



(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 I750516 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 12 月 21 日

(21)申請案號：108136510

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 10 月 09 日

(51)Int. Cl. : C03C21/00 (2006.01)
C03C3/089 (2006.01)

C03C3/097 (2006.01)

(30)優先權：2018/10/09	日本	2018-191054
2018/12/11	日本	2018-231539
2018/12/25	日本	2018-240718
2019/05/22	日本	2019-096352
2019/05/23	日本	2019-096572
2019/08/06	日本	2019-144811
2019/09/10	日本	2019-164611

(71)申請人：日商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：市丸智憲 ICHIMARU, TOMONORI (JP)；木下清貴 KINOSHITA, KIYOTAKA
(JP)；結城健 YUKI, KEN (JP)；鈴木良太 SUZUKI, RYOTA (JP)；永野雄太
NAGANO, YUTA (JP)

(74)代理人：葉璟宗；卓俊傑

(56)參考文獻：

TW 201341324A

TW 201733954A

審查人員：黃詩涵

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：9 共 41 頁

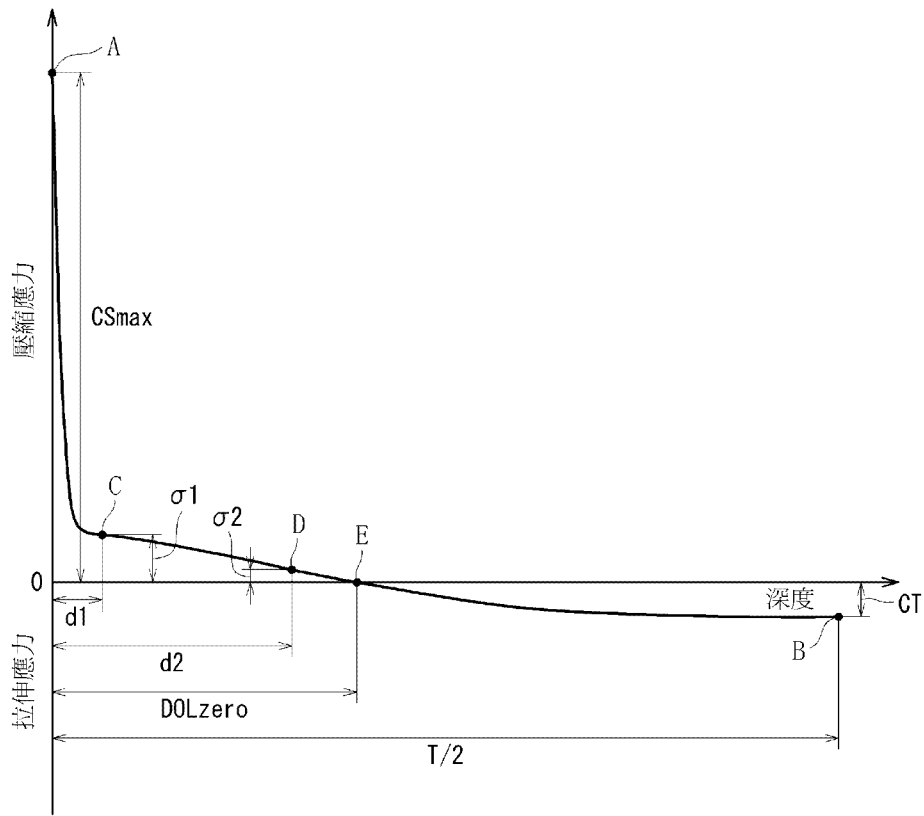
(54)名稱

強化玻璃以及強化玻璃的製造方法

(57)摘要

一種強化玻璃，其具有表面及厚度 T ，且於將壓縮應力設為正數、將拉伸應力設為負數時，表面處的壓縮應力為 400 MPa 以上，自表面起沿深度方向測定應力而獲得的應力分佈在自表面至所述厚度 T 的一半的深度之間具有應力分佈的二階導數成為零的反曲點，反曲點中的存在於最靠近表面的位置的第一反曲點 C 處的壓縮應力值為 150 MPa 以下，存在於較第一反曲點 C 深的位置的第二反曲點 D 處的壓縮應力為 45 MPa 以下。

指定代表圖：



【圖2】

符號簡單說明：

A、B:點

C:第一反曲點

CSmax:最大壓縮應力

CT:最大拉伸應力(拉伸應力)

D:第二反曲點

d1、d2、DOLzero:深度

E:應力零點

T:厚度

 σ_1 、 σ_2 :應力



I750516

【發明摘要】

【中文發明名稱】強化玻璃以及強化玻璃的製造方法

【中文】

一種強化玻璃，其具有表面及厚度 T ，且於將壓縮應力設為正數、將拉伸應力設為負數時，表面處的壓縮應力為 400 MPa 以上，自表面起沿深度方向測定應力而獲得的應力分佈在自表面至所述厚度 T 的一半的深度之間具有應力分佈的二階導數成為零的反曲點，反曲點中的存在於最靠近表面的位置的第一反曲點 C 處的壓縮應力值為 150 MPa 以下，存在於較第一反曲點 C 深的位置的第二反曲點 D 處的壓縮應力為 45 MPa 以下。

【指定代表圖】圖 2。

【代表圖之符號簡單說明】

A、B:點

C:第一反曲點

CSmax:最大壓縮應力

CT:最大拉伸應力(拉伸應力)

D:第二反曲點

d1、d2、DOLzero:深度

E:應力零點

T:厚度

σ_1 、 σ_2 :應力

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】強化玻璃以及強化玻璃的製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種強化玻璃及其製造方法，尤其是有關於一種適合於行動電話、數位相機、個人數位助理（personal digital assistant，PDA）（行動終端）、觸控面板顯示器的蓋玻璃的強化玻璃及其製造方法。

【先前技術】

【0002】 行動電話（尤其是智慧型手機）、數位相機、PDA、觸控面板顯示器、大型電視、非接觸供電等裝置（device）有日益普及的傾向。於該些用途中使用進行了離子交換處理的強化玻璃。另外，近年來，於數位電子看板（digital signage）、滑鼠（mouse）、智慧型手機等的包裝零件中使用強化玻璃的情況有所增加。

【0003】 強化玻璃藉由於表面具有利用離子交換處理所形成的壓縮應力層，而抑制表面的裂紋的形成及發展，可獲得高強度。認為強化玻璃的強度可藉由調整此種壓縮應力層的形成態樣而提高（例如，專利文獻 1）。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 [專利文獻 1]國際公開第 2013/088856 號

【發明內容】

【0005】 [發明所欲解決之課題]

然而，關於獲得更高的耐衝擊性，仍存在改良的餘地。

【0006】 本發明的目的在於提供一種與現有技術相比具有更高的耐衝擊性的強化玻璃。

[解決課題之手段]

【0007】 為了解決所述課題而創造的本發明為一種具有表面及厚度 T 的強化玻璃，且其特徵在於：於將壓縮應力設為正數、將拉伸應力設為負數的情況下，表面處的壓縮應力為 400 MPa 以上，自表面起沿深度方向測定應力而獲得的應力分佈在自表面至厚度 T 的一半的深度之間具有應力分佈的二階導數成為零的反曲點，反曲點中的存在於最靠近表面的位置的第一反曲點處的壓縮應力為 150 MPa 以下。

【0008】 於所述構成中，較佳為第二反曲點存在於較第一反曲點深的位置。

【0009】 根據此種構成，成為第一反曲點以深的壓縮應力的急劇衰減得到抑制的應力分佈，於本發明的強化玻璃中，可獲得更高的耐衝擊性。

【0010】 於所述構成中，較佳為第二反曲點處的壓縮應力為 45 MPa 以下。

【0011】 根據此種構成，藉由抑制第二反曲點處的壓縮應力值而減低拉伸應力值，於本發明的強化玻璃中，可獲得更高的耐衝擊性。

【0012】 於所述構成中，較佳為於將第一反曲點處的應力設為 σ_1 、將第一反曲點距表面的深度設為 d_1 、將第二反曲點處的應力設為 σ_2 、將第二反曲點距表面的深度設為 d_2 時， $(\sigma_1 - \sigma_2) / (d_1 - d_2)$ 為 $-1.0 \text{ MPa}/\mu\text{m}$ 以上。

【0013】 根據此種構成，第二反曲點位於相對較深的位置，因此成為壓縮應力的急劇衰減得到抑制的應力分佈，於本發明的強化玻璃中，可獲得更高的耐衝擊性。

【0014】 於所述構成中，較佳為第一反曲點距表面的深度為 $50 \mu\text{m}$ 以淺。

【0015】 根據此種構成，成為自表面起至第一反曲點為止壓縮應力急劇減少的應力分佈，拉伸應力值減低，因此可獲得更高的耐衝擊性。

【0016】 於所述構成中，較佳為第二反曲點距表面的深度為 $60 \mu\text{m}$ 以深。

【0017】 根據此種構成，第二反曲點位於相對較深的位置，因此成為壓縮應力的急劇衰減得到抑制的應力分佈，於本發明的強化玻璃中，可獲得更高的耐衝擊性。

【0018】 於所述構成中，較佳為應力分佈具有應力成為零的應力零點，應力零點存在於較距表面為厚度 T 的 12% 深的位置。

【0019】 根據此種構成，自表面起至相對較深的位置為止形成壓縮應力層，因此於本發明的強化玻璃中，可獲得更高的耐衝擊性。

【0020】 於所述構成中，較佳為於將自表面起至應力零點為止的

壓縮應力的積分值設為 S_{cs} (MPa·mm) 時， S_{cs}/T 為 16.0 MPa 以下。

【0021】 根據此種構成，藉由將壓縮應力的積分值抑制得小而減低拉伸應力值，於本發明的強化玻璃中，可獲得更高的耐衝擊性。

【0022】 於所述構成中，較佳為拉伸應力的最大絕對值為 70 MPa 以下。

【0023】 於所述構成中，較佳為厚度 T 為 0.3 mm 以上且 1.0 mm 以下的範圍內，於主表面及端面具有所述應力分佈。

【0024】 於所述構成中，較佳為厚度 T 為 0.45 mm 以上且 0.85 mm 以下的範圍內，表面處的壓縮應力的最大值為 700 MPa 以上且 850 MPa 以下的範圍內，拉伸應力的最大絕對值為 42 MPa 以上且 65 MPa 以下的範圍內，應力分佈具有應力成為零的應力零點，應力零點存在於距表面為厚度 T 的 17%以上且 25%以下的範圍內的位置，第一反曲點處的壓縮應力為 30 MPa 以上且 80 MPa 以下的範圍內。

