

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5621239号
(P5621239)

(45) 発行日 平成26年11月12日(2014.11.12)

(24) 登録日 平成26年10月3日(2014.10.3)

(51) Int. Cl. F I
C O 3 C 3/078 (2006.01) C O 3 C 3/078
C O 3 C 3/085 (2006.01) C O 3 C 3/085

請求項の数 17 (全 14 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2009-241524 (P2009-241524) (22) 出願日 平成21年10月20日 (2009.10.20) (65) 公開番号 特開2011-88763 (P2011-88763A) (43) 公開日 平成23年5月6日 (2011.5.6) 審査請求日 平成24年8月10日 (2012.8.10)</p>	<p>(73) 特許権者 000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 (72) 発明者 秋葉 周作 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内 (72) 発明者 林 和孝 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内 審査官 大工原 大二</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ディスプレイ装置用ガラス板、ディスプレイ装置用板ガラスおよびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

厚みが1.5mm以下であるディスプレイ装置用板ガラスをフロート法を用いて製造する方法であって、当該板ガラスが下記酸化物基準のモル百分率表示で、SiO₂を67~75%、Al₂O₃を0~4%、Na₂Oを7~15%、K₂Oを1~9%、MgOを6~14%、ZrO₂を0~0.7%含有し、SiO₂およびAl₂O₃の含有量の合計が71~75%、Na₂OおよびK₂Oの含有量の合計Na₂O+K₂Oが12~20%であり、CaOを含有する場合その含有量が1%未満であるディスプレイ装置用板ガラスの製造方法。

【請求項2】

前記板ガラスのSiO₂含有量が69~74%である請求項1のディスプレイ装置用板ガラスの製造方法。

【請求項3】

前記板ガラスのAl₂O₃含有量が0%以上3%未満である請求項1または2のディスプレイ装置用板ガラスの製造方法。

【請求項4】

前記板ガラスのMgO含有量が8~13%である請求項1、2または3のディスプレイ装置用板ガラスの製造方法。

【請求項5】

前記板ガラスのNa₂O+K₂Oが13.5%超である請求項1、2、3または4のデ

ディスプレイ装置用板ガラスの製造方法。

【請求項 6】

前記板ガラスが CaO 、 SrO 、 BaO および ZrO_2 のいずれか 1 以上の成分を含有するときそれら 4 成分の含有量の合計が 1.5% 未満である請求項 1 ~ 5 のいずれかのディスプレイ装置用板ガラスの製造方法。

【請求項 7】

前記板ガラスが B_2O_3 を含有する場合その含有量が 1% 未満である請求項 1 ~ 6 のいずれかのディスプレイ装置用板ガラスの製造方法。

【請求項 8】

前記板ガラスの粘度が $10^2 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度が 1650 以下である請求項 1 ~ 7 のいずれかのディスプレイ装置用板ガラスの製造方法。 10

【請求項 9】

前記板ガラスの $50 \sim 350$ における平均線膨張係数が $86 \times 10^{-7} /$ 超である請求項 1 ~ 8 のいずれかのディスプレイ装置用板ガラスの製造方法。

【請求項 10】

厚みが 1.5 mm 以下であり、下記酸化物基準のモル百分率表示で、 SiO_2 を 67 ~ 75%、 Al_2O_3 を 0 ~ 4%、 Na_2O を 7 ~ 15%、 K_2O を 1 ~ 9%、 MgO を 6 ~ 14%、 ZrO_2 を 0 ~ 0.7 % 含有し、 SiO_2 および Al_2O_3 の含有量の合計が 71 ~ 75%、 Na_2O および K_2O の含有量の合計 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ が 12 ~ 20% であり、 CaO を含有する場合その含有量が 1% 未満であるディスプレイ装置用板ガラス。 20

【請求項 11】

Al_2O_3 含有量が 0% 以上 3% 未満である請求項 10 のディスプレイ装置用板ガラス。

【請求項 12】

$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ が 13.5% 超である請求項 10 または 11 のディスプレイ装置用板ガラス。

【請求項 13】

$50 \sim 350$ における平均線膨張係数が $86 \times 10^{-7} /$ 超である請求項 10、11 または 12 のディスプレイ装置用板ガラス。

【請求項 14】 30

厚みが 1 mm 以下であり、下記酸化物基準のモル百分率表示で、 SiO_2 を 67 ~ 75%、 Al_2O_3 を 0 ~ 4%、 Na_2O を 7 ~ 15%、 K_2O を 1 ~ 9%、 MgO を 6 ~ 14%、 ZrO_2 を 0 ~ 0.7 % 含有し、 SiO_2 および Al_2O_3 の含有量の合計が 71 ~ 75%、 Na_2O および K_2O の含有量の合計 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ が 12 ~ 20% であり、 CaO を含有する場合その含有量が 1% 未満であるガラス板を化学強化して得られたディスプレイ装置用ガラス板。

