



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104591537 B

(45) 授权公告日 2016. 04. 13

(21) 申请号 201410749401. 7

C03C 3/087(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 06. 22

C03B 18/02(2006. 01)

(30) 优先权数据

2011-147494 2011. 07. 01 JP

2011-268931 2011. 12. 08 JP

(56) 对比文件

JP 2005-55669 A, 2005. 03. 03,

WO 2009/157297 A1, 2009. 12. 30,

CN 102056851 A, 2011. 05. 11,

JP 平 10-1329 A, 1998. 01. 06,

(62) 分案原申请数据

201280031658. 8 2012. 06. 22

审查员 赵华英

(73) 专利权人 旭硝子株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 山中一彦 小池章夫 藤原祐辅

小林大介 网野阳介 秋山良司

白井正信

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 王海川 穆德骏

(51) Int. Cl.

C03C 3/085(2006. 01)

权利要求书2页 说明书22页 附图8页

(54) 发明名称

化学强化用浮法玻璃

(57) 摘要

本发明提供一种能够有效地抑制化学强化后的翘曲,并且能够省略或简化化学强化前的研磨处理等的化学强化用浮法玻璃。本发明涉及一种化学强化用浮法玻璃,其具有在成形时与熔融金属接触的底面和与该底面相对的顶面,其中,顶面的深度 5 ~ 10 μm 处的标准化氢浓度与底面的深度 5 ~ 10 μm 处的标准化氢浓度之差的绝对值为 0.35 以下,底面的深度 5 ~ 10 μm 处的平均 H/Si 强度相对于顶面的深度 5 ~ 10 μm 处的平均 H/Si 强度之比为 1.65 以下,以及底面的深度 5 ~ 30 μm 处的表层 β -OH 相对于顶面的深度 5 ~ 30 μm 处的表层 β -OH 之比为 1.27 以下。

1. 一种化学强化用浮法玻璃,其具有在成形时与熔融金属接触的底面和与该底面相对的顶面,该顶面的氢浓度比该底面的氢浓度低,板厚为 1.5mm 以下,其中,

顶面的深度 5 ~ 10 μm 处的标准化氢浓度与底面的深度 5 ~ 10 μm 处的标准化氢浓度之差的绝对值为 0.35 以下,所述深度 5 ~ 10 μm 处的标准化氢浓度为深度 5 ~ 10 μm 处的氢浓度除以深度 50 ~ 55 μm 处的氢浓度所得的值;

在此,深度 5 ~ 10 μm 处的氢浓度及深度 50 ~ 55 μm 处的氢浓度为在以下的分析条件下测得的值,

分析条件:

测定装置:具有四极质谱分析仪的次级离子质谱分析装置

初级离子种类:Cs⁺

初级加速电压:5.0kV

初级离子电流:1 μA

初级离子入射角、即初级离子与试样面的垂直方向的角度:60°

光栅尺寸:200 × 200 μm^2

检测区域:40 × 40 μm^2

次级离子极性:负

使用中和用的电子枪。

2. 一种化学强化用浮法玻璃,其具有在成形时与熔融金属接触的底面和与该底面相对的顶面,该顶面的氢浓度比该底面的氢浓度低,板厚为 1.5mm 以下,其中,

底面的深度 5 ~ 30 μm 处的表层 β -OH 相对于顶面的深度 5 ~ 30 μm 处的表层 β -OH 之比为 1.27 以下。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的化学强化用浮法玻璃,其中,以摩尔%表示的组成计,该玻璃含有 SiO₂50 ~ 74%、Al₂O₃1 ~ 10%、Na₂O 6 ~ 14%、K₂O 3 ~ 11%、MgO 2 ~ 15%、CaO 0 ~ 6% 及 ZrO₂0 ~ 5%, SiO₂及 Al₂O₃的含量合计为 75% 以下, Na₂O 及 K₂O 的含量合计为 12 ~ 25%, MgO 及 CaO 的含量合计为 7 ~ 15%。

4. 一种化学强化浮法玻璃的制造方法,其包括对浮法玻璃进行化学强化以制造化学强化浮法玻璃,所述浮法玻璃具有在成形时与熔融金属接触的底面和与该底面相对的顶面,该顶面的氢浓度比该底面的氢浓度低,板厚为 1.5mm 以下,其特征在于,

该浮法玻璃的顶面的标准化氢浓度与底面的标准化氢浓度之差的绝对值为 0.35 以下,所述标准化氢浓度为深度 5 ~ 10 μm 处的氢浓度除以深度 50 ~ 55 μm 处的氢浓度所得的值;

在此,深度 5 ~ 10 μm 处的氢浓度及深度 50 ~ 55 μm 处的氢浓度为在以下的分析条件下测得的值,

分析条件:

测定装置:具有四极质谱分析仪的次级离子质谱分析装置

初级离子种类:Cs⁺

初级加速电压:5.0kV

初级离子电流:1 μA

初级离子入射角、即初级离子与试样面的垂直方向的角度:60°

光栅尺寸 : $200 \times 200 \mu\text{m}^2$

检测区域 : $40 \times 40 \mu\text{m}^2$

次级离子极性 :负

使用中和用的电子枪。

5. 一种化学强化浮法玻璃的制造方法,其包括对浮法玻璃进行化学强化以制造化学强化浮法玻璃,所述浮法玻璃具有在成形时与熔融金属接触的底面和与该底面相对的顶面,该顶面的氢浓度比该底面的氢浓度低,板厚为 1.5mm 以下,其特征在于,

该浮法玻璃的底面的深度 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ 处的 $\beta\text{-OH}$ 相对于顶面的深度 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ 处的 $\beta\text{-OH}$ 之比为 1.27 以下。

6. 如权利要求 4 或 5 所述的化学强化浮法玻璃的制造方法,其中,化学强化浮法玻璃的表面压缩应力为 600MPa 以上,压缩应力层的深度为 $15 \mu\text{m}$ 以上。

化学强化用浮法玻璃

[0001] 本申请是申请日为 2012 年 6 月 22 日、申请号为 201280031658.8 的中国专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及一种化学强化用浮法玻璃。

背景技术

[0003] 近年来,在手机或便携式信息终端(PDA)等平板显示装置中,为了保护显示器及提升美观,而以成为比图像显示部分更广的区域的方式将薄的板状盖板玻璃(カバーガラス)配置在显示器的前面。

[0004] 对于这样的平板显示装置,要求轻量及薄型化,因此,要求用于显示器保护用的盖板玻璃也变薄。

[0005] 但是,使盖板玻璃的厚度变薄时,强度降低,有时会因使用中或携带中的掉落等而盖板玻璃自身破裂,存在不能发挥保护显示装置的本来作用的问题。

[0006] 因此,现有的盖板玻璃为了提高耐划伤性,而通过对通过浮法制造的浮法玻璃进行化学强化而在表面形成压缩应力层从而提高盖板玻璃的耐划伤性。

[0007] 近年来,在盖板玻璃等中,所要求的耐划伤性变得更高。对现有的钠钙玻璃进行化学强化而成的化学强化浮法玻璃的表面压缩应力为约 500MPa,压缩应力层的深度为约 10 μm ,但为了适应对高耐划伤性的要求,而开发了表面压缩应力为 600MPa 以上,压缩应力层的深度为 15 μm 以上的化学强化浮法玻璃。

[0008] 据报道,浮法玻璃在化学强化后产生翘曲而损害平坦性(专利文献 1)。该翘曲由于浮法成形时不与熔融锡接触的顶面(以下,也称为顶面)和与熔融锡接触的底面(以下,也称为底面)的化学强化的程度(入り方)不同而产生。

[0009] 由于化学强化的程度越强,上述浮法玻璃的翘曲越大,因此,在为了适应对高耐划伤性的要求而开发的、上述表面压缩应力为 600MPa 以上,压缩应力层的深度为 15 μm 以上的化学强化浮法玻璃中,与现有的表面压缩应力为约 500MPa 且压缩应力层的深度为约 10 μm 的化学强化浮法玻璃相比,翘曲的问题更加明显。

[0010] 目前,作为浮法玻璃的顶面与底面化学强化的程度不同的理由,认为是由于在浮法成形时熔融金属侵入与熔融金属接触的顶面(专利文献 1)。

[0011] 在专利文献 1 中,公开了通过不对由浮法方式制造、加工的板状体进行表面研磨,而是在浸渍于或接触 Li 离子或者 Na 离子或它们的混合无机盐后进行化学强化,从而改善上述翘曲。

[0012] 另外,目前,为了减少上述翘曲,而有如下应对方法:减小由化学强化而引起的强化应力,或在通过对浮法玻璃的顶面及底面进行磨削处理或研磨处理等而除去表面异质层后进行化学强化。

[0013] 现有技术文献

[0014] 专利文献

[0015] 专利文献 1 :日本专利第 2033034 号公报

发明内容

[0016] 发明所要解决的问题

[0017] 但是,在专利文献 1 记载的方法中,需要在化学强化前在混合无机盐中对浮法玻璃进行浸渍处理,较为繁杂。另外,在减小强化应力的方法中化学强化后的浮法玻璃的强度可能会变得不充分。

[0018] 另外,在化学强化前对浮法玻璃的顶面及底面进行磨削处理或研磨处理等的方法,从提高生产率的观点考虑,存在问题,优选省略这些研削处理或研磨处理等。

[0019] 因此,本发明的目的在于,提供一种能够有效地抑制化学强化后的翘曲,并且能够省略或简化化学强化前的研磨处理等的化学强化用浮法玻璃。

[0020] 用于解决问题的手段

[0021] 本发明人等发现:浮法玻璃的底面和顶面的化学强化的程度产生差异的主要原因并非在浮法成形时侵入与熔融金属接触的该玻璃面的该金属,而是顶面和底面的氢浓度差。另外发现:通过减小该氢浓度差,而使顶面和底面的利用化学强化的强化容易度均衡化,能够减少化学强化后的浮法玻璃的翘曲。另外发现:通过测定表层 β -OH,能够使误差范围更窄地评价浮法玻璃的底面和顶面的氢浓度,根据这些发现,完成了本发明。

[0022] 即,本发明如下所述。

[0023] 1. 一种化学强化用浮法玻璃,其具有在成形时与熔融金属接触的底面和与该底面相对的顶面,其中,顶面的深度 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 处的标准化氢浓度与底面的深度 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 处的标准化氢浓度之差的绝对值为 0.35 以下,所述深度 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 处的标准化氢浓度为深度 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 处的氢浓度除以深度 $50 \sim 55 \mu\text{m}$ 处的氢浓度所得的值。

[0024] 在此,深度 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 处的氢浓度及深度 $50 \sim 55 \mu\text{m}$ 处的氢浓度为在以下的分析条件下测定的值(平均值)。

[0025] (分析条件)

[0026] 测定装置:具有四极质谱分析仪的次级离子质谱分析装置

[0027] 初级离子种类: Cs^+

[0028] 初级加速电压:5.0kV

[0029] 初级离子电流: $1 \mu\text{A}$

[0030] 初级离子入射角(与试样面的垂直方向的角度): 60°

[0031] 光栅尺寸: $200 \times 200 \mu\text{m}^2$

[0032] 检测区域: $40 \times 40 \mu\text{m}^2$

[0033] 次级离子极性:负

[0034] 使用中和用的电子枪

[0035] 2. 一种化学强化用浮法玻璃,其具有在成形时与熔融金属接触的底面和与该底面相对的顶面,其中,顶面的深度 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 处的标准化强度与底面的深度 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 处的标准化强度之差为 0.35 以下,所述深度 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 处的标准化强度为使用次级离子质谱分析装置在以下的分析条件下测定的至深度 $60 \mu\text{m}$ 为止的 $[\text{H}/^{30}\text{Si}]$ 分布的深度 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 处

的 $[^1\text{H}/^{30}\text{Si}]$ 除以深度 $50 \sim 55 \mu\text{m}$ 处的 $[^1\text{H}/^{30}\text{Si}]$ 所得的值。在此, $[^1\text{H}/^{30}\text{Si}]$ 分布为在以下的分析条件下测定的氢 H 的次级离子强度的分布与硅同位素 ^{30}Si 的次级离子强度的分布之比, 所述标准化强度相当于所述标准化氢浓度。

[0036] (分析条件)

[0037] 测定装置: 具有四极质谱分析仪的次级离子质谱分析装置

[0038] 初级离子种类: Cs^+

[0039] 初级加速电压: 5.0kV

[0040] 初级离子电流: $1 \mu\text{A}$

[0041] 初级离子入射角 (与试样面的垂直方向的角度): 60°

[0042] 光栅尺寸: $200 \times 200 \mu\text{m}^2$

[0043] 检测区域: $40 \times 40 \mu\text{m}^2$

[0044] 次级离子极性: 负

[0045] 使用中和用的电子枪

[0046] 3. 一种化学强化用浮法玻璃, 其具有在成形时与熔融金属接触的底面和与该底面相对的顶面, 其中, 底面的深度 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 处的平均 H/Si 强度相对于顶面的深度 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 处的平均 H/Si 强度之比为 1.65 以下。

[0047] 4. 一种化学强化用浮法玻璃, 其具有在成形时与熔融金属接触的底面和与该底面相对的顶面, 其中, 底面的深度 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ 处的表层 $\beta\text{-OH}$ 相对于顶面的深度 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ 处的表层 $\beta\text{-OH}$ 之比 (底面的表层 $\beta\text{-OH}$ / 顶面的表层 $\beta\text{-OH}$) 为 1.27 以下。

[0048] 5. 一种化学强化用浮法玻璃, 其具有在成形时与熔融金属接触的底面和与该底面相对的顶面, 其中, 底面的深度 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ 处的通过以下的 (1) ~ (3) 的步骤算出的表层 $\beta\text{-OH}$ 相对于顶面的深度 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ 处的通过以下的 (1) ~ (3) 的步骤算出的表层 $\beta\text{-OH}$ 之比 (底面的表层 $\beta\text{-OH}$ / 顶面的表层 $\beta\text{-OH}$) 为 1.27 以下。

[0049] (1) 将浮法玻璃的测定面研磨 $5 \mu\text{m}$ 并进行 IR 测定, 从 Si-OH 峰顶的吸光度中减去 3955cm^{-1} 的基底的吸光度算出存在于 3500cm^{-1} 附近的 Si-OH 峰的吸光度。

