位：MPa·mm²)與平均破裂高度(單位：mm)之關係而成之圖表。

[表1]

表1

No.		例S-1	例S-2	例S-3	例S-4	例S-5	例S-6
樣品板厚(mm)		0.55	0.558	0.558	0.558	0.558	0.558
組成成分 mol%	SiO ₂	67.58	67.58	67.58	67.58	67.58	67.58
	Al ₂ O ₃	10.08	10.08	10.08	10.08	10.08	10.08
	B ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	P ₂ O ₅	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Li ₂ O						
	Na ₂ O	14.17	14.17	14.17	14.17	14.17	14.17
	K ₂ O	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	MgO	8.01	8.01	8.01	8.01	8.01	8.01
	CaO	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
	SrO	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	BaO						
	ZnO						
	TiO ₂						
	ZrO ₂	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
	SUM	100	100	100	100	100	100
X值		40738	40738	40738	40738	40738	40738
Z值		27245	27245	27245	27245	27245	27245
T(°C)		1210-1220	1210-1220	1210-1220	1210-1220	1210-1220	1210-1220
T4(°C)		1263	1263	1263	1263	1263	1263
第一階段 化學強化 條件	KNO ₃ 濃度(wt%)	100	100	100	100	50	40
	NaNO ₃ 濃度(wt%)					50	60
	強化溫度(°C)	425	550	450	500	450	450
	強化時間(h)	4	19	133	40	270	340
第二階段 化學強化 條件	KNO ₃ 濃度(wt%)						80
	NaNO ₃ 濃度(wt%)						20
	強化溫度(°C)						450
	強化時間(h)						4
強化分佈	CS(MPa)	1014.0	259.5	586.1	376.1	153.7	408.4
	DOL(μm)	27.7	142.5	109.0	123.3	111.4	104.8
	CT(MPa)	56.8	211.6	223.8	203.7	59.3	88.0
	dh(μm)		76	50	58	53	17
	Sc值		38911	61103	44740	16568	22306
	CS@DOL120 μm(MPa)		46.7	-44.5	8.6	-9.9	-15.4
	CS@DOL110 μm(MPa)		66.5	-4.2	35.5	1.6	-4.2
	CS@DOL100 μm(MPa)		85.9	39.2	63.3	13.7	9.1
	CS@DOL90 μm(MPa)		104.7	85.4	92.0	26.3	20.0
	CS@DOL50 μm(MPa)		176.0	294.1	214.0	80.7	69.9
	CS@DOL30 μm(MPa)		209.8	408.5	278.1	109.5	118.7
	CS@DOL120 μm*(t ²)		14.5	-13.8	2.7	-3.1	-4.8
	CS@DOL110 μm*(t ²)		20.7	-1.3	11.1	0.5	-1.3
	CS@DOL100 μm*(t ²)		26.7	12.2	19.7	4.3	2.8
	CS@DOL90 μm*(t ²)		32.6	26.6	28.7	8.2	6.2
	CS@DOL50 μm*(t ²)		54.8	91.6	66.6	25.1	21.8
	CS@DOL30 μm*(t ²)		65.3	127.2	86.6	34.1	37.0
砂狀落下試驗破裂落下高度平均值(mm)		104.0	432.5	420.0	541.0	228.0	270.0
ΔCS ₁₀₀₋₉₀ (MPa/μm)			1.88	4.63	2.87	1.26	1.08

[表2]

表2

No.		例S-7	例S-8	例S-9	例S-10	例S-11	例S-12
樣品板厚(mm)		0.55	0.55	0.55	0.8	0.8	0.8
組成成分 mol%	SiO ₂	68	68	68	68	68	68
	Al ₂ O ₃	10	10	10	10	10	10
	B ₂ O ₃						
	P ₂ O ₅						
	Li ₂ O						
	Na ₂ O	8	8	8	8	8	8
	K ₂ O						
	MgO	14	14	14	14	14	14
	CaO						
	SrO						
	BaO						
	ZnO						
	TiO ₂						
	ZrO ₂						
	SUM	100	100	100	100	100	100
X值		47832	47832	47832	47832	47832	47832
Z值		30950	30950	30950	30950	30950	30950
T(℃)		1400以上	1400以上	1400以上	1400以上	1400以上	1400以上
T4(℃)		※1312	※1312	※1312	※1312	※1312	※1312
第一階段 化學強化 條件	KNO ₃ 濃度(wt%)	80	80	80	80	80	80
	NaNO ₃ 濃度(wt%)	20	20	20	20	20	20
	強化溫度(℃)	500	500	500	500	500	500
	強化時間(h)	578	578	578	578	578	578
第二階段 化學強化 條件	KNO ₃ 濃度(wt%)		100	100		100	100
	NaNO ₃ 濃度(wt%)						
	強化溫度(℃)		500	500		500	500
	強化時間(h)		1	3		1	3
強化分佈	CS(MPa)	334.6	600.0	588.6	294.1	600.0	647.2
	DOL(μm)	110.7	112.0	113.6	127.0	130.0	139.8
	CT(MPa)	136.4		163.1	70.5		113.1
	dh(μm)	64		19	56		22
	Sc值						
	CS@DOL120 μm(MPa)	-21.6		-12.2	11.6		37.3
	CS@DOL110 μm(MPa)	1.6		7.0	29.5		57.4
	CS@DOL100 μm(MPa)	26.4		26.8	48.9		78.2
	CS@DOL90 μm(MPa)	52.6		47.2	69.6		99.7
	CS@DOL50 μm(MPa)	170.2		134.5	162.9		191.9
	CS@DOL30 μm(MPa)	234.5		206.9	214.2		263.5
	CS@DOL120 μm*(t^2)	-6.5		-3.7	7.4		23.9
	CS@DOL110 μm*(t^2)	0.5		2.1	18.9		36.7
	CS@DOL100 μm*(t^2)	8.0		8.1	31.3		50.0
	CS@DOL90 μm*(t^2)	15.9		14.3	44.5		63.8
	CS@DOL50 μm*(t^2)	51.5		40.7	104.2		122.8
	CS@DOL30 μm*(t^2)	70.9		62.6	137.1		168.6
砂狀落下試驗破裂落下高度平均值(mm)		438.0	480.0	576.7	532.0	485.0	600.0
ΔCS ₁₀₀₋₉₀ (MPa/μm)		2.63		2.04	2.07		2.15

[表3]

表3

No.		例S-13	例S-14	例S-15	例S-16	例S-17	例S-18
樣品板厚(mm)		0.78	0.825	0.825	0.825	0.825	0.809
組成成分 mol%	SiO ₂	67.58	67.58	67.58	67.58	67.58	67.58
	Al ₂ O ₃	10.08	10.08	10.08	10.08	10.08	10.08
	B ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	P ₂ O ₅	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Li ₂ O						
	Na ₂ O	14.17	14.17	14.17	14.17	14.17	14.17
	K ₂ O	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	MgO	8.01	8.01	8.01	8.01	8.01	8.01
	CaO	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
	SrO	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	BaO						
	ZnO						
	TiO ₂						
	ZrO ₂	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
	SUM	100	100	100	100	100	100
X值		40738	40738	40738	40738	40738	40738
Z值		27245	27245	27245	27245	27245	27245
T(℃)		1210-1220	1210-1220	1210-1220	1210-1220	1210-1220	1210-1220
T4(℃)		1263	1263	1263	1263	1263	1263
第一階段 化學強化 條件	KNO ₃ 濃度(wt%)	50	無強化處理	100	100	100	70
	NaNO ₃ 濃度(wt%)	50	無強化處理				30
	強化溫度(℃)	450		450	450	450	450
	強化時間(h)	270		4 hr	6 hr		159
第二階段 化學強化 條件	KNO ₃ 濃度(wt%)						
	NaNO ₃ 濃度(wt%)						
	強化溫度(℃)						
	強化時間(h)						
強化分佈	CS(MPa)	208.0	0.0	957.3	920.0	602.8	319.3
	DOL(μm)	118.1	0.0	34.6	46.9	145.5	130.4
	CT(MPa)	67.5	0.0	34.5	59.0	177.3	78.7
	dh(μm)	59		16		67	62
	Sc值	34238		31334		82538	38312
	CS@DOL120 μm(MPa)	-2.4	0.0	0.0		86.6	12.1
	CS@DOL110 μm(MPa)	7.4	0.0	0.0		123.7	35.8
	CS@DOL100 μm(MPa)	32.5	0.0	0.0		162.3	59.9
	CS@DOL90 μm(MPa)	48.0	0.0	0.0		202.4	81.6
	CS@DOL50 μm(MPa)	121.8	0.0	0.0		373.8	193.4
	CS@DOL30 μm(MPa)	158.4	0.0	104.2		464.3	251.3
	CS@DOL120 μm*(t^2)	-1.5	0.0	0.0		58.9	7.9
	CS@DOL110 μm*(t^2)	4.5	0.0	0.0		84.2	23.4
	CS@DOL100 μm*(t^2)	19.8	0.0	0.0		110.5	39.2
	CS@DOL90 μm*(t^2)	29.2	0.0	0.0		137.7	53.4
	CS@DOL50 μm*(t^2)	74.1	0.0	0.0		254.4	126.6
	CS@DOL30 μm*(t^2)	96.3	0.0	70.9		316.0	164.5
砂狀落下試驗破裂落下高度平均值(mm)		422.5	139.0	129.0	91.0	449.0	426.0
25 mm×25 mm尺寸破碎數(個)							
ΔCS ₁₀₀₋₉₀ (MPa/μm)		1.55				4.00	2.17

[表4]

表4

No.		例S-19	例S-20	例S-21	例S-22	例S-23	例S-24
樣品板厚(mm)		0.979	0.75	0.75	0.75	0.75	0.8
組成成分 mol%	SiO ₂	67.58	64.2	64.2	64.2	64.2	64.48
	Al ₂ O ₃	10.08	8	8	8	8	14.38
	B ₂ O ₃	0.00					5.06
	P ₂ O ₅	0.00					
	Li ₂ O						
	Na ₂ O	14.17	12.5	12.5	12.5	12.5	13.7
	K ₂ O	0.05	4	4	4	4	0.01
	MgO	8.01	10.5	10.5	10.5	10.5	2.31
	CaO	0.06	0.1	0.1	0.1	0.1	0.04
	SrO	0.01	0.1	0.1	0.1	0.1	
	BaO		0.1	0.1	0.1	0.1	
	ZnO						
	TiO ₂						
	ZrO ₂	0.04	0.5	0.5	0.5	0.5	
	SUM	100	100	100	100	100	99.98
X值		40738					39224
Z值		27245					26120
T(°C)		1210-1220	1154以下	1154以下	1154以下	1154以下	
T4(°C)		1263	1176	1176	1176	1176	
第一階段 化學強化 條件	KNO ₃ 濃度(wt%)	50	100	100	100	100	100
	NaNO ₃ 濃度(wt%)	50					
	強化溫度(°C)	450	450	450	450	450	450
	強化時間(h)	217					3 hr
第二階段 化學強化 條件	KNO ₃ 濃度(wt%)						
	NaNO ₃ 濃度(wt%)						
	強化溫度(°C)						
	強化時間(h)						
強化分佈	CS(MPa)	216.0	401.4	322.7	631.4	600.0	1025.0
	DOL(μm)	124.5	90.7	117.2	95.9	150.0	25.5
	CT(MPa)	35.8	54.3	82.3	107.1	200.0	34.9
	dh(μm)	55	29	53	38		
	Sc值	24747	26914	35176	51737		
	CS@DOL120 μm(MPa)	5.2	-45.1	-5.7	-72.9		
	CS@DOL110 μm(MPa)	17.8	-34.0	14.9	-45.3		
	CS@DOL100 μm(MPa)	31.7	-18.5	37.1	-14.4		
	CS@DOL90 μm(MPa)	46.9	1.3	60.8	21.4		
	CS@DOL50 μm(MPa)	116.7	118.8	169.0	231.3		
	CS@DOL30 μm(MPa)	155.5	195.3	229.0	377.7		
	CS@DOL120 μm*(t^2)	4.9	-25.4	-3.2	-41.0		
	CS@DOL110 μm*(t^2)	17.1	-19.1	8.4	-25.5		
	CS@DOL100 μm*(t^2)	30.4	-10.4	20.9	-8.1		
	CS@DOL90 μm*(t^2)	44.9	0.7	34.2	12.0		
	CS@DOL50 μm*(t^2)	111.8	66.8	95.1	130.1		
	CS@DOL30 μm*(t^2)	149.0	109.9	128.8	212.5		
砂狀落下試驗破裂落下高度平均值(mm)		401.0	172.0	370.0	203.0	390.0	94.0
25 mm×25 mm尺寸破碎數(個)		2					
ΔCS ₁₀₀₋₉₀ (MPa/μm)		1.51	1.98	2.38	3.57		

[表5]

表5

No.		例S-25	例S-26	例S-27	例S-28	例S-29	例S-30
樣品板厚(mm)		0.8	0.817	0.843	0.6	0.6	1.1
組成成分 mol%	SiO ₂	64.48	56.12	56.12	70	70	64.5
	Al ₂ O ₃	14.38	17.18	17.18	6	6	12
	B ₂ O ₃	5.06			0	0	0
	P ₂ O ₅		6.84	6.84			
	Li ₂ O				16	16	12.8
	Na ₂ O	13.7	16.77	16.77	4	4	5.5
	K ₂ O	0.01	0.30	0.30	0	0	3.4
	MgO	2.31	2.66	2.66	2	2	0
	CaO	0.04			0	0	0
	SrO				0	0	0
	BaO				0	0	0
	ZnO						
	TiO ₂						
	ZrO ₂				2	2	1.8
	SUM	99.98	99.88	99.88	100	100	100
X值		39224	29493	29493	45332	45332	41611
Z值		26120	19516	19516	30859	30859	28306
T(°C)					1000以下	1000以下	1000-1050
T4(°C)					1037	1037	1063
第一階段 化學強化 條件	KNO ₃ 濃度(wt%)	80	99.5	50			無強化處理
	NaNO ₃ 濃度(wt%)	20	0.5	50	100	100	無強化處理
	強化溫度(°C)	450	400	450			
	強化時間(h)	230hr	2	20			
第二階段 化學強化 條件	KNO ₃ 濃度(wt%)			96			
	NaNO ₃ 濃度(wt%)						
	強化溫度(°C)			400			
	強化時間(h)			0.33			
強化分佈	CS(MPa)	430	1000	887	360	300	0
	DOL(μm)	139	21	94.3	102	150	0
	CT(MPa)	133.0	27.1	45.0			
	dh(μm)	70		7			
	Sc值	62383		28077			
	CS@DOL120 μm(MPa)	74.8		-37.5			0
	CS@DOL110 μm(MPa)	100.3		-24.0			0
	CS@DOL100 μm(MPa)	94.8		-9.2			0
	CS@DOL90 μm(MPa)	156.9		7.4			0
	CS@DOL50 μm(MPa)	263.9		96.6			0
	CS@DOL30 μm(MPa)	343.0		154.4			0
	CS@DOL120 μm*(t^2)	47.9		-26.6			0
	CS@DOL110 μm*(t^2)	64.2		-17.1			0
	CS@DOL100 μm*(t^2)	60.7		-6.6			0
	CS@DOL90 μm*(t^2)	100.4		5.2			0
	CS@DOL50 μm*(t^2)	168.9		68.6			0
	CS@DOL30 μm*(t^2)	219.5		109.7			0
砂狀落下試驗破裂落下高度平均值(mm)		514.0	136.0	150.0	129.0	436.0	158.0
ΔCS ₁₀₀₋₉₀ (MPa/μm)		6.21		1.66			
CS _{DOL-20} (MPa)				34.3			
ΔCS _{DOL-20} (MPa/μm)				1.72			

[表6]

