



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102320741 B

(45) 授权公告日 2015.08.19

(21) 申请号 201110282771.0

US 4053679 A, 1977.10.11,

(22) 申请日 2008.07.17

审查员 张玲榕

(30) 优先权数据

2007-203604 2007.08.03 JP

2008-154906 2008.06.13 JP

(62) 分案原申请数据

200880101805.8 2008.07.17

(73) 专利权人 日本电气硝子株式会社

地址 日本国滋贺县

(72) 发明人 村田隆

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 朴秀玉

(51) Int. Cl.

C03C 3/083(2006.01)

C03C 21/00(2006.01)

(56) 对比文件

JP 2004131314 A, 2004.04.30,

JP 2002174810 A, 2002.06.21,

权利要求书1页 说明书19页

(54) 发明名称

强化玻璃基板及其制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种强化玻璃基板,其在表面具有压缩应力层,作为玻璃组成,以质量%计含有40~71%的SiO<sub>2</sub>、3~21%的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、0~1%的Li<sub>2</sub>O、7~20%的Na<sub>2</sub>O、0~15%的K<sub>2</sub>O、0~3%的SrO、0.001~10%的ZrO<sub>2</sub>、0~4%的TiO<sub>2</sub>,质量比K<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O的范围为0.25~2,且用于显示器的外罩玻璃。

1. 一种强化玻璃基板,其中,

所述强化玻璃基板在表面具有压缩应力层,作为玻璃组成,以质量%计含有 40 ~ 71% 的  $\text{SiO}_2$ 、10 ~ 21% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、0 ~ 1% 的  $\text{Li}_2\text{O}$ 、12 ~ 20% 的  $\text{Na}_2\text{O}$ 、0 ~ 15% 的  $\text{K}_2\text{O}$ 、0 ~ 3% 的  $\text{SrO}$ 、0.001 ~ 10% 的  $\text{ZrO}_2$ 、0 ~ 4% 的  $\text{TiO}_2$ ,质量比  $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  的范围为 0.25 ~ 2,质量比  $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$  的值为 0.9 ~ 2,

所述强化玻璃基板由液相粘度为  $10^{4.0}\text{dPa}\cdot\text{s}$  以上的玻璃制成,且用于显示器的外罩玻璃。

2. 根据权利要求 1 所述的强化玻璃基板,其中,

所述强化玻璃基板在表面具有压缩应力层,作为玻璃组成,以质量%计含有 40 ~ 70% 的  $\text{SiO}_2$ 、12 ~ 21% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、0 ~ 1% 的  $\text{Li}_2\text{O}$ 、12 ~ 20% 的  $\text{Na}_2\text{O}$ 、0 ~ 15% 的  $\text{K}_2\text{O}$ 、0 ~ 3% 的  $\text{SrO}$ 、0.001 ~ 10% 的  $\text{ZrO}_2$ 、0 ~ 4% 的  $\text{TiO}_2$ ,质量比  $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  的范围为 0.25 ~ 2,质量比  $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$  的值为 0.9 ~ 2,

所述强化玻璃基板由液相粘度为  $10^{4.0}\text{dPa}\cdot\text{s}$  以上的玻璃制成,且用于显示器的外罩玻璃。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的强化玻璃基板,其中,

所述强化玻璃基板是经化学强化而成的。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的强化玻璃基板,其中,

表面的压缩应力为 300MPa 以上,并且压缩应力层的厚度为 10  $\mu\text{m}$  以上,玻璃基板内部的拉伸应力为 200MPa 以下。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的强化玻璃基板,其中,

所述强化玻璃基板由液相温度为 1200°C 以下的玻璃制成。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的强化玻璃基板,其中,

所述强化玻璃基板由液相粘度为  $10^{4.5}\text{dPa}\cdot\text{s}$  以上的玻璃制成。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的强化玻璃基板,其中,

质量比  $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  的范围为 0.3 ~ 2。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的强化玻璃基板,其中,

$\text{Na}_2\text{O}$  的含量为 12 ~ 19 质量%。

9. 一种强化用玻璃,以质量%计含有 40 ~ 71% 的  $\text{SiO}_2$ 、10 ~ 21% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、0 ~ 1% 的  $\text{Li}_2\text{O}$ 、12 ~ 20% 的  $\text{Na}_2\text{O}$ 、0 ~ 15% 的  $\text{K}_2\text{O}$ 、0 ~ 3% 的  $\text{SrO}$ 、0.001 ~ 10% 的  $\text{ZrO}_2$ 、0 ~ 4% 的  $\text{TiO}_2$ ,质量比  $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  的范围为 0.25 ~ 2,质量比  $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$  的值为 0.9 ~ 2,

其由液相粘度为  $10^{4.0}\text{dPa}\cdot\text{s}$  以上的玻璃制成,且用于显示器的外罩玻璃。

10. 一种强化玻璃基板的制造方法,其中,

按照形成以质量%计含有 40 ~ 71% 的  $\text{SiO}_2$ 、10 ~ 21% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、0 ~ 1% 的  $\text{Li}_2\text{O}$ 、12 ~ 20% 的  $\text{Na}_2\text{O}$ 、0 ~ 15% 的  $\text{K}_2\text{O}$ 、0 ~ 3% 的  $\text{SrO}$ 、0.001 ~ 10% 的  $\text{ZrO}_2$ 、0 ~ 4% 的  $\text{TiO}_2$ ,质量比  $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  的范围为 0.25 ~ 2,质量比  $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$  的值为 0.9 ~ 2,液相粘度为  $10^{4.0}\text{dPa}\cdot\text{s}$  以上的玻璃组成的方式调合玻璃原料,将其熔融、以板状成形后,进行离子交换处理,在玻璃表面形成压缩应力层,用于显示器的外罩玻璃。

## 强化玻璃基板及其制造方法

[0001] 本申请是 200880101805.8(国际申请号:PCT/JP2008/062941)的分案申请,原申请的申请日为 2008 年 7 月 17 日,发明名称为“强化玻璃基板及其制造方法”。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及一种强化玻璃基板,特别涉及适于携带电话、数码相机、PDA(携带终端)、太阳能电池的外罩玻璃、或者触摸面板显示器基板的强化玻璃基板。

### 背景技术

[0003] 携带电话、数码相机、PDA、太阳能电池、或者触摸面板显示器之类的设备得到广泛的使用,有逐渐普及的趋势。

[0004] 以往,在这些用途中作为用于保护显示器的保护构件使用丙烯酸等树脂基板。但是,丙烯酸树脂基板由于杨氏模量低,因此在用笔或人的手指等按压显示器的显示面时容易挠曲,从而会有树脂基板与内部的显示器接触而产生显示故障的情况。另外,丙烯酸树脂基板容易在表面形成伤痕,因而还有辨识性容易恶化的问题。解决这些问题的一个方法是作为保护构件使用玻璃基板。在作为保护构件使用的玻璃基板(外罩玻璃)中,要求(1)具有高的机械强度、(2)低密度且质轻、(3)可以廉价而大量地供给、(4)泡沫品质优异、(5)在可见区域中具有高透光率、(6)具有高的杨氏模量,使得在用笔或手指等按压表面时难以产生挠曲。特别是在不满足(1)的要件的情况下,由于不足以用作保护构件,因此一直以来使用利用离子交换等强化了了的玻璃基板(所谓的强化玻璃基板)(参照专利文献 1、非专利文献 1)。

[0005] 专利文献 1:日本特开 2006-83045 号公报

[0006] 非专利文献 1:泉谷彻朗等、“新型的玻璃及其物性”、首版、株式会社经营 System 研究所、1984 年 8 月 20 日、p. 451-498

[0007] 在非专利文献 1 中记载,如果增加玻璃组成中的  $Al_2O_3$  含量,则玻璃的离子交换性能提高,可以提高玻璃基板的机械强度。

[0008] 但是,如果增加玻璃组成中的  $Al_2O_3$  含量,则玻璃的耐失透性就会恶化,在成形中玻璃容易失透,玻璃基板的制造效率、品质等恶化。另外,如果玻璃的耐失透性(防止透明消失)差,则只能利用滚压成形等方法来成形,无法获得表面精度高的玻璃板。由此,在玻璃板的成形后,必须另外地附加研磨工序。但是,如果研磨玻璃基板,则容易在玻璃基板的表面产生微小的缺陷,难以维持玻璃基板的机械强度。

[0009] 基于此种情况,很难兼顾玻璃的离子交换性能和耐失透性,难以使玻璃基板的机械强度明显地提高。另外,为了实现设备的轻质化,触摸面板显示器等设备中所用的玻璃基板被逐年地薄壁化。由于薄型的玻璃基板容易破损,因此提高玻璃基板的机械强度的技术变得日益重要起来。

### 发明内容

[0010] 所以,本发明的技术性课题在于,通过兼顾玻璃的离子交换性能和耐失透性,来获得机械强度高的玻璃基板。

[0011] 本发明人进行了各种研究,结果发现,通过将玻璃中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量或  $\text{Na}_2\text{O}$  含量设定为恰当的范围,就可以确保高的离子交换性能和熔融性。另外发现,通过含有  $\text{SnO}_2$ ,在使玻璃的泡沫品质提高的同时,还可以获得提高离子交换性能的效果,进而,通过含有  $\text{ZrO}_2$ ,就可以不伴随着失透性的恶化地获得更高的离子交换性能,从而提出了本发明。