【0025】 於所述構成中，較佳為作為玻璃組成，以質量%計而含有 40%~70%的 SiO_2 、10%~30%的 Al_2O_3 、0%~10%的 B_2O_3 、2%~11%的 Li_2O 、5%~25%的 Na_2O 、0%~10%的 K_2O 、0%~6%的 MgO 、0%~20%的 P_2O_5 。

【0026】 為了解決所述課題而創造的本發明為一種強化玻璃的製造方法，所述強化玻璃具有表面及厚度 T ，且所述強化玻璃的製造方法的特徵在於包括：第一離子交換步驟，使包含 Li_2O 及

Na₂O 的強化用玻璃與包含 Na 離子的第一熔融鹽接觸，將所述 Na 離子導入至強化用玻璃中；以及第二離子交換步驟，於第一離子交換步驟後，使強化用玻璃與包含 Li 離子及 K 離子的第二熔融鹽接觸，使 Na 離子的至少一部分自強化用玻璃脫離，並且將 K 離子導入至強化用玻璃中；並且進行第一離子交換步驟及第二離子交換步驟，以使將壓縮應力設為正數、將拉伸應力設為負數且自表面起沿深度方向測定應力而獲得的應力分佈在自表面至厚度 T 的一半的深度之間具有應力分佈的二階導數成為零的反曲點。

【0027】 根據此種構成，可以少的步驟數獲得具有複雜的應力分佈形狀的本發明的強化玻璃。

【0028】 於所述構成中，較佳為於第二離子交換步驟中形成反曲點。

[發明的效果]

【0029】 根據本發明，藉由將表面的壓縮應力值維持得高且抑制第一反曲點處的壓縮應力值而減低拉伸應力值，藉此可獲得與現有技術相比具有更高的耐衝擊性的強化玻璃。

【圖式簡單說明】

【0030】

圖 1 為表示本發明的實施形態的強化玻璃的剖面的概略圖。

圖 2 為表示本發明的實施形態的強化玻璃的厚度方向上的應力分佈的概略的曲線圖。

圖 3 為表示本發明的實施形態的強化玻璃的厚度方向上的應

力分佈的概略的曲線圖。

圖 4 為本發明的實施形態的強化玻璃的製造方法的流程圖。

圖 5 為表示試樣 No.4 的強化玻璃的應力分佈的曲線圖。

圖 6 為表示試樣 No.6 的強化玻璃的應力分佈的曲線圖。

圖 7 為表示試樣 No.1~試樣 No.3 的強化玻璃的第一離子交換步驟後的應力分佈的曲線圖。

圖 8 為表示試樣 No.4~試樣 No.7 的強化玻璃的第一離子交換步驟後的應力分佈的曲線圖。

圖 9 為表示本發明的實施例中的落下試驗方法的概略圖。

【實施方式】

【0031】 以下，對本發明的實施形態的強化玻璃進行說明。

【0032】 （強化玻璃）

如圖 1 所示，本實施形態的強化玻璃 1 是藉由離子交換而受到化學強化的板狀的化學強化玻璃，且包括壓縮應力層 2 及拉伸應力層 3。

【0033】 強化玻璃 1 的厚度 T 較佳為 2.0 mm 以下、1.8 mm 以下、1.6 mm 以下、1.4 mm 以下、1.2 mm 以下、1.0 mm 以下、0.9 mm 以下、0.85 mm 以下、0.8 mm 以下。另外，強化玻璃 1 的厚度 T 較佳為 0.03 mm 以上、0.05 mm 以上、0.1 mm 以上、0.15 mm 以上、0.2 mm 以上、0.25 mm 以上、0.3 mm 以上、0.35 mm 以上、0.4 mm 以上、0.45 mm 以上、0.5 mm 以上、0.6 mm 以上、0.65 mm 以上。再者，強化玻璃 1 的厚度 T 並不限定於此，可任意設定。

【0034】 壓縮應力層 2 形成於強化玻璃 1 的包含主表面 1a 及端面 1b 的表層部。拉伸應力層 3 形成於強化玻璃 1 的內部、即較壓縮應力層 2 深的位置。

【0035】 強化玻璃 1 的應力分佈 (stress profile) 是將壓縮應力設為正數、將拉伸應力設為負數且自主表面 1a 側起沿深度方向(與主表面 1a 正交的方向)測定應力而獲得。以所述方式獲得的強化玻璃 1 的應力分佈例如如圖 2 所示。於圖 2 的曲線圖中，縱軸表示應力，橫軸表示以其中一主表面 1a 為基準的厚度方向上的位置(深度)。於圖 2 的曲線圖中，正值的應力表示壓縮應力，負值的應力表示拉伸應力。即，關於圖 2 的曲線圖中的應力，絕對值越大，表示應力越大。再者，圖 2 為概念圖，強化玻璃 1 的應力分佈並不限於該態樣。

【0036】 強化玻璃 1 的應力分佈於與主表面 1a 對應的點 A 處具有最大壓縮應力 CS_{max} 。最大壓縮應力 CS_{max} 為 400 MPa 以上，較佳為 450 MPa 以上、500 MPa 以上、550 MPa 以上、600 MPa ~ 1200 MPa、600 MPa ~ 1150 MPa、600 MPa ~ 1100 MPa、600 MPa ~ 1050 MPa、600 MPa ~ 1000 MPa、700 MPa ~ 950 MPa、700 MPa ~ 900 MPa、750 MPa ~ 900 MPa。

【0037】 強化玻璃 1 的應力分佈在自主表面 1a (點 A) 至厚度 T 的一半的深度 (點 B) 之間具有應力分佈的二階導數成為零的反曲點。本實施形態中，應力分佈具有多個反曲點。多個反曲點中，將存在於最靠近主表面 1a 的位置的反曲點設為第一反曲點 C，將

存在於較第一反曲點深的位置的反曲點（即，繼第一反曲點 C 之後的存在於靠近主表面 1a 的位置的反曲點）設為第二反曲點 D。

【0038】 第一反曲點 C 處的應力 σ_1 為壓縮應力。第一反曲點 C 處的應力 σ_1 為 150 MPa 以下，較佳為 140 MPa 以下、130 MPa 以下、120 MPa 以下、110 MPa 以下、100 MPa 以下、90 MPa 以下、80 MPa 以下、70 MPa 以下、30 MPa~80 MPa、40 MPa~75 MPa。

【0039】 第一反曲點 C 處，應力分佈的二階導數的值自正變化為負。

【0040】 第一反曲點 C 距主表面 1a 的深度 d_1 較佳為 50 μm 以淺、45 μm 以淺、40 μm 以淺、35 μm 以淺、30 μm 以淺、25 μm 以淺。

【0041】 第二反曲點 D 處的應力 σ_2 較佳為 45 MPa 以下、40 MPa 以下、35 MPa 以下、30 MPa 以下、25 MPa 以下、20 MPa 以下、15 MPa 以下、10 MPa 以下。再者，第二反曲點 D 處的應力 σ_2 可為負值、即拉伸應力。

【0042】 第二反曲點 D 處，應力分佈的二階導數的值自負變化為正。

【0043】 第二反曲點 D 距主表面 1a 的深度較佳為 60 μm 以深、70 μm 以深、80 μm 以深、90 μm 以深、95 μm 以深、100 μm 以深、110 μm 以深、120 μm 以深、130 μm 以深。

【0044】 在第一反曲點 C 處的應力 σ_1 、第一反曲點 C 的深度 d_1 、第二反曲點 D 處的應力 σ_2 及第二反曲點 D 的深度 d_2 之間，較佳

為以下關係成立。即， $(\sigma_1 - \sigma_2) / (d_1 - d_2)$ 較佳為 $-1.0 \text{ MPa}/\mu\text{m}$ 以上。 $(\sigma_1 - \sigma_2) / (d_1 - d_2)$ 更佳為 $-0.9 \text{ MPa}/\mu\text{m}$ 以上、 $-0.8 \text{ MPa}/\mu\text{m}$ 以上、 $-0.7 \text{ MPa}/\mu\text{m}$ 以上、 $-0.6 \text{ MPa}/\mu\text{m}$ 以上、 $-0.5 \text{ MPa}/\mu\text{m}$ 以上、 $-0.4 \text{ MPa}/\mu\text{m}$ 以上。

【0045】 強化玻璃 1 的應力分佈具有應力成為零的應力零點 E。通常，應力零點 E 距主表面 1a 的深度 DOLzero 難以超過厚度 T 的 20%，於物理方面，22%左右亦為極限，但本實施形態中，可獲得超過該極限值的 DOLzero。應力零點 E 的深度 DOLzero 越大，相對於突起物貫入的強度越高。應力零點 E 距主表面 1a 的深度 DOLzero 較佳為厚度 T 的 12%以上、12.5%以上、13%以上、13.5%以上、14%以上、14.5%以上、15%以上、15.5%以上、16%以上、16.5%以上、17%以上、17.5%以上、18%以上、18.5%以上、19%以上、19.5%以上、20%以上、20.5%以上、21%以上、21.5%以上、22.0%以上、22.5%以上、23%以上、23.5%以上、24%以上。但是，若應力零點 E 的深度 DOLzero 過剩地變大，則例如有於距主表面 1a 為厚度 T 的一半的深度（點 B）處產生過剩的拉伸應力之虞。因此，應力零點 E 的深度 DOLzero 較佳為厚度 T 的 35%以下、34.5%以下、34%以下、33.5%以下、33%以下、32.5%以下、32%以下、31.5%以下、31%以下、30.5%以下、30%以下、29.5%以下、29%以下、28.5%以下、28%以下、27%以下。

【0046】 於將自主表面 1a（點 A）起至應力零點 E 為止的壓縮應力的積分值設為 S_{CS} （ $\text{MPa}\cdot\text{mm}$ ）時， S_{CS}/T 較佳為 16.0 MPa 以下。

S_{cs}/T 更佳為 15.5 MPa 以下、15.0 MPa 以下、14.5 MPa 以下、14.0 MPa 以下、13.5 MPa 以下、13.0 MPa 以下、12.5 MPa 以下、12.0 MPa 以下、11.5 MPa 以下、11.0 MPa 以下。

【0047】 強化玻璃 1 的應力分佈在與距主表面 1a 為厚度 T 的一半的深度對應的點 B 處，具有拉伸應力表示最大絕對值的最大拉伸應力 C_T 。最大拉伸應力 C_T 的絕對值較佳為 70 MPa 以下、65 MPa 以下、60 MPa 以下、40 MPa~55 MPa、45 MPa~55 MPa、50 MPa~55 MPa。