表6

No.		例S-31	例S-32	例S-33	例S-34	例S-35
樣品板厚(mm)		1.1	0.8	0.8	0.6	0.6
組成成分 mol%	SiO ₂	64.5	64.5	64.5	65.67	65.67
	Al ₂ O ₃	12	12	12	11.67	11.67
	B ₂ O ₃	0	0	0	0.41	0.41
	P ₂ O ₅					
	Li ₂ O	12.8	12.8	12.8	10.69	10.69
	Na ₂ O	5.5	5.5	5.5	9.60	9.60
	K ₂ O	3.4	3.4	3.4	0.07	0.07
	MgO	0	0	0	0.00	0.00
	CaO	0	0	0	0.83	0.83
	SrO	0	0	0	0.00	0.00
	BaO	0	0	0		
	ZnO					
	TiO ₂					
	ZrO ₂	1.8	1.8	1.8	1.07	1.07
	SUM	100	100	100	100	100
X值		41611	41611	41611	42387	42387
Z值		28306	28306	28306	28937	28937
T(℃)		1000-1050	1000-1050	1000-1050		
T4(℃)		1063	1063	1063		
第一階段 化學強化 條件	KNO ₃ 濃度(wt%)		95	95	95	95
	NaNO ₃ 濃度(wt%)	100	5	5	5	5
	強化溫度(℃)	425	380	380	380	380
	強化時間(h)	6	8	15	8	15
第二階段 化學強化 條件	KNO ₃ 濃度(wt%)					
	NaNO ₃ 濃度(wt%)					
	強化溫度(℃)					
	強化時間(h)					
強化分佈	CS(MPa)	300	432.0	339.4	457.4	452.6
	DOL(μm)	150	100.7	129.5	116.6	118.6
	CT(MPa)		34.3	41.5	55.5	50.4
	dh(μm)		6.5	13.5	4	4.5
	Sc值					
	CS@DOL120 μm(MPa)		-12.6	4.4	-4.5	-2.9
	CS@DOL110 μm(MPa)		-8.4	12.1	4.3	3.9
	CS@DOL100 μm(MPa)		4.2	18.1	11.1	11.8
	CS@DOL90 μm(MPa)		9.4	27.8	18.5	17.7
	CS@DOL50 μm(MPa)		56.8	67.3	59.7	45.9
	CS@DOL30 μm(MPa)		92.0	90.2	84.2	59.0
	CS@DOL120 μm*(t^2)		-8.1	2.8	-1.6	-1.1
	CS@DOL110 μm*(t^2)		-5.4	7.8	1.6	1.4
	CS@DOL100 μm*(t^2)		2.7	11.6	4.0	4.2
	CS@DOL90 μm*(t^2)		6.0	17.8	6.6	6.4
	CS@DOL50 μm*(t^2)		36.4	43.1	21.5	16.5
	CS@DOL30 μm*(t^2)		58.9	57.7	30.3	21.2
砂狀落下試驗破裂落下高度平均值(mm)		548.0	256.0	222.0	232.0	204.0
ΔCS ₁₀₀₋₉₀ (MPa/μm)			0.52	0.97	0.74	0.59
CS _{DOL 20} (MPa)			18.6	14.1	13.9	12.7
ΔCS _{DOL-20} (MPa/μm)			0.93	0.70	0.70	0.64

[表7]

表7

No.		例S-36	例S-37	例S-38	例S-39	例S-40
樣品板厚(mm)		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
組成成分 mol%	SiO ₂	70	70	70	70	70
	Al ₂ O ₃	10	10	10	10	10
	B ₂ O ₃					
	P ₂ O ₅					
	Li ₂ O	10	10	10	10	10
	Na ₂ O	3	3	3	3	3
	K ₂ O	1	1	1	1	1
	MgO	5	5	5	5	5
	CaO					
	SrO					
	BaO					
	ZnO					
	TiO ₂					
	ZrO ₂	1	1.00	1.00	1	1
	SUM	100	100	100	100	100
X值		46133	46133	46133	46133	46133
Z值		30766	30766	30766	30766	30766
T(℃)		1194-1200	1194-1200	1194-1200	1194-1200	1194-1200
T4(℃)		1211	1211	1211	1211	1211
第一階段 化學強化 條件	KNO ₃ 濃度(wt%)	100	98	98	98	96.5
	NaNO ₃ 濃度(wt%)		2	2	2	3.5
	強化溫度(℃)	450	400	450	450	450
	強化時間(h)	6	6	6	6	6
第二階段 化學強化 條件	KNO ₃ 濃度(wt%)					
	NaNO ₃ 濃度(wt%)	100	100	100	100	100
	強化溫度(℃)	425	425	425	425	425
	強化時間(h)	5	1	3	3.25	2.5
強化分佈	CS(MPa)	416	298	537	310	484
	DOL(μm)	124	115	127	124	130
	CT(MPa)	-61	-69	-61	-73	-77
	dh(μm)					
	Sc值	31703	34235	27916	32402	32098
	CS@DOL120 μm(MPa)					
	CS@DOL110 μm(MPa)					
	CS@DOL100 μm(MPa)	22.8	16.5	23.5	26.0	29.2
	CS@DOL90 μm(MPa)	36.9	28.9	31.8	38.4	40.0
	CS@DOL50 μm(MPa)					
	CS@DOL30 μm(MPa)					
	CS@DOL120 μm*(t^2)					
	CS@DOL110 μm*(t^2)					
	CS@DOL100 μm*(t^2)	14.6	10.5	15.0	16.7	18.7
	CS@DOL90 μm*(t^2)	23.6	18.5	20.4	24.6	25.6
	CS@DOL50 μm*(t^2)					
	CS@DOL30 μm*(t^2)					
砂狀落下試驗破裂落下高度平均值(mm)		488.0	413.0	460.0	478.0	496.7
25 mm×25 mm尺寸破碎數(個)		4	2	2	12	6
ΔCS ₁₀₀₋₉₀ (MPa/μm)		1.41	1.25	0.83	1.24	1.08
CS _{DOL-20} (MPa)		21.4	25.0	17.3	20.5	16.4
ΔCS _{DOL-20} (MPa/μm)		1.07	1.25	0.86	1.02	0.82

[表8]

表8

No.		例S-41	例S-42	例S-43	例S-44	例S-45
樣品板厚(mm)		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
組成成分 mol%	SiO ₂	70	70	70	70	70
	Al ₂ O ₃	10	10	10	10	10
	B ₂ O ₃					
	P ₂ O ₅					
	Li ₂ O	10	10	10	10	10
	Na ₂ O	3	3	3	3	3
	K ₂ O	1	1	1	1	1
	MgO	5	5	5	5	5
	CaO					
	SrO					
	BaO					
	ZnO					
	TiO ₂					
	ZrO ₂	1	1	1	1	1.00
	SUM	100	100	100	100	100
X值		46133	46133	46133	46133	46133
Z值		30766	30766	30766	30766	30766
T(℃)		1194-1200	1194-1200	1194-1200	1194-1200	1194-1200
T4(℃)		1211	1211	1211	1211	1211
第一階段 化學強化 條件	KNO ₃ 濃度(wt%)	95		95	92.5	90
	NaNO ₃ 濃度(wt%)	5	100	5	7.5	10
	強化溫度(℃)	450	425	450	450	450
	強化時間(h)	6	1.5	7.5	2.5	1.5
第二階段 化學強化 條件	KNO ₃ 濃度(wt%)		95			
	NaNO ₃ 濃度(wt%)	100	5			
	強化溫度(℃)	425	450			
	強化時間(h)	2	6			
強化分佈	CS(MPa)	554	469	691		715
	DOL(μm)	149	173	164	129	120
	CT(MPa)	-83	-77	-44	-73	-55
	dh(μm)					
	Sc值	38570	29319	18731	34849	33479
	CS@DOL120 μm(MPa)					
	CS@DOL110 μm(MPa)					
	CS@DOL100 μm(MPa)	41.0	51.7	37.8	34.2	27.0
	CS@DOL90 μm(MPa)	52.3	55.3	42.0	47.6	42.0
	CS@DOL50 μm(MPa)					
	CS@DOL30 μm(MPa)					
	CS@DOL120 μm*(t^2)					
	CS@DOL110 μm*(t^2)					
	CS@DOL100 μm*(t^2)	26.2	33.1	24.2	21.9	17.3
	CS@DOL90 μm*(t^2)	33.5	35.4	26.9	30.5	26.9
	CS@DOL50 μm*(t^2)					
	CS@DOL30 μm*(t^2)					
砂狀落下試驗破裂落下高度平均值(mm)		509.0	360.0	456.0	313.0	406.0
25 mm×25 mm尺寸破碎數(個)		322	2	2	6	2
ΔCS ₁₀₀₋₉₀ (MPa/μm)		1.14	0.36	0.42	1.34	1.50
CS _{DOL-20} (MPa)		17.2	10.6	14.6	23.0	27.0
ΔCS _{DOL-20} (MPa/μm)		0.86	0.53	0.73	1.15	1.35

[表9]

表9

No.		例S-46	例S-47	例S-48	例S-49	例S-50	例S-51	例S-52	例S-53
樣品板厚(mm)		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
組成成分 mol%	SiO ₂	69	69	69	69	70	70	70	70
	Al ₂ O ₃	9	9	9	9	7.5	7.5	7.5	7.5
	B ₂ O ₃								
	P ₂ O ₅								
	Li ₂ O	9.5	9.5	9.5	9.5	8	8	8	8
	Na ₂ O	4.5	4.5	4.5	4.5	5.3	5.3	5.3	5.3
	K ₂ O	1	1	1	1	1	1	1	1
	MgO	6	6	6	6	7	7	7	7
	CaO					0.2	0.2	0.2	0.2
	SrO								
	BaO								
	ZnO								
	TiO ₂	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
	ZrO ₂	1	1.00	1.00	1	1	1	1	1
	SUM	100.04	100.04	100.04	100.04	100.04	100.04	100.04	100.04
X值		45856	45856	45856	45856	45114	45114	45114	45114
Z值		30462	30462	30462	30462	29915	29915	29915	29915
T(°C)		1116-1130	1116-1130	1116-1130	1116-1130	1090-1100	1090-1100	1090-1100	1090-1100
T4(°C)		1163	1163	1163	1163	1159	1159	1159	1159
第一階段 化學強化 條件	KNO ₃ 濃度(wt%)								
	NaNO ₃ 濃度(wt%)	100	100	100	100	100	100	100	100
	強化溫度(°C)	450	450	450	450	450	450	450	450
	強化時間(h)	1	1	1	1	1	1	1	1
第二階段 化學強化 條件	KNO ₃ 濃度(wt%)	100	99	98	95	100	99	98	95
	NaNO ₃ 濃度(wt%)		1	2	5		1	2	5
	強化溫度(°C)	450	450	450	450	450	450	450	450
	強化時間(h)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
強化分佈	CS(MPa)	910	862	859	792	885	851	821	749
	DOL(μm)	149	143	147	142	134	139	135	132
	CT(MPa)	56	63	57	67	48	49	49	53
	dh(μm)								
	Sc值	23020	29456	24529	32824	19597	20477	20660	24574
	CS@DOL120 μm(MPa)	22.1	25.3	22.0	21.0	9.5	10.7	12.0	11.1
	CS@DOL110 μm(MPa)	29.9	32.7	30.0	33.6	16.7	19.1	17.6	19.3
	CS@DOL100 μm(MPa)	39.5	43.9	41.3	48.1	23.6	27.3	27.6	29.3
	CS@DOL90 μm(MPa)	46.9	54.2	49.8	60.3	31.2	35.5	37.6	38.7
	CS@DOL50 μm(MPa)	79.0	101.5	84.4	119.0	59.7	67.6	74.8	89.8
	CS@DOL30 μm(MPa)	88.3	121.7	94.3	152.1	68.8	77.5	91.0	119.3
	CS@DOL120 μm*(t^2)	14.2	16.2	14.1	13.5	6.1	6.9	7.7	7.1
	CS@DOL110 μm*(t^2)	19.1	20.9	19.2	21.5	10.7	12.2	11.3	12.4
	CS@DOL100 μm*(t^2)	25.3	28.1	26.4	30.8	15.1	17.5	17.7	18.7
	CS@DOL90 μm*(t^2)	30.0	34.7	31.9	38.6	19.9	22.7	24.1	24.7
	CS@DOL50 μm*(t^2)	50.6	65.0	54.0	76.1	38.2	43.3	47.9	57.4
	CS@DOL30 μm*(t^2)	56.5	77.9	60.3	97.3	44.1	49.6	58.3	76.4
砂狀落下試驗破裂落下高度平均值 (mm)									
25 mm×25 mm尺寸破碎數(個)		2	2	2	2	2	2	2	2
ΔCS ₁₀₀₋₉₀ (MPa/μm)		0.74	1.03	0.85	1.22	0.76	0.82	1.00	0.94
CS _{DOL-20} (MPa)		13.8	19.6	15.3	19.0	13.6	13.5	15.1	17.6
ΔCS _{DOL-20} (MPa/μm)		0.69	0.98	0.77	0.95	0.68	0.68	0.76	0.88

根據表1～9及圖4～6之結果而掌握如下情況：於DOL為0～50 μm附

第 48 頁(發明說明書)

近之區域中，存在隨著DOL變大，平均破裂高度少許變低之傾向。又，可知於DOL未達50 μm 之區域中，CT變得越大，平均破裂高度變得越低之傾向。另一方面，掌握如下情況：於DOL為100 μm 以上之例中，存在平均破裂高度變高之傾向。

根據圖7～9，可知平均破裂高度與CS之相關性較小，與內部之壓縮應力CS₉₀、CS₁₀₀之相關性較高。可知若CS₉₀、CS₁₀₀分別超過30 MPa、20 MPa，則平均破裂高度成為300 mm左右以上，而可達成大幅之強度提高。

根據圖10可知，平均破裂高度與CS₁₀₀×t²之相關性較高。可知若CS₁₀₀×t²超過5 MPa·mm²，則平均破裂高度成為300 mm左右以上，而可達成大幅之強度提高。

< 壓頭壓入試驗 >

針對具有25 mm×25 mm×板厚t(mm)之尺寸之例S-19及例S-36～S-53之化學強化玻璃，藉由使用對面角之壓頭角度為60度之金剛石壓頭，並保持3～10 kgf之負荷15秒鐘之壓頭壓入試驗，使化學強化玻璃破壞，對破壞後之化學強化玻璃之破碎數進行計數。將該等結果示於表4及表7～9。

< 損傷後或未損傷時之4點彎曲試驗 >

於與例S-1相同之條件下藉由浮式法而製作具有與例S-1相同之玻璃組成且厚度為1.1～1.3 mm之玻璃板。將所獲得之板玻璃進行切割、研削，最後將兩面加工成鏡面，而獲得長5 mm×寬40 mm×厚度1.0 mm之板狀玻璃。其後，於表10之例4PB-1～4PB-6之欄所示之各化學強化條件下進行化學強化處理，而製作例4PB-1～4PB-6之各化學強化玻璃。

又，於與例S-7相同之條件下藉由鉑坩堝熔融而製作具有與例S-7相同之玻璃組成之玻璃塊。將所獲得之玻璃塊進行切割、研削，最後將兩面加工成鏡面，而獲得長5 mm×寬40 mm×厚0.8 mm之板狀玻璃。其後，於下述表10之例4PB-7～4PB-9之欄所示之各化學強化條件下進行化學強化處理，而製作例4PB-7～4PB-9之各化學強化玻璃。

再者，表10中之所謂強化溫度(單位：℃)，係化學強化處理時之熔融鹽之溫度。又，所謂鹽濃度，係表示KNO₃於化學強化處理時所使用之熔融鹽中之以重量基準計之比例＝(KNO₃/KNO₃ + Na₂O)×100(單位：%)。又，所謂強化時間，表示玻璃浸漬於熔融鹽中之時間(單位：時間)。

又，針對例4PB-1～4PB-9之各化學強化玻璃，藉由折原製作所公司製造之表面應力計FSM-6000及附屬程式FsmV對表面壓縮應力(CS、單位：MPa)及壓縮應力層之厚度(DOL，單位：μm)進行測定。又，基於所獲得之CS及DOL，算出內部拉伸應力(CT，單位：MPa)。將該等結果示於表10及表11。

[表10]