【請求項 15】

請求項 14 のディスプレイ装置用ガラス板からなるディスプレイ装置のカバーガラス。

【請求項 16】

ディスプレイ装置がモバイル機器である請求項 15 のカバーガラス。 40

【請求項 17】

ディスプレイ装置がタッチパネルである請求項 15 のカバーガラス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ディスプレイ装置、典型的には携帯電話、携帯情報端末 (PDA) などモバイル機器やタッチパネルなど小型ディスプレイ装置のカバーガラスやガラス基板などのガラス板、そのようなガラス板の製造に用いられる板ガラス、そのような板ガラスの製造方法、カバーガラスおよびディスプレイ装置に関する。

【背景技術】 50

【 0 0 0 2 】

近年、携帯電話、PDA等のモバイル機器に対しては、ディスプレイの保護ならびに美観を高めるためのカバーガラス（保護ガラス）が用いられることが多くなっている。

このような携帯情報機器に対しては、軽量・薄型化が要求されている。そのため、ディスプレイ保護用に使用されるカバーガラスも薄くすることが要求されている。しかし、カバーガラスの厚さを薄くしていくと、強度が低下し、使用中または携帯中の落下などによりカバーガラス自身が割れてしまうことがあり、ディスプレイ装置を保護するという本来の役割を果たすことができなくなるという問題があった。

【 0 0 0 3 】

上記問題を解決するためには、カバーガラスの強度を高めることが考えられ、その方法としてガラス表面に圧縮応力層を形成させる手法が一般的に知られている。

ガラス表面に圧縮応力層を形成させる手法としては、軟化点付近まで加熱したガラス板表面を風冷などにより急速に冷却する風冷強化法（物理強化法）と、ガラス転移点以下の温度でイオン交換によりガラス板表面のイオン半径が小さなアルカリ金属イオン（典型的にはLiイオン、Naイオン）をイオン半径のより大きいアルカリイオン（典型的にはKイオン）に交換する化学強化法が代表的である。

【 0 0 0 4 】

前述したようにカバーガラスの厚さは薄いことが要求されている。薄いガラス板に対して風冷強化法を適用すると、表面と内部の温度差がつきにくいために圧縮応力層を形成することが困難であり、目的の高強度という特性を得ることができない。そのため、後者の化学強化法によって強化されたカバーガラスが通常用いられている。

このようなカバーガラスとしてはソーダライムガラスを化学強化したものが広く用いられている（たとえば特許文献1参照）。

【 0 0 0 5 】

ソーダライムガラス以外の $SiO_2 - Al_2O_3 - Na_2O$ 系ガラスもこのようなカバーガラスとして提案されているが、そのようなガラスはダウンドロー法やオーバーフローダウンドロー法による製造が想定されている（たとえば特許文献2参照）。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 6 】

【特許文献1】特開2007-11210号公報

【特許文献2】特開2009-57271号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

モバイル機器のカバーガラスなどにおいては、スピーカーなどの機能を有する孔を有していたり、また、意匠性の面で複雑な形状が好まれる傾向がある。そのため、カバーガラス用板ガラスを加工してカバーガラス用ガラス板とする時にドリルでの穴あけ加工や、曲線のスクライビングなど複雑な加工を経て最終的な形状のガラス板に仕上げられることが多い。

【 0 0 0 8 】

このような板ガラス（いわゆる素板ガラス）の加工時にチッピングが発生すると、その時同時に潜傷も発生する。このような化学強化処理前の加工時のチッピングは従来問題とされることはなかったが、加工時にチッピングと同時に発生した潜傷が残っているガラス板を化学強化した場合、潜傷が圧縮応力層内にとどまらないような深いものであるとガラス板の強度の向上が不十分となるおそれがある。また、その潜傷がガラスの内部引っ張り応力層に存在すると、クラックが自走し自発的に破壊してしまうおそれもある。

【 0 0 0 9 】

また、チッピングによって発生したガラスくずがガラス板表面に付着したまま化学強化処理を行った場合、その部分だけ強化されずくぼみや反りなどの不良を発生する原因とな

10

20

30

40

50

る。すなわち、チッピングは強度低下につながる潜傷以外の製品不良を引き起こすおそれがある。

【0010】

さらに、生産性を向上させるために加工前の基板が大型化し、G4(680×880)サイズやG5(1100×1300)サイズとなることが考えられる。

そのような大型基板を加工する場合、一辺が長くなるので深い潜傷が入る確率が高くなる。また、大型化することにより基板が重くなってたわみやすくなり、潜傷を起点にして破壊する確率も高まる。

