



(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 I401219B1

(45) 公告日：中華民國 102 (2013) 年 07 月 11 日

(21) 申請案號：099145463

(22) 申請日：中華民國 99 (2010) 年 12 月 23 日

(51) Int. Cl. : C03B17/06 (2006.01)

(30) 優先權：2009/12/24 日本 JP2009-292091

(71) 申請人：安瀚視特股份有限公司 (日本) AVANSTRATE INC. (JP)

日本

(72) 發明人：君嶋哲郎 KIMIJIMA, TETSUO (JP)

(74) 代理人：閻啟泰；林景郁

(56) 參考文獻：

JP 2007-112665A

JP 2008-195602A

審查人員：李明達

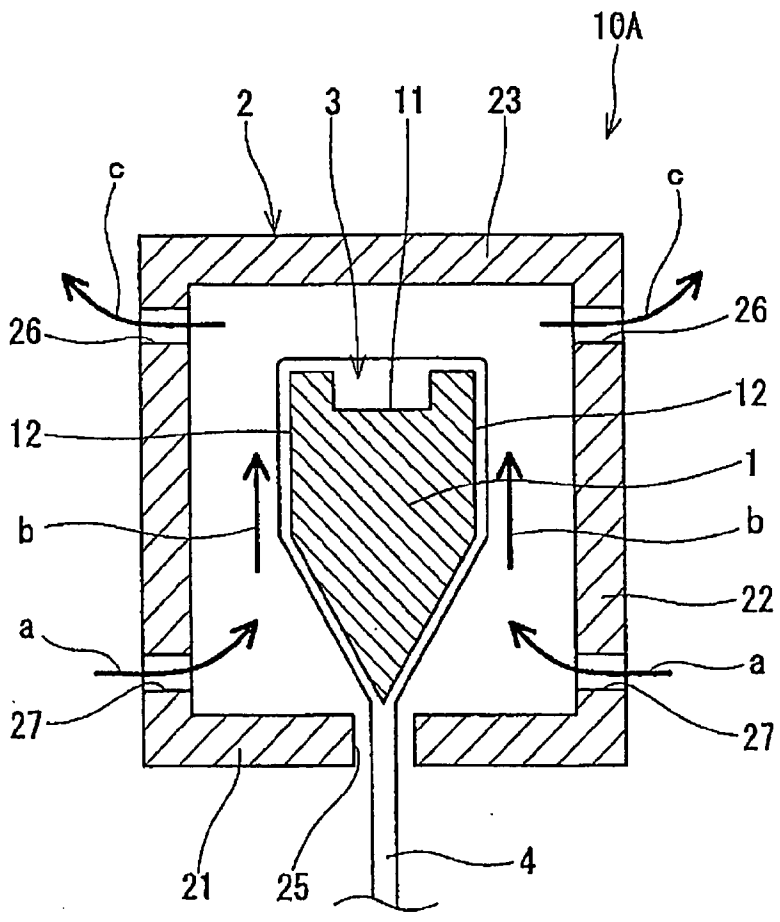
申請專利範圍項數：9 項 圖式數：10 共 0 頁

(54) 名稱

玻璃板製造方法及玻璃板製造裝置

(57) 摘要

本發明之玻璃板製造方法包含下述步驟：熔融步驟，其使玻璃原料熔解而獲得熔融玻璃；成形步驟，其藉由下拉法由上述熔融玻璃形成玻璃帶；揮發促進步驟，其促進揮發成分自上述熔融玻璃及上述玻璃帶之至少一者之表面揮發；緩冷步驟，其將上述玻璃帶冷卻；及切斷步驟，其將上述玻璃帶切斷而獲得玻璃板。



- 1 . . . 成形裝置
- 2 . . . 絕熱構造體
- 3 . . . 熔融玻璃
- 4 . . . 玻璃帶
- 10A . . . 成形單元
- 11 . . . 溝槽
- 12 . . . 壁面
- 21 . . . 底壁
- 22 . . . 周壁
- 23 . . . 頂壁
- 25 . . . 澆口
- 26 . . . 排出口
- 27 . . . 導入口
- a . . . 箭頭
- b . . . 箭頭
- c . . . 箭頭

圖2

公告本**發明專利說明書**

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99145463

※申請日：99.12.23

※IPC 分類：

C03B 17/06

(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

玻璃板製造方法及玻璃板製造裝置

二、中文發明摘要：

本發明之玻璃板製造方法包含下述步驟：熔融步驟，其使玻璃原料熔解而獲得熔融玻璃；成形步驟，其藉由下拉法由上述熔融玻璃形成玻璃帶；揮發促進步驟，其促進揮發成分自上述熔融玻璃及上述玻璃帶之至少一者之表面揮發；緩冷步驟，其將上述玻璃帶冷卻；及切斷步驟，其將上述玻璃帶切斷而獲得玻璃板。

三、英文發明摘要：

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(2)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- | | |
|-----|-------|
| 1 | 成形裝置 |
| 2 | 絕熱構造體 |
| 3 | 熔融玻璃 |
| 4 | 玻璃帶 |
| 10A | 成形單元 |
| 11 | 溝槽 |
| 12 | 壁面 |
| 21 | 底壁 |
| 22 | 周壁 |
| 23 | 頂壁 |
| 25 | 澆口 |
| 26 | 排出口 |
| 27 | 導入口 |
| a | 箭頭 |
| b | 箭頭 |
| c | 箭頭 |

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】

本發明係關於一種使用下拉法製造玻璃板之玻璃板製造方法及尤其適合用於該製造方法之玻璃板製造裝置。

【先前技術】

液晶顯示器或電漿顯示器等平板顯示器（以下稱為「FPD」）中，使用厚度例如薄至 1.0 mm 以下之玻璃板作為玻璃基板。近年來，FPD 玻璃基板用之玻璃板之大型化正在推進，例如被稱作第 8 代之玻璃板之尺寸為 2200 mm×2500 mm。

為了製造此種 FPD 玻璃基板用玻璃板，最常使用下拉法。例如溢流下拉法中，藉由使熔融玻璃自成形裝置之溝槽溢流而連續地成形出帶狀之玻璃帶。此時，玻璃帶向下方下拉，並根據該下拉速度進行厚度之調整。其後，玻璃帶被切斷成特定長度，從而製造玻璃板。

例如，專利文獻 1 中揭示有如圖 10 所示之玻璃板製造裝置之一部分即成形單元。該成形單元具備成形裝置 7 與包圍成形裝置 7 之絕熱構造體 8。絕熱構造體 8 係藉由於成形裝置 7 之周圍保持高溫之空氣來維持自成形裝置 7 溢流之熔融玻璃之溫度者，通常，除了使玻璃帶通過之澆口 (gate)81 以外係為密閉構造。

具體而言，專利文獻 1 中所揭示之成形單元中，絕熱構造體 8 由開口向下之容器狀主體 8A、及以阻塞主體 8A 之開口之方式而配置之澆口構成體 8B 所構成。澆口構成體

8B 之內部成為空腔，於該澆口構成體 8B 之內部通過冷卻管 82 而供給冷卻用空氣。藉此，專利文獻 1 所揭示之成形單元中，剛形成玻璃帶 9 後便可進行冷卻。

進而，專利文獻 1 中所揭示之成形單元中，於澆口構成體 8B 設置有將來自冷卻管 82 之冷卻用冷氣噴出至由主體 8A 覆蓋之空間內之噴出口 83，藉由自噴出口 83 流入至澆口 81 之冷卻用空氣來冷卻玻璃帶 9。

專利文獻 1：日本特表 2009-519884 號公報

【發明內容】

此處，FPD 玻璃基板用之玻璃板或蓋玻璃用之玻璃板被要求較高之表面品質。因此，重要的是防止對玻璃板之表面造成損傷。

然而，揮發成分會從熔融狀態之玻璃（熔融玻璃及剛形成後之玻璃帶）與空氣接觸之邊界面處揮發。本發明之發明人等考慮到，若將該現象有效用於下拉法中，則可於玻璃板之兩主面形成所期望之壓縮應力層，藉此可防止損傷玻璃板之表面。

然而，如專利文獻 1 中所揭示之成形單元般，於將冷卻用空氣導入絕熱構造體 8 內之情形時，沿著成形裝置 7 之壁面上流下之熔融玻璃亦會冷卻，因此揮發成分自熔融玻璃表面揮發會被抑制。其結果，無法形成應力值較高之壓縮應力層，從而無法獲得表面不易受損之玻璃板（第 1 課題）。

又，即便如專利文獻 1 所揭示之成形單元般，於澆口

81 附近產生強制對流，較其更上側之空氣，即由主體 8A 覆蓋之空間內之大部分空氣滯留於該場所，因此對於揮發成分自熔融玻璃揮發會被抑制這一點並無改變（第 2 課題）。

本發明鑒於此種情況，其目的在於提供一種可獲得表面不易受損之玻璃板之玻璃板製造方法。又，本發明之目的在於提供一種尤其適合用於該製造方法之可促進揮發成分自成形裝置溢流之熔融玻璃揮發的玻璃板製造裝置。

為了解決上述第 1 課題，本發明提供一種玻璃板製造方法，其包含下述步驟：熔融步驟，其使玻璃原料溶解而獲得熔融玻璃；成形步驟，其藉由下拉法由上述熔融玻璃形成玻璃帶；揮發促進步驟，其促進揮發成分自上述熔融玻璃及上述玻璃帶之至少一者之表面揮發；緩冷步驟，其將上述玻璃帶冷卻；及切斷步驟，其將上述玻璃帶切斷而獲得玻璃板。

為了解決上述第 2 課題，本發明提供一種玻璃板製造裝置，其具備下述裝置：成形裝置，其使熔融玻璃自溝槽之兩側溢流，利用壁面誘導該溢流之熔融玻璃彼此而使其熔合，藉此形成玻璃帶；及絕熱構造體，其包圍上述成形裝置且具有使由上述成形裝置形成之上述玻璃帶通過之澆口；且於上述絕熱構造體中設置有排出口，該排出口為了促進揮發成分自上述熔融玻璃之表面揮發，將自上述絕熱構造體外導入至上述絕熱構造體內並沿著在上述成形裝置之壁面上流下之熔融玻璃而上升的氣體排出至上述絕熱構造體外。

