

# 化学強化用ガラスDragontrail™

## Dragontrail™ : Novel Damage-Resistant Glass for Chemical Strengthening

林和孝\*・遠藤淳\*\*・秋葉周作\*\*\*・中島哲也\*\*\*\*

Kazutaka Hayashi, Jun Endo, Shusaku Akiba and Tetsuya Nakashima

---

### 概要

近年、スマートフォンやタブレットPCなどのモバイル情報機器のディスプレイ保護用のカバーとして、化学強化ガラスが用いられることが多くなってきた。本稿では、我々がタッチパネル用のカバーガラスのために新規に開発した化学強化用ガラス、Dragontrail™について紹介する。Dragontrail™は、アルミノシリケートガラスをベースとしており、一般的に用いられるソーダライムガラスよりも高い表面圧縮応力、深い圧縮応力層を付与することができる。化学強化を行ったガラスに対する強度試験の結果、ソーダライムガラスよりも十分高い性能を有していることが示され、信頼性が高いカバーガラスとして適しているガラスであるといえる。さらに、大量の板ガラスの供給に最適といえるフロート法での量産が可能である。板厚も0.5~5mmのものを供給することができ、様々な要望へ応えられると期待される。Dragontrail™は、今後拡大するカバーガラスの需要に対して、特性面のみならず供給面で十分な能力を有しているといえる。

Recently, chemically strengthened glass becomes widely used as a cover glass of mobile display device with touch sensing system, such as smartphones and tablet PCs etc. In this report, newly developed glass with high strength and durability, "Dragontrail™", is introduced. Aluminosilicate glass based Dragontrail has better chemical strengthening characteristics compared to soda-lime glass. As the result of strength evaluation, Dragontrail™ shows higher strength than soda-lime glass for bending strength tests. Dragontrail™ can be produced by conventional float process which is ideal for stable supply of mother sheet glass of variable thickness, 0.5~5mm. Dragontrail™ is one of the best glasses for cover glass with high reliability.

---

\*中央研究所 主幹 (E-mail: kazutaka-hayashi@agc.com) Principal Researcher of Research Center

\*\*中央研究所 (E-mail: jun-endo@agc.com) Research Center

\*\*\*中央研究所 主席 (E-mail: syuusaku-akiba@agc.com) Senior Researcher of Research Center

\*\*\*\*中央研究所 主幹 (E-mail: tetsuya-nakashima@agc.com) Principal Researcher of Research Center

## 1. はじめに

携帯電話網や公衆無線LANを用いたコミュニケーションは、私たちの生活に欠かせないものとなってきた。さらに最近では、ネットワーク環境の整備・充実に伴い、音声情報やビデオ画像による通信に加え、様々な情報やアプリケーションのダウンロードや発信のためのツールとなってきている。そのような環境の中にあつて、ハードウェアの果たす役割は大きく、スマートフォンやタブレットPCが、その中心的な役割を担っている。

これらのデバイスの特徴としては、ディスプレイ面にタッチパネルを搭載し、直観的に操作できるようなタイプが多くみられることが挙げられる。このような特徴を持つモバイル情報機器の普及は、2007年のApple社のiPhoneの発売により劇的に加速した。このiPhoneは、タッチセンサとして静電容量式タッチパネルを採用することによって、マルチタッチというユーザーインターフェースを実現したこともあつて、その中心的な存在となっている。さらに、2011年現在では、多くの携帯電話メーカーからもスマートフォンが発売されるようになってきている。

このようなスマートフォンは、通常、高精細ディスプレイや、ディスプレイ面そのものがタッチセンサとなっていることによる直観的な操作体系などが標準となっている。タッチパネル付きディスプレイとしては、両面にITOなどの透明導電体で形成されたパターンが成膜されたセンサ機能を有する薄板ガラスに、保護機能を持つカバーガラスを貼付したタッチセンサユニットをLCDや有機ELディスプレイ上に設置したシステムが一般的である。このタイプでは、使用時には、カバーガラス面を指でなぞることにより、画面上に表示されたアイコンの操作やバーチャルキーボードなどでの文字入力を行う。

AGCでは、このようなモバイル情報端