表10

No.	板厚	強化溫度1	鹽濃度1	強化時間1	強化溫度2	鹽濃度2	強化時間2	CS	DOL	CT	dh
例4PB-1	1.0	550	80	18				239	138	66.7	
例4PB-2	1.0	550	100	13				352	127	82.9	
例4PB-3	1.0	550	80	37				185	162	71.6	
例4PB-4	1.0	500	100	40				475	153	161	
例4PB-5	1.0	450	50	4				270	26	9.8	13
例4PB-6	1.0	550	80	6				320	91	43.9	
例4PB-7	0.8	500	80	578				294	127	70	56
例4PB-8	0.8	500	80	578	500	100	1	655	124	86	13.5
例4PB-9	0.8	500	80	578	500	100	3	647	140	113	22

將金剛石壓頭(對面角之壓頭角度：110°)以負荷0.5 Kgf、1 Kgf、

1.5 Kgf或2 Kgf壓抵於例4PB-1～4PB-9之各化學強化玻璃15秒鐘，藉此使玻璃表面損傷。繼而，於下跨距30 mm、上跨距10 mm、十字頭速度0.5 mm/min之條件下進行4點彎曲試驗，對各損傷條件下之破壞應力(MPa)進行測定。將未損傷時、及各壓頭壓入負荷時之進行過4點彎曲試驗之情形時的破壞應力值(彎曲強度，單位：MPa)示於表11及圖11。再者，圖11中，(a)～(i)分別表示對例4PB-1～4PB-9之各化學強化玻璃之試驗結果。

[表11]

表11

	例 4PB-1	例 4PB-2	例 4PB-3	例4PB- 4	例 4PB-5	例 4PB-6	例 4PB-7	例 4PB-8	例 4PB-9
CS	239	352	185	475	270	320	294	655	647
DOL	138	127	162	153	26	91	127	124	140
CT	66.7	82.9	71.6	160.5	9.8	43.9	70	86	113
dh					13		56.0	13.5	22.0
未損傷時之彎曲強度MPa	254	465	223	654	526	400	346	646	653
0.5 kgf損傷時之彎曲強度MPa	253	450	222	634	86	403	340	459	616
1 kgf損傷時之彎曲強度MPa	257	493	221	624	69	301	339	335	344
2 kgf損傷時之彎曲強度MPa	254	480	222	613	52	0	311	281	330

圖12中表示繪製未損傷時之破壞強度與CS之關係而成者。根據圖12可知，若CS為300 MPa以上，則未損傷時之破壞強度可達到350 MPa以上。於使智慧型手機或平板PC落下時，於覆蓋玻璃表面產生拉伸應力，其大小達到350 MPa左右。因此，較理想為CS為300 MPa以上。圖13中表示繪製例4PB-1～4PB-9之2 kgf損傷時之破壞強度與DOL之關係而成者。若為DOL為100 μm以上之化學強化玻璃，則表示即便於利用金剛石壓頭(對面角之壓頭角度：110°)之2 kgf下之損傷後，破壞強度亦為200 MPa以

上，即便於更高負荷下之損傷後，亦保持更高之破壞強度，即便為已損傷之狀態，亦作為覆蓋玻璃具有更高之可靠性。DOL較佳為100 μm以上，更佳為110 μm以上，進而較佳為120 μm以上，尤佳為130 μm以上。

根據以上之結果可知，於CS₉₀、CS₁₀₀、及CS₁₀₀×t²分別超過30 MPa、超過20 MPa、超過5 MPa·mm²時，對砂上落下試驗可達成明確之強度提高。又，可知於CS₉₀、CS₁₀₀、及CS₁₀₀×t²分別超過50 MPa、超過30 MPa、超過7 MPa·mm²時，對砂上落下試驗可達成大幅之強度提高。又，可知於CS超過300 MPa時，破壞強度充分地超過350 MPa，而可達成作為覆蓋玻璃之充分之破壞強度。

圖14中表示板厚1 mm之假想之化學強化玻璃之應力分佈。又，表12表示各分佈之CS、DOL、CT、Sc、St。圖14及表12之強化分佈係藉由下式而製作者。

$$F(x) = \alpha + \text{ERFC}(\beta \times x) - \text{CT}$$

再者，x係距離玻璃表面之深度，函數ERFC(c)係互補誤差函數。常數α、β之值係示於表12。

[表12]

表12

	α	β	CS MPa	DOL μm	CT MPa	CS90 MPa	CS100 MPa	壓縮應力層之 面積Sc MPa·μm	內部拉伸應力層 之面積St MPa·μm
分佈1	344	0.009	300	120	43.6	43.1	26.3	30000	30200
分佈2	398	0.0096	350	115	47.1	41.1	22.3	33300	33400
分佈3	458	0.0091	400	119	57.6	55.5	33.2	39600	40000
分佈4	511	0.0095	450	116	60.9	54.9	30.7	43100	42900

根據上述結果，預測具有該等分佈之化學強化玻璃會達成對砂上落下試驗及端面彎曲具有較高之強度。預測越為導入了更高之CS值及更高

之CS₉₀、CS₁₀₀之化學強化玻璃，越為高強度，且根據表12可知，本發明之化學強化玻璃之Sc值成為30000 MPa·μm左右以上。此時，St值係如上述般與Sc值相等之值。較理想為於意外發生破壞時，玻璃更安全地破碎，為此，較理想為下述之St 極限值為更大之值。

< X、Y、Z值與玻璃之破碎數之關係 >

為了對玻璃組成與化學強化玻璃之破碎性之關係進行評價，藉由各種化學強化條件而製作具有各種St值之化學強化玻璃，調查破壞時之破碎數與St值之關係。具體而言，對25 mm×25 mm×厚度t(mm)之玻璃，以內部拉伸應力面積(St；單位MPa·μm)產生變化之方式於各種化學強化處理條件下進行化學強化處理，而製作具有各種內部拉伸應力面積(St；單位MPa·μm)之化學強化玻璃。然後，將破碎數成為10個之內部拉伸應力面積(St；單位MPa·μm)規定為St 極限值，又，將破碎數成為10個之內部拉伸應力CT(單位：MPa)規定為CT 極限值。於破碎數超過10個之情形時，使用未達10個之最大破碎數n個之St值即Stn值、與超過10個之最小破碎數m個之St值即Stm值，藉由下式規定St 極限值。

$$\text{St極限值} = \text{Stn} + (10 - n) \times (\text{Stm} - \text{Stn}) / (m - n)$$

又，於破碎數超過10個之情形時，使用未達10個之最大破碎數n個之CT值即CTn值、與超過10個之最小破碎數m個之CT值即CTm值，藉由下式規定CT 極限值。

$$\text{CT極限值} = \text{CTn} + (10 - n) \times (\text{CTm} - \text{CTn}) / (m - n)$$

再者，St值、及CT值係使用藉由折原製作所公司製造之表面應力計FSM-6000進行測定並藉由附屬程式FsmV進行解析之值St_F、CT_F、或藉由使用雙折射成像系統Abrio-IM及薄片化樣品之測定而獲得之值St_A、

CT_A，以下述方式進行定義。

$$St = St_F = 1.515 \times St_A$$

$$CT = CT_F = 1.28 \times CT_A$$

此處，CT_F係與利用F_{sm}V進行解析之值CT_{CV}相等之值。

圖15及表13中表示t為1 mm時之測定例。圖15表示St 極限及CT 極限之測定例，(a)係表示板厚(t)為1 mm時之內部拉伸應力層之面積St(MPa・μm)與破碎數之關係的圖表，(b)係表示(a)中之由虛線包圍之部分之擴大圖。又，(c)係表示板厚(t)為1 mm時之內部拉伸應力CT(MPa)與破碎數之關係的圖表，(d)係(c)中之由虛線包圍之部分之擴大圖。(b)之St_{L10}及(d)之CT_{L10}分別表示破碎數成為10個時之內部拉伸應力面積(St；單位MPa・μm)、及內部拉伸應力(CT；單位MPa)。

[表13]

表13

熔融鹽	濃度 (%)	溫度 (°C)	時間 (h)	t/μm	CS/MPa	DOL/μm	CT/MPa	內部拉伸應力層之面積St MPa・μm	碎片數
KNO ₃	100	450	4.00	1010	957.3	34.6	33.1	31129	2
KNO ₃	100	450	7.17	1010	904.3	48.0	41.3	37524	2
KNO ₃	100	450	7.58	1010	915.0	48.5	42.7	38775	7
KNO ₃	100	450	8.00	1010	905.1	50.2	43.6	39432	8
KNO ₃	100	450	8.00	1020	901.6	52.7	45.7	41460	11
KNO ₃	100	450	9.00	1020	889.2	54.7	48.0	43398	27
KNO ₃	100	450	10.00	1020	880.0	52.5	50.2	45312	83

越為St 極限值或CT 極限值較大之玻璃，越為破碎性得到改善之玻璃。再者，St 極限值或CT 極限值係用以表示破碎性之程度之指標，並非規定破碎方式之容許極限者。

以與上述之方法相同之方式求出St 極限值。示於表14～15中。

關於化學強化前之玻璃，將其楊氏模數E(單位；GPa)、藉由DCDC

法對破壞韌性值 K_{Ic} (單位： $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)進行測定而獲得之結果一併示於表14～15中。

再者，楊氏模數 E 係藉由超音波脈衝法(JIS R1602)而測得。

又，破壞韌性值係以M.Y. He, M.R. Turner and A.G. Evans, *Acta Metall. Mater.* 43 (1995) 3453.所記載之方法為參考，藉由DCDC法，使用圖16所示之形狀之樣品及Orientec公司製造之Tensilon UTA-5kN，對如圖17所示之表示應力強度因數 K_I (單位： $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)與龜裂進展速度 v (單位： m/s)之關係的 K_I - v 曲線進行測定，將所獲得之RegionIII之資料以一次式進行回歸、外推，將 0.1 m/s 之應力強度因數 K_I 設為破壞韌性值 K_{Ic} 。

針對例CT-1～CT-27之各例，基於化學強化前之玻璃之組成(化學強化玻璃之母組成)，自下述式算出 X 、 Y 、 Z 值。將該等結果示於表14～15。

$$X = \text{SiO}_2 \times 329 + \text{Al}_2\text{O}_3 \times 786 + \text{B}_2\text{O}_3 \times 627 + \text{P}_2\text{O}_5 \times (-941) + \text{Li}_2\text{O} \times 927 + \text{Na}_2\text{O} \times 47.5 + \text{K}_2\text{O} \times (-371) + \text{MgO} \times 1230 + \text{CaO} \times 1154 + \text{SrO} \times 733 + \text{ZrO}_2 \times 51.8$$

$$Y = \text{SiO}_2 \times 0.00884 + \text{Al}_2\text{O}_3 \times 0.0120 + \text{B}_2\text{O}_3 \times (-0.00373) + \text{P}_2\text{O}_5 \times 0.000681 + \text{Li}_2\text{O} \times 0.00735 + \text{Na}_2\text{O} \times (-0.00234) + \text{K}_2\text{O} \times (-0.00608) + \text{MgO} \times 0.0105 + \text{CaO} \times 0.00789 + \text{SrO} \times 0.00752 + \text{BaO} \times 0.00472 + \text{ZrO}_2 \times 0.0202$$

$$Z = \text{SiO}_2 \times 237 + \text{Al}_2\text{O}_3 \times 524 + \text{B}_2\text{O}_3 \times 228 + \text{P}_2\text{O}_5 \times (-756) + \text{Li}_2\text{O} \times 538 + \text{Na}_2\text{O} \times 44.2 + \text{K}_2\text{O} \times (-387) + \text{MgO} \times 660 + \text{CaO} \times 569 + \text{SrO} \times 291 + \text{ZrO}_2 \times 510$$

針對例CT-1、CT-5、CT-7～CT-12、CT-14～CT-19及CT-21～CT-

24之化學強化玻璃，分別將繪製厚度t為1 mm時之St 極限與X值之關係而成之圖表示於圖18，將繪製厚度t為1 mm時之St 極限與Z值之關係而成之圖表示於圖19，將繪製厚度t為1 mm時之St 極限與楊氏模數之關係而成之圖表示於圖20，將繪製X值與Z值之關係而成之圖表示於圖21。

[表14]

表14

mol%	例CT-1	例CT-2	例CT-3	例GT-4	例CT-5	例CT-6	例CT-7	例CT-8	例CT-9	例CT-10	例CT-11	例CT-12	例CT-13
SiO ₂	64	62	58	54	58	58	62	62	64	64	64.4	64.48	56.12
Al ₂ O ₃	12	12	12	12	15	14	12	12	12	12	6	14.38	17.18
B ₂ O ₃		2				2	4					5.06	
P ₂ O ₅								4					6.84
Li ₂ O	16	16	16	16	19	18	16	16	16	16			
Na ₂ O											12	13.7	16.77
K ₂ O											4	0.01	0.30
MgO	6	6	6	8	6	6	4	4			11	2.31	2.66
CaO			6	8					6		0.1	0.04	
SrO										6	0.1		
BaO													
ZrO ₂	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2.5		
SUM	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100.1	99.98	99.88
E	90.3	89.0	95.7	96.9	92.2	90.8	86.4	83.4	90.9	89.4	78.0	68.9	64.0
K1c	0.92	0.91	0.93		0.93	0.92	0.88				0.76	0.71	0.69
StA極限	33852				37356		32998	29460	35501	34245			
StF極限											39443	40926	
St極限	51286				56594		49992	44632	53785	51880	39443	40926	
X值	52804	53400	57754	61206	55969	55510	52194	45922	52348	49822	38838	39224	29493
Y值	0.93	0.91	0.93	0.93	0.94	0.91	0.88	0.89	0.92	0.91	0.76	0.72	0.69
Z值	35044	35026	37036	38546	36808	36202	34162	30226	34498	32830	26010	26120	19516

[表15]

表15

mol%	例CT-14	例CT-15	例CT-16	例CT-17	例GT-18	例CT-19	例CT-20	例CT-21	例GT-22	例CT-23	例CT-24	例CT-25	例CT-26	例CT-27
SiO ₂	68	68	68	68	68	68	68	60	50	60	58	71.1	68.0	68.0
Al ₂ O ₃	10	10	10	10	10	10	10	20	30	20	18	1.1	10.0	10.0
B ₂ O ₃														
P ₂ O ₅											4			
Li ₂ O										10	10			
Na ₂ O	12	10	8	14	14	14	14	10	10	10	10	12.4	12.0	10.0
K ₂ O	6	12										0.2		
MgO	4		14	8				10	10			6.9	10.0	12.0
CaO					8							8.3		
SrO						8								
BaO							8							
ZrO ₂														
SUM	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100.0	100.0	100.0
E	70.9	66.9	80.9	72.0	75.3	74.4	72.6	86.0	99.1	83.3		71.9		
K1c	0.69	0.63	0.84	0.78	0.75	0.75	0.73	0.89	0.87			0.75		
StA極限			30901	28014				32109						
StF極限	33852	25829	48877	39917	38987	35159		49249	51622	44950	40463		43266	
St極限	33852	25829	48877	39917	38987	35159		49249	51622	44950	40463		43266	
X值	33496	26255	47832	40737	40129	36761	30897	48235	52805	45205	39211	42834	43102	45467
Y值	0.70	0.62	0.85	0.77	0.75	0.75	0.73	0.85	0.88	0.82	0.78	0.75	0.80	0.82
Z值	22204	17154	30950	27255	26527	24303	21975	31742	34612	30522	25976	27172	28486	29718

根據表14～15及圖18～21之結果可知，X值及Z值與1 mm時之St 極限係以較高精度相關，係以高精度表示化學強化玻璃破壞時之破碎性之參數。又，可知X值及Z值變得越大，St 極限變得越大。此處，化學強化玻璃之St 極限越大，越表示即便化學強化玻璃破壞，破碎數亦較少而更安全地破壞。例如，若為X值及Z值分別為30000以上及20000以上之化學強化玻璃，則St 極限大於30000 MPa，例如即便於如上述般Sc或St為30000 MPa以上之1 mm之高強度化學強化玻璃的例中，亦可謂可實現玻璃破壞時之破碎數充分少而安全性更高之玻璃。