[0012] 即,本发明的强化玻璃基板是在表面具有压缩应力层的强化玻璃基板,其特征在于,作为玻璃组成,以质量%计含有 40 ~ 71% 的  $\text{SiO}_2$ 、3 ~ 21% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、0 ~ 1% 的  $\text{Li}_2\text{O}$ 、7 ~ 20% 的  $\text{Na}_2\text{O}$ 、0 ~ 15% 的  $\text{K}_2\text{O}$ 、0 ~ 3% 的  $\text{SrO}$ 、0.001 ~ 10% 的  $\text{ZrO}_2$ 、0 ~ 4% 的  $\text{TiO}_2$ ,质量比  $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  的范围为 0.25 ~ 2,且用于显示器的外罩玻璃。而且,只要没有特别指出,在以下的说明中“%”就是指质量%。

[0013] 另外,本发明的强化玻璃基板是在表面具有压缩应力层的强化玻璃基板,作为玻璃组成,优选以质量%计含有 40 ~ 70% 的  $\text{SiO}_2$ 、12 ~ 21% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、0 ~ 1% 的  $\text{Li}_2\text{O}$ 、7 ~ 20% 的  $\text{Na}_2\text{O}$ 、0 ~ 15% 的  $\text{K}_2\text{O}$ 、0 ~ 3% 的  $\text{SrO}$ 、0.001 ~ 10% 的  $\text{ZrO}_2$ 、0 ~ 4% 的  $\text{TiO}_2$ ,质量比  $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  的范围为 0.25 ~ 2,且用于显示器的外罩玻璃。

[0014] 另外,本发明的强化玻璃基板,优选含有 0.01 ~ 3% 的  $\text{SnO}_2$ 。

[0015] 另外,本发明的强化玻璃基板,优选是经化学强化而成的。

[0016] 另外,本发明的强化玻璃基板,优选表面的压缩应力为 300MPa 以上,并且压缩应力层的厚度为 10  $\mu\text{m}$  以上,玻璃基板内部的拉伸应力为 200MPa 以下。这里,“表面的压缩应力”及“压缩应力层的厚度”是在使用表面应力计(株式会社东芝制 FSM-6000)观察试样时,根据所观察到的干涉条纹的条数及其间隔算出的。另外,玻璃基板内部的拉伸应力是利用下式计算的。

[0017] 玻璃基板内部的拉伸应力 = (压缩应力值 × 应力深度) / (板厚 - 应力深度 × 2)

[0018] 需要说明的是,本发明的强化玻璃基板优选具有未研磨的表面。这里所说的“未研磨的表面”是指玻璃基板的两面(所谓的表面和背面)未被研磨。换言之,是指两面为热锻面,这样就可以减小平均表面粗糙度(Ra)。平均表面粗糙度(Ra)是利用依照 SEMI D7-97“FPD 玻璃基板的表面粗糙度的测定方法”的方法测定的,应当设为 10Å 以下,优选为 5Å 以下,更优选为 2Å 以下。而且,也可以对于玻璃基板的端面部进行倒角等研磨处理或蚀刻处理。

[0019] 另外,本发明的强化玻璃基板优选液相温度为 1200℃ 以下。这里所说的“液相温度”是指,将玻璃粉碎,将穿过标准筛 30 目(筛子网眼 500  $\mu\text{m}$ )而在 50 目(筛子网眼 300  $\mu\text{m}$ )中残留的玻璃粉末加入铂舟皿中,在温度梯度炉中保持 24 小时后,晶体析出的温度。

[0020] 另外,本发明的强化玻璃基板优选液相粘度为  $10^{4.0}\text{dPa}\cdot\text{s}$  以上。这里所说的“液相粘度”是指液相温度下的玻璃的粘度。而且,液相粘度越高、液相温度越低,则玻璃的耐失透性就越是提高,玻璃基板越容易成形。

[0021] 另外,本发明的强化玻璃基板被作为显示器的外罩玻璃使用。

[0022] 另外,本发明的强化用玻璃,其特征在于,以质量%计含有 40 ~ 71% 的  $\text{SiO}_2$ 、3 ~ 21% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、0 ~ 1% 的  $\text{Li}_2\text{O}$ 、7 ~ 20% 的  $\text{Na}_2\text{O}$ 、0 ~ 15% 的  $\text{K}_2\text{O}$ 、0 ~ 3% 的  $\text{SrO}$ 、0.001 ~

10%的 $ZrO_2$ 、0~4%的 $TiO_2$ ，质量比 $K_2O/Na_2O$ 的范围为0.25~2，且用于显示器的外罩玻璃。

[0023] 另外，本发明的强化玻璃基板制造方法，其特征在于，按照形成以质量%计含有40~71%的 $SiO_2$ 、3~21%的 $Al_2O_3$ 、0~1%的 $Li_2O$ 、7~20%的 $Na_2O$ 、0~15%的 $K_2O$ 、0~3%的 $SrO$ 、0.001~10%的 $ZrO_2$ 、0~4%的 $TiO_2$ ，质量比 $K_2O/Na_2O$ 的范围为0.25~2的玻璃组成的方式调合玻璃原料，将其熔融、以板状成形后，进行离子交换处理，在玻璃表面形成压缩应力层，用于显示器的外罩玻璃。

[0024] 本发明的强化玻璃基板由离子交换性能高的玻璃制作。另外，由于由耐失透性优异的玻璃制作，因此通过采用溢流下拉法等，就可以得到表面粗糙度小的玻璃基板。由此，就不需要成形后的研磨，没有因研磨而产生的微小缺陷。这样，由于机械强度高，而且没有由研磨造成的制造成本的增加，因此可以廉价地生产。

[0025] 本发明的强化玻璃基板适于用作移动电话、数码相机、PDA的外罩玻璃、触摸面板显示器基板。而且，触摸面板显示器被搭载于移动电话、数码相机、PDA等中，在移动用途的触摸面板显示器中，对轻质化、薄型化、高强度化的要求很高，要求有薄型而机械强度高的玻璃基板。在这一点上，本发明的强化玻璃基板即使减小板厚，也在实用上具有足够的机械强度，因此适用于移动用途中。

[0026] 另外，本发明的强化用玻璃由于耐失透性优异，因此可以利用溢流下拉法等成形。由此，如果使用本发明的玻璃，则可以廉价地生产表面粗糙度小、机械强度高的玻璃基板。

[0027] 另外，本发明的强化玻璃的制造方法由于使用离子交换性能高并且耐失透性优异的玻璃，因此可以廉价地制作机械强度高的强化玻璃基板。

### 具体实施方式

[0028] 本发明的强化玻璃基板在其表面具有压缩应力层。对于在玻璃基板的表面形成压缩应力层的方法，有物理强化法和化学强化法。本发明的强化玻璃基板优选利用化学强化法来形成压缩应力层。化学强化法是在玻璃的应变点以下的温度利用离子交换在玻璃基板的表面导入离子半径大的碱离子的方法。如果利用化学强化法来形成压缩应力层，则即使玻璃基板的板厚小，也可以良好地实施强化处理，可以获得所需的机械强度。此外，即使在玻璃基板上形成压缩应力层后将玻璃基板切断，也不会有像利用风冷强化法等物理强化法强化的玻璃基板那样很容易损坏的情况。

[0029] 离子交换的条件没有特别限定，只要考虑玻璃的粘度特性等决定即可。特别是，如果将 $KNO_3$ 熔融盐中的K离子与玻璃基板中的Na成分进行离子交换，则由于可以在玻璃基板的表面有效地形成压缩应力层，因此优选。

[0030] 本发明的强化玻璃基板中，对将玻璃组成限定为上述范围的理由说明如下。

[0031]  $SiO_2$ 是形成玻璃的网络的成分，其含量为40~71%，优选为40~70%、40~63%、45~63%、50~59%，特别优选为55~58.5%。如果 $SiO_2$ 的含量过多，则玻璃的熔融、成形就会变得困难，或者热膨胀系数变得过小，从而使热膨胀系数难以与周边材料匹配。另一方面，如果 $SiO_2$ 的含量过少，则难以玻璃化。另外，玻璃的热膨胀系数变大，玻璃的耐热冲击性容易降低。

[0032]  $Al_2O_3$ 是提高离子交换性能的成分。另外，还有提高玻璃的应变点及杨氏模量的效

果,其含量为 3 ~ 21%。如果  $Al_2O_3$  的含量过多,则容易在玻璃中析出失透晶体而使利用溢流下拉法等的成形变得困难。另外,玻璃的热膨胀系数变得过小而使热膨胀系数难以与周边材料匹配,或玻璃的高温粘性变高而难以熔融。如果  $Al_2O_3$  的含量过少,则有可能无法发挥出足够的离子交换性能。从上述观点出发, $Al_2O_3$  的合适的范围是,上限更优选为 20% 以下、19% 以下、18% 以下、17% 以下、16.5% 以下。另外,下限更优选为 7.5% 以上、8.5% 以上、9% 以上、10% 以上、12% 以上、13% 以上、14% 以上。

