



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201414687 A

(43) 公開日：中華民國 103 (2014) 年 04 月 16 日

(21) 申請案號：102131868

(22) 申請日：中華民國 102 (2013) 年 09 月 04 日

(51) Int. Cl. : C03C15/00 (2006.01)

(30) 優先權：2012/09/20 日本 2012-207318

(71) 申請人：旭硝子股份有限公司 (日本) ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED (JP)
日本

(72) 發明人：秋葉周作 AKIBA, SHUSAKU (JP)；中島哲也 NAKASHIMA, TETSUYA (JP)；相澤治夫 AIZAWA, HARUO (JP)；上村直己 UEMURA, NAOKI (JP)；大川博之 OKAWA, HIROYUKI (JP)；矢野邦明 YANO, KUNIAKI (JP)

(74) 代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：7 共 41 頁

(54) 名稱

化學強化玻璃之製造方法

(57) 摘要

本發明提供一種可提高覆蓋玻璃之強度之化學強化玻璃之製造方法。本發明係關於一種化學強化玻璃之製造方法，其包括將玻璃化學強化之化學強化步驟，及於該化學強化步驟後，將該玻璃之表面及邊緣蝕刻之強化後蝕刻步驟。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201414687 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 04 月 16 日

(21)申請案號：102131868

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 09 月 04 日

(51)Int. Cl. : C03C15/00 (2006.01)

(30)優先權：2012/09/20 日本 2012-207318

(71)申請人：旭硝子股份有限公司 (日本) ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED (JP)
日本

(72)發明人：秋葉周作 AKIBA, SHUSAKU (JP)；中島哲也 NAKASHIMA, TETSUYA (JP)；相澤治夫 AIZAWA, HARUO (JP)；上村直己 UEMURA, NAOKI (JP)；大川博之 OKAWA, HIROYUKI (JP)；矢野邦明 YANO, KUNIAKI (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：7 共 41 頁

(54)名稱

化學強化玻璃之製造方法

(57)摘要

本發明提供一種可提高覆蓋玻璃之強度之化學強化玻璃之製造方法。本發明係關於一種化學強化玻璃之製造方法，其包括將玻璃化學強化之化學強化步驟，及於該化學強化步驟後，將該玻璃之表面及邊緣蝕刻之強化後蝕刻步驟。

發明摘要

※ 申請案號：102131868

※ 申請日：102.9.4

※IPC 分類：C03C ^{15/00} (2006.01)

【發明名稱】

化學強化玻璃之製造方法

【中文】

本發明提供一種可提高覆蓋玻璃之強度之化學強化玻璃之製造方法。本發明係關於一種化學強化玻璃之製造方法，其包括將玻璃化學強化之化學強化步驟，及於該化學強化步驟後，將該玻璃之表面及邊緣蝕刻之強化後蝕刻步驟。

【英文】

無

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

化學強化玻璃之製造方法

【技術領域】

本發明係關於一種化學強化玻璃之製造方法。

【先前技術】

對於智慧型手機等行動電話或PDA(Personal Digital Assistant，個人數位助理)等行動裝置，為保護顯示器，而使用覆蓋玻璃。近年來，要求行動裝置向薄型化、輕量化之技術，並推進覆蓋玻璃之輕量化及薄板化。一般而言，若玻璃板變薄，則強度下降，故而要求較先前強度更高之覆蓋玻璃。

作為提高玻璃板之強度之方法，開發有藉由離子交換法等將玻璃板化學強化之技術(例如專利文獻1)。於專利文獻1中，揭示有藉由利用化學強化於玻璃板之表面上形成壓縮應力層，而抑制彎曲，或不易破損之玻璃板及其製造方法。

先前技術文獻

專利文獻

專利文獻1：日本專利特開平7-223845號公報

【發明內容】

發明所欲解決之問題

由於覆蓋玻璃於其主表面上受到相較於外部更大之應力，故而要求更高強度、更為輕量，本發明者等人發現：藉由於化學強化後或化學強化前進行蝕刻，可提高覆蓋玻璃之下述球環強度或邊緣強度，提高覆蓋玻璃之對於破裂之耐受性。

因此，本發明之目的在於提供一種可提高覆蓋玻璃之強度之化學強化玻璃之製造方法。

解決問題之技術手段

本發明者等人發現：藉由於將玻璃板化學強化後，蝕刻該玻璃板之表面(以下有稱為主表面之情形)及邊緣(以下有稱為端面之情形)，可提高邊緣強度，抑制玻璃之破裂，並可高效率地獲得強度提高之覆蓋玻璃，從而完成本發明。

又，本發明者等人發現：藉由使用滿足特定之必要條件的組成之玻璃作為本發明之較佳態樣之一，可提高蝕刻率從而提高製造效率。進而，本發明者等人發現：藉由將玻璃之蝕刻量設為特定之範圍作為本發明之較佳態樣之一，可進一步提高玻璃之邊緣強度。

即，本發明如以下所述。

1.一種化學強化玻璃之製造方法，其包括將玻璃化學強化之化學強化步驟，及

於該化學強化步驟後，將該玻璃之表面及邊緣蝕刻之強化後蝕刻步驟。

2.一種化學強化玻璃之製造方法，其係包括將玻璃化學強化之化學強化步驟，及

於該化學強化步驟後，將該玻璃之表面及邊緣蝕刻之強化後蝕刻步驟者，該玻璃以下述氧化物基準之莫耳百分率表示，含有SiO₂ 55~80%、Al₂O₃ 0~20%、B₂O₃ 0~10%、MgO 0~15%、CaO 0~10%、Li₂O 0~20%、Na₂O 0~25%、K₂O 0~15%、ZrO₂ 0~10%，Li₂O及Na₂O之含量之合計為8~25%，使用SiO₂之含量、Li₂O、Na₂O及K₂O之含量之合計R₂O及ZrO₂之含量藉由下述式算出之e為73以下。

$$e = \text{SiO}_2 + 0.3 \times \text{R}_2\text{O} + 0.15 \times \text{ZrO}_2$$

3.如前項2所記載之化學強化玻璃之製造方法，其中上述玻璃之

MgO及CaO之含量之合計為0~15%。

4.如前項2或3所記載之化學強化玻璃之製造方法，其中上述玻璃之Li₂O、Na₂O及K₂O之含量之合計為25%以下。

5.如前項2至4中任一項所記載之化學強化玻璃之製造方法，其中上述玻璃之Na₂O為0~20%、K₂O為0~10%、ZrO₂為0~5%。

6.如前項2至5中任一項所記載之化學強化玻璃之製造方法，其中上述玻璃之ZrO₂為0~2.5%。

7.一種化學強化玻璃之製造方法，其包括將玻璃化學強化之化學強化步驟，及

於該化學強化步驟後，將該玻璃之表面及邊緣蝕刻4 μm以上之強化後蝕刻步驟。

8.如前項7所記載之化學強化玻璃之製造方法，其中上述玻璃為玻璃板，於化學強化步驟與強化後蝕刻步驟之間包括利用具有1000號以上之較粗粒度的研磨材料將該玻璃板之主表面與端面之交叉部分進行精研磨之主表面端部研磨步驟。

9.如前項7或8所記載之化學強化玻璃之製造方法，其中上述玻璃為玻璃板，於化學強化步驟與強化後蝕刻步驟之間包括以該玻璃板之主表面與端面之交叉部分之表面粗糙度Ra成為0.1~30 μm之方式進行精研磨之主表面端部研磨步驟。

10.如前項8或9所記載之化學強化玻璃之製造方法，其中於上述強化後蝕刻步驟中，將上述玻璃板之表面及邊緣蝕刻30 μm以下。

11.如前項1至10中任一項所記載之化學強化玻璃之製造方法，其中上述化學強化玻璃為經化學強化之覆蓋玻璃。

12.一種化學強化玻璃之製造方法，其包含將玻璃板之表面及邊緣濕式蝕刻7 μm以上之強化前蝕刻步驟，及

於該蝕刻步驟後，將玻璃板化學強化之化學強化步驟。

13.如前項12所記載之化學強化玻璃之製造方法，其中於上述強化前蝕刻步驟中，將上述玻璃板之表面及邊緣蝕刻50 μm以下。

14.如前項12或13所記載之化學強化玻璃之製造方法，其中於上述強化前蝕刻步驟中，將上述玻璃板之表面及邊緣蝕刻10~40 μm。

15.如前項1至14中任一項所記載之化學強化玻璃之製造方法，其中上述化學強化玻璃表面之算術平均粗糙度Ra為1 nm以下。

16.如前項1至15中任一項所記載之化學強化玻璃之製造方法，其中上述玻璃之於25℃之5% HF水溶液中之蝕刻率為0.50 μm/cm²/min以上。

發明之效果

根據本發明之覆蓋玻璃之製造方法，藉由將玻璃化學強化後，將玻璃之表面及邊緣蝕刻，可抑制過剩之蝕刻所導致之表面粗糙並且使龜裂之頂端鈍化，因此可高效率地獲得球環強度或邊緣強度較高，且對於破裂之耐受性提高之覆蓋玻璃。