【0048】 再者，如圖 3 所示，強化玻璃 1 的應力分佈可在第一反曲點 C 與第二反曲點 D 之間具有表示壓縮應力的極大值的波峰點 F。即，在第一反曲點 C 與波峰點 F 之間，壓縮應力隨著朝向深度方向上的深位置而遞增，在波峰點 F 與第二反曲點 D 之間，壓縮應力隨著朝向深度方向上的深位置而遞減。其結果，在第一反曲點 C 與第二反曲點 D 之間形成以波峰點 F 為頂點的凸起狀的應力波峰。波峰點 F 處的壓縮應力 C_{Sp} 較佳為 15 MPa~250 MPa、15 MPa~240 MPa、15 MPa~230 MPa、15 MPa~220 MPa、15 MPa~210 MPa、15 MPa~200 MPa、15 MPa~190 MPa、15 MPa~180 MPa、15 MPa~175 MPa、15 MPa~170 MPa、15 MPa~165 MPa、15 MPa~160 MPa。波峰點 F 的深度 DOL_p 較佳為厚度 T 的 4%~20%、4%~19%、4%~18.5%、4%~18%、4%~17.5%、4%~17%、4.5%~17%、5%~17%、6%~17%、7.3%~17%、8%~15%。

【0049】 於具有表示壓縮應力的極大值的波峰點 F 的情況下，在

點 A (主表面) 與波峰點 F 之間，應力自點 A 起沿深度方向遞減，具有應力取極小值的底點 G。換言之，於該情況下，在底點 G 與波峰點 F 之間，應力自底點 G 沿深度方向遞增，於波峰點 F 處應力取極大值。關於底點 G 處的應力 CSb，圖 3 中例示了成為壓縮應力 (正值) 的情況，但亦存在成為拉伸應力 (負值) 的情況。底點 G 處的應力 CSb 越低，拉伸應力 CT 越降低，使破損時的行為緩慢。底點 G 處的應力 CSb 較佳為 +100 MPa 以下，更佳為 +90 MPa 以下、+80 MPa 以下、+70 MPa 以下、+60 MPa 以下。但是，若底點 G 處的應力 CSb 過低，則於強化步驟中，於表面產生裂紋，使可視性惡化。底點 G 處的應力 CSb 較佳為 -50 MPa 以上，更佳為 -45 MPa 以上、-40 MPa 以上、-35 MPa 以上、-30 MPa 以上。底點 G 處的應力 CSb 可為 0 MPa 以上且 +65 MPa 以下，亦可為 -30 MPa 以上且未滿 0 MPa。底點 G 的深度 DOLb 較佳為厚度 T 的 0.5% ~ 12%，更佳為厚度 T 的 1% ~ 7%。

【0050】 此處，本實施形態中，強化玻璃 1 於端面 1b 亦具有相同的應力分佈。即，關於強化玻璃 1，於將壓縮應力設為正數、將拉伸應力設為負數的情況下，端面 1b 處的壓縮應力為 400 MPa 以上，自端面 1b 起沿深度方向 (與端面 1b 正交的方向) 測定應力而獲得的應力分佈在自端面 1b 至厚度 T 的一半的深度之間具有應力分佈的二階導數成為零的反曲點，反曲點中的存在於最靠近端面 1b 的位置的第一反曲點處的壓縮應力為 150 MPa 以下，存在於較第一反曲點深的位置的第二反曲點處的壓縮應力為 45 MPa 以

下。與端面 1b 相關的應力分佈的較佳範圍亦可同樣應用與主表面 1a 相關的應力分佈的較佳範圍。

【0051】 再者，強化玻璃 1 的應力及其分佈例如可使用利用折原製作所股份有限公司製造的 FSM-6000LE 及 SLP-1000 進行測定及合成而得的值。

【0052】 （強化玻璃的製造方法）

以所述方式構成的強化玻璃 1 例如可利用以下要點來製造。即，強化玻璃 1 的製造方法包括：準備步驟，準備包含鹼金屬氧化物作為組成並供於強化處理的板狀玻璃（以下，稱為強化用玻璃）；以及離子交換步驟，對強化用玻璃進行離子交換處理。

【0053】 準備步驟中所準備的強化用玻璃較佳為以質量%計而含有 2% 以上的 Li_2O 、5% 以上的 Na_2O 的鋰鋁矽酸鹽玻璃。

【0054】 詳細而言，強化用玻璃較佳為例如作為玻璃組成，以質量%計而含有 40%~70% 的 SiO_2 、10%~30% 的 Al_2O_3 、0%~10% 的 B_2O_3 、2%~11% 的 Li_2O 、5%~25% 的 Na_2O 、0%~10% 的 K_2O 、0%~6% 的 MgO 、0%~20% 的 P_2O_5 。

【0055】 以下示出所述組成較佳的理由。再者，於各成分的含有範圍的說明中，只要無特別說明，則%表達是指質量%。

【0056】 SiO_2 為形成玻璃的網狀結構的成分。若 SiO_2 的含量過少，則難以玻璃化，且耐酸性容易降低。因此， SiO_2 的較佳的下限範圍為 40% 以上、42% 以上、44% 以上、46% 以上、48% 以上、49% 以上、50% 以上、51% 以上。另一方面，若 SiO_2 的含量過多，

則熔融性或成形性容易降低，且熱膨脹係數變得過低而難以與周邊材料的熱膨脹係數匹配。因此， SiO_2 的較佳的上限範圍為 70% 以下、68% 以下、65% 以下、62% 以下、60% 以下、58% 以下、57% 以下、56% 以下。

【0057】 Al_2O_3 為提高離子交換速度的成分，且是提高楊氏模量並提高維氏硬度的成分。進而，為提高分相產生黏度的成分。若 Al_2O_3 的含量過少，則離子交換速度或楊氏模量容易降低。因此， Al_2O_3 的較佳的下限範圍為 10% 以上、11% 以上、12% 以上、13% 以上、14% 以上、14.5% 以上、15% 以上、15.5% 以上、16% 以上、16.5% 以上、17% 以上、17.5% 以上、18% 以上、18.5% 以上、19% 以上、21% 以上、22% 以上、23% 以上、24% 以上。另一方面，若 Al_2O_3 的含量過多，則於玻璃中容易析出失透結晶而難以利用溢流下拉法等進行板狀成形。尤其是於使用氧化鋁耐火材料作為成形體耐火材料並利用溢流下拉法進行板狀成形的情況下，於與氧化鋁耐火材料的界面容易析出尖晶石的失透結晶。另外，耐酸性亦降低，難以應用於酸處理步驟。進而，高溫黏性變高，熔融性容易降低。因此， Al_2O_3 的較佳的上限範圍為 30% 以下、29% 以下、28% 以下。

【0058】 B_2O_3 為使高溫黏度或密度降低，並且提高耐失透性的成分。但是，若 B_2O_3 的含量過多，則離子交換速度（尤其是應力深度）容易降低。另外，因離子交換而產生被稱為泛黃的玻璃表面的著色，或者耐酸性或耐水性容易降低。因此， B_2O_3 的較佳的範

圍為 0%~10%、0%~5%、0%~1%。

【0059】 Li_2O 為離子交換成分，且是使高溫黏度降低並提高熔融性或成形性的成分。進而，為提高楊氏模量的成分。 Li_2O 的較佳的下限範圍為 2%以上、2.5%以上、2.8%以上， Li_2O 的較佳的上限範圍為 11%以下、10%以下、5%以下、4.5%以下。

【0060】 Na_2O 為離子交換成分，且是使高溫黏度降低並提高熔融性或成形性的成分。另外， Na_2O 亦為改善耐失透性、與成形體耐火材料、尤其是氧化鋁耐火材料的反應失透性的成分。若 Na_2O 的含量過少，則熔融性降低，或熱膨脹係數過度降低，或離子交換速度容易降低。因此， Na_2O 的較佳的下限範圍為 5%以上、6%以上、7%以上。另一方面，若 Na_2O 的含量過多，則分相產生黏度容易降低。另外，存在耐酸性降低，或缺乏玻璃組成的成分平衡，反而耐失透性降低的情況。因此， Na_2O 的較佳的上限範圍為 25%以下、22%以下、20%以下、19.5%以下、19%以下、18%以下、17%以下、16.5%以下、16%以下、15.5%以下、尤其是 15%以下。

【0061】 K_2O 為使高溫黏度降低並提高熔融性或成形性的成分。進而，亦為改善耐失透性或提高維氏硬度的成分。但是，若 K_2O 的含量過多，則分相產生黏度容易降低。另外，有耐酸性降低，或缺乏玻璃組成的成分平衡，反而耐失透性降低的傾向。因此， K_2O 的較佳的下限範圍為 0%以上、0.01%以上、0.02%以上、0.1%以上、0.5%以上，較佳的上限範圍為 10%以下、5.5%以下、5%以下、未滿 4.5%。

【0062】 MgO 為使高溫黏度降低並提高熔融性或成形性的成分。另外，亦為提高楊氏模量並提高維氏硬度，或提高耐酸性的成分。因此， MgO 的較佳的下限範圍為 0%以上、0.1%以上、0.5%以上、1%以上、1.5%以上、2%以上。但是，若 MgO 的含量過多，則有離子交換速度容易降低，且玻璃容易失透的傾向。尤其是於使用氧化鋁耐火材料作為成形體耐火材料並利用溢流下拉法進行板狀成形的情況下，於與氧化鋁耐火材料的界面容易析出尖晶石的失透結晶。因此， MgO 的較佳的上限範圍為 6%以下、5.5%以下、4.5%以下、4%以下、3.5%以下、3%以下、2.5%以下。

【0063】 P_2O_5 為維持壓縮應力值且提高離子交換速度的成分。因此， P_2O_5 的較佳的下限範圍為 0%以上、2%以上、2.1%以上、2.5%以上、3%以上、4%以上、4.5%以上。但是，若 P_2O_5 的含量過多，則於玻璃中因分相而產生白濁，或耐水性容易降低。因此， P_2O_5 的較佳的上限範圍為 20%以下、10%以下、8.5%以下。

【0064】 除所述成分以外，例如亦可添加以下成分。

【0065】 ZnO 為提高離子交換速度的成分，尤其是提高壓縮應力值的效果大的成分。另外，為使高溫黏性降低而不會使低溫黏性降低的成分。但是，若 ZnO 的含量過多，則有玻璃分相，或耐失透性降低，或密度變高，或應力深度變小的傾向。由此， ZnO 的較佳含量為 0%~10%、0%~3%，尤其是 0%~7%、0%~5%、0%~3%、0%~1%。

【0066】 SnO_2 具有提高離子交換性能的效果。因此， SnO_2 的含

量較佳為 0%~3%、0.01%~3%、0.05%~3%、尤其是 0.1%~3%。

【0067】 作為澄清劑，可添加 0%~3%的選自 Cl、SO₃、CeO₂ 的群組（較佳為 Cl、SO₃ 的群組）中的一種或兩種以上。

【0068】 Fe₂O₃ 的含量較佳為未滿 1000 ppm（未滿 0.1%）、未滿 800 ppm、未滿 600 ppm、未滿 400 ppm、尤其是未滿 300 ppm。若如此，則厚度 1 mm 的透過率（400 nm~770 nm）容易提高。

