I386398

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 **(11)證書號數：TW I386398B1**

(45)公告日： 中華民國 102 (2013) 年 02 月 21 日

(21)申請案號：100127415 (22)申請日： 中華民國 97 (2008) 年 07 月 24 日

(51)Int. Cl.： *C07D235/18 (2006.01)* *C08G73/06 (2006.01)*
C08J5/18 (2006.01) *H01B3/18 (2006.01)*

(30)優先權：2007/08/03 日本 2007-203604
2008/06/13 日本 2008-154906

(71)申請人：日本電氣硝子股份有限公司 (日本) NIPPON ELECTRIC GLASS CO. LTD. (JP)
日本

(72)發明人：村田隆 MURATA, TAKASHI (JP)

(74)代理人：詹銘文

(56)參考文獻：

JP 2001-76336A JP 2002-174810A
JP 2004-131314A JP 2007-99557A

審查人員：施志寬

申請專利範圍項數：31 項 圖式數：0 共 0 頁

(54)名稱

強化玻璃基板及其製造方法

TEMPERED GLASS SUBSTRATE AND METHOD FOR FABRICATING THE SAME

(57)摘要

本發明提供一種強化玻璃基板，該強化玻璃基板之表面具有壓縮應力層，且強化玻璃基板之組成含有質量百分比是 40%～ 71%的 SiO_2 、3%～ 21%的 Al_2O_3 、0%～ 3.5%的 Li_2O 、7%～ 20%的 Na_2O 、0%～ 15%的 K_2O 。

A tempered glass having a compressive stress layer on a surface thereof is provided. The composition of the tempered glass includes 40 wt% to 71 wt% of SiO_2 , 3 wt% to 21 wt% of Al_2O_3 , 0 wt% to 3.5 wt% of Li_2O, 7 wt% to 20 wt% of Na_2O, and 0 wt% to 15 wt% of K_2O.

I386398

公告本

28906-D1pif

分割案

發明專利說明書

（本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號：100127415

※ 申請日期：97.7.24　　※IPC 分類：C07D 235/18 (2006.01)
C08L 73/06 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
H01B 3/18 (2006.01)

原申請案號：97128119

一、發明名稱：（中文/英文）

強化玻璃基板及其製造方法

TEMPERED GLASS SUBSTRATE AND METHOD FOR FABRICATING THE SAME

二、中文發明摘要：

本發明提供一種強化玻璃基板，該強化玻璃基板之表面具有壓縮應力層，且強化玻璃基板之組成含有質量百分比是 40%～71%的 SiO_2、3%～21%的 Al_2O_3、0%～3.5%的 Li_2O、7%～20%的 Na_2O、0%～15%的 K_2O。

三、英文發明摘要：

A tempered glass having a compressive stress layer on a surface thereof is provided. The composition of the tempered glass includes 40 wt% to 71 wt% of SiO_2, 3 wt% to 21 wt% of Al_2O_3, 0 wt% to 3.5 wt% of Li_2O, 7 wt% to 20 wt% of Na_2O, and 0 wt% to 15 wt% of K_2O.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明:

無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是關於一種強化玻璃基板，特別是關於一種適合於行動電話、數位攝影機(digital camera)、PDA(personal digital assistant，個人數位助理)、太陽電池的防護玻璃，或觸控面板顯示器（touch panel display）基板的強化玻璃基板。

【先前技術】

行動電話、數位攝影機、PDA、太陽電池、或者觸控面板顯示器之類的裝置得到廣泛使用，並有越來越普及的傾向。

先前，在這些用途中是使用丙烯酸系等樹脂基板來作為用以保護顯示器的保護部件。但是，丙烯酸系樹脂基板的楊氏模數（Young's Modulus）低，因此在用鋼筆或人的手指等按壓顯示器的顯示面時，容易產生彎曲，並使樹脂基板與內部的顯示器接觸，從而產生顯示不良。另外，丙烯酸系樹脂基板亦存在表面容易受傷、可見度容易惡化的問題。解決這些問題的一個方法是使用玻璃基板來作為保護部件。用作保護部件的玻璃基板（防護玻璃）要求：(1)具有高機械強度、(2)低密度且輕量、(3)廉價且可大量供給、(4)泡品質優異、(5)在可見光範圍內具有高的透光率、(6)如用鋼筆或手指等按壓表面時不易產生彎曲般具有高的楊氏模數。特別是在小於足(1)的要件時，不足以用作保護部件，因此先前以來使用藉由離子交換等進行

強化的玻璃基板（所謂的強化玻璃基板）（參照專利文獻1、非專利文獻1）。

專利文獻1：日本專利特開2006-83045號公報

非專利文獻1：泉谷徹朗等、「新型玻璃及其物性」、第一版、經營系統研究所股份有限公司、1984年8月20日、第451-498頁

在非專利文獻1中揭示有：如果增加玻璃組成中的Al_2O_3含量，則可提高玻璃的離子交換性能，並提高玻璃基板的機械強度。

但是，如果增加玻璃組成中的Al_2O_3含量，則玻璃的耐失透性惡化，在成形中玻璃容易失透，而使玻璃基板的製造效率、品質等惡化。另外，如果玻璃的耐失透性差，則僅可使用輥成形等方法來成形，因而無法獲得表面精度高的玻璃板。因此，必須在玻璃板成形後，追加另外的研磨步驟。然而，如果將玻璃基板進行研磨，則在玻璃基板的表面容易產生微小的缺陷，從而難以維持玻璃基板的機械強度。

根據上述情況可知，難以同時實現玻璃的離子交換性能與耐失透性，並且難以使玻璃基板的機械強度顯著提高。另外，為了謀求裝置的輕量化，用於觸控面板顯示器等裝置的玻璃基板正逐年趨於薄型化。因薄板的玻璃基板容易破損，因此提高玻璃基板的機械強度的技術變得日益重要。

【發明內容】

因此，本發明的技術課題在於：藉由使玻璃的離子交換性能與耐失透性同時實現，而獲得機械強度高的玻璃基板。

本發明者進行各種研究，結果發現：藉由將玻璃中的Al_2O_3含量或Na_2O含量設定在適當的範圍，可確保高的離子交換性能、以及熔融性。另外發現：藉由含有SnO_2，可獲得提高玻璃的泡品質、同時提高離子的交換性能的效果；並且進一步發現：藉由含有ZrO_2，不會伴有失透性惡化、並獲得更高的離子交換性能，從而提出本發明。

即，本發明的強化玻璃基板是在表面具有壓縮應力層的強化玻璃基板，其特徵在於：強化玻璃基板的組成含有質量百分比是40%～71%的SiO_2、3%～21%的Al_2O_3、0%～3.5%的Li_2O、7%～20%的Na_2O以及0%～15%的K_2O、0.01%～3%的SnO_2、0%～小於0.1%的Sb_2O_3、0%～0.5%的TiO_2。此外，只要無特別規定，以下說明中的「%」表示質量百分比。

另外，本發明的強化玻璃基板是在表面具有壓縮應力層的強化玻璃基板，且其特徵在於：強化玻璃基板的組成含有質量百分比是40%～70%的SiO_2、12%～21%的Al_2O_3、0%～3.5%的Li_2O、7%～20%的Na_2O、0%～15%的K_2O、0.01%～3%的SnO_2、0%～小於0.1%的Sb_2O_3以及0%～0.5%的TiO_2。

另外，本發明的強化玻璃基板較佳為As_2O_3的含量為0%～小於0.1%。

另外，本發明的強化玻璃基板較佳為經化學強化而成。

另外，本發明的強化玻璃基板較佳為表面的壓縮應力大於等於 300 MPa、且壓縮應力層的厚度大於等於 10 μm、玻璃基板內部的拉伸應力小於等於 200 MPa。此處，「表面的壓縮應力」以及「壓縮應力層的厚度」是，在使用表面應力計（東芝股份有限公司製造、FSM-6000）觀察試料時，根據所觀察的干涉條紋的條數以及其間隔而算出。另外，玻璃基板內部的拉伸應力根據下式進行計算。

玻璃基板內部的拉伸應力＝（壓縮應力值×應力深度）/（板厚－應力深度×2）

再者，本發明的強化玻璃基板較佳為具有未研磨的表面。此處，所謂「未研磨的表面」，是指玻璃基板的兩面（所謂的表面與背面）均未研磨。換言之，是指兩面均為火焰拋光（fire polishing）面，由此可減小平均表面粗度（Ra）。平均表面粗度（Ra）是利用根據 SEMI D7-97「FPD 玻璃基板的表面粗度的測定方法」的方法來測定，應為小於等於 10 Å，較好的是小於等於 5 Å，更好的是小於等於 2 Å。此外，對玻璃基板的端面部，可進行去角（chamfering）等研磨處理或蝕刻（etching）處理。

