

化学強化ガラス

—モバイルディスプレイ用の視点から—

日本板硝子㈱

長嶋 廉仁

Chemically Strengthened Glass

— From View Point of Glass for Mobile Display —

Yukihito Nagashima

Nippon Sheet Glass Co., Ltd.

1. はじめに

ガラスの化学強化は、1960-70年代に研究開発が行われ1980年代前半にはほぼ確立した比較的古い技術である¹⁾。元々それ以前に開発された物理強化（加熱したガラスを風冷し急冷することによって強化を行うので熱強化あるいは風冷強化とも呼ばれる）の、板状以外の複雑な形状のガラスの強化が行えない、ガラスが薄い場合には大きな強度が得られない、強化によって透過像に歪みを生じてしまうなどの欠点を改良するために、ビンガラスや眼鏡レンズガラス用などの強化を目的に開発されたが、その後コピーやファックスの原稿台などに応用され長く使われてきた。

このような化学強化ガラスが、最近PCやモバイルのディスプレイのカバーガラスとして注

目を集めており、特にアルミノシリケートガラスと呼ばれる Al_2O_3 を多く含有する組成を有し応力が大きくかつ深い強化を入れることが可能なガラスを使用することが増えている。これは、近年モバイル機器のディスプレイが大型化したのみならず、接触や落下によって容易に外部から力を受けるような環境で使われることが増えたこと、またこれらのディスプレイにタッチスクリーン機能が付与されこれまでになかったディスプレイの表面に接触するということが行われるようになったことにより、ディスプレイの表面を保護するカバーガラスにより高い強度と、接触により表面に傷がついてもこの高い強度が保たれることが要求されるようになったためである。このようなディスプレイのカバーガラスには、薄型、軽量化のため1mm程度あるいはそれを切るような非常に薄い厚さのガラスが使用されているが、化学強化の場合には得られる強度とそのためその強化条件がガラスの板厚に大きく影響される熱強化と違ってガラスの厚さが薄くなってもその強度や強化方法は基本的

〒664-8520 兵庫県伊丹市鴻池二丁目13-12

TEL 072-781-0081

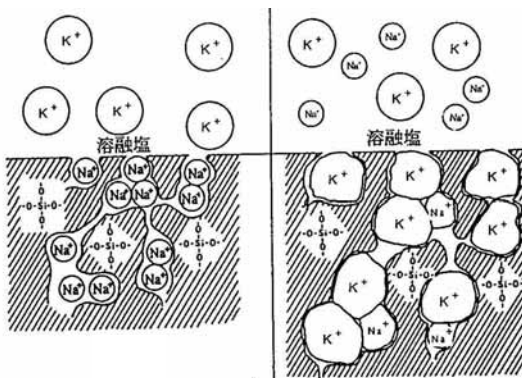
FAX 072-779-6906

E-mail: yukihito.nagashima@nsg.com

には大きくは影響されない。したがって、モバイルディスプレイ用と言ってもこれまで使われてきた化学強化ガラスと大きくは変わらないが、その視点も交え化学強化ガラスについて概説する。

2. 強化の原理

図1は化学強化前後のガラス表面付近の構造変化を模式的に示したものである。実用ガラスで最も広く使用されているシリケートガラスでは、Si-O結合で形成された網目の中にNa⁺などのアルカリイオンあるいはMg²⁺、Ca²⁺などのアルカリ土類イオンが網目修飾イオンとして入り込んだ構造をしている。それらの中で一価のアルカリイオンは、化学強化処理を施すガラスの歪点以下の比較的低い温度でもガラス構造の中をある程度自由に動くことができる。そのため、例えばNa⁺イオンを含むガラスをK⁺イオンを含有する塩に接触させると、表面で起こるNa⁺とK⁺のイオン交換が時間と共に内部まで進むことになる。²⁾その際イオン交換前にガラス構造中でNa⁺が占めていた位置にK⁺が入り込むことになり、イオン半径がNa⁺(0.98 Å)よりK⁺(1.33 Å)の方が大きいために周囲の網目構造を押し縮めることになりその結果圧縮応力が発生する。この現象は、crowdingあるいはstuffingと呼ばれる。²⁾