【0069】 Nb₂O₅、La₂O₃ 等稀土類氧化物為提高楊氏模量的成分。但是，原料自身的成本高，且若大量添加，則耐失透性容易降低。因此，稀土類氧化物的含量較佳為 3%以下、2%以下、1%以下、0.5%以下、尤其是 0.1%以下。

【0070】 另外，關於所述強化用玻璃，就環境方面考慮，作為玻璃組成，較佳為實質不含 As₂O₃、Sb₂O₃、PbO。另外，就環境方面考慮，亦較佳為實質不含 Bi₂O₃、F。

【0071】 再者，所述強化用玻璃的組成為一例，若可進行利用離子交換的化學強化，則可使用具有周知的組成的強化用玻璃。另外，對所述強化用玻璃進行離子交換處理而獲得的強化玻璃的組成為與離子交換處理前的強化用玻璃的組成相同的組成。

【0072】 所述強化用玻璃可以如下方式來製作。

【0073】 首先，將以成為所述玻璃組成的方式調配而成的玻璃原料投入至連續熔融爐中，於 1500°C~1600°C 下進行加熱熔融，澄清後，供給至成形裝置並成形為板狀等，進行緩冷，藉此可製作強化用玻璃。

【0074】 作為成形玻璃板的方法，較佳為採用溢流下拉法。溢流下拉法是可大量製作高品質的玻璃板，並且亦可容易製作大型的玻璃板的方法，且能夠盡可能地減低玻璃板的表面的傷痕。再者，溢流下拉法中，使用氧化鋁或緻密鋯石作為成形體。本發明的強化用玻璃與氧化鋁或緻密鋯石、尤其是氧化鋁的相容性良好（難以與成形體反應而生成氣泡或渣子等）。

【0075】 除溢流下拉法以外，亦可採用各種成形方法。例如可採用浮動(float)法、下拉法(流孔下引(slot down)法、再拉(redraw)法等)、滾壓(roll out)法、壓製法等成形方法。

【0076】 亦可於成形強化用玻璃後，或者與成形同時視需要進行彎曲加工。另外，亦可視需要進行切斷加工、開孔加工、表面研磨加工、倒角加工、端面研磨加工、蝕刻加工等加工。

【0077】 強化用玻璃的尺寸可任意設定，但厚度 T 較佳為 2.0 mm 以下，更佳為 1.0 mm 以下，進而佳為 0.3 mm~0.9 mm。

【0078】 如圖 4 所示，本實施形態中，例示了離子交換步驟包含使第一熔融鹽（第一金屬鹽）與強化用玻璃的表面接觸的第一離子交換步驟（第一強化步驟）T1 及使第二熔融鹽（第二金屬鹽）與強化用玻璃的表面接觸的第二離子交換步驟（第二強化步驟）T2 的情況。各離子交換步驟中，較佳為將強化用玻璃浸漬於熔融鹽中。

【0079】 第一離子交換步驟 T1 中，將強化用玻璃浸漬於充滿有第一熔融鹽的處理槽中，並且於規定溫度下保持規定時間，藉此

進行強化用玻璃的表面的離子交換處理，所述第一熔融鹽包含離子半徑大於強化用玻璃中所含的 Li 離子的 Na 離子。藉此，使強化用玻璃中所含的 Li 離子與第一熔融鹽中所含的 Na 離子進行離子交換，將 Na 離子導入至強化用玻璃的表面（本實施形態中為主表面及端面）附近。其結果，於強化用玻璃的表層部形成壓縮應力層而將強化用玻璃強化。

【0080】 第一離子交換步驟 T1 中，Li 離子成為自強化用玻璃脫離的脫離離子，Na 離子成為導入至強化用玻璃中的導入離子。

【0081】 於第一離子交換步驟 T1 中，於強化用玻璃中導入 Na 離子的區域較佳為自強化用玻璃的表面起至厚度 T 的 10% 以上的深度為止的區域，更佳為自強化用玻璃的表面起至厚度 T 的 12% 以上、14% 以上、15% 以上、15% 以上且 40% 以下的深度為止的區域。

【0082】 第二離子交換步驟 T2 中，將強化用玻璃浸漬於充滿有第二熔融鹽的處理槽中，並且於規定溫度下保持規定時間，藉此進行強化用玻璃的表面的離子交換處理，所述第二熔融鹽包含離子半徑大於強化用玻璃中所含的 Na 離子的 K 離子與 Li 離子。藉此，使 Li 離子與強化用玻璃中所含的 Na 離子進行反離子交換，使 Na 離子的至少一部分自強化用玻璃脫離。與此同時，使 K 離子與強化用玻璃中所含的 Li 離子或 Na 離子進行離子交換，自表面起至較厚度 T 的 7% 淺的區域為止將 K 離子導入至強化玻璃中。即，藉由反離子交換而將於強化用玻璃的表層部所形成的壓縮應

力緩和，並且藉由離子交換而將強化用玻璃強化，僅於表層部中的表面附近形成高的壓縮應力。

【0083】 此處，於第二離子交換步驟 T2 中，反離子交換的速度大於離子交換的速度，因此表層部的壓縮應力的緩和先進行至深處，其後，於表面再次形成壓縮應力。

【0084】 於第二離子交換步驟 T2 中，自強化用玻璃脫離 Na 離子的區域較佳為自強化用玻璃的表面起至厚度 T 的 15% 以下的深度為止的區域，更佳為自強化用玻璃的表面起至厚度 T 的 14% 以下、13% 以下、12% 以下、11% 以下、10% 以下、1% 以上且 10% 以下、2% 以上且 10% 以下、3% 以上且 10% 以下、4% 以上且 10% 以下、5% 以上且 10% 以下的深度為止的區域。另外，於第二離子交換步驟 T2 中，於強化用玻璃中導入 K 離子的區域較佳為自強化用玻璃的表面起至厚度 T 的 7% 以下的深度為止的區域，更佳為自強化用玻璃的表面起至厚度 T 的 6.5% 以下、6% 以下、5.5% 以下、5% 以下的深度為止的區域。

【0085】 藉由於以上說明的第一離子交換步驟 T1 及第二離子交換步驟 T2 的條件範圍內適宜調整處理時間或處理溫度，可獲得具有所述特性的強化玻璃 1。

【0086】 此處，於第一離子交換步驟 T1 中，於強化用玻璃的應力分佈中未形成應力分佈的二階導數成為零的反曲點。即，於第二離子交換步驟 T2 中，於強化用玻璃（強化玻璃 1）的應力分佈中首次形成應力分佈的二階導數成為零的第一反曲點 C 及第二反

曲點 D。

【0087】 作為第一熔融鹽，可使用僅包含 NaNO_3 的熔融鹽或以 NaNO_3 及 KNO_3 為主成分的混合鹽。再者，第一熔融鹽亦可包含 LiNO_3 。於該情況下，強化用玻璃的 Li_2O 的含量較佳為 2.5 質量% ~ 5.0 質量%，更佳為 2.8 質量% ~ 4.5 質量%。

【0088】 第一離子交換步驟 T1 中所使用的第一熔融鹽較佳為 NaNO_3 及 KNO_3 的混合鹽。若於第一熔融鹽中包含 K 離子，則於第一離子交換步驟 T1 後，容易測定強化用玻璃的應力及其分佈，因此適於所獲得的強化玻璃的品質管理。 NaNO_3 於第一熔融鹽中所佔的濃度以質量%計較佳為 100% ~ 20%、100% ~ 30%、100% ~ 40%、100% ~ 50%、100% ~ 60%，剩餘部分較佳為 KNO_3 。 NaNO_3 於第一熔融鹽中所佔的濃度較佳為高於 KNO_3 於第一熔融鹽中所佔的濃度。再者，第一熔融鹽亦可設為僅包含 NaNO_3 而不含 KNO_3 的構成。第一離子交換步驟 T1 的離子交換處理溫度較佳為 350°C ~ 480°C，更佳為 360°C ~ 430°C，進而佳為 370°C ~ 400°C、370°C ~ 390°C。第一離子交換步驟 T1 的離子交換處理時間較佳為 1 小時 ~ 20 小時，更佳為 1.5 小時 ~ 15 小時，進而佳為 2 小時 ~ 10 小時。

【0089】 第二離子交換步驟 T2 中所使用的第二熔融鹽較佳為 LiNO_3 及 KNO_3 的混合鹽。 LiNO_3 於第二熔融鹽中所佔的濃度較佳為低於 KNO_3 於第二熔融鹽中所佔的濃度。詳細而言， LiNO_3 於第二熔融鹽中所佔的濃度以質量%計較佳為 0.1% ~ 5%、0.2% ~ 5%、

0.3%~5%、0.4%~5%、0.5%~5%、0.5%~4%、0.5%~3%、0.5%~2.5%、0.5%~2%、1%~2%，剩餘部分較佳為 KNO_3 。另外，第二熔融鹽中所含的 Li 離子的濃度較佳為 100 質量 ppm 以上。此時，Li 離子於第二熔融鹽中所佔的濃度是藉由將以質量%表示的 LiNO_3 乘以 0.101 而求出。第二離子交換步驟 T2 的離子交換處理溫度較佳為 $350^\circ\text{C} \sim 480^\circ\text{C}$ ，更佳為 $360^\circ\text{C} \sim 430^\circ\text{C}$ ，進而佳為 $370^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 、 $370^\circ\text{C} \sim 390^\circ\text{C}$ 。第二離子交換步驟 T2 的離子交換處理時間較佳為短於第一離子交換步驟 T1 的離子交換處理時間。第二離子交換步驟 T2 的離子交換處理時間較佳為 0.2 小時以上，更佳為 0.3 小時~2 小時、0.4 小時~1.5 小時，進而佳為 0.5 小時~1 小時。

【0090】再者，亦可於第二離子交換步驟 T2 後，進行切斷加工、開孔加工、表面研磨加工、倒角加工、端面研磨加工、蝕刻加工、成膜加工等各種加工。

【0091】以上，對本發明的實施形態進行了說明，但本發明當然並不限定於該形態，可於本發明的範圍內採取各種形態。

【0092】所述實施形態中，例示了強化玻璃 1 於表背的主表面 1a 的兩側及端面 1b 側具備壓縮應力層 2 的情況，但亦可僅於其中一主表面 1a 側具備壓縮應力層 2 等僅於強化玻璃 1 的表層部的一部分具備壓縮應力層 2。作為僅於強化玻璃 1 的表層部的一部分形成壓縮應力層 2 的方法，例如可列舉如下方法：於強化用玻璃中的未形成壓縮應力層的區域預先形成抑制離子交換處理中的導入離