另外，本發明的強化玻璃基板的較佳為液相溫度小於等於 1200℃。此處，所謂「液相溫度」，是指將玻璃粉碎，通過 30 網目（mesh）的標準篩（篩孔徑 500 μm），將 50 網目（篩孔徑 300 μm）中所殘留的玻璃粉末放入鉑晶舟（boat）中，在溫度梯度爐中保持 24 小時後，結晶析出的

溫度。

另外，本發明的強化玻璃基板較佳為液相黏度為大於等於 $10^{4.0}$ dPa·s。此處，所謂「液相黏度」，是指液相溫度下的玻璃的黏度。此外，液相黏度越高、液相溫度越低，則玻璃的耐失透性越易提高、玻璃基板越易成形。

另外，本發明的強化玻璃基板較佳為可用作顯示器的防護玻璃。

另外，本發明的強化玻璃基板較佳為可用作太陽電池的防護玻璃。

另外，本發明的強化用玻璃的特徵在於：玻璃之組成含有質量百分比是 40%～71%的 SiO_2、3%～21%的 Al_2O_3、0%～3.5%的 Li_2O、7%～20%的 Na_2O、0%～15%的 K_2O、0.01%～3%的 SnO_2、0%～小於 0.1%的 Sb_2O_3 以及 0%～0.5%的 TiO_2。

另外，本發明的強化玻璃基板的製造方法的特徵在於：使調合成含有質量百分比是 40%～71%的 SiO_2、3%～21%的 Al_2O_3、0%～3.5%的 Li_2O、7%～20%的 Na_2O、0%～15%的 K_2O、0.01%～3%的 SnO_2、0%～小於 0.1%的 Sb_2O_3 以及 0%～0.5%的 TiO_2 的玻璃組成的玻璃原料熔融，成形為板狀後，進行離子交換處理而在玻璃表面形成壓縮應力層。

[發明效果]

本發明的強化玻璃基板是由離子交換性能高的玻璃而製作。另外，本發明的強化玻璃基板是由耐失透性優異的

玻璃而製作，故藉由採用溢流下拉法等，可獲得表面粗度小的玻璃基板。因此無需成形後的研磨，且無由於研磨而產生的微小缺陷。因此機械強度高、且不會增加因研磨而產生的製造成本，故可廉價地生產。

本發明的強化玻璃基板適合作為行動電話、數位攝影機、PDA、太陽電池的防護玻璃，觸控面板顯示器基板。此外，觸控面板顯示器是搭載於行動電話、數位攝影機、PDA 等上的，在行動用途的觸控面板顯示器中，強烈要求輕量化、薄型化、高強度化，並要求薄型且機械強度高的玻璃基板。就上述方面而言，本發明的強化玻璃基板即便使板厚變薄，在實用上亦有充分的機械強度，因此適合於行動用途。

另外，本發明的強化用玻璃因耐失透性優異，因此可藉由溢流下拉法等來成形。因此如果使用本發明的強化用玻璃，則可廉價地生產表面粗度小、機械強度高的玻璃基板。

另外，本發明的強化玻璃的製造方法是使用離子交換性能高、且耐失透性優異的玻璃，因此可廉價地製作機械強度高的強化玻璃基板。

【實施方式】

本發明的強化玻璃基板在其表面具有壓縮應力層。至於在玻璃基板的表面形成壓縮應力層的方法，有物理強化法以及化學強化法。本發明的強化玻璃基板較好的是藉由化學強化法來形成壓縮應力層。化學強化法是在小於等於

玻璃應變點的溫度下藉由離子交換而將離子半徑大的鹼性離子導入至玻璃基板的表面的方法。如果藉由化學強化法來形成壓縮應力層，則即便玻璃基板的板厚較薄，亦可良好地實施強化處理，並可獲得所期望的機械強度。而且，即便在玻璃基板上形成壓縮應力層後將玻璃基板切斷，亦會如藉由風冷強化法等物理強化法所強化的玻璃基板般不容易破壞。

離子交換的條件並無特別限定，考慮玻璃的黏度特性等進行確定即可。特別是如果將 KNO_3 熔融鹽中的 K 離子與玻璃基板中的 Na 成分進行離子交換，則可在玻璃基板的表面高效地形成壓縮應力層，因此較好。

在本發明的強化玻璃基板中，將玻璃組成限定在上述範圍的理由說明如下。

SiO_2 是形成玻璃的網狀結構（network）的成分，其含量為 40%～71%，較好的是 40%～70%、40%～63%、45%～63%、50%～59%，特別好的是 55%～58.5%。如果 SiO_2 的含量過多，則玻璃的熔融、成形變得困難，或者熱膨脹係數變得過小，從而熱膨脹係數與周邊材料難以整合。另一方面，如果 SiO_2 含量過少，則難以玻璃化。另外，玻璃的熱膨脹係數變大，則玻璃的耐熱衝擊性容易降低。

Al_2O_3 是提高離子交換性能的成分。另外，亦有提高玻璃的應變點以及楊氏模數的效果，其含量為 3%～21%。如果 Al_2O_3 的含量過多，則玻璃中失透結晶容易析出，而難以藉由溢流下拉法等來成形。另外，玻璃的熱膨脹係數

過小，則熱膨脹係數與周邊材料難以整合，或者玻璃的高溫黏性變高而難以熔融。如果 Al_2O_3 的含量過少，則有無法發揮充分的離子交換性能的疑慮。根據上述觀點，至於 Al_2O_3 的較好的範圍，上限更好的是小於等於 20%、小於等於 19%、小於等於 18%、小於等於 17%、小於等於 16.5%。另外，下限更好的是大於等於 7.5%、大於等於 8.5%、大於等於 9%、大於等於 10%、大於等於 12%、大於等於 13%、大於等於 14%。

Li_2O 是離子交換成分，同時是使玻璃的高溫黏度降低而使熔融性或成形性提高的成分。而且，Li_2O 是提高玻璃的楊氏模數的成分。另外，Li_2O 在鹼金屬氧化物中提高壓縮應力值的效果高。但是，如果 Li_2O 的含量過多，則液相黏度降低，從而玻璃容易失透。另外，玻璃的熱膨脹係數過大，則玻璃的耐熱衝擊性降低，或者熱膨脹係數與周邊材料難以整合。而且，如果低溫黏性過分降低而容易引起應力緩和，則有時壓縮應力值反而變低。因此，Li_2O 的含量為 0%～3.5%，更好的是 0%～2%、0%～1%、0%～0.5%、0%～0.1%，最好的是實質上不含有，即抑制在小於 0.01%。

Na_2O 是離子交換成分，同時是使玻璃的高溫黏度降低而使熔融性或成形性提高的成分。另外，Na_2O 亦是改善玻璃的耐失透性的成分。Na_2O 的含量為 7%～20%，更好的含量是 10%～20%、10%～19%、12%～19%、12%～17%、13%～17%，特別是 14%～17%。如果 Na_2O 的含量過多，則玻璃的熱膨脹係數變得過大，從而玻璃的耐熱衝擊性降

低，或者熱膨脹係數與周邊材料難以整合。另外，有應變點過分降低，或玻璃組成失去平衡，玻璃的耐失透性反而惡化的傾向。另一方面，如果 Na_2O 的含量少，則熔融性惡化，或熱膨脹係數變得過小，或離子交換性能惡化。

K_2O 有促進離子交換的效果，且在鹼金屬氧化物中加深壓縮應力層的深度的效果高。另外，K_2O 是有使玻璃的高溫黏度降低而使熔融性或成形性提高的效果的成分。另外，K_2O 亦是改善耐失透性的成分。K_2O 的含量為 0%～15%。如果 K_2O 的含量過多，則玻璃的熱膨脹係數變大，從而玻璃的耐熱衝擊性降低，或熱膨脹係數與周邊材料難以整合。而且，有應變點過分降低，或玻璃組成失去平衡，而玻璃的耐失透性反而惡化的傾向，因此較好的是使上限為小於等於 12%、小於等於 10%、小於等於 8%、小於等於 6%、小於等於 5%、小於等於 4%、小於等於 3%、小於等於 2%。