又，作為本發明之第一實施態樣，以下述氧化物基準之莫耳百分率表示，將玻璃設為含有SiO₂ 55~80%、Al₂O₃ 0~20%、B₂O₃ 0~10%、MgO 0~15%、CaO 0~10%、Li₂O 0~20%、Na₂O 0~25%、K₂O 0~15%、ZrO₂ 0~10%，Li₂O及Na₂O之含量之合計為8~25%，使用SiO₂之含量、Li₂O、Na₂O及K₂O之含量之合計R₂O及ZrO₂之含量藉由下述式算出之e為73以下之玻璃，藉此可提高蝕刻率而縮短蝕刻處理所需要之時間，從而提高製造效率。

$$e = \text{SiO}_2 + 0.3 \times \text{R}_2\text{O} + 0.15 \times \text{ZrO}_2$$

又，作為本發明之第二實施態樣，藉由將強化後蝕刻步驟中之玻璃之表面及邊緣之蝕刻量設為4 μm以上，於玻璃為玻璃板之情形，即便不對其邊緣，尤其是玻璃板之表面與邊緣之交叉部分進行鏡面研磨，亦可進一步提高玻璃之邊緣強度。

【圖式簡單說明】

圖1係對覆蓋玻璃所產生之4種破碎模式進行說明之圖。

圖2係例示化學強化後之玻璃板之殘留應力的厚度方向分佈之模式圖。

圖3係用以說明強度試驗之方法之概略圖。

圖4係表示供至化學強化之玻璃之組成與蝕刻率之相關之圖表。

圖5係表示表現玻璃之組成之式 $e(\text{SiO}_2 + 0.3 \times \text{R}_2\text{O} + 0.15 \times \text{ZrO}_2)$ 與蝕刻率之相關性之圖表。

圖6係用以說明本發明之第二實施態樣之較佳態樣的玻璃板之剖面圖。

圖7(a)及(b)係表示強化後蝕刻量與強度提高比率之相關關係之圖表。

【實施方式】

以下，對本發明之化學強化玻璃之製造方法的較佳實施形態進行說明。

本發明係關於一種覆蓋玻璃之製造方法，其包括將玻璃化學強化之化學強化步驟，及於該化學強化步驟後，將該玻璃之表面及邊緣蝕刻之強化後蝕刻步驟。

[玻璃之組成]

其次，關於本發明之玻璃之組成，若無特別說明，則使用莫耳百分率表示含量進行說明。

於本發明之第一實施態樣中，玻璃之組成以下述氧化物基準之莫耳百分率表示，含有 SiO_2 55~80%、 Al_2O_3 0~20%、 B_2O_3 0~10%、 MgO 0~15%、 CaO 0~10%、 Li_2O 0~20%、 Na_2O 0~25%、 K_2O 0~15%、 ZrO_2 0~10%， Li_2O 及 Na_2O 之含量之合計為8~25%，上述 e 為73以下。

SiO_2 為構成玻璃之骨格之成分，係必需者，又，為減少於玻璃表面上留下損傷(壓痕)時之龜裂之產生或減小化學強化後留下壓痕時之破碎率之成分。 SiO_2 未達55%時，作為玻璃之穩定性或耐候性或碎片耐受性下降。 SiO_2 較佳為58%以上，更佳為60%以上。 SiO_2 超過80%時，玻璃之黏性增大而熔融性降低。就提高蝕刻率之觀點而言較典型為75%以下。

Al_2O_3 雖非必需者，但為用於提高離子交換性能及碎片耐受性之有效之成分，為增大表面壓縮應力之成分，或為減小留下壓痕時之龜裂產生率之成分。含有 Al_2O_3 之情形，較佳為其含量為5%以上。 Al_2O_3 超過20%時，玻璃之黏性變高而均質之熔融變得困難。 Al_2O_3 較佳為17%以下，較典型為13%以下。

B_2O_3 雖非必需者，但為了高溫下之熔融性或玻璃強度之提高等，亦可於10%以下之範圍內含有。 B_2O_3 超過10%時，有變得不易於獲得均質之玻璃，而玻璃之成型變得困難之虞，或有龜裂耐受性降低之虞。較典型為不含有 B_2O_3 。

MgO 雖非必需者，但為增大表面壓縮應力之成分，或為提高熔融性之成分。於欲降低高溫下之黏性，並獲得較高表面應力之情形時，較佳為含有 MgO 1%以上，更佳為2%以上，進而較佳為4%以上。又， MgO 超過15%時，有玻璃變得易於失透，或硝酸鉀熔融鹽中之 NaNO_3 濃度所導致之表面壓縮應力之變化變大之虞，較佳為13%以下。

CaO 雖非必需者，但為了提高高溫下之熔融性，或變得不易於引起失透，亦可於10%以下之範圍內含有。 CaO 超過10%時，離子交換速度或對於龜裂產生之耐受性降低。

MgO 及 CaO 之含量之合計較佳為15%以下。超過15%時，有離子交換速度變慢，用於獲得所期望之應力層深度之時間變得過長之虞。

Li_2O 及 Na_2O 為離子交換成分，必須含有至少任一成分。 Li_2O 及 Na_2O 之含量合計未達8%時，變得難以藉由離子交換而形成所期望之表面壓縮應力層。 Li_2O 及 Na_2O 之合計超過25%時，有耐候性變得不充分之虞。

Li_2O 為藉由離子交換形成表面壓縮應力層，或提高玻璃之熔融性之成分。含有 Li_2O 之情形，其含量較佳為9%以上，更佳為10%以上。 Li_2O 超過20%時，耐候性降低，或變得易於由壓痕產生龜裂。較佳為17%以下。

Na_2O 為藉由離子交換形成表面壓縮應力層，或提高玻璃之熔融性之成分。含有 Na_2O 之情形，其含量較佳為8%以上，更佳為9%以上。 Na_2O 超過25%時，耐候性降低，或變得易於由壓痕產生龜裂。較佳為20%以下。

K_2O 雖非必需者，但為了增大離子交換速度，亦可於15%以下之範圍內含有。超過15%時，有變得易於由壓痕產生龜裂，或硝酸鉀熔融鹽中之 NaNO_3 濃度所導致之表面壓縮應力之變化變大之虞。 K_2O 較佳為10%以下，更佳為6%以下，較典型為3%以下。於欲減小硝酸鉀熔融鹽中之 NaNO_3 濃度所導致之表面壓縮應力之變化之情形時，較佳為不含有 K_2O 。

較佳為 Li_2O 、 Na_2O 及 K_2O 之含量之合計 R_2O 為25%以下。超過25%時，有耐候性變得不充分之虞。

ZrO_2 雖非必需者，但為了降低高溫下之黏性，或為了增大表面壓縮應力，亦可於最多為10%之範圍內含有。 ZrO_2 超過10%時，有由壓痕產生龜裂之可能性變高之虞。較佳為5%以下，更佳為2.5%以下。

本發明之玻璃本質上包含以上所說明之成分，但亦可於無損本發明之目的之範圍內含有其他成分。於含有此種成分之情形時，較佳為該等成分之含量之合計未達2%，更佳為1%以下。以下，對上述其

他成分例示性地進行說明。

爲了提高玻璃之高溫下之熔融性，亦有例如含有最多爲2%之ZnO之情形，較佳爲1%以下，於以浮式法製造之情形等時，較佳爲設爲0.5%以下。ZnO超過0.5%時，有浮式法成型時進行還原而成爲製品缺點之虞。較典型爲不含有ZnO。

藉由TiO₂與存在於玻璃中之Fe離子共存，有降低可見光穿透率，使玻璃著色爲褐色之虞，故而即便含有，亦較佳爲1%以下，較典型爲不含有。

視需要可含有SrO，但由於其相較於MgO及CaO，降低離子交換速度之效果更大，故而即便於含有之情形，亦較佳爲其含量未達1%。較典型爲不含有SrO。

由於BaO於鹼土類金屬氧化物之中降低離子交換速度之效果最大，故而設爲不含有BaO，或即便於含有之情形，亦較佳爲其含量設爲未達1%。

含有SrO或BaO之情形，較佳爲該等之含量之合計爲1%以下，更佳爲未達0.3%。

於含有CaO、SrO、BaO及ZrO₂中任一個以上之情形，較佳爲該等4成分之含量之合計未達1.5%。該合計爲1.5%以上時，有離子交換速度降低之虞，較典型爲1%以下。

亦可適當含有SO₃、氮化物或氟化物等作爲玻璃熔融之時之澄清劑。然而，爲了提高觸控面板等顯示器裝置之可見度，較佳爲儘量減少可以於可見光範圍中能吸收之Fe₂O₃、NiO或Cr₂O₃等原料中之雜質之形式而混入之成分，各自以質量百分率表示較佳爲0.15%以下，更佳爲0.05%以下。

本發明者等人對根據表示玻璃之組成之下述式而算出的e與蝕刻率之相關性進行解析，結果可知有如圖5所示之相關關係。如圖5所

示，若 e 超過73，則有蝕刻率變得小於 $0.5 \mu\text{m}/\text{cm}^2/\text{min}$ ，玻璃之蝕刻所需要之時間變長之虞。因此，於本發明之第一實施態樣中，對於玻璃之組成，使用 SiO_2 、 R_2O 及 ZrO_2 之各含量藉由下述式而算出之 e 為73以下，較佳為72以下。

$$e = \text{SiO}_2 + 0.3 \times \text{R}_2\text{O} + 0.15 \times \text{ZrO}_2$$

作為供於化學強化處理之玻璃，例如使用以下之組成之玻璃。

(i)以莫耳%表示之組成計，包含50～80%之 SiO_2 、0～25%之 Al_2O_3 、0～25%之 Na_2O 、0～15%之 RO 之玻璃

(ii)以莫耳%表示之組成計，包含 SiO_2 50～70%、 Al_2O_3 0～25%、 Na_2O 0～25%、 CaO 0～5%、 Li_2O 0～20%、 K_2O 0～15%、 MgO 0～20%，及 ZrO_2 0～10%之玻璃