子的透過的抑制膜（例如， SiO_2 膜），對除抑制膜以外的部分局部實施離子交換處理。

【0093】 所述實施形態中，例示了藉由對強化用玻璃進行兩次離子交換步驟來製造強化玻璃 1 的方法，但強化玻璃 1 的製造方法並不限定於此。例如，可對強化用玻璃進行三次以上的離子交換步驟，亦可對強化用玻璃進行兩次離子交換步驟以及熱處理步驟。於後者的情況下，為了緩和強化用玻璃的壓縮應力，較佳為在第一次離子交換步驟與第二次離子交換步驟之間實施熱處理步驟。

【0094】 於所述實施形態中，強化玻璃 1 為平坦的板狀，但本發明中的板狀概念亦包括具有曲面的彎曲板狀的形態。

[實施例]

【0095】 以下，基於實施例對本發明的強化玻璃進行說明。再者，以下實施例僅為例示，本發明並不受以下實施例的任何限定。

【0096】 以如下方式製作試樣。首先，準備作為玻璃組成的表 1 所示的組成的強化用玻璃。

【0097】 [表 1]

	wt%
SiO_2	51.5
Al_2O_3	27.9
B_2O_3	0.3
Li_2O	3.3
Na_2O	7.5
K_2O	0.6
MgO	0.3
P_2O_5	8.4
SnO_2	0.1

【0098】 以表 1 的組成調配玻璃原料，使用鉑罐 (pot) 於 1600°C 下熔融 21 小時。其後，使用溢流下拉法將所獲得的熔融玻璃自耐火材料成形體流下成形，從而成形為厚度 0.7 mm 的板狀。

【0099】 繼而，於表 2 所示的條件下將所述強化用玻璃浸漬於熔融鹽浴中而進行第一離子交換步驟 (強化步驟) 及第二離子交換步驟 (強化步驟) 的合計兩次離子交換處理，藉此獲得板狀的強化玻璃。再者，試樣 No.1~試樣 No.7 為本發明的實施例，試樣 No.8 為比較例。

【0100】 關於以所述方式獲得的強化玻璃，將如以下般測定的各種特性及強度試驗的結果示於表 2 中。

【0101】 [表 2]

No.		1	2	3	4	5	6	7	8
厚度 T		700	700	700	700	700	700	700	700
第一離子交換步驟	KNO ₃ /NaNO ₃ /LiNO ₃	25/75/0	25/75/0	25/75/0	40/60/0	40/60/0	40/60/0	25/74/1	40/60/0
	處理溫度	410	410	410	380	380	380	380	380
第二離子交換步驟	處理時間	3	3	3	3	3	3	3	3
	KNO ₃ /NaNO ₃ /LiNO ₃	99.5/0/0.5	99/0/1	98.5/0/1.5	99.5/0/0.5	99/0/1	98.5/0/1.5	99/0/1	100/0/0
CSmax	處理溫度	380	380	380	380	380	380	380	380
	處理時間	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
DOLzero	MPa	819	705	661	834	757	708	727	1085
	μm	137	145	146	134	144	143	148	124
DOLzero/T	%	19.6	20.7	20.8	19.2	20.6	20.4	21.2	17.7
	MPa	62	52	47	59	56	50	53	72
CSp	MPa	-	46	40	-	-	55	-	-
	μm	-	58	72	-	-	44	-	-
DOLp/T	%	-	8	10	-	-	6	-	-
	MPa	-	37	13	-	-	45	-	-
CSb	μm	-	13	16	-	-	13	-	-
	%	-	2	2	-	-	2	-	-
S _{cs} (壓縮應力量分)	MPa·mm	9.8	8.2	7.3	9.4	8.5	8.0	7.3	11.6
	MPa	14.0	11.8	10.5	13.5	12.1	11.5	10.5	16.6
第一反曲點	d1	25.1	20.9	18.7	22.4	18.1	22.4	21.2	無反曲點
	σ_1	73	51	51	78	70	47	52	無反曲點
第二反曲點	d2	117.2	126.7	127.6	106.5	123.4	124.8	138.4	無反曲點
	σ_2	15	8	7	24	11	10	-1	無反曲點
偽框體落下強度	($\sigma_1-\sigma_2$) / (d1-d2)	-0.62	-0.41	-0.40	-0.65	-0.56	-0.36	-0.45	無反曲點
	P180	179	188	177	178	167	182	163	161
	P120	131	123	158	135	165	132	166	74
	P100	28	26	33	33	41	38	37	27

【0102】 首先，使用折原製作所製造的表面應力計 FSM-6000LE 與 SLP-1000 對各試樣的應力分佈進行測定。使用所述裝置預具備的資料合成功能來合成測定結果，從而獲得相位差分佈。關於合成中的各資料的應用範圍，將 FSM-6000LE 設定為自表面至 10 μm 為止，將 SLP-1000 設定為距表面為 30 μm 以後。根據所獲得的相位差分佈，經由以下所述的解析而求出應力分佈。首先，設定下述表所示的初始值，計算所獲得的相位差分佈的各深度 x 處的下述式 $R(x)$ 。此處，設為 $\Delta=0.01[\mu\text{m}]$ 。計算所述 $R(x)$ 與所獲得的相位差分佈的差分平方和，以使所述差分平方和成為最小的方式決定各種變數 A1、變數 A2、變數 A3、變數 B1、變數 B2、變數 B3、變數 C1。更具體而言，利用表格的解算器功能並於解決方法中使用「GRG 非線形」，對各種變數賦予依據下述表的範圍及約束條件來進行近似。反覆進行該近似計算，直至 $R(x)$ 與相位差分佈的相關係數超過 0.9995。於相關係數未達到 0.9995 的情況下，進行多次測定，並使用其平均化後的測定資料來進行解析。將使用以所述方式獲得的各種變數而表示的下述式 $\sigma(x)$ 設為應力分佈。光彈性常數 $C[\text{nm/cm/MPa}]$ 是使用光外差干涉法，更具體而言，使用尤尼奧普特 (Uniopt) 公司製造的 PEL-3A-XR 進行測定。裝置常數 k 是於該裝置中藉由將折射率輸入至 SLP-1000 而算出的常數，更具體而言為測定結果檔案中所記載的 kDP 的值除以應力校準係數而得的值。再者，折射率是使用 V 分組方法，更具體而言，使用島津製作所股份有限公司製造的 KPR-2000 進行測

定。

[數式 1]

$$\sigma(x) = A1 \cdot \operatorname{erfc}(B1 \cdot x) + A2 \cdot \operatorname{erfc}(B2 \cdot x) + A3 \cdot \operatorname{erfc}(B3 \cdot x) + C1$$

[數式 2]

$$R(x) = R_0 - k \cdot C \cdot \frac{360}{\lambda} \int_0^x \sigma(t) dt$$

$$= \begin{cases} R_0 & (x = 0) \\ R_0 - k \cdot C \cdot \frac{360}{\lambda} \cdot \sum_{k=1}^{\frac{x}{\Delta}} \left[\frac{\sigma(\Delta \cdot k) - \sigma(\Delta \cdot (k-1))}{2} \right] \cdot \Delta & (x > 0) \end{cases}$$

k：裝置常數、C：光彈性常數、λ：測定波長（640 nm）

[表 3]

變數	範圍/條件	初始值
A1	0~2000	500
A2	-2000~0	-200
A3	0~2000	200
B1	0.001~1	0.2
B2	0.001~1	0.01
B3	0.001~1	0.01
C1	-200~0	-50
R0	相位差分佈的深度 0 μm 處的值	
A1+A2+A3+C	利用 FSM-6000LE 所測定的 CS 值	

【0103】 將所測定的應力分佈的一例示於圖 5 及圖 6 中。圖 5 為表示試樣 No.4 的強化玻璃的厚度方向上的應力分佈的曲線圖，圖 6 為表示試樣 No.6 的強化玻璃的厚度方向上的應力分佈的曲線圖。於圖 5 及圖 6 中，橫軸表示距其中一主表面的深度 (μm)，縱軸表示應力的大小 (MPa)。再者，於圖 5 及圖 6 中，壓縮應力由正值表示，拉伸應力由負值表示。

【0104】 基於以所述方式測定的應力分佈而算出表 2 所示的特性。反曲點設定為所述 $\sigma(x)$ 的二階導數成為 0 的點，自靠近表面的點起依序設為第一反曲點、第二反曲點，但作為不連續點的表面 $x=0$ 並不視為反曲點。再者，實施例的試樣 No.2、試樣 No.3 及試樣 No.6 在第一反曲點與第二反曲點之間具有壓縮應力的極大值 CSp (凸起狀的應力波峰)，所述以外的實施例的試樣在第一反曲點與第二反曲點之間不具有壓縮應力的極大值。再者，作為比較例的試樣 No.8 亦無反曲點。

【0105】 於表 2 中， CSmax 表示壓縮應力層中的壓縮應力的最大值。 DOLzero 表示自主表面起至應力零點 E 為止的深度。 CT 表示拉伸應力層中的拉伸應力的最大絕對值。 CSp 表示在第一反曲點 C 與第二反曲點 D 之間所形成的波峰點 F 處的應力(極大值)， DOLp 表示自主表面起至波峰點 F 為止的深度。 CSb 表示在主表面與波峰點 F 之間所形成的底點 G 處的應力(極小值)， DOLb 表示自主表面起至底點 G 為止的深度。 Scs 表示自主表面起至應力零點 E 為止的壓縮應力的積分值。 d1 表示自主表面起至第一反曲點 C 為

止的深度。 σ_1 表示第一反曲點 C 處的應力。 d_2 表示自主表面起至第二反曲點 D 為止的深度。 σ_2 表示第二反曲點 D 處的應力。

【0106】 此處，於所有的實施例（試樣 No.1～試樣 No.7）中，具有第一反曲點 C 與第二反曲點 D，但如圖 7 所示，第一離子交換步驟後的試樣 No.1～試樣 No.3 的應力分佈中未形成反曲點。同樣地，如圖 8 所示，第一離子交換步驟後的試樣 No.4～試樣 No.7 的應力分佈中亦未形成反曲點。據此，亦可知所有的實施例（試樣 No.1～試樣 No.7）的應力分佈中的反曲點是於第二離子交換步驟中形成的。

【0107】 如圖 9 所示，偽框體落下強度表示如下高度：於以依序積層了偽框體 10、包含強化玻璃 1 的玻璃試樣 20、砂紙 30 的狀態落下至鐵製的平台 40 上時，玻璃試樣 20 破損的高度。具體而言，首先，將偽框體 10 黏貼於加工為寬度 65 mm、長度 130 mm 的大小且表 1 中記載的厚度 T 的玻璃試樣 20 的其中一主表面。偽框體 10 是模擬行動終端的寬度 70 mm、長度 140 mm、厚度 8 mm 的質量 110 g 的聚碳酸酯製的厚板構件。偽框體 10 與玻璃試樣 20 是藉由將厚度 150 μm 的光學黏著膜 50 夾於之間而接著。