如果鹼金屬氧化物 R_2O（R 是選自 Li、Na、K 的 1 種或 1 種以上）的含量過多，則玻璃容易失透，此外，玻璃的熱膨脹係數變得過大，從而玻璃的耐熱衝擊性降低，或者熱膨脹係數與周邊材料難以整合。另外，如果鹼金屬氧化物 R_2O 的含量過多，則有時玻璃的應變點過分降低，而無法獲得高的壓縮應力值。而且，有時液相溫度附近的黏性降低，而難以確保高的液相黏度。因此，R_2O 的含量較好的是小於等於 22%、小於等於 20%，特別是小於等於 19%。另一方面，如果 R_2O 的含量過少，則有時玻璃的離

子交換性能或熔融性惡化。因此，R_2O 的含量較好的是大於等於 8%、大於等於 10%、大於等於 13%，特別是大於等於 15%。

另外，較理想的是將（Na_2O+K_2O）/Al_2O_3 的值設定在 0.7～2、較好的是 0.8～1.6、更好的是 0.9～1.6、尤其好的是 1～1.6、最好的是 1.2～1.6 的範圍。如果此值大於 2，則低溫黏性過分降低，從而離子交換性能降低，或楊氏模數降低，或熱膨脹係數變高，從而耐熱衝擊性容易降低。另外，組成失去平衡而容易造成失透。另一方面，如果此值大於 0.7，則熔融性或失透性容易惡化。

另外，K_2O/Na_2O 的質量比的範圍較好的是 0～2。藉由使 K_2O/Na_2O 的質量比產生變化，從而可使壓縮應力值的大小以及應力層的深度產生變化。在欲設定較高壓縮應力值時，較好的是將上述質量比調整成 0～0.5，特別是 0～0.3、0～0.2。另一方面，在欲進一步加深應力深度、或在短時間內形成深應力時，較好的是將上述質量比調整成 0.3～2，特別是 0.5～2、1～2、1.2～2、1.5～2。此處，將上述質量比的上限設定為 2 的理由是：如果大於 2，則玻璃的組成失去平衡而容易造成失透。

於本發明的強化玻璃基板中，玻璃組成可僅由上述基本成分所構成，亦可在不較大損及玻璃的特性的範圍內添加其他成分。

例如鹼土類金屬氧化物 R'O（R'是選自 Mg、Ca、Sr、Ba 的 1 種或 1 種以上），為根據各種目的而可添加的成分。

但是，如果鹼土類金屬氧化物 R'O 過多，則有玻璃的密度或熱膨脹係數變高，或耐失透性惡化的傾向，此外，有離子交換性能惡化的傾向。因此，鹼土類金屬氧化物 R'O 的含量較好的是應設為 0%～9.9%、0%～8%、0%～6、0%～5%。

MgO 是使玻璃的高溫黏度降低而使熔融性或成形性提高，或者使應變點或楊氏模數提高的成分，且在鹼土類金屬氧化物中使離子交換性能提高的效果高。MgO 的含量較佳為 0%～6%。但是，如果 MgO 的含量變多，則玻璃的密度、熱膨脹係數變高，或玻璃容易失透。因此，MgO 的含量較好的是小於等於 4%、小於等於 3%、小於等於 2%、小於等於 1.5%。

CaO 是使玻璃的高溫黏度降低而使熔融性或成形性提高，或者使應變點或楊氏模數提高的成分，且在鹼土類金屬氧化物中使離子交換性能提高的效果高。CaO 的含量較佳為 0%～6%。但是，如果 CaO 的含量變多，則有時玻璃的密度、熱膨脹係數變高，或玻璃容易失透，或進一步使離子交換性能惡化。因此，其含量較好的是小於等於 4%、小於等於 3%。

SrO 及 BaO 是使玻璃的高溫黏度降低而使熔融性或成形性提高，或者使應變點或楊氏模數提高的成分，其含量較好的是各為 0%～3%。如果 SrO 或 BaO 的含量變多，則有離子交換性能惡化的傾向。另外，玻璃的密度、熱膨脹係數變高，或玻璃容易失透。SrO 的含量較好的是小於等

於 2%、小於等於 1.5%、小於等於 1%、小於等於 0.5%、小於等於 0.2%，特別是小於等於 0.1%。另外，BaO 的含量較好的是小於等於 2.5%、小於等於 2%、小於等於 1%、小於等於 0.8%、小於等於 0.5%、小於等於 0.2%，特別是小於等於 0.1%。

另外，ZnO 是提高玻璃的離子交換性能的成分，特別是提高壓縮應力值的效果大。另外，是具有不使玻璃的低溫黏性降低而使高溫黏性降低的效果的成分，且可將 ZnO 的含量設定為 0%～8%。但是，如果 ZnO 的含量變多，則玻璃產生分相、或失透性惡化、或密度變高，因此 ZnO 的含量較好的是小於等於 6%、小於等於 4%，特別是小於等於 3%。

在本發明中，藉由將 SrO＋BaO 的含量控制在 0%～5%，可更有效的提高離子交換性能。即，SrO 與 BaO 如上所述，具有阻礙離子交換反應的作用，因此大量地含有這些成分，不利於獲得機械強度高的強化玻璃。SrO＋BaO 的較好的範圍是 0%～3%、0%～2.5%、0%～2%、0%～1%、0%～0.2%、特別是 0%～0.1%。

另外，如果 R'O 的含量除以 R_2O 的含量所得的值變大，則有玻璃的耐失透性惡化的傾向。因此，較好的是以質量分率計將 $R'O/R_2O$ 的值限定在小於等於 0.5、小於等於 0.4、小於等於 0.3。

另外，SnO_2 具有提高離子交換性能、特別是提高壓縮應力值的效果，因此其含量為 0.01%～3%。此外較好的是

含有 0.01%～1.5%、0.1%～1%。如果 SnO_2 的含量變多，則有產生因 SnO_2 而導致失透、或玻璃容易著色的傾向。

另外，ZrO_2 具有顯著提高離子交換性能，同時提高玻璃的楊氏模數或應變點，並降低高溫黏性的效果。另外，具有提高玻璃的液相黏度附近的黏性的效果，因此藉由含有定量的 ZrO_2，可同時提高離子交換性能與液相黏度。但是，如果 ZrO_2 的含量過多，則有時耐失透性極端惡化。因此，較好的是含有 0.001%～10%、0.1%～9%、0.5%～7%、1%～5%、2.5%～5%。

另外，B_2O_3 是具有降低玻璃的液相溫度、高溫黏度以及密度的效果，同時具有提高玻璃的離子交換性能、特別是提高壓縮應力值的效果的成分，因此可與上述成分同時含有，但是，如果 B_2O_3 的含量過多，則有由於離子交換而在表面產生風化，或玻璃的耐水性惡化，或液相黏度降低的擔憂。另外，有應力深度降低的傾向。因此，B_2O_3 為 0%～6%、0%～4%、更好的是 0%～3%。

另外，TiO_2 是具有提高離子交換性能的效果的成分。另外，具有降低玻璃的高溫黏度的效果。但是，如果 TiO_2 的含量過多，則玻璃產生著色、或失透性惡化、或密度變高。特別是在用作顯示器的防護玻璃時，如果 TiO_2 的含量變高，則在變更熔融環境或原料時，玻璃的透過率容易產生變化。因此，在紫外線硬化樹脂等的利用光將玻璃基板與裝置黏接的步驟中，紫外線照射條件容易變動，從而難以穩定生產。因此應將其設定為小於等於 0.5%、小於等於

0.1%、特別的是小於等於 0.01%。

在本發明中，就提高離子交換性能的觀點而言，較好的是在上述範圍內含有 ZrO_2 以及 TiO_2，但作為 TiO_2 源、ZrO_2 源，可使用試劑，亦可包含在原料等所含的雜質中。

另外，就使耐失透性以及高離子交換性能同時實現的觀點而言，較好的是以如下方式確定 $Al_2O_3+ZrO_2$ 的含量。

如果 $Al_2O_3+ZrO_2$ 的含量超過 12%（較好的是大於等於 12.001%、大於等於 13%、大於等於 15%、大於等於 17%、大於等於 18%、大於等於 19%），則可更有效地提高玻璃的離子交換性能。但是，如果 $Al_2O_3+ZrO_2$ 的含量過多，則失透性極端惡化，因此較好的是小於等於 28%（較好的是小於等於 25%、小於等於 23%、小於等於 22%、小於等於 21%）。