(iii)以莫耳%表示之組成，含有 SiO_2 55～70%、 Al_2O_3 5～20%、 Na_2O 5～20%、 CaO 0～1%、 K_2O 0～10%、 MgO 0～15%及 ZrO_2 0～5%之玻璃

(iv)以莫耳%表示之組成，含有 SiO_2 60～70%、 Al_2O_3 5～20%、 Na_2O 5～20%、 CaO 0～1%、 K_2O 0～5%、 MgO 0～15%及 ZrO_2 0～3%之玻璃

(v)以莫耳%表示之組成，含有 SiO_2 60～70%、 Al_2O_3 5～20%、 Na_2O 5～20%、 CaO 0～1%、 K_2O 0～5%、 MgO 7～15%及 ZrO_2 0～3%之玻璃

(vi)以莫耳%表示之組成，含有 SiO_2 60～70%、 Al_2O_3 5～20%、 Na_2O 5～20%、 CaO 0～1%、 K_2O 0～5%、 MgO 8～15%及 ZrO_2 0～3%之玻璃

(vii)以莫耳%表示之組成計，含有 SiO_2 50～70%、 Al_2O_3 0～25%、 Na_2O 0～25%、 CaO 0～5%、 Li_2O 0～20%、 K_2O 0～15%、 MgO 0～20%、及 ZrO_2 0～10%，不含有 LiO_2 之玻璃

(viii)以莫耳%表示之組成，含有 SiO_2 60~70%、 Al_2O_3 5~20%、 Na_2O 5~20%、 CaO 0~1%、 K_2O 0~5%、 MgO 0~15%及 ZrO_2 0~3%，不含有 LiO_2 之玻璃

以下，對玻璃為板狀之情形，即玻璃為玻璃板，尤其是覆蓋玻璃之情形進行說明，但本發明並非限定於此，例如亦可為玻璃容器。玻璃板藉由浮式法、熔融下拉法、狹縫下拉法或再曳引法等方法製作。

又，玻璃板之厚度根據用途而有所不同，於行動電話等之覆蓋玻璃用途之情形，通常較佳為0.2 mm~2.5 mm。

[化學強化步驟]

於化學強化步驟中，對玻璃之表面進行離子交換，從而形成壓縮應力殘留之表面層。具體而言，以玻璃轉移點以下之溫度，藉由離子交換將玻璃板表面之離子半徑較小之鹼金屬離子(典型而言，Li離子、Na離子)取代為離子半徑更大之鹼離子(典型而言，相對於Li離子為Na離子或K離子，相對於Na離子為K離子)。藉此，於玻璃之表面殘留壓縮應力，且提高玻璃之強度。

圖2表示顯示化學強化後之玻璃板之殘留應力 S 的厚度方向分佈之模式圖。於圖2中，分別有 S_1 表示玻璃板之一面層(稱為表面層)之最大殘留壓縮應力、 S_2 表示另一面層(稱為背面層)之最大殘留壓縮應力(通常， $S_1 = S_2$)， D_1 表示表面層之厚度， D_2 表示背面層之厚度， D 表示玻璃板之厚度， T 表示存在於表面層與背面層之間之中間層之平均殘留拉伸應力。又，圖2中之水平軸表示以表面層為基準點(=0)之情形之板厚方向之距離。

如圖2所示，殘留於表面層或背面層之壓縮應力有自表面及背面朝向內部緩緩地變小之傾向。另一方面，作為形成殘留壓縮應力之表面層及背面層等之反作用，於表面層與背面層之間，形成殘留拉伸應

力之中間層。此時，殘留於中間層之拉伸應力大致成爲一定。

圖2中之 S_1 、 S_2 (通常 $S_2 = S_1$)、 D_1 、 D_2 (通常 $D_2 = D_1$)、 T 可利用強化處理條件進行調節，熟知本技藝者可利用化學強化用之處理液之濃度或溫度，或者將化學強化用之玻璃浸漬於處理液中之時間等進行調節。

化學強化之條件及方法並無特別限定，可使用眾所周知之方法。作爲化學強化之方法，若爲可將玻璃表層之 Li_2O 或 Na_2O 與熔融鹽中之 Na_2O 或 K_2O 進行離子交換者，則並無特別限定，例如，可列舉將玻璃浸漬於經加熱之硝酸鉀(KNO_3)熔融鹽中之方法。

用以於玻璃上形成具有所期望之表面壓縮應力之化學強化層(表面壓縮應力層)之離子交換處理之條件雖根據玻璃之厚度而有所不同，但溫度條件較佳爲 $520^\circ C$ 以下，更佳爲 $500^\circ C$ 以下，又，較佳爲 $350^\circ C$ 以上，更佳爲 $400^\circ C$ 以上。

又，進行離子交換處理之時間較佳爲1~72小時，更佳爲2~24小時。爲了提高生產性，較佳爲12小時以下。作爲熔融鹽，例如可列舉 KNO_3 等。

具體而言，例如較典型爲使玻璃浸漬於 $400\sim 500^\circ C$ 之 KNO_3 熔融鹽中1~72小時。又，於化學強化後，由於去除附著於玻璃板上之熔融鹽等附著物等之目的，較佳爲利用水進行清洗。

爲了使化學強化所引起之強度提高效果成爲有效者，較佳爲具有相較於形成於玻璃表面之微龜裂更深之表面壓縮應力層，較佳爲藉由化學強化產生之表面壓縮應力層之深度爲 $6\ \mu m$ 以上。又，若於使用時留下超過表面壓縮應力層之深度之損傷，則關係到玻璃之破碎，故而較佳爲表面壓縮應力層較深，更佳爲 $10\ \mu m$ 以上，進而較佳爲 $20\ \mu m$ 以上，較典型爲 $30\ \mu m$ 以上。

另一方面，若表面壓縮應力層較深，則內部拉伸應力變大，而

破碎時之衝擊變大。即，可知若內部拉伸應力較大，則於玻璃破碎時有成爲碎片而粉碎地飛散之傾向。對於厚度1 mm以下之玻璃，若表面壓縮應力層之深度超過70 μm ，則破碎時之飛散變得顯著。因此，本發明之覆蓋玻璃較佳爲表面壓縮應力層之深度爲70 μm 以下。

本發明之覆蓋玻璃亦根據包裝之電子機器，於例如在表面上留下接觸損傷之概率較高之面板等之用途中，爲了安全亦考慮事先將表面壓縮應力層之深度變薄，更佳爲60 μm 以下，進而較佳爲50 μm 以下，較典型爲40 μm 以下。

再者，本發明之覆蓋玻璃之表面壓縮應力CS(單位：MPa)及壓縮應力層之厚度DOL(單位： μm)可藉由測定雙折射而測定。又，表面壓縮應力層之深度可使用EPMA(electron probe micro analyzer，電子探針微量分析儀)等而測定。

[覆蓋玻璃之破裂]

將覆蓋玻璃之破裂分類爲已分類之4種破碎模式(1.端面・表面破裂、2.端面・背面破裂、3.面・背面破裂、4.面・表面破裂)。以下，對4種破碎模式，一面參照圖1一面進行說明。

(1.端面・表面破裂)

端面・表面破裂亦稱爲赫茲破碎(赫茲龜裂破裂)，係於向覆蓋玻璃之端面施加衝擊時，以產生於衝擊面(端面)之稱爲赫茲錐之圓錐狀之斷裂面作爲起點而產生破碎者。關於該端面・表面破裂，可根據下述赫茲破裂試驗測定其耐受性。

(2.端面・背面破裂)

端面・背面破裂係於向覆蓋玻璃之端面施加衝擊時，以藉由於與衝擊面爲相反側之非衝擊面(端面)產生之拉伸應力產生之損傷作爲起點而產生破碎者。關於該端面・背面破裂，可藉由下述之背面破裂試驗而測定其耐受性。

(3.面・背面破裂)

面・背面破裂係於向覆蓋玻璃之主面施加衝擊時，以藉由於與衝擊面為相反側之非衝擊面(主面)產生之拉伸應力產生之損傷作為起點而產生破碎者。關於該面・背面破裂，可藉由下述之落球試驗而測定其耐受性。

(4.面・表面破裂)

面・表面破裂係於向覆蓋玻璃之主面施加衝擊時，以穿透壓縮應力層之損傷作為起點，玻璃以較慢之速度破裂之緩慢龜裂所導致之破裂(以下，亦將此種玻璃之破裂方法稱為緩慢龜裂破裂)。該緩慢龜裂破裂一般而言破裂破片較少，最典型為一條龜裂自破碎起點延伸，而附有觸摸傳感器之化學強化玻璃破裂為2片之現象，為用於行動電話、個人數位助理(PDA)或平板PC(Personal Computer，個人電腦)等具有觸控面板功能之顯示裝置之覆蓋玻璃中可見之較典型之破裂。

[蝕刻步驟]

供於藉由離子交換之化學強化之玻璃較佳為去除玻璃之表面上之損傷(龜裂)、或存在玻璃之彎曲或凹坑之層。例如，於玻璃之表面上，一般存在稱為格里菲思微裂紋之龜裂。對玻璃之表面施加拉伸應力之情形，於該龜裂處產生應力集中，從而龜裂發展，導致玻璃之破碎。

因此，於本發明之第二實施態樣中，藉此蝕刻將化學強化後之玻璃之表面上之損傷(龜裂)、或存在玻璃之彎曲或凹坑之層去除4 μm 以上，藉此可提高邊緣強度。於化學強化後蝕刻玻璃之表面及邊緣之層之厚度為4 μm 以上，較佳為5 μm 以上，更佳為7 μm 以上。