根據本發明，可獲得於兩主面形成有應力值較高之壓縮應力層之表面不易受損之玻璃板。

【實施方式】

以下，一邊參照圖式一邊對用以實施本發明之形態進行說明。再者，以下說明係關於本發明之一例者，本發明並不限定於此。

<玻璃板製造方法>

本發明之一實施形態之玻璃板製造方法例如藉由如圖1所示之玻璃板製造裝置100來實施。該玻璃板製造裝置100具備：熔融槽51、澄清槽52、成形裝置1及包圍成形裝置1之絕熱構造體2。熔融槽51中進行使玻璃原料熔解而獲得熔融玻璃3之熔融步驟，澄清槽52中進行澄清熔融玻璃3之澄清步驟。成形裝置1係進行成形步驟者，藉由溢流下拉法而由熔融玻璃3形成玻璃帶4。絕熱構造體2中，進行促進揮發成分自熔融玻璃3之表面、有時熔融玻璃3及剛形成後之玻璃帶4之表面揮發之揮發促進步驟。又，玻璃板製造裝置100具備下述裝置：下拉裝置，其包含將藉由成形裝置1形成之玻璃帶4向下方下拉之滾輪對；冷卻裝置（未圖示），其進行將玻璃帶4冷卻之冷卻步驟；及切斷裝置（未圖示），其進行將玻璃帶4以特定長度切斷而獲得玻璃板之切斷步驟。再者，雖未圖示，但亦可於澄清槽52與成形裝置1之間配置有藉由利用攪拌翼等攪拌熔融玻璃3而提高玻璃之均質度的攪拌裝置。

投入至熔融槽51之玻璃原料可使用調配成可獲得下述

玻璃者：硼矽酸鹽玻璃、鋁矽酸鹽玻璃、鋁硼矽酸鹽玻璃、鹼石灰玻璃、鹼矽酸鹽玻璃、鹼鋁矽酸鹽玻璃、鹼鋁鍍酸鹽玻璃等。再者，藉由本發明之製造方法而獲得之玻璃並不限定於上述者，只要為至少包含 SiO_2 與揮發成分之玻璃即可。

此處，所謂「揮發成分」，係指比 SiO_2 更容易揮發之成分，換言之，係指玻璃熔融溫度（玻璃之黏性成為 1.0×10^5 Pa·s 以下之玻璃之溫度）時之飽和蒸氣壓高於 SiO_2 之成分。揮發成分，例如可列舉 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 ZrO_2 、 SnO_2 等，但並不限定於該等。再者，因 B_2O_3 、鹼氧化物（ Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O ）、及鹼土金屬氧化物（ MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO ）揮發性較高，故而較佳為玻璃組成含有其中至少 1 種。

該等揮發成分因玻璃熔融溫度時之飽和蒸氣壓高於 SiO_2 ，故於成形時或剛成形後（玻璃為熔融之狀態下）比 SiO_2 早揮發。即，由熔融玻璃形成玻璃帶之成形步驟中，於熔融玻璃之表面 SiO_2 以外之成分揮發，因此其結果，Si 原子之含量多於玻璃內部之 Si 原子之含量的富含矽 (silica rich) 之層被形成於成形後之玻璃板之表面。又，若富含矽之層被形成於玻璃板之表面，則藉由與玻璃板內部之熱膨脹率之差，壓縮應力層被形成於玻璃板之兩主面。

再者，玻璃板之厚度方向之中心位置中之玻璃組成中的揮發成分之含量以質量%表示，較佳為 10% 以上（或 15% 以上），更佳為 30% 以上，進而較佳為 35% 以上（或 40% 以

上)。若玻璃組成中之揮發成分之含量未達 10%，則不能促進揮發成分揮發，富含矽之層或壓縮應力層難以被形成於玻璃板表面。相反，若較多地含有揮發成分，則揮發過於增加，玻璃之均質化變得困難。因此，較佳為 50% 以下（或 45% 以下、42% 以下），進而較佳為 40% 以下。

液晶用之矽酸鹽玻璃之一例，存在實質上由以下組成構成之鋁硼矽酸鹽玻璃。再者，本說明書中，以後含量全部以質量%表示，括號內表示進而較佳之含量。又，所謂「實質上」，係指允許自工業原料不可避免地混入之微量成分的存在於未達 0.1 質量%之範圍內。

SiO_2 : 50~70% (55~65%、57~64%、58~62%)

Al_2O_3 : 5~20% (10~20%、12~18%、15~18%)

B_2O_3 : 0~15% (5~15%、6~13%、7~12%)

MgO : 0~10% (0.01~5%以上、0.5~4%、0.5~2%)

CaO : 0~10% (1~9%、3~8%、4~7%、4~6%)

SrO : 0~10% (0.5~9%、3~8%、3~7%、3~6%)

BaO : 0~10% (0~8%、0~3%、0~1%、0~0.2%)

ZrO_2 : 0~10% (0~5%、0~4%、0~1%、0~0.1%)

液晶用之矽酸鹽玻璃之另一例，存在實質上由以下組成所構成之鋁硼矽酸鹽玻璃。

SiO_2 : 50~70%(55~65%、58~62%)

Al_2O_3 : 10~25% (15~20%、15~18%)

B_2O_3 : 5~18% (8~14%、10~13%)

MgO : 0~10% (1~5%、1~2%)

CaO : 0~20% (1~7%、4~7%)

SrO : 0~20% (1~10%、1~3%)

BaO : 0~10% (0~2%、0~1%)

K₂O : 0~2% (0.1~2%、0.1~0.5%)

SnO₂ : 0~1% (0.01~0.5%、0.01~0.3%)

其中，上述組成中之 SnO₂ 之含有率係將具有複數之價數之 Sn 之成分全部作為 SnO₂ 而處理換算之值。

蓋玻璃用之矽酸鹽玻璃例如包含以下成分作為必要成分。

SiO₂ : 50~70% (55~65%、57~64%、57~62%)、

Al₂O₃ : 5~20% (9~18%、12~17%)

Na₂O : 6~30% (7~20%、8~18%、10~15%)

又，亦可含有以下成分作為任意成分。

Li₂O : 0~8% (0~6%、0~2%、0~0.6%、0~0.4%、0~0.2%)

B₂O₃ : 0~5% (0~2%、0~1%、0~0.8%)

K₂O : 0~10% (1~6%、2~5%、2~4%)

MgO : 0~10% (1~9%、2~8%、3~7%、4~7%)

CaO : 0~20% (0.1~10%、1~5%、2~4%、2~3%)

ZrO₂ : 0~10% (0~5%、0~4%、0~1%、0~0.1%)

蓋玻璃用之矽酸鹽玻璃之一例，存在實質上由以下組成所構成之鹼鋁矽酸鹽玻璃。

SiO₂ : 50~70%

Al₂O₃ : 5~20%

Na_2O : 6 ~ 20%

K_2O : 0 ~ 10%

MgO : 0 ~ 10%

CaO : 大於 2% 且 ~ 20%

ZrO_2 : 0 ~ 4.8%

進而，較佳為滿足以下條件。

- $(\text{SiO}_2 \text{ 含量}) - (\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ 含量}) / 2 = 46.5 \sim 59\%$
- CaO/RO (其中，R 係選自 Mg、Ca、Sr 及 Ba 中之至少 1 種) 之含量比大於 0.3
- SrO 含量與 BaO 含量之和未達 10%
- $(\text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2) / \text{SiO}_2$ 之含量比為 0 ~ 未達 0.07
- $\text{B}_2\text{O}_3/\text{R}_1\text{O}$ (其中，R1 係選自 Li、Na 及 K 中之至少 1 種) 之含量比為 0 ~ 未達 0.1

蓋玻璃用之矽酸鹽玻璃之另外一例，存在實質上由以下組成所構成之鹼鋁矽酸鹽玻璃。

SiO_2 : 58 ~ 68%

Al_2O_3 : 8 ~ 15%

Na_2O : 10 ~ 20%

Li_2O : 0 ~ 1%

K_2O : 1 ~ 5%

MgO : 2 ~ 10%

再者，熔融玻璃 3 同樣亦可實質上由上述各成分所構成。

SiO_2 係構成玻璃之骨架之成分，具有提高玻璃之化學

耐久性與耐熱性之效果。於含量過少之情形時無法充分獲得該效果，若含量過多則玻璃變得易於引起失透明，成形變得困難，並且黏性上升玻璃之均質化變得困難。

B_2O_3 係使玻璃之黏性下降、促進玻璃之熔解及澄清之成分。若含量過多，則玻璃之耐酸性降低、玻璃之均質化變得困難。

Al_2O_3 係構成玻璃之骨架之成分，具有提高玻璃之化學耐久性與耐熱性之效果。又，具有提高離子交換性能或蝕刻速度之效果。於含量過少之情形時無法充分獲得該效果。另一方面，若含量過多，則玻璃之黏性上升、熔解變得困難，並且耐酸性降低。

MgO 及 CaO 係使玻璃之黏性下降、促進玻璃之熔解及澄清之成分。又， Mg 及 Ca 因於鹼土金屬中使玻璃之密度上升之比例較小，故而於為使所獲得之玻璃輕量化且提高熔解性方面為有利之成分。然而若其等含量過多，則玻璃之化學耐久性降低。

SrO 及 BaO 係使玻璃之黏性降低、促進玻璃之熔解及澄清之成分。又，亦為提高玻璃原料之氧化性而提高澄清性之成分。然而若其含量變得過多，則玻璃之密度上升，無法實現玻璃板之輕量化，並且玻璃之化學耐久性降低。

Li_2O 係離子交換成分之一，係使玻璃之黏度下降、提高玻璃之熔融性或成形性之成分。又， Li_2O 係提高玻璃之楊氏模數之成分。進而， Li_2O 於鹼金屬氧化物中提高壓縮應力值之效果較高。然而，若 Li_2O 之含量變得過多，則液

相黏度降低，玻璃變得容易失透明，因此大量生產利用下拉法之廉價之玻璃變得困難。又，玻璃之熱膨脹率變得過高，玻璃之耐熱衝擊性降低，熱膨脹率變得難以與金屬或有機系接著劑等周邊材料整合。進而，存在進行玻璃基板之強化之步驟即離子交換處理中之離子交換鹽的劣化變快之不良情形。又，由於低溫黏度過於降低，於化學強化後之加熱步驟中產生應力緩和，且壓縮應力值降低，因此無法獲得充分之強度。

Na_2O 係離子交換成分，係使玻璃之高溫黏度降低、提高玻璃之熔融性或成形性之必要成分。又，係改善玻璃之抗失透明性之成分。若其含量未達 6% 則玻璃之熔融性降低，導致用以熔融之成本變高。又，離子交換性能亦降低，因此無法獲得充分之強度。又，熱膨脹率過於降低，熱膨脹率變得難以與金屬或有機系接著劑等周邊材料整合。進而，因玻璃變得易於引起失透明，抗失透明性亦降低，故而變得無法應用於溢流下拉法，因此大量生產廉價之玻璃變得困難。另一方面，若含量大於 20%，則低溫黏度降低，熱膨脹率變得過剩，耐衝擊性降低，熱膨脹率變得難以與金屬或有機系接著劑等周邊材料整合。又，因亦產生玻璃平衡惡化所致之抗失透明性降低，故而大量生產利用下拉法之廉價之玻璃變得困難。