[0050] (2) 进而, 将浮法玻璃的测定面研磨 $25 \mu\text{m}$, 与步骤 (1) 同样地测定 Si-OH 峰的吸光度。

[0051] (3) 根据由步骤 (1) 及 (2) 得到的研磨前后的 Si-OH 峰的吸光度之差和研磨厚度, 通过下式算出目标区域的表层 $\beta\text{-OH}$ 。

[0052] (表层 $\beta\text{-OH}$) = $[(\text{研磨 } 5 \mu\text{m} \text{ 的 Si-OH 吸光度}) - (\text{研磨 } 30 \mu\text{m} \text{ 的 Si-OH 吸光度})] / \text{研磨厚度 (mm)}$

[0053] 6. 一种化学强化浮法玻璃的制造方法, 其包括对具有在成形时与熔融金属接触的底面和与该底面相对的顶面的浮法玻璃进行化学强化而制造化学强化浮法玻璃, 其特征在于, 该浮法玻璃的顶面的深度 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 处的标准化氢浓度与底面的深度 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 处的标准化氢浓度之差的绝对值为 0.35 以下, 所述深度 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 处的标准化氢浓度为深度 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 处的氢浓度除以深度 $50 \sim 55 \mu\text{m}$ 处的氢浓度所得的值。

[0054] 在此, 深度 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 处的氢浓度及深度 $50 \sim 55 \mu\text{m}$ 处的氢浓度为在以下的分析条件下测定的值。

[0055] (分析条件)

[0056] 测定装置:具有四极质谱分析仪的次级离子质谱分析装置

[0057] 初级离子种类:Cs⁺

[0058] 初级加速电压:5.0kV

[0059] 初级离子电流:1 μA

[0060] 初级离子入射角(与试样面的垂直方向的角度):60°

[0061] 光栅尺寸:200×200 μm²

[0062] 检测区域:40×40 μm²

[0063] 次级离子极性:负

[0064] 使用中和用的电子枪

[0065] 7. 一种化学强化浮法玻璃的制造方法,其包括对具有在成形时与熔融金属接触的底面和与该底面相对的顶面的浮法玻璃进行化学强化而制造化学强化浮法玻璃,其特征在于,该浮法玻璃的顶面的深度5~10 μm处的标准化强度与底面的深度5~10 μm处的标准化强度之差的绝对值为0.35以下,所述深度5~10 μm处的标准化强度为 $[^1\text{H}/^{30}\text{Si}]$ 分布的深度5~10 μm处的 $[^1\text{H}/^{30}\text{Si}]$ 除以在以下的分析条件下测定的深度50~55 μm处的 $[^1\text{H}/^{30}\text{Si}]$ 所得的值。

[0066] (分析条件)

[0067] 测定装置:具有四极质谱分析仪的次级离子质谱分析装置

[0068] 初级离子种类:Cs⁺

[0069] 初级加速电压:5.0kV

[0070] 初级离子电流:1 μA

[0071] 初级离子入射角(与试样面的垂直方向的角度):60°

[0072] 光栅尺寸:200×200 μm²

[0073] 检测区域:40×40 μm²

[0074] 次级离子极性:负

[0075] 使用中和用的电子枪

[0076] 8. 一种化学强化用浮法玻璃的制造方法,其中,该化学强化用浮法玻璃具有在成形时与熔融金属接触的底面和与该底面相对的顶面,且底面的深度5~10 μm处的平均H/Si强度相对于顶面的深度5~10 μm处的平均H/Si强度之比为1.65以下。

[0077] 9. 一种化学强化浮法玻璃的制造方法,其包括对具有在成形时与熔融金属接触的底面和与该底面相对的顶面的浮法玻璃进行化学强化而制造化学强化浮法玻璃,其特征在于,该浮法玻璃的底面的深度5~30 μm处的表层β-OH相对于顶面的深度5~30 μm处的表层β-OH之比(底面的表层β-OH/顶面的表层β-OH)为1.27以下。

[0078] 10. 如前项6~9中任一项所述的化学强化浮法玻璃的制造方法,其中,化学强化浮法玻璃的表面压缩应力为600MPa以上,压缩应力层的深度为15 μm以上。

[0079] 发明效果

[0080] 本发明的化学强化用浮法玻璃由于顶面和底面的氢浓度差小,因此,不减小由化学强化引起的应力,另外,即使简化或省略化学强化前的研磨处理等,也能够减少化学强化后的浮法玻璃的翘曲,得到优异的平坦度。

附图说明

[0081] 图 1 是本发明的化学强化用浮法玻璃的制造装置的纵剖视图；

[0082] 图 2 是对本发明的化学强化用浮法玻璃进行化学强化后，用作平板显示器用的盖板玻璃的平板显示器的剖视图；

[0083] 图 3 是表示基于比较例 1(玻璃材料 B) 的浮法玻璃的次级离子质谱分析的 $[^1\text{H}/^{30}\text{Si}]$ 分布的图，另外，图中的 T 面为顶面，B 面为底面。

[0084] 图 4 是表示将比较例 1(玻璃材料 B) 的浮法玻璃的顶面蚀刻至各种深度，且对其顶面被蚀刻的浮法玻璃进行化学强化，并测定化学强化前后的翘曲量的差 (Δ 翘曲量 1) 的结果的图；

[0085] 图 5(a) ~ (d) 是表示基于实施例、比较例中使用的浮法玻璃的次级离子质谱分析的 $[^1\text{H}/^{30}\text{Si}]$ 分布的图；

[0086] 图 6 是表示研磨 IR 法的概要的图；

[0087] 图 7 是对深度 $0 \sim 40 \mu\text{m}$ 的区域算出 $\beta\text{-OH}$ ，并与由 SIMS 法算出的同区域的 $1\text{H}/^{30}\text{Si}$ 平均计数进行比较而得到的图。在图 7 中， $\beta\text{-OH}$ 利用质量换算法算出。在图 7 中，读取误差为 $\pm 2.5 \sim 3.5\%$ 。另外，图 7 的图线为 $y = 2.0977x + 0.0566$ ， $R^2 = 0.985$ 。

[0088] 图 8 是表示表层 $\beta\text{-OH}$ 和后述的 Δ 翘曲量 2 的相关关系的图；

[0089] 图 9 是表示通过分析条件 A 测定的 H/Si 强度分布的图；(实施例 3)

[0090] 图 10 是表示通过分析条件 B 测定的 H/Si 强度分布的图。(实施例 3)

[0091] 附图标记

[0092] 1 熔融玻璃

[0093] 5 熔融金属浴槽

[0094] 10 显示装置

[0095] 15 壳体

[0096] 20 显示面板

[0097] 30 盖板玻璃

具体实施方式

[0098] 1. 利用 SIMS 分析的氢浓度的评价

[0099] 1A. 利用标准化氢浓度的氢浓度的评价

[0100] 本发明的化学强化用浮法玻璃通过浮法成形，并具有在成形时与熔融金属接触的底面和与该底面相对的顶面。本发明人等发现：通过对浮法玻璃进行化学强化而产生的翘曲的主要原因如以下说明那样为顶面和底面的氢浓度差。

[0101] 在利用浮法的玻璃的制造中，通过从上游侧将熔融玻璃连续供给至贮存于金属液槽的熔融金属的表面而成形玻璃带，同时从该金属液槽的下游侧端部引出成形后的玻璃带，并用退火炉进行退火而制造板玻璃。

[0102] 在利用浮法的玻璃的制造中，通常使用玻璃池窑和金属液槽之间用管道及斜槽连接的、流道集中的类型的装置。

[0103] 在该情况下，由于需要在金属液槽内铺展玻璃，因此，与后述的其它类型的装置相比，使更高温的熔融玻璃流出至熔融金属表面而成形。

[0104] 但是,由于上述金属液槽内的露点低,因此, H_2O 从玻璃表面扩散, H_2O 从顶面扩散至环境中, H_2O 从底面扩散至熔融金属中。因此,通过这种类型的装置制造的浮法玻璃,与内部(典型的为深度约 $50\ \mu m$ 以上)的氢浓度相比,表面($5\sim 10\ \mu m$)的氢浓度变小。由于温度越高 H_2O 的扩散系数越高,因此,来自与露点低或温度高的环境接触的顶面的 H_2O 的扩散量比与更低温的熔融金属接触的浮法玻璃的底面的 H_2O 的扩散量多,因而与浮法玻璃的底面相比,顶面的氢浓度变低。

[0105] 另一方面,在利用浮法的玻璃的制造中,有时使用不在玻璃池窑和金属液槽之间集中流道的类型的装置。在通过这种类型的装置进行制造的情况下,由于不需要在金属液槽内铺展玻璃,因此,与以上所述的类型的装置相比,使更低温的熔融玻璃流出至高温的熔融金属而成形。由于温度越高 H_2O 的扩散系数越高,因此,有时与浮法玻璃的顶面相比底面的温度变高,在这种情况下,来自底面的 H_2O 的扩散量比顶面多,与浮法玻璃的顶面相比,底面的氢浓度变低。

[0106] 因此,通过浮法制造的玻璃根据制造条件而顶面的氢浓度比底面低或底面的氢浓度比顶面低,产生顶面和底面的氢浓度差。以下,主要对于与浮法玻璃的底面相比,顶面的氢浓度变低的情况进行说明,但本发明并非限于于此。

[0107] 但是,玻璃中的氢浓度高时,氢以 $SiOH$ 的形式进入玻璃的 $Si-O-Si$ 的键合网络中, $Si-O-Si$ 的键合被切断。玻璃中的氢浓度高时,则 $Si-O-Si$ 的键合被切断的部分变多,玻璃化转变温度等热特性降低,因此,在高温下加热玻璃的化学强化时应力缓和,应力降低。

[0108] 因此,在浮法玻璃的顶面及底面中,对于氢浓度高的玻璃面,在化学强化时应力的产生小,对于氢浓度低的玻璃面,在化学强化时容易产生应力。

[0109] 即,对顶面的氢浓度比底面低的浮法玻璃进行化学强化时,在氢浓度低的顶面产生比氢浓度高的底面强的应力,玻璃以在顶面侧凸出的方式翘曲,而认为产生翘曲。

[0110] 另一方面,对底面的氢浓度比顶面低的浮法玻璃进行化学强化时,在氢浓度低的底面产生比氢浓度高的顶面强的应力,相反,玻璃以在底面侧凸出的方式翘曲,而认为产生翘曲。

[0111] 因此,浮法玻璃的顶面和底面的氢浓度越接近,即,顶面和底面的氢浓度差的绝对值的值越小,化学强化后的顶面和底面的应力的产生越接近均衡的状态,因而翘曲减少。

[0112] 另外,在本发明中,由于高精度地测定氢浓度本身及上述氢浓度差本身存在困难,因此,分别将与氢浓度成比例的 $[^1H/^30Si]$ 作为氢浓度的直接的指标,将与上述氢浓度差成比例的“顶面的标准化氢浓度与底面的标准化氢浓度之差”及“顶面的标准化强度与底面的标准化氢浓度之差”作为上述氢浓度差的直接的指标使用。

[0113] 在此,在本说明书中, $[^1H/^30Si]$ 是指在以下的分析条件下测定的值。

[0114] (分析条件)

[0115] 测定装置:具有四极质谱分析仪的次级离子质谱分析装置

[0116] 初级离子种类: Cs^+

[0117] 初级加速电压: $5.0\ kV$

[0118] 初级离子电流: $1\ \mu A$

[0119] 初级离子入射角(与试样面的垂直方向的角度): 60°

[0120] 光栅尺寸: $200\times 200\ \mu m^2$

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

[0122] 次级离子极性：负

[0123] 使用中和用的电子枪

[0124] 下面，对 $[^1\text{H}/^{30}\text{Si}]$ 、标准化强度及标准化氢浓度进行说明。次级离子质谱中的元素 M 的同位素 M_1 的次级离子强度 I_{M1} 与初级离子强度 I_p 、基质的溅射率 Y 、元素 M 的浓度 C_M （相对于总浓度的比）、同位素 M_1 的存在概率 α_1 、元素 M 的次级离子化率 β_M 、及质谱仪的穿透效率 η （包含检测器的检测效率）成比例。

[0125] $I_{M1} = A \cdot I_p \cdot Y \cdot C_M \cdot \alpha_1 \cdot \beta_M \cdot \eta$ （式 1）

[0126] 在此，A 为次级离子的检测面积相对于初级离子束的扫描范围的比。

[0127] 一般而言，由于求出装置的 η 存在困难，因此，无法求出 β_M 的绝对值。因此，通过将相同试样中的主成分元素等用作参比元素，并获取与（式 1）的比从而消去 η 。

[0128] 在此，在将参比元素设为 R，将其同位素设为 R_j 的情况下，得到（式 2）。

[0129] $I_{M1}/I_{Rj} = (C_M \cdot \alpha_1 \cdot \beta_M) / (C_R \cdot \alpha_j \cdot \beta_R) = C_M/K$ （式 2）

[0130] 在此，K 为相对于元素 R 的元素 M 的相对灵敏度因子。

[0131] $K = (C_R \cdot \alpha_j \cdot \beta_R) / (\alpha_1 \cdot \beta_M)$ （式 3）

[0132] 在该情况下，元素 M 的浓度通过（式 4）求出。

[0133] $C_M = K \cdot I_{M1}/I_{Rj}$ （式 4）

[0134] 在本发明中， ^1H 对应于 M_1 ， ^{30}Si 对应于 R_j 。因此，根据（式 2），两者的强度比 $[^1\text{H}/^{30}\text{Si}]$ 等于氢浓度 C_H 除以 K 所得的值。即， $[^1\text{H}/^{30}\text{Si}]$ 为氢浓度的直接的指标。

[0135] 标准化强度为某一深度 x 处的 $[^1\text{H}/^{30}\text{Si}]$ 除以深度 $50 \sim 55 \mu\text{m}$ 处的 $[^1\text{H}/^{30}\text{Si}]$ 所得的值，即某一深度 x 处的 C_H/K 除以深度 $50 \sim 55 \mu\text{m}$ 处的 C_H/K 所得的值。由于 K 被消去，因此，结果标准化强度与深度 x 处的 C_H 除以深度 $50 \sim 55 \mu\text{m}$ 处的 C_H 所得的值相同，即，为深度 x 处的标准化氢浓度。