於本發明之第二實施態樣中，較佳為於化學強化步驟與強化後蝕刻步驟之間包括利用具有1000號(JIS R6001，1996年)以上之較粗粒度之研磨劑將作為玻璃板之主表面與端面之交叉部分之主表面端部精

研磨之主表面端部研磨步驟。

使用圖6說明第二實施態樣之較佳態樣之具體例。圖6係表示玻璃板10之剖面圖之圖。所謂主表面端部14，係指玻璃板10之主表面12與端面13之交叉部分，屬於端面13。端面13為玻璃板10之側面部，圖中之符號11為倒角部。

由於主表面端部係成為破碎起點之可能性較高之處，故而於化學強化步驟與強化後蝕刻步驟之間包括利用具有1000號(JIS R6001，1996年)以上之較粗粒度之研磨劑將主表面端部精研磨之主表面端部研磨步驟，藉此可不對玻璃板端面進行鏡面研磨而提高玻璃板之邊緣強度。若利用較1000號(JIS R6001，1996年)粒度更小之研磨材料進行研磨，則進入所謂之鏡面研磨之區域，產生精研磨前之研磨步驟數或時間增多，精研磨步驟本身之時間變長等問題。

作為具有較1000號(JIS R6001，1996年)更粗之粒度之研磨材料，具體而言，例如，可列舉800號及325號等。

於玻璃板10中，通常如圖6所示進行倒角加工，但倒角部11之形狀未限定，可進行所謂之R倒角(於具有曲率之變圓之面倒角)，亦可不進行倒角。精研磨一般利用研磨石進行，但並非限定於此，例如亦可使用研磨布紙或研磨漿料進行。主表面端部14之研磨通常於端面13之研磨時同時進行。

又，於本發明之第二實施態樣中，較佳為於化學強化步驟與強化後蝕刻步驟之間包括以玻璃板之主表面與端面之交叉部分之表面粗糙度Ra成為0.1~30 μm 之方式進行精研磨之主表面端部研磨步驟。更佳為Ra為0.2 μm 以上，進而較佳為10 μm 以下。由於主表面端部係成為破碎起點之可能性較高之處，故而藉由進行此種研磨，可提高玻璃板之邊緣強度。

藉由將Ra設為0.1 μm 以上，進入所謂之鏡面研磨之區域，雖有產

生精研磨前之研磨步驟數或時間增多，精研磨步驟本身之時間變長等問題之虞，但可防止此種問題。藉由將Ra設為30 μm 以下，可減小主表面端部成爲破碎起點之可能性。

於第二實施態樣中，於化學強化後將玻璃之表面及邊緣濕式蝕刻之層之厚度較佳爲30 μm 以下，更佳爲20 μm 以下。藉由將其設爲30 μm 以下，可防止利用325號之研磨材料等將主表面端部精研磨時，降低邊緣彎曲強度[圖7(b)]。

利用325號之研磨材料進行精研磨時較佳爲20 μm 以下[圖7(b)]。利用800號之研磨材料進行精研磨時較佳爲7 μm 以下[圖7(a)]。再者，該蝕刻量較佳爲壓縮應力層之深度之50%以下，更佳爲30%以下。藉由設爲50%以下，可防止邊緣彎曲強度降低。

於本發明之第2實施態樣中，將化學強化後之玻璃蝕刻4 μm 以上，可使龜裂之頂端鈍化，降低龜裂頂端之應力集中，從而提高邊緣強度，故而可抑制由4種破碎模式所含之〈1.端面・表面破裂〉、〈2.端面・背面破裂〉導致之破裂。

藉由本發明之製造方法而獲得之覆蓋玻璃之邊緣強度較佳爲400 MPa以上，更佳爲500 MPa以上，進而較佳爲600 MPa以上。邊緣強度可藉由按照「JIS R 1601(2008年)精細陶瓷抗彎強度試驗方法」之三點彎曲試驗或四點彎曲試驗而測定。

〈1.端面・表面破裂〉可藉由赫茲破裂試驗求出破裂強度。赫茲破裂試驗係藉由對玻璃端面撞擊超硬材料之細徑之圓柱棒而於玻璃端面之表面產生赫茲應力，藉此產生赫茲龜裂破裂者，可藉由圓柱棒之衝擊能量(撞擊能量 $J = \text{高度}m \times \text{重量}kg \times 9.8 \text{ m/s}^2$)測定由〈1.端面・表面破裂〉導致之耐受性。

〈2.端面・背面破裂〉可藉由背面破裂試驗求出破裂強度。背面破裂試驗係藉由對玻璃端面撞擊粗徑之超硬材料之圓柱棒而於玻璃端

面之背面側產生衝擊拉伸應力，從而產生端面・背面破裂者，可藉由圓柱棒之衝擊能量(撞擊能量 $J = \text{高度}m \times \text{重量}kg \times 9.8 \text{ m/s}^2$)測定由<2.端面・背面破裂>導致之耐受性。

於本發明中，亦可於化學強化前將玻璃之表面及邊緣蝕刻。於化學強化前將玻璃之表面及邊緣蝕刻之層之厚度較佳為7 μm 以上，更佳為10 μm 以上，進而較佳為15 μm 以上。又，較佳為50 μm 以下，更佳為40 μm 以下。藉由將於化學強化前將玻璃之表面及邊緣蝕刻之層之厚度設為10 μm 以上，可提高玻璃之邊緣強度，提高對破裂之耐受性。又，藉由將於化學強化前蝕刻之層之厚度設為50 μm 以下，可使龜裂之頂端鈍化，更提高邊緣強度。

藉由蝕刻化學強化前之玻璃從而去除含有缺陷及微細之凹凸之異質層，可減少成為破碎之起點之缺陷從而提高球環強度，故而可抑制4種破碎模式所含之<3.面・背面破裂>導致之破裂。

藉由本發明之製造方法而獲得之覆蓋玻璃之球環強度較佳為2.0 kN，更佳為2.2 kN，進而較佳為2.4 kN。藉由球環強度為2.0 kN以上，可抑制<3.面・背面破裂>導致之破裂。再者，球環強度於實施例中利用下述方法測定。

<3.面・背面破裂>可藉由落球試驗求出破裂強度。落球試驗係藉由落球衝擊於玻璃之背面產生拉伸應力，藉此產生面・背面破裂者，可藉由落球能量(落球能力 $J = \text{高度}m \times \text{重量}kg \times 9.8 \text{ m/s}^2$)測定由<3.面・背面破裂>導致之耐受性。

(蝕刻條件)

於本發明之製造方法中，亦可於化學強化前、化學強化後兩者時包括蝕刻步驟。作為蝕刻液，較佳為含有選自氫氟酸(HF)、六氟矽酸、及緩衝氫氟酸所組成之群中之至少一種之溶液，較典型為使用含有氫氟酸之蝕刻液。

作為含有氫氟酸之蝕刻液，例如可列舉氫氟酸、以氫氟酸作為主成分之酸性溶液、於氫氟酸中含有硫酸、鹽酸、磷酸、硝酸、氟矽酸中至少1種酸之混合酸。

蝕刻率較佳為 $0.50 \mu\text{m}/\text{cm}^2/\text{min}$ 以上，更佳為 $0.60 \mu\text{m}/\text{cm}^2/\text{min}$ 以上，進而較佳為 $0.70 \mu\text{m}/\text{cm}^2/\text{min}$ 以上。藉由將蝕刻率設為 $0.50 \mu\text{m}/\text{cm}^2/\text{min}$ 以上，可縮短蝕刻步驟所需要之時間，以更高效率製造覆蓋玻璃。蝕刻率可藉由適當調整供於化學強化之玻璃之組成、蝕刻液之溫度或濃度等而進行調整。

蝕刻溫度通常較佳為 $10^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ ，更佳為 $20^\circ\text{C} \sim 40^\circ\text{C}$ 。進而，蝕刻時間通常較佳為30秒 \sim 30分鐘，更佳為1分鐘 \sim 10分鐘。該等蝕刻之條件係業者可根據所使用之玻璃基板之材質，以不析出反應物之方式適當選擇者。

由於蝕刻後之玻璃板之表面上有附著物附著之情形，故而較佳為清洗處理後之玻璃板。作為清洗方法，並無特別限定，可使用眾所周知之方法，例如可於施加超音波之狀態下，利用硫酸、鹽酸或硝酸等水溶液進行清洗。

[其他步驟]

本發明之覆蓋玻璃之製造方法亦可包括於化學強化之步驟之前，去除存在於玻璃板之表面之損傷(龜裂)或玻璃板之彎曲或凹坑之其他步驟。作為於化學強化處理之前去除玻璃板之表面之龜裂之方法，與上述去除表面異質層之步驟相同地，可列舉研磨玻璃板之表面之方法。

於研磨玻璃板之表面而去除龜裂之情形，只要可去除存在於玻璃表面之龜裂，並未限定研磨方法。例如，可列舉使用包含氧化鈾等稀土類氧化物、氧化鋯、氧化鋁、氧化鎂、氧化矽(包含膠體氧化矽)、碳化矽、氧化錳、氧化鐵、金剛石、氮化硼及鋯英石等研磨粒

之漿料進行研磨等。該等研磨粒可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

於上述之研磨粒之群中，與上述去除表面異質層之步驟相同地，使用含有平均粒徑80 nm以下之膠體氧化矽作為研磨粒之漿料進行研磨，可均勻地研磨玻璃板之表面，可達成充分之強度，故而較佳。