以成為表16～20之例2-1～2-53所示之氧化物基準之莫耳百分率表示之各玻璃組成的方式以下述方式製作玻璃。適當選擇氧化物、氫氧化物、碳酸鹽或硝酸鹽等通常使用之玻璃原料，以玻璃之形式成為1000 g之方式

進行稱量。繼而，將已混合之原料放入鉑坩堝中，投入至 $1500\sim 1700^{\circ}\text{C}$ 之電阻加熱式電爐中進行3小時左右熔融，進行脫泡、均質化。使所獲得之熔融玻璃流入模材中，於玻璃轉移點 $+50^{\circ}\text{C}$ 之溫度下保持1小時後，以 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 之速度冷卻至室溫，而獲得玻璃塊。將所獲得之玻璃塊進行切割、研削，進行研磨加工，進行下述之測定。

密度測定係利用液中稱量法(JISZ8807 固體之密度及比重之測定方法)進行。

線膨脹係數 α 及玻璃轉移點 T_g 測定係依據JISR3102『玻璃之平均線膨脹係數之試驗方法』之方法而測得。

楊氏模數 E 及合成率 G 及泊松比測定係藉由超音波脈衝法(JIS R1602)而測得。

又，關於例2-1～2-53，係表示 X 值、 Y 值及 Z 值。

又，與上述同樣地，一面對失透溫度 T 進行估算，一面對黏度成為 $10^4 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 之溫度 T_4 進行測定。

將該等結果示於表16～20。

再者，例2-51所記載之例係美國專利申請公開第2015/0259244號說明書所記載之實施例。

關於例2-1、2-3～2-50、2-52，係 X 值為30000以上，即便於導入了更大之 CS 、 DOL 時，亦可實現玻璃破壞時之破碎數充分少而安全性更高之玻璃的例。另一方面，於例2-2、例2-51中， X 值為30000以下。

關於例2-1、2-3～2-50、2-52，係 Z 值為20000以上，即便於導入了更大之 CS 、 DOL 時，亦可實現玻璃破壞時之破碎數充分少而安全性更高之玻璃的例。另一方面，於例2-2、例2-51中， Z 值為20000以下。

[表16]

表16

(mol%)	例2-1	例2-2	例2-3	例2-4	例2-5	例2-6	例2-7	例2-8	例2-9	例2-10	例2-11	例2-12
SiO ₂	68	68	68	68	68	68	60	50	50	50	60	60
Al ₂ O ₃	10	10	10	10	10	10	20	30	25	30	20	20
B ₂ O ₃	0											
P ₂ O ₅	0											
Li ₂ O	0									10	10	10
Na ₂ O	12	10	8	14	14	14	10	10	10			10
K ₂ O	6	12	0	0	0	0	0					0
MgO	4	0	14				10	10	10	10	5	0
CaO	0			8								
SrO	0				8							
BaO	0					8						
ZnO												
TiO ₂												
ZrO ₂	0								5		5	0
Sum	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
密度(g/cm ³)	2.44	2.45	2.45	2.48	2.61	2.73	2.50	2.58	2.72	2.58	2.60	2.44
α50-350(10 ⁷ /°C)			58.0				57.0					
Tg(°C)			722				748					
E(GPa)	70.9	66.9	80.9	75.3	74.4	72.6	86.0	99.1	101.0	111.0	100.3	83.3
G	29.1	27.3	33.0	30.3	28.5	26.6	34.4	38.4	37.2	43.0	38.5	34.1
泊松比	0.22	0.23	0.22	0.22	0.22	0.22	0.23	0.22	0.21	0.23	0.23	0.22
K1c	0.69	0.63	0.84	0.75	0.75	0.73	0.89	0.87		1.03		0.84
X值	33496	26255	47832	40129	36761	30897	48235	52805	49134	61600	51139	45205
Y值	0.70	0.62	0.85	0.75	0.75	0.73	0.85	0.88	0.92	0.98	1.00	0.82
Z值	22204	17154	30950	26527	24303	21975	31742	34612	34542	39550	35930	30522
T(°C)			1400以上									
T4(°C)			※1312									

[表17]

表17

(mol%)	例2-13	例2-14	例2-15	例2-16	例2-17	例2-18	例2-19	例2-20	例2-21	例2-22	例2-23	例2-24
SiO ₂	58	58	58	58	68	68	62	58	54	58	58	62
Al ₂ O ₃	18	18	18	20	10	10	12	12	12	15	14	12
B ₂ O ₃	4						2	0	0	0	2	4
P ₂ O ₅		4	4	2								
Li ₂ O	10	10					16	16	16	19	18	16
Na ₂ O	10	10	10	8	8	8	0	0	0	0	0	0
K ₂ O				2	0	0	0	0	0	0		0
MgO			10	10	12	12	6	6	8	6	6	4
CaO							0	6	8	0	0	0
SrO							0	0	0	0	0	0
BaO					2		0	0	0	0	0	0
ZnO												
TiO ₂												
ZrO ₂						2	2	2	2	2	2	2
Sum	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
密度(g/cm ³)					2.52	2.50	2.47	2.56	2.58	2.50	2.49	2.45
α50-350(10 ⁷ /°C)												
Tg(°C)												
E(GPa)					79.6	82.3	89.0	95.7	96.9	92.2	90.8	86.4
G					31.6	32.9	36.0	37.3	37.5	36.9	36.5	35.3
泊松比					0.22	0.22	0.23	0.24	0.24	0.23	0.23	0.23
K1c		0.78					0.91	0.93		0.93	0.92	0.88
X值	45483	39211	42241	44858	45372	45476	53400	57754	61206	55969	55510	52194
Y值	0.76	0.78	0.81	0.83	0.84	0.87	0.91	0.93	0.93	0.94	0.91	0.88
Z值	29912	25976	27196	28894	29630	30650	35026	37036	38546	36808	36202	34162
T(°C)												
T4(°C)												

[表18]

表18

(mol%)	例2-25	例2-26	例2-27	例2-28	例2-29	例2-30	例2-31	例2-32	例2-33	例2-34	例2-35	例2-36
SiO ₂	62	64	64	64	70	70	70	70	70	70	70	70
Al ₂ O ₃	12	12	12	12	10	10	10	8	11	11	10	10
B ₂ O ₃		0							2	2		
P ₂ O ₅	4											
Li ₂ O	16	16	16	16	12	12	10	8	11	11	10	8
Na ₂ O	0	0	0	0	3	1	1	1	1		4	5
K ₂ O	0	0	0	0							1	2
MgO	4	0	0	0	4	6	8	12	4	5	4	4
CaO	0	6	0	0								
SrO	0	0	6	0								
BaO	0	0	0	6								
ZnO												
TiO ₂												
ZrO ₂	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1
Sum	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
密度(g/cm ³)	2.44	2.52	2.61	2.70	2.42	2.42	2.43	2.45	2.40	2.40	2.43	2.43
α50-350(10 ⁷ /℃)												
Tg(℃)												
E(GPa)	83.4	90.9	89.4	87.4	87.3	86.5	87.3	88.3	83.7	83.9	83.5	81.7
G	34.2	36.1	34.3	32.3	36.1	35.7	35.9	36.1	34.9	35.0	34.4	33.6
泊松比	0.21	0.23	0.23	0.23	0.23	0.22	0.22	0.22	0.21	0.22	0.21	0.21
K1c												
X值	45922	52348	49822	45424	47128	49493	50099	51593	48146	49329	44951	42773
Y值	0.89	0.92	0.91	0.90	0.88	0.91	0.91	0.92	0.88	0.90	0.86	0.84
Z值	30226	34498	32830	31084	31569	32800	33044	33560	31922	32538	30150	28731
T(℃)					1250以上			1300以上		1300以上	1140-1150	1091-1110
T4(℃)					※1161			※1223		※1225	1195	1219

[表19]

表19

(mol%)	例2-37	例2-38	例2-39	例2-40	例2-41	例2-42	例2-43	例2-44	例2-45	例2-46	例2-47	例2-48
SiO ₂	70	70	70	70	70	70	70	70	67	65	70	66
Al ₂ O ₃	10	10	11	11	12	12	12	12	16	18	10	14
B ₂ O ₃			2	2			2	2				
P ₂ O ₅												
Li ₂ O	10	8	8	6	8	6	7	6	9	10	10	8
Na ₂ O	2	3	2	3	3	4	3	3	4	4	3	5
K ₂ O	1	2	1	2	1	2	1	1	3	2	1	2
MgO	6	6	5	5	6	6	4	4			5	4
CaO												
SrO												
BaO												
ZnO												
TiO ₂												
ZrO ₂	1	1	1	1			1	2	1	1	1	1
Sum	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
密度 (g/cm ³)	2.43	2.43	2.41	2.41	2.40	2.41	2.40	2.43	2.42	2.44	2.42	2.45
α50-350(10 ⁷ /°C)												
Tg(°C)												
E(GPa)	85.0	83.2	82.4	80.6	83.8	81.9	81.7	82.6	81.3	83.7	84.2	83.6
G	35.0	34.2	34.3	33.4	34.9	34.0	34.0	34.0	33.6	34.4	34.7	34.2
泊松比	0.22	0.21	0.22	0.21	0.22	0.21	0.22	0.22	0.21	0.22	0.21	0.22
K1c												
X值	47316	45138	46272	44094	47030	44852	44948	44073	42091	44303	46133	44601
Y值	0.88	0.86	0.86	0.84	0.87	0.85	0.86	0.87	0.84	0.86	0.87	0.85
Z值	31381	29963	30625	29207	30888	29469	29996	29968	28631	30130	30766	29879
T(°C)	1230-1238										1194-1200	
T4(°C)	※1210										1211	

[表20]

表20

(mol%)	例2-49	例2-50	例2-51	例2-52	例2-53
SiO ₂	65	60	57.43	69	70
Al ₂ O ₃	14	10	16.1	9	7.5
B ₂ O ₃					
P ₂ O ₅			6.54		
Li ₂ O	8	8		9.5	8
Na ₂ O	6	4	17.05	4.5	5.3
K ₂ O	2	2		1	1
MgO	4	8	2.81	6	7
CaO		8			0.2
SrO					
BaO					
ZnO					
TiO ₂				0.04	0.04
ZrO ₂	1			1	1
Sum	100	100	99.9	100.0	100.0
密度(g/cm ³)	2.46	2.53		2.44	2.44
α50-350(10 ⁷ /°C)				70	72
Tg(°C)				552	548
E(GPa)	83.6	88.5		84	82.6
G	34.0	34.9			33.8
泊松比	0.22	0.23		0.22	0.22
K1c					
X值	44320	53536	29661	45856	
Y值	0.84	0.83	0.69	0.85	
Z值	29686	32999	19711	30462	
T(°C)	1250以上	1120-1133		1116-1130	1090-1100
T4(°C)	1227	1027		1163	1159

<玻璃板厚與St、CT及玻璃之破碎數之關係>

為了對玻璃板厚與化學強化玻璃之破碎性之關係進行評價，藉由各種組成及化學強化條件而製作具有各種St值、CT值之化學強化玻璃，調查破壞時之板厚、破碎數、St值及CT值之關係。具體而言，針對25 mm×25 mm×厚度t(mm)之玻璃，以內部拉伸應力面積(St；單位MPa・μm)、或內部拉伸應力CT(單位：MPa)產生變化之方式於各種化學強化處理條件下進行化學強化處理，而製作具有各種內部拉伸應力面積(St；單位MPa・μm)

或內部拉伸應力CT(單位：MPa)之化學強化玻璃。然後，藉由使用對面角之壓頭角度為60度之金剛石壓頭，並保持3 kgf之負荷15秒鐘之壓頭壓入試驗，使該等化學強化玻璃分別破壞，分別對破壞後之玻璃之碎片數(破碎數)進行計數。然後，將破碎數成為10個之內部拉伸應力面積(St；單位MPa·μm)規定為St 極限值，又，將破碎數成為10個之內部拉伸應力CT(單位：MPa)規定為CT 極限值。於破碎數超過10個之情形時，使用未達10個之最大破碎數n個之St值即Stn值、與超過10個之最小破碎數m個之St值即Stm值，藉由下式規定St 極限值。

$$St_{\text{極限值}} = St_n + (10 - n) \times (St_m - St_n) / (m - n)$$

又，於破碎數超過10個之情形時，使用未達10個之最大破碎數n個之CT值即CTn值、與超過10個之最小破碎數m個之CT值即CTm值，藉由下式規定CT 極限值。

$$CT_{\text{極限值}} = CT_n + (10 - n) \times (CT_m - CT_n) / (m - n)$$

再者，St值、及CT值係使用藉由折原製作所公司製造之表面應力計FSM-6000進行測定，並藉由附屬程式FsmV進行解析之值St_F、CT_F、或藉由使用雙折射成像系統Abrio-IM及薄片化樣品之測定而獲得之值St_A、CT_A，以下述方式進行定義。

$$St = St_F = 1.515 \times St_A$$

$$CT = CT_F = 1.28 \times CT_A$$

此處，CT_F係與利用FsmV進行解析之值CT_{CV}相等之值。

表21及22中表示與例CT-5、CT-16、CT-17及CT-26之各化學強化玻璃及板厚相關之St 極限及CT 極限的值。又，於圖22及23中表示相對於板厚t(mm)，分別繪製例CT-5、CT-16、CT-17及CT-26之各化學強化玻璃之

ST 極限及CT 極限而成之圖。

根據表21及圖22可知，St 極限存在相對於板厚，線性地增加之傾向，且藉由下述式而近似性地表示。

$$St(a,t)=a\times t+7000 \text{ (單位：MPa}\cdot\mu\text{m)}$$

又，可知上述式中之常數a係視化學強化玻璃而變化。此處，a之值越大，於各板厚時，ST 極限越大，即便導入更大之CS及DOL，亦可用作破碎數更少之化學強化玻璃。

根據表22及圖23可知，CT 極限存在相對於板厚之增加而減少之傾向，且藉由下述式而近似性地表示。

$$CT(b、c、t)=-b\times\ln(t)+c \text{ (單位：MPa)}$$

又，可知上述式中之常數b及c係視化學強化玻璃而變化，b存在相對於c而單調遞增之傾向。根據圖23，b及c之值越大，於各板厚時，CT 極限越大，即便導入更大之CS及DOL，亦可用作破碎數更少之化學強化玻璃。

[表21]

表21

		例CT-13	例CT-17	例CT-16	例CT-26	例CT-5
板厚 (mm)	0.4			22476	21252	
	0.55		25519	31734	26847	35000
	0.8	30107		43007	35680	
	1		39917	48877	43266	56594
a			33092	43000	36100	49900

[表22]

表22

		例CT-13	例CT-17	例CT-16	例CT-26	例CT-5
板厚 (mm)	0.4			72.4	61.3	
	0.55		52.2	75.4	55.8	72
	0.8	42.6		66.4	50.3	
	1		44.6	56.9	48.4	57.8
b			13	21	14	23
c			44.6	56.9	48.4	57.8

已參照特定態樣對本發明詳細地進行了說明，對從業者而言很明確，可不偏離本發明之精神與範圍而進行各種變更及修正。

再者，本申請案係基於2016年1月21日提出申請之日本專利申請(特願2016-010002)及2016年10月18日提出申請之日本專利申請(特願2016-204745)，其全部內容藉由引用而被援用。

【符號說明】

- 1 測定試樣
- 11 MOC板
- 12 海綿雙面膠帶
- 13 玻璃
- 21 SUS板
- 22 石英砂



I644879

【發明摘要】

【中文發明名稱】

化學強化玻璃及化學強化用玻璃

【中文】

根據本發明之一態樣，提供一種化學強化玻璃，其係表面壓縮應力(CS)為300 MPa以上，且距離玻璃表面90 μm 之深度之部分之壓縮應力值(CS₉₀)為25 MPa以上、或距離玻璃表面100 μm 之深度之部分之壓縮應力值(CS₁₀₀)為15 MPa以上者，且使用上述化學強化玻璃之母組成中之SiO₂、Al₂O₃、B₂O₃、P₂O₅、Li₂O、Na₂O、K₂O、MgO、CaO、SrO、BaO及ZrO₂之各成分的以氧化物基準之莫耳百分率表示之含量，說明書中所規定之X之值為30000以上、及/或、說明書中所規定之Z之值為20000以上。