[0136] 另外，在算出标准化氢浓度时将深度 $50 \sim 55 \mu\text{m}$ 处的氢浓度作为基准是由于考虑到深度 $50 \sim 55 \mu\text{m}$ 的区域为氢浓度不发生变动的内部区域，这一点也可以由图 5 的各分布得到证明。

[0137] 浮法玻璃的顶面的标准化强度 (Normalized Intensity) 与底面的标准化强度之差的绝对值通过次级离子质谱分析 (Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS 分析)，例如，以以下的 (i) ~ (iii) 的顺序求出。另外，以下所示的分析条件为例示，应根据测定装置、样品等而适当变更。

[0138] (i) 在顶面及底面各自中，根据下述分析条件从表层起至深度 $60 \mu\text{m}$ 为止进行次级离子质谱分析。

[0139] （分析条件）

[0140] 测定装置：具有四极质谱分析仪的次级离子质谱分析装置

[0141] 初级离子种类： Cs^+

[0142] 初级加速电压： 5.0kV

[0143] 初级离子电流： $1 \mu\text{A}$

[0144] 初级离子入射角（与试样面的垂直方向的角度）： 60°

[0145] 光栅尺寸： $200 \times 200 \mu\text{m}^2$

- [0146] 检测区域 : $40 \times 40 \mu\text{m}^2$
- [0147] 次级离子极性 : 负
- [0148] 使用中和用的电子枪
- [0149] 另外, 在深度 $55 \mu\text{m}$ 处的 ^{30}Si 的强度比深度 $5 \mu\text{m}$ 处的 ^{30}Si 的强度小超过 3% 的情况下, 优选以预先将玻璃基板的表面蚀刻约 $45 \mu\text{m}$ 的样品进行分析。
- [0150] 更具体的分析条件例如如下所示。
- [0151] (分析条件)
- [0152] 测定装置 : 具有四极质谱分析仪的次级离子质谱分析装置
- [0153] 初级离子种类 : Cs^+
- [0154] 初级加速电压 : 5.0kV
- [0155] 初级离子电流 : $1 \mu\text{A}$
- [0156] 初级离子入射角 (与试样面的垂直方向的角度) : 60°
- [0157] 光栅尺寸 : $200 \times 200 \mu\text{m}^2$
- [0158] 检测区域 : $40 \times 40 \mu\text{m}^2$
- [0159] 溅射速率 : 14nm/sec
- [0160] 次级离子极性 : 负
- [0161] 使用中和用的电子枪
- [0162] 作为具有四极质谱分析仪的次级离子质谱分析装置, 例如可列举 ULVAC-PHI 公司制造的 ADEPT1010。
- [0163] (ii) 将通过次级离子质谱分析得到的 $[\text{H}/^{30}\text{Si}]$ 分布的深度 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 处的 $[\text{H}/^{30}\text{Si}]$ 除以深度 $50 \sim 55 \mu\text{m}$ 的 $[\text{H}/^{30}\text{Si}]$ 所得的值作为深度 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 的次级离子质谱分析的标准化强度。
- [0164] (iii) 对于通过次级离子质谱分析得到的深度 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 处的标准化强度, 算出顶面的深度 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 处的标准化强度和底面的深度 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 处的标准化强度之差的绝对值。
- [0165] 本发明的浮法玻璃, 关于通过次级离子质谱分析得到的深度 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 处的标准化强度或标准化氢浓度, 顶面和底面之差的绝对值为 0.35 以下, 更优选为 0.32 以下, 进一步优选为 0.30 以下, 特别优选为 0.28 以下, 最优选为 0.26 以下。
- [0166] 关于通过次级离子质谱分析得到的深度 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 处的标准化强度或标准化氢浓度, 通过将顶面和底面之差设为 0.35 以下, 从而即使简化或省略化学强化前的研磨处理等, 也能够减少化学强化后的浮法玻璃的翘曲, 得到优异的平坦度。
- [0167] 另外, 根据 1A. 的标准化氢浓度评价氢浓度的方法, 与根据在 1B. 中所述的平均 H/Si 强度评价氢浓度的方法相比较, 能够缩短测定时间, 因而优选在要求迅速测定的情况下使用, 特别是对于从表层起至深度 $30 \mu\text{m}$ 的氢浓度可得到一定程度准确的值。
- [0168] 1B. 根据平均 H/Si 强度的氢浓度的评价
- [0169] 在 1A. 中, 如上所述, 在浮法玻璃表面的脱水状态的评价中, 根据上述的标准化氢浓度的评价是有效的, 但通过根据平均 H/Si 强度评价氢浓度, 从而提高 SIMS 分布的深度方向分辨率及重复测定精度。
- [0170] 浮法玻璃的顶面和底面处的氢浓度越接近, 即, 顶面和底面的氢浓度比越接近 1,

化学强化后的顶面和底面的应力的产生越接近均衡的状态,从而减少翘曲。

[0171] 另外,在本发明中,由于高精度地测定氢浓度本身及上述氢浓度比本身存在困难,因此,将与氢浓度成比例的平均 H/Si 强度作为氢浓度的直接的指标,将与上述氢浓度比成比例的“底面的平均 H/Si 强度相对于顶面的平均 H/Si 强度之比”作为上述氢浓度比的直接的指标使用。

[0172] 浮法玻璃的底面的平均 H/Si 强度相对于顶面的平均 H/Si 强度之比通过次级离子质谱分析 (Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS 分析),例如,以以下的 (I) 及 (II) 顺序求出。另外,以下所示的分析条件为例示,应根据测定装置或样品等而适当变更。

[0173] (I) 在顶面及底面各自中,根据下述分析条件,从表层起至深度 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 为止进行次级离子质谱分析。

[0174] (分析条件)

[0175] 测定装置:具有四极质谱分析仪的次级离子质谱分析装置

[0176] 初级离子种类: Cs^+

[0177] 初级加速电压: 5.0kV

[0178] 初级离子电流: $1 \mu\text{A}$

[0179] 初级离子入射角(与试样面的垂直方向的角度): 60°

[0180] 光栅尺寸: $400 \times 400 \mu\text{m}^2$

[0181] 检测区域: $40 \times 40 \mu\text{m}^2$

[0182] 次级离子极性:负

[0183] 使用中和用的电子枪

[0184] 检测器的 Field Aperture:1

[0185] 检测器的 ESA Input Lens:0

[0186] 作为具有四极质谱分析仪的次级离子质谱分析装置,可以列举例如 ULVAC-PHI 公司制 ADEPT1010。

[0187] 另外,通过将初级离子的光栅尺寸设为 $400 \times 400 \mu\text{m}^2$,将检测器的 Field Aperture 设为 1,将检测器的 ESA Input Lens 设为 0,从而能够抑制凹坑边缘(クレーターエッジ)成分的检测而以高精度进行测定。

[0188] (II) 关于通过 (I) 的次级离子质谱分析得到的 H/Si 强度分布的深度 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 处的平均 H/Si 强度,算出底面的深度 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 处的平均 H/Si 强度相对于顶面的深度 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 处的平均 H/Si 强度之比。

[0189] 本发明的浮法玻璃的~底面的深度 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 处的平均 H/Si 强度相对于顶面的深度 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 处的平均 H/Si 强度之比为 1.65 以下,更优选为 1.60 以下,进一步优选为 1.55 以下。

[0190] 通过将底面的深度 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 处的平均 H/Si 强度相对于顶面的深度 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 处的平均 H/Si 强度之比设为 1.65 以下,从而即使简化或省略化学强化前的研磨处理等,也能够减少化学强化后的浮法玻璃的翘曲,得到优异的平坦度。

[0191] 另外,根据 1B. 的平均 H/Si 强度评价氢浓度的方法与根据 1A. 的标准化氢浓度评价氢浓度的方法相比较,能够抑制凹坑边缘成分的检测或撞击效应(ノックオン効果),能够提高 SIMS 分布的深度方向分辨率及重复测定精度。在此,凹坑边缘成分是指从分析凹坑

的边缘部释放的次级离子,通过抑制凹坑边缘成分的检测,能够获得某一深度的准确的氢浓度。另外,撞击效应是指初级离子将试样内的原子反弹(反跳)的现象,通过抑制撞击效应而提高 SIMS 分布的陡度。

[0192] 2. 根据表层 β -OH 的氢浓度的评价

[0193] 如上所述,对于浮法玻璃表面的脱水状态的评价来说,根据上述标准化氢浓度的评价是有效的,但根据表层 β -OH 的氢浓度的评价,误差范围更窄,因而优选。

[0194] 作为玻璃中的水分量的指标有利用 IR 法测定的 β -OH。 β -OH 测定主要为适用于大块板的方法,虽然可在短时间简便及高精度地进行评价,但不能测定玻璃表面数十 μm 的区域中的 β -OH。

[0195] 只要能够利用 IR 法测定该区域中的 β -OH,则可期待用通用的装置高精度地分析大量的试样。因此,本发明人等设计了研磨 IR 法的方法,并研究了玻璃表面的 β -OH(表层 β -OH) 的测定。

[0196] 关于研磨 IR 法的概要,以下进行说明(图 6)。在研磨 IR 法中,通过研磨处理除去欲评价玻璃基板表面的 β -OH 的区域,对研磨前后的基板进行 IR 测定,读取在 3500cm^{-1} 附近检测的 Si-OH 峰的吸光度。

[0197] 由研磨前后的 Si-OH 峰的吸光度差和研磨厚度,算出目标区域的 β -OH。与研磨前的试样相比,确认研磨后的试样的 Si-OH 峰的强度减少。该减少的部分相当于研磨的区域中的玻璃的吸收。

[0198] 存在于 3500cm^{-1} 附近的 Si-OH 峰的吸光度从 Si-OH 峰顶的吸光度减去 3955cm^{-1} 的基底的吸光度而算出。图 7 是对于深度 $0 \sim 40\mu\text{m}$ 的区域算出 β -OH,且与由 SIMS 法算出的同区域的 $^1\text{H}/^{30}\text{Si}$ 平均计数相比较的图。由于 β -OH 和 $[^1\text{H}/^{30}\text{Si}]$ 平均计数之间存在正相关,因此,利用研磨 IR 法算出的表层 β -OH 可与 SIMS 法同样地用于玻璃表面的氢浓度的评价中。

[0199] 在本发明中,具体而言,通过求出由以下(1)~(3)步骤算出的深度 $5 \sim 30\mu\text{m}$ 处的表层 β -OH,从而评价顶面和底面浮法玻璃表面的脱水状态。

[0200] (1) 将浮法玻璃的测定面研磨 $5\mu\text{m}$ 并进行 IR 测定,从 Si-OH 峰顶的吸光度减去 3955cm^{-1} 的基底的吸光度而算出 Si-OH 峰的吸光度(图 6B)。Si-OH 峰顶的吸光度为存在于 3500cm^{-1} 附近的吸光度。

[0201] (2) 进而,将浮法玻璃的测定面研磨 $25\mu\text{m}$,与步骤(1)同样地测定 Si-OH 峰的吸光度(图 6C)。

[0202] (3) 根据通过步骤(1)及(2)得到的研磨前后的 Si-OH 峰的吸光度差和研磨厚度,并通过下式算出目标区域的表层 β -OH。

[0203] (表层 β -OH) = $[(\text{研磨 } 5\mu\text{m 的 Si-OH 吸光度}) - (\text{研磨 } 30\mu\text{m 的 Si-OH 吸光度})] / \text{研磨厚度 (mm)}$

[0204] 对于浮法玻璃的表面(深度 $0 \sim \text{数 } \mu\text{m}$)来说,由于风化(ヤケ)而 Si-O-Na⁺少。因此,用于计算 β -OH 的 3500cm^{-1} 附近的峰顶的吸光度可能在浮法玻璃的表面和本体不同。因此,将浮法玻璃的表面的 IR 光谱用于计算 β -OH 时,不能正确地评价氢浓度。根据本发明的测定表层 β -OH 的方法即研磨 IR 法,通过在将浮法玻璃的测定面研磨 $5\mu\text{m}$ 后进行 IR 测定,从而能够评价除去表面的试样。

[0205] 在上述步骤(1)~(3)中,优选研磨相同的玻璃基板以制作图6的(A)~(C)的试样,并由图6的(B)及(C)试样的IR光谱算出表层 β -OH。或者,也可以准备多块相同的玻璃基板,改变研磨厚度以分别准备图6的(B)及(C)的试样,进行IR测定及 β -OH计算。

[0206] 作为用于研磨的研磨剂,可以列举例如 CeO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 或 ZrO_2 。

[0207] 作为算出研磨厚度的方法,有由研磨前后的玻璃板的质量差算出研磨厚度的质量换算法、及由研磨前后的板厚差算出的板厚换算法。板厚换算法通过板厚计测定板厚,与此相对,质量换算法通过电子天平测定玻璃的质量。

[0208] 考虑到板厚计及电子天平的精度,质量换算法可以更高精度地算出玻璃板的平均研磨厚度。因此,在本发明中,研磨厚度优选通过由研磨前后的玻璃板的质量差而算出研磨厚度的质量换算法算出。

[0209] 或者,也可以使用激光板厚计。

[0210] 在本发明中,通过上述步骤(1)~(3)求出的底面的深度 $5\sim 30\mu\text{m}$ 处的表层 β -OH相对于顶面的深度 $5\sim 30\mu\text{m}$ 处的表层 β -OH之比(底面的表层 β -OH/顶面的表层 β -OH)为1.27以下,优选为1.25以下,更优选为1.23以下。

[0211] 底面的深度 $5\sim 30\mu\text{m}$ 处的表层 β -OH相对于顶面的深度 $5\sim 30\mu\text{m}$ 处的表层 β -OH之比超过1.27时,在化学强化后的浮法玻璃中可能会产生翘曲。通过将底面的深度 $5\sim 30\mu\text{m}$ 处的表层 β -OH相对于顶面的深度 $5\sim 30\mu\text{m}$ 处的表层 β -OH之比设为1.27以下,从而即使简化或省略化学强化前的研磨处理等,也能够减少化学强化后的浮法玻璃的翘曲,得到优异的平坦度。