另外，P_2O_5 是提高玻璃的離子交換性能的成分，特別是增加壓縮應力層的厚度的效果大，因此可將 P_2O_5 的含量設為 0%～8%。但是，如果 P_2O_5 的含量變多，則玻璃產生分相，或者耐水性或耐失透性容易降低，因此，P_2O_5 的含量較好的是小於等於 5%、小於等於 4%、小於等於 3%，特別是小於等於 2%。

另外，可含有 0.001%～3%的選自 As_2O_3、Sb_2O_3、CeO_2、F、SO_3、Cl 之族群的一種或者、兩種或兩種以上來作為澄清劑。但是，因考慮到環境，As_2O_3 在使用上應極力控制，其含量較佳為控制在小於 0.1%、並進一步控制在小於 0.01%，較理想的是實質上不含有。從 Sb_2O_3 對環境

的考慮，Sb_2O_3 在使用上應極力控制，其含量控制在小於 0.1%、並進一步控制在小於 0.01%，較理想的是實質上不含有。另外，CeO_2 是降低玻璃的透過率的成分，因此較佳控制在小於 0.1%、小於 0.01%。另外，F 有使玻璃的低溫黏性降低、並導致壓縮應力值降低的擔憂，因此較佳控制在小於 0.1%、小於 0.01%。因此，本發明中較好的澄清劑是 SO_3 以及 Cl，較好的是含有 0.001%～3%、0.001%～1%、0.01%～0.5%，更好的是 0.05%～0.4%的 SO_3 以及 Cl 的一者或兩者。

另外，Nb_2O_5 或 La_2O_3 等稀土類氧化物是提高玻璃的楊氏模數的成分。但是，原料自身的成本高，另外，如果大量含有，則耐失透性惡化。因此，這些 Nb_2O_5 或 La_2O_3 的含量較理想的是控制在小於等於 3%、小於等於 2%、小於等於 1%、小於等於 0.5%、特別是小於等於 0.1%。

此外，在本發明中，Co、Ni 等將玻璃強力著色之類的過渡金屬元素，由於會使玻璃基板的透過率降低，因此欠佳。特別是在用於觸控面板顯示器用途時，如果過渡金屬元素含量較多，則觸控面板顯示器的可見度會受損。具體而言，較理想的是將原料或者玻璃屑（cullet）的使用量調整為小於等於 0.5%、小於等於 0.1%、特別是小於等於 0.05%。

另外，因考慮到環境，Pb、Bi 等物質在使用上應極力控制，應將其含量控制在小於 0.1%。

本發明的強化玻璃基板可適當選擇各成分的較好的含

有範圍，可設定較好的玻璃組成範圍。其具體例表示如下。

（1）含有質量百分比是 40%～71%的 SiO_2、7.5%～21%的 Al_2O_3、0%～2%的 Li_2O、10%～19%的 Na_2O、0%～15%的 K_2O、0%～6%的 MgO、0%～6%的 CaO、0%～3%的 SrO、0%～3%的 BaO、0%～8%的 ZnO、0.01%～3%的 SnO_2、0%～小於 0.1%的 Sb_2O_3 以及 0%～0.5%的 TiO_2 的玻璃組成。

（2）含有質量百分比是 40%～71%的 SiO_2、7.5%～21%的 Al_2O_3、0%～2%的 Li_2O、10%～19%的 Na_2O、0%～15%的 K_2O、0%～6%的 MgO、0%～6%的 CaO、0%～3%的 SrO、0%～3%的 BaO、0%～8%的 ZnO、0.01%～3%的 SnO_2、0%～小於 0.1%的 Sb_2O_3 以及 0%～0.5%的 TiO_2、0.001%～10%的 ZrO_2 的玻璃組成。

（3）含有質量百分比是 40%～71%的 SiO_2、8.5%～21%的 Al_2O_3、0%～1%的 Li_2O、10%～19%的 Na_2O、0%～10%的 K_2O、0%～6%的 MgO、0%～6%的 CaO、0%～3%的 SrO、0%～3%的 BaO、0%～8%的 ZnO、0.01%～3%的 SnO_2、0%～小於 0.1%的 Sb_2O_3 以及 0%～0.5%的 TiO_2 的玻璃組成。

（4）含有質量百分比是 40%～71%的 SiO_2、8.5%～21%的 Al_2O_3、0%～1%的 Li_2O、10%～19%的 Na_2O、0%～10%的 K_2O、0%～6%的 MgO、0%～6%的 CaO、0%～3%的 SrO、0%～3%的 BaO、0%～8%的 ZnO、0.01%～3%的 SnO_2、0%～小於 0.1%的 Sb_2O_3 以及 0%～0.5%的 TiO_2、

0.001%～10%的 ZrO_2 的玻璃組成。

（5）為質量百分比是 40%～71%的 SiO_2、9%～19%的 Al_2O_3、0%～6%的 B_2O_3、0%～2%的 Li_2O、10%～19%的 Na_2O、0%～15%的 K_2O、0%～6%的 MgO、0%～6%的 CaO、0%～3%的 SrO、0%～3%的 BaO、0%～6%的 ZnO、0.001%～10%的 ZrO_2、0.1%～1%的 SnO_2、0%～0.5%的 TiO_2，實質上不含有 As_2O_3、Sb_2O_3 的玻璃組成。

（6）為質量百分比是 40%～71%的 SiO_2、9%～18%的 Al_2O_3、0%～4%的 B_2O_3、0%～2%的 Li_2O、11%～17%的 Na_2O、0%～6%的 K_2O、0%～6%的 MgO、0%～6%的 CaO、0%～3%的 SrO、0%～3%的 BaO、0%～6%的 ZnO、0.1%～1%的 SnO_2、0%～0.5%的 TiO_2、0.001%～10%的 ZrO_2，實質上不含有 As_2O_3、Sb_2O_3 的玻璃組成。

（7）為質量百分比是 40%～63%的 SiO_2、9%～17.5%的 Al_2O_3、0%～3%的 B_2O_3、0%～0.1%的 Li_2O、10%～17%的 Na_2O、0%～7%的 K_2O、0%～5%的 MgO、0%～4%的 CaO、0%～3%的 SrO＋BaO、0.01%～2%的 SnO_2、0%～0.5%的 TiO_2，實質上不含有 As_2O_3、Sb_2O_3，以質量分率計（Na_2O+K_2O）/Al_2O_3 的值為 0.9～1.6、K_2O/Na_2O 為 0～0.4 的玻璃組成。

（8）含有質量百分比是 40%～71%的 SiO_2、3%～21%的 Al_2O_3、0%～2%的 Li_2O、10%～20%的 Na_2O、0%～9%的 K_2O、0%～5%的 MgO、0%～0.5%的 TiO_2、0.01%～3%的 SnO_2、0%～小於 0.1%的 Sb_2O_3 的玻璃組成。

（9）特徵在於含有質量百分比是 40%～71%的 SiO_2、8%～21%的 Al_2O_3、0%～2%的 Li_2O、10%～20%的 Na_2O、0%～9%的 K_2O、0%～5%的 MgO、0%～0.5%的 TiO_2、0.01%～3%的 SnO_2，實質上不含有 As_2O_3 以及 Sb_2O_3 的玻璃組成。

（10）特徵在於含有質量百分比是 40%～65%的 SiO_2、8.5%～21%的 Al_2O_3、0%～1%的 Li_2O、10%～20%的 Na_2O、0%～9%的 K_2O、0%～5%的 MgO、0%～0.5%的 TiO_2、0.01%～3%的 SnO_2，以質量分率計（Na_2O+K_2O）/Al_2O_3 的值為 0.7～2，實質上不含有 As_2O_3、Sb_2O_3 以及 F 的玻璃組成。

（11）特徵在於含有質量百分比是 40%～65%的 SiO_2、8.5%～21%的 Al_2O_3、0%～1%的 Li_2O、10%～20%的 Na_2O、0%～9%的 K_2O、0%～5%的 MgO、0%～0.5%的 TiO_2、0.01%～3%的 SnO_2、0%～8%的 MgO＋CaO＋SrO+BaO，以質量分率計（Na_2O+K_2O）/Al_2O_3 的值為 0.9～1.7，實質上不含有 As_2O_3、Sb_2O_3 以及 F 的玻璃組成。