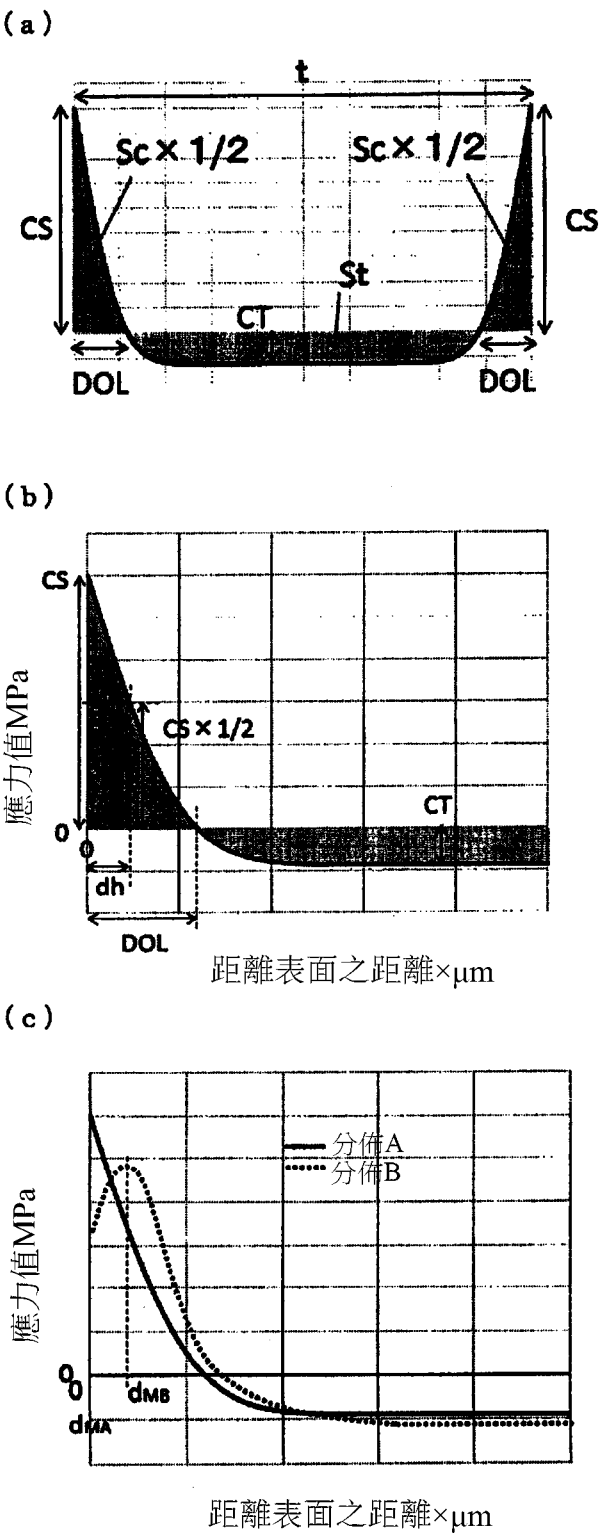
【指定代表圖】

無

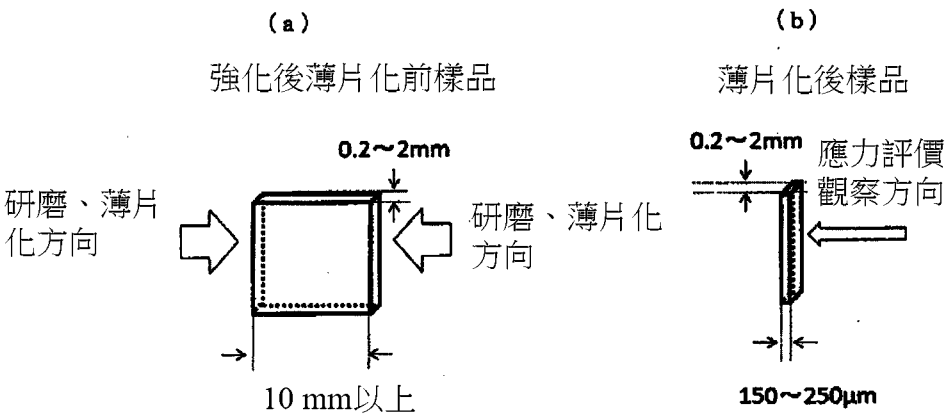
【代表圖之符號簡單說明】

無

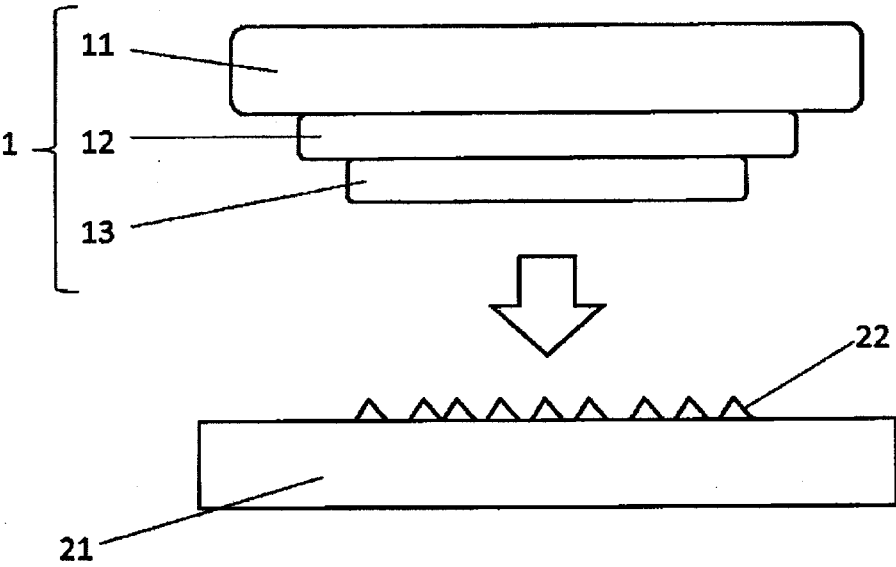
【發明圖式】



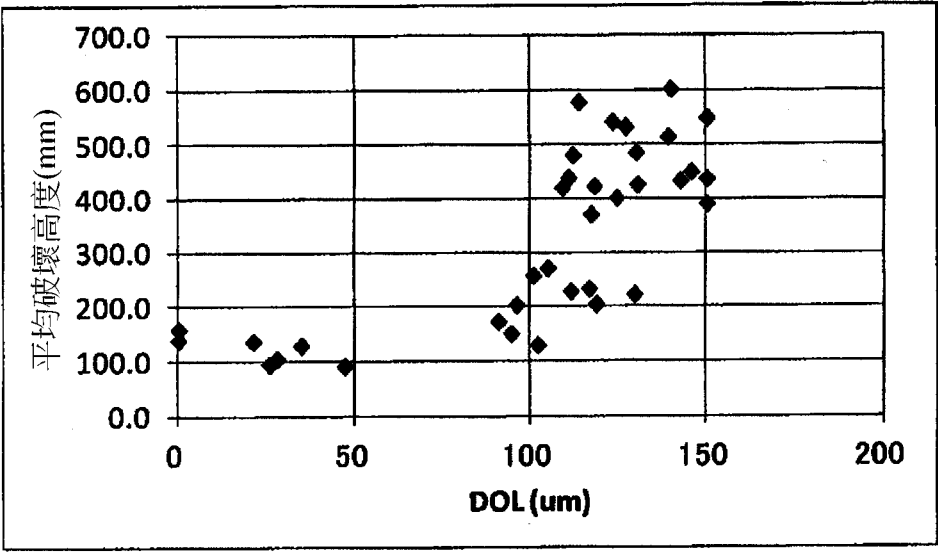
【圖1】



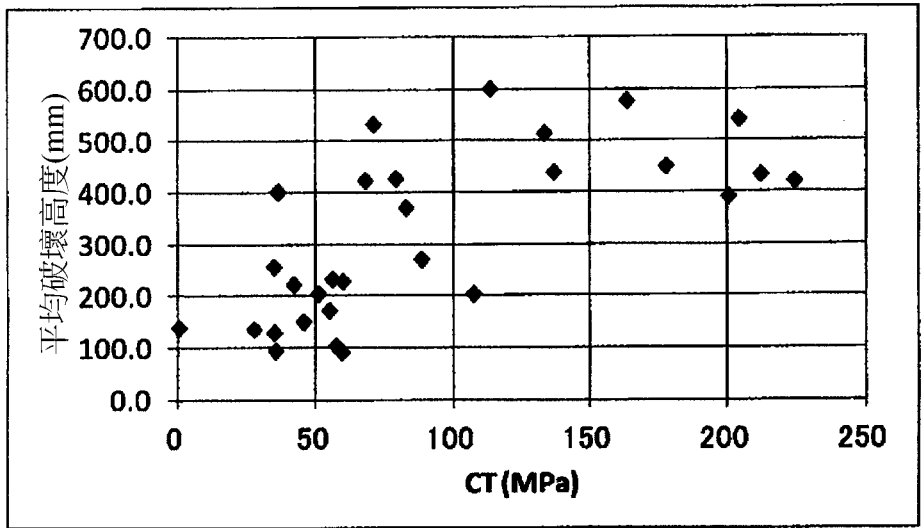
【圖2】



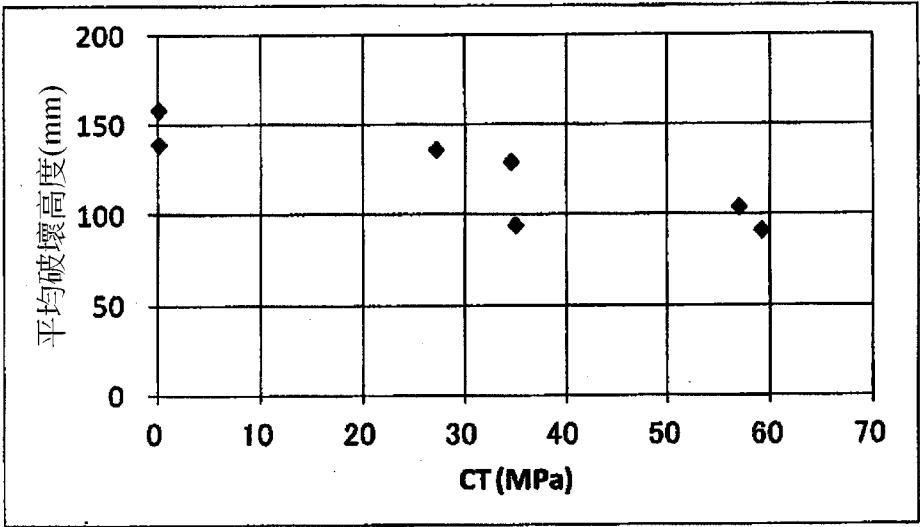
【圖3】



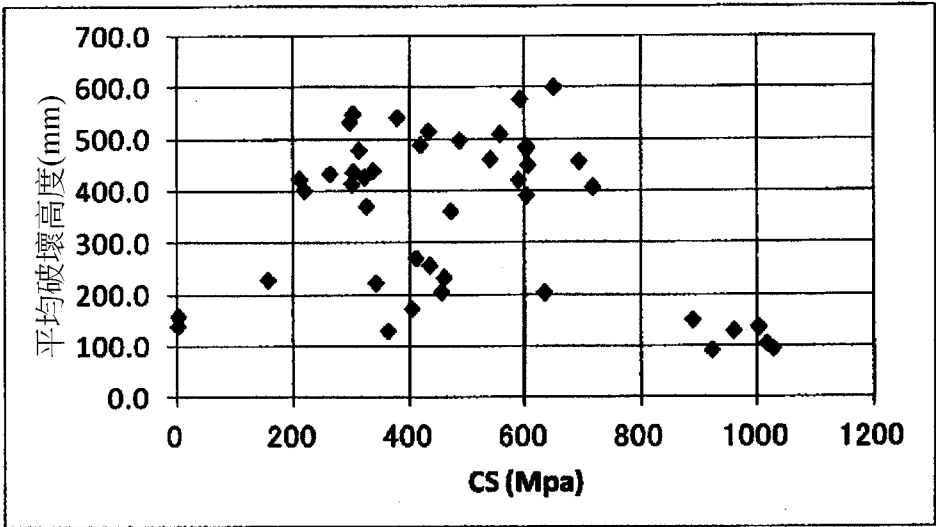
【圖4】



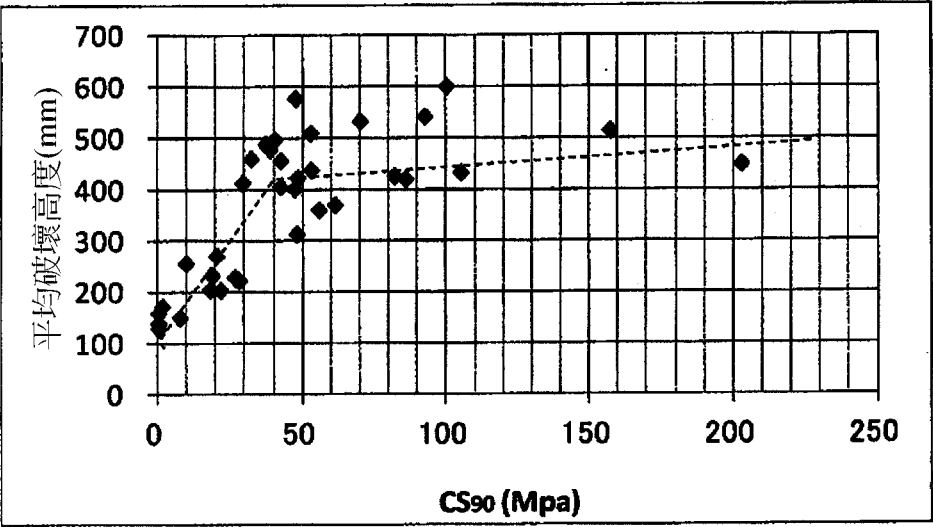
【圖5】



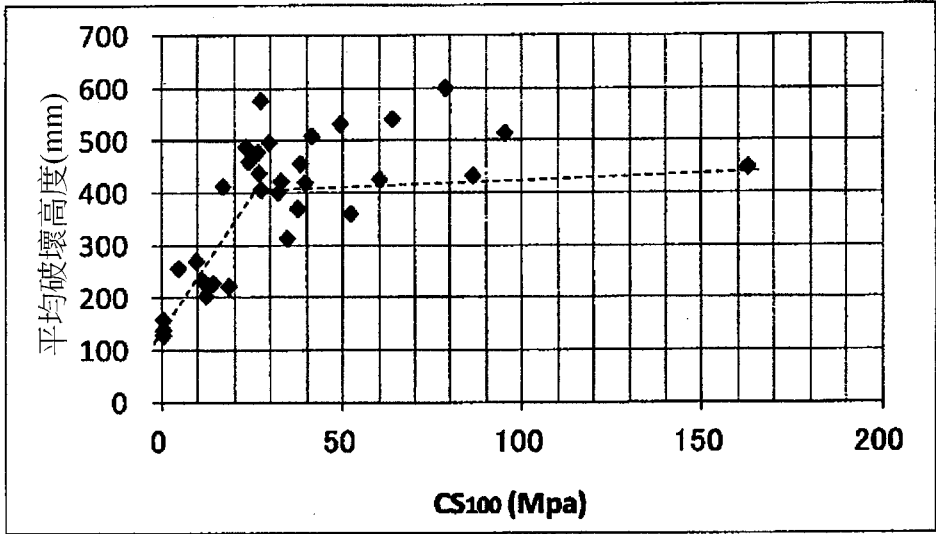
【圖6】



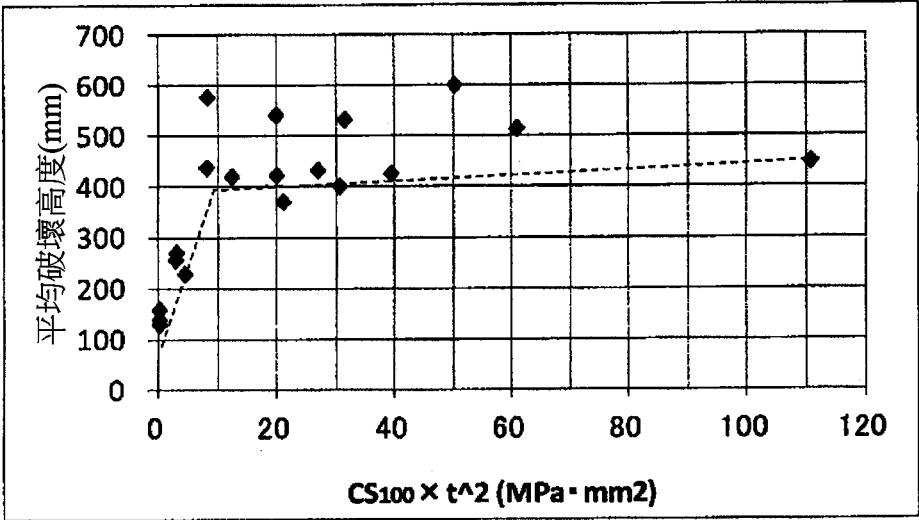
【圖7】



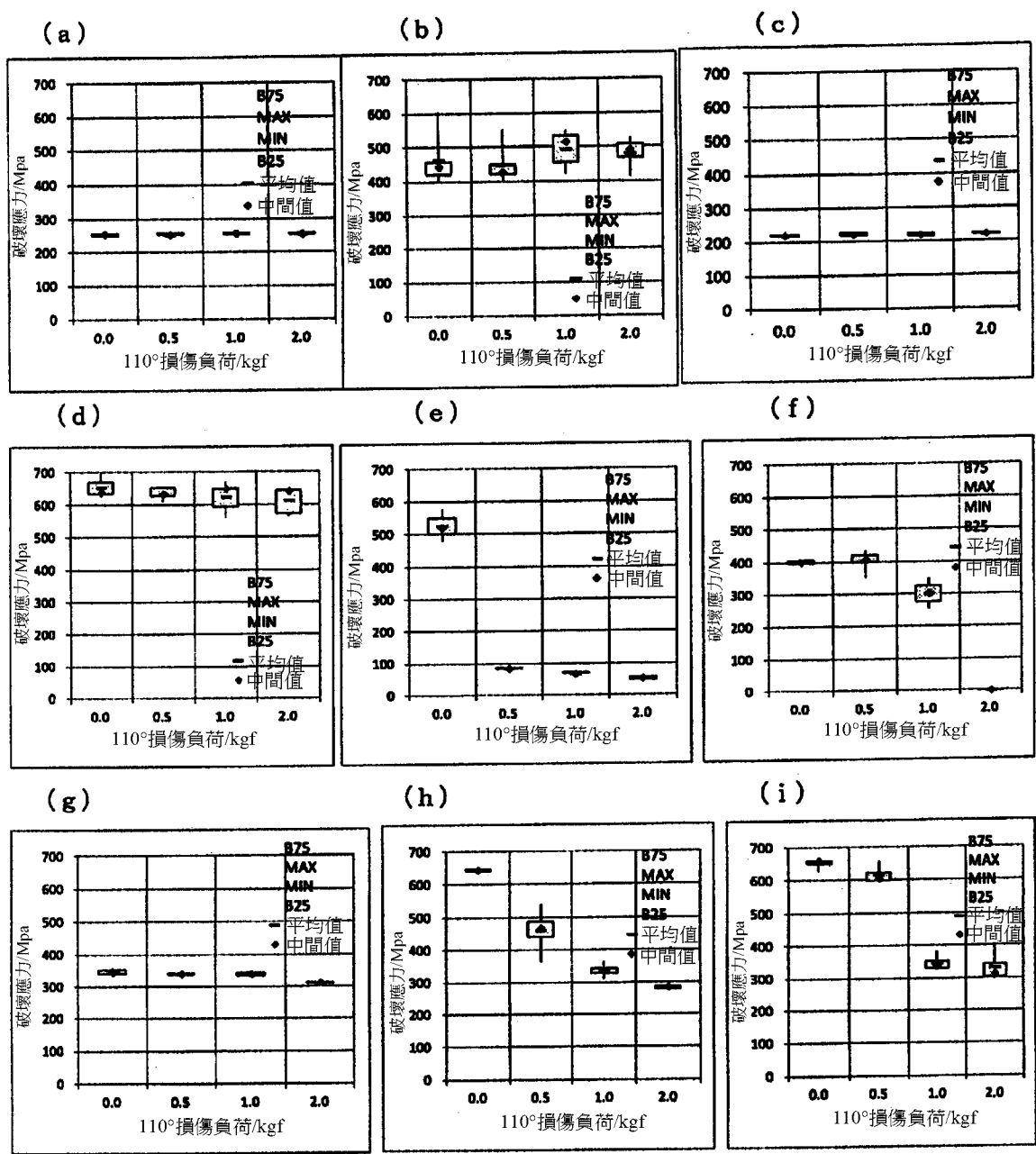
【圖8】



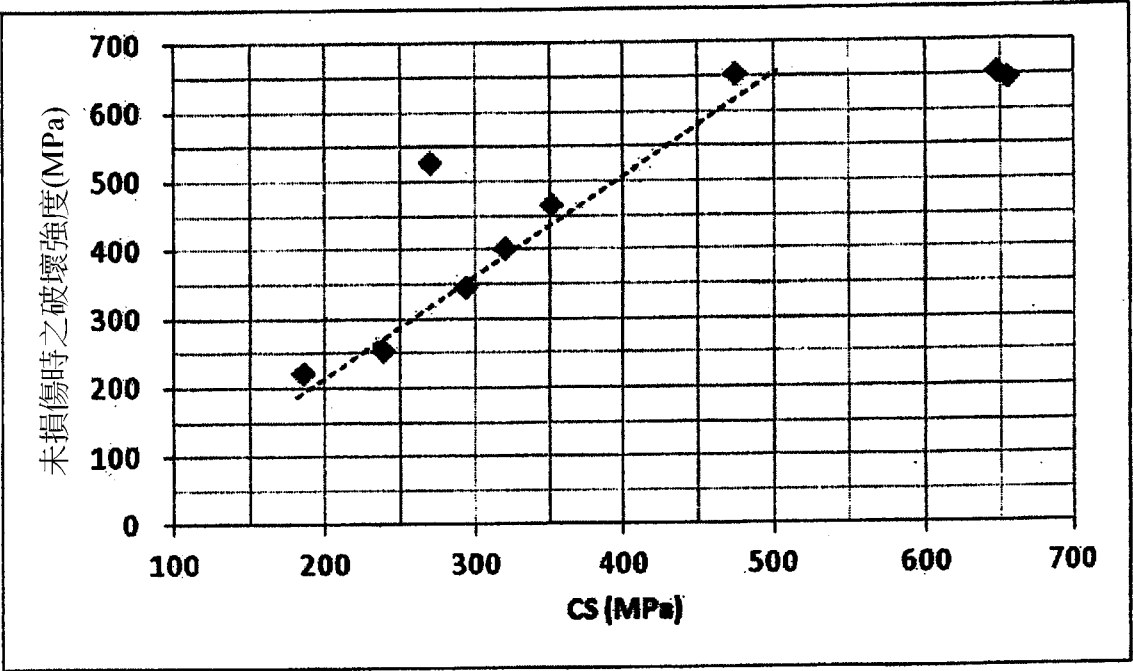
【圖9】