[0212] IR测定利用公知的方法使用市售的装置(例如,Thermo Fisher Scientific公司制造的Nicolet 6700)进行测定。

[0213] 3. 玻璃的制造方法

[0214] 作为使浮法玻璃的顶面和底面的氢浓度差变小的、即用于使顶面和底面的通过上述次级离子质谱分析得到的深度 $5\sim 10\mu\text{m}$ 处的标准化强度或标准化氢浓度的差的绝对值更小的方法,用于使底面的平均H/Si强度相对于顶面的平均H/Si强度之比更接近1的方法,及使浮法玻璃的顶面和底面的水分量差变小的、即用于使底面的深度 $5\sim 30\mu\text{m}$ 处的表层 β -OH相对于顶面的深度 $5\sim 30\mu\text{m}$ 处的表层 β -OH之比(底面的表层 β -OH/顶面的表层 β -OH)更小的方法,可以列举例如以下的(1)~(6)所示的方法。这些方法可以单独使用,也可以组合使用。

[0215] (1) 将氢氧化物等包含氢的原料替换为不包含氢的原料,降低原来的玻璃中的氢浓度。

[0216] (2) 使流入金属液槽的熔融玻璃的温度和金属液槽上游的熔融金属的温度差变小。

[0217] (3) 使水蒸汽流入金属液槽上游。

[0218] (4) 通过退火炉,使水蒸汽喷射至顶面侧。

[0219] (5) 通过退火炉,使 SO_2 喷射至顶面侧。

[0220] (6) 使金属液槽中的熔融玻璃的停留时间变短。

[0221] 对上述(2)进行具体说明。本发明人等发现: H_2O 从浮法玻璃中向环境或熔融金属的扩散受温度的支配。目前,在玻璃池窑和金属液槽用管道及斜槽连接类型的浮法中,由

于较高温的熔融玻璃流入比较低温的熔融金属上,因此, H_2O 的从顶面侧的扩散量比 H_2O 从底面的扩散量多。因此,根据使比目前低温的熔融玻璃流入比目前高温的熔融金属上的浮法成形,能够制造化学强化后的翘曲小的浮法玻璃。

[0222] 以下,基于附图进行说明,但本发明并非限于此。图1是本发明的浮法玻璃的制造装置的纵剖视图。在图1中,12为流道控制闸板、22为位于流道控制闸板的下方的固定耐火物、23为斜槽的切口。

[0223] 虽然在附图中省略,但将原料连续地供给至玻璃池窑内,在玻璃池窑内的高温区域熔解原料,并将得到的熔融玻璃引导至冷却区域调节温度。接着,温度调节后的熔融玻璃1通过连接槽11,并且通过由流道控制闸板12和位于其下方的固定耐火物22形成的间隙2。接着,经过斜槽的切口23供给至熔融金属浴槽5,成形为玻璃带4。

[0224] 目前,金属液槽最上游(1Bay)的熔融玻璃1的温度和熔融金属浴槽5的温度之差为 100°C 以上,但在此,优选使其减小。

[0225] 更具体而言,金属液槽最上游(1Bay)的熔融玻璃1的温度(t_1)和熔融金属浴槽5的温度(t_2)之差的绝对值优选为 80°C 以下,更优选为 70°C 以下。通过将温度差设为 80°C 以下,能够使顶面和底面的氢浓度差变小。

[0226] 对上述(6)进行具体说明。自金属液槽内的玻璃顶面的脱水遵循扩散方程。因此,通过使金属液槽内的玻璃温度更低,且在高温区域的玻璃的停留时间更短,从而抑制自顶面的脱水,结果,通过减小顶面和底面的玻璃表面的表层 β -OH差而可减少翘曲量。

[0227] 即,只要在液槽上游不铺展玻璃带宽,通过提高线速度等而迅速送至下游侧,且在中、下游区域铺展玻璃带宽,将板厚控制在规定的范围内即可。

[0228] 浮法玻璃的板厚优选为 1.5mm 以下,更优选为 1.1mm 以下。另外,典型地为 0.7mm 以上,但也可以根据需要使用更薄的浮法玻璃。

[0229] 本发明的化学强化用浮法玻璃不论组成均能够减少化学强化后的翘曲,但作为化学强化用浮法玻璃的组成,可以列举例如以下的玻璃的组成。

[0230] (i) 一种玻璃,以摩尔%表示的组成计,包含 SiO_2 50~80%、 Al_2O_3 2~25%、 Li_2O 0~10%、 Na_2O 0~18%、 K_2O 0~10%、 MgO 0~15%、 CaO 0~5%及 ZrO_2 0~5%

[0231] (ii) 一种玻璃,以摩尔%表示的组成计,含有 SiO_2 50~74%、 Al_2O_3 1~10%、 Na_2O 6~14%、 K_2O 3~11%、 MgO 2~15%、 CaO 0~6%及 ZrO_2 0~5%, SiO_2 及 Al_2O_3 的含量合计为75%以下, Na_2O 及 K_2O 的含量合计为12~25%, MgO 及 CaO 的含量合计为7~15%

[0232] (iii) 一种玻璃,以摩尔%表示的组成计,含有 SiO_2 68~80%、 Al_2O_3 4~10%、 Na_2O 5~15%、 K_2O 0~1%、 MgO 4~15%及 ZrO_2 0~1%

[0233] (iv) 一种玻璃,以摩尔%表示的组成计,含有 SiO_2 67~75%、 Al_2O_3 0~4%、 Na_2O 7~15%、 K_2O 1~9%、 MgO 6~14%及 ZrO_2 0~1.5%, SiO_2 及 Al_2O_3 的含量合计为71~75%, Na_2O 及 K_2O 的含量合计为12~20%,在含有 CaO 的情况下其含量不足1%

[0234] 通过对成形的浮法玻璃由未图示的切割机切成规定的尺寸后,进行化学强化从而能够得到化学强化浮法玻璃。

[0235] 化学强化为通过在玻璃化转变温度以下的温度下通过离子交换将玻璃表面的离子半径小的碱金属离子(典型地为Li离子或Na离子)交换成离子半径较大的碱离子(典型地为K离子),从而在玻璃表面形成压缩应力层的处理。化学强化处理能够通过目前公知

的方法进行。

[0236] 本发明的化学强化用浮法玻璃为化学强化后的翘曲量小的浮法玻璃。浮法玻璃的翘曲量用三维形状测定器（例如三鹰光器株式会社制）测定。

[0237] 翘曲量在用三维形状测定器测定时，作为最高点和最低点的差而测定。在向顶面凸方向翘曲的情况下表现为正，在向底面凸方向翘曲的情况下表现为负。

[0238] 化学强化前后的浮法玻璃的翘曲量的变化能够通过 Δ 翘曲量 $[(\text{化学强化后翘曲量}) - (\text{化学强化前翘曲量})]$ 而测定。 Δ 翘曲量存在与化学强化程度 $[\text{CS}(\text{compressive stress, 表面压缩应力}) \times \text{DOL}(\text{depth of layer, 压缩应力深度})]$ 大致成比例的关系，为了消除化学强化的程度 $(\text{CS} \times \text{DOL})$ 的差异的影响，优选将 Δ 翘曲量除以 $(\text{CS} \times \text{DOL})$ 后进行比较。

[0239] 在本发明中，使用 5cm 见方的浮法玻璃进行测定，换算成板厚 0.7mm 时的 $(\Delta \text{ 翘曲量 } 1) / (\text{CS} \times \text{DOL}) [\mu\text{m} / (\text{Mpa} \cdot \mu\text{m})]$ 的绝对值优选为 0.001 以下，更优选为 0.0007 以下。通过将该值设为 0.001 以下，能够减小化学强化后的翘曲。

[0240] 另外，在本发明中，使用 10cm 见方的浮法玻璃进行测定，换算成板厚 0.7mm 时的 $(\Delta \text{ 翘曲量 } 2) / (\text{CS} \times \text{DOL}) [\mu\text{m} / (\text{Mpa} \cdot \mu\text{m})]$ 的绝对值优选为 0.005 以下，更优选为 0.0047 以下。通过将该值设为 0.005 以下，能够减小化学强化后的翘曲。

[0241] CS （表面压缩应力）和 DOL （压缩应力层的深度）能够通过表面应力计进行测定。化学强化浮法玻璃的表面压缩应力优选为 600MPa 以上，压缩应力层的深度优选为 15 μm 以上。通过将化学强化浮法玻璃的表面压缩应力及压缩应力层的深度设为该范围，能得到优异的耐划伤性。

[0242] 以下，对将本发明的浮法玻璃进行化学强化后，用作平板显示器用的盖板玻璃的例子进行说明。图 2 是配置有盖板玻璃的显示装置的剖视图。另外，在以下的说明中，前后左右以图中箭头的朝向为基准。

[0243] 如图 2 所示，显示装置 10 大体具备设置于壳体 15 内的显示面板 20、以覆盖显示面板 20 的整个面且包围壳体 15 的前方的方式设置的盖板玻璃 30。

[0244] 盖板玻璃 30 主要为了提升显示装置 10 的美观及强度，防止冲击破损等目的而设置，且由整体形状为大致平面形状的一块板状玻璃形成。如图 2 所示，盖板玻璃 30 可以以与显示面板 20 的显示侧（前侧）分离的方式（有空气层的方式）设置，也可以通过具有透光性的胶粘膜（未图示）安装于显示面板 20 的显示侧。

[0245] 在盖板玻璃 30 的出射来自显示面板 20 的光的前面设有功能膜 41，在入射来自显示面板 20 的光的背面，在与显示面板 20 对应的位置设有功能膜 42。另外，功能膜 41、42 在图 2 中设于两面，但并非限定于此，也可以设于前面或背面，还可以省略。

[0246] 功能膜 41、42 具有例如防止周围光的反射、防止冲击破损、屏蔽电磁波、屏蔽近红外线、修正色调、和 / 或提高耐划伤性等功能，厚度及形状等可根据用途适当选择。功能膜 41、42 例如通过将树脂制的膜贴付于盖板玻璃 30 而形成。或者，可以通过蒸镀法、溅射法或 CVD 法等薄膜形成法形成。

[0247] 符号 44 为黑色层，例如为通过将包含颜料粒子的油墨涂布在盖板玻璃 30 上，并对其进行紫外线照射、或加热烧结后进行冷却而形成的被膜，从壳体 15 的外侧观察不到显示面板等，提高了外观的审美性。

[0248] 实施例

[0249] 以下,对本发明的实施例进行具体说明,但本发明并非限定于此。

[0250] [实施例 1]

[0251] (1) 浮法玻璃的制造

[0252] 通过浮法制造以下组成的玻璃材料 A ~ D 的玻璃板以得到表 1 所示的板厚,并切成 $50 \times 50 \text{mm}$,从而制作实施例 1、2 和比较例 1 ~ 3 的浮法板玻璃。

[0253] (玻璃材料 A) 一种玻璃,以摩尔%表示,含有 SiO_2 73%、 Al_2O_3 7%、 Na_2O 14%、 MgO 6%

[0254] (玻璃材料 B) 一种玻璃,以摩尔%表示,含有 SiO_2 64.3%、 Al_2O_3 8%、 Na_2O 12.5%、 K_2O 4%、 MgO 10.5%、 CaO 0.1%、 SrO 0.1%、 BaO 0.1% 及 ZrO_2 0.5%

[0255] (玻璃材料 C) 一种玻璃,以摩尔%表示,含有 SiO_2 71.5%、 Al_2O_3 1.8%、 Na_2O 12%、 K_2O 0.9%、 MgO 4.2%、 CaO 8.7%

[0256] (玻璃材料 D) 一种玻璃,以摩尔%表示,含有 SiO_2 64.4%、 Al_2O_3 6%、 Na_2O 12%、 K_2O 4%、 MgO 11%、 CaO 0.1%、 SrO 0.1%、及 ZrO_2 0.5%

[0257] (玻璃材料 E) 一种玻璃,以摩尔%表示,含有 SiO_2 72.5%、 Al_2O_3 6.2%、 Na_2O 12.8%、 MgO 8.5%

[0258] 另外,在图 1 中,测定浮法成形时的金属液槽最上游(1Bay)的熔融玻璃 1 的温度(t_1)、熔融金属浴槽 5 的温度(t_2),算出其差的绝对值 $|t_1 - t_2|$ 。例如,对于实施例 1,将用热电偶测定斜槽切口上的环境温度所得的值和用辐射温度计测定 2Bay 的玻璃带温度所得的值的平均值作为 t_1 。对于实施例 2,将用热电偶测定 1Bay 的玻璃带温度作为 t_1 。

[0259] 对于比较例 1 ~ 3,使用用热电偶测定 Canal 内的玻璃毛坯温度所得的值(t_3)和用辐射温度计测定 3Bay 内的玻璃带的温度所得的值(t_4),并使用以下的计算式算出 t_1 。

[0260] $t_1 = t_3 - (t_3 - t_4) \div 3$

[0261] 对于熔融金属浴槽的温度(t_2),使用用热电偶测定 1Bay 的左侧、右侧所得的值的平均值。

[0262] (2) 次级离子质谱分析

[0263] 另外,通过次级离子质谱分析对实施例 1、2 及比较例 1 ~ 3 的各浮法玻璃的氢浓度进行分析至深度 $60 \mu\text{m}$ 。

[0264] 次级离子质谱分析的分析条件设为以下。

[0265] 测定装置:ULVAC-PHI 公司制 ADEPT1010

[0266] 初级离子种类: Cs^+

[0267] 初级加速电压:5.0kV

[0268] 初级离子电流: $1 \mu\text{A}$

[0269] 初级离子入射角(与试样面的垂直方向的角度): 60°

[0270] 光栅尺寸: $200 \times 200 \mu\text{m}^2$

[0271] 检测区域: $40 \times 40 \mu\text{m}^2$

[0272] 溅射速率:14nm/sec

[0273] 次级离子极性:负

[0274] 使用中和用的电子枪

[0275] 测定深度 5 ~ 10 μm 及 50 ~ 55 μm 的 [$^1\text{H}/^{30}\text{Si}$], 算出底面 (B 面) 的深度 5 ~ 10 μm 处的标准化强度和顶面 (T 面) 的深度 5 ~ 10 μm 处的标准化强度之差。