K_2O 係離子交換成分，係藉由含有其而可提高玻璃之離子交換性能之成分。又， K_2O 亦為使玻璃之高溫黏度降低、提高玻璃之熔融性或成形性，與此同時改善抗失透明性之

成分。然而，若 K_2O 之含量變得過多，則低溫黏度降低，熱膨脹率變得過剩，耐衝擊性降低，因此不宜用作蓋玻璃之情形。又，熱膨脹率變得難以與金屬或有機系接著劑等周邊材料整合。又，因亦產生玻璃平衡惡化所致之抗失透明性之降低，故而大量生產利用下拉法之廉價之玻璃變得困難。

Na_2O 及 K_2O 係自玻璃溶析而使 TFT 特性劣化，或者使玻璃之熱膨脹率變大而於熱處理時使基板破損之成分，因此於應用於顯示裝置用玻璃基板之情形時，不宜大量含有。然而，強行於玻璃中含有特定量上述成分，藉此亦可將 TFT 特性之劣化或玻璃之熱膨脹抑制在一定範圍內，並且提高玻璃之鹼性度或熔融性，使價數變動之金屬之氧化變得容易，從而發揮澄清性。

ZrO_2 係使離子交換性能顯著提高，並使玻璃之去玻化溫度附近之黏性或應變點變高之成分。又， ZrO_2 亦為提高玻璃之耐熱性之成分。然而，若 ZrO_2 之含量變得過多，則去玻化溫度上升，抗失透明性降低。

TiO_2 係使離子交換性能提高之成分，且係使玻璃之高溫黏度降低之成分。然而，若 TiO_2 之含量變得過多，則導致抗失透明性降低。進而，導致玻璃著色，對蓋玻璃等不宜。又，由於玻璃著色，紫外線透射率亦降低，因此於進行使用紫外線硬化樹脂之處理之情形時，會產生無法使紫外線硬化樹脂充分硬化之類的不良情形。

可添加澄清劑作為使玻璃中之氣泡消泡之成分。澄清

劑只要為環境負擔較小、玻璃之澄清性優異者並無特別限制，例如可列舉選自氧化錫、氧化鐵、氧化鈾、氧化鈦、氧化鉬及氧化鎢之類的金屬氧化物之至少 1 種。

再者， As_2O_3 、 Sb_2O_3 及 PbO 係具有於熔融玻璃中產生伴隨價數變動之反應、澄清玻璃之效果之物質，但由於其等為環境負擔較大之物質，故而於本實施形態之玻璃板，玻璃中實質上不含有 As_2O_3 、 Sb_2O_3 及 PbO 。再者，本說明書中，所謂實質上不含有 As_2O_3 、 Sb_2O_3 及 PbO ，係指未達 0.01% 且除了雜質刻意地不含有。

其次，關於液晶用之矽酸鹽玻璃，說明尤佳之態樣。如後述般，就提高壓縮應力層之應力值之觀點而言，較佳為熔融玻璃 3 含有較多之揮發成分。以 SiO_2 為主成分之矽酸鹽玻璃之情形時， SiO_2 以外之各成分與 SiO_2 相比於熔融中相對而言易於揮發，因此為廣義上之揮發成分。上述所例示之玻璃組成中之揮發性較高之揮發成分，可列舉 B_2O_3 、 SnO_2 （揮發作為 SnO ）、 K_2O 。因此，該等成分之含有率較佳為較高。然而，若揮發變得過度則成形時產生不良情形，因此 B_2O_3 之含有率之上限更佳為 14 質量%，尤佳為 13 質量%。又，若 SnO_2 之含有率較高，則玻璃會產生失透明。因此，就防止玻璃之失透明之觀點而言， SnO_2 之含有率之上限更佳為 0.5 質量%，尤佳為 0.3 質量%。進而，被用作玻璃之熔解促進劑之 K_2O 若大量添加，則會自玻璃板溶析而產生問題，因此 K_2O 之含有率之上限更佳為 0.5 質量%。

本實施形態之玻璃板製造方法中，於絕熱構造體 2 中進行揮發促進步驟。因此，所製造之玻璃板中，於表面形成富含矽之層。以下，對該玻璃板進行說明。

(1) 富含矽之層

所謂「富含矽之層」，係指下述區域：以玻璃板厚度方向之中心之玻璃組成中之 Si 原子含量為基準值，自相對於該基準值之玻璃組成中之 Si 原子含量的比成為 1.05 以上之位置起至玻璃板之主面為止。

SiO₂ 之含有率多於玻璃板厚度方向之中心之 SiO₂ 含有率的富含矽之層被形成於玻璃板表面。該富含矽之層之深度較佳為大於 0 且 ~20 nm，更佳為大於 0 且 ~15 nm（進而較佳為 1~12 nm、2~11 nm、3~11 nm）。藉此，可獲得充分之深度之壓縮應力層。另一方面，富含矽之層之深度藉由促進自剛形成後之玻璃帶表面之揮發而可變深，但藉此會產生成形精確條件之脫離或者生產率之降低。因此，富含矽之層之深度較佳為 30 nm 以下。

富含矽之層中，相對於上述基準值之玻璃組成中之 Si 原子含量之比的最大值較佳為 1.06 以上，更佳為 1.08 以上（進而較佳為 1.10 以上、1.12 以上、1.14 以上、1.15 以上、1.16 以上、1.18 以上）。

或者，富含矽之層之玻璃組成中之 Si 原子含量之最大值與玻璃板厚度方向之中心之 Si 原子含量相比，較佳為多 1% 以上，更佳為多 1.5% 以上（進而較佳為 2% 以上、2.5% 以上、3% 以上）。

或者，富含矽之層之 SiO_2 含有率之最大值與玻璃板厚度方向之中心之 SiO_2 含有率相比，較佳為高 0.5% 以上，更佳為高 1% 以上（進而較佳為 1.5% 以上、2% 以上、2.5% 以上、3% 以上）。

富含矽之層滿足上述條件，藉此可於玻璃板表面與玻璃板內部之間獲得充分之熱膨脹率之差，從而可於玻璃板之兩主面形成壓縮應力層。又，亦可提高玻璃板表面之維氏硬度或耐久性，從而可防止玻璃板龜裂。

此處，若被形成於玻璃板表面之富含矽之層之 Si 原子含量或 SiO_2 含有率未達上述範圍，則無法於玻璃板表面與玻璃板內部之間獲得充分之熱膨脹率之差，從而無法充分形成較大之應力值之壓縮應力層。或者，無法獲得充分之維氏硬度或耐久性。

另一方面，若富含矽之層之 Si 原子含量或 SiO_2 含有率超過上述上限，則存在導致玻璃板之品質（物理特性、熱特性、化學特性）發生變化，從而無法用於先前之用途之情形。例如，玻璃板之切斷或蝕刻處理變得困難。

又，會有下述情形：被形成於藉由本實施形態製造之玻璃板之富含矽之層中，Si 原子含量或 SiO_2 含有率變得最大之位置並非為玻璃板表面上，而係存在於自玻璃板表面起大於 0 且 ~ 5 nm 之範圍。

若富含矽之層被形成於玻璃板表面，則藉由玻璃板表面與玻璃板內部之熱膨脹率之差，壓縮應力層被形成於沿著玻璃板之兩主面之部分，並拉伸應力層被形成於該等壓

縮應力層之間。根據本實施形態之玻璃板製造方法，藉由將壓縮應力值及拉伸應力值作圖而繪製之應力分佈成為特異者。

亦可藉由緩冷步驟中將玻璃帶急冷卻而於玻璃板之兩主面形成壓縮應力層，以此種方式所獲得之玻璃板之應力分佈為繪製成拋物線般之形狀（此情形之壓縮應力層係因於玻璃中由固定之導熱率所引起之玻璃板表面與玻璃板內部之導熱量之差而產生者）。對此，由本實施形態之玻璃板製造方法所獲得之玻璃板中，藉由揮發促進步驟形成壓縮應力層，即富含矽之層所引起之熱膨脹率之差有助於壓縮應力層之形成。因此，壓縮應力層被形成於距玻璃板之主面較近之區域（即壓縮應力層之深度較淺）。而且，該壓縮應力層與藉由急冷卻而形成之壓縮應力層之情形時所獲得者相比具有更大之應力值（因壓縮應力層與拉伸應力層取得均衡，故而壓縮應力層變薄時壓縮應力值變高）。即，於由本實施形態之玻璃板製造方法所獲得之玻璃板之表面附近，與藉由急冷卻而形成壓縮應力層之情形相比具有更大之應力值之壓縮應力層被形成，因此更不易受損玻璃板之表面。進而，拉伸應力層係於玻璃板厚度方向之兩側以外具有大致固定之應力值。即，藉由本實施形態之玻璃板製造方法所獲得之玻璃板之應力分佈成為底部寬度較寬且扁平之 U 字狀。

（2）壓縮應力層

壓縮應力層之深度較佳為 $50 \mu\text{m}$ 以下。其原因在於壓

縮應力層之深度可藉由促進自剛形成後之玻璃帶之表面之揮發而變深，藉此會產生成形精確條件之脫離或者生產率之降低。壓縮應力層之深度更佳為 $45\ \mu\text{m}$ 以下，進而較佳為 $40\ \mu\text{m}$ 以下，尤佳為 $38\ \mu\text{m}$ 以下。再者，所謂本說明書中之壓縮應力層深度，係表示被形成於沿著玻璃板之一主面之部分之壓縮應力層的深度。即，上述深度之壓縮應力層被形成於玻璃板之兩主面之各面。

又，壓縮應力層之深度較佳為大於 $10\ \mu\text{m}$ 。若壓縮應力層之深度為某程度，則可防止操作所引起之細微傷痕所致之使玻璃板變得易於龜裂。為了即便劃有更深之傷痕亦防止玻璃板之破損，壓縮應力層之深度更佳為 $15\ \mu\text{m}$ 以上，進而較佳為 $20\ \mu\text{m}$ 以上（尤佳為 $25\ \mu\text{m}$ 以上、 $30\ \mu\text{m}$ 以上、 $35\ \mu\text{m}$ 以上）。

或者，壓縮應力層之深度較佳為未達玻璃板之板厚之 $1/13$ ，更佳為未達 $1/15$ （進而較佳為未達 $1/11$ 、未達 $1/20$ 、未達 $1/22$ 、未達 $1/24$ ）。

壓縮應力層之最大壓縮應力值較佳為 $4\ \text{MPa}$ 以下。其原因在於若大於 $4\ \text{MPa}$ ，則玻璃板之加工性變差。最大壓縮應力值更佳為 $3.7\ \text{MPa}$ 以下，進而較佳為 $3.5\ \text{MPa}$ 以下（尤佳為 $3.0\ \text{MPa}$ 以下、 $2.8\ \text{MPa}$ 以下）。