（12）特徵在於含有質量百分比是 40%～63%的 SiO_2、9%～19%的 Al_2O_3、0%～3%的 B_2O_3、0%～1%的 Li_2O、10%～20%的 Na_2O、0%～9%的 K_2O、0%～5%的 MgO、0%～0.1%的 TiO_2、0.01%～3%的 SnO_2、0.001%～10%的 ZrO_2、0%～8%的 MgO＋CaO＋SrO+BaO，以質量分率計（Na_2O+K_2O）/Al_2O_3 的值為 1.2～1.6，實質上不含有 As_2O_3、Sb_2O_3 以及 F 的玻璃組成。

（13）特徵在於含有質量百分比是 40%～63%的

SiO_2、9%～17.5%的 Al_2O_3、0%～3%的 B_2O_3、0%～1%的 Li_2O、10%～20%的 Na_2O、0%～9%的 K_2O、0%～5%的 MgO、0%～0.1%的 TiO_2、0.01%～3%的 SnO_2、0.1%～8%的 ZrO_2、0%～8%的 MgO＋CaO＋SrO+BaO，以質量分率計（Na_2O+K_2O）/Al_2O_3 的值為 1.2～1.6，實質上不含有 As_2O_3、Sb_2O_3 以及 F 的玻璃組成。

（14）特徵在於含有質量百分比是 40%～59%的 SiO_2、10%～15%的 Al_2O_3、0%～3%的 B_2O_3、0%～0.1%的 Li_2O、10%～20%的 Na_2O、0%～7%的 K_2O、0%～5%的 MgO、0%～0.1%的 TiO_2、0.01%～3%的 SnO_2、1%～8%的 ZrO_2、0%～8%的 MgO＋CaO＋SrO+BaO，以質量分率計（Na_2O+K_2O）/Al_2O_3 的值為 1.2～1.6，實質上不含有 As_2O_3、Sb_2O_3 以及 F 的玻璃組成。

本發明的強化玻璃基板具有上述玻璃組成，並且在玻璃表面具有壓縮應力層。壓縮應力層的壓縮應力較佳為大於等於 300 MPa、更佳為大於等於 600 MPa、更好的是大於等於 800 MPa、更好的是大於等於 1000 MPa、尤其好的是大於等於 1200 MPa、特別好的是大於等於 1300 MPa。隨著壓縮應力變大，則玻璃基板的機械強度變高。另一方面，如果在玻璃基板表面形成極大的壓縮應力，則有在基板表面產生微裂紋（micro crack），玻璃的強度反而降低的擔憂。另外，因有玻璃基板的內在的拉伸應力變得極高的擔憂，因此較好的是小於等於 2500 MPa。此外，為了增大壓縮應力，則增加 Al_2O_3、TiO_2、ZrO_2、MgO、ZnO、SnO_2

的含量，或降低 SrO、BaO 的含量即可。另外，縮短離子交換所需要的時間，或降低離子交換溶液的溫度即可。

壓縮應力層的厚度較好的是大於等於 10 μm、大於等於 15 μm、大於等於 20 μm、大於等於 30 μm。壓縮應力層的厚度越大，則即便玻璃基板受到較深的傷害，玻璃基板亦不易破裂。另一方面，厚度越大有玻璃基板變得不易切斷，或內部的拉伸應力變得極高而破損的擔憂，因此壓縮應力層的厚度較好的是小於等於 500 μm、小於等於 100 μm、小於等於 80 μm、小於等於 60 μm。此外，為了增加壓縮應力層的厚度，則增加 K_2O、P_2O_5、TiO_2、ZrO_2 的含量，或降低 SrO、BaO 的含量即可。另外，延長離子交換所需要的時間，或提高離子交換溶液的溫度即可。

另外，玻璃基板內部的拉伸應力期望為小於等於 200 MPa（較好的是小於等於 150 MPa、更好的是小於等於 100 MPa、尤其好的是小於等於 50 MPa）。此值變得越小，則因玻璃基板內部的缺陷而造成玻璃破損的擔憂越少，但如果變得極小，則玻璃基板表面的壓縮應力值降低、或應力深度降低，因此較好的是大於等於 1 MPa、大於等於 10 MPa、大於等於 15 MPa。

本發明的強化玻璃基板較好的是板厚為小於等於 3.0 mm、1.5 mm、小於等於 0.7 mm、小於等於 0.5 mm、特別是小於等於 0.3 mm。玻璃基板的板厚越薄，則可使玻璃基板越輕量化。另外，本發明的強化玻璃基板具有即便使板厚薄型化，玻璃基板亦不易破壞的優點。此外，在藉由溢

流下拉法進行玻璃的成形時，可不進行研磨即可達成玻璃的薄型化或平滑化，因此較有利。

本發明的強化玻璃基板較好的是具有未研磨的表面，未研磨的表面的平均表面粗度（Ra）較佳為小於等於 10 Å、，更好的是小於等於 5 Å、更好的是小於等於 4 Å、尤其好的是 3 Å、最好的是小於等於 2 Å。此外，表面的平均表面粗度（Ra）藉由根據 SEMI D7-97「FPD 玻璃基板的表面粗度的測定方法」的方法進行測定即可。玻璃的理論強度本來非常高，但使用遠低於理論強度的應力亦造成破壞的情況較多。其原因在於：在玻璃的成形後的步驟、例如研磨步驟等中，在玻璃基板的表面上產生稱為格裏菲思微裂紋（Griffith flaw）的小缺陷。因此，如果不研磨強化玻璃基板的表面，則本來的玻璃基板的機械強度不會受損，因而玻璃基板難以被破壞。另外，如果不研磨玻璃基板的表面，則在玻璃基板的製造步驟中可省略研磨步驟，因此可降低玻璃基板的製造成本。在本發明的強化玻璃基板中，如果不研磨玻璃基板的兩個整面，則玻璃基板更難以破壞。另外，在本發明的強化玻璃基板中，為了防止從玻璃基板的切斷面造成破壞的情況，可對玻璃基板的切斷面進行去角加工或蝕刻處理等。此外，為了獲得未研磨的表面，藉由溢流下拉法進行玻璃的成形即可。

本發明的強化玻璃基板較好的是玻璃的液相溫度小於等於 1200℃、小於等於 1050℃、小於等於 1030℃、小於等於 1010℃、小於等於 1000℃、小於等於 950℃、小於等

於 900℃，特別好的是小於等於 870℃。為了降低液相溫度，則增加 Na_2O、K_2O、B_2O_3 的含量，或降低 Al_2O_3、Li_2O、MgO、ZnO、TiO_2、ZrO_2 的含量即可。

本發明的強化玻璃基板的玻璃的液相黏度，較好的是大於等於 $10^{4.0}$ dPa·s、大於等於 $10^{4.3}$ dPa·s、大於等於 $10^{4.5}$ dPa·s、大於等於 $10^{5.0}$ dPa·s、大於等於 $10^{5.4}$ dPa·s、大於等於 $10^{5.8}$ dPa.s、大於等於 $10^{6.0}$ dPa·s、大於等於 $10^{6.2}$ dPa·s。為使液相黏度上升，則增加 Na_2O、K_2O 的含量，或減少 Al_2O_3、Li_2O、MgO、ZnO、TiO_2、ZrO_2 的含量即可。

此外，液相黏度越高、液相溫度越低，則玻璃的耐失透性越優異，同時玻璃基板的成形性亦越優異。並且，如果玻璃的液相溫度為小於等於 1200℃、且玻璃的液相黏度為大於等於 $10^{4.0}$ dPa·s，則可藉由溢流下拉法進行成形。

本發明的強化玻璃基板較好的是玻璃的密度為小於等於 2.8 g/cm^3，更好的是小於等於 2.7 g/cm^3，尤其好的是小於等於 2.6 g/cm^3。玻璃的密度越小，則越可實現玻璃基板的輕量化。此處，所謂「密度」，是指藉由眾所周知的阿基米德（Archimedes）法所測定的值。此外，為了降低玻璃的密度，則增加 SiO_2、P_2O_5、B_2O_3 的含量，或降低鹼金屬氧化物、鹼土類金屬氧化物、ZnO、ZrO_2、TiO_2 的含量即可。

本發明的強化玻璃基板在 30℃～380℃的溫度範圍的玻璃的熱膨脹係數較好的是 70×10^{-7}/℃～110×10^{-7}/℃，更好的是 75×10^{-7}/℃～110×10^{-7}/℃，尤其好的是 80×10^{-7}/℃～110