[0276] 另外, 典型地, 检测器的 Field Aperture 为 1, 检测器的 ESA Input Lens 为 550。

[0277] (3) 翘曲量的测定

[0278] 在化学强化前用三鹰光器株式会社制三维形状测定器 (NH-3MA) 对翘曲量进行测定后, 通过硝酸钾熔融盐对各浮法玻璃在表 1 所示的条件下进行化学强化, 同样地对化学强化后的翘曲量进行测定, 并算出下式表示的 Δ 翘曲量 = 化学强化后翘曲量 - 化学强化前翘曲量。另外, 将 5cm 见方的浮法玻璃的 Δ 翘曲量作为 Δ 翘曲量 1。

[0279] 对于化学强化后的浮法玻璃, 测定表面应力的平均值 (CS)、压缩应力层的深度 (DOL), 并将顶面及底面的平均值示于表 1。表面应力的平均值 (CS) 及压缩应力层的深度使用折原制作所公司制表面应力计 (FSM-6000LE) 进行测定。

[0280] 由于 Δ 翘曲量 1 与板厚的平方成反比例, 因此, 为了消除板厚的影响, 通过以下的计算式, 将 Δ 翘曲量 1 换算成板厚 0.7mm 的情况。

[0281] $(\Delta \text{ 翘曲量 } 1') = (\Delta \text{ 翘曲量 } 1) \times (\text{板厚})^2 \div 0.7^2$

[0282] 另外, 由于 Δ 翘曲量 1 与边长的平方成比例, 因此, 板厚 0.7mm、10cm 见方的翘曲量的 Δ 翘曲量 1'' 可由下式算出。

[0283] $(\Delta \text{ 翘曲量 } 1'') = (\Delta \text{ 翘曲量 } 1') \times 10^2 \div 5^2$

[0284] Δ 翘曲量 1 由于存在与化学强化程度 (CS $\times$ DOL) 大致成比例的关系, 因此, 为了消除化学强化程度的差异 (CS $\times$ DOL) 的影响, 而算出 Δ 翘曲量除以 (CS $\times$ DOL) 的值。只要 $(\Delta \text{ 翘曲量 } 1') / (\text{CS} \times \text{DOL})$ 为 0.001 以下则没有问题。

[0285] 将得到的结果示于图 3 ~ 5 及表 1。

[0286] 图 3 基于比较例 1 (玻璃材料 B) 的浮法玻璃的根据次级离子质谱分析的氢浓度的分布 (对应于图 5 中的玻璃材料 B) 而制作。

[0287] 玻璃材料 B 的顶面的 DOL 为 45.5 μm , 认为在化学强化时由于离子交换而侵入玻璃中的 K 离子受到直至深度 45.5 μm 的氢浓度的影响。

[0288] 因此, 需要考虑从表层至 45.5 μm 的氢浓度整体, 因此, 为方便而决定以从表层至 45.5 μm 的氢浓度的平均值来考虑。关于在化学强化前已蚀刻的基板, 需要以从其表面至 45.5 μm 深度的氢浓度的平均值来考虑。

[0289] 例如, 对于蚀刻 10 μm 的基板, 在图 5 的玻璃材料 B 的图表中, 需要考虑从深度 10 μm 至 55.5 μm 的氢浓度的平均值。图 3 的深度 0 μm 的氢浓度表示图 5 的玻璃材料 B 的从 0 μm 至 45.5 μm 的氢浓度的平均值, 图 3 的深度 10 μm 的氢浓度表示图 5 的玻璃材料 B 的从 10 μm 至 55.5 μm 的氢浓度的平均值。这样, 将各点作图并绘制图形, 从而得到图 3。

[0290] 另外, 图 4 是将比较例 1 (玻璃材料 B) 的浮法玻璃的顶面蚀刻至各种深度后进行化学强化时的、测定化学强化前后的翘曲量的差 (Δ 翘曲量) 的结果。为了容易与图 3 进行比较, 使纵轴 (Δ 翘曲量) 相反。

[0291] 图 3 基于比较例 1 (玻璃材料 B) 的浮法玻璃的根据次级离子质谱分析的氢浓度的分布 (图 5 的玻璃材料 B) 而制作。

[0292] 如图 4 所示, 浮法玻璃的顶面的蚀刻量增大时, Δ 翘曲量减少。另外, 伴随该蚀刻量的增大而 Δ 翘曲量减少的倾向与图 3 所示的氢浓度分布非常类似。因此, 认为氢浓度支

配 Δ 翘曲量,氢浓度和 Δ 翘曲量存在相关关系。

[0293] 图 5(a) ~ (d) 中表示实施例及比较例中使用的浮法玻璃的根据次级离子质谱分析的 $[^1\text{H}/^{30}\text{Si}]$ 分布,该分布可以与氢浓度分布同样看待。

[0294] 如图 5 所示,实施例 1 和 2 的浮法玻璃与比较例 1 ~ 3 相比,关于通过次级离子质谱分析得到的 $[^1\text{H}/^{30}\text{Si}]$,顶面和底面的差较小。另外,如表 1 所示,可知:由于实施例 1 及 2 的浮法玻璃的化学强化后的翘曲与比较例 1 ~ 3 相比较小,因此,通过使浮法玻璃的顶面和底面的氢浓度差变小,可减少化学强化后的翘曲。

[0295] 另外,如表 1 所示,实施例 1 及 2 的浮法玻璃,关于通过次级离子质谱分析得到的 $[^1\text{H}/^{30}\text{Si}]$ 分布的深度 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 处的 $[^1\text{H}/^{30}\text{Si}]$ 除以深度 $50 \sim 55 \mu\text{m}$ 处的 $[^1\text{H}/^{30}\text{Si}]$ 所得的值即深度 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 处的标准化强度,顶面和底面的差为 0.35 以下, Δ 翘曲量除以 $(\text{CS} \times \text{DOL})$ 所得的值(换算成板厚 0.7mm)小至 0.0004,化学强化后的翘曲小。

[0296] 另一方面,关于上述标准化强度,顶面和底面的差超过 0.35 的比较例 1 ~ 3 的浮法玻璃与实施例 1 和 2 相比,化学强化后的翘曲较大。

[0297] 从该结果可知:关于通过次级离子质谱分析得到的 $[^1\text{H}/^{30}\text{Si}]$ 分布的深度 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 处的 $[^1\text{H}/^{30}\text{Si}]$ 除以深度 $50 \sim 55 \mu\text{m}$ 处的 $[^1\text{H}/^{30}\text{Si}]$ 所得的值即深度 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 处的标准化强度,通过将浮法玻璃的顶面和底面之差的绝对值设为 0.35 以下,能够减少化学强化后的翘曲。

[0298] 另外,可知:在浮法成形时,将上述 (t_1-t_2) 的绝对值设为 80°C 以下的实施例 1 和 2 的浮法玻璃与该值超过 80°C 的比较例 1 ~ 3 相比,化学强化后的翘曲较小,因此,优选为将上述 (t_1-t_2) 的绝对值设为 80°C 以下。

[0299] [实施例 2]

[0300] (1) 浮法玻璃的制造

[0301] 通过浮法制造以下组成的玻璃材料 B 的玻璃板以得到表 2 所示的板厚,并切成 $100 \times 100\text{mm}$,从而制作实施例 3 ~ 4、比较例 4 的浮法板玻璃。

[0302] (玻璃材料 B) 一种玻璃,以摩尔%表示,含有 $\text{SiO}_2 64.3\%$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 8\%$ 、 $\text{Na}_2\text{O} 12.5\%$ 、 $\text{K}_2\text{O} 4\%$ 、 $\text{MgO} 10.5\%$ 、 $\text{CaO} 0.1\%$ 、 $\text{SrO} 0.1\%$ 、 $\text{BaO} 0.1\%$ 及 $\text{ZrO}_2 0.5\%$

[0303] 使用用热电偶测定 Canal 内的玻璃毛坯温度所得的值 (t_3) 和用辐射温度计测定 3Bay 内的玻璃带的温度所得的值 (t_4) ,并使用以下的计算式算出 t_1 。

[0304] $t_1 = t_3 - (t_3 - t_4) \div 3$

[0305] 关于熔融金属浴槽的温度 (t_2) ,使用用热电偶测定 1Bay 的左侧、右侧所得的值的平均值。

[0306] 比较例 4 和实施例 3 在同样被采板的玻璃中部位不同。比较例 4 为板宽度方向中央部,实施例 3 为端部。由于辐射温度计仅测定玻璃板宽度方向中央部,因此,没有实施例 2 的 $|t_1-t_2|$ 的数据,但认为如下。

[0307] 端部的玻璃带温度比中央部低,另一方面,由于锡的热导率高,因此,在中央部和端部相对温度均匀,结果认为,端部的 $|t_1-t_2|$ 比中央部的 $|t_1-t_2|$ 小。

[0308] (2) 表层 $\beta\text{-OH}$ 的测定

[0309] 将浮法玻璃的测定面研磨 $5 \mu\text{m}$,进行 IR 测定,从 Si-OH 峰顶的吸光度减去 3955cm^{-1} 的基底的吸光度算出 Si-OH 峰的吸光度,然后,再研磨 $25 \mu\text{m}$,同样地测定 Si-OH 峰

的吸光度。

[0310] • IR 法

[0311] 装置:Thermo Fisher Scientific 株式会社制 Nicolet 6700

[0312] 检测器:电子冷却 DTGS

[0313] 累计:64 次

[0314] 波数分辨率:4cm⁻¹

[0315] 根据研磨前后的 Si-OH 峰的吸光度差和研磨厚度,通过下述式算出目标区域(深度 5 ~ 30 μm)的 β-OH。

[0316] (表层 β-OH) = [(研磨 5 μm 的 Si-OH 吸光度)-(研磨 30 μm 的 Si-OH 吸光度)]/研磨厚度

[0317] (3) 翘曲量的测定

[0318] 在化学强化前用三鹰光器株式会社制三维形状测定器(NH-3MA)对翘曲量进行测定后,使各浮法玻璃浸渍在 435℃的 KNO₃熔融盐中 4 小时而进行化学强化,同样地对化学强化后的翘曲量进行测定,将从化学强化后的翘曲量减去化学强化前的翘曲量所得的值作为 Δ 翘曲量。另外,将 10cm 见方的浮法玻璃的 Δ 翘曲量作为 Δ 翘曲量 2。

[0319] 由于 Δ 翘曲量 2 与板厚的平方成反比例,因此,为了比较不同板厚的基板的翘曲量,而如下进行板厚 0.7mm 换算的计算。

[0320] (板厚换算 Δ 翘曲量 2) = (Δ 翘曲量 2) × 0.7² ÷ (板厚)²

[0321] Δ 翘曲量 2 由于存在与化学强化程度(CS×DOL)大致成比例的关系,因此,为了消除化学强化程度的差(CS×DOL)的影响,算出 Δ 翘曲量除以(CS×DOL)所得的值。只要(Δ 翘曲量 2)/(CS×DOL)为 0.005 以下,则没有问题。

[0322] 将得到的结果示于表 2 及图 7。另外,将与[实施例 2]同样地测定[实施例 1]中制作的实施例 1 和 2、比较例 1 ~ 3 的浮法玻璃的表层 β-OH 所得的结果示于表 1。

[0323] 表 1

[0324]

			实施例 1	实施例 2	比较例 1	比较例 2	比较例 3
玻璃材料			A	E	B	C	D
板厚 (mm)			0.8	0.8	0.7	0.7	1.1
t1-t2 (°C)			53	7	103	117	113
T面	[¹ H/ ²⁹ Si] (5~10 μm)		0.015	0.016	0.026	0.016	0.026
	[¹ H/ ²⁹ Si] (50~55 μm)		0.053	0.049	0.072	0.06	0.079
	标准化强度 (5~10 μm)		0.292	0.32	0.363	0.314	0.234
	标准化强度 (50~55 μm)		1	1	1	1	1
B面	[¹ H/ ²⁹ Si] (5~10 μm)		0.032	0.027	0.06	0.048	0.06
	[¹ H/ ²⁹ Si] (50~55 μm)		0.06	0.052	0.077	0.058	0.085
	标准化强度 (5~10 μm)		0.541	0.51	0.784	0.824	0.71
	标准化强度 (50~55 μm)		1	1	1	1	1
标准化强度差 (5~10 μm) (B面-T面)			0.249	0.19	0.421	0.51	0.376
表层 β-OH (5~30 μm)	T面	n=1	-	0.178	0.175	-	-
		n=2	-	0.176	-	-	-
		n=3	-	-	-	-	-
		平均	-	0.177	0.175	-	-
	B面	n=1	-	0.201	0.227	-	-
		n=2	-	0.196	-	-	-
		n=3	-	-	-	-	-
		平均	-	0.1985	0.227	-	-
	差 (B面-T面)		-	0.022	0.052	-	-
化学强化条件	温度 (°C)		435	435	435	435	465
	(时间 (h))		4	4	4	4	2
CS (MPa)			665	721	783	622	881
DOL (μm)			40	26	44	10	37
CS×DOL (MPa×μm)			26394	18746	34784	6039	31443
Δ翘曲量 1 (μm)			8	0.5	49	17	25
Δ翘曲量 1 (μm) /CS×DOL (MPa×μm)			0.0003	0.00003	0.0014	0.0028	0.0008
Δ翘曲量 1' (μm) *			10	0.65	49	17	61
Δ翘曲量 1' (μm) /CS×DOL (MPa×μm) *			0.0004	0.00003	0.0014	0.0028	0.0008
Δ翘曲量 1'' (μm) **			40	2.6	196	68	244
Δ翘曲量 1'' (μm) /CS×DOL (MPa×μm) **			0.0015	0.0001	0.0056	0.0113	0.0078

[0325] * 为以板厚 0.7mm 换算的值

[0326] ** 为以板厚 0.7mm、100mm □ 换算的值

[0327] 表 2

[0328]