このように、基板の大型化によりチッピングの発生確率が増大し、基板加工工程でのガラスのわれ不良が増大するおそれがある。

10

【0011】

このようなチッピングに起因する問題は、モバイル機器などの軽量化ニーズにともなうカバーガラス厚み低減要求の強まりによって一層大きくなる。すなわち、たとえばカバーガラスの厚みを2mmから1mmに減少させた場合強度は4分の1に減少し、先に述べたような問題は一層大きくなる。

【0012】

また、このようなカバーガラスはダウンドロー法、オーバーフローダウンドロー法などダウンドロー法による成形に適したものとされることが多いが、これら方法は必ずしも大量生産に適したものではない、という問題がある。

【0013】

本発明はこのような問題の解決を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明は、厚みが1.5mm以下であるディスプレイ装置用板ガラスをフロート法を用いて製造する方法であって、当該板ガラスが下記酸化物基準のモル百分率表示で、SiO₂を67~75%、Al₂O₃を0~4%、Na₂Oを7~15%、K₂Oを1~9%、MgOを6~14%、ZrO₂を0~0.7%含有し、SiO₂およびAl₂O₃の含有量の合計が71~75%、Na₂OおよびK₂Oの含有量の合計Na₂O+K₂Oが12~20%であり、CaOを含有する場合その含有量が1%未満であるディスプレイ装置用板ガラスの製造方法(本発明の製造方法)を提供する。

30

【0015】

また、前記板ガラスのSiO₂含有量が69~74%である前記ディスプレイ装置用板ガラスの製造方法を提供する。

また、前記板ガラスのAl₂O₃含有量が0%以上3%未満である前記ディスプレイ装置用板ガラスの製造方法を提供する。

また、前記板ガラスのMgO含有量が8~13%である前記ディスプレイ装置用板ガラスの製造方法を提供する。

【0016】

また、前記板ガラスのNa₂O+K₂Oが13.5%超である前記ディスプレイ装置用板ガラスの製造方法を提供する。

40

また、前記板ガラスがCaO、SrO、BaOおよびZrO₂のいずれか1以上の成分を含有するときそれら4成分の含有量の合計が1.5%未満である前記ディスプレイ装置用板ガラスの製造方法を提供する。

また、前記板ガラスがB₂O₃を含有する場合その含有量が1%未満である前記ディスプレイ装置用板ガラスの製造方法を提供する。

【0017】

また、前記板ガラスの粘度が10²dPa·sとなる温度が1650以下である前記ディスプレイ装置用板ガラスの製造方法を提供する。

また、前記板ガラスの50~350における平均線膨張係数が86×10⁻⁷/超である前記ディスプレイ装置用板ガラスの製造方法を提供する。

50

【0018】

また、厚みが1.5mm以下であり、下記酸化物基準のモル百分率表示で、SiO₂を67~75%、Al₂O₃を0~4%、Na₂Oを7~15%、K₂Oを1~9%、MgOを6~14%、ZrO₂を0~1.5%含有し、SiO₂およびAl₂O₃の含有量の合計が71~75%、Na₂OおよびK₂Oの含有量の合計Na₂O+K₂Oが12~20%であり、CaOを含有する場合その含有量が1%未満であるディスプレイ装置用板ガラス(本発明の板ガラス)を提供する。

【0019】

また、Al₂O₃含有量が0%以上3%未満である前記ディスプレイ装置用板ガラスを提供する。

10

また、Na₂O+K₂Oが13.5%超である前記ディスプレイ装置用板ガラスを提供する。

また、50~350における平均線膨張係数が $86 \times 10^{-7} /$ 超である前記ディスプレイ装置用板ガラスを提供する。

【0020】

また、厚みが1mm以下であり、下記酸化物基準のモル百分率表示で、SiO₂を67~75%、Al₂O₃を0~4%、Na₂Oを7~15%、K₂Oを1~9%、MgOを6~14%、ZrO₂を0~1.5%含有し、SiO₂およびAl₂O₃の含有量の合計が71~75%、Na₂OおよびK₂Oの含有量の合計Na₂O+K₂Oが12~20%であり、CaOを含有する場合その含有量が1%未満であるガラス板を化学強化して得られたディスプレイ装置用ガラス板を提供する。

20

【0021】

また、前記ディスプレイ装置用ガラス板からなるディスプレイ装置のカバーガラス(本発明のカバーガラス)を提供する。

また、ディスプレイ装置がモバイル機器である前記カバーガラスを提供する。

また、ディスプレイ装置がタッチパネルである前記カバーガラスを提供する。

【0022】

また、ディスプレイおよび当該ディスプレイを保護するカバーガラスを有し、当該カバーガラスが本発明のカバーガラスであるディスプレイ装置を提供する。

また、ディスプレイおよび当該ディスプレイを保護するカバーガラスを有するモバイル機器を提供する。

30

また、ディスプレイおよび当該ディスプレイを保護するカバーガラスを有するタッチパネルを提供する

【発明の効果】

【0023】

本発明によれば、ガラス加工時のチップングが起こりにくく、しかも化学強化処理が可能なディスプレイ装置用の薄板ガラスが得られる。また、そのような薄板ガラスをフロート法で製造することが可能になる。