$\times 10^{-7}$/℃，特別好的是 85×10^{-7}/℃～110×10^{-7}/℃。如果使玻璃的熱膨脹係數處於上述範圍，則熱膨脹係數與金屬、有機系黏接劑等部件容易整合，因而可防止金屬、有機系黏接劑等部件的剝離。此處，所謂「熱膨脹係數」，是指使用膨脹計（dilatometer），測定在 30℃～380℃的溫度範圍的平均熱膨脹係數所得的值。此外，為了使熱膨脹係數上升，則增加鹼金屬氧化物、鹼土類金屬氧化物的含量即可，相反為了降低熱膨脹係數，則降低鹼金屬氧化物、鹼土類金屬氧化物的含量即可。

本發明的強化玻璃基板的應變點較好的是大於等於 500℃，更好的是大於等於 510℃、大於等於 520℃、大於等於 540℃、大於等於 550℃，最好的是大於等於 560℃。玻璃的應變點越高，則玻璃的耐熱性越優異，即便對強化玻璃基板實施熱處理，強化層亦難以消失。另外，如果玻璃的應變點高，則離子交換過程中不易引起應力緩和，因此可獲得高的壓縮應力值。為了提高玻璃的應變點，則降低鹼金屬氧化物的含量，或增加鹼土類金屬氧化物、Al_2O_3、ZrO_2、P_2O_5 的含量即可。

本發明的強化玻璃基板較好的是，與玻璃的高溫黏度 $10^{2.5}$ dPa·s 相當的溫度小於等於 1650℃、小於等於 1500℃、小於等於 1450℃、小於等於 1430℃、小於等於 1420℃、小於等於 1400℃。與玻璃的高溫黏度 $10^{2.5}$ dPa·s 相當的溫度是相當於玻璃的熔融溫度，與玻璃的高溫黏度 $10^{2.5}$ dPa·s 相當的溫度越低，則越可在低溫下使玻璃熔融。因

此，與玻璃的高溫黏度 $10^{2.5}$ dPa·s 相當的溫度越低，則對熔融爐等玻璃的製造設備的負擔越小，並越可提高玻璃基板的泡品質。因此，與玻璃的高溫黏度 $10^{2.5}$ dPa·s 相當的溫度越低，則越可廉價地製造玻璃基板。此外，為了降低與玻璃的高溫黏度 $10^{2.5}$ dPa·s 相當的溫度，則增加鹼金屬氧化物、鹼土類金屬氧化物、ZnO、B_2O_3、TiO_2 的含量，或降低 SiO_2、Al_2O_3 的含量即可。

本發明的強化玻璃基板的楊氏模數為大於等於 70 GPa、較好的是大於等於 73 GPa、期望的是大於等於 75 GPa。因此，在用作顯示器的防護玻璃時，楊氏模數越高，則用鋼筆或手指按壓防護玻璃的表面時的變形量越小，因此降低對內部的顯示器所造成的損害（damage）。

另外，本發明的強化用玻璃的特徵在於：含有質量百分比是 40%～71%的 SiO_2、3%～21%的 Al_2O_3、0%～3.5%的 Li_2O、7%～20%的 Na_2O、0%～15%的 K_2O、0.01%～3%的 SnO_2、0%～小於 0.1%的 Sb_2O_3 以及 0%～0.5%的 TiO_2；較好的是特徵在於：含有質量百分比是 40%～71%的 SiO_2、7.5%～21%的 Al_2O_3、0%～2%的 Li_2O、10%～19%的 Na_2O、0%～15%的 K_2O、0%～6%的 MgO、0%～6%的 CaO、0%～3%的 SrO、0%～3%的 BaO、0%～8%的 ZnO、0.01%～3%的 SnO_2、0%～小於 0.1%的 Sb_2O_3 以及 0%～0.5%的 TiO_2；更好的是特徵在於：含有質量百分比是 40%～71%的 SiO_2、8.5%～21%的 Al_2O_3、0%～1%的 Li_2O、10%～19%的 Na_2O、0%～10%的 K_2O、0%～6%的 MgO、0%

～6%的 CaO、0%～3%的 SrO、0%～3%的 BaO、0%～8%的 ZnO、0.01%～3%的 SnO_2、0%～小於 0.1%的 Sb_2O_3 以及 0%～0.5%的 TiO_2、0.001%～10%的 ZrO_2。在本發明的強化用玻璃中，將玻璃組成限定在上述範圍的理由以及較好的範圍，與已經闡述的強化玻璃基板相同，因此，此處省略此記載。而且，本發明的強化用玻璃當然可併有已經闡述的強化玻璃基板的特性、效果。

本發明的強化用玻璃是將各構成成分限定在上述範圍，因此離子交換性能良好，可容易使表面的壓縮應力大於等於 600 MPa、且壓縮應力層厚度大於等於 10 μm。

本發明的玻璃可藉由如下方式來製造：將調合成上述組成範圍內的玻璃組成的玻璃原料連續投入至熔融爐中，將玻璃原料在 1500℃～1600℃下加熱熔融，進行清澄後，供給至成形裝置，接著將熔融玻璃成形為板狀，並緩慢冷卻。

為了將玻璃成形為板狀，較好的是採用溢流下拉法。如果藉由溢流下拉法來將玻璃基板成形，則可製造未研磨且表面品質良好的玻璃基板。其理由在於：在利用溢流下拉法時，應形成為玻璃基板的表面的面不與桶狀耐火物接觸，而以自由表面的狀態成形，藉此可成形為未研磨且表面品質良好的玻璃基板。此處，溢流下拉法是使熔融狀態的玻璃從耐熱性的桶狀結構物的兩側溢出，使所溢出的熔融玻璃在桶狀結構物的下端合流，並向下方進行延伸成形而製造玻璃基板的方法。桶狀結構物的結構或材質如果可

使玻璃基板的尺寸或表面精度達到所期望的狀態，並可實現可用於玻璃基板的品質，則並無特別限定。另外，為了進行向下方的延伸成形，可利用任意方法對玻璃基板施加力。例如，可採用在使具有充分大的寬度的耐熱性輥與玻璃基板接觸的狀態下旋轉而進行延伸的方法，亦可採用使形成多對的耐熱性輥僅與玻璃基板的端面附近接觸而進行延伸的方法。本發明的強化用玻璃因耐失透性優異，並且具有適於成形的黏度特性，因此可藉由溢流下拉法而高精度地進行成形。此外，如果液相溫度小於等於1200℃、液相黏度大於等於$10^{4.0}$ dPa·s，則可藉由溢流下拉法來製造玻璃基板。

此外，在本發明中，在不要求高表面品質時，可採用除溢流下拉法以外的方法。例如，可採用下拉法（流孔下拉法（slot down draw）、再拉（redraw）法等）、浮式（float）法、滾壓（roll out）法、按壓（press）法等各種成形方法。如果藉由例如按壓法將玻璃成形，則可高效地製造小型玻璃基板。

為了製造本發明的強化玻璃基板，首先準備上述玻璃。接著實施強化處理。將玻璃基板切斷成規定的尺寸，可在強化處理前進行，但在強化處理後進行可降低製造成本，因此較好。強化處理較理想的是藉由離子交換處理來進行。離子交換處理可藉由在例如400℃～550℃的硝酸鉀溶液中將玻璃板浸漬1小時～8小時而進行。考慮到玻璃的黏度特性、或用途、板厚、玻璃內部的拉伸應力等，離

子交換條件選擇最適當的條件即可。

實施例 1

以下，根據實施例對本發明加以說明。

表 1～4 表示本發明的實施例（試料 No.1～26）的玻璃組成以及特性。此外，試料 No.2～4、No.7～10、No.22、No.23 為參考例。另外，表中的出現的「未」，表示未測定。

[表 1]