			实施例 3	实施例 4	比较例 4
玻璃材料			B	B	B
板厚 (mm)			0.8	0.7	0.8
线速度 (在将比较例 4 的线速度设为 1 的情况下)			1	1.2	1
$ t1-t2 $ (°C)			<77	77	92
CS (MPa)			708	662	708
DOL (μm)			48	51	48
CS×DOL (MPa× μm)			33984	33762	33984
Δ 翘曲量2 (μm)			115	80	143
Δ 翘曲量2 (μm) *			150	80	187
Δ 翘曲量2 (μm) / CS×DOL (MPa× μm) *			0.0044	0.0024	0.0055
表层 β -OH (5~30 μm)	T面	n=1	0.17	0.21	0.17
		n=2	0.18	0.20	0.16
		n=3	0.17	0.20	0.17
		平均	0.17	0.20	0.17
	B面	n=1	0.20	0.22	0.22
		n=2	0.21	0.23	0.21
		n=3	0.21	0.23	0.21
		平均	0.21	0.23	0.21
	比 (B面/T面)		1.19	1.12	1.29

[0329] * 为以板厚 0.7mm 换算的值

[0330] 如图 7 所示,可知:通过将浮法玻璃的底面的表层 β -OH 相对于顶面的表层 β -OH 之比 (底面的表层 β -OH/顶面的表层 β -OH) 设为 1.27 以下,可减少化学强化后的翘曲。

[0331] 另外,如表 2 所示,可知:在浮法成形时,将上述 (t1-t2) 的绝对值设为 80°C 以下的实施例 3 和 4 的浮法玻璃与该值超过 80°C 的比较例 4 相比较,化学强化后的翘曲较小,因此,优选为将上述 (t1-t2) 的绝对值设为 80°C 以下。

[0332] 另外,从实施例 3 及 4 的结果可知:通过使在高温区域的玻璃的停留时间更短,而抑制自顶面的脱水,结果,通过减小顶面和底面的玻璃表面的表层 β -OH 差可减少翘曲量。

[0333] [参考例 1]

[0334] 关于浮法玻璃的平均 H/Si 强度,为了比较以与实施例 1 相同的分析条件 (分析条件 A) 测定的情况和以改变分析条件 A 中的光栅尺寸及检测器的 ESA Input Lens 的分析条件 (分析条件 B) 测定的情况,而进行以下的试验。

[0335] (1) 浮法玻璃的制造

[0336] 通过浮法制造摩尔 % 表示的组成大致为 SiO_2 :66%、 Al_2O_3 :5%、 Na_2O :5%、 K_2O :5%、 MgO :3%、 CaO :6%、 SrO :5%、 BaO :4%、 ZrO_2 :2% 的玻璃以使板厚为 1.8mm,切割成 10mm×10mm,制作浮法板玻璃。作为测定平均 H/Si 强度的浮法板玻璃的样品,准备未研磨的“未研磨品”、通过氧化铈将未研磨品研磨 10 μm 、21 μm 、32 μm 、49 μm 的各种“研磨品”。

[0337] (2A) 平均 H/Si 强度的测定

[0338] 通过次级离子质谱分析在下述条件 (分析条件 A) 或 (分析条件 B) 下测定得到的浮法玻璃的平均 H/Si 强度。

[0339] (分析条件 A)

[0340] 测定装置:ULVAC-PHI 公司制 ADEPT1010

[0341] 初级离子种类:Cs⁺

[0342] 初级加速电压:5.0kV

[0343] 初级离子电流:1 μA

[0344] 初级离子入射角(与试样面的垂直方向的角度):60°

[0345] 光栅尺寸:200×200 μm²

[0346] 检测区域:40×40 μm²

[0347] 次级离子极性:负

[0348] 使用中和用的电子枪

[0349] 检测器的 Field Aperture:1

[0350] 检测器的 ESA Input Lens:550

[0351] 另外,溅射速率为 14nm/sec。

[0352] (分析条件 B)

[0353] 测定装置:ULVAC-PHI 公司制 ADEPT1010

[0354] 初级离子种类:Cs⁺

[0355] 初级加速电压:5.0kV

[0356] 初级离子电流:1 μA

[0357] 初级离子入射角(与试样面的垂直方向的角度):60°

[0358] 光栅尺寸:400×400 μm²

[0359] 检测区域:40×40 μm²

[0360] 次级离子极性:负

[0361] 使用中和用的电子枪

[0362] 检测器的 Field Aperture:1

[0363] 检测器的 ESA Input Lens:0

[0364] 另外,溅射速率为 3nm/sec。

[0365] 关于未研磨品、10 μm 研磨品、21 μm 研磨品、32 μm 研磨品、49 μm 研磨品,将使用分析条件 A 获得的 H/Si 强度分布示于图 9,将使用分析条件 B 获得的 H/Si 强度分布示于图 10。研磨品的 H/Si 强度分布为接合各研磨品的 H/Si 强度分布而成。图 9、10 的纵轴为将 49 μm 研磨品的深度 55 ~ 60 μm(将研磨前的表面设为 0 μm 的情况下的深度)处的平均 H/Si 强度设为 1 的标准化 H/Si 强度。

[0366] 如图 9 所示,在根据分析条件 A 的测定中,研磨品和未研磨品的标准化 H/Si 强度产生偏差。另一方面,如图 10 所示,在根据分析条件 B 的测定中,标准化 H/Si 强度完全一致。

[0367] 通过图 9 及图 10 的比较,可知:以分析条件 B 测定平均 H/Si 强度比以分析条件 A 测定更能抑制凹坑边缘成分的检测且可提高整体值的可靠性,并且,能够抑制撞击效应而提高分布的陡度。

[0368] [实施例 3]

[0369] (1) 浮法板玻璃的制造

[0370] 与实施例 1 同样地,通过浮法制造以使板厚为 1.8mm,切成 10×10mm²,制作浮法板

玻璃。

[0371] (2) 次级离子质谱分析

[0372] 另外,通过次级离子质谱分析对实施例 1、2 及比较例 1~3 的各浮法玻璃的氢浓度进行分析至深度 10 μm 以上。

[0373] 次级离子质谱分析的分析条件如下。

[0374] 测定装置:ULVAC-PHI 公司制 ADEPT1010

[0375] 初级离子种类: Cs^+

[0376] 初级加速电压:5.0kV

[0377] 初级离子电流:1 μA

[0378] 初级离子入射角(与试样面的垂直方向的角度): 60°

[0379] 光栅尺寸: $400 \times 400 \mu\text{m}^2$

[0380] 检测区域: $40 \times 40 \mu\text{m}^2$

[0381] 次级离子极性:负

[0382] 使用中和用的电子枪

[0383] 检测器的 Field Aperture:1

[0384] 检测器的 ESA Input Lens:0

[0385] 另外,溅射速率为 3nm/sec。

[0386] (3) 翘曲量的测定

[0387] 将得到的浮法玻璃切成 100 $\times$ 100mm 的尺寸,用 Surfcon 1400D(东京精密株式会社)测定对角 120mm 的基板起伏(うねり),且在修正基线后,用三鹰光器株式会社制三维形状测定器(NH-3MA)测量翘曲量的最大值及最小值并将平均值作为翘曲量。

[0388] 测定化学强化前的浮法玻璃的翘曲量后,将各浮法玻璃浸渍在加热至 435 $^\circ\text{C}$ 的硝酸钾熔融盐 4 小时而进行化学强化,同样地测定化学强化后的翘曲量,将从化学强化后的翘曲量减去化学强化前的翘曲量所得的值作为 Δ 翘曲量。另外,将 10cm 见方的浮法玻璃的 Δ 翘曲量作为 Δ 翘曲量 2。

[0389] 由于 Δ 翘曲量 2 与板厚的平方成反比例,因此,为了比较不同板厚的基板的翘曲量,如下进行板厚 0.7mm 换算的计算。

[0390] (板厚换算 Δ 翘曲量 2) = (Δ 翘曲量 2) $\times 0.7^2 \div$ (板厚) 2

[0391] Δ 翘曲量 2 由于存在与化学强化程度(CS $\times$ DOL)大致成比例的关系,因此,为了消除化学强化程度的差(CS $\times$ DOL)的影响,而算出 Δ 翘曲量除以(CS $\times$ DOL)所得的值。只要(Δ 翘曲量 2)/(CS $\times$ DOL)为 0.005 以下,则没有问题。

[0392] 将得到的结果示于表 3。

[0393] 表 3

[0394]

			实施例 5	实施例 6	比较例 5	比较例 6	比较例 7
玻璃材料			B	E	B	B	B
板厚 (mm)			0.7	0.8	0.8	1.1	1.1
$ t_1 - t_2 $ (°C)			77	7	92	113	113
CS (MPa)			661.5	740.3	678.5	699.5	699.5
DOL (μm)			50.5	30.3	49	44.726	44.726
CS×DOL (MPa· μm)			33406	22431	33247	31286	31286
Δ 翘曲量2 (μm)			99	71	148	79	79
Δ 翘曲量2 (μm) *			99	93	193	196	196
Δ 翘曲量2 (μm) / CS×DOL (MPa· μm) *			0.0030	0.0041	0.0058	0.0063	0.0063
分析基板			强化前	强化前	强化前	强化前	强化后
平均H/Si强度 (5~10 μm)	T面	n=1	0.015	0.007	0.012	0.012	0.012
		n=2	-	-	0.011	-	-
		n=3	-	-	0.012	-	-
		平均	0.015	0.007	0.011	0.012	0.012
	B面	n=1	0.021	0.011	0.02	0.022	0.022
		n=2	-	-	0.02	-	-
		n=3	-	-	0.02	-	-
		平均	0.021	0.011	0.020	0.022	0.022
	比 (B面/T面)		1.37	1.53	1.71	1.81	1.83

[0395] * 为以板厚 0.7mm 换算的值

[0396] 如表 3 所示可知:将通过次级离子质谱分析得到的 H/Si 强度分布的底面的深度 5 ~ 10 μm 处的平均 H/Si 强度相对于顶面的深度 5 ~ 10 μm 处的平均 H/Si 强度之比设为 1.65 以下,由此,可减少化学强化后的翘曲。

[0397] 虽然使用特定的方式对本发明进行了详细说明,但对于本领域的技术人员而言,很明显只要不脱离本发明的意图和范围则可以进行各种改变及变形。另外,本申请基于 2011 年 7 月 1 日提出申请的日本专利申请 (特愿 2011-147494) 及 2011 年 12 月 8 日提出申请的日本专利申请 (特愿 2011-268931),通过引用而引用其整体。