又，於使用包含氧化鈾等稀土類氧化物、氧化鋯、氧化鋁、氧化鎂、氧化矽、碳化矽、氧化錳、氧化鐵、金剛石、氮化硼及鋯英石等眾所周知之研磨粒之漿料進行研磨後，更佳為使用含有平均粒徑80 nm以下之膠體氧化矽作為研磨粒之漿料進行研磨。

[覆蓋玻璃]

本發明之覆蓋玻璃之算術平均粗糙度Ra較佳為1 nm以下，更佳為0.7 nm以下，進而較佳為0.5 nm以下，特佳為0.4以下。藉由算術平均粗糙度Ra為1 nm以下，可充分提高球環強度。

算術平均粗糙度Ra[JIS B0601(1994年)]係自粗糙度曲線中於其平均線之方向上僅抽出基準長度，於該抽出部分之平均線之方向上取X軸，於縱向放大率之方向上取Y軸，以 $y = f(x)$ 表示粗糙度曲線之時，將藉由下述式所求出之值以奈米(nm)表示者。

[數1]

$$Ra = \frac{1}{\ell} \int_0^{\ell} |f(x)| dx$$

算術平均粗糙度Ra例如可使用非接觸表面形狀測定機(Zygo公司製造之NewView5032)進行測定。

覆蓋玻璃之製造方法根據用途亦有所不同，作為除上述化學強化步驟及蝕刻步驟以外之其他步驟，並無特別限定。如下表示一例，但本發明並非限定於此例。

首先，使所準備之玻璃素板經由切斷、開孔、切口、研磨或線倒角等步驟，成形為最終完工所期望之大小、形狀。此時，為了其後步驟之操作之提高及削減製程成本，亦可事先切斷為較最終完工所期望之大小更大之大小，於所有加工步驟完成後，成形為所期望之大小、形狀。

成形之玻璃藉由本發明之玻璃強化方法而強化。於經強化之玻璃上，進行印刷、防反射塗層、功能性膜之貼合等，從而製造覆蓋玻璃。

本發明之覆蓋玻璃可用於行動電話、數位相機或觸控面板顯示器等之顯示器用覆蓋玻璃。

本發明之製造方法於玻璃之質量為1.0 kg以上之情形時，本發明尤其奏效，而較佳。又，於玻璃之大小為1 m見方以上之情形時較佳。於玻璃之厚度為0.3 mmt之情形時較佳。

於上述玻璃之質量、大小或厚度之情形時本發明尤其奏效而較佳係由於：若玻璃變大，則面之大小變大，並且邊緣之長度變長，從而導致存在較深損傷之可能性變高，或若玻璃變重，則因玻璃之自重而變得向其較深之損傷施加較大之力。

實施例

以下藉由實施例等具體說明本發明，但本發明並不受該等例限定。

所謂實施例及比較例中之底面及頂面，意指於利用浮式法之成形之時，接觸於熔融錫之面(底面)、及其相反側之面(頂面)。

於以下之實施例及比較例中，將其次之各步驟適當組合而進行。

(化學強化)

將平板玻璃浸漬於 KNO_3 熔融鹽中，進行離子交換處理後，藉由

冷卻至室溫附近而進行化學強化。此時，將 KNO_3 熔融鹽之溫度設為 435°C ，浸漬時間設為4小時。將所獲得之化學強化玻璃水洗，供於下一步驟。

(氧化鈾研磨)

將平均粒子直徑(d_{50})為 $1\ \mu\text{m}$ 之氧化鈾分散於水中而製作漿料作為研磨漿料，使用所獲得之漿料，將平板玻璃研磨約 $3.0\ \mu\text{m}$ 。

(膠體氧化矽研磨)

將平均粒子直徑(d_{50})為 $80\ \text{nm}$ 之膠體氧化矽(COMPOL80，Fujimi Incorporated公司製造)分散於水中而製作漿料作為研磨漿料，使用所獲得之漿料將平板玻璃研磨約 $0.2\ \mu\text{m}$ 。

(蝕刻)

使用氫氟酸及鹽酸之混合酸(氫氟酸0.55質量%、鹽酸5.8質量%)作為蝕刻液，將平板玻璃於 20°C 下蝕刻5分鐘。

[實施例1]

於實施例1-1~1-4及比較例1-1~1-3中，使用藉由浮式法成形後切斷而獲得之縱向 $50\ \text{mm}$ ×橫向 $50\ \text{mm}$ ×厚度 $1.1\ \text{mm}$ 之平板玻璃。所使用之平板玻璃之組成以氧化物基準之莫耳%表示，為 SiO_2 ：64%、 Al_2O_3 ：8%、 MgO ：11%、 Na_2O ：12.5%、 ZrO_2 ：0.5%。

(實施例1-1)

於藉由上述化學強化步驟將平板玻璃強化後，進行濕式蝕刻。上述濕式蝕刻係對頂面進行。

(實施例1-2)

對平板玻璃進行氧化鈾研磨，於藉由化學強化步驟將平板玻璃強化後，進行濕式蝕刻。上述氧化鈾研磨及濕式蝕刻係對頂面進行。

(實施例1-3)

於對平板玻璃進行氧化鈾研磨後，進行膠體氧化矽研磨，於藉

由化學強化步驟將平板玻璃強化後，進行濕式蝕刻。上述氧化鈾研磨、膠體氧化矽研磨及濕式蝕刻係對頂面進行。

(實施例1-4)

將平板玻璃之頂面及底面濕式蝕刻後，藉由化學強化步驟將平板玻璃強化，再次對兩面實施濕式蝕刻。

(比較例1-1)

對平板玻璃進行氧化鈾研磨。不進行平板玻璃之化學強化及化學強化後之處理。上述氧化鈾研磨係對頂面進行。

(比較例1-2)

對平板玻璃進行氧化鈾研磨，其後藉由化學強化步驟將平板玻璃強化。不進行化學強化後之處理。上述氧化鈾研磨係對頂面進行。

(比較例1-3)

藉由上述化學強化步驟將平板玻璃強化，但化學強化之前及之後的處理均未進行。

將實施例1-1~1-4及比較例1-1~1-3中之各強化處理之條件示於表1。

[評價方法]

以下說明評價方法。關於各實施例及比較例，對於進行化學強化前後之處理之面，分別進行下述評價。對於比較例1-3(無化學強化前後處理)，評價頂面。

《球環試驗》

於球環(Ball on Ring; BOR)試驗中，於將玻璃板1水平載置之狀態下，使用SUS304製造之加壓治具2將玻璃板1加壓，測定玻璃板1之強度。圖3表示用以說明本發明中所用之強度試驗之概略圖。

於圖3中，SUS304製造之承受治具3之上，水平設置有成爲樣品之玻璃板1。於玻璃板1之上方，設置有用以對玻璃板1加壓之加壓治

具2。

於本實施之形態中，自實施例及比較例後所獲得之玻璃板1之上方，對玻璃板1之中央區域加壓。再者，試驗條件如下所述。樣品之厚度：1.1(mm)；加壓治具2之下降速度：1.0(mm/min)：

此時，將玻璃破碎時之破碎荷重(單位N)作為BOR強度，將20次測定之平均值作為BOR平均強度。

《落球試驗》

於落球試驗中，使鐵球落下至玻璃板，從而評價玻璃板之強度。作為具體之試驗方法，首先，將實施例及比較例中所獲得之玻璃板搭載於SUS304製造之治具(於中央具有40×40 mm之貫通部之縱向100×橫向100×厚度10 mm之金屬板)。

使質量230 kg之鐵球(SUS304)落下至玻璃板之中央部，由玻璃破碎時之高度(破碎高度)求出落球強度(J)。再者，進行20次測定，將落球強度之平均值作為平均落球強度。

落球強度(J) = 鐵球之質量(kg) × 重力加速度(9.81 m/s²) × 破碎高度(m)

《算術平均粗糙度Ra》

玻璃基板之表面粗糙度係使用觸針式之表面粗糙度計(Veeco公司製造之Multimode V SPM-Nanoscope V controller)進行測定。再者，測定值係測定自玻璃板之任意2處之表面粗糙度，以其平均值表示。

《邊緣強度試驗》

對於玻璃基板之邊緣強度，邊緣強度藉由按照「JIS R 1601(2008年)精細陶瓷抗彎強度試驗方法」之三點彎曲試驗或四點彎曲試驗而測定。

將藉由本發明之玻璃之強化方法而獲得之玻璃的以上述評價方法進行評價之結果示於表1。

再者，藉由測定蝕刻前後之厚度而測定實施例1-1～1-4之蝕刻量時，均為1 μm 。

[表 1]

	處理面	化學強化前處理	化學強化	化學強化後處理	BOR平均強度(kN)	平均落球強度(J)	算術平均粗糙度(nm)
實施例1-1	頂面	無	有	蝕刻	2.7	2.4	
實施例1-2	頂面	氧化鈣研磨	有	蝕刻	2.5	3.1	0.39
實施例1-3	頂面	氧化鈣研磨，其後膠體氧化矽研磨	有	蝕刻	2.5	2.8	0.31
實施例1-4	頂面	蝕刻	有	蝕刻	2.4	3.2	-
	底面	蝕刻	有	蝕刻	2.5	-	-
比較例1-1	頂面	氧化鈣研磨	無	無	1.3	0.7	0.51
比較例1-2	頂面	氧化鈣研磨	有	無	1.3	1.7	0.42
比較例1-3	-	無	有	無	0.98	1.2	0.22

如表1所示，可知於化學強化步驟後已將玻璃蝕刻之玻璃(實施例1-1~1-4)相較於未蝕刻之玻璃(比較例1-1~1-3)，球環強度相對變高，表面之粗糙度亦變得均勻。

[實施例2]