また、化学強化処理前のガラス加工時のチップング起因の強度低下が起こりにくく、また使用時にガラスが自発的に破壊する可能性が減少したディスプレイ装置用ガラス板およびカバーガラスが得られる。

40

また、そのようなカバーガラスを有するモバイル機器やタッチパネルが得られる。

【発明を実施するための形態】

【0024】

本発明のディスプレイ装置用ガラス板の厚みの上限は1mmであるが、その下限はカバーガラスの場合は典型的には0.2mmである。厚みが0.2mm未満では化学強化しても実用強度の観点から問題が起こるおそれがある。ガラス基板として用いる場合は典型的には厚みは0.05mm以上である。

【0025】

市販のソーダライムガラスの化学強化品に関して表面圧縮応力を測定したところ、55

50

5 MPaであった。

したがって、本発明のディスプレイ装置用ガラス板の表面圧縮応力 S は 550 MPa 以上であることが好ましい。なお、 S は典型的には 800 MPa 以下である。

【0026】

また、カバーガラス製造に際してはガラスの研磨が通常行われ、その第1段階の研磨に使用される砥粒の径は $100\ \mu\text{m}$ が典型的である。このような砥粒による研磨を行うと深さ $40\ \mu\text{m}$ のマイクロクラックが形成されると考えられる(山根正之他編、「ガラス工学ハンドブック」、初版、株式会社朝倉書店、1999年7月5日、p. 397参照)。

したがって、本発明のディスプレイ装置用ガラス板の圧縮応力層深さ t は $40\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。なお、 t は典型的には $70\ \mu\text{m}$ 以下である。

10

【0027】

本発明のディスプレイ装置用ガラス板は通常、本発明の板ガラスを切断、穴あけ、研磨などして加工して得られたガラス板を化学強化して得られる。

【0028】

化学強化の方法としてはガラス板表層の Na_2O と溶融塩中の K_2O とをイオン交換できるものであれば特に限定されないが、たとえば加熱された硝酸カリウム (KNO_3) 溶融塩にガラス板を浸漬する方法が挙げられる。

ガラス板に所望の表面圧縮応力を有する化学強化層(表面圧縮応力層)を形成するための条件はガラス板の厚さによっても異なるが、 $350\sim 550$ の KNO_3 溶融塩に $2\sim 20$ 時間ガラス基板を浸漬させることが典型的である。経済的な観点からは $350\sim 500$ 、 $2\sim 16$ 時間の条件で浸漬させることが好ましく、より好ましい浸漬時間は $2\sim 10$ 時間である。

20

【0029】

前記研磨を行う場合その研磨量は生産効率の観点から小さいことが望まれ、通常は $0.5\ \text{mm}$ 以下である。したがって本発明の板ガラスの厚みは、本発明のディスプレイ装置用ガラス板の最大厚みに対応して $1.5\ \text{mm}$ 以下とされており、典型的には $1.3\ \text{mm}$ 以下である。

本発明の板ガラスの製造方法は特に限定されないが、たとえば種々の原料を適量調合し、約 $1400\sim 1600$ に加熱し溶融した後、脱泡、攪拌などにより均質化し、周知のフロート法、ダウンドロー法、プレス法などによって板状に成形し、徐冷後所望のサイズに切断して製造される。本発明の板ガラスは、典型的には本発明の製造方法によって製造される。

30

【0030】

本発明の製造方法において製造される板ガラスのガラスを本発明のガラスということにして、以下このガラスの特性、組成について説明する。なお、本発明のガラスは本発明の板ガラスのガラスであり、また、化学強化されて本発明のディスプレイ装置用ガラス板となるところの前記ガラス板のガラスである。

【0031】

本発明の製造方法ではフロート法が用いられるので通常はタンク窯が使用される。

したがって、本発明のガラスの粘度が $10^2\ \text{dPa}\cdot\text{s}$ となる温度 T_2 は 1650 以下であることが好ましい。 1650 超では溶融が困難となり、未融物などの製品欠点が多くなるおそれがある、または溶融設備が高価になるおそれがある。好ましくは 1620 以下、典型的には 1600 以下である。

40

【0032】

また、本発明のガラスの粘度が $10^4\ \text{dPa}\cdot\text{s}$ となる温度 T_4 は 1190 以下であることが好ましい。 1190 超ではガラスの成型が困難になるおそれがある。典型的には 1180 以下である。

【0033】

本発明のガラスの失透温度は T_d は $(T_4 + 10)$ 以下であることが好ましい。そのようなものでないとフロート法を適用したときに失透が発生し成型することが困難になる