[0033]  $Li_2O$  不仅是离子交换成分,而且还是使玻璃的高温粘度降低而使熔融性或成形性提高的成分。此外, $Li_2O$  还是使玻璃的杨氏模量提高的成分。另外, $Li_2O$  在碱金属氧化物中提高压缩应力值的效果高。但是,如果  $Li_2O$  的含量过多,则液相粘度降低,玻璃容易失透。另外,玻璃的热膨胀系数变得过大,使得玻璃的耐热冲击性降低、或热膨胀系数难以与周边材料匹配。此外,如果低温粘性过度降低而容易引起应力衰减,则反而会有压缩应力值变低的情况。所以, $Li_2O$  的含量优选为 0 ~ 1%,更优选为 0 ~ 0.5%、0 ~ 0.1%,最优选实质上不含,也就是抑制为小于 0.01%。

[0034]  $Na_2O$  不仅是离子交换成分,而且还是使玻璃的高温粘度降低而使熔融性或成形性提高的成分。另外, $Na_2O$  还是改善玻璃的耐失透性的成分。 $Na_2O$  的含量为 7 ~ 20%,然而更合适的含量为 10 ~ 20%、10 ~ 19%、12 ~ 19%、12 ~ 17%、13 ~ 17%,特别优选为 14 ~ 17%。如果  $Na_2O$  的含量过多,则玻璃的热膨胀系数变得过大,导致玻璃的耐热冲击性降低、或热膨胀系数难以与周边材料匹配。另外,应变点过度降低、或丧失玻璃组成的平衡,反而有玻璃的耐失透性恶化的趋势。另一方面,如果  $Na_2O$  的含量少,则熔融性恶化、或热膨胀系数变得过小、离子交换性能恶化。

[0035]  $K_2O$  具有促进离子交换的效果,在碱金属氧化物当中加深压缩应力层的深度的效果高。另外还是具有使玻璃的高温粘度降低而提高熔融性或成形性的效果的成分。另外, $K_2O$  还是改善耐失透性的成分。 $K_2O$  的含量为 0 ~ 15%。如果  $K_2O$  的含量过多,则玻璃的热膨胀系数变大,导致玻璃的耐热冲击性降低、或热膨胀系数难以与周边材料匹配。此外,应变点过度降低、或丧失玻璃组成的平衡,反而有玻璃的耐失透性恶化的趋势,因此,优选将上限设为 12% 以下、10% 以下、8% 以下、6% 以下、5% 以下、4% 以下、3% 以下、2% 以下。

[0036] 如果碱金属氧化物  $R_2O$  ( $R$  是选自  $Li$ 、 $Na$ 、 $K$  中的一种以上) 的总量变得过多,则不仅玻璃容易失透,而且玻璃的热膨胀系数会变得过大,导致玻璃的耐热冲击性降低、或热膨胀系数难以与周边材料匹配。另外,如果碱金属氧化物  $R_2O$  的总量变得过多,玻璃的应变点就会过度降低,从而会有无法获得高压压缩应力值的情况。此外,还有液相温度附近的粘性降低、很难确保高液相粘度的情况。由此, $R_2O$  的总量优选为 22% 以下、20% 以下,特别优选为 19% 以下。另一方面,如果  $R_2O$  的总量过少,则会有玻璃的离子交换性能或熔融性恶化的情况。由此, $R_2O$  的总量优选为 8% 以上、10% 以上、13% 以上,特别优选为 15% 以上。

[0037] 另外,最好将  $(Na_2O+K_2O)/Al_2O_3$  的值设定为 0.7 ~ 2、优选为 0.8 ~ 1.6、更优选为 0.9 ~ 1.6、进一步优选为 1 ~ 1.6、最优选为 1.2 ~ 1.6 的范围。如果该值大于 2,则低温粘性过度降低,导致离子交换性能降低、杨氏模量降低、或热膨胀系数变高而使耐热冲击性容易降低。另外,还会丧失组成的平衡,从而容易失透。另一方面,如果小于 0.7,则熔融性或失透性容易恶化。

[0038] 另外, $K_2O/Na_2O$  的质量比的范围优选为 0.25 ~ 2。通过改变  $K_2O/Na_2O$  的质量比,可

以改变压缩应力值的大小和应力层的深度。在想要将压缩应力值设定得较高的情况下,优选将上述质量比调整为达到 0.25 ~ 0.5、特别优选为 0.25 ~ 0.3。另一方面,在想要使应力深度更深、或在短时间内形成深的应力的情况下,优选将上述质量比调整为达到 0.3 ~ 2、特别优选为 0.5 ~ 2、1 ~ 2、1.2 ~ 2、1.5 ~ 2。这里将上述质量比的上限设定为 2 是因为,如果大于 2 则会丧失玻璃的组成的平衡而容易失透。

[0039] 本发明的强化玻璃基板中,作为玻璃组成,可以仅由上述的基本成分构成,然而也可以在不极大地损害玻璃的特性的范围中添加其他的成分。

[0040] 例如,碱土金属氧化物  $R'O$  ( $R'$  是选自 Mg、Ca、Sr、Ba 中的一种以上) 是可以出于各种目的添加的成分。但是,如果碱土金属氧化物  $R'O$  变多,则玻璃的密度或热膨胀系数变高、或耐失透性恶化,此外还会有离子交换性能恶化的趋势。所以,碱土金属氧化物  $R'O$  的总量应当优选设为 0 ~ 9.9%、0 ~ 8%、0 ~ 6%、0 ~ 5%。

[0041]  $MgO$  是使玻璃的高温粘度降低而提高熔融性或成形性、或提高应变点或杨氏模量的成分,在碱土金属氧化物当中,提高离子交换性能的效果高。 $MgO$  的含量优选为 0 ~ 6%。但是,如果  $MgO$  的含量变多,则玻璃的密度、热膨胀系数变高、或玻璃容易失透。所以,其含量优选为 4% 以下、3% 以下、2% 以下、1.5% 以下。

[0042]  $CaO$  是使玻璃的高温粘度降低而提高熔融性或成形性、或提高应变点或杨氏模量的成分,在碱土金属氧化物当中,提高离子交换性能的效果高。 $CaO$  的含量优选为 0 ~ 6%。但是,如果  $CaO$  的含量变多,则玻璃的密度、热膨胀系数变高、或玻璃容易失透,进而会有离子交换性能恶化的情况。所以,其含量优选为 4% 以下、3% 以下。

[0043]  $SrO$  是使玻璃的高温粘度降低而提高熔融性或成形性、或提高应变点或杨氏模量的成分,其含量为 0 ~ 3%。 $BaO$  是使玻璃的高温粘度降低而提高熔融性或成形性、或提高应变点或杨氏模量的成分,其含量为 0 ~ 3%。如果  $SrO$  或  $BaO$  的含量变多,则会有离子交换性能恶化的趋势。另外,玻璃的密度、热膨胀系数变高、或玻璃容易失透。 $SrO$  的含量优选为 2% 以下、1.5% 以下、1% 以下、0.5% 以下、0.2% 以下,特别优选为 0.1% 以下。另外, $BaO$  的含量优选为 2.5% 以下、2% 以下、1% 以下、0.8% 以下、0.5% 以下、0.2% 以下,特别优选为 0.1% 以下。

[0044] 另外, $ZnO$  是提高玻璃的离子交换性能的成分,特别是提高压缩应力值的效果大。另外,是具有不降低玻璃的低温粘性而降低高温粘性的效果的成分,可以将其含量设为 0 ~ 8%。但是,如果  $ZnO$  的含量变多,则玻璃就会分相、失透性恶化、或密度变高,因此其含量优选为 6% 以下、4% 以下,特别优选为 3% 以下。

[0045] 本发明中,通过将  $SrO+BaO$  的总量限制为 0 ~ 5%,就可以更有效地提高离子交换性能。也就是说,由于  $SrO$  和  $BaO$  如上所述,具有阻碍离子交换反应的作用,因此含有很多这些成分对于获得机械强度高的强化玻璃来说是不利的。 $SrO+BaO$  的优选的范围为 0 ~ 3%、0 ~ 2.5%、0 ~ 2%、0 ~ 1%、0 ~ 0.2%,特别优选为 0 ~ 0.1%。

[0046] 另外,如果用  $R_2O$  的总量除  $R'O$  的总量得到的值变大,则会显现出玻璃的耐失透性恶化的趋势。由此,以质量百分率计优选将  $R'O/R_2O$  的值限制为 0.5 以下、0.4 以下、0.3 以下。

[0047] 另外,由于  $SnO_2$  具有提高离子交换性能、特别是提高压缩应力值的效果,因此优选含有 0.01 ~ 3%、0.01 ~ 1.5%、0.1 ~ 1%。如果  $SnO_2$  的含量变多,则会有产生由  $SnO_2$  引