將包含分別為下述之組成之玻璃2A或2B之板狀之玻璃加工為5 mm×40 mm×1 mm之形狀，使用氧化鈾對5 mm×40 mm之面進行鏡面研磨加工，從而製作玻璃試驗片。使用# 600之金剛石將玻璃試驗片之邊緣倒角。

玻璃2A：SiO₂：64.5%、Al₂O₃：6%、MgO：11%、CaO：0.1%、SrO：0.1%、Na₂O：12%、K₂O：4%、ZrO₂：2.5%

玻璃2B：SiO₂：71.3%、Al₂O₃：2%、MgO：10.4%、CaO：0.3%、Na₂O：10.8%、K₂O：4.6%、ZrO₂：0.5%

使用5%之HF藉由超音波清洗機將所獲得之玻璃試驗片之20片進行濕式蝕刻3分鐘12秒。其後，將包含玻璃2A之玻璃試驗片浸漬於加熱至425℃之KNO₃100%之熔融鹽中6小時，從而進行化學強化。

包含化學強化後之玻璃2A之玻璃試驗片之表面壓縮應力為993 MPa，表面壓縮應力層之深度為31 μm。將包含玻璃2B之玻璃試驗片浸漬於加熱至400℃之KNO₃ 100%之熔融鹽中7小時，從而進行化學強化。包含化學強化後之玻璃2B之玻璃試驗片之表面壓縮應力為648 MPa，表面壓縮應力層之深度為32 μm。表面壓縮應力及表面壓縮應力層之深度使用折原製作所公司製造之表面應力計(FSM-6000LE)進行測定。

對於上述已實施濕式蝕刻之玻璃試驗片與未實施濕式蝕刻之玻璃試驗片，分別藉由按照「JIS R 1601(2008年)精細陶瓷抗彎強度試驗方法」之四點彎曲試驗對20片進行邊緣強度試驗。將結果示於表2。

[表2]

	玻璃	化學強化 前蝕刻	化學強化		平均邊緣 強度(MPa)	蝕刻量 (μm)
			CS(MPa)	DOL(μm)		
比較例2-1	2A	無	993	31	717	-
實施例2-1		有			761	10
比較例2-2	2B	無	648	32	466	-
實施例2-2		有			465	5

如表2所示，關於相較於鹼石灰玻璃蝕刻率較快之玻璃2A，蝕刻後之玻璃之邊緣強度相較於無蝕刻者有提高(實施例2-1及比較例2-1)。另一方面，相較於鹼石灰玻璃蝕刻速度較低之玻璃2B即便實施蝕刻處理，強度亦幾乎未提高(實施例2-2及比較例2-2)。由該結果，可知玻璃之邊緣強度藉由蝕刻而提高，蝕刻率越高，藉由蝕刻處理之強度之提高越顯著。

[實施例3]

爲了研究供於化學強化之玻璃之組成與蝕刻率之相關性，將表3所示之組成之玻璃A~K藉由化學強化步驟強化後，進行濕式蝕刻，從而研究蝕刻率。將其結果示於表4及表5以及圖4及圖5。

[表3]

玻璃組成	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
SiO ₂	64.5	64.3	72.0	72.5	78.0	68.3	64.8	60.9	71.3	63.5	70.0
Al ₂ O ₃	6.0	8.0	1.1	6.2	2.0	8.7	14.3	8.3	2.0	5.0	6.0
B ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	7.0	0.1	0.0	0.0	0.0
MgO	11.0	10.5	5.5	8.5	4.0	7.1	0.0	3.3	10.4	8.0	2.0
CaO	0.1	0.1	8.6	0.0	1.0	0.6	0.0	2.9	0.3	4.0	0.0
SrO	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
BaO	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Li ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	16.0
Na ₂ O	12.0	12.5	12.6	12.8	13.0	14.0	13.4	16.6	10.8	9.4	4.0
K ₂ O	4.0	4.0	0.2	0.0	2.0	1.3	0.6	4.7	4.6	8.9	0.0
ZrO ₂	2.5	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.8	0.5	1.3	2.0
TiO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

[表4]

	A			B			C			D			E			F		
	實施例 3-1	實施例 3-2	實施例 3-3	實施例 3-4	實施例 3-5	實施例 3-6	實施例 3-7	實施例 3-8	實施例 3-9	實施例 3-10	實施例 3-11	實施例 3-12						
玻璃組成																		
厚度(cm)	0.1026	0.1024	0.1031	0.1031	0.1032	0.1031	0.0626	0.0624	0.1041	0.1056	0.1010	0.1009						
表面積(cm ²)	33.63	33.59	33.659	33.709	33.66	33.68	32.54	32.01	32.14	32.98	33.59	33.57						
比重	2.52	2.52	2.48	2.48	2.49	2.49	2.41	2.41	2.381	2.381	2.42	2.42						
浸漬前質量(g)	4.127	4.101	4.059	4.058	4.075	4.087	2.355	2.317	3.773	3.875	3.926	3.922						
浸漬後質量(g)	3.802	3.778	3.675	3.670	3.944	3.952	2.287	2.248	3.736	3.836	3.652	3.643						
質量減少(g)	0.3257	0.3231	0.3840	0.3877	0.1314	0.1354	0.06796	0.06846	0.03697	0.03888	0.2740	0.2794						
質量減少(g/cm ²)	9.683	9.619	11.41	11.50	3.902	4.019	2.088	2.138	1.150	1.179	8.158	8.325						
蝕刻量(μm/cm ²)	24.40	24.24	28.30	28.53	9.72	10.01	5.03	5.15	2.74	2.81	19.74	20.15						
平均蝕刻量(μm)	24.32		28.41		9.86		5.09		2.77		19.94							
蝕刻率(μm/cm ² /min)	1.216		1.420		0.493		0.255		0.139		0.997							
蝕刻率(μm/cm ² /min)	0.483		0.573		0.198		0.106		0.058		0.412							

[表 5]

	G			H			I			J			K		
	實施例 3-13	實施例 3-14	實施例 3-15	實施例 3-16	實施例 3-17	實施例 3-18	實施例 3-19	實施例 3-20	實施例 3-21	實施例 3-22					
玻璃組成	0.1021	0.1023	0.06230	0.06230	0.1382	0.1383	0.1404	0.1404	0.06280	0.06270					
厚度(cm)	33.61	33.59	32.25	31.72	35.15	34.41	34.3	33.48	31.70	32.19					
表面積(cm ²)	2.38	2.38	2.57	2.57	2.44	2.44	2.53	2.53	2.44	2.44					
比重	3.897	3.892	2.476	2.443	5.402	5.301	5.658	5.490	2.339	2.371					
浸漬前質量(g)	3.456	3.455	1.734	1.720	5.365	5.265	5.263	5.100	2.282	2.311					
浸漬後質量(g)	0.4402	0.4372	0.7427	0.7224	0.03682	0.03623	0.3944	0.3899	0.05674	0.05909					
質量減少(g/cm ²)	13.09	13.01	23.03	22.77	1.047	1.053	11.47	11.65	1.790	1.836					
質量減少(μm/cm ²)	31.17	30.97	59.30	58.63	2.56	2.57	28.98	29.42	4.37	4.48					
平均蝕刻量(μm)	31.07		58.97		2.562		29.20		4.423						
蝕刻率(μm/cm ² /min)	1.553		2.948		0.1281		1.460		0.2212						
蝕刻率(μm/cm ² /min)	0.653		1.145		0.053		0.578		0.091						

如表4及表5以及圖4所示，可知藉由將供於化學強化之玻璃板設為以莫耳%表示，含有50~70%之 SiO_2 、0~25%之 Al_2O_3 、0~25%之 Na_2O 之組成，可將蝕刻率設為 $0.50 \mu\text{m}/\text{cm}^2/\text{min}$ 以上，可提高覆蓋玻璃之生產性。

又，如圖5所示，可知藉由作為玻璃組成之參數之下述式算出之 e 與蝕刻率為反比例關係，若 e 超過73，則蝕刻率變得小於 $0.5 \mu\text{m}/\text{cm}^2/\text{min}$ 。

$$e = \text{SiO}_2 + 0.3 \times \text{R}_2\text{O} + 0.15 \times \text{ZrO}_2$$

[實施例4]

利用含有HF之蝕刻液將實施例3之表3所示之玻璃組成B之浮法玻璃板(0.8 mm厚，大小400 mm×500 mm)之兩面蝕刻，從而去除100 μm (每單面50 μm)。其後，浸漬於400°C之 KNO_3 熔融鹽中1小時，進行化學強化。表面壓縮應力為700 MPa，表面壓縮應力層之深度為20 μm 。

其後，使用超硬合金製砂輪切割機切斷為50 mm×50 mm之大小。其後，使用800號或325號之研磨石將主表面端部進行0.2 mm之R倒角。繼而藉由包含5質量%之HF之蝕刻液以5 $\mu\text{m}/\text{min}$ 之蝕刻率進行蝕刻。對於以此方式獲得之玻璃板，使用彎曲試驗裝置進行四點彎曲試驗，從而評價強度。

將其結果示於表6及圖7(a)及(b)。圖7(a)為使用800號研磨石之結果，圖7(b)為使用325號研磨石之結果。關於圖7(a)及(b)，將各強化後蝕刻量之強度除以強化後蝕刻量為0 μm 時之強度之值，作為強度提高比率。

[表6]

	研磨材料編號	強化後蝕刻量(μm)	強度
比較例4-1	-	0	171
實施例4-1	800	1	233
實施例4-2	800	5	867
實施例4-3	800	9	917
比較例4-2	-	0	104
實施例4-4	325	1	105
實施例4-5	325	5	150
實施例4-6	325	9	378
實施例4-7	325	20	623
實施例4-8	325	40	431