【0108】 繼而，以使砂紙 30 的表面（設置有研磨材的面）抵接於玻璃試樣 20 的另一主表面（和與偽框體接著的主表面相反的一側的主表面）的方式黏貼砂紙 30。砂紙 30 為寬度 60 mm、長度 120 mm 的尺寸，且配置於玻璃試樣 20 的另一主表面的中央部。此時，玻璃試樣 20 的周緣部配置為自砂紙 30 突出。於多個部位

利用多個乙烯膠帶片 60 將以所述方式突出的玻璃試樣 20 的背面（未設置研磨材的面）周緣部與砂紙 30 的端部這兩者黏貼，藉此將砂紙 30 黏貼於玻璃試樣 20 上。乙烯膠帶片 60 為寬度 19 mm、長度 10 mm、厚度 0.1 mm，黏貼部位為砂紙 30 的各短邊的中央部。再者，作為砂紙 30，使用研磨粒的粗糙度（支數）不同的理研剛玉（RIKEN CORUNDUM）製造的 SiC 砂紙 P180、P120、P100 及 P80，針對各個情況，測定偽框體落下強度。

【0109】 以砂紙 30 成為下方的方式以水平姿勢保持以所述方式獲得的試驗體，一面提高落下高度一面使其朝向平台 40 反覆落下，直至玻璃試樣 20 破損。更詳細而言，本申請案中，利用包含汽缸的夾持機構來夾持試驗體，與夾持機構一起開始落下，於平台 40 的平台面 20 cm 近前的位置解除汽缸的夾持，藉此以於試驗體維持水平姿勢的狀態下朝平台 40 落下的方式進行試驗。砂紙 30 每進行一次落下試驗更換為新品。落下高度以距落下面為 20 cm 的高度為基準，於玻璃試樣 20 不發生破損的情況下，以上升 10 cm 高度的方式設定。

【0110】 於測定了偽框體落下強度的所有實施例（試樣 No.1～試樣 No.7）中，確認到與比較例（試樣 No.8）相比，偽框體落下强度高且具有高的耐衝擊性。

[產業上的可利用性]

【0111】 本發明的強化玻璃例如可用作行動電話（尤其是智慧型手機）、平板電腦、數位相機、觸控面板顯示器、大型電視等的零

件。

【符號說明】

【0112】

1:強化玻璃

1a:主表面

1b:端面

2:壓縮應力層

3:拉伸應力層

10:偽框體

20:玻璃試樣(強化玻璃)

30:砂紙

40:平台

50:光學黏著膜

60:乙烯膠帶片

A、B:點

C:第一反曲點

CSmax:最大壓縮應力

CSb、 σ_1 、 σ_2 :應力

CSp:壓縮應力

CT:最大拉伸應力(拉伸應力)

D:第二反曲點

d1、d2、DOLb、DOLp、DOLzero:深度

E:應力零點

F:波峰點

G:底點

T1:第一離子交換步驟

T2:第二離子交換步驟

T:厚度

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種強化玻璃，其具有表面及厚度 T ，且所述強化玻璃的特徵在於：

於將壓縮應力設為正數、將拉伸應力設為負數的情況下，

所述表面處的壓縮應力的最大值為 400 MPa 以上，

自所述表面起沿深度方向測定應力而獲得的應力分佈在自所述表面至所述厚度 T 的一半的深度之間具有所述應力分佈的二階導數成為零的反曲點，

所述反曲點中的存在於最靠近所述表面的位置的第一反曲點處的壓縮應力為 150 MPa 以下，

第一反曲點處，應力分佈的二階導數的值自正變化為負，

第二反曲點存在於較所述第一反曲點深的位置，

於將所述第一反曲點處的應力設為 σ_1 、將所述第一反曲點距所述表面的深度設為 d_1 、將所述第二反曲點處的應力設為 σ_2 、將所述第二反曲點距所述表面的深度設為 d_2 時， $(\sigma_1 - \sigma_2) / (d_1 - d_2)$ 為 $-1.0 \text{ MPa}/\mu\text{m}$ 以上。

【請求項2】 如請求項 1 所述的強化玻璃，其中所述第二反曲點處的壓縮應力為 45 MPa 以下。

【請求項3】 如請求項 1 或請求項 2 所述的強化玻璃，其中所述第一反曲點距所述表面的深度為 $50 \mu\text{m}$ 以淺。

【請求項4】 如請求項 1 或請求項 2 所述的強化玻璃，其中所述第二反曲點距所述表面的深度為 $60 \mu\text{m}$ 以深。

【請求項5】 如請求項 1 或請求項 2 所述的強化玻璃，其中所述應力分佈具有應力成為零的應力零點，

所述應力零點存在於較距所述表面為所述厚度 T 的 12% 深的位置。

【請求項6】 如請求項 5 所述的強化玻璃，其中於將自所述表面起至所述應力零點為止的壓縮應力的積分值設為 S_{CS} (MPa·mm) 時， S_{CS}/T 為 16.0 MPa 以下。

【請求項7】 如請求項 1 或請求項 2 所述的強化玻璃，其中所述拉伸應力的最大絕對值為 70 MPa 以下。

【請求項8】 如請求項 1 或請求項 2 所述的強化玻璃，其中所述厚度 T 為 0.3 mm 以上且 1.0 mm 以下的範圍內，

於表背兩主表面及端面具有所述應力分佈。

【請求項9】 如請求項 1 或請求項 2 所述的強化玻璃，其中所述厚度 T 為 0.45 mm 以上且 0.85 mm 以下的範圍內，

所述表面處的壓縮應力的最大值為 700 MPa 以上且 850 MPa 以下的範圍內，

所述拉伸應力的最大絕對值為 42 MPa 以上且 65 MPa 以下的範圍內，

所述應力分佈具有應力成為零的應力零點，

所述應力零點存在於距所述表面為所述厚度 T 的 17% 以上且 25% 以下的範圍內的位置，

所述第一反曲點處的壓縮應力為 30 MPa 以上且 80 MPa 以下

的範圍內。

【請求項10】如請求項1或請求項2所述的強化玻璃，其中作為玻璃組成，以質量%計而含有40%~70%的 SiO_2 、10%~30%的 Al_2O_3 、0%~10%的 B_2O_3 、2%~11%的 Li_2O 、5%~25%的 Na_2O 、0%~10%的 K_2O 、0%~6%的 MgO 、0%~20%的 P_2O_5 。

【請求項11】一種強化玻璃的製造方法，強化玻璃具有表面及厚度 T ，且所述強化玻璃的製造方法的特徵在於包括：

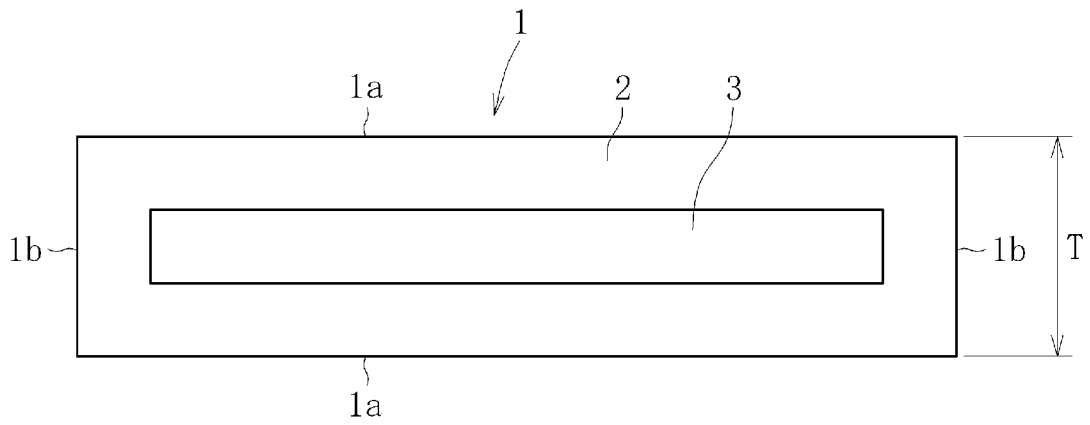
第一離子交換步驟，使包含 Li_2O 及 Na_2O 的強化用玻璃與包含 Na 離子的第一熔融鹽接觸，將所述 Na 離子導入至所述強化用玻璃中；以及

第二離子交換步驟，於所述第一離子交換步驟後，使所述強化用玻璃與包含 Li 離子及 K 離子的第二熔融鹽接觸，使所述 Na 離子的至少一部分自所述強化用玻璃脫離，並且將所述 K 離子導入至所述強化用玻璃中；並且