起的失透、或玻璃容易着色的趋势。

[0048] 另外,  $ZrO_2$  具有使离子交换性能明显地提高并且提高玻璃的杨氏模量或应变点、降低高温粘性的效果。另外, 由于具有提高玻璃的液相粘度附近的粘性的效果, 因此通过含有规定量, 就可以同时地提高离子交换性能和液相粘度。但是, 如果其含量变得过多, 则会有耐失透性极端地恶化的情况。由此, 优选  $ZrO_2$  的含量为 0.001 ~ 10%、0.1 ~ 9%、0.5 ~ 7%、1 ~ 5%、2.5 ~ 5%。

[0049] 另外,  $B_2O_3$  是具有降低玻璃的液相温度、高温粘度及密度的效果, 并且具有提高玻璃的离子交换性能、特别是提高压缩应力值的效果的成分, 因此可以与上述成分一起含有, 然而如果其含量过多, 则有可能因离子交换而在表面产生烧伤、玻璃的耐水性恶化、或液相粘度降低。另外, 还有应力深度降低的趋势。由此,  $B_2O_3$  为 0 ~ 6%, 优选为 0 ~ 4%, 更优选为 0 ~ 3%。

[0050] 另外,  $TiO_2$  是具有提高离子交换性能的效果的成分。另外还具有降低玻璃的高温粘度的效果。但是, 如果其含量变得过多, 就会使玻璃着色、失透性恶化、或密度变高。特别是在作为显示器的外罩玻璃使用的情况下, 如果  $TiO_2$  的含量变高, 则在变更熔融气氛或原料时, 玻璃的透过率容易变化。由此, 在用紫外线固化树脂等利用光将玻璃基板与设备粘接的工序中, 紫外线照射条件容易变动, 从而难以稳定生产。由此,  $TiO_2$  的含量为 4% 以下、优选 2% 以下、0.7% 以下、0.5% 以下、0.1% 以下、0.01% 以下。

[0051] 本发明中, 从离子交换性能提高的观点出发, 优选在上述范围中含有  $ZrO_2$  和  $TiO_2$ , 而作为  $TiO_2$  源、 $ZrO_2$  源, 既可以使用试剂, 也可以从原料等中所含的杂质中含有。

[0052] 另外, 从兼顾耐失透性和高离子交换性能的观点出发, 优选将  $Al_2O_3+ZrO_2$  的含量如下所示地设定。

[0053] 如果  $Al_2O_3+ZrO_2$  的含量超过 12% ( 优选为 12.001% 以上、13% 以上、15% 以上、17% 以上、18% 以上、19% 以上 ), 则可以更有效地提高玻璃的离子交换性能。但是, 如果  $Al_2O_3+ZrO_2$  的含量变得过多, 则失透性就会极端地恶化, 因此优选设为 28% 以下 ( 优选为 25% 以下、23% 以下、22% 以下、21% 以下 )。

[0054] 另外,  $P_2O_5$  是提高玻璃的离子交换性能的成分, 特别是由于增大压缩应力层的厚度的效果大, 因此可以将其含量设为 0 ~ 8%。但是, 如果  $P_2O_5$  的含量变多, 就会使玻璃分相、或者耐水性或耐失透性容易降低, 因此其含量优选为 5% 以下、4% 以下、3% 以下, 特别优选为 2% 以下。

[0055] 另外, 也可以作为澄清剂, 含有 0.001 ~ 3% 的选自  $As_2O_3$ 、 $Sb_2O_3$ 、 $CeO_2$ 、F、 $SO_3$ 、Cl 中的一种或两种以上。但是, 从对于环境方面的考虑出发, 优选尽可能地控制  $As_2O_3$  及  $Sb_2O_3$  的使用, 优选将各自的含量限制为小于 0.1%, 更优选控制为小于 0.01%, 最好实质上不含。另外, 由于  $CeO_2$  是使玻璃的透过率降低的成分, 因此优选限制为小于 0.1%、优选为小于 0.01%。另外, 由于 F 使玻璃的低温粘性降低, 有可能导致压缩应力值的降低, 因此优选限制为小于 0.1%, 优选限制为小于 0.01%。所以, 本发明中优选的澄清剂是  $SO_3$  和 Cl, 优选使  $SO_3$  和 Cl 的一方或双方含有 0.001 ~ 3%、0.001 ~ 1%、0.01 ~ 0.5%, 更优选含有 0.05 ~ 0.4%。

[0056] 另外,  $Nb_2O_5$  或  $La_2O_3$  等稀土氧化物是提高玻璃的杨氏模量的成分。但是, 原料本身的成本高, 另外如果大量地含有就会使耐失透性恶化。由此, 它们的含量优选限制为 3% 以

下、2%以下、1%以下、0.5%以下,特别优选限制为0.1%以下。

[0057] 而且,本发明中,Co、Ni 等将玻璃强烈地着色的过渡金属元素由于使玻璃基板的透过率降低,因此不够理想。特别是在用于触摸面板显示器用途中的情况下,如果过渡金属元素的含量多,则触摸面板显示器的辨识度就会受到损害。具体来说,最好按照达到0.5%以下、0.1%以下、特别是0.05%以下的方式来调整原料或碎玻璃的使用量。

[0058] 另外,从对于环境方面的考虑出发,应当尽可能地控制Pb、Bi 等物质的使用,应当将其含量限制为小于0.1%。

[0059] 本发明的强化玻璃基板可以适当地选择各成分的合适的含有范围,设为优选的玻璃组成范围。以下给出其具体例。

[0060] (1) 一种玻璃组成,其以质量%计含有40~71%的 $\text{SiO}_2$ 、7.5~21%的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、0~1%的 $\text{Li}_2\text{O}$ 、10~19%的 $\text{Na}_2\text{O}$ 、0~15%的 $\text{K}_2\text{O}$ 、0~6%的 $\text{MgO}$ 、0~6%的 $\text{CaO}$ 、0~3%的 $\text{SrO}$ 、0~3%的 $\text{BaO}$ 、0~8%的 $\text{ZnO}$ 、0.01~3%的 $\text{SnO}_2$ 、0.001~10%的 $\text{ZrO}_2$ 、0~4%的 $\text{TiO}_2$ ,质量比 $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 的范围为0.25~2。

[0061] (2) 一种玻璃组成,其以质量%计含有40~71%的 $\text{SiO}_2$ 、7.5~21%的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、0~1%的 $\text{Li}_2\text{O}$ 、10~19%的 $\text{Na}_2\text{O}$ 、0~15%的 $\text{K}_2\text{O}$ 、0~6%的 $\text{MgO}$ 、0~6%的 $\text{CaO}$ 、0~3%的 $\text{SrO}$ 、0~3%的 $\text{BaO}$ 、0~8%的 $\text{ZnO}$ 、0.01~3%的 $\text{SnO}_2$ 、0.001~10%的 $\text{ZrO}_2$ 、0~4%的 $\text{TiO}_2$ ,质量比 $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 的范围为0.25~2。

[0062] (3) 一种玻璃组成,其以质量%计含有40~71%的 $\text{SiO}_2$ 、8.5~21%的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、0~1%的 $\text{Li}_2\text{O}$ 、10~19%的 $\text{Na}_2\text{O}$ 、0~10%的 $\text{K}_2\text{O}$ 、0~6%的 $\text{MgO}$ 、0~6%的 $\text{CaO}$ 、0~3%的 $\text{SrO}$ 、0~3%的 $\text{BaO}$ 、0~8%的 $\text{ZnO}$ 、0.01~3%的 $\text{SnO}_2$ 、0.001~10%的 $\text{ZrO}_2$ 、0~4%的 $\text{TiO}_2$ ,质量比 $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 的范围为0.25~2。

[0063] (4) 一种玻璃组成,其以质量%计含有40~71%的 $\text{SiO}_2$ 、8.5~21%的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、0~1%的 $\text{Li}_2\text{O}$ 、10~19%的 $\text{Na}_2\text{O}$ 、0~10%的 $\text{K}_2\text{O}$ 、0~6%的 $\text{MgO}$ 、0~6%的 $\text{CaO}$ 、0~3%的 $\text{SrO}$ 、0~3%的 $\text{BaO}$ 、0~8%的 $\text{ZnO}$ 、0.01~3%的 $\text{SnO}_2$ 、0.001~10%的 $\text{ZrO}_2$ 、0~4%的 $\text{TiO}_2$ ,质量比 $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 的范围为0.25~2。

[0064] (5) 一种玻璃组成,其以质量%计含有40~71%的 $\text{SiO}_2$ 、9~19%的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、0~6%的 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、0~1%的 $\text{Li}_2\text{O}$ 、10~19%的 $\text{Na}_2\text{O}$ 、0~15%的 $\text{K}_2\text{O}$ 、0~6%的 $\text{MgO}$ 、0~6%的 $\text{CaO}$ 、0~3%的 $\text{SrO}$ 、0~3%的 $\text{BaO}$ 、0~6%的 $\text{ZnO}$ 、0.001~10%的 $\text{ZrO}_2$ 、0.1~1%的 $\text{SnO}_2$ 、0~4%的 $\text{TiO}_2$ ,质量比 $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 的范围为0.25~2,实质上不含有 $\text{As}_2\text{O}_3$ 及 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 。