イオン交換前 イオン交換後

図1 低温型イオン交換法による化学強化前後のガラスの表面構造の変化

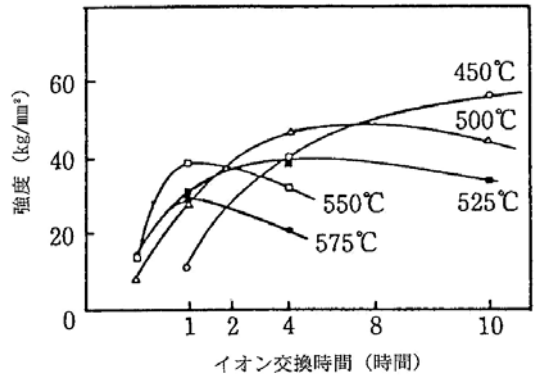


図2 化学強化ガラスの強度に対するイオン交換温度、時間の影響

一方、このイオン交換によって発生する応力は、イオン交換前後のガラスのモル体積およびヤング率、ポアソン比から近似的に計算できるが、実際に発生する応力はこの値よりかなり小さい。³⁾これは実際の化学強化では、応力の発生と同時にその緩和が起こるからである。温度が高いほどイオン交換は早く進むが、同時に応力の緩和も早く進行する。応力 σ の発生速度は、イオン交換速度に比例する量と応力の緩和速度の差に等しいと仮定すると、緩和時間 τ を用いて

$$\frac{d\sigma}{dt} = \frac{K}{\sqrt{t}} - \frac{\sigma}{\tau}$$

で表される。⁴⁾実際にガラスを種々の温度でイオン交換した時の強度の時間変化は、図2に示したような曲線となることが報告されている²⁾が、このような変化をたどる理由はこのイオン交換の速度と応力の緩和の関係から説明することができる。したがって、化学強化でより大きい強度を得るためには、応力を発生させるイオン交換の進行と応力緩和の両方を考慮してその条件を決める必要がある。

3. 強化へのガラス組成の影響

2節で解説した応力の発生とその緩和の関係から、化学強化で高い強度が得られるガラスとはイオン交換量が多くかつ応力緩和が起こりにくいガラスということになる。このようなイオ

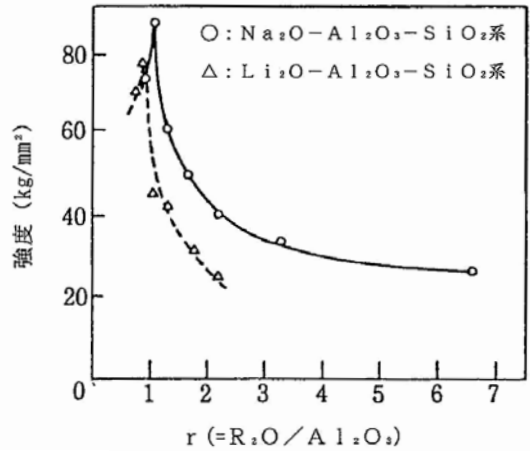
表1 イオン交換した $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-X}$ 系3成分ガラスの未加傷および加傷強度

X	最大未加傷強度 (kg/mm^2)	最大加傷強度 (kg/mm^2)	イオン交換温度 ($^{\circ}\text{C}$)
BeO	72	37	460
MgO	43	15	360
CaO	40	16	460
BaO	23	21	360
ZnO	58	14	380
PbO	8	-	460
Al_2O_3	110	67	400
B_2O_3	54	12	380
ZrO_2	51	32	380
TiO_2	36	19	380