如表6及圖7(a)及圖7(b)所示，可知藉由於化學強化步驟與強化後蝕刻步驟之間包括利用具有1000號以上之較粗粒度的研磨材料將玻璃板之主表面端部精研磨之步驟，提高玻璃板之邊緣強度。再者，可考慮使用325號之研磨材料進行強化後蝕刻40 μm 之情形時，利用化學強化處理之表面壓縮應力層藉由蝕刻而刮去，從而降低強度。

已使用特定之態樣詳細地說明本發明，但業者明確認識到，不脫離本發明之意圖及範圍可進行各種變更及變形。再者本申請案係基於2012年9月20日時提出申請之日本專利申請案(日本專利特願2012-207318)，藉由引用而援用其整體。

【符號說明】

- | | |
|------|------|
| 1、10 | 玻璃板 |
| 2 | 加壓治具 |
| 3 | 承受治具 |
| 11 | 倒角部 |
| 12 | 主表面 |
| 13 | 端面 |

14	主表面端部
D1	表面層之厚度
D2	背面層之厚度
D	玻璃板之厚度
S1	表面層之最大殘留壓縮應力
S2	背面層之最大殘留壓縮應力
S	化學強化後之玻璃板之殘留應力
T	平均殘留拉伸應力

申請專利範圍

1. 一種化學強化玻璃之製造方法，其包括將玻璃化學強化之化學強化步驟，及

於該化學強化步驟後，將該玻璃之表面及邊緣蝕刻之強化後蝕刻步驟。

2. 一種化學強化玻璃之製造方法，其係包括將玻璃化學強化之化學強化步驟，及

於該化學強化步驟後，將該玻璃之表面及邊緣蝕刻之強化後蝕刻步驟者，該玻璃以下述氧化物基準之莫耳百分率表示，含有SiO₂ 55～80%、Al₂O₃ 0～20%、B₂O₃ 0～10%、MgO 0～15%、CaO 0～10%、Li₂O 0～20%、Na₂O 0～25%、K₂O 0～15%、ZrO₂ 0～10%，Li₂O及Na₂O之含量之合計為8～25%，使用SiO₂之含量、Li₂O、Na₂O及K₂O之含量之合計R₂O及ZrO₂之含量藉由下述式算出之e為73以下，

$$e = \text{SiO}_2 + 0.3 \times \text{R}_2\text{O} + 0.15 \times \text{ZrO}_2。$$

3. 如請求項2之化學強化玻璃之製造方法，其中上述玻璃之MgO及CaO之含量之合計為0～15%。
4. 如請求項2或3之化學強化玻璃之製造方法，其中上述玻璃之Li₂O、Na₂O及K₂O之含量之合計R₂O為25%以下。
5. 如請求項2至4中任一項之化學強化玻璃之製造方法，其中上述玻璃之Na₂O為0～20%、K₂O為0～10%、ZrO₂為0～5%。
6. 如請求項2至5中任一項之化學強化玻璃之製造方法，其中上述玻璃之ZrO₂為0～2.5%。
7. 一種化學強化玻璃之製造方法，其包括將玻璃化學強化之化學強化步驟，及

於該化學強化步驟後，將該玻璃之表面及邊緣蝕刻4 μm 以上之強化後蝕刻步驟。

8. 如請求項7之化學強化玻璃之製造方法，其中上述玻璃為玻璃板，於化學強化步驟與強化後蝕刻步驟之間包括利用具有1000號以上之較粗粒度的研磨材料將該玻璃板之主表面與端面之交叉部分進行精研磨之主表面端部研磨步驟。
9. 如請求項7或8之化學強化玻璃之製造方法，其中上述玻璃為玻璃板，於化學強化步驟與強化後蝕刻步驟之間包括以該玻璃板之主表面與端面之交叉部分之表面粗糙度Ra成為0.1~30 μm 之方式進行精研磨之主表面端部研磨步驟。
10. 如請求項8或9之化學強化玻璃之製造方法，其中於上述強化後蝕刻步驟中，將上述玻璃板之表面及邊緣蝕刻30 μm 以下。
11. 如請求項1至10中任一項之化學強化玻璃之製造方法，其中上述化學強化玻璃為經化學強化之覆蓋玻璃。
12. 如請求項1至11中任一項之化學強化玻璃之製造方法，其中上述化學強化玻璃表面之算術平均粗糙度Ra為1 nm以下。
13. 如請求項1至12中任一項之化學強化玻璃之製造方法，其中上述玻璃之於25°C之5% HF水溶液中之蝕刻率為0.50 $\mu\text{m}/\text{cm}^2/\text{min}$ 以上。

圖式

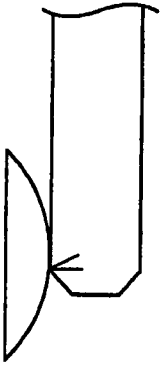
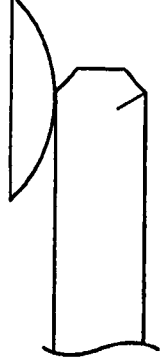
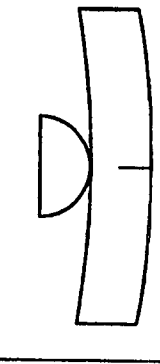
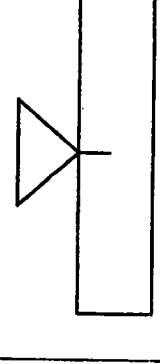
破碎模式	< 1.端面 · 表面破裂 >	< 2.端面 · 背面破裂 >	< 3.面 · 背面破裂 >	< 4.面 · 表面破裂 >
機制				