[0065] (6) 一种玻璃组成,其以质量%计含有40~71%的 $\text{SiO}_2$ 、9~18%的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、0~4%的 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、0~1%的 $\text{Li}_2\text{O}$ 、11~17%的 $\text{Na}_2\text{O}$ 、0~6%的 $\text{K}_2\text{O}$ 、0~6%的 $\text{MgO}$ 、0~6%的 $\text{CaO}$ 、0~3%的 $\text{SrO}$ 、0~3%的 $\text{BaO}$ 、0~6%的 $\text{ZnO}$ 、0.1~1%的 $\text{SnO}_2$ 、0.001~10%的 $\text{ZrO}_2$ 、0~4%的 $\text{TiO}_2$ ,质量比 $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 的范围为0.25~2,实质上不含有 $\text{As}_2\text{O}_3$ 及 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 。

[0066] (7) 一种玻璃组成,其以质量%计含有40~63%的 $\text{SiO}_2$ 、9~17.5%的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、0~3%的 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、0~0.1%的 $\text{Li}_2\text{O}$ 、10~17%的 $\text{Na}_2\text{O}$ 、0~7%的 $\text{K}_2\text{O}$ 、0~5%的 $\text{MgO}$ 、0~4%的 $\text{CaO}$ 、0~3%的 $\text{SrO}$ 、0~3%的 $\text{SrO}+\text{BaO}$ 、0.01~2%的 $\text{SnO}_2$ 、0.001~10%的 $\text{ZrO}_2$ 、0~4%的 $\text{TiO}_2$ ,实质上不含有 $\text{As}_2\text{O}_3$ 及 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,以质量百分率计 $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的值为0.9~1.6、质量比 $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 的范围为0.25~0.4。

[0067] (8) 一种玻璃组成,其以质量%计含有40~71%的 $\text{SiO}_2$ 、3~21%的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、0~

1%的  $\text{Li}_2\text{O}$ 、10 ~ 20%的  $\text{Na}_2\text{O}$ 、0 ~ 9%的  $\text{K}_2\text{O}$ 、0 ~ 5%的  $\text{MgO}$ 、0 ~ 3%的  $\text{SrO}$ 、0 ~ 0.5%的  $\text{TiO}_2$ 、0.01 ~ 3%的  $\text{SnO}_2$ 、0.001 ~ 10%的  $\text{ZrO}_2$ ，质量比  $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  的范围为 0.25 ~ 2。

[0068] (9) 一种玻璃组成，其特征在于，以质量%计含有 40 ~ 71%的  $\text{SiO}_2$ 、8 ~ 21%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、0 ~ 1%的  $\text{Li}_2\text{O}$ 、10 ~ 20%的  $\text{Na}_2\text{O}$ 、0 ~ 9%的  $\text{K}_2\text{O}$ 、0 ~ 5%的  $\text{MgO}$ 、0 ~ 3%的  $\text{SrO}$ 、0 ~ 0.5%的  $\text{TiO}_2$ 、0.01 ~ 3%的  $\text{SnO}_2$ 、0.001 ~ 10%的  $\text{ZrO}_2$ ，质量比  $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  的范围为 0.25 ~ 2，实质上不含有  $\text{As}_2\text{O}_3$  及  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 。

[0069] (10) 一种玻璃组成，其特征在于，以质量%计含有 40 ~ 65%的  $\text{SiO}_2$ 、8.5 ~ 21%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、0 ~ 1%的  $\text{Li}_2\text{O}$ 、10 ~ 20%的  $\text{Na}_2\text{O}$ 、0 ~ 9%的  $\text{K}_2\text{O}$ 、0 ~ 5%的  $\text{MgO}$ 、0 ~ 3%的  $\text{SrO}$ 、0 ~ 0.5%的  $\text{TiO}_2$ 、0.01 ~ 3%的  $\text{SnO}_2$ 、0.001 ~ 10%的  $\text{ZrO}_2$ ，以质量百分率计  $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$  的值为 0.7 ~ 2，质量比  $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  的范围为 0.25 ~ 2，实质上不含有  $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  及 F。

[0070] (11) 一种玻璃组成，其特征在于，以质量%计含有 40 ~ 65%的  $\text{SiO}_2$ 、8.5 ~ 21%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、0 ~ 1%的  $\text{Li}_2\text{O}$ 、10 ~ 20%的  $\text{Na}_2\text{O}$ 、0 ~ 9%的  $\text{K}_2\text{O}$ 、0 ~ 5%的  $\text{MgO}$ 、0 ~ 3%的  $\text{SrO}$ 、0 ~ 0.5%的  $\text{TiO}_2$ 、0.01 ~ 3%的  $\text{SnO}_2$ 、0 ~ 8%的  $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$ 、0.001 ~ 10%的  $\text{ZrO}_2$ ，以质量百分率计  $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$  的值为 0.9 ~ 1.7，质量比  $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  的范围为 0.25 ~ 2，实质上不含有  $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  及 F。

[0071] (12) 一种玻璃组成，其特征在于，以质量%计含有 40 ~ 63%的  $\text{SiO}_2$ 、9 ~ 19%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、0 ~ 3%的  $\text{B}_2\text{O}_3$ 、0 ~ 1%的  $\text{Li}_2\text{O}$ 、10 ~ 20%的  $\text{Na}_2\text{O}$ 、0 ~ 9%的  $\text{K}_2\text{O}$ 、0 ~ 5%的  $\text{MgO}$ 、0 ~ 3%的  $\text{SrO}$ 、0 ~ 0.1%的  $\text{TiO}_2$ 、0.01 ~ 3%的  $\text{SnO}_2$ 、0.001 ~ 10%的  $\text{ZrO}_2$ 、0 ~ 8%的  $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$ ，以质量百分率计  $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$  的值为 1.2 ~ 1.6，质量比  $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  的范围为 0.25 ~ 2，实质上不含有  $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  及 F。

[0072] (13) 一种玻璃组成，其特征在于，以质量%计含有 40 ~ 63%的  $\text{SiO}_2$ 、9 ~ 17.5%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、0 ~ 3%的  $\text{B}_2\text{O}_3$ 、0 ~ 1%的  $\text{Li}_2\text{O}$ 、10 ~ 20%的  $\text{Na}_2\text{O}$ 、0 ~ 9%的  $\text{K}_2\text{O}$ 、0 ~ 5%的  $\text{MgO}$ 、0 ~ 3%的  $\text{SrO}$ 、0 ~ 0.1%的  $\text{TiO}_2$ 、0.01 ~ 3%的  $\text{SnO}_2$ 、0.1 ~ 8%的  $\text{ZrO}_2$ 、0 ~ 8%的  $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$ ，以质量百分率计  $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$  的值为 1.2 ~ 1.6，质量比  $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  的范围为 0.25 ~ 2，实质上不含有  $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  及 F。

[0073] (14) 一种玻璃组成，其特征在于，以质量%计含有 40 ~ 59%的  $\text{SiO}_2$ 、10 ~ 15%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、0 ~ 3%的  $\text{B}_2\text{O}_3$ 、0 ~ 0.1%的  $\text{Li}_2\text{O}$ 、10 ~ 20%的  $\text{Na}_2\text{O}$ 、0 ~ 7%的  $\text{K}_2\text{O}$ 、0 ~ 5%的  $\text{MgO}$ 、0 ~ 3%的  $\text{SrO}$ 、0 ~ 0.1%的  $\text{TiO}_2$ 、0.01 ~ 3%的  $\text{SnO}_2$ 、1 ~ 8%的  $\text{ZrO}_2$ 、0 ~ 8%的  $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$ ，以质量百分率计  $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$  的值为 1.2 ~ 1.6，质量比  $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  的范围为 0.25 ~ 2，实质上不含有  $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  及 F。

[0074] 本发明的强化玻璃基板具有上述玻璃组成，并且在玻璃表面具有压缩应力层。压缩应力层的压缩应力为 300MPa 以上、优选为 600MPa 以上、800MPa 以上，更优选为 1000MPa 以上，进一步优选为 1200MPa 以上，再进一步优选为 1300MPa 以上。随着压缩应力变大，玻璃基板的机械强度变高。另一方面，如果在玻璃基板表面形成极大的压缩应力，则会在基板表面产生微裂纹，反而有可能使玻璃的强度降低。另外，由于玻璃基板中固有的拉伸应力有可能变得极高，因此优选设为 2500MPa 以下。而且，为了增大压缩应力，只要增加  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$  的含量、或降低  $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$  的含量即可。另外，只要缩短离子交换中所需的时间、或降低离子交换溶液的温度即可。

[0075] 压缩应力层的厚度优选设为 10  $\mu\text{m}$  以上、15  $\mu\text{m}$  以上、20  $\mu\text{m}$  以上、30  $\mu\text{m}$  以上。压