50

おそれがある。T₄以下であることがより好ましい。ここで失透温度とはガラスを15時間その温度に保持したときに失透が析出する温度の最高値である。

【0034】

本発明のガラスの比重は2.5以下であることが好ましい。2.5超ではディスプレイ装置の軽量化が不十分になるおそれがある。

本発明のガラスの50~350における平均線膨張係数は好ましくは 80×10^{-7} ~ $130 \times 10^{-7}/$ であり、典型的には $86 \times 10^{-7}/$ 超である。

次に、本発明のガラスの組成について、特に断らない限りモル百分率表示含有量を用いて説明する。

【0035】

SiO₂はガラスの骨格を構成する成分であり必須である。また、ガラスの加工時のチップング性を低減させる成分である。67%未満ではガラスとしての安定性や耐候性またチップング耐性が低下する。典型的には69%以上である。SiO₂が75%超ではガラスの粘性が増大し溶融性が著しく低下する。典型的には74%以下である。

【0036】

Al₂O₃は必須ではないがイオン交換性能およびチップング耐性を向上させる成分であり、4%まで含有してもよい。4%超ではガラスの粘性が高くなり均質な溶融が困難になる。典型的には3%未満または6質量%未満である。Al₂O₃を含有する場合その含有量は1%以上であることが好ましい。

【0037】

SiO₂およびAl₂O₃の含有量の合計SiO₂+Al₂O₃が75%超では高温でのガラスの粘性が増大し、溶融が困難となる。典型的には74%以下である。71%未満ではチップング耐性が低下する。典型的には72%以上である。

【0038】

Na₂Oはイオン交換により表面圧縮応力層を形成させ、またガラスの溶融性を向上させる成分であり、必須である。7%未満ではイオン交換により所望の表面圧縮応力層を形成することが困難となる。典型的には8%以上である。Na₂Oが15%超では耐候性が低下する。好ましくは13%以下である。

【0039】

K₂Oは溶融性を向上させる成分であるとともに、化学強化におけるイオン交換速度を大きくして所望の表面圧縮応力と応力層深さを得るようになるための成分であり、必須である。1%未満では溶融性が低下する、またはイオン交換速度が低下する。好ましくは3%以上、典型的には4%以上である。K₂Oが9%超では耐候性が低下する。好ましくは7%以下、典型的には6%以下である。

【0040】

Na₂OおよびK₂Oの含有量の合計Na₂O+K₂Oが12%未満では所望のイオン交換特性を得ることができなくなる。好ましくは13%以上、典型的には13.5%超または15.5質量%超である。Na₂O+K₂Oが20%超ではガラスの耐候性をはじめとする化学的耐久性が低くなる。好ましくは18%以下、典型的には17%以下である。

【0041】

MgOはイオン交換速度やチップング耐性を低化させる可能性のある成分であるが、溶融性を向上させる成分であり、必須である。6%未満では粘性が増大し溶融性が低下する。好ましくは8%以上、典型的には10%以上である。14%超ではガラスが失透しやすくなる。好ましくは13%以下、典型的には12%以下である。

【0042】

ZrO₂は必須ではないが、高温での粘性を低下させるために、または表面圧縮応力を大きくするために1.5%までの範囲で含有してもよい。1.5%超では未溶融物としてガラス中に残る場合が起こる。また、チップングに対する耐性を低下させるおそれがある。ZrO₂を含有する場合その含有量は典型的には0.2%以上である。

【0043】

10

20

30

40

50

本発明のガラスは本質的に以上で説明した成分からなるが、本発明の目的を損なわない範囲でその他の成分を含有してもよい。そのような成分を含有する場合、それら成分の含有量の合計は5%以下であることが好ましく、典型的には3%以下である。以下、上記その他成分について例示的に説明する。

【0044】

ZnOはガラスの高温での熔融性を向上するためにたとえば2%まで含有してもよい場合があるが、好ましくは1%以下である。フロート法で製造する場合などには0.5%以下にすることが好ましい。0.5%超ではフロート成型時に還元し製品欠点となるおそれがある。典型的にはZnOは含有しない。

B₂O₃は高温での熔融性またはガラス強度の向上のためにたとえば1%未満の範囲で含有してもよい場合がある。1%以上では均質なガラスを得にくくなり、ガラスの成型が困難になるおそれがある、またはチップング耐性が低下するおそれがある。典型的にはB₂O₃は含有しない。

TiO₂はガラス中に存在するFeイオン(Fe²⁺、Fe³⁺)の酸化還元状態を変化させ可視光透過率が変化してガラスが着色するおそれがあるので、含有するとしても1%以下であることが好ましく、典型的には含有しない。