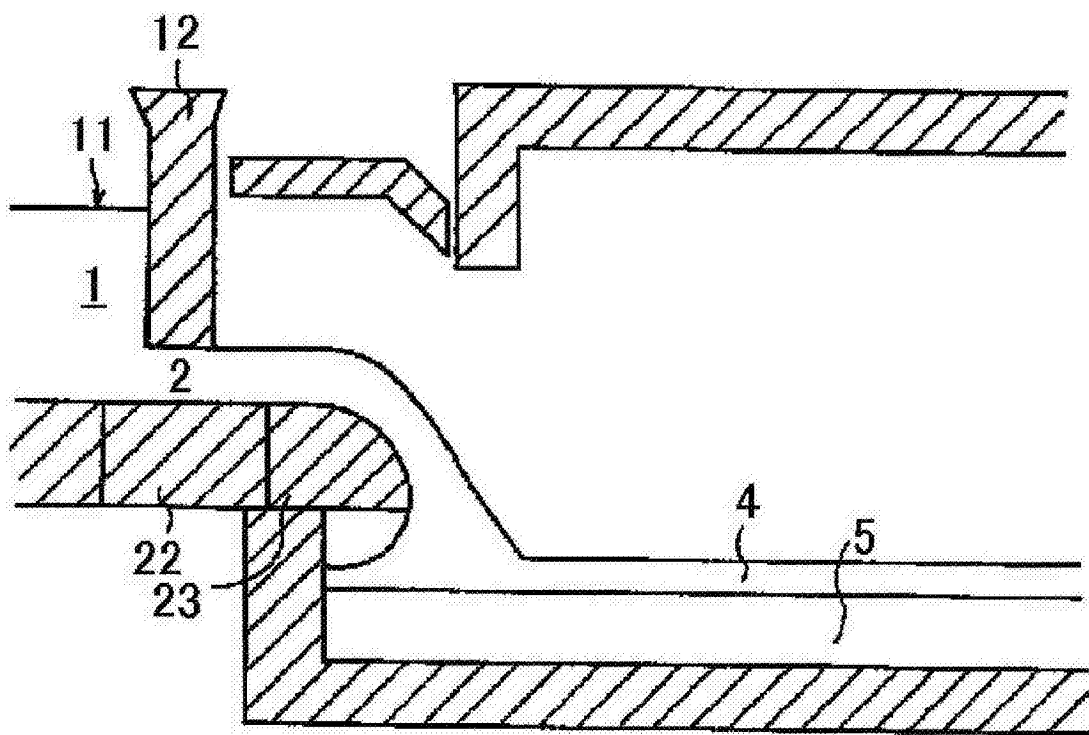


图 1

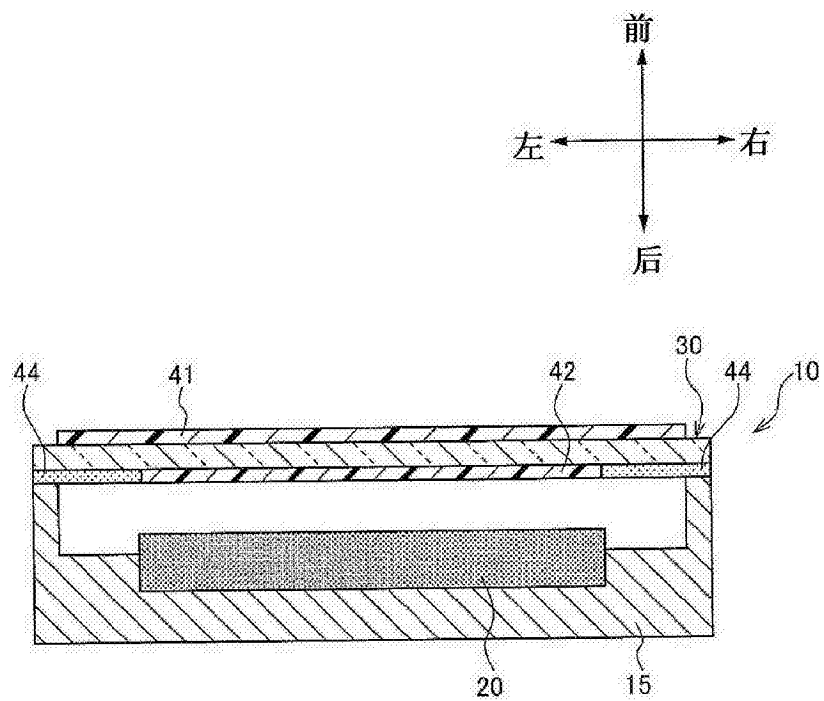


图 2

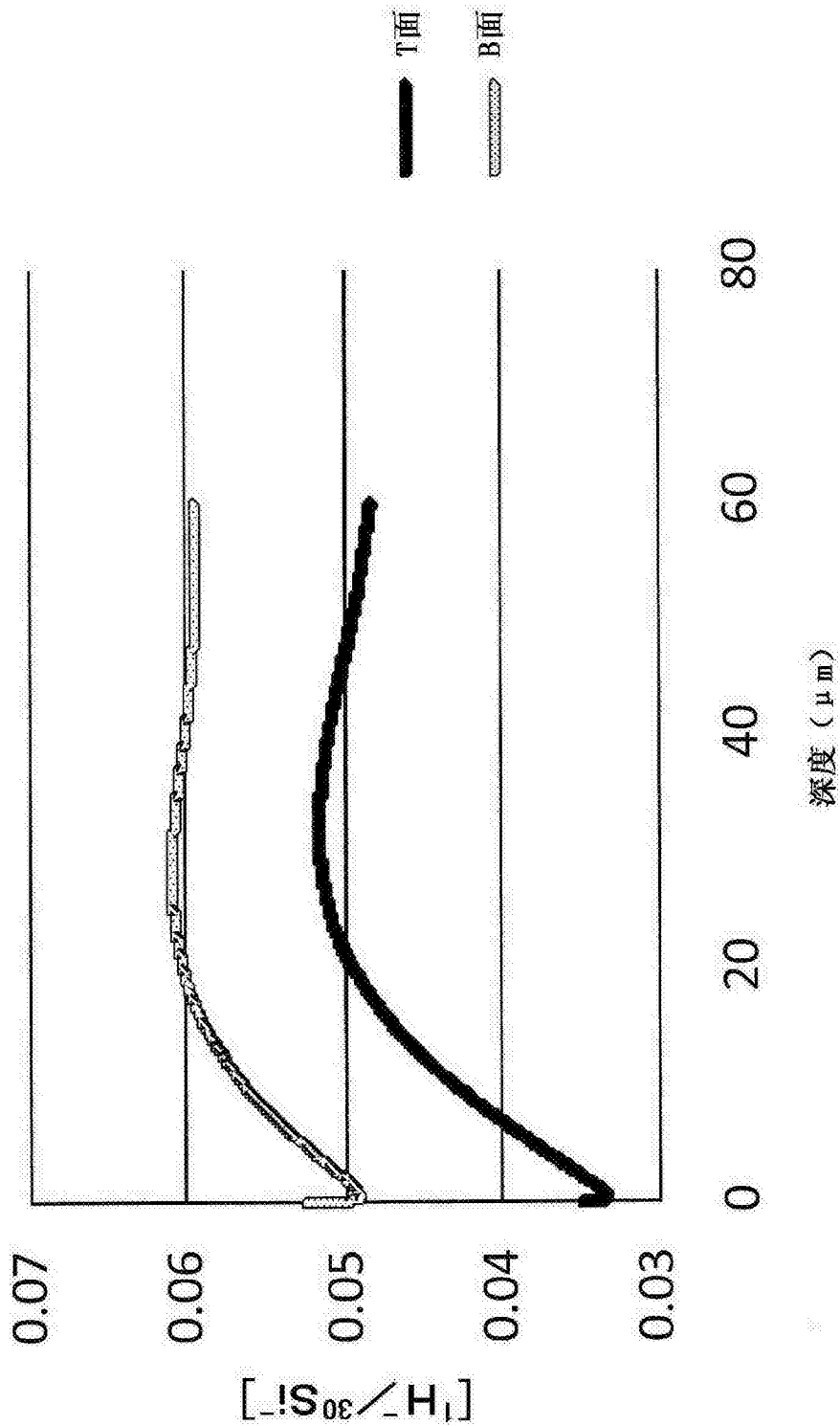


图 3

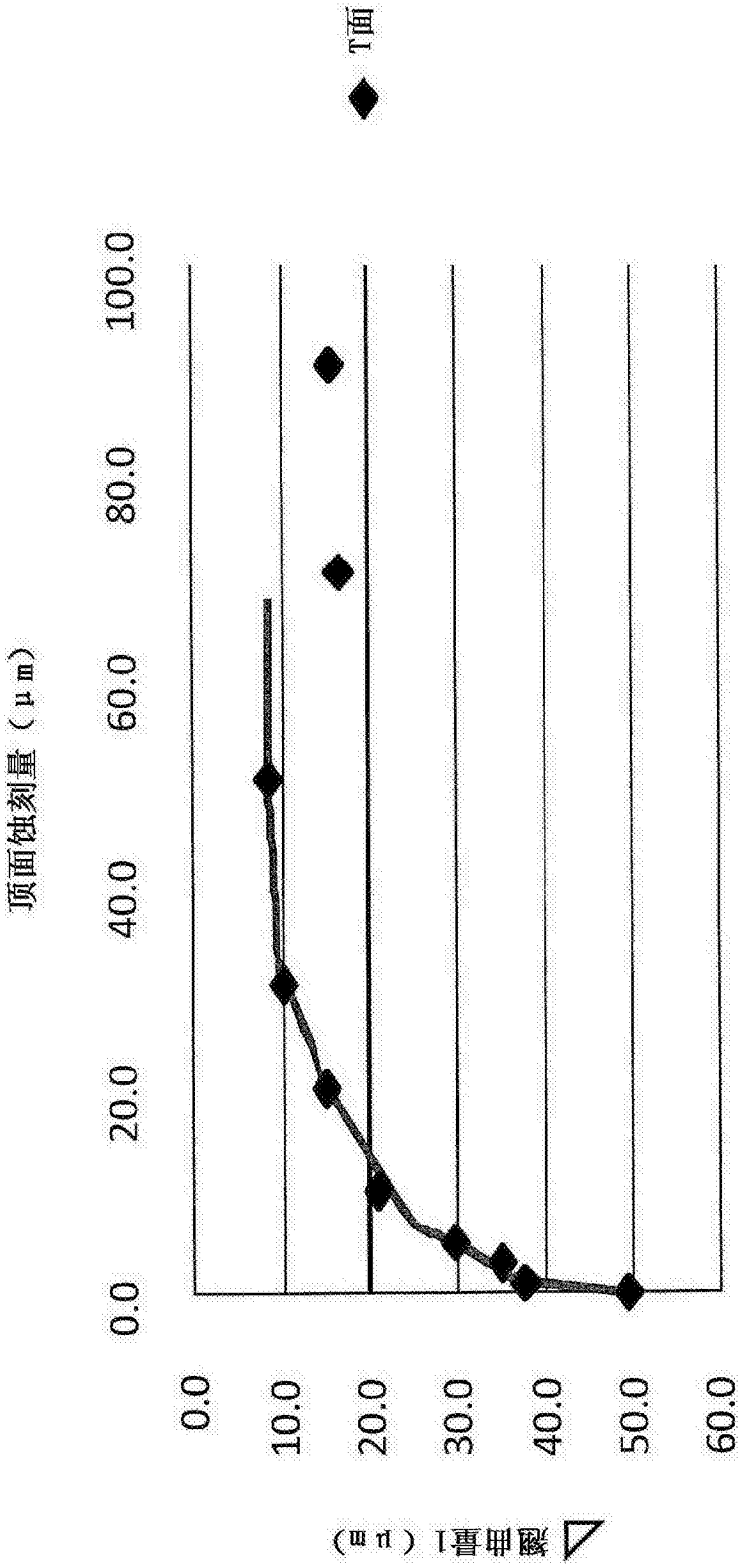


图 4

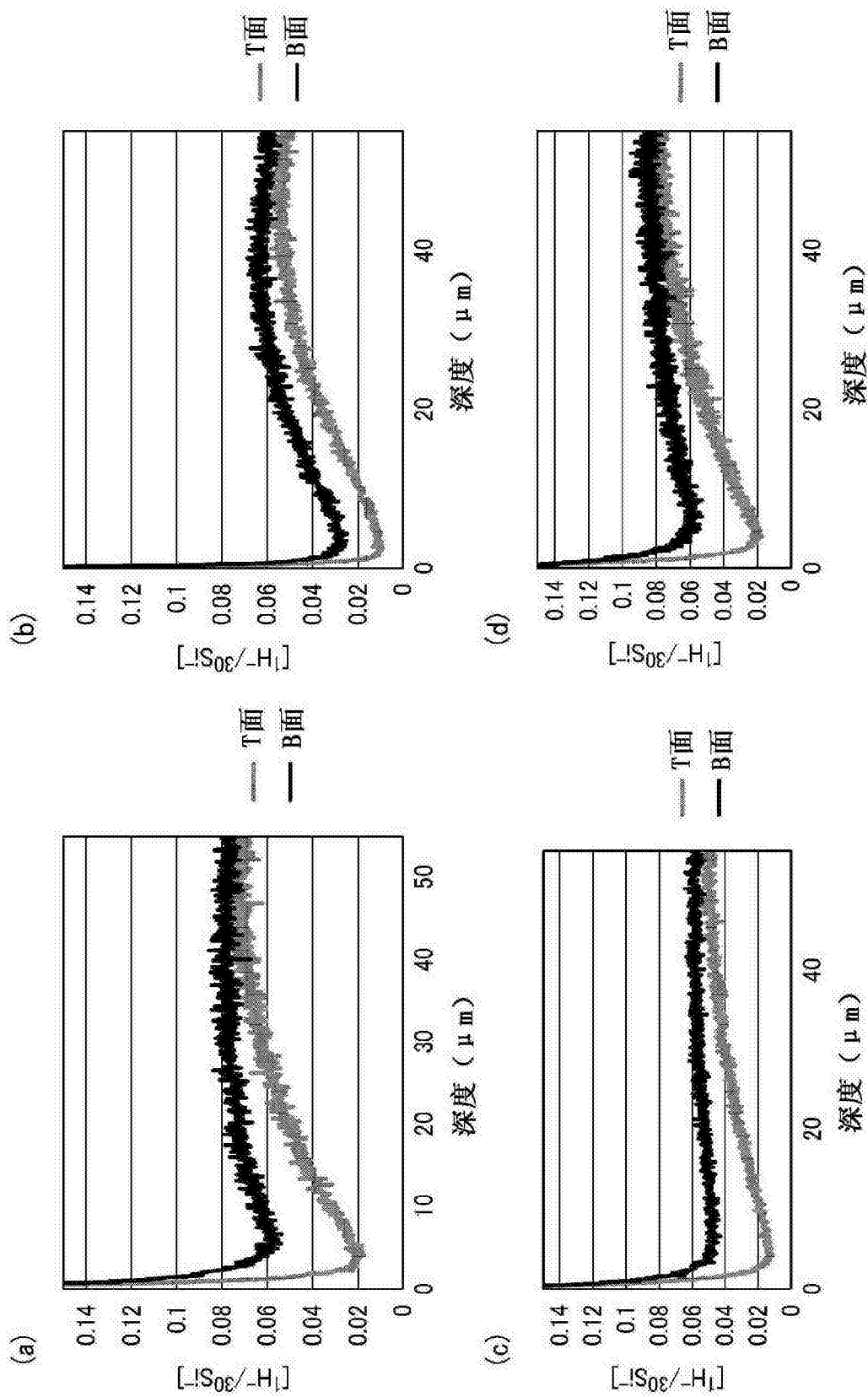


图 5