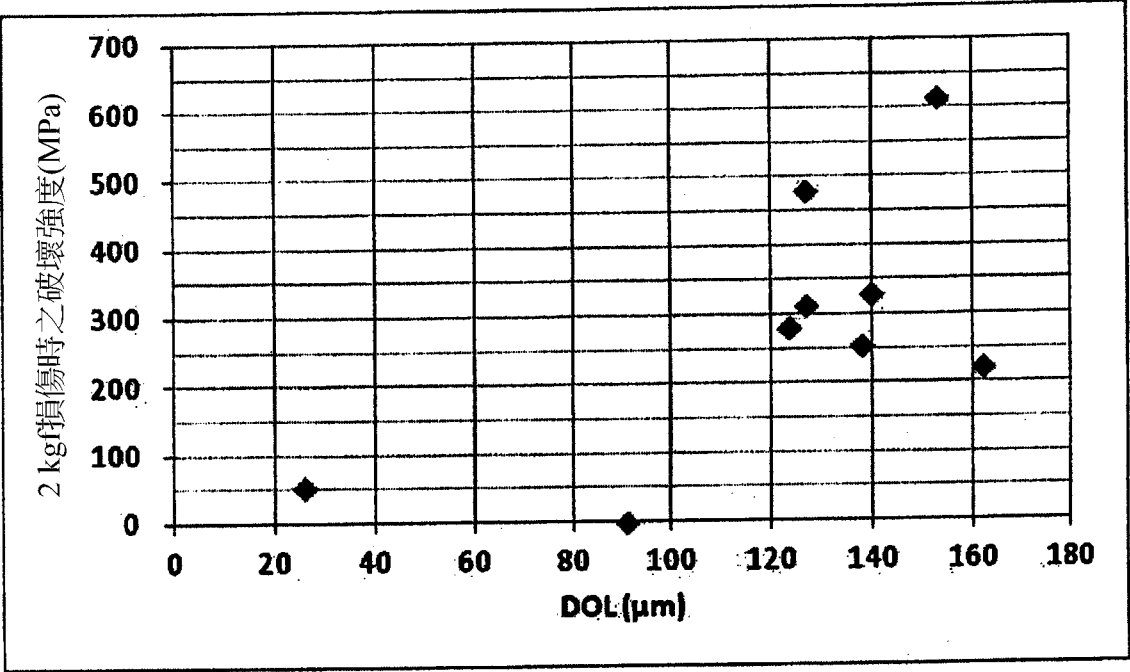
【圖10】



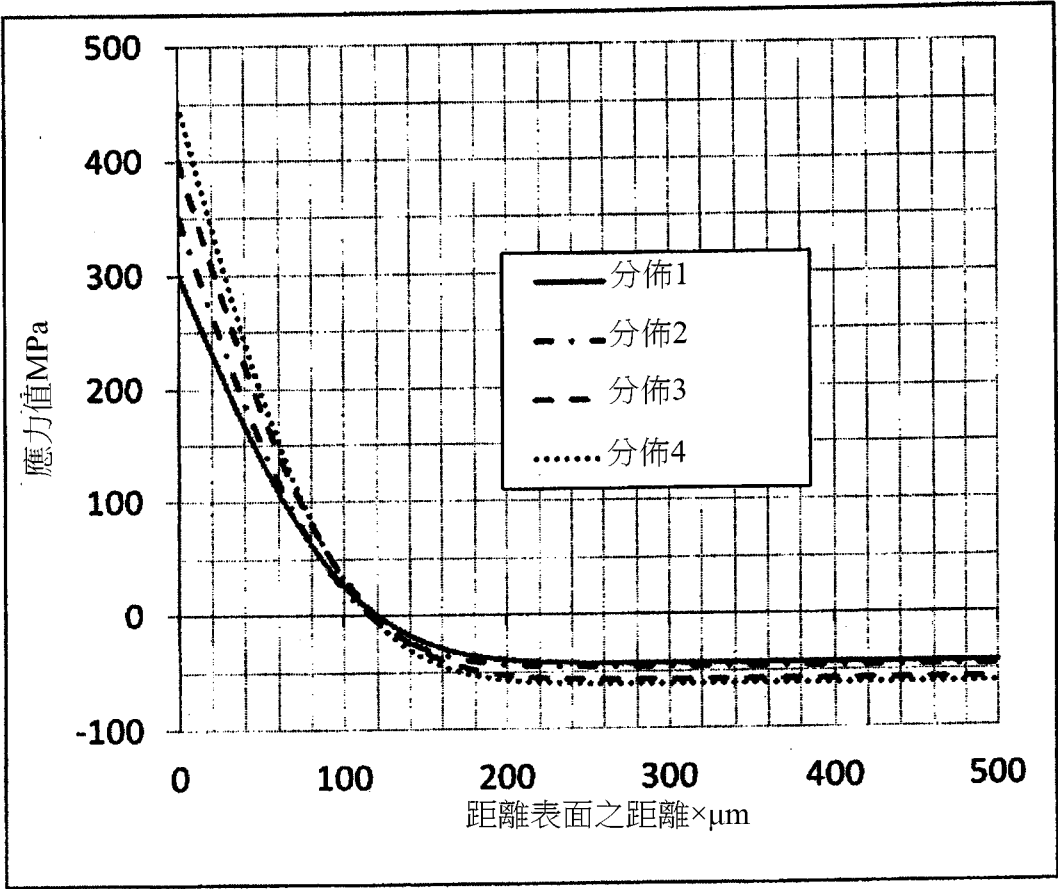
【圖11】



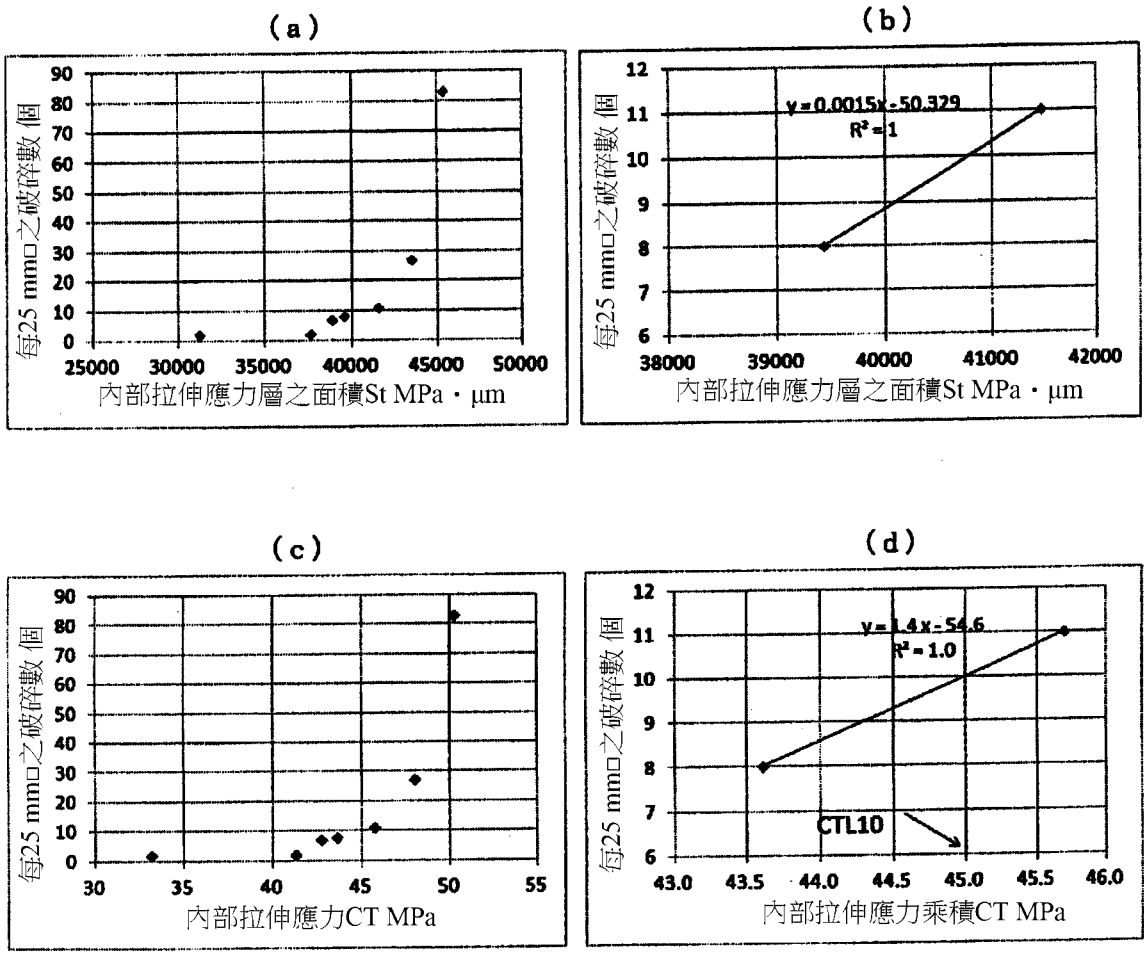
【圖12】



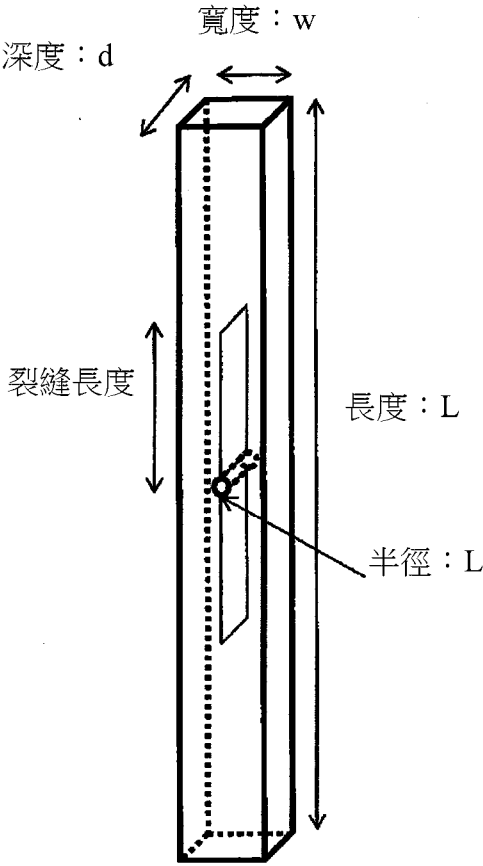
【圖13】



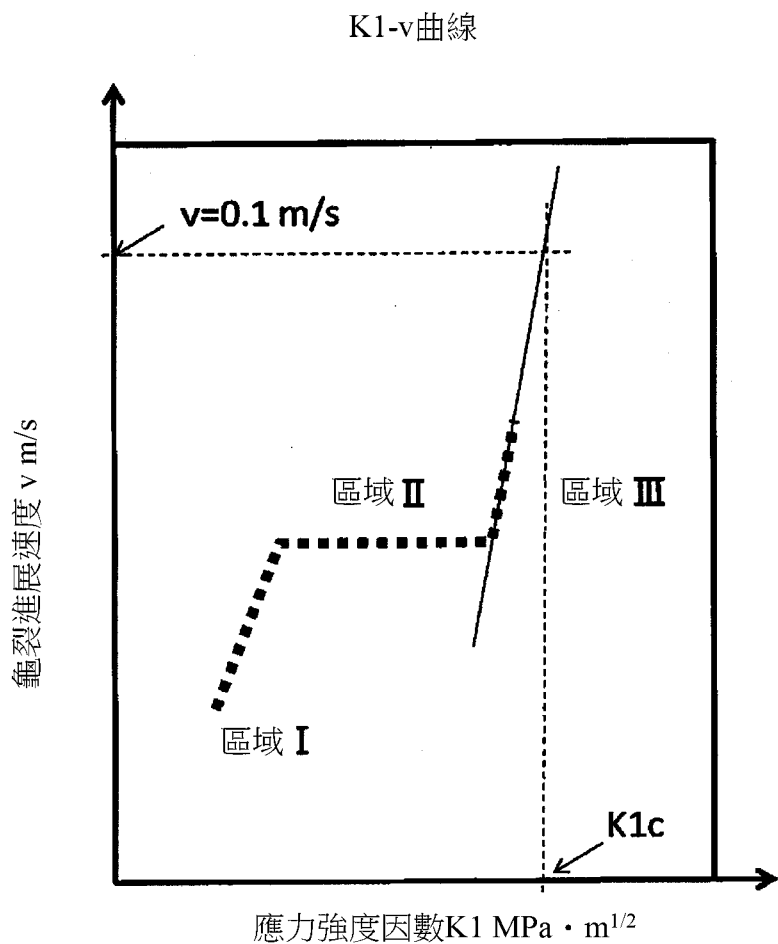
【圖14】



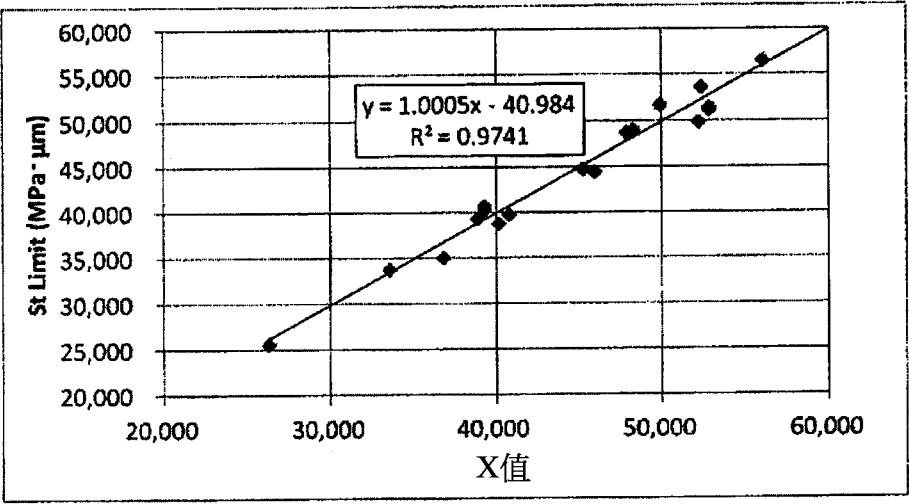
【圖15】



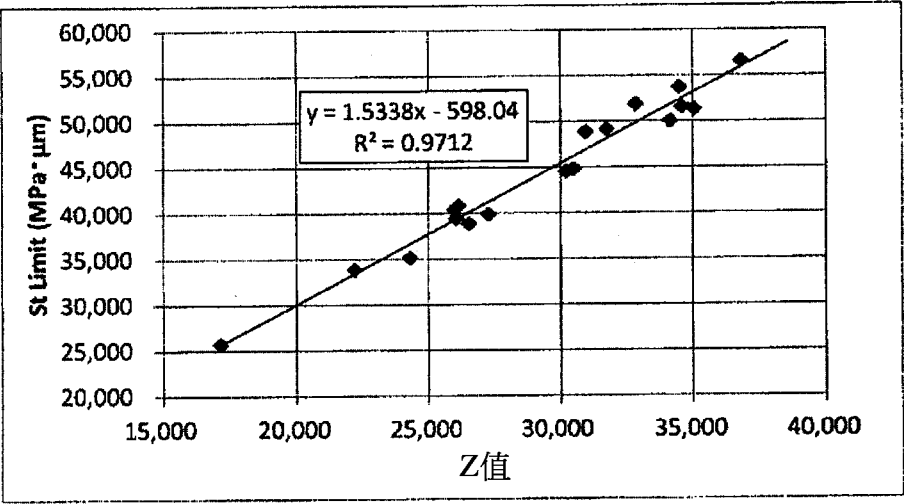
【圖16】



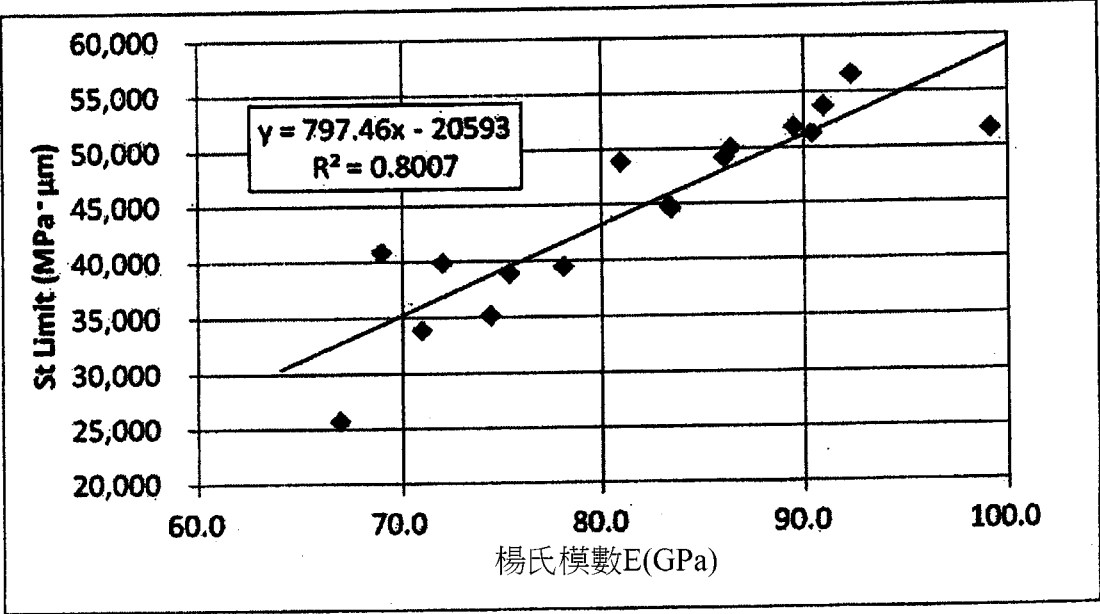
【圖17】



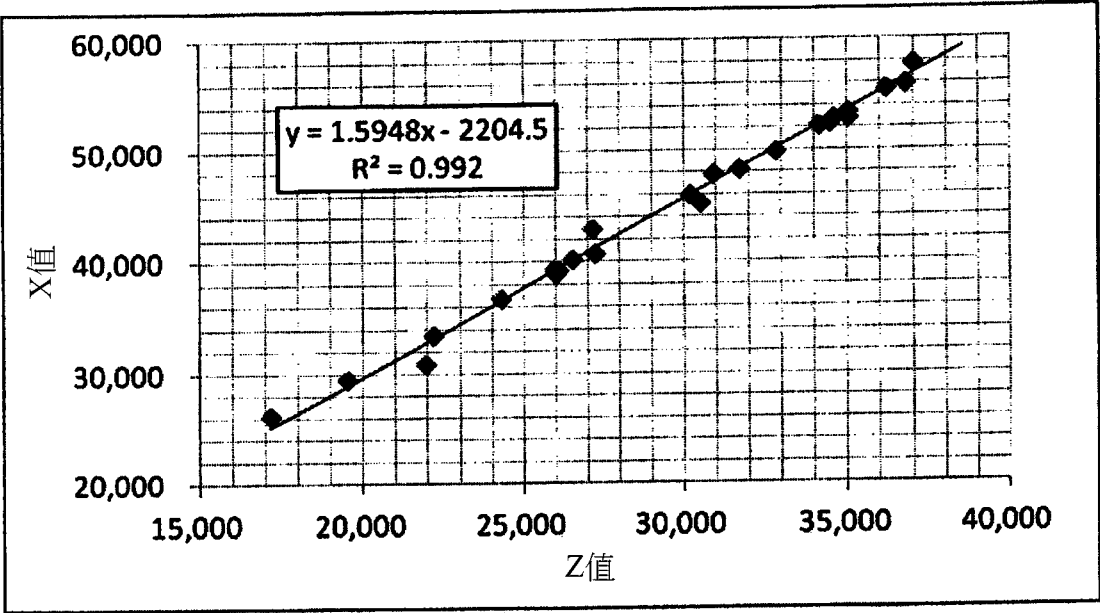
【圖18】



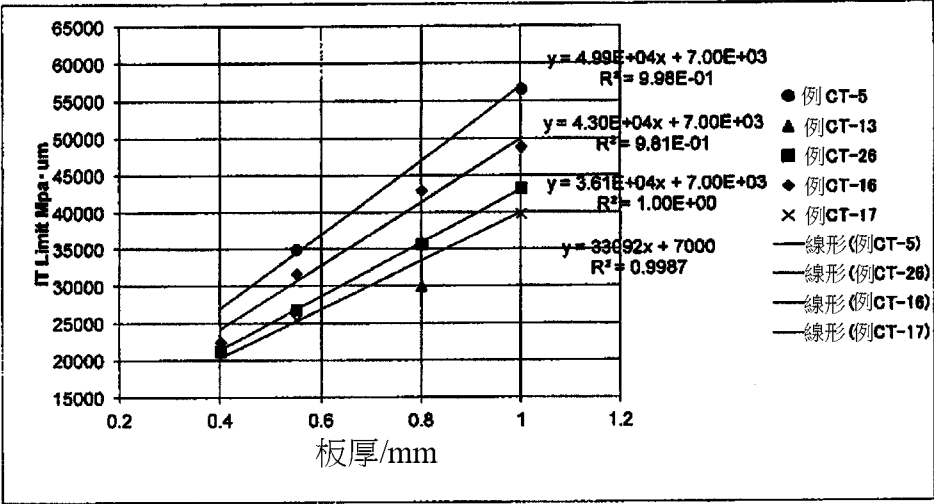
【圖19】



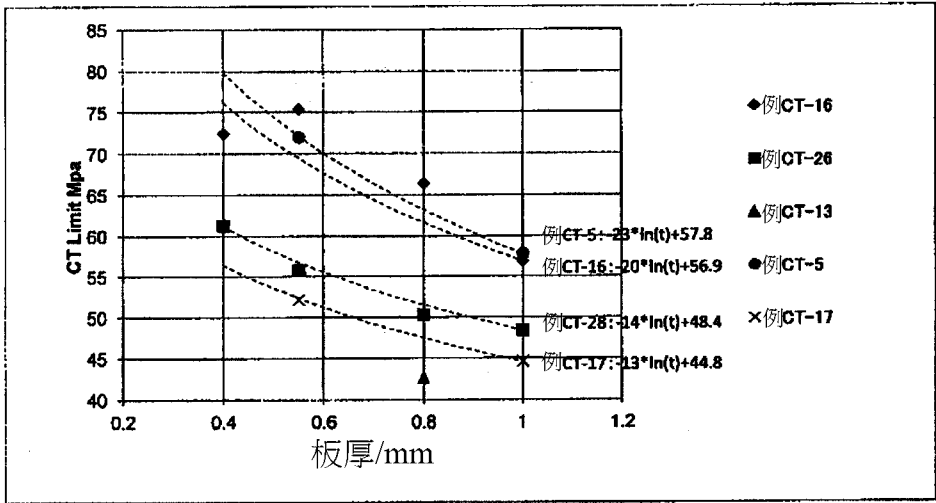
【圖20】



【圖21】



【圖22】



【圖23】

【發明摘要】

【中文發明名稱】

化學強化玻璃及化學強化用玻璃

【中文】