ン交換の量や深さはガラスの組成にも大きく依存するので、化学強化によって得られる強度はガラス組成に大きく影響される。通常は膨張係数、耐熱性あるいはコストから適切と判断されたガラス組成について、目的とする強度特性が得られるよう強化条件を適正化して強化処理されるが、次に述べるように特定のガラス組成では化学強化によって非常に高い強度や深い応力が得られる場合があり、特に化学強化に適した組成として最適化されているガラス組成もある。

表1に、 $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-X}$ 3成分系においてXをBeO, MgO, CaO, BaO, ZnO, PbO, Al_2O_3 , B_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 とした組成のガラスを、硝酸カリウムでイオン交換した時の初期強度およびその表面に傷を付けた後の強度を示す。⁵⁾Xが Al_2O_3 , ZrO_2 , BeOの時、特に Al_2O_3 の時に高い初期強度が得られると共に加傷による強度の低下が小さく、これらの成分を含む場合に大きくかつ深い圧縮応力が得られることを示している。これに対し、MgO, CaO, ZnO, B_2O_3 含有組成では、初期強度は比較的大きいが加傷による強度低下が大きく、これは圧縮応力の大きさは大きいけど深さが浅いことを意味している。

このように、 Al_2O_3 を含有する組成は化学強化に適した組成であるため、その組成のイオン

図3 化学強化した $\text{SiO}_2\text{-R}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ 系ガラスの強度への $\text{R}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の影響

交換特性、強度への影響が比較的詳しく調べられている。 $\text{SiO}_2\text{-R}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ 系ガラスでは、図3に示すように強度や応力深さが $r (= \text{R}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3) = 1$ の時に最大となる、すなわちこの組成の時にイオン交換が最も起こりやすくなることが知られている。⁶⁾これは、次のような理由によると解釈されている。 $\text{SiO}_2\text{-R}_2\text{O}$ 系組成において、 SiO_2 を Al_2O_3 に置換していくと、 $r > 1$ の範囲では Al^{3+} は4配位構造を取る。この時図4に示すように、Alイオンは3価であるので電荷を補償するために R^+ を1個伴って4配位構造を取り、配位する酸素は全て架橋酸素になるのでその結果ガラス網目構造中の架橋酸素が増加する。架橋酸素は非架橋酸素と比べてマイナスの電荷密度が低いので、架橋酸素が増加するほどカチオンは動きやすくなる。そして、 $r=1$ の時に理論的には非架橋酸素が0となり、 R^+ が最も動きやすい状態となりイオン交換は最も進みやすくなる。さらに Al_2O_3 が増加して $r < 1$ となると、 Al^{3+} は上記のような形で4配位構造を取ることができなくなって6配位構造を取るものが出来始め、ガラス網目構造中には再び非架橋酸素が増加するため、 R^+ は動きにくくなってイオン交換の進行は遅くなる。

このような R_2O と Al_2O_3 の割合の変化に伴う

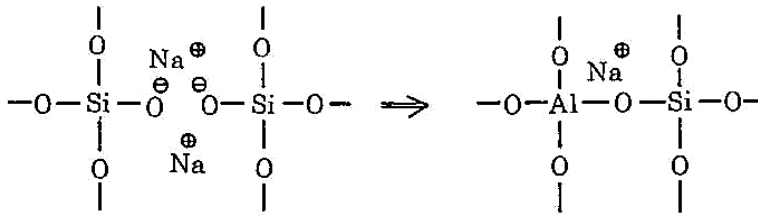


図4 SiO₂-Na₂O系組ガラスでSiO₂をAl₂O₃に置換した時の構造の変化

ガラス構造の変化は、密度、屈折率、内部摩擦、IR等の測定からも確認されている。⁷⁾また、このようなアルカリイオンの動きやすさへの影響の他に、非架橋酸素が少ないことはガラスの網目構造が強固であることを意味しその結果応力は緩和しにくくなる。r=1近傍で圧縮強度が最も大きくなるのは、このように応力緩和が起こりにくくなることも影響していると考えられる。