又，壓縮應力層之最大壓縮應力值就提高玻璃板之機械強度之觀點而言，較佳為 $0.4\ \text{MPa}$ 以上，更佳為 $1\ \text{MPa}$ 以上（進而較佳為 $1.5\ \text{MPa}$ 以上、 $2\ \text{MPa}$ 以上）。

再者，所謂本說明書中之「應力值」，係指自玻璃板之

主面起於厚度方向每 $10 \mu\text{m}$ 範圍測定時之值。因此，局部上亦會有存在超過上述壓縮應力值之範圍般之壓縮應力值之情形（關於後述之拉伸應力值亦相同）。

（3）拉伸應力層

如上所述，被形成於玻璃板內部之拉伸應力層係，玻璃板厚度方向之兩側以外具有大致固定之應力值。玻璃板厚度方向中之兩側各除去 $1/10$ 之拉伸應力層之中心部分 $4/5$ （以下僅稱為「拉伸中心區域」）中之拉伸應力值的最大值與最小值之差（拉伸應力值偏差）較佳為 0.2 MPa 以下，更佳為 0.15 MPa 以下（進而較佳為 0.10 MPa 以下、 0.05 MPa 以下、 0.02 MPa 以下）。

若拉伸應力層之拉伸應力值變大，則會有下述情形：於切斷玻璃板之情形時，為了切斷而劃出之特定深度之切割線超出預計地伸長，將玻璃板分割為所期望之尺寸變得困難。根據本實施形態，即便使表層之最大壓縮應力增大，亦可將拉伸應力維持在較小之值。例如可設為（表層之最大壓縮應力之絕對值）/（拉伸應力層之最大拉伸應力之絕對值）= 6 以上。例如，拉伸應力層之最大拉伸應力值較佳為 0.4 MPa 以下。其原因在於若拉伸應力層之最大拉伸應力值大於 0.4 MPa ，則會有下述情形：於切斷玻璃板之情形時，為了切斷而劃出之特定深度之切割線超出預計地伸長，將玻璃板分割為所期望之尺寸變得困難。拉伸應力層之最大拉伸應力值更佳為 0.3 MPa 以下，進而較佳為 0.2 MPa 以下（尤佳為 0.15 MPa 、 0.10 MPa 以下）。

再者，被形成於玻璃板內部之拉伸應力層之應力值於玻璃板之厚度方向大致固定，因此與拉伸應力層之應力值於玻璃板之厚度方向繪製拋物線之情形相比，可獲得玻璃板難以龜裂之效果。

更詳細而言，藉由本實施形態之玻璃板製造方法所獲得之玻璃板之拉伸應力值於玻璃板之厚度方向大致固定，該拉伸應力值之最大值小於緩冷步驟中僅藉由將玻璃帶急冷卻而形成之拉伸應力層的最大拉伸應力值。若拉伸應力值變得極大，則亦會有於加工時等玻璃板龜裂之虞，因此拉伸應力值較佳為較小者。再者，緩冷步驟中僅藉由將玻璃帶急冷而形成之壓縮應力層之深度通常為玻璃板之板厚之 $1/10$ 以上之厚度，但藉由本實施形態之玻璃板製造方法所形成之壓縮應力層之深度例如未達板厚之 $1/13$ 。即，若板厚變薄，則用以抵銷玻璃板表面之壓縮應力層之壓縮應力的拉伸應力層之厚度亦變薄，因此緩冷步驟中僅藉由將玻璃帶急冷卻而形成之拉伸應力層之應力值變大，其結果為，玻璃板之加工精度降低。然而，藉由本實施形態之玻璃板製造方法所獲得之玻璃板之拉伸應力層之應力值於玻璃板之厚度方向大致固定，因此拉伸應力值之最大值亦變小，亦可精度較佳地進行玻璃板之加工。

(4) 維氏硬度

由本實施形態之玻璃板製造方法所獲得之玻璃板之表面之維氏硬度大於玻璃板內部之維氏硬度。即，由本實施形態之玻璃板製造方法所製造之玻璃板其表面之維氏硬度

提高，因此可獲得裂痕產生率降低，更不易受損、難以破損之效果。

由本實施形態所形成之玻璃板表面之維氏硬度較佳為 4 GPa 以上，更佳為 5 GPa 以上，進而較佳為 5.35 GPa 以上。或者，相對於玻璃板內部之維氏硬度之玻璃板表面之維氏硬度的比較佳為 1.01 以上，更佳為 1.02 以上（進而較佳為 1.05 以上、1.10 以上）。

(5) 板厚

由本實施形態之玻璃板製造方法所獲得之玻璃板之厚度較佳為 1.5 mm 以下。其原因在於，若厚度為 3 mm 以上，玻璃板本身之強度變大，被形成於表面附近之壓縮應力層無法發揮充分之效果。玻璃板之厚度更佳為 1.0 mm 以下（進而較佳為 0.7 mm 以下、0.5 mm 以下、0.3 mm 以下）。玻璃板之厚度越薄，本發明之效果越顯著。

(6) 玻璃板之尺寸

本實施形態之玻璃板製造方法適合於較大之玻璃板。其原因在於，玻璃板越大，撓曲量越多，因操作所引起之細微傷痕之玻璃板變得容易龜裂，但藉由壓縮應力層被形成於玻璃板表面，可減少上述問題之產生。因此，本實施形態之玻璃板製造方法適合於例如寬度方向為 1000 mm 以上、2000 mm 以上之玻璃板之製造。

本實施形態中，進行促進揮發成分自熔融玻璃 3 之表面、有時熔融玻璃 3 及剛形成後之玻璃帶 4 之表面揮發的揮發促進步驟，本發明之揮發促進步驟中，只要促進揮發

成分自熔融玻璃及玻璃帶之至少一者之表面揮發即可。為了實現上述內容，只要使面向熔融玻璃及玻璃帶之至少一者之表面之環境中的揮發成分的分壓（自該環境中去除揮發成分以外之氣體時之揮發成分的壓力）與揮發成分之飽和蒸氣壓之差變大即可。作為一例，只要使面向熔融玻璃及玻璃帶之至少一者之表面之環境之揮發成分的濃度降低即可。尤其於如本實施形態般成形步驟於絕熱構造體 2 內使用成形裝置 1 來進行之情形時，亦可使自絕熱構造體 2 外導入至絕熱構造體 2 內之氣體接觸於流下之熔融玻璃 3 及/或下拉之玻璃帶 4 之表面後，排出至絕熱構造體 2 外。

其次，對由成形裝置 1 及絕熱構造體 2 所構成之成形單元之具體例進行詳細說明。

< 第 1 實施形態 >

圖 2 及圖 3 表示第 1 實施形態之玻璃板製造裝置之一部分即成形單元 10A。該成形單元 10A 係用以藉由將自絕熱構造體 2 外導入至絕熱構造體 2 內之氣體排出至絕熱構造體 2 外而進行揮發促進步驟者。如此，藉由將新鮮空氣導入至絕熱構造體 2 內，可降低絕熱構造體 2 內之經氣化之揮發成分之濃度，藉此可促進揮發成分自熔融玻璃 3 之表面揮發。其原因在於在絕熱構造體 2 內揮發成分變為飽和狀態時，更多之揮發成分之揮發變得難以進行。尤其於本實施形態中，沿著流下之熔融玻璃 3 之表面使氣體上升。

成形裝置 1 成為朝下之尖五角形楔狀（寬度較窄之本壘狀）之剖面形狀，且具有：上表面，其設置有直線延伸

之溝槽 11；及一對壁面 12，其自與該上表面中之溝槽 11 平行之兩端部起朝向下方。再者，本說明書中，為了方便說明，亦將於水平面上溝槽 11 之延伸之方向稱為 X 方向，於水平面上與 X 方向正交之方向稱為 Y 方向，垂直方向稱為 Z 方向（參照圖 3）。

溝槽 11 係以使自省略圖示之供給管供給至一端之熔融玻璃 3 遍及全長均勻地溢流之方式，隨著自一端起朝向另一端深度逐漸變淺。一對壁面 12 之各者由自上表面之 Y 方向之端部起垂直垂下之垂直面與自該垂直面之下端部起以相互接近之方式向內傾斜之傾斜面所構成，傾斜面之下端部彼此相交而形成於 X 方向延伸之稜線。

接下來，成形裝置 1 使熔融玻璃 3 自溝槽 11 之兩側溢流，由壁面 12 誘導該溢流之熔融玻璃彼此而使其熔合，藉此連續地形成帶狀之玻璃帶 4。

絕熱構造體 2 形成容納成形裝置 1 之成形腔室。具體而言，絕熱構造體 2 由絕熱性優異之材料構成，且具有：底壁 21 及頂壁 23，其於上下方向夾著成形裝置 1 而相互相對；及矩形筒狀之周壁 22，其將底壁 21 與頂壁 23 之周緣彼此連接。於底壁 21 之中央設置有使藉由成形裝置 1 形成之玻璃帶 4 通過之澆口 25。再者，絕熱構造體 2 成為中空構造，亦可形成為將加熱用或冷卻用之空氣供給至內部。

本實施形態中，於與周壁 22 中之成形裝置 1 之壁面 12 相對之 Y 方向側之長壁部之上部，設置有貫通該周壁 22 之複數之排出口 26，並且於周壁 22 之 Y 方向側之長壁部之下

部，設置有貫通該周壁 22 之複數之導入口 27。因此，藉由自然對流，形成有如圖 2 中由箭頭 a、b、c 所示之空氣之流動。即，絕熱構造體 2 外之空氣通過導入口 27 被導入至絕熱構造體 2 內，該空氣沿著在成形裝置 1 之壁面 12 上流下之熔融玻璃 3 上升，其後通過排出口 26 排出至絕熱構造體 2 外。如此，藉由於絕熱構造體 2 內使自外部取入之新鮮空氣上升，可防止使面向熔融玻璃 3 之表面之環境中的揮發成分之濃度降低而揮發成分變為飽和狀態，因此可促進揮發成分（例如 B_2O_3 、 SnO 、 K_2O ）自熔融玻璃 3 揮發。換言之，因可使面向熔融玻璃 3 之表面之環境中的揮發成分之分壓與揮發成分之飽和蒸氣壓的差變大，故而可促進揮發成分自熔融玻璃 3 之表面揮發。該揮發成分揮發之部分，即與上升之空氣接觸之熔融玻璃 3 之表面於玻璃帶 4 被冷卻時成為壓縮應力層。為了使壓縮應力層之應力值變高，較佳為熔融玻璃 3 含有較多之揮發成分。