缩应力层的厚度越大,则即使在玻璃基板中形成深的伤痕,玻璃基板也很难以破裂。另一方面,由于玻璃基板变得难以切断、或内部的拉伸应力变得极大而有可能破损,因此压缩应力层的厚度优选设为500  $\mu\text{m}$ 以下、100  $\mu\text{m}$ 以下、80  $\mu\text{m}$ 以下、60  $\mu\text{m}$ 以下。而且,为了增大压缩应力层的厚度,只要增加  $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 的含量、或降低  $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 的含量即可。另外,只要延长离子交换中所需的时间、或提高离子交换溶液的温度即可。

[0076] 另外,玻璃基板内部的拉伸应力优选为200MPa以下(优选为150MPa以下、更优选为100MPa以下、进一步优选为50MPa以下)。该值越小,则玻璃因玻璃基板内部的缺陷而破损的可能性就越小,然而如果变得极小,则会导致玻璃基板表面的压缩应力值的降低或应力深度的降低,因此优选为1MPa以上、10MPa以上、15MPa以上。

[0077] 本发明的强化玻璃基板的板厚优选为3.0mm、1.5mm以下、0.7mm以下、0.5mm以下,特别优选为0.3mm以下。玻璃基板的板厚越薄,则越可以将玻璃基板轻质化。另外,本发明的强化玻璃基板具有即使减小板厚也很难使玻璃基板损坏的优点。而且,在利用溢流下拉法进行玻璃的成形的情况下,由于可以不进行研磨地实现玻璃的薄壁化或平滑化,因此是有利的。

[0078] 本发明的强化玻璃基板优选具有未研磨的表面,未研磨的表面的平均粗糙度(Ra)优选为10Å以下,更优选为5Å以下,更优选为4Å以下,进一步优选为3Å以下,最优选为2Å以下。而且,表面的平均表面粗糙度(Ra)只要利用依照 SEMI D7-97“FPD玻璃基板的表面粗糙度的测定方法”的方法来测定即可。虽然玻璃的理论强度本来非常高,然而经常会因远低于理论强度的应力而导致损坏。这是因为,在玻璃的成形后的工序,例如在研磨工序等中,在玻璃基板的表面产生被称作格里菲斯脆性破裂的微小的缺陷。由此,如果将强化玻璃基板的表面设为未研磨,就很难损害本来的玻璃基板的机械强度,从而使玻璃基板难以损坏。另外,如果将玻璃基板的表面设为未研磨,则可以在玻璃基板的制造工序中省略研磨工序,因此可以降低玻璃基板的制造成本。在本发明的强化玻璃基板中,如果将玻璃基板的两个面全都设为未研磨,则玻璃基板就更难以损坏。另外,在本发明的强化玻璃基板中,为了防止从玻璃基板的切割面起导致损坏的情况,也可以对玻璃基板的切割面进行倒角加工或蚀刻处理等。而且,为了获得未研磨的表面,只要利用溢流下拉法来进行玻璃的成形即可。

[0079] 本发明的强化玻璃基板的玻璃的液相温度优选为1200℃以下、1050℃以下、1030℃以下、1010℃以下、1000℃以下、950℃以下、900℃以下,特别优选为870℃以下。为了降低液相温度,只要增加  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 的含量、或降低  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 的含量即可。

[0080] 本发明的强化玻璃基板的玻璃的液相粘度优选为  $10^{4.0}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 以上、 $10^{4.3}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 以上、 $10^{4.5}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 以上、 $10^{5.0}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 以上、 $10^{5.4}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 以上、 $10^{5.8}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 以上、 $10^{6.0}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 以上、 $10^{6.2}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 以上。为了升高液相粘度,只要增加  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 的含量、或降低  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 的含量即可。

[0081] 而且,液相粘度越高、液相温度越低,则玻璃的耐失透性就越优异,并且玻璃基板的成形性越优异。此外,如果玻璃的液相温度为1200℃以下、玻璃的液相粘度为  $10^{4.0}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 以上,就可以利用溢流下拉法来成形。

[0082] 本发明的强化玻璃基板的玻璃的密度优选为  $2.8\text{g}/\text{cm}^3$ 以下,更优选为  $2.7\text{g}/\text{cm}^3$ 以下,进一步优选为  $2.6\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。玻璃的密度越小,则越可以实现玻璃基板的轻质化。这

里所说的“密度”是指利用公知的阿基米德法测定的值。而且,为了降低玻璃的密度,只要增加  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  的含量、或降低碱金属氧化物、碱土金属氧化物、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  的含量即可。

[0083] 本发明的强化玻璃基板的  $30 \sim 380^\circ\text{C}$  的温度范围中的玻璃的热膨胀系数优选为  $70 \sim 110 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ , 更优选为  $75 \sim 110 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ , 进一步优选为  $80 \sim 110 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ , 特别优选为  $85 \sim 110 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 。如果将玻璃的热膨胀系数设为上述范围, 则热膨胀系数容易与金属、有机系粘接剂等构件匹配, 可以防止金属、有机系粘接剂等构件的剥离。这里所说的“热膨胀系数”是指使用膨胀计测定  $30 \sim 380^\circ\text{C}$  的温度范围中的平均热膨胀系数后的值。而且, 为了使热膨胀系数升高, 只要增加碱金属氧化物、碱土金属氧化物的含量即可, 反之, 为了使之降低, 只要减少碱金属氧化物、碱土金属氧化物的含量即可。

[0084] 本发明的强化玻璃基板的应变点优选为  $500^\circ\text{C}$  以上, 更优选为  $510^\circ\text{C}$  以上、 $520^\circ\text{C}$  以上、 $540^\circ\text{C}$  以上、 $550^\circ\text{C}$  以上, 最优选为  $560^\circ\text{C}$  以上。玻璃的应变点越高, 则玻璃的耐热性就越优异, 即使对强化玻璃基板实施热处理, 强化层也很难消失。另外, 如果玻璃的应变点高, 则在离子交换中难以引起应力衰减, 因此可以获得高压缩应力值。为了提高玻璃的应变点, 只要减少碱金属氧化物的含量、或增加碱土金属氧化物、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$  的含量即可。

[0085] 本发明的强化玻璃基板的与玻璃的高温粘度  $10^{2.5}\text{dPa} \cdot \text{s}$  相当的温度优选为  $1650^\circ\text{C}$  以下、 $1500^\circ\text{C}$  以下、 $1450^\circ\text{C}$  以下、 $1430^\circ\text{C}$  以下、 $1420^\circ\text{C}$  以下、 $1400^\circ\text{C}$  以下。与玻璃的高温粘度  $10^{2.5}\text{dPa} \cdot \text{s}$  相当的温度相当于玻璃的熔融温度, 因而与玻璃的高温粘度  $10^{2.5}\text{dPa} \cdot \text{s}$  相当的温度越低, 就可以在越低的温度下将玻璃熔融。所以, 与玻璃的高温粘度  $10^{2.5}\text{dPa} \cdot \text{s}$  相当的温度越低, 对熔融窑等玻璃的制造设备的负担就越小, 并且越可以提高玻璃基板的泡沫品质。由此, 与玻璃的高温粘度  $10^{2.5}\text{dPa} \cdot \text{s}$  相当的温度越低, 则越可以廉价地制造玻璃基板。而且, 为了降低与  $10^{2.5}\text{dPa} \cdot \text{s}$  相当的温度, 只要增加碱金属氧化物、碱土金属氧化物、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  的含量、或减少  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量即可。

[0086] 本发明的强化玻璃基板的杨氏模量优选为  $70\text{GPa}$  以上, 更优选为  $73\text{GPa}$  以上, 更优选为  $75\text{GPa}$  以上。由此, 在作为显示器的外罩玻璃使用时, 由于杨氏模量越高, 则用笔或手指按压外罩玻璃的表面时的变形量就越小, 因此可以减少对内部的显示器造成的损伤。