	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8
SiO_2	51.9	52.9	54.4	52.9	60.9	62.4	60.4	54.4
Al_2O_3	19.0	19.0	16.0	16.0	16.0	13.0	13.0	13.0
Na_2O	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0
Li_2O	—	—	—	—	—	—	—	—
K_2O	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
ZrO_2	5.0	2.5	5.0	2.5	—	2.5	—	5.0
TiO_2	—	2.5	2.5	4.5	—	—	2.5	4.5
B_2O_3	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
MgO	2.0	1.0	—	2.0	1.0	—	2.0	1.0
CaO	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
SnO_2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
密度（g/cm^3）	2.56	2.53	2.57	2.56	2.47	2.50	2.49	2.59
Ps（℃）	575	558	562	550	520	523	519	552
Ta（℃）	622	600	604	588	561	564	557	591
Ts（℃）	841	806	805	775	761	762	741	775.5
10^4（℃）	1171	1152	1153	1088	1138	1135	1083	1091
10^3（℃）	1335	1334	1333	1259	1349	1340	1277	1260
$10^{2.5}$（℃）	1444	1452	1451	1375	1484	1472	1406	1372
楊氏模數（GPa）	未	未	未	未	未	未	未	未
α（$\times 10^{-7}$/℃）	94	96	94	96	95	92	96	96
TL（℃）	未	1005	<900	930	<900	<900	<900	<900
log η TL	未	5.1	>6.2	5.4	>5.8	>5.8	>5.5	>5.8
壓縮應力值（MPa）	1462	1366	1338	1348	909	842	943	1322
應力層深度（μm）	18	20	17	16	23	23	18	15
內部拉伸應力（MPa）	28	28	24	22	22	20	18	21

[表 2]

	No.9	No.10	No.11	No.12	No.13	No14	No.15
SiO_2	52.4	50.4	53.9	53.9	61.4	59.4	56.9
Al_2O_3	16.0	16.0	16.0	14.5	13.0	13.0	13.0
Na_2O	16.0	16.0	16.0	16.0	11.0	7.0	15.0
Li_2O	—	—	—	—	—	—	—
K_2O	2.0	2.0	2.0	2.0	6.0	10.5	5.0
ZrO_2	5.0	5.0	5.0	6.5	2.5	4.0	4.0
TiO_2	2.5	4.5	—	—	—	—	—
B_2O_3	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
MgO	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
CaO	2.0	2.0	3.0	3.0	2.0	2.0	2.0
SnO_2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
密度（g/cm^3）	2.57	2.59	2.55	2.57	2.47	2.49	2.53
Ps（℃）	563	563	557	562	544	574	529
Ta（℃）	605	603	601	606	589	623	570
Ts（℃）	805	792	808	812	812	867	773
10^4（℃）	1123	1097	1137	1130	1205	1253	1122
10^3（℃）	1289	1258	1303	1291	1406	1447	1300
$10^{2.5}$（℃）	1397	1363	1410	1397	1534	1570	1417
楊氏模數（GPa）	未	未	未	未	未	未	未
α（$\times 10^{-7}$/℃）	95	95	95	94	90	88	100
TL（℃）	未	未	未	未	945	1075	855
log η TL	未	未	未	未	6.0	5.3	6.4
壓縮應力值（MPa）	1293	1407	1226	1274	858	623	1020
應力層深度（μm）	23	21	23	14	25	36	24
內部拉伸應力（MPa）	32	30	29	18	23	24	26

[表 3]

	No.16	No.17	No.18	No.19	No.20	No.21	No.22	No.23
SiO_2	55.9	55.9	55.9	57.9	55.9	55.9	55.9	58.4
Al_2O_3	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0
Na_2O	15.0	12.5	11.5	12.0	15.0	16.0	15.0	13.0
Li_2O	—	—	—	—	—	—	—	—
K_2O	5.0	4.0	5.0	4.0	5.0	4.0	3.5	3.5
ZrO_2	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
TiO_2	—	—	—	—	—	—	1.5	3.0
B_2O_3	2.0	2.5	2.5	—	2.0	2.0	2.0	—
MgO	2.0	4.0	3.0	4.0	3.0	3.0	3.0	3.0
CaO	2.0	3.0	4.0	4.0	1.0	1.0	1.0	1.0
SnO_2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Cl（ppm）	50	50	—	100	100	150	100	150
SO_3（ppm）	—	10	20	—	—	—	10	—
密度（g/cm^3）	2.55	2.56	2.56	2.57	2.55	2.55	2.55	2.55
Ps（℃）	533	558	558	589	538	536	551	591
Ta（℃）	574	602	601	634	580	578	593	637
Ts（℃）	780	809	811	847	791	785	800	855
10^4（℃）	1130	1141	1145	1168	1142	1133	1139	1195
10^3（℃）	1305	1308	1314	1335	1317	1307	1312	1372
$10^{2.5}$（℃）	1418	1417	1424	1443	1430	1420	1424	1486
楊氏模數（GPa）	未	未	未	未	未	未	未	未
α（$\times10^{-7}$/℃）	100	89	90	89	99	100	95	88
TL（℃）	875	未	未	未	895	895	905	未
$\log\eta$ TL	6.3	未	未	未	6.2	6.1	6.1	未
壓縮應力值（MPa）	949	1087	993	1079	1048	1052	1186	1245
應力層深度（μm）	35	20	23	23	37	35	30	32
內部拉伸應力（MPa）	36	23	24	26	42	40	38	43

[表 4]

	No.24	No.25	No.26
SiO_2	69.9	70.6	57.3
Al_2O_3	13.4	13.5	13.0
Na_2O	8.2	8.3	14.5
Li_2O	1.9	1.9	—
K_2O	5.4	5.4	4.9
ZrO_2	—	—	4.0
TiO_2	—	—	—
B_2O_3	—	—	2.0
MgO	—	—	2.0
CaO	—	—	2.0
SnO_2	1.2	0.3	0.3
密度（g/cm^3）	2.41	2.39	2.54
Ps（℃）	473	467	523
Ta（℃）	521	514	563
Ts（℃）	765	756	762
10^4（℃）	1210	1205	1100
10^3（℃）	1453	1454	1280
$10^{2.5}$（℃）	1609	1612	1396
楊氏模數（GPa）	74	73	75
α（$\times 10^{-7}$/℃）	83	84	100
TL（℃）	900	910	855
$\log \eta$ TL	6.1	5.9	6.2
壓縮應力值（MPa）	550	500	1020
應力層深度（μm）	28	29	25
內部拉伸應力（MPa）	16	15	27

表 1～4 的各試料以如下方式進行製作。首先，將玻璃原料調合成表中的玻璃組成，使用鉑晶舟在 1580℃下熔融 8 小時。然後，使熔融玻璃流出至碳板上而形成為板狀。對所得的玻璃基板評價各種特性。

密度是藉由眾所周知的阿基米德法來測定。

應變點 Ps、緩慢冷卻點 Ta 是根據 ASTM C336 的方法來測定。

軟化點 Ts 是根據 ASTM C338 的方法來測定。

與玻璃黏度 $10^{4.0}$ dPa·s、$10^{3.0}$ dPa·s、$10^{2.5}$ dPa·s 相當的溫度是藉由拉鉑球法來測定。

楊氏模數是藉由彎曲共振法來測定。

熱膨脹係數 α 是使用膨脹計（dilatometer）來測定 30℃～380℃的溫度範圍的平均熱膨脹係數而得。

液相溫度 TL，是將玻璃粉碎，通過標準篩 30 網目（篩孔徑 500 μm），將 50 網目（篩孔徑 300 μm）所殘留的玻璃粉末放入至鉑晶舟中，在溫度梯度爐中保持 24 小時，測定結晶析出的溫度而得。

液相黏度 $\log\eta$ TL 是表示液相溫度下的各玻璃的黏度。

其結果是：所得的玻璃基板的密度為小於等於 2.59 g/cm^3、熱膨脹係數為 83×10^{-7}/℃～100×10^{-7}/℃，因此適合用作強化玻璃素材。另外，液相黏度較高為大於等於 $10^{5.1}$ dPa·s，故可進行溢流下拉成形，但是，$10^{2.5}$ dPa·s 的溫度較低為小於等於 1612℃，因此可認為生產性較高且可廉價地供給大量的玻璃基板。此外，雖然未強化玻璃基板與強化玻璃基板在玻璃基板的表層中在微觀上的玻璃組成不同，但形成玻璃基板整體的玻璃組成實質上並無差別。因此，對於密度、黏度等特性值而言，未強化玻璃基板與強

化玻璃基板的上述特性實質上並無差別。接著，對試料No.1～26的各玻璃基板的兩個表面實施光學研磨，然後，進行離子交換處理。對於試料No.1～8、13～15、24及25，是在430℃的KNO_3熔融鹽中將各試料浸漬4小時，對於試料No.9～12、16～23及26，是在460℃的KNO_3熔融鹽中將各試料浸漬4小時，藉此來進行離子交換處理。將結束處理的各試料的表面清洗後，使用表面應力計（東芝股份有限公司製造、FSM-6000），根據所觀察的干涉條紋的條數以及其間隔算出表面的壓縮應力值以及壓縮應力層的厚度。算出後，試料的折射率為1.53、光學彈性常數為28[（nm/cm）/MPa]。