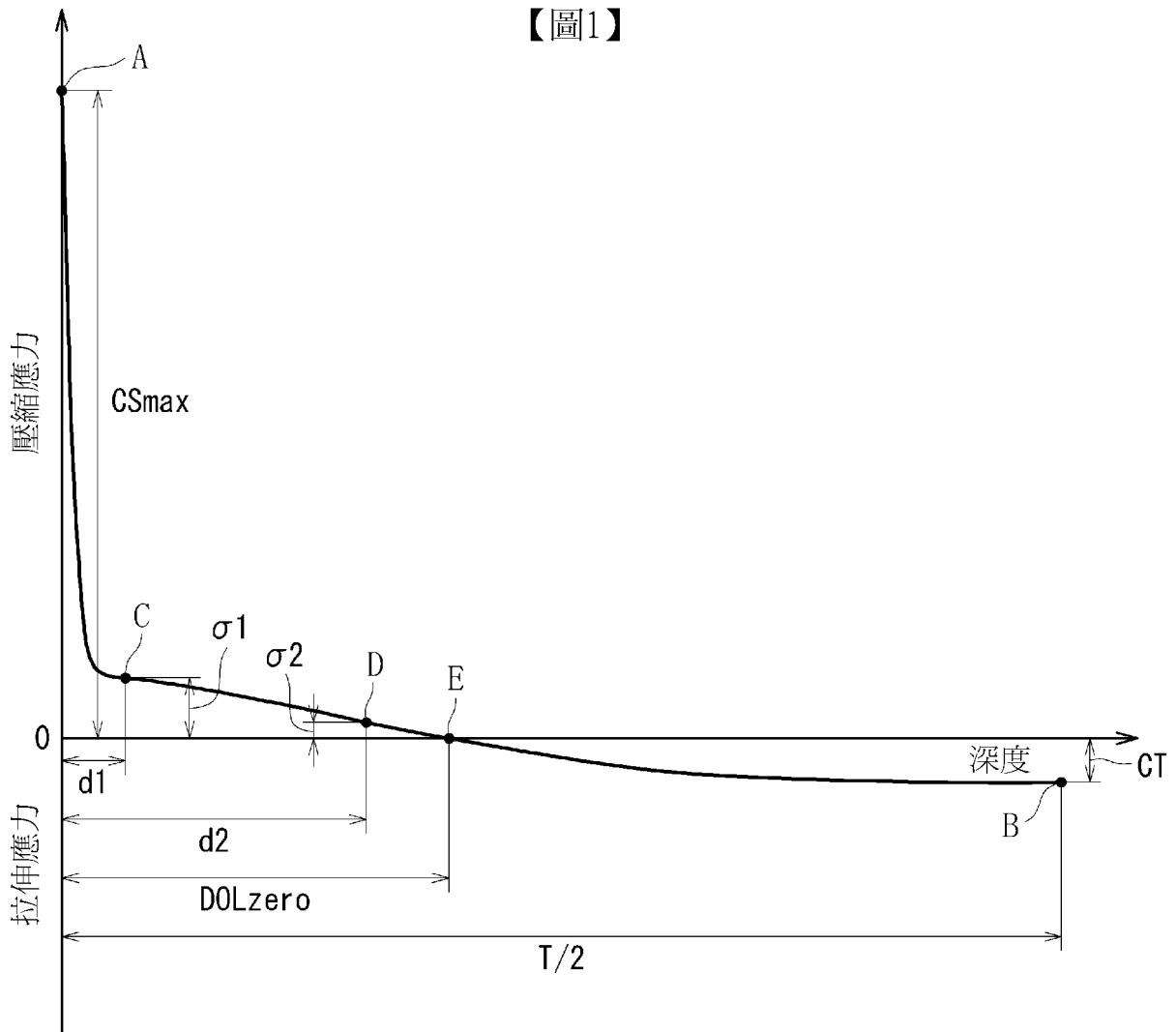
進行所述第一離子交換步驟及所述第二離子交換步驟，以使將壓縮應力設為正數、將拉伸應力設為負數且自所述表面起沿深度方向測定應力而獲得的應力分佈在自所述表面至所述厚度 T 的一半的深度之間具有所述應力分佈的二階導數成為零的反曲點。