【0045】

Li₂Oは歪点を低くして応力緩和を起こりやすくし、その結果安定した表面圧縮応力層を得られなくする成分であるので含有しないことが好ましく、含有する場合であってもその含有量は1%未満であることが好ましく、より好ましくは0.05%以下、特に好ましくは0.01%未満である。

【0046】

また、Li₂Oは化学強化処理時にKNO₃などの熔融塩中に溶出することがあるが、Liを含有する熔融塩を用いて化学強化処理を行うと表面圧縮応力が著しく低下する。すなわち、本発明者はLiを含有しないKNO₃、Liを0.005質量%、0.01質量%、0.04質量%含有するKNO₃を用いて後掲例20のガラスを450℃6時間の条件で化学強化処理を行ったところ、熔融塩がLiを0.005質量%含有しているだけで表面圧縮応力が著しく低下することを見出した。したがって、Li₂Oはこの観点からは含有しないことが好ましい。

【0047】

CaOは高温での熔融性を向上させる、または失透を起こりにくくするために1%未満の範囲で含有してもよい。1%以上ではイオン交換速度またはチップング耐性が低下する。

【0048】

SrOは必要に応じて含有してもよいが、MgO、CaOに比べてイオン交換速度を低下させる効果が大きいので含有する場合であってもその含有量は1%未満であることが好ましい。

【0049】

BaOはアルカリ土類金属酸化物の中でイオン交換速度を低下させる効果が最も大きいので、BaOは含有しないこととするか、含有する場合であってもその含有量は1%未満とすることが好ましい。

SrOまたはBaOを含有する場合それらの含有量の合計は1%以下であることが好ましく、より好ましくは0.3%未満である。

【0050】

CaO、SrO、BaOおよびZrO₂のいずれか1以上を含有する場合それら4成分の含有量の合計は1.5%未満であることが好ましい。1.5%以上ではイオン交換速度が低下するおそれがある。典型的には1%以下である。

【0051】

ガラスの熔融の際の澄清剤として、SO₃、塩化物、フッ化物などを適宜含有してもよい。ただし、タッチパネルなどディスプレイ装置の視認性を上げるため、可視域に吸収を

10

20

30

40

50

もつ Fe_2O_3 、 NiO 、 Cr_2O_3 など原料中の不純物として混入するような成分はできるだけ減らすことが好ましく、各々質量百分率表示で 0.15% 以下であることが好ましく、より好ましくは 0.05% 以下である。

【実施例】

【0052】

表 1 ~ 3 の例 1 ~ 12、20 ~ 22 について SiO_2 から K_2O までの欄にモル百分率表示で示す組成になるように、酸化物、水酸化物、炭酸塩または硝酸塩等一般に使用されているガラス原料を適宜選択し、ガラスとして 400g となるように秤量し、また前記組成には示していないが、 SO_3 換算で 0.2 質量% に相当する硫酸ナトリウムを添加したのについて混合した。ついで、白金製るつぼに混合した原料を入れ、1600 の抵抗加熱式電気炉に投入し、3 時間溶融し、脱泡、均質化した後、型材に流し込み、所定の温度で徐冷し、ガラスブロックを得た。このガラスブロックを切断、研削し、最後に両面を鏡面に加工して、サイズが 40mm x 40mm、厚みが 0.9mm である板状のガラスを得た。

10

【0053】

表 3 の例 23 は別に用意したソーダライムガラスであり、表 2 ~ 3 の例 13 ~ 19 については上で述べたようなガラスの溶融等を行っていない。

例 1、2、4 ~ 7、10 ~ 19 は実施例、例 3、8 および 9 は参考例、例 20 ~ 23 は比較例である。

また、表 1 ~ 3 のモル百分率表示組成に対応する質量百分率表示組成を表 4 ~ 6 に示す。

20

【0054】

これらガラスのガラス転移点 T_g (単位:)、粘度が $10^2 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度 T_2 (単位:)、粘度が $10^4 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度 T_4 (単位:)、比重、50 ~ 350 における平均線膨張係数 (単位: $^{-7} /$)、失透温度 T_d (単位:) を表に示す。

なお、* を付したものは組成から計算または推定して求めたものであり、後述する F など他の測定データについても同様である。また、失透温度は、ガラスをある温度 (X) に 15 時間保持したときに失透するか否かによって測定しようとしたので、X で失透が認められない場合は $T_d < X$ というように表記した。

30

【0055】

また、ビッカース硬度計を用いて各ガラスのクラック 50% 発生荷重 F (単位: kg) を次のようにして測定した。

まず、前記板状のガラスを #1000 の砥石を用いて 300 μm 以上研削し、その後、酸化セリウムを用いて研磨してその表面を鏡面とした。次に、この鏡面加工した表面の加工歪を除去するため、抵抗加熱型の電気炉にて $T_g + 50$ まで昇温し、その温度に 1 時間保持した後室温まで 0.5 / 分の速度で降温した。なお、昇温は T_g への到達時間が 1 時間となるような昇温速度で行った。