[0087] 另外, 本发明的强化用玻璃的特征在于, 以质量%计含有  $40 \sim 71\%$  的  $\text{SiO}_2$ 、 $3 \sim 21\%$  的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $0 \sim 1\%$  的  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $7 \sim 20\%$  的  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $0 \sim 15\%$  的  $\text{K}_2\text{O}$ 、 $0 \sim 3\%$  的  $\text{SrO}$ 、 $0.001 \sim 10\%$  的  $\text{ZrO}_2$ 、 $0 \sim 4\%$  的  $\text{TiO}_2$ , 质量比  $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  的范围为  $0.25 \sim 2$ , 且用于显示器的外罩玻璃, 优选以如下内容为特征, 即, 以质量%计含有  $40 \sim 71\%$  的  $\text{SiO}_2$ 、 $7.5 \sim 21\%$  的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $0 \sim 1\%$  的  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $10 \sim 19\%$  的  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $0 \sim 15\%$  的  $\text{K}_2\text{O}$ 、 $0 \sim 6\%$  的  $\text{MgO}$ 、 $0 \sim 6\%$  的  $\text{CaO}$ 、 $0 \sim 3\%$  的  $\text{SrO}$ 、 $0 \sim 3\%$  的  $\text{BaO}$ 、 $0 \sim 8\%$  的  $\text{ZnO}$ 、 $0.01 \sim 3\%$  的  $\text{SnO}_2$ 、 $0.001 \sim 10\%$  的  $\text{ZrO}_2$ 、 $0 \sim 4\%$  的  $\text{TiO}_2$ , 质量比  $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  的范围为  $0.25 \sim 2$ , 且用于显示器的外罩玻璃, 更优选以如下内容为特征, 即, 以质量%计含有  $40 \sim 71\%$  的  $\text{SiO}_2$ 、 $8.5 \sim 21\%$  的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $0 \sim 1\%$  的  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $10 \sim 19\%$  的  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $0 \sim 10\%$  的  $\text{K}_2\text{O}$ 、 $0 \sim 6\%$  的  $\text{MgO}$ 、 $0 \sim 6\%$  的  $\text{CaO}$ 、 $0 \sim 3\%$  的  $\text{SrO}$ 、 $0 \sim 3\%$  的  $\text{BaO}$ 、 $0 \sim 8\%$  的  $\text{ZnO}$ 、 $0.01 \sim 3\%$  的  $\text{SnO}_2$ 、 $0.001 \sim 10\%$  的  $\text{ZrO}_2$ 、 $0 \sim 4\%$  的  $\text{TiO}_2$ , 质量比  $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  的范围为  $0.25 \sim 2$ , 且用于显示器的外罩玻璃。本发明的强化用玻璃中, 由于将玻璃组成限定为上述范围的理由及优选的范围与已述的强化玻璃基板相同, 因此这里省略其记载。此外, 本发明的强化用玻璃当然可以兼具已述的强化玻璃基板的特性、效果。

[0088] 本发明的强化用玻璃由于将各构成成分限制为上述范围,因此离子交换性能良好,可以很容易地将表面的压缩应力设为 600MPa 以上,并且将压缩应力层的厚度设为 10  $\mu\text{m}$  以上。

[0089] 本发明的玻璃可以通过如下操作来制造,即,将按照达到上述组成范围内的玻璃组成的方式调合的玻璃原料投入连续熔融炉,在 1500 ~ 1600 $^{\circ}\text{C}$  下将玻璃原料加热熔融,在澄清后向成形装置供给,而后再将熔融玻璃以板状成形、退火。

[0090] 在将玻璃以板状成形时,优选采用溢流下拉法。如果利用溢流下拉法将玻璃基板成形,则可以制造未研磨且表面品质良好的玻璃基板。其理由在于,在溢流下拉法的情况下,应当成为玻璃基板的表面的面不与桶状耐火材料接触,被以自由表面的状态成形,从而可以制成未研磨且表面品质良好的玻璃基板。这里,溢流下拉法是如下的方法,即,使熔融状态的玻璃从耐热性的桶状结构物的两侧溢流,在使溢流的熔融玻璃在桶状结构物的下端汇流的同时,向下方拉伸成形而制造玻璃基板。桶状结构物的结构或材质只要是可以将玻璃基板的尺寸或表面精度设为所需的状态,可以实现能够用于玻璃基板的品质,就没有特别限定。另外,为了进行向下方的拉伸成形,无论对基板以何种方法施加力都可以。例如,既可以采用使具有足够大的宽度的耐热性辊在与玻璃基板接触的状态下旋转而拉伸的方法,也可以采用使多个配成对的耐热性辊仅接触玻璃基板的端面附近而拉伸的方法。本发明的玻璃由于耐失透性优异,并且具有适于成形的粘度特性,因此可以精度优良地实行利用溢流下拉法的成形。而且,如果液相温度为 1200 $^{\circ}\text{C}$  以下、液相粘度为  $10^{4.0}\text{dPa}\cdot\text{s}$  以上,就可以利用溢流下拉法来制造玻璃基板。

[0091] 而且,本发明中,在不要求高表面品质的情况下,可以采用溢流下拉法以外的方法。例如,可以采用下拉法(狭缝下拉法、再拉深法等)、浮法、辗平法、冲压法等各种各样的成形方法。例如如果用冲压法将玻璃成形,则可以效率优良地制造小型的玻璃基板。

[0092] 在制造本发明的强化玻璃基板时,首先准备上述玻璃。然后实施强化处理。虽然将玻璃基板以规定尺寸切割也可以在强化处理之前,然而由于在强化处理后进行可以降低制造成本,因此优选。强化处理优选利用离子交换处理来进行。离子交换处理例如可以通过将玻璃板在 400 ~ 550 $^{\circ}\text{C}$  的硝酸钾溶液中浸渍 1 ~ 8 小时来进行。离子交换条件只要考虑玻璃的粘度特性、或用途、板厚、玻璃内部的拉伸应力等而选择最佳的条件即可。

[0093] 实施例 1

[0094] 下面,基于实施例对本发明进行说明。

[0095] 表 1 ~ 4 表示本发明的实施例(试样 No. 13 ~ 21、23)的玻璃组成和特性。而且,表中的“未”的表示是指未测定。另外,试样 No. 1 ~ 12、22、24 ~ 26 为参考例。

[0096] [表 1]

[0097]

	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8
SiO <sub>2</sub>	51.9	52.9	54.4	52.9	60.9	62.4	60.4	54.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.0	19.0	16.0	16.0	16.0	13.0	13.0	13.0

[0098]

Na <sub>2</sub> O	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0
Li <sub>2</sub> O	—	—	—	—	—	—	—	—
K <sub>2</sub> O	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
ZrO <sub>2</sub>	5.0	2.5	5.0	2.5	—	2.5	—	5.0
TiO <sub>2</sub>	—	2.5	2.5	4.5	—	—	2.5	4.5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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 <sub>2</sub>	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	2.56	2.53	2.57	2.56	2.47	2.50	2.49	2.59
P <sub>s</sub> (°C)	575	558	562	550	520	523	519	552
T <sub>a</sub> (°C)	622	600	604	588	561	564	557	591
T <sub>s</sub> (°C)	841	806	805	775	761	762	741	775.5
10 <sup>4</sup> (°C)	1171	1152	1153	1088	1138	1135	1083	1091
10 <sup>3</sup> (°C)	1335	1334	1333	1259	1349	1340	1277	1260
10 <sup>2.5</sup> (°C)	1444	1452	1451	1375	1484	1472	1406	1372
杨氏模量 (GPa)	未	未	未	未	未	未	未	未
α (×10 <sup>-7</sup> /°C)	94	96	94	96	95	92	96	96
TL (°C)	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
压缩应力值 (MPa)	1462	1366	1338	1348	909	842	943	1322
应力层深度 (μm)	18	20	17	16	23	23	18	15
内部拉伸应力 (MPa)	28	28	24	22	22	20	18	21

[0099] [表2]

[0100]

	No. 9	No. 10	No. 11	No. 12	No. 13	No. 14	No. 15
SiO <sub>2</sub>	52.4	50.4	53.9	53.9	61.4	59.4	56.9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.0	16.0	16.0	14.5	13.0	13.0	13.0
Na <sub>2</sub> O	16.0	16.0	16.0	16.0	11.0	7.0	15.0
Li <sub>2</sub> O	—	—	—	—	—	—	—
K <sub>2</sub> O	2.0	2.0	2.0	2.0	6.0	10.5	5.0
ZrO <sub>2</sub>	5.0	5.0	5.0	6.5	2.5	4.0	4.0
TiO <sub>2</sub>	2.5	4.5	—	—	—	—	—
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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 <sub>2</sub>	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	2.57	2.59	2.55	2.57	2.47	2.49	2.53
P <sub>s</sub> (°C)	563	563	557	562	544	574	529
T <sub>a</sub> (°C)	605	603	601	606	589	623	570
T <sub>s</sub> (°C)	805	792	808	812	812	867	773
10 <sup>4</sup> (°C)	1123	1097	1137	1130	1205	1253	1122
10 <sup>3</sup> (°C)	1289	1258	1303	1291	1406	1447	1300
10 <sup>2.5</sup> (°C)	1397	1363	1410	1397	1534	1570	1417
杨氏模量 (GPa)	未	未	未	未	未	未	未
$\alpha$ ( $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )	95	95	95	94	90	88	100
TL (°C)	未	未	未	未	945	1075	855
log $\eta$ TL	未	未	未	未	6.0	5.3	6.4

[0101]

压缩应力值 (MP a)	1 2 9 3	1 4 0 7	1 2 2 6	1 2 7 4	8 5 8	6 2 3	1 0 2 0
应力层深度 ( $\mu$ m)	2 3	2 1	2 3	1 4	2 5	3 6	2 4
内部拉伸应力 (MP a)	3 2	3 0	2 9	1 8	2 3	2 4	2 6

[0102] [表 3]

[0103]