其結果是：本發明的實施例的試料No.1～26的各玻璃基板，在其表面產生大於等於500 MPa的壓縮應力，且其厚度較深為大於等於14 μm。另外，板厚1 mm的基板中內部的拉伸應力較低為小於等於43 MPa。

另外，使用本發明的實施例的試料No.15的玻璃試料，改變玻璃基板的厚度或離子交換條件，藉此製作內部應力不同的玻璃試驗片，並評價因內部應力所造成的破損的狀態。

評價方法如以下所示。

使用試料No.15的玻璃，分別製作板厚0.5 mm以及板厚0.7 mm的玻璃板，將各玻璃板切出35 mm×35 mm的大小。對如此所得的各玻璃基板，在460℃－6小時、460℃－8小時、490℃－6小時的各條件下進行離子交換，然

後測定壓縮應力，其結果示於表 5。此外，壓縮應力是以與上述相同的方法來測定，根據上述壓縮應力值並根據上述式算出並求得內部應力（玻璃基板內部的拉伸應力）。

[表 5]

離子交換條件	壓縮應力值（MPa）	壓縮應力層深度（μm）	內部應力（MPa）	
			0.7 mm 厚	0.5 mm 厚
460℃－6 小時	540	55	50	76
460℃－8 小時	537	58	53	81
490℃－6 小時	429	76	59	94

對於表 5 的各玻璃基板，在其表面形成傷痕，並在此傷痕到達內部應力層時，為了調查玻璃基板是否破損，而使用輪片（wheel chip）材質為金剛石的切割機（scribe machine），設定氣壓為 0.3 MPa、輪片刀角度為 125°、輪片研磨等級（grade）為 D521，對玻璃基板的表面敲擊輪片而進行破壞。

表 6 表示將玻璃基板破壞後的破片的數量。另外，為了參考，亦表示不進行離子交換，且內部應力為 0 的玻璃基板的破片的數量。根據表 6 可清楚理解，如果內部應力為 50 MPa～94 MPa，則形成與內部應力為 0 的玻璃基板同等程度的破片的數量。

101. 3. 07
年 月 日修正替換頁

[表 6]

內部應力	破片的數量
0	2
50	2
53	2
59	3
64	3
76	3
81	3
94	3

此外，在上述實施例中，為了本發明說明的方便，是將玻璃熔融，藉由流出進行成形後，在離子交換處理前進行光學研磨。在以工業規模進行生產時，較理想的是藉由溢流下拉法等來製作玻璃基板，並在未研磨的狀態下對玻璃基板的兩個表面進行離子交換處理。

[產業上之可利用性]

本發明的強化玻璃基板適合作為行動電話、數位攝影機、PDA、太陽電池等的防護玻璃，或者觸控面板顯示器基板。另外，本發明的強化玻璃基板除了這些用途以外，亦可期待應用於要求高機械強度的用途，例如窗玻璃、磁碟（magnetic disk）用基板、平面顯示器（flat panel display）用基板、固體攝像元件用防護玻璃、餐具等。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

七、申請專利範圍：

101.年3.月07日修正本

1.一種強化玻璃基板，其在表面具有壓縮應力層，其特徵在於：該強化玻璃基板之組成含有質量百分比是 40%～71%的 SiO_2、3%～21%的 Al_2O_3、0%～3.5%的 Li_2O、7%～20%的 Na_2O、0%～15%的 K_2O、0.01%～3%的 SnO_2、0%～小於 0.1%的 Sb_2O_3 以及 0%～0.5%的 TiO_2。

2.如申請專利範圍第 1 項所述之強化玻璃基板，其在表面具有壓縮應力層，且該強化玻璃基板之組成含有質量百分比是 40%～70%的 SiO_2、12%～21%的 Al_2O_3、0%～3.5%的 Li_2O、7%～20%的 Na_2O、0%～15%的 K_2O、0.01%～3%的 SnO_2、0%～小於 0.1%的 Sb_2O_3 以及 0%～0.5%的 TiO_2。

3.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之強化玻璃基板，其中 Na_2O 的含量為 8.2%～20%。

4.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之強化玻璃基板，其是經化學強化而成。

5.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之強化玻璃基板，其中表面的壓縮應力大於等於 300 MPa、且壓縮應力層的厚度大於等於 10 μm、玻璃基板內部的拉伸應力小於等於 200 MPa。

6.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之強化玻璃基板，其是由液相溫度小於等於 1200℃的玻璃而成形。

7.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之強化玻璃基板，其是由液相黏度大於等於 $10^{4.0}$ dPa·s 的玻璃而成形。

8.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之強化玻璃基板，其用作顯示器的防護玻璃。

9.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之強化玻璃基板，其用作太陽電池的防護玻璃。

10.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之強化玻璃基板，其具有未研磨的表面。

11.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之強化玻璃基板，其板厚為小於等於 3.0 mm。

12.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之強化玻璃基板，其具有未研磨的表面，該未研磨的表面的平均表面粗度（Ra）小於等於 10 Å。

13.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之強化玻璃基板，其密度為小於等於 2.8 g/cm^3。

14.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之強化玻璃基板，其在 30℃～380℃的溫度範圍的玻璃的熱膨脹係數為 70×10^{-7}/℃～110×10^{-7}/℃。

15.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之強化玻璃基板，其應變點為大於等於 500℃。

16.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之強化玻璃基板，其壓縮應力層的厚度小於等於 60 μm。

17.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之強化玻璃基板，其與 $10^{2.5}$ dPa·s 相當的溫度小於等於 1650℃。

18.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之強化玻璃基板，其楊氏模數為大於等於 70 GPa。

19.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之強化玻璃基板，其切斷面經去角加工。

20.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之強化玻璃基板，其切斷面經蝕刻處理。

21.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之強化玻璃基板，其是藉由溢流下拉法所製成的。

22.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之強化玻璃基板，其是藉由浮式法所製成的。

23.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之強化玻璃基板，其更含有質量百分比是 0～9.9% 的 MgO+CaO+SrO+BaO。

24.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之強化玻璃基板，其更含有質量百分比是 0.001～3%的 Cl。

25.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之強化玻璃基板，其更含有質量百分比是 0.001～3%的 SO_3。

26.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之強化玻璃基板，其更含有質量百分比是 0～3%的 SrO，0～3%的 BaO。

27.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之強化玻璃基板，其質量比 K_2O/Na_2O 的值為 0.125～2。

28.一種強化用玻璃，其特徵在於：該玻璃之組成含有質量百分比是 40%～71%的 SiO_2、3%～21%的 Al_2O_3、0%～3.5%的 Li_2O、7%～20%的 Na_2O、0%～15%的 K_2O、0.01%～3%的 SnO_2、0%～小於 0.1%的 Sb_2O_3 以及 0%～0.5%的 TiO_2。

29. 如申請專利範圍第 28 項所述之強化用玻璃，其特徵在於：該玻璃之組成含有質量百分比是 40%～70%的 SiO_2、12%～21%的 Al_2O_3、0%～3.5%的 Li_2O、7%～20%的 Na_2O、0%～15%的 K_2O、0.01%～3%的 SnO_2、0%～小於 0.1%的 Sb_2O_3 以及 0%～0.5%的 TiO_2。

30.一種強化玻璃基板的製造方法，該強化玻璃基板的製造方法包括：

使調合成含有質量百分比是 40%～71%的 SiO_2、3%～21%的 Al_2O_3、0%～3.5%的 Li_2O、7%～20%的 Na_2O、0%～15%的 K_2O、0.01%～3%的 SnO_2、0%～小於 0.1%的 Sb_2O_3 以及 0%～0.5%的 TiO_2 的玻璃組成的玻璃原料熔融；以及

成形為板狀後，進行離子交換處理而在玻璃表面形成壓縮應力層。

31. 如申請專利範圍第 28 項所述之強化玻璃基板的製造方法，該強化玻璃基板的製造方法包括：

使調合成含有質量百分比是 40%～70%的 SiO_2、12%～21%的 Al_2O_3、0%～3.5%的 Li_2O、7%～20%的 Na_2O、0%～15%的 K_2O、0.01%～3%的 SnO_2、0%～小於 0.1%的 Sb_2O_3 以及 0%～0.5%的 TiO_2 的玻璃組成的玻璃原料熔融；以及

成形為板狀後，進行離子交換處理而在玻璃表面形成壓縮應力層。