再者，排出口 26 及導入口 27 亦可設置於周壁 22 中之 X 方向側之短壁部。或者，亦可僅於周壁 22 之 X 方向側之短壁部設置排出口 26 及導入口 27。然而，為了遍及熔融玻璃 3 之全寬均勻地使揮發成分揮發，較佳為排出口 26 及導入口 27 僅於周壁 22 之 Y 方向側之長壁部以固定之間距設置。

又，排出口 26 及導入口 27 之形狀及數量只要對周壁 22 保持必要之強度即可適當選定。例如，排出口 26 及導入口 27 之形狀可為如圖 3 所示之圓形，亦可設為於 X 方向延

伸之狹縫狀而減少個數。例如，使排出口 26 及導入口 27 為圓形之情形時，其直徑較佳為 1~20 mm。其原因在於若直徑大於 20 mm，則會有絕熱構造體 2 之強度不充分之虞。再者，為了均勻且有效地自絕熱構造體 2 將氣體排出，排出口 26 為遍及玻璃帶之寬度方向整體延伸之狹縫更有效。然而，開口面積越大，氣流量越過於增加，會產生玻璃板之表面缺陷之增加，或玻璃板之表面凹凸之惡化，成形溫度之確保變得困難之問題。然而，此點如以下所示般，可藉由以下述方式調整流量來解決：使自導入口 27 導入至絕熱構造體 2 內之空氣或者惰性氣體之溫度為絕熱構造體 2 內之目標溫度，且絕熱構造體 2 內之壓力可維持在特定壓力。

進而，通過導入口 27 導入至絕熱構造體 2 內之空氣較佳為例如不使熔融玻璃 3 或玻璃帶 4 之溫度降低之程度的溫度。此處，若所導入之空氣之量為少量，即便導入常溫之空氣熔融玻璃 3 或玻璃帶 4 之溫度亦不會降低至上述程度，因此亦可導入常溫之空氣。另一方面，若所導入之空氣之量為大量，則導入常溫之空氣時，熔融玻璃 3 或玻璃帶 4 之溫度大幅降低。於此情形時，較佳為於絕熱構造體 2 之外側或內側設置將通過導入口 27 導入之空氣加熱至特定之溫度之加熱機構。於使用加熱機構之情形時，較佳為於絕熱構造體 2 外，加熱空氣以使空氣之溫度與熔融玻璃 3 之溫度大致相等（例如為熔融玻璃之溫度之 $\pm 10\%$ 之範圍內）或高於其之溫度，並將該經加熱之空氣導入至絕熱構造體 2

內。

若使用以上所說明之本實施形態之成形單元 10A，一邊從由絕熱構造體 2 所包圍之成形裝置 1 之溝槽 11 之兩側使熔融玻璃 3 溢流，一邊執行下述步驟：使自絕熱構造體 2 外導入至絕熱構造體 2 內之空氣沿著在成形裝置 1 之壁面 12 上流下之熔融玻璃 3 上升後將其排出至絕熱構造體 2 外。如此，藉由使通過絕熱構造體 2 之氣體沿著在成形裝置 1 之壁面 12 上流下之熔融玻璃上升而可有效促進揮發成分自熔融玻璃 3 之揮發。藉此，可獲得應力值較高之壓縮應力層被形成於兩主面之玻璃板。

再者，上述實施形態中，排出口 26 設置於周壁 22 之上部，但對排出口 26 之位置並無特別限制。例如，如圖 5 所示之變形例之成形單元 10C 般，亦可將排出口 26 設置於頂壁 23 中之成形裝置 1 之正上方之部分。如此，亦可藉由自然對流，使自絕熱構造體 2 外導入至絕熱構造體 2 內之空氣沿著在成形裝置 1 之壁面 12 上流下之熔融玻璃 3 上升後通過排出口 26 將其排出至絕熱構造體 2 外。又，於此情形時，熔融玻璃 3 亦於成形裝置 1 之上方與通過絕熱構造體 2 之空氣接觸，因此與將排出口 26 設置於周壁 22 之上部之情形相比，更能促進揮發成分揮發。

然而，於將排出口 26 設置於周壁 22 之頂壁 23 之情形時，會有來自絕熱構造體 2 之上方之落下物通過排出口 26 落下至熔融玻璃 3 之虞。就此觀點而言，較佳為如上述實施形態般將排出口 26 設置於周壁 22 之上部。

又，上述實施形態中，導入口 27 設置於周壁 22 之下部，但對導入口 27 之位置並無特別限制。例如，如圖 4 所示之變形例之成形單元 10B 般，亦可將導入口 27 設置於底壁 21。於此情形時，若導入口 27 存在於成形裝置 1 之正下方之區域 R 內，則會有來自導入口 27 之空氣之流動對玻璃帶 4 之形狀穩定性帶來影響之虞，因此導入口 27 較佳為設置於區域 R 之外側。

又，如圖 5 所示，可省略導入口 27。如此，絕熱構造體 2 外之空氣亦通過澆口 25 而導入至絕熱構造體 2 內。藉此，可促進揮發成分自剛形成後之玻璃帶 4 之表面之揮發。然而，於此情形時氣體以與玻璃帶 4 相反方向通過澆口 25，會有玻璃帶 4 之形狀穩定性受損之虞，因此較佳為設置與澆口 25 不同之導入口 27。

又，上述實施形態中，藉由自然對流進行導入朝絕熱構造體 2 內之空氣及排出朝絕熱構造體 2 外之空氣，但亦可藉由強制對流進行該等處理。例如，於絕熱構造體 2 之下部貫通供給管並於絕熱構造體 2 之上部貫通排出管，並且對該等之任一者連接風扇即可。於此情形時，於絕熱構造體 2 內之空間開口之供給管及排出管之端部分別構成導入口及排出口。

然而，使用強制對流之情形，即導入至絕熱構造體 2 內之空氣之溫度與熔融玻璃 3 之溫度大致相等或高於其之溫度之情形時，例如亦可如圖 6 所示之變形例之成形單元 10D 般，導入口 27 設置於絕熱構造體 2 之上部，被導入至

絕熱構造體 2 內之空氣沿著熔融玻璃 3 下降，自澆口 25 排出至絕熱構造體 2 外。然而，若沿著流下之熔融玻璃 3 使氣體上升，可利用藉由該等而形成之對向流更顯著地促進揮發成分揮發。

又，通過導入口 27 或者澆口 25 而被導至絕熱構造體 2 內之氣體未必必需為空氣，亦可為惰性氣體。惰性氣體，就防止成形裝置 1 或絕熱構造體 2 之腐蝕之觀點而言，尤佳為使用氮。或者，被導入至絕熱構造體 2 內之氣體亦可為空氣與惰性氣體之混合物。

< 第 2 實施形態 >

其次，參照圖 7，對第 2 實施形態之玻璃板製造裝置之一部分即成形單元 10E 進行說明。再者，對與第 1 實施形態相同之構成部分賦予相同符號，並省略其說明。

本實施形態之成形單元 10E 係用以藉由將絕熱構造體 2 內減壓而於形成步驟中進行揮發促進步驟者。具體而言，於絕熱構造體 2 設置有抽氣口 28，於該抽氣口 28 連接有真空泵 6。再者，對抽氣口 28 及真空泵 6 之個數並無特別限制，只要為 1 個以上即可。

若對絕熱構造體 2 內減壓過量，則導致自澆口 25 大量導入低於絕熱構造體 2 內之溫度之氣體，玻璃無法均勻化，玻璃之厚度產生不均，進而亦會產生應變。因此，較佳為對絕熱構造體 2 內以絕熱構造體 2 之周圍之壓力之十分之一以下之範圍內進行減壓。即，於絕熱構造體 2 內之氣壓為 1 氣壓之情形時，較佳為以上限為 0.9 氣壓而減壓。根據

本實施形態，可降低面向熔融玻璃 3 及玻璃帶 4 之表面之環境中的揮發成分的濃度。換言之，可使面向熔融玻璃 3 及玻璃帶 4 之表面之環境中的揮發成分的分壓與揮發成分之飽和蒸氣壓之差變大。又，藉由將絕熱構造體 2 內減壓，因為降低揮發成分揮發所需之能量，故更加促進揮發成分揮發。

< 其他實施形態 >

本發明不僅可應用溢流下拉法，亦可應用例如流孔下拉法 (Slot downdraw)。於此情形時，進行促進揮發成分自剛形成後之玻璃帶 4 之表面揮發的揮發促進步驟。

又，用以實現本發明之方法並不限定於上述實施形態，例如亦可藉由使將玻璃帶 4 保持在高溫之時間變長而於形成步驟後進行揮發促進步驟。

實施例

以下，列舉實施例對本發明進行詳細說明，但本發明並不限定於該等實施例。

如圖 2 及圖 3 所示，使用具備設置有排出口 26 及導入口 27 之絕熱構造體 2 之成形單元 10A，製造 5 片尺寸 1100 mm×1300 mm、厚度 0.7 mm 之玻璃板（實施例 1~5）。

熔融玻璃之各成分之含有率如下所述。

SiO₂ : 60.9%

Al₂O₃ : 16.9%

B₂O₃ : 11.6%

MgO : 1.7%

CaO : 5.1%

SrO : 2.6%

BaO : 0.7%

K₂O : 0.25%

SnO₂ : 0.13%

又，排出口 26 設為直徑 10 mm 之圓形，於周壁 22 之 X 方向側之各短壁部之上部各設置 2 個。導入口 27 設為直徑 10 mm 之圓形，於周壁 22 之 X 方向側之各短壁部之下部各設置 2 個。

(試驗)

對於實施例之玻璃板，使用 X 射線光電子光譜裝置 (ULVAC-PHI 公司製造之 Quantera SXM)，測定表面附近之原子濃度。具體而言，藉由濺鍍對玻璃板之表面向下挖至不同深度，並測定各深度中之原子濃度。作為測定元素，指定 Si、以及含有率相對較高之揮發成分即 Al、B、Ca、Sr、Ba，並求出測定元素中所占之 Si 之比率。之後實施例 1、2 之結果正如圖 8 所示。再者，揮發成分之中 K 及 Sn 之含有率較小，可認為該等之量對 Si 之比率所造成之影響較小，因此該等不包含於測定元素中。

由圖 8 可明白，實施例中距表面極近之區域中 Si 比率高於玻璃板內部。這表示表面附近之揮發成分變少，可明白只要使用氣體自下而上通過之絕熱構造體，即可使揮發成分較多地揮發而可形成應力值較高之壓縮應力層。