【0056】

以上の処理を行ったサンプルを用いてクラック発生率を測定した。すなわち、大気雰囲気下、温度 20 ~ 28、湿度 40 ~ 75% の条件で、ビッカース硬度計の荷重を 0.025 kg から 0.05 kg、0.1 kg、0.2 kg、0.3 kg、0.5 kg、1 kg というように 2 kg まで段階的に変え、各荷重で 10 点ビッカースを打ち込み、圧痕の四隅に発生するクラックの本数を最大 40 本中何本かを数えた。クラック本数が 20 本発生する荷重をグラフから読み取り、これをクラック 50% 発生荷重 F とした。

40

F は 0.2 kg 以上であることが好ましく、より好ましくは 0.6 kg 以上である。

【0057】

例 5、20 ~ 23 に関して、常用工学株式会社製 GLASS SCRIBER を用いてスクライピング試験を行い、チップング発生荷重 f (単位: N) を次のようにして測定した。

50

スクライピング試験の測定サンプルは前記Fの測定サンプルと同様にして作製した。

スクライプ試験では130°のダイヤモンド製ホイールカッターを用い、8.6Nから26.6Nまで荷重を段階的に変え、測定サンプルに対してスクライピングを行ったときのチップングの発生しやすさを評価した。チップングの発生する最低荷重をチップング発生荷重fとした。

【0058】

前記Fが0.86kgという大きな値である実施例の例5のガラスは15.8Nという高荷重ではじめてチップングが発生しているのに対し、Fが0.03~0.13kgという小さい値である比較例の例20~23のガラスは12.2Nという低荷重でチップングが発生している。このことから、クラック50%発生荷重によってチップングのしやすさが評価できることがわかる。

10

【0059】

例1~12、20、23の板状のガラスについて次のような化学強化処理を行った。すなわち、これらガラスを400のKNO₃溶融塩にそれぞれ10時間浸漬し、化学強化処理を行った。各ガラスについて、折原製作所社製表面応力計FSM-6000にて表面圧縮応力S(単位:MPa)および圧縮応力層深さt(単位:μm)を測定した。結果を表の該当欄に示す。表から明らかなように本発明の実施例のガラスの表面圧縮応力は550MPa以上、応力層深さは40μm以上であり、所望の圧縮応力層が生じていることがわかる。

20

【0060】

【表1】

例	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO ₂	69.6	71.1	71.0	71.7	71.3	71.3	71.6	70.9	67.9
Al ₂ O ₃	3.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	3.3
MgO	12.0	11.5	11.0	10.5	10.4	11.8	11.8	10.6	12.8
CaO	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
SrO	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
BaO	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
ZrO ₂	0.5	0.5	1.0	0.5	0.5	0.5	0.5	1.5	1.2
Na ₂ O	8.7	8.6	8.7	9.7	10.8	8.6	8.6	8.7	8.8
K ₂ O	5.9	5.9	5.9	5.2	4.6	5.4	5.1	5.9	5.7
Si+Al	72.6	73.1	73.0	73.7	73.3	73.3	73.6	72.9	71.2
T _g	582	572	572	560	548	576	574	582	603
T ₂	1600*	1589	1602	1600*	1569	1601*	1604*	1600*	1580*
T ₄	1164*	1154	1164	1153*	1127	1159*	1161*	1166*	1158*
ρ	2.451	2.443	2.456	2.440	2.440	2.437	2.436	2.469	2.483
S	595	551	576	569	598	574	578	601	665
t	48	51	48	46	45	44	43	47	39
α	94	92	90	94	96	90	87	89	89
Td	<1160	<1160	<1160	<1150	<1050	<1150	<1150	<1160	<1150
F	1.3	1.2	0.51	0.46	0.86	0.91	1.2	0.33	0.27
f	—	—	—	—	15.8	—	—	—	—