根據本發明之一態樣，提供一種化學強化玻璃，其係表面壓縮應力(CS)為300 MPa以上，且距離玻璃表面90 μm 之深度之部分之壓縮應力值(CS₉₀)為25 MPa以上、或距離玻璃表面100 μm 之深度之部分之壓縮應力值(CS₁₀₀)為15 MPa以上者，且使用上述化學強化玻璃之母組成中之SiO₂、Al₂O₃、B₂O₃、P₂O₅、Li₂O、Na₂O、K₂O、MgO、CaO、SrO、BaO及ZrO₂之各成分的以氧化物基準之莫耳百分率表示之含量，說明書中所規定之X之值為30000以上、及/或、說明書中所規定之Z之值為20000以上。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種化學強化玻璃，其係表面壓縮應力(CS)為300 MPa以上者，且其距離玻璃表面90 μm 之深度之部分之壓縮應力值(CS₉₀)為25 MPa以上、或距離玻璃表面100 μm 之深度之部分之壓縮應力值(CS₁₀₀)為15 MPa以上，

上述化學強化玻璃之母組成以氧化物基準之莫耳百分率表示計，含有58~80%之SiO₂、13~18%之Al₂O₃、0~5%之B₂O₃、0.5~4%之P₂O₅、4~10%之Li₂O、7~14%之Na₂O、0~2%之K₂O、0~11%之MgO、0~20%之CaO、0~20%之SrO、0~15%之BaO、0~10%之ZnO、0~1%之TiO₂、0~2%之ZrO₂且