又，對實施例之玻璃板測定內部應力。內部應力係使

用微小面積雙折射計（王子計測機器公司製造之 KOBRA-CCD/X），對於將玻璃板於厚度方向切斷之剖面自表面起每特定深度測定每 1 cm 之光程差率（光程差/光程長度），由光彈性常數除以其而算出。之後實施例 1 之結果如圖 9 所示。

由圖 9 可明白，應力值較高之壓縮應力層被形成於玻璃板之兩主面。又，被形成於玻璃板之拉伸應力之應力值於玻璃板厚度方向變得大致固定。其原因在於玻璃板之兩主面附近揮發成分變少。

表 1 表示關於實施例 1~5 之玻璃板之規格值。

[表 1]

	實施例				
	1	2	3	4	5
壓縮應力層深度 (μm)	50	40	45	30	47
最大壓縮應力值 (MPa)	2.2	1.6	2.1	1.5	2
最大拉伸應力值 (MPa)	0.11	0.11	0.16	0.12	0.13
拉伸中心區域之拉伸應力值偏差 (MPa)	0.08	0.06	0.08	0.05	0.07
富含矽之層深度 (nm)	10	8	9	7	9
相對於基準值之富含矽之層之 Si 原子最大含量的比	1.177	1.164	1.168	1.162	1.173

再者，所謂表中之「基準值」，係如上所述，指「玻璃板厚度方向之中心之玻璃組成中的 Si 原子含量」。

其次，對實施例 1~5 之玻璃板進行劃痕試驗。具體而言，使用於前端具有直徑 0.75 mm 之碳化物性球形尖梢 (carbid ball tip) 之儀力信公司製造之劃痕硬度計型號 318S，以劃痕負載 2 N、劃痕長度 30 mm 進行劃痕試驗。利用雷射顯微鏡觀察該玻璃板表面之結果，實施例 1~5 中，於玻璃板之表面未產生裂痕。對此，若於研磨實施例 1 之玻璃板之表面後進行相同之劃痕試驗，則於研磨面產生有裂痕。

[產業上之可利用性]

本發明尤其適合於 FPD 玻璃基板用之板玻璃之製造。又，將藉由本發明所獲得之玻璃板進行化學強化之強化玻璃適合應用於行動電話、數位相機、PDA (行動終端)、太陽能電池、FPD 之蓋玻璃，又，除此以外，可期待於例如觸控面板顯示器之基板、窗玻璃、磁碟用基板、固體攝像

元件用蓋玻璃、餐具等之應用。

【圖式簡單說明】

圖 1 係表示本發明之一實施形態之實施玻璃板製造方法之玻璃板製造裝置的概略構成圖。

圖 2 係第 1 實施形態之玻璃板製造裝置之一部分即成形單元之剖面圖。

圖 3 係圖 2 所示之成形單元之立體圖。

圖 4 係變形例之成形單元之剖面圖。

圖 5 係另一變形例之成形單元之剖面圖。

圖 6 係再另一成形單元之剖面圖。

圖 7 係第 2 實施形態之玻璃板製造裝置之一部分即成形單元之剖面圖。

圖 8 係表示實施例 1、2 之玻璃板中之深度與 Si 比率之關係的圖表。

圖 9 係表示實施例 1 之玻璃板之內部應力與深度之關係的圖表。

圖 10 係先前之玻璃板製造裝置之一部分即成形單元之剖面圖。

【主要元件符號說明】

100 玻璃板製造裝置

10A~10F 成形單元

1、7 成形裝置

11 溝槽

12 壁面

2、8	絕熱構造體
21	底壁
22	周壁
23	頂壁
25、81	澆口
26	排出口
27	導入口
3	熔融玻璃
4、9	玻璃帶
51	熔融槽
52	澄清槽
82	冷卻管
83	噴出口
8A	絕熱構造體之主體
8B	澆口構成體
a、b、c	箭頭
R	成形裝置之正下方之區域

七、申請專利範圍：

1. 一種玻璃板製造方法，其係包含下述步驟：

熔融步驟，其使玻璃原料熔解而獲得熔融玻璃；

成形步驟，其藉由下拉法，由該熔融玻璃形成玻璃帶；

揮發促進步驟，其促進揮發成分自該熔融玻璃及該玻璃帶之至少一者之表面揮發；

緩冷步驟，其將該玻璃帶冷卻；及

切斷步驟，其將該玻璃帶切斷而獲得玻璃板；

其中，該揮發促進步驟中，係使面向該熔融玻璃及該玻璃帶之至少一者之表面之環境中的該揮發成分之濃度降低，藉此來促進揮發成分自該熔融玻璃及該玻璃帶之至少一者之表面揮發。

2. 一種玻璃板製造方法，其係包含下述步驟：

熔融步驟，其使玻璃原料熔解而獲得熔融玻璃；

成形步驟，其藉由下拉法，由該熔融玻璃形成玻璃帶；

揮發促進步驟，其促進揮發成分自該熔融玻璃及該玻璃帶之至少一者之表面揮發；

緩冷步驟，其將該玻璃帶冷卻；及

切斷步驟，其將該玻璃帶切斷而獲得玻璃板；

其中，該成形步驟係於絕熱構造體內使用成形裝置而進行；

該揮發促進步驟中，使自該絕熱構造體外導入至該絕熱構造體內之氣體與流下之該熔融玻璃及/或下拉之該玻璃帶之表面接觸後，排出至該絕熱構造體外，藉此促進揮發

成分自該熔融玻璃及該玻璃帶之至少一者之表面揮發。

3.如申請專利範圍第2項之玻璃板製造方法，其中，使該氣體沿著流下之該熔融玻璃及/或下拉之該玻璃帶之表面上升。

4.如申請專利範圍第2項之玻璃板製造方法，其中，該氣體為空氣及/或惰性氣體。

5.一種玻璃板製造方法，其係包含下述步驟：
熔融步驟，其使玻璃原料熔解而獲得熔融玻璃；
成形步驟，其藉由下拉法，由該熔融玻璃形成玻璃帶；
揮發促進步驟，其促進揮發成分自該熔融玻璃及該玻璃帶之至少一者之表面揮發；

緩冷步驟，其將該玻璃帶冷卻；及

切斷步驟，其將該玻璃帶切斷而獲得玻璃板；

其中，該成形步驟係於絕熱構造體內使用成形裝置而進行；

該揮發促進步驟中，藉由將該絕熱構造體內減壓來促進揮發成分自該熔融玻璃及該玻璃帶之至少一者之表面揮發。

6.一種玻璃板製造裝置，其具備成形裝置與絕熱構造體：

該成形裝置，係使熔融玻璃自溝槽之兩側溢流，利用壁面誘導該溢流之熔融玻璃彼此而使其熔合，藉此形成玻璃帶；及

該絕熱構造體，係包圍該成形裝置且具有使由該成形

裝置形成之該玻璃帶通過之澆口；且

於該絕熱構造體設置有排出口，該排出口為了促進揮發成分自該熔融玻璃之表面揮發，將自該絕熱構造體外導入至該絕熱構造體內並沿著在該成形裝置之壁面上流下之熔融玻璃而上升的氣體排出至該絕熱構造體外。

7.如申請專利範圍第6項之玻璃板製造裝置，其中，該絕熱構造體具有：

底壁，其設置有該澆口；

頂壁，其隔著該成形裝置而與該底壁相對；及

周壁，其將該底壁與該頂壁之周緣彼此連接；且

該排出口設置於該周壁之上部。

8.如申請專利範圍第7項之玻璃板製造裝置，其中，於該周壁之下部設置有將該氣體導入於該絕熱構造體內之導入口。

9.如申請專利範圍第6至8項中任一項之玻璃板製造裝置，其中，該氣體為空氣及/或惰性氣體。

八、圖式：

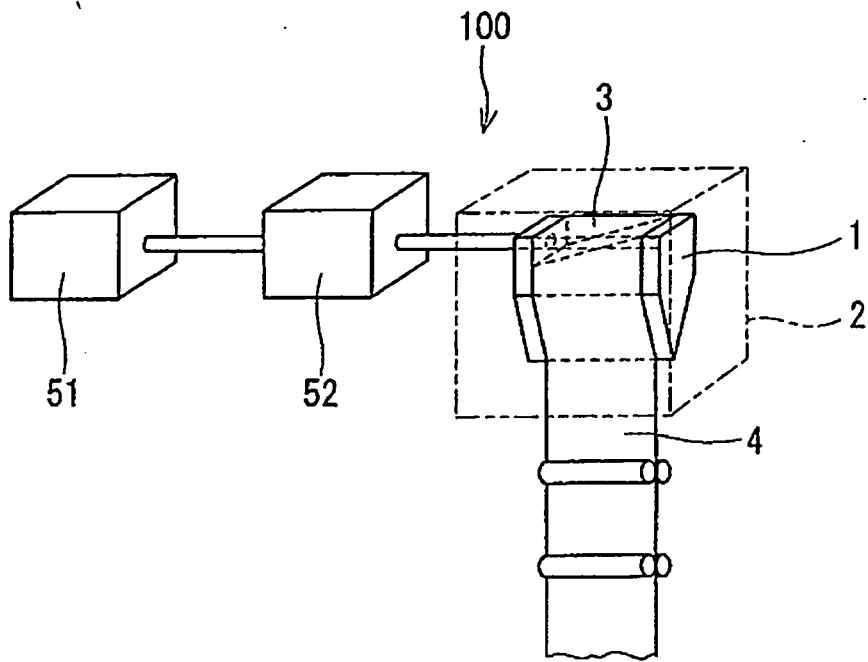


圖1

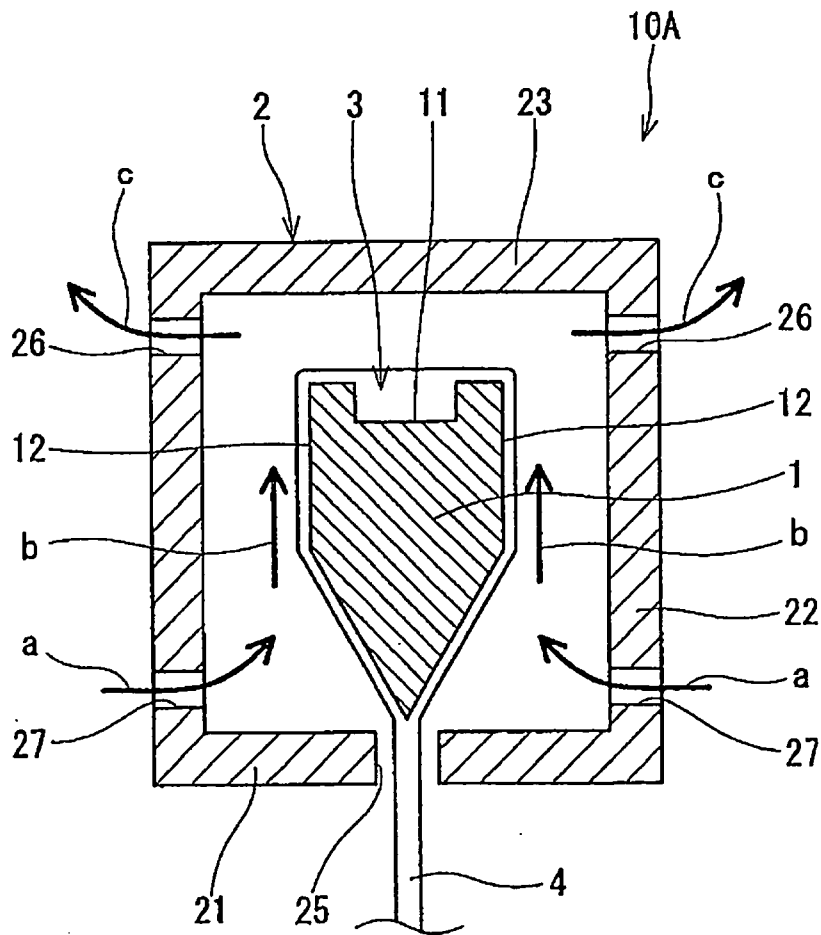


圖2

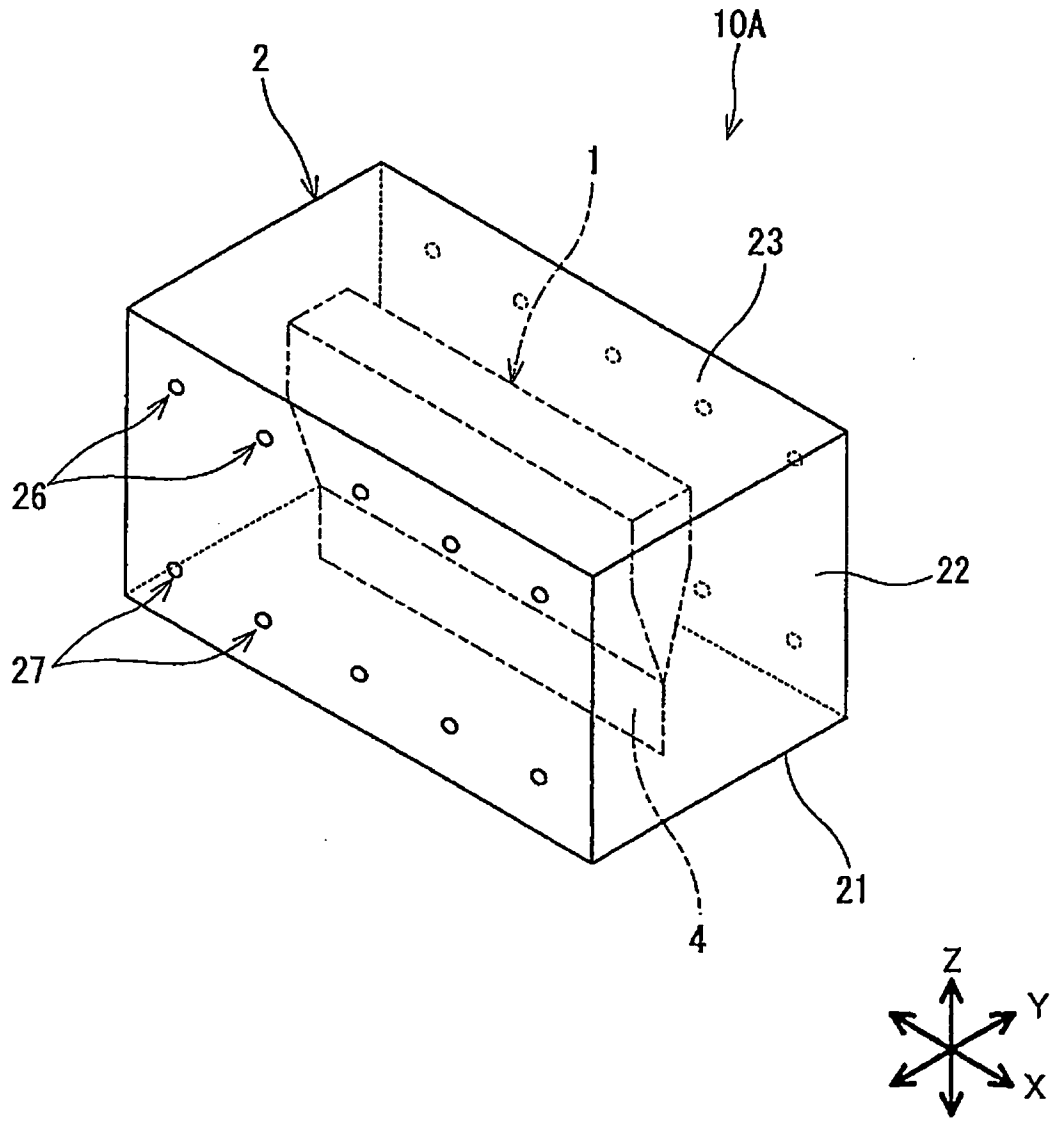


圖3

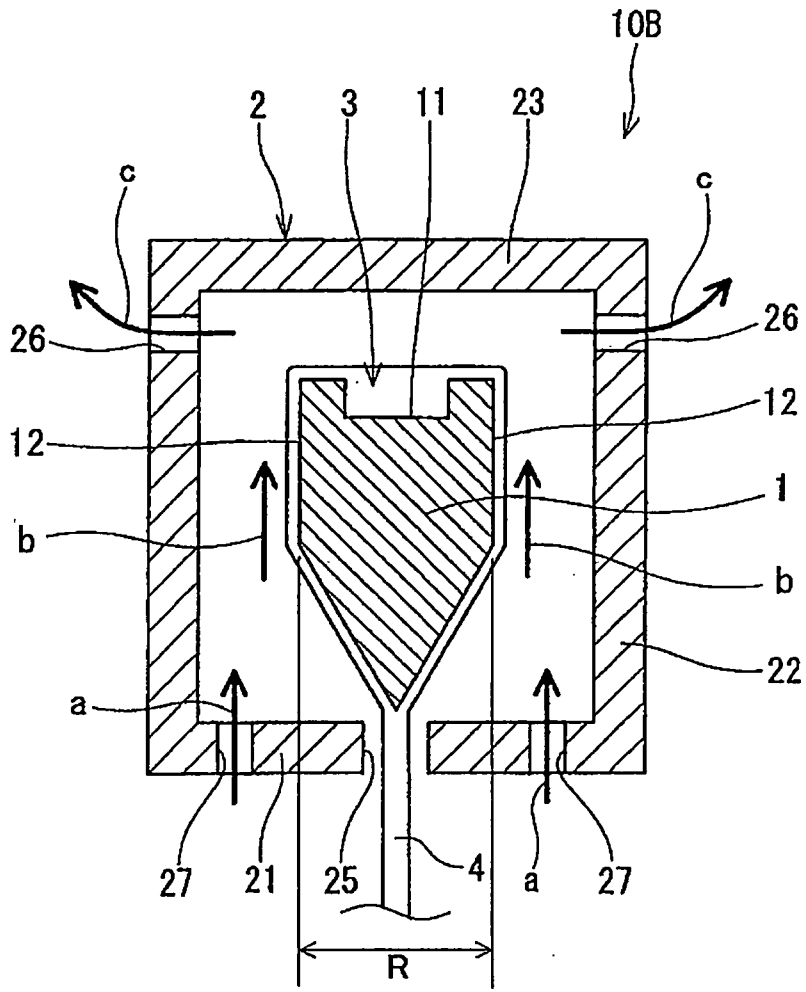


圖 4

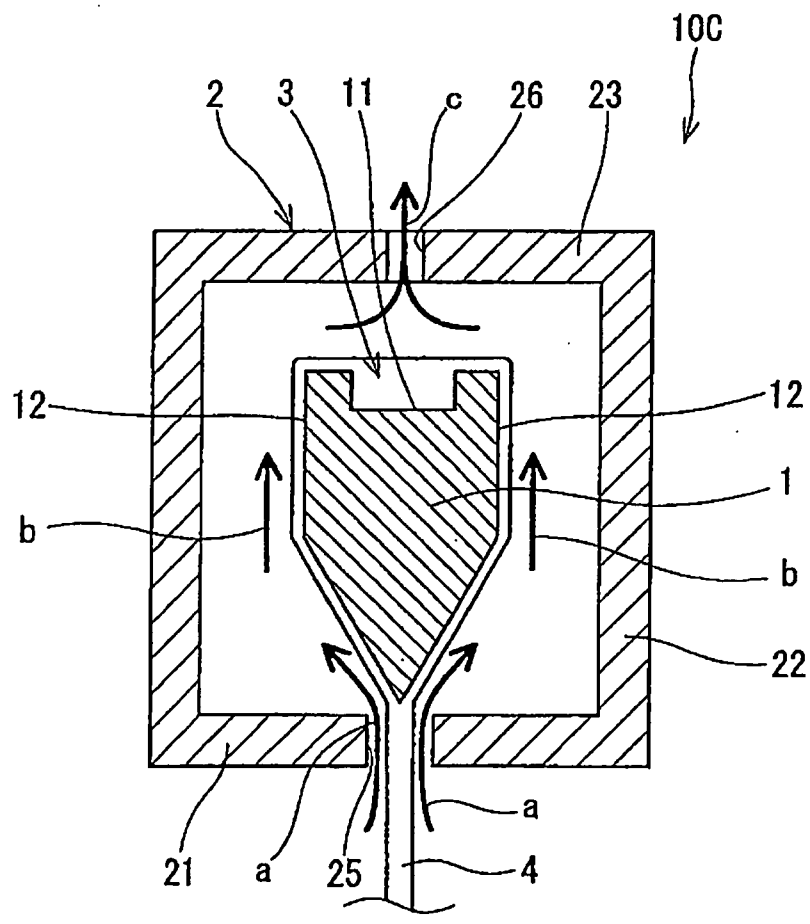


圖5



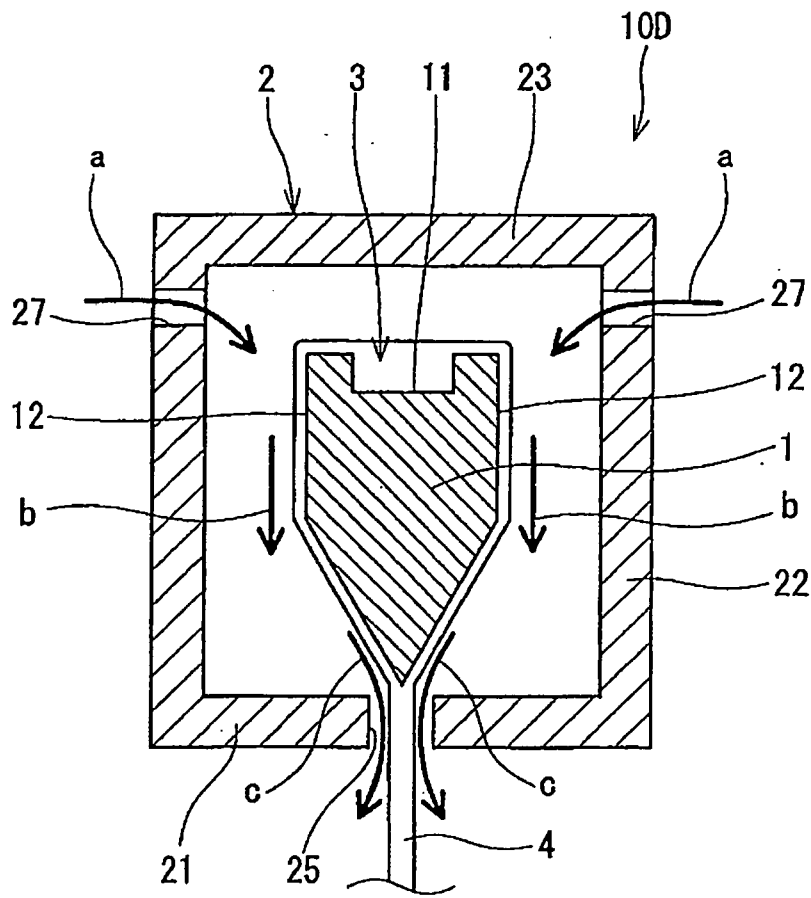


圖 6

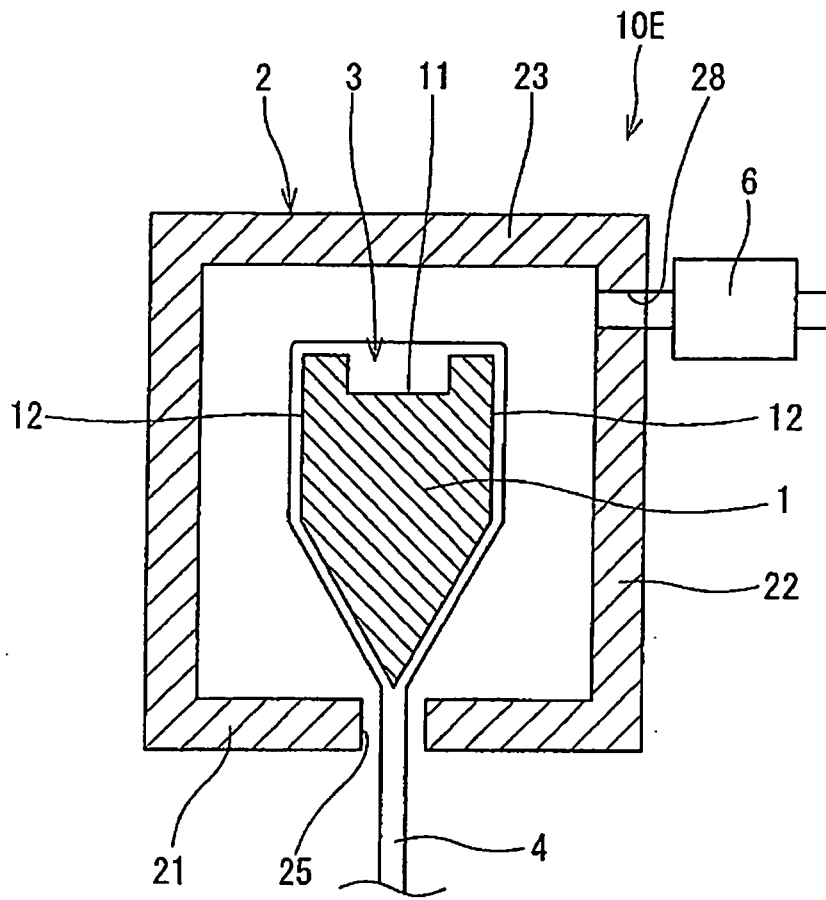


圖 7

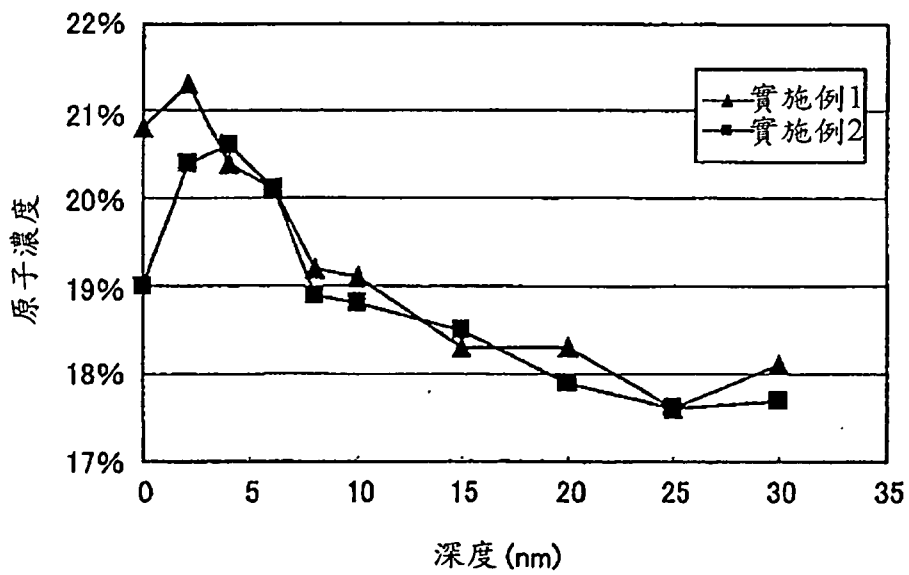


圖 8

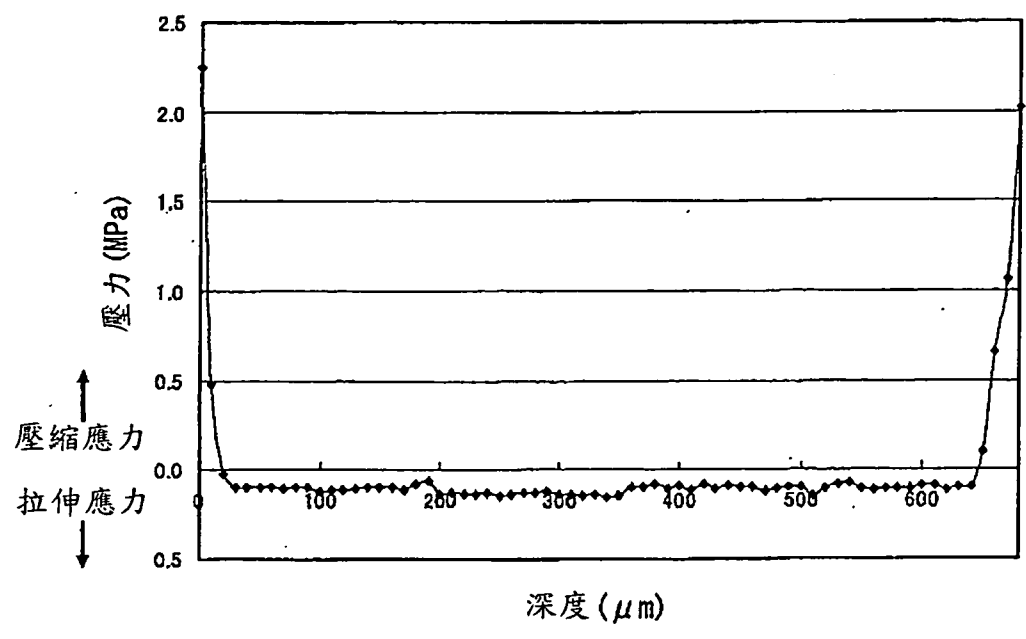


圖 9

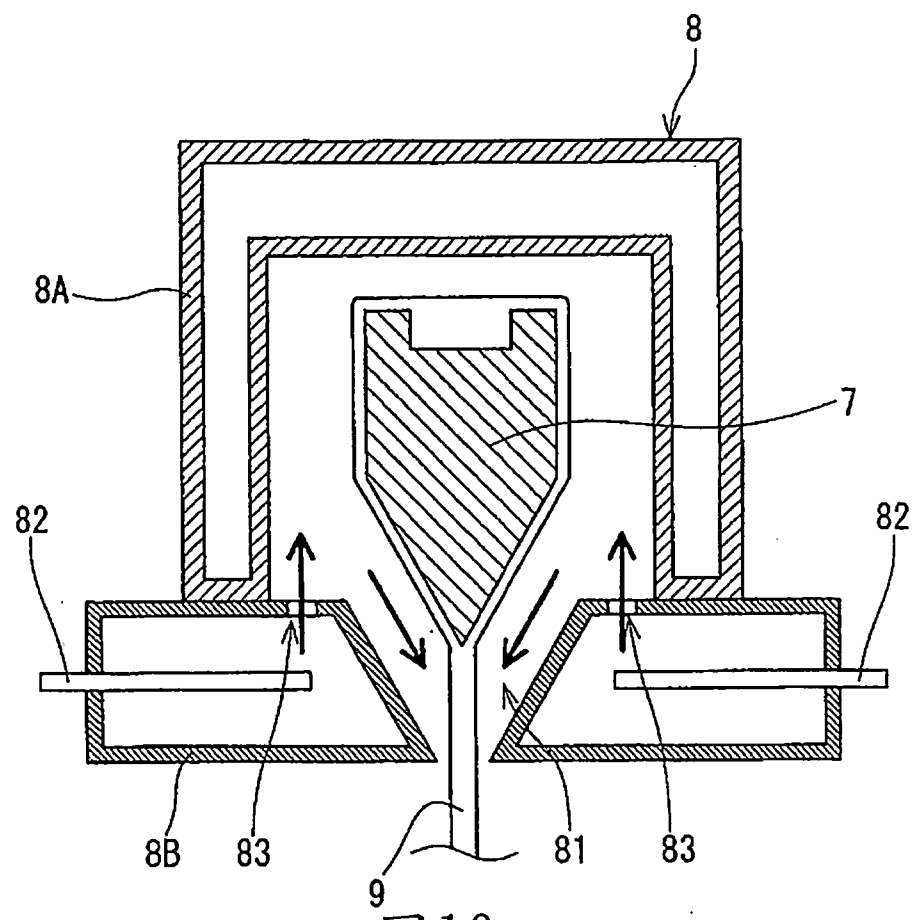


圖 10