4. 化学強化したガラスの性能

4.1 応力分布

化学強化したガラスの断面内の応力の分布を、熱強化ガラスの分布と共に図5に示す。⁶⁾

化学強化ガラスの場合、表面付近の圧縮応力は通常熱強化の場合と比較して大きい。しかし、その厚さは通常10~100μm程度で薄くこのためこれに釣り合うその内側の引っ張り応力は小さい。これに対し、熱強化の場合には表面

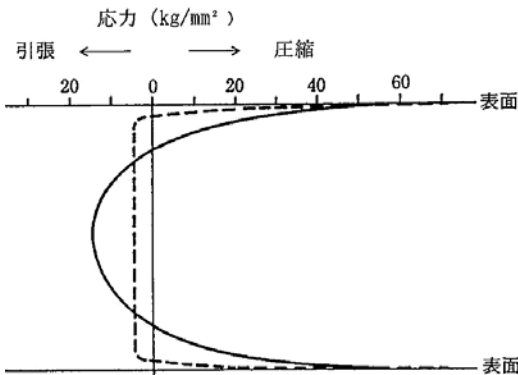


図5 化学強化ガラスと熱強化ガラスの応力分布の比較
 - - - - - 化学強化 ———— 熱強化

の圧縮応力の深さは板厚の約1/6になるので、板厚が3mmの場合その厚さは500μm程度と化学強化の場合と比較して非常に深く、その結果ガラス内部の引っ張り応力は大きい。熱強化ガラスが破壊した時に細かく鈍角状に割れるのは、このように内部の引っ張り応力が大きいためである。これに対し化学強化ガラスの場合には、内部の引っ張り応力が小さいため破壊した時の破片は大きく鋭角状になる。また、一般的に化学強化ガラスは強化後にも切断や穴あけなどの加工が可能なのもこの理由による。

しかし、3節で述べた表面の圧縮応力が大きく応力が深くまで入るアルミノシリケート組成のガラスの場合には、破壊した時の破片が熱強化ガラスに似たものになる場合がある。図6はアルミノシリケート組成の円盤状ガラスを一方は12時間、もう一方は48時間強化処理した後の強度を測定した時の強度と割れ方を比較した結果⁸⁾である。いずれも700MPaを越えるかなり高い強度を示すことは同じだが、割れた後の破片の大きさはかなり異なる。このように強化時間が12時間の場合と48時間の場合で非常に異なるのは、強化時間が長くなると表面に発生する圧縮応力が深くなり、その結果その内部に生ずる引っ張り応力が大きくなり、それが一定値を超えると熱強化ガラスと同様な割れ方につながるためである。これと同じことが板厚が薄くなり内部の引っ張り歪層の厚さが薄くなった場合にも起こるので、薄いガラスが用いられるディスプレイ用に化学強化ガラスを使う場合この点に注意が必要である。

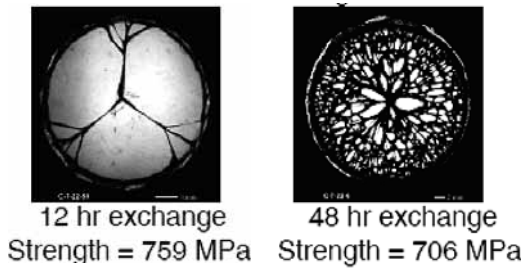


図6 アルミノシリケートガラスの強化時間による強度と割れ方の違い

4.2 強度への傷の影響

ガラスの強度は、強化有無に関わらずその表面に傷がつくことによって低下する。図7はソーダライム組成の未強化、化学強化、熱強化の板ガラスについて、その上に種々の粗さの研磨紙を置いてその上を一定荷重を掛けながらローラーを転がすという方法でガラス表面に傷を付けた場合の強度の変化を調べた結果である。⁹⁾