使用上述化學強化玻璃之母組成中之SiO₂、Al₂O₃、B₂O₃、P₂O₅、Li₂O、Na₂O、K₂O、MgO、CaO、SrO、BaO及ZrO₂之各成分的以氧化物基準之莫耳百分率表示之含量，並基於下述式算出之X之值為30000以上，

$$X = \text{SiO}_2 \times 329 + \text{Al}_2\text{O}_3 \times 786 + \text{B}_2\text{O}_3 \times 627 + \text{P}_2\text{O}_5 \times (-941) + \text{Li}_2\text{O} \times 927 + \text{Na}_2\text{O} \times 47.5 + \text{K}_2\text{O} \times (-371) + \text{MgO} \times 1230 + \text{CaO} \times 1154 + \text{SrO} \times 733 + \text{ZrO}_2 \times 51.8。$$

【第2項】

一種化學強化玻璃，其係表面壓縮應力(CS)為300 MPa以上者，且其距離玻璃表面90 μm 之深度之部分之壓縮應力值(CS₉₀)為25 MPa以上、或距離玻璃表面100 μm 之深度之部分之壓縮應力值(CS₁₀₀)為15 MPa以上，

上述化學強化玻璃之母組成以氧化物基準之莫耳百分率表示計，含有58～80%之 SiO_2 、13～18%之 Al_2O_3 、0～5%之 B_2O_3 、0.5～4%之 P_2O_5 、4～10%之 Li_2O 、7～14%之 Na_2O 、0～2%之 K_2O 、0～11%之 MgO 、0～20%之 CaO 、0～20%之 SrO 、0～15%之 BaO 、0～10%之 ZnO 、0～1%之 TiO_2 、0～2%之 ZrO_2 且

使用上述化學強化玻璃之母組成中之 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 及 ZrO_2 之各成分的以氧化物基準之莫耳百分率表示之含量，並基於下述式算出之Z之值為20000以上，

$$Z = \text{SiO}_2 \times 237 + \text{Al}_2\text{O}_3 \times 524 + \text{B}_2\text{O}_3 \times 228 + \text{P}_2\text{O}_5 \times (-756) + \text{Li}_2\text{O} \times 538 + \text{Na}_2\text{O} \times 44.2 + \text{K}_2\text{O} \times (-387) + \text{MgO} \times 660 + \text{CaO} \times 569 + \text{SrO} \times 291 + \text{ZrO}_2 \times 510。$$

【第3項】

如請求項1或2之化學強化玻璃，其係板厚 t 為2 mm以下之板狀。

【第4項】

一種化學強化玻璃，其表面壓縮應力(CS)為300 MPa以上，且

母組成以氧化物基準之莫耳百分率表示計，含有58～80%之 SiO_2 、13～18%之 Al_2O_3 、0～5%之 B_2O_3 、0.5～4%之 P_2O_5 、4～10%之 Li_2O 、7～14%之 Na_2O 、0～2%之 K_2O 、0～11%之 MgO 、0～20%之 CaO 、0～20%之 SrO 、0～15%之 BaO 、0～10%之 ZnO 、0～1%之 TiO_2 、0～2%之 ZrO_2 ，

滿足下述式(1)及(2)，

$$\text{StL}(t) \geq a \times t + 7000 \text{ (單位：MPa} \cdot \mu\text{m)} \quad (1)$$

$$a \geq 30000 \quad (\text{單位：MPa} \cdot \mu\text{m/mm}) \quad (2)$$

(此處， t 為板厚(mm)， $StL(t)$ 為板厚 t 時之 St 極限(Limit)之值，且藉由以下之測定而求出之值：

針對25 mm×25 mm×板厚 t (mm)之玻璃，以內部拉伸應力面積(St ；單位 $\text{MPa} \cdot \mu\text{m}$)產生變化之方式於各種化學強化處理條件下進行化學強化處理，而製作具有各種內部拉伸應力面積(St ；單位 $\text{MPa} \cdot \mu\text{m}$)之化學強化玻璃；然後，藉由使用對面角之壓頭角度為60度之金剛石壓頭，並保持3～10 kgf之負荷15秒鐘之壓頭壓入試驗，使該等化學強化玻璃分別破壞，對破壞後之化學強化玻璃之碎片數(破碎數)分別進行計數；然後，將破碎數成為10個之內部拉伸應力面積(St ；單位 $\text{MPa} \cdot \mu\text{m}$)規定為板厚 t (mm)時之 St 極限值= $StL(t)$ ；於破碎數超過10個之情形時，使用未達10個之最大破碎數 n 個之 St 值即 Stn 值、與超過10個之最小破碎數 m 個之 St 值即 Stm 值，藉由下式界定 $StL(t)$ 值：

$$StL(t)\text{值} = Stn + (10 - n) \times (Stm - Stn) / (m - n)$$

當使用尺寸大於25 mm×25 mm之化學強化玻璃時，於化學強化玻璃內表示出25 mm×25 mm之區域，於該區域內進行上述之 $StL(t)$ 測定)。

【第5項】

如請求項4之化學強化玻璃，其中 $a \geq 35000$ 。

【第6項】

一種化學強化玻璃，其表面壓縮應力(CS)為300 MPa以上，且母組成以氧化物基準之莫耳百分率表示計，含有58～80%之 SiO_2 、

13~18%之 Al_2O_3 、0~5%之 B_2O_3 、0.5~4%之 P_2O_5 、4~10%之 Li_2O 、7~14%之 Na_2O 、0~2%之 K_2O 、0~11%之 MgO 、0~20%之 CaO 、0~20%之 SrO 、0~15%之 BaO 、0~10%之 ZnO 、0~1%之 TiO_2 、0~2%之 ZrO_2 ，

滿足下述式(3)、(4)及(5)，

$$\text{CTL}(t) \cong -b \times \ln(t) + c \quad (\text{單位：MPa}) \quad (3)$$

$$b \cong 14 \quad (\text{單位：MPa}) \quad (4)$$

$$c \cong 48.4 \quad (\text{單位：MPa}) \quad (5)$$

(此處， t 為板厚(mm)， $\text{CTL}(t)$ 為板厚 t 時之CT 極限之值，且藉由以下之測定而求出之值：

針對25 mm×25 mm×板厚 t (mm)之玻璃，以內部拉伸應力CT(單位：MPa)產生變化之方式於各種化學強化處理條件下進行化學強化處理，而製作具有各種內部拉伸應力CT(單位：MPa)之化學強化玻璃；然後，藉由使用對面角之壓頭角度為60度之金剛石壓頭，並保持3~10 kgf之負荷15秒鐘之壓頭壓入試驗，使該等化學強化玻璃分別破壞，對破壞後之化學強化玻璃之碎片數(破碎數)分別進行計數；然後，將破碎數成為10個之內部拉伸應力CT(單位：MPa)規定為板厚 t (mm)時之CT 極限值= $\text{CTL}(t)$ ；於破碎數超過10個之情形時，使用未達10個之最大破碎數 n 個之CT值即 CT_n 值、與超過10個之最小破碎數 m 個之CT值即 CT_m 值，藉由下式界定 $\text{CTL}(t)$ 值：

$$\text{CTL}(t) \text{值} = \text{CT}_n + (10 - n) \times (\text{CT}_m - \text{CT}_n) / (m - n)$$

當使用尺寸大於25 mm×25 mm之化學強化玻璃時，於化學強化玻璃內表示出25 mm×25 mm之區域，於該區域內進行上述之 $\text{CTL}(t)$ 測

定)。

【第7項】

如請求項4至6中任一項之化學強化玻璃，其係上述板厚 t 為2 mm以下之板狀。

【第8項】

如請求項4至6中任一項之化學強化玻璃，其距離玻璃表面90 μm 之深度之部分之壓縮應力值(CS_{90})為25 MPa以上、或距離玻璃表面100 μm 之深度之部分之壓縮應力值(CS_{100})為15 MPa以上。

【第9項】

一種化學強化玻璃，其基於下述條件下之砂上落下試驗之平均破裂高度為250 mm以上，且

基於下述條件下之壓頭壓入試驗之破碎數為30個以下，

板厚 t 為0.4～2 mm，

母組成以氧化物基準之莫耳百分率表示計，含有58～80%之 SiO_2 、13～18%之 Al_2O_3 、0～5%之 B_2O_3 、0.5～4%之 P_2O_5 、4～10%之 Li_2O 、7～14%之 Na_2O 、0～2%之 K_2O 、0～11%之 MgO 、0～20%之 CaO 、0～20%之 SrO 、0～15%之 BaO 、0～10%之 ZnO 、0～1%之 TiO_2 、0～2%之 ZrO_2 ，

表面壓縮應力(CS)為300 MPa以上，且

壓縮應力層之深度(DOL)為100 μm 以上；

砂上落下試驗條件：

將化學強化玻璃(50 mm×50 mm×板厚 t (mm))經由海綿雙面膠帶(50 mm×50 mm×厚度3 mm)貼合於硬質尼龍製之MOC板(50 mm×50 mm，重

量：54 g)而製作測定試樣；繼而，將1 g之石英砂(竹折公司製造之5號石英砂)以變得均勻之方式散佈於15 cm×15 cm之尺寸之SUS板上，使所製作之測定試樣以化學強化玻璃朝下之方式自特定高度(落下高度)向散佈有石英砂之SUS板之表面落下；落下試驗係自落下高度：10 mm開始，並以每次提昇10 mm高度之方式實施，將化學強化玻璃破裂時之高度設為破裂高度(單位mm)；落下試驗係對各例實施5次以上，將落下試驗中之破裂高度之平均值設為平均破裂高度(單位：mm)；

壓頭壓入試驗條件：

針對25 mm×25 mm×板厚t(mm)之化學強化玻璃，藉由使用對面角之壓頭角度為60度之金剛石壓頭，並保持3～10 kgf之負荷15秒鐘之壓頭壓入試驗，使化學強化玻璃破壞，對破壞後之化學強化玻璃之破碎數進行計數；當使用尺寸大於25 mm×25 mm之化學強化玻璃時，於化學強化玻璃內表示出25 mm×25 mm之區域，於該區域內進行壓頭壓入試驗及破碎數之計數；當化學強化玻璃具有曲面形狀時，於化學強化玻璃之曲面上表示出投影面積計25 mm×25 mm之尺寸，於該區域內進行壓頭壓入試驗及破碎數之計數。

【第10項】

如請求項1、2、4、5、6、9中任一項之化學強化玻璃，其距離玻璃表面100 μm之深度之部分之壓縮應力值與板厚t(mm)之平方的乘積($CS_{100} \times t^2$)為5 MPa·mm²以上。

【第11項】

如請求項1、2、4、5、6、9中任一項之化學強化玻璃，其壓縮應力層之面積Sc(MPa·μm)為30000 MPa·μm以上。

【第12項】

如請求項1、2、4、5、6、9中任一項之化學強化玻璃，其內部之壓縮應力之大小成為表面壓縮應力(CS)之2分之1的部分之深度 d_h 為8 μm 以上。

【第13項】

如請求項1、2、4、5、6、9中任一項之化學強化玻璃，其壓縮應力成為最大之位置 d_M 位於距離玻璃表面5 μm 之範圍內。

【第14項】

如請求項1、2、4、5、6、9中任一項之化學強化玻璃，其壓縮應力層之深度(DOL)為110 μm 以上。

【第15項】

如請求項1、2、4、5、6、9中任一項之化學強化玻璃，其中具有上述化學強化玻璃之母組成之玻璃之破壞韌性值(K1c)為0.7 MPa · m^{1/2}以上。

【第16項】

如請求項1、2、4、5、6、9中任一項之化學強化玻璃，其內部拉伸層之面積 $St(\text{MPa} \cdot \mu\text{m})$ 為 $StL(t)(\text{MPa} \cdot \mu\text{m})$ 以下，

(此處， t 為板厚(mm)， $StL(t)$ 為板厚 t 時之 St 極限之值)。

【第17項】

如請求項1、2、4、5、6、9中任一項之化學強化玻璃，其內部拉伸層應力 $CT(\text{MPa})$ 為 $CTL(t)(\text{MPa})$ 以下，

(此處， t 為板厚(mm)， $CTL(t)$ 為板厚 t 時之 CT 極限之值)。

【第18項】

如請求項1、2、4、5、6、9中任一項之化學強化玻璃，其中上述化學強化玻璃之母組成以氧化物基準之莫耳百分率表示計，含有0~1%之CaO。

【第19項】

一種化學強化用玻璃，其以氧化物基準之莫耳百分率表示計，含有58~80%之SiO₂、13~18%之Al₂O₃、0~5%之B₂O₃、0.5~4%之P₂O₅、4~10%之Li₂O、7~14%之Na₂O、0~2%之K₂O、0~11%之MgO、0~5%之CaO、0~20%之SrO、0~15%之BaO、0~10%之ZnO、0~1%之TiO₂、0~2%之ZrO₂，且

使 用SiO₂、Al₂O₃、B₂O₃、P₂O₅、Li₂O、Na₂O、K₂O、MgO、CaO、SrO、BaO及ZrO₂之各成分之以氧化物基準之莫耳百分率表示計的含量，並基於下述式算出之X之值為30000以上，

$$X = \text{SiO}_2 \times 329 + \text{Al}_2\text{O}_3 \times 786 + \text{B}_2\text{O}_3 \times 627 + \text{P}_2\text{O}_5 \times (-941) + \text{Li}_2\text{O} \times 927 + \text{Na}_2\text{O} \times 47.5 + \text{K}_2\text{O} \times (-371) + \text{MgO} \times 1230 + \text{CaO} \times 1154 + \text{SrO} \times 733 + \text{ZrO}_2 \times 51.8。$$

【第20項】

如請求項19之化學強化用玻璃，其以氧化物基準之莫耳百分率表示之ZrO₂之含量為1.2%以下。

【第21項】

如請求項19或20之化學強化用玻璃，其失透溫度T為黏度成為10⁴ dPa·s之溫度T4以下。

【第22項】

一種化學強化用玻璃，其以氧化物基準之莫耳百分率表示計，含有

58~80%之 SiO_2 、13~18%之 Al_2O_3 、0~5%之 B_2O_3 、0.5~4%之 P_2O_5 、4~10%之 Li_2O 、7~14%之 Na_2O 、0~2%之 K_2O 、0~11%之 MgO 、0~20%之 CaO 、0~20%之 SrO 、0~15%之 BaO 、0~10%之 ZnO 、0~1%之 TiO_2 、0~2%之 ZrO_2 且

使 用 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 及 ZrO_2 之各成分的以氧化物基準之莫耳百分率表示之含量，並基於下述式算出之Z之值為20000以上，

$$Z = \text{SiO}_2 \times 237 + \text{Al}_2\text{O}_3 \times 524 + \text{B}_2\text{O}_3 \times 228 + \text{P}_2\text{O}_5 \times (-756) + \text{Li}_2\text{O} \times 538 + \text{Na}_2\text{O} \times 44.2 + \text{K}_2\text{O} \times (-387) + \text{MgO} \times 660 + \text{CaO} \times 569 + \text{SrO} \times 291 + \text{ZrO}_2 \times 510。$$

【第23項】

如請求項19、20、22中任一項之化學強化用玻璃，其使用 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 及 ZrO_2 之各成分的以氧化物基準之莫耳百分率表示之含量，並基於下述式算出之Y之值為0.7以上，

$$Y = \text{SiO}_2 \times 0.00884 + \text{Al}_2\text{O}_3 \times 0.0120 + \text{B}_2\text{O}_3 \times (-0.00373) + \text{P}_2\text{O}_5 \times 0.000681 + \text{Li}_2\text{O} \times 0.00735 + \text{Na}_2\text{O} \times (-0.00234) + \text{K}_2\text{O} \times (-0.00608) + \text{MgO} \times 0.0105 + \text{CaO} \times 0.00789 + \text{SrO} \times 0.00752 + \text{BaO} \times 0.00472 + \text{ZrO}_2 \times 0.0202。$$

【第24項】

如請求項19、20、22中任一項之化學強化用玻璃，其不含有 Ta_2O_5 、 Gd_2O_3 、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 。

【第25項】

如請求項 19、20、22 中任一項之化學強化用玻璃，其以氧化物基準之莫耳百分率表示計，含有 0~1% 之 CaO 。