	No. 16	No. 17	No. 18	No. 19	No. 20	No. 21	No. 22	No. 23
SiO <sub>2</sub>	55.9	55.9	55.9	57.9	55.9	55.9	55.9	58.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0
Na <sub>2</sub> O	15.0	12.5	11.5	12.0	15.0	16.0	15.0	13.0
Li <sub>2</sub> O	—	—	—	—	—	—	—	—
K <sub>2</sub> O	5.0	4.0	5.0	4.0	5.0	4.0	3.5	3.5
ZrO <sub>2</sub>	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
TiO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	1.5	3.0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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 <sub>2</sub>	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 <sub>3</sub> (ppm)	—	10	20	—	—	—	10	—
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	2.55	2.56	2.56	2.57	2.55	2.55	2.55	2.55
P <sub>s</sub> (°C)	533	558	558	589	538	536	551	591
T <sub>a</sub> (°C)	574	602	601	634	580	578	593	637
T <sub>s</sub> (°C)	780	809	811	847	791	785	800	855
10 <sup>4</sup> (°C)	1130	1141	1145	1168	1142	1133	1139	1195
10 <sup>3</sup> (°C)	1305	1308	1314	1335	1317	1307	1312	1372
10 <sup>2.5</sup> (°C)	1418	1417	1424	1443	1430	1420	1424	1486

[0104]

杨氏模量 (GPa)	未	未	未	未	未	未	未	未
$\alpha$ ( $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )	100	89	90	89	99	100	95	88
TL ( $^{\circ}\text{C}$ )	875	未	未	未	895	895	905	未
$\log \eta$ TL	6.3	未	未	未	6.2	6.1	6.1	未
压缩应力值 (MPa)	949	1087	993	1079	1048	1052	1186	1245
应力层深度 ( $\mu\text{m}$ )	35	20	23	23	37	35	30	32
内部拉伸应力 (MPa)	36	23	24	26	42	40	38	43

[0105] [表4]

[0106]

	No. 24	No. 25	No. 26
SiO <sub>2</sub>	69.9	70.6	57.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.4	13.5	13.0
Na <sub>2</sub> O	8.2	8.3	14.5
Li <sub>2</sub> O	1.9	1.9	-
K <sub>2</sub> O	5.4	5.4	4.9
ZrO <sub>2</sub>	-	-	4.0
TiO <sub>2</sub>	-	-	-
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	2.0
MgO	-	-	2.0
CaO	-	-	2.0
SnO <sub>2</sub>	1.2	0.3	0.3
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	2.41	2.39	2.54
Ps ( $^{\circ}\text{C}$ )	473	467	523
Ta ( $^{\circ}\text{C}$ )	521	514	563
Ts ( $^{\circ}\text{C}$ )	765	756	762

[0107]

$10^4(^{\circ}\text{C})$	1210	1205	1100
$10^3(^{\circ}\text{C})$	1453	1454	1280
$10^{2.5}(^{\circ}\text{C})$	1609	1612	1396
杨氏模量 (GPa)	74	73	75
$\alpha (\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C})$	83	84	100
TL( $^{\circ}\text{C}$ )	900	910	855
$\log \eta$ TL	6.1	5.9	6.2
压缩应力值 (MPa)	550	500	1020
应力层深度 ( $\mu\text{m}$ )	28	29	25
内部拉伸应力 (MPa)	16	15	27

[0108] 表 1 ~ 4 的各试样是如下所示地制作的。首先,按照达到表中的玻璃组成的方式,调合玻璃原料,使用铂壶在  $1580^{\circ}\text{C}$  熔融 8 小时。其后,将熔融玻璃向碳板上流出而以板状成形。对所得的玻璃基板,评价了各种特性。

[0109] 密度是利用公知的阿基米德法测定的。

[0110] 应变点  $P_s$ 、退火点  $T_a$  是基于 ASTM C336 的方法测定的。

[0111] 软化点  $T_s$  是基于 ASTM C338 的方法进行测定的。

[0112] 玻璃的与粘度  $10^{4.0}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 、 $10^{3.0}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 、 $10^{2.5}\text{dPa}\cdot\text{s}$  相当的温度是利用铂球提拉法测定的。

[0113] 杨氏模量是利用弯曲共振法测定的。

[0114] 热膨胀系数  $\alpha$  是使用膨胀计,测定了  $30 \sim 380^{\circ}\text{C}$  的温度范围中的平均热膨胀系数。

[0115] 液相温度 TL 是将玻璃粉碎,将穿过标准筛 30 目 (筛子网眼  $500\mu\text{m}$ ) 而在 50 目 (筛子网眼  $300\mu\text{m}$ ) 中残留的玻璃粉末放入铂舟皿中,在温度梯度炉中保持 24 小时,测定晶体析出的温度。

[0116] 液相粘度  $\log \eta$  TL 表示液相温度下的各玻璃的粘度。

[0117] 其结果是,所得的玻璃基板的密度为  $2.59\text{g}/\text{cm}^3$  以下,热膨胀系数为  $83 \sim 100 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ,适于作为强化玻璃原材料。另外,液相粘度高达  $10^{5.1}\text{dPa}\cdot\text{s}$ ,可以进行溢流下拉成形,而且,由于  $10^{2.5}\text{dPa}\cdot\text{s}$  下的温度低到  $1612^{\circ}\text{C}$  以下,因此可以认为,能够生产性高且廉价地供给大量的玻璃基板。而且,未强化玻璃基板与强化玻璃基板虽然在玻璃基板的表层中微观地看玻璃组成不同,然而作为玻璃基板整体来说玻璃组成实质上没有差别。所以,对于密度、粘度等特性值,未强化玻璃基板与强化玻璃基板的上述特性实质上没有差别。接下来在对试样 No. 1 ~ 26 的各玻璃基板的两个表面实施光学研磨后,进行离子交换处理。对

于试样 No. 1 ~ 8、13 ~ 15、24 以及 25, 通过在 430℃ 的 KNO<sub>3</sub> 熔融盐中将各试样浸渍 4 小时来进行, 对于试样 No. 9 ~ 12、16 ~ 23 以及 26, 通过在 460℃ 的 KNO<sub>3</sub> 熔融盐中将各试样浸渍 4 小时来进行。结束了处理的各试样在清洗表面后, 根据使用表面应力计 (株式会社东芝制 FSM-6000) 观察到的干涉条纹的条数和其间隔, 算出表面的压缩应力值和压缩应力层的厚度。在计算时, 试样的折射率设为 1.53, 光学弹性常数设为 28 [(nm/cm)/MPa]。

[0118] 其结果是, 作为本发明的实施例的试样 No. 1 ~ 26 的各玻璃基板在其表面产生 500MPa 以上的压缩应力, 并且其厚度深达 14 μm 以上。另外, 在板厚为 1mm 的基板中内部的拉伸应力低至 43MPa 以下。

[0119] 另外, 通过使用作为本发明的实施例的试样 No. 15 的玻璃试样, 改变玻璃基板的厚度或离子交换条件, 制作了内部应力不同的玻璃试验片, 评价了由内部应力造成的破损的状态。

[0120] 评价方法如下所示。

[0121] 从试样 No. 15 的玻璃中, 分别制作板厚为 0.5mm 和板厚为 0.7mm 的玻璃板, 将各玻璃板切成 35mm×35mm 的大小。对如此得到的各玻璃基板, 在 460℃ -6 小时、460℃ -8 小时、490℃ -6 小时的各项条件下进行离子交换后测定压缩应力, 将其结果表示于表 5 中。而且, 压缩应力是用与上述相同的方法测定的, 根据该压缩应力值, 基于上述式子利用计算求出内部应力 (玻璃基板内部的拉伸应力)。

[0122] [表 5]

[0123]

离子交换条件	压缩应力值 (MPa)	压缩应力层深度 (μm)	内部应力 (MPa)	
			0.7mm 厚	0.5mm 厚

[0124]

460℃-6小时	540	55	50	76
460℃-8小时	537	58	53	81
490℃-6小时	429	76	59	94

[0125] 对表 5 的各玻璃基板, 在其表面形成伤痕, 为了研究该伤痕到达内部应力层时, 玻璃基板是否破损, 使用轮刀尖端 (wheel tip) 材质为金刚石的划线器, 设定为气体压力 0.3MPa、轮刀刃角度 125°、轮刀研磨级别 D521, 将轮刀尖端向玻璃基板的表面敲打而将其损坏。

[0126] 表 6 表示了将玻璃基板损坏后的破片的数目。另外, 为了参考, 还表示了未进行离子交换、内部应力为 0 的玻璃基板的破片的数目。从表 6 可以清楚地理解, 如果内部应力为 50 ~ 94MPa, 则会成为与内部应力为 0 的玻璃基板相同程度的破片的数目。

[0127] 【表 6】

[0128]

内部应力	破片个数
------	------

0	2
50	2
53	2
59	3
64	3
76	3
81	3
94	3

[0129] 而且,上述实施例中,从本发明的说明的方便考虑,在将玻璃熔融,进行利用流出的成形后,在离子交换处理前进行了光学研磨。在以工业的规模生产的情况下,最好利用溢流下拉法等制作玻璃基板,将玻璃基板的两个表面在未研磨的状态下进行离子交换处理。

[0130] 工业上的利用可能性

[0131] 本发明的强化玻璃基板适于用作携带电话、数码相机、PDA 等的外罩玻璃;或者触摸面板显示器基板。另外,本发明的强化玻璃基板除了这些用途以外,还可以期待应用于要求高机械强度的用途中,例如应用于窗玻璃、磁盘用基板、平板显示器用基板、固体摄像元件用外罩玻璃、餐具等中。