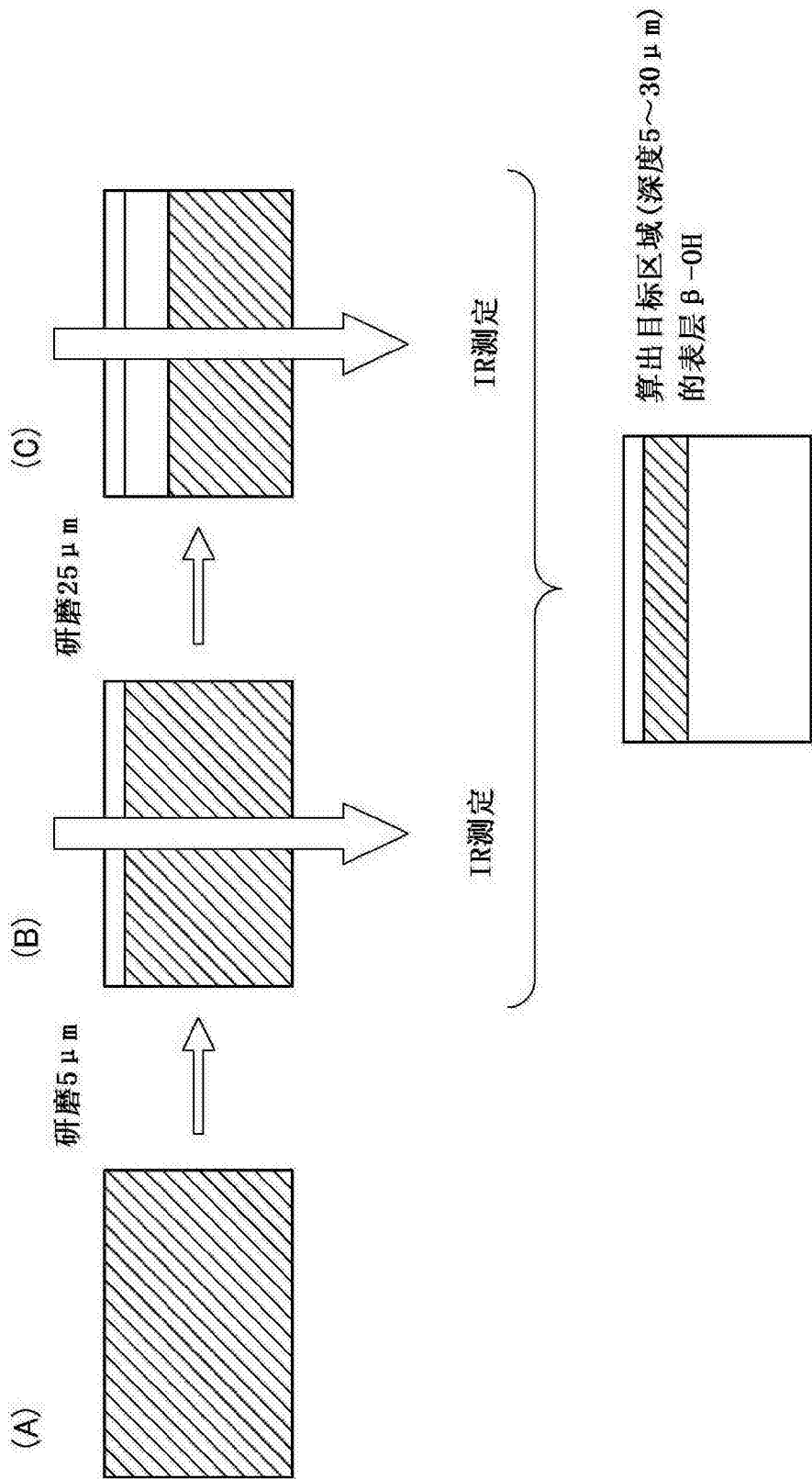


图 6

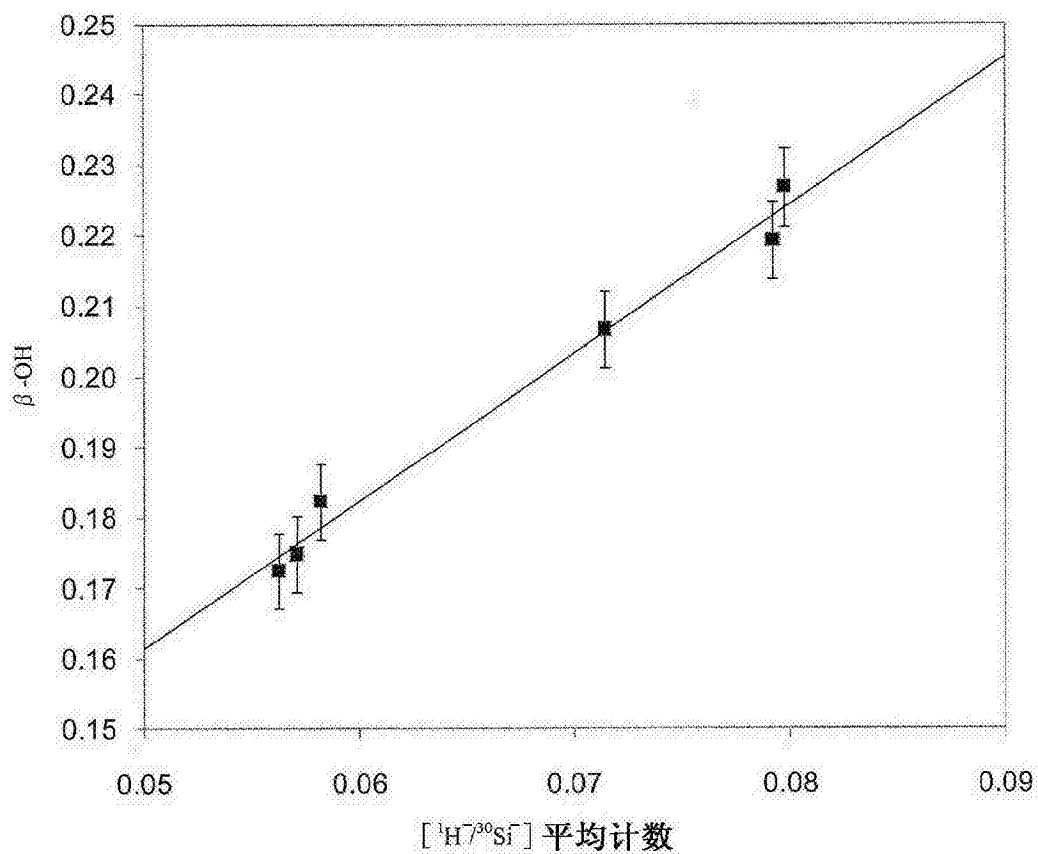


图 7

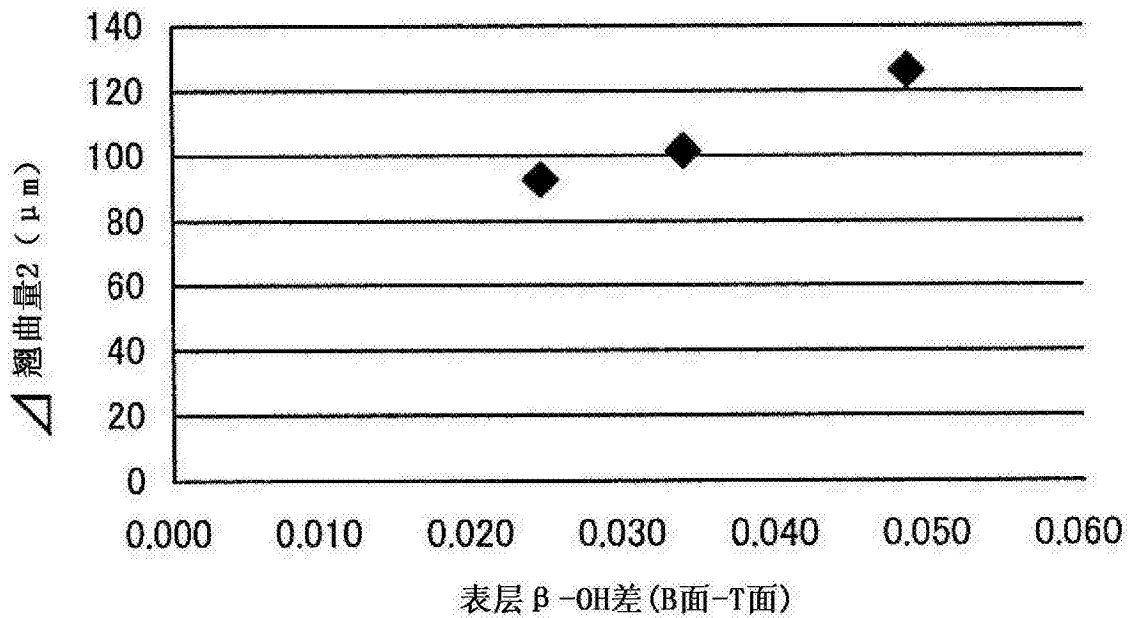


图 8

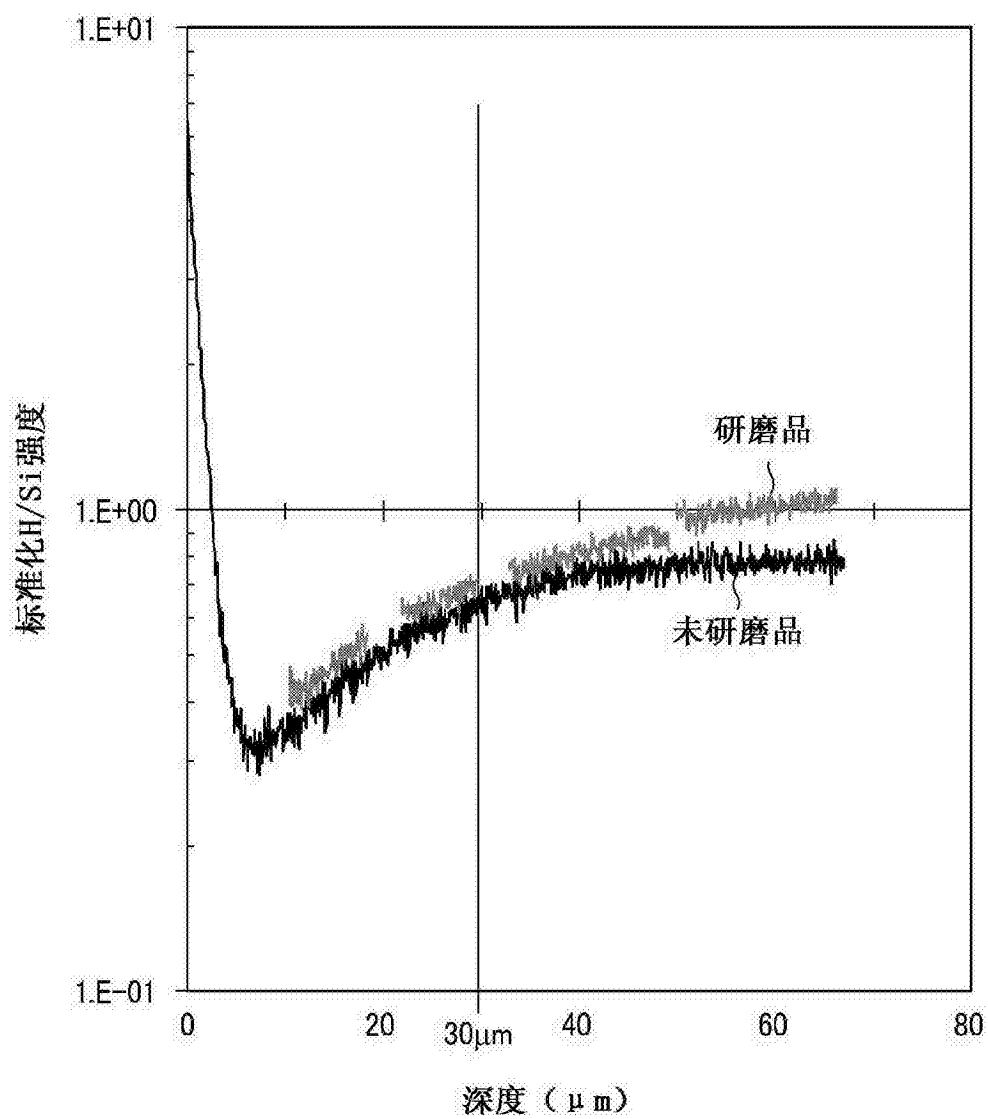


图 9

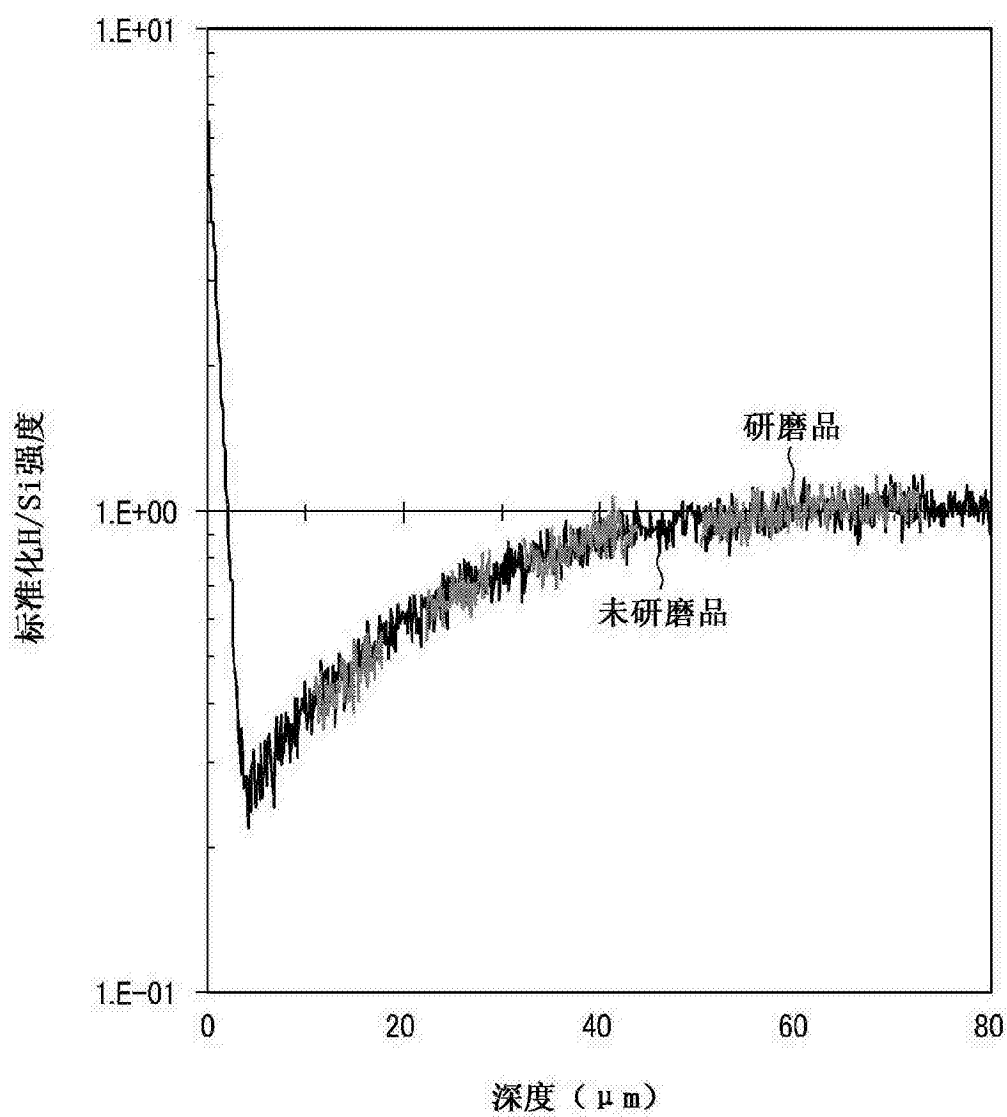


图 10