【請求項12】如請求項11所述的強化玻璃的製造方法，其中於所述第二離子交換步驟中形成所述反曲點。

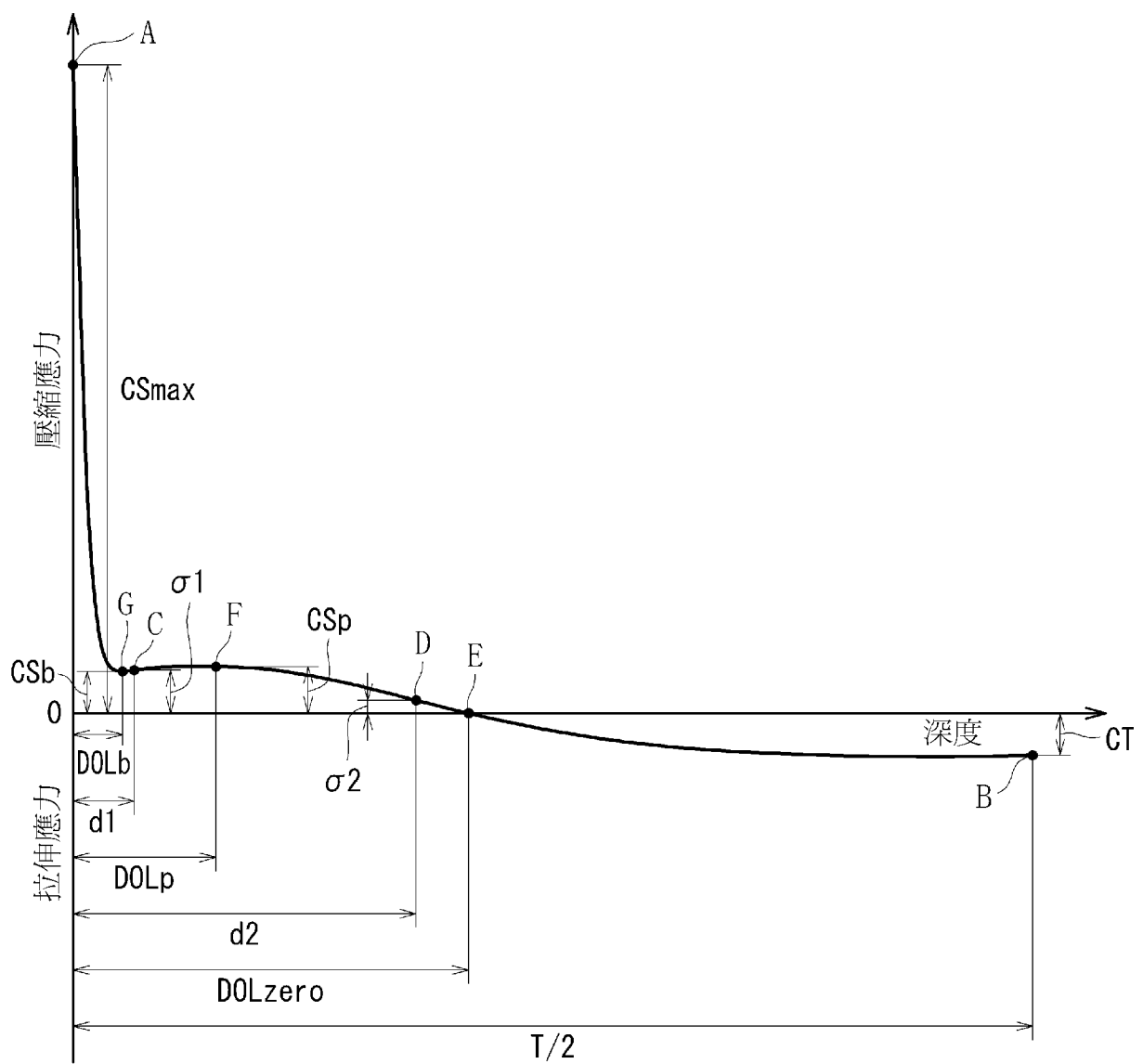
【發明圖式】



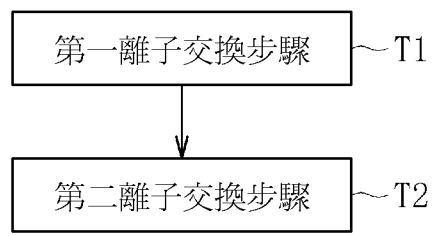
【圖1】



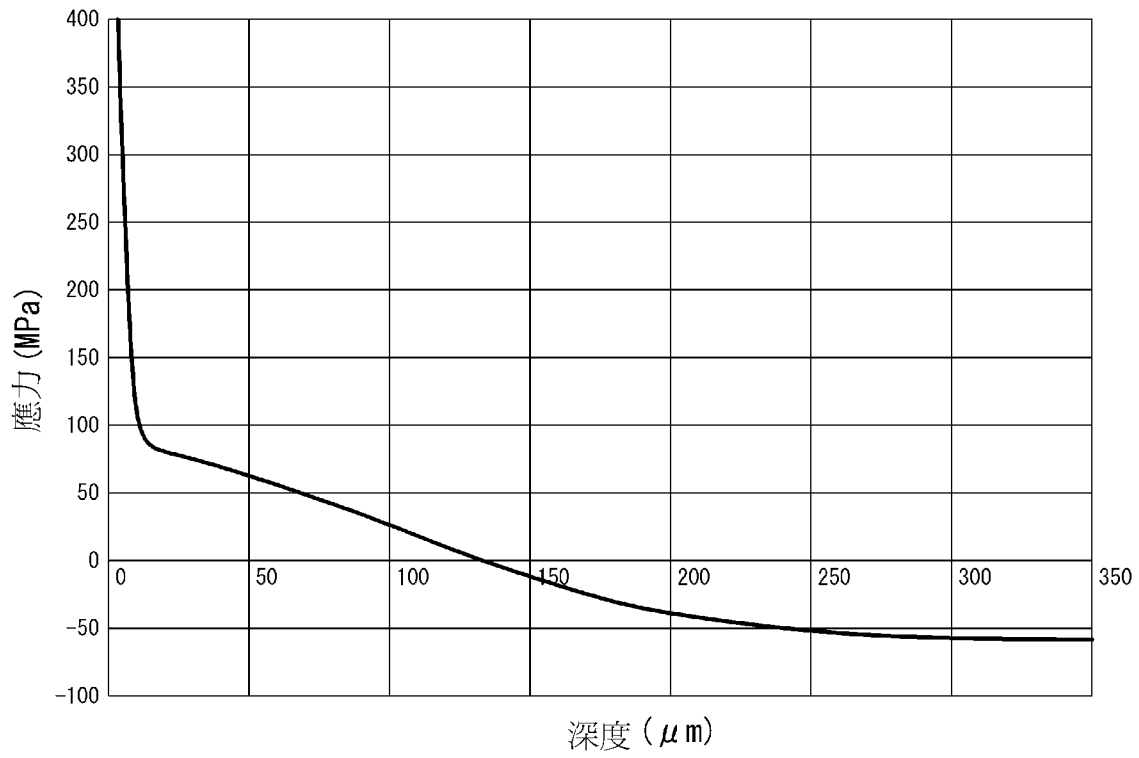
【圖2】



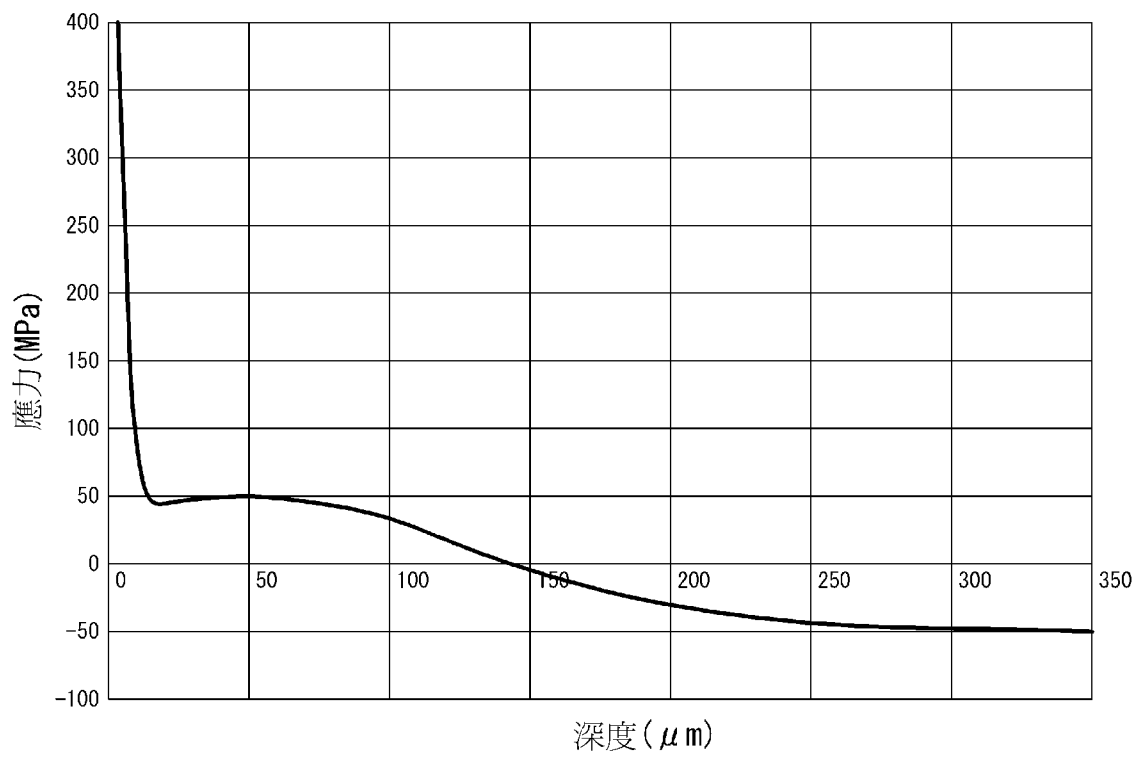
【圖3】



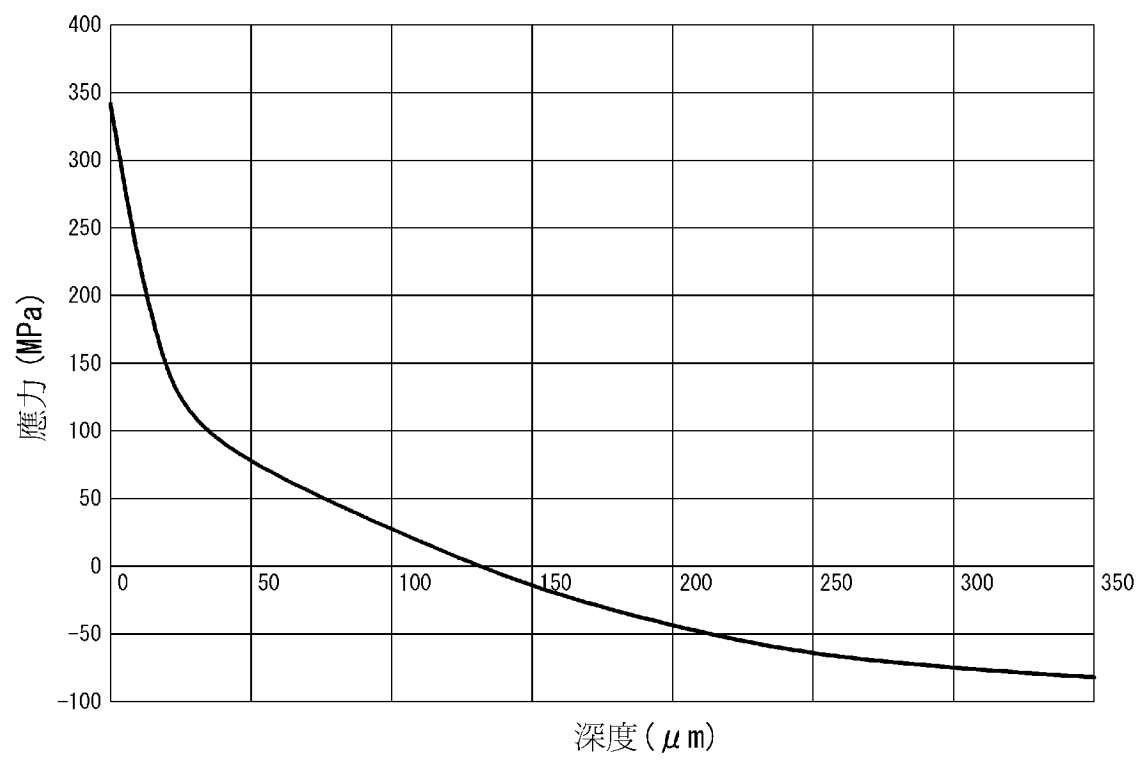
【圖4】



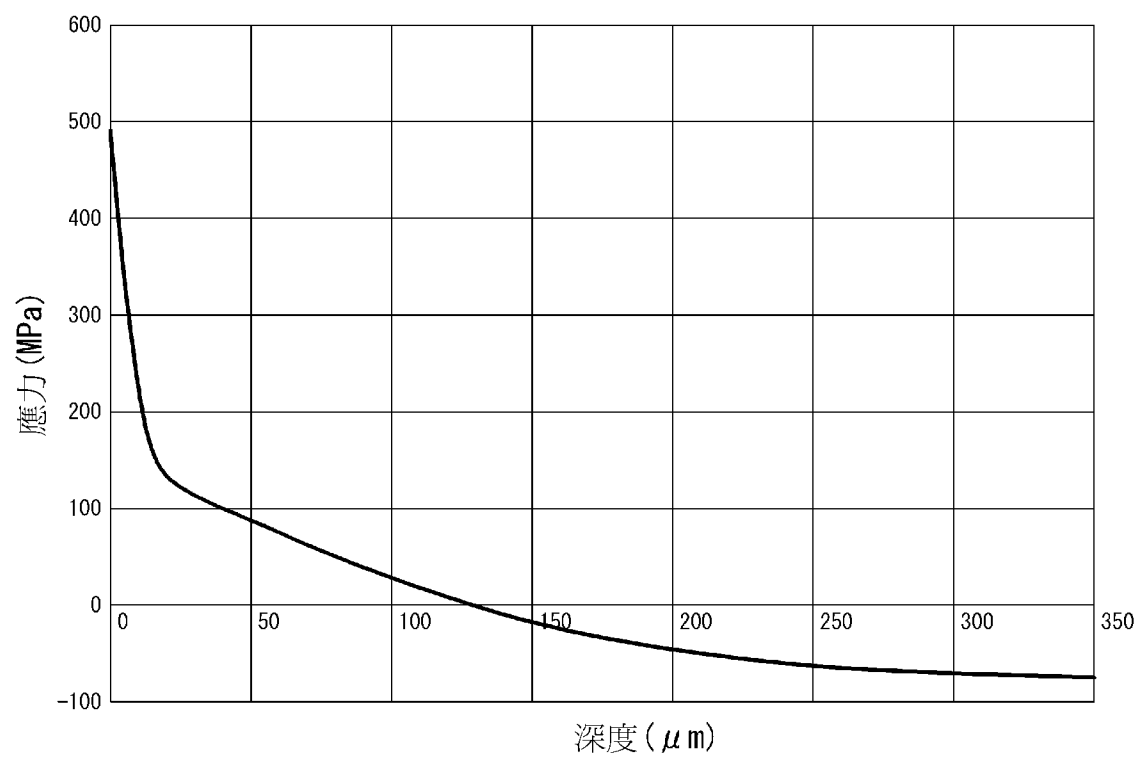
【圖5】



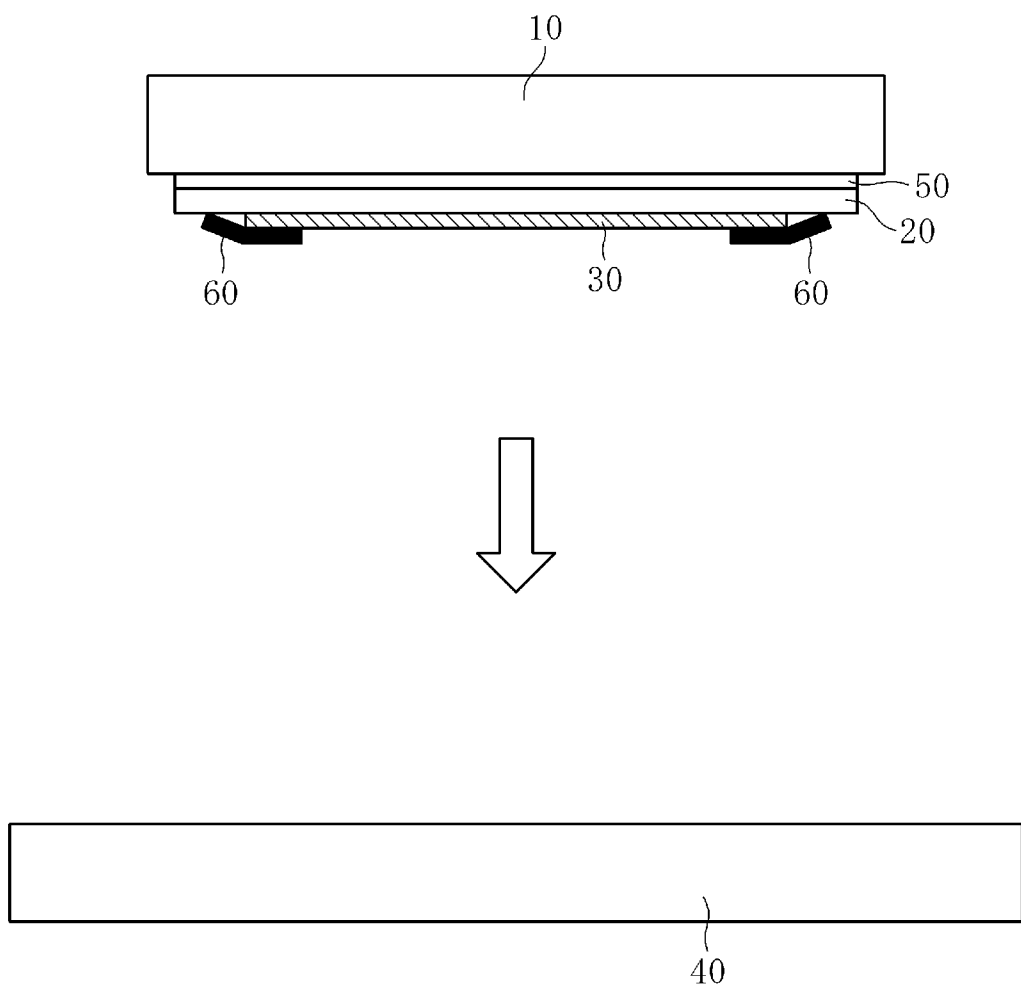
【圖6】



【圖7】



【圖8】



【圖9】