圖1

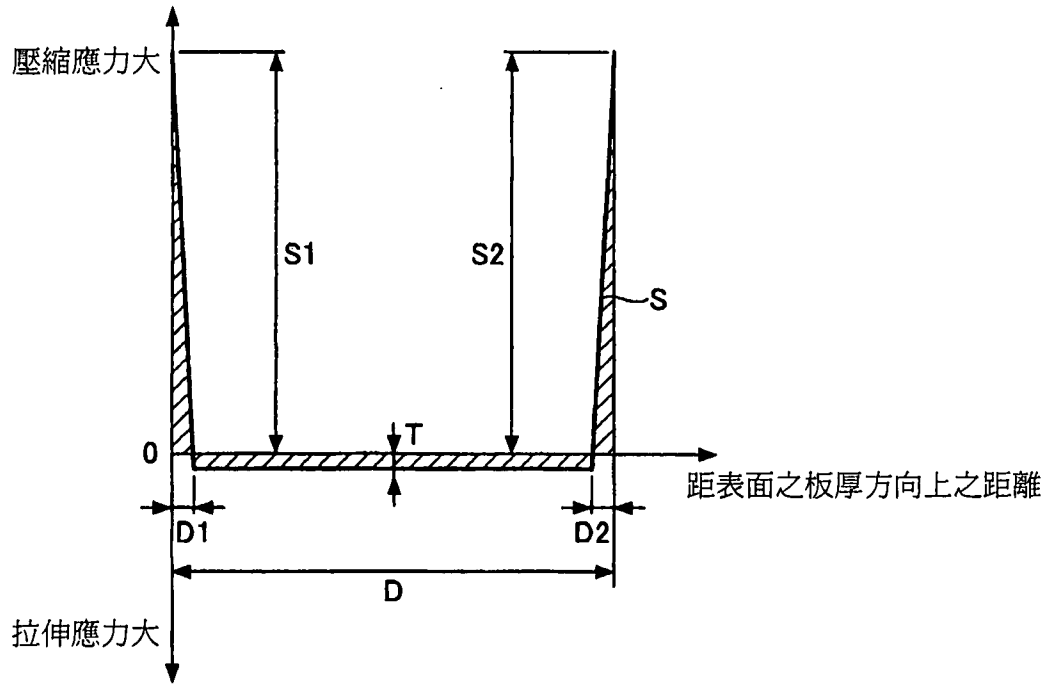


圖2

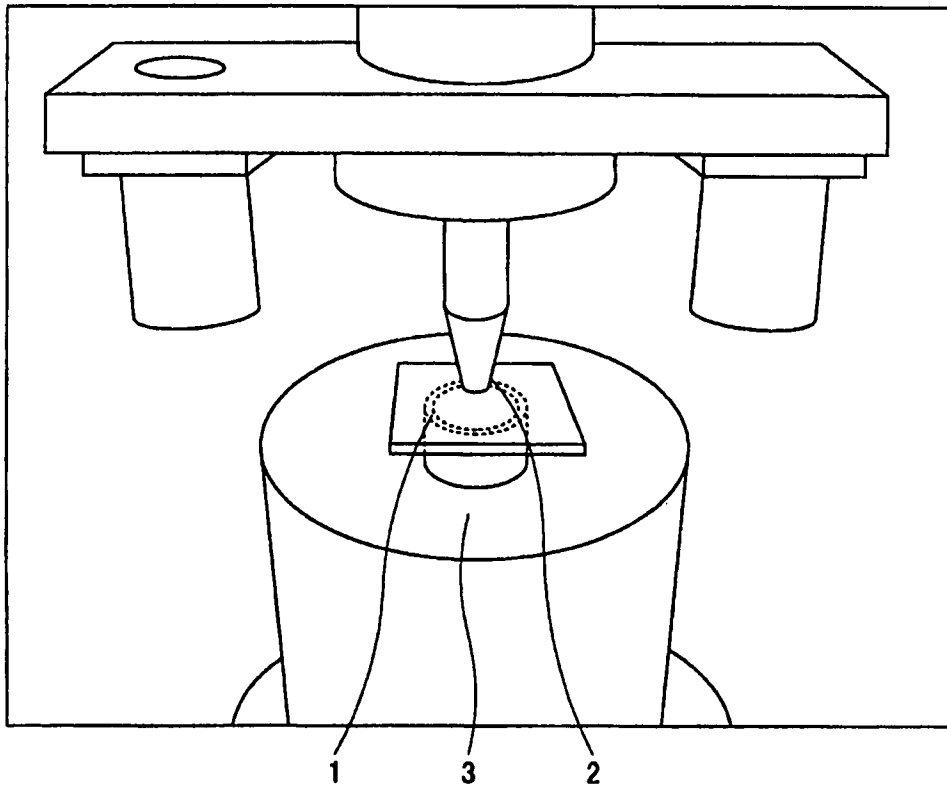


圖3

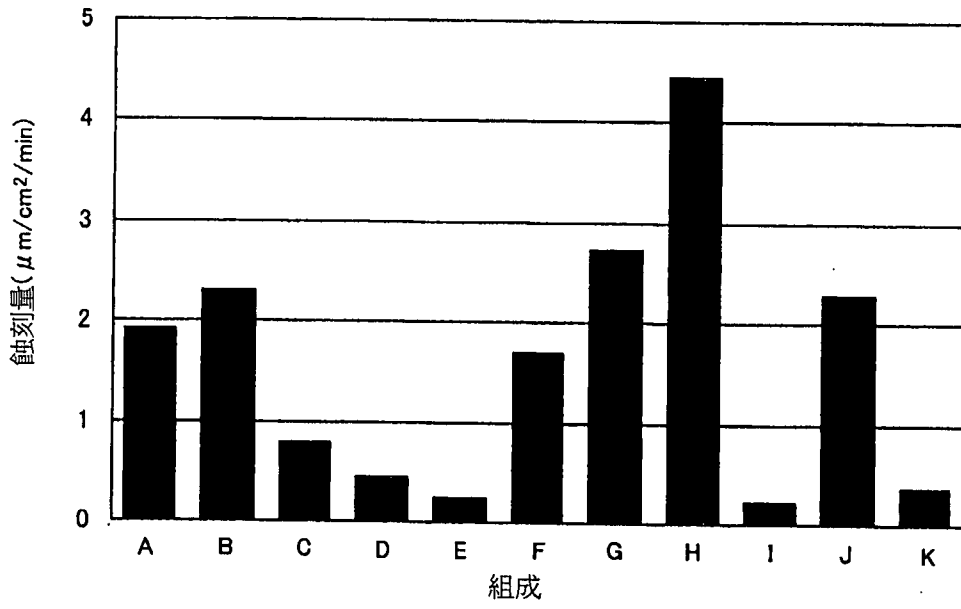


圖4

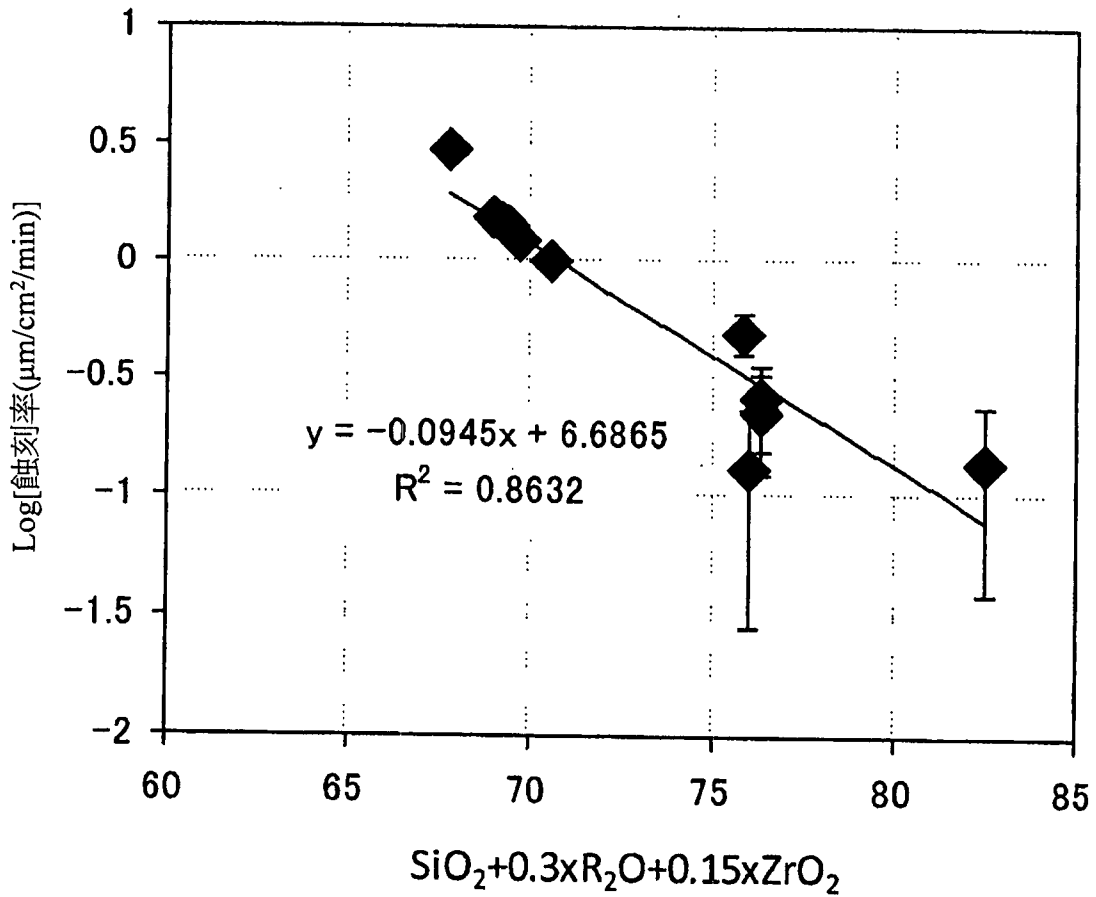


圖5

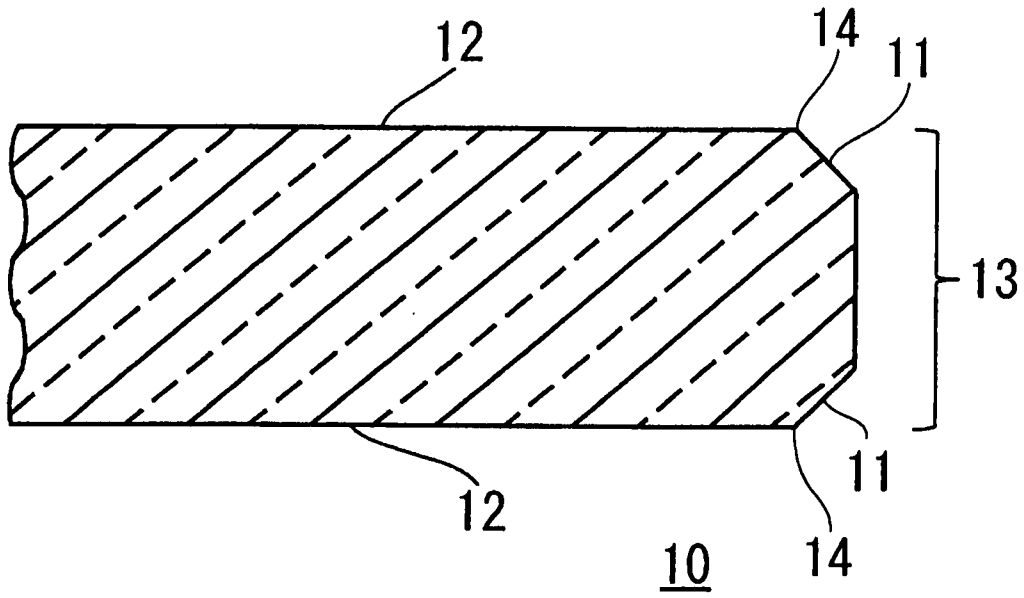
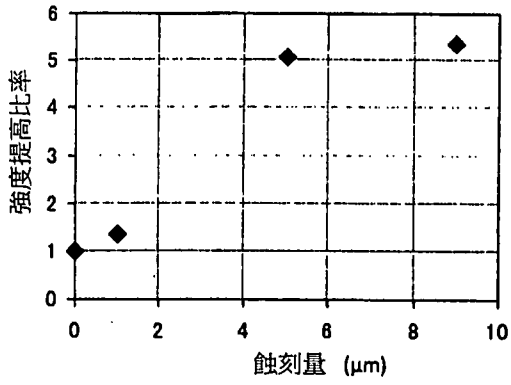


圖6

(a)



(b)

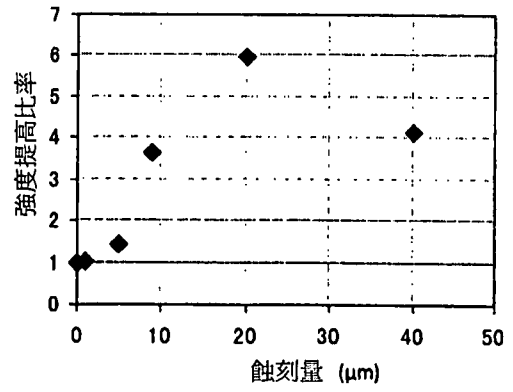


圖7