未加傷では非常に高い値を示す化学強化ガラスの強度は、研磨紙の粗さが大きくなると共に低下し粗さが#400～#220程度で熱強化ガラスと同程度になる。通常の使用条件ではこのようなひどい傷がつくことは稀であり、それでも未強化ガラスより大きな強度を保持しているのソーダライムガラスでも十分大きな強度を有していると言える。さらに研磨紙の粗さが#100～#40と非常に粗くなり、それにより非常に深い傷が生ずることで強度は熱強化ガラスより弱くなり未強化ガラスと同程度となる。このように化学強化ガラスの強度が、表面に非常に深い傷がついた場合に熱強化ガラスより小さくなり未強化ガラスの場合と同程度になるのは、表面の圧縮応力の深さが熱強化ガラスより浅いために傷がこの深さより深くつくことにより強化の効果が失われるためである。このような化学強化ガラスの強度が失われる傷の深さは、応力が深く入りやすいアルミノシリケートガラスを用いるとより深くできるので、非常に深い傷がついた場合でも強度が維持されるようにするた

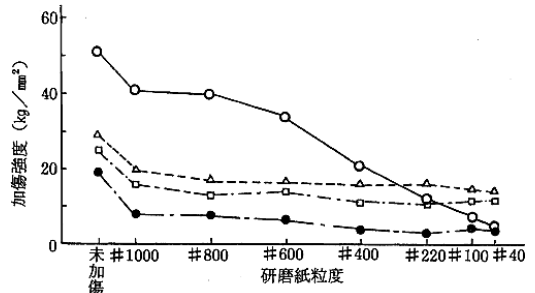


図7 加傷する研磨紙の粗さの加傷強度への影響
●未強化 ○化学強化
△熱強化(5mm厚) □熱強化(3mm厚)

めにはアルミノシリケート組成の化学強化ガラスが適している。

5. まとめ

化学強化ガラスは薄いガラスでも強化が可能で透過像に歪みを生じないなどが特徴だが、熱強化と比較し表面の圧縮応力層が薄いために表面に深い傷がつくと強化の効果が失われやすい性質がある。この強化の効果が失われる傷の深さは強化で生ずる圧縮応力の深さで決まるので、応力を深くまで入れることが可能なアルミノシリケートガラスではより深い傷まで強化の効果を維持することができる。通常の使用条件ではそれほど深い傷が生ずること少ないのでソーダライムガラスでも十分な強度が得られるが、より深い傷がついた場合でも高い強度を維持するためにはアルミノシリケートガラスが適している。

引用文献

- 1) R. F. Bartholomew, H. M. Garfinkel, "Chemical Strengthening of Glass", 217-270, "Glass; Science and Technology", vol. 5 (1980), Academic Press
- 2) M. E. Nordberg, E. L. Mochel, H. M. Garfinkel, J. S. Olcott, J. Am. Ceram. Soc., 47(5), 215-219 (1964)
- 3) A. J. Burggraaf, Phys. Chem. Glass, 7(5), 169-172 (1966)
- 4) P. A. Acloque, J. Tochen, Symp. Mech. Strength. Glass and Ways of Improving it, Union Scientifique

- Continentale du Verre, Charleroi, Belgium, 687-704 (1962)
- 5) 新木信夫, 水嶋英二, 橘正清, 「新しいガラスとその物性」経営システム研究所 (監修: 泉谷徹郎) (1984) 451-98, 第12章 「化学強化ガラス」
 - 6) H. M. Garfinkel, Glass Ind., 50, 28-31, 74-76 (1969)
 - 7) D. E. Day, G. E. Rindone, J. Am. Ceram. Soc., 45 (10), 489-496, 496-504, 579-581 (1962), 47 (1), 19-24 (1962)
 - 8) S. J. Glass, Glass and Optical Materials Division Fall Meeting (2004)
 - 9) 新木信夫, 水嶋英二, 「新しいガラスとその物性」経営システム研究所 (監修: 泉谷徹郎) (1984) 451-98, 第12章 「化学強化ガラス」