30

40

【0061】

【表 2】

例	10	11	12	13	14	15	16	17	18
SiO ₂	67.2	68.8	68.7	69.8	71.6	74.8	75.0	75.0	75.0
Al ₂ O ₃	3.9	2.7	2.9	2.9	2.0	0	0	0	0
MgO	13.5	13.0	12.5	11.9	10.5	10.5	8.9	6.8	6.6
CaO	0.3	0.3	0.8	0.3	0	0	0	0	0
SrO	0.03	0.03	0.03	0	0	0	0	0	0
BaO	0.02	0.02	0.02	0	0	0	0	0	0
ZrO ₂	0.7	0.7	0.7	0.5	0.5	0	0	0	0
Na ₂ O	8.7	8.7	8.7	8.7	10.9	9.9	15.0	12.6	15.0
K ₂ O	5.7	5.7	5.6	5.9	4.6	4.7	1.1	5.6	3.4
Si+Al	71.1	71.5	71.6	72.7	73.6	74.8	75.0	75.0	75.0
Tg	603	585	587	582*	547*	556*	540*	500*	500*
T2	1586	1584	1580*	1599*	1575*	1600*	1559*	1594*	1571*
T4	1160	1155	1150*	1163*	1131*	1139*	1086*	1122*	1095*
ρ	2.474	2.464	2.467	2.45*	2.44*	2.41*	2.41*	2.41*	2.41*
S	660	626	628	595*	614*	600*	748*	550*	661*
t	40	42	40	49*	46*	53*	45*	64*	58*
α	90	89	89	94*	96*	87*	91*	99*	99*
Td	<1150	<1150	<1150	<1160*	<1050*	—	—	—	—
F	0.28	0.33	0.38	0.9*	0.86*	1*	1*	1*	1*
f	—	—	—	—	15.8*	—	—	—	—

10

20

【 0 0 6 2 】

【表 3】

例	19	20	21	22	23
SiO ₂	69.9	64.5	67.8	67.3	72
Al ₂ O ₃	2.5	6.0	2.7	1.7	1.1
B ₂ O ₃	0	0	3.0	0.1	0
MgO	13.6	11.0	10.4	15.0	5.5
CaO	0	0	0	0	8.6
SrO	0	0	0	0	0
BaO	0	0	0	0	0
ZrO ₂	0	2.5	0	0	0
Na ₂ O	7.7	12.0	12.0	9.9	12.6
K ₂ O	6.3	4.0	4.0	6.0	0.2
Si+Al	72.4	70.5	70.5	69.0	73.1
Tg	598*	620	548*	555*	588
T2	1600*	1575	1508*	1479*	1510
T4	1163*	1168	1052*	1060*	1052
ρ	2.43*	2.525	2.427*	2.467*	2.49
S	550*	946	765*	540*	713
t	56*	34	56*	58*	10
α	87*	91	89*	94*	86
Td	—	<1140	—	—	—
F	0.8*	0.13	0.03	0.13	0.12
f	—	12.2	12.2	12.2	12.2

10

20

【 0 0 6 3 】

【表 4】

例	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO ₂	68.1	69.9	69.3	68.8	70.4	70.3	70.3	70.7	65.9
Al ₂ O ₃	5.0	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.4	5.5
MgO	7.8	7.6	7.2	6.9	6.9	6.9	7.8	7.8	8.3
CaO	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
SrO	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.05
BaO	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.05
ZrO ₂	1.0	1.0	2.0	3.0	1.0	1.0	1.0	1.0	2.4
Na ₂ O	8.7	8.8	8.8	8.7	9.9	11.0	8.8	8.8	8.8
K ₂ O	9.0	9.1	9.0	8.9	8.0	7.1	8.3	7.9	8.6

30

【 0 0 6 4 】

40

【表 5】

例	10	11	12	13	14	15	16	17	18
SiO ₂	65.5	67.5	67.3	68.3	70.5	75.2	76.4	74.0	74.8
Al ₂ O ₃	6.4	4.5	4.8	4.8	3.4	0	0	0	0
MgO	8.8	8.6	8.2	7.8	6.9	7.1	6.1	4.5	4.4
CaO	0.3	0.3	0.7	0.3	0	0	0	0	0
SrO	0.1	0.1	0.1	0	0	0	0	0	0
BaO	0.1	0.1	0.1	0	0	0	0	0	0
ZrO ₂	1.4	1.4	1.4	1.0	1.0	0	0	0	0
Na ₂ O	8.8	8	8.8	8.8	11.0	10.3	15.8	12.9	15.4
K ₂ O	8.7	8.8	8.7	9.0	7.1	7.4	1.7	8.7	5.3

10

【 0 0 6 5 】

【表 6】

例	19	20	21	22	23
SiO ₂	69.2	60.9	66.7	67.1	72.8
Al ₂ O ₃	4.2	9.6	4.6	2.8	1.9
B ₂ O ₃	0	0	3.4	0.1	0
MgO	9.0	7.0	6.9	10.1	3.7
CaO	0	0	0	0	8.1
SrO	0	0	0	0	0
BaO	0	0	0	0	0
ZrO ₂	0	4.8	0	0	0
Na ₂ O	7.9	11.7	12.2	10.2	13.1
K ₂ O	9.7	5.9	6.2	9.4	0.3

20

【産業上の利用可能性】

【 0 0 6 6 】

ディスプレイ装置のカバーガラスおよびその製造、などに利用できる。

30

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭61-101433(JP,A)
特開2004-256385(JP,A)
特開2008-115072(JP,A)
特開昭63-169601(JP,A)
特開2006-228431(JP,A)
特開2003-306344(JP,A)
特開2001-080937(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C03C 1/00 - 14/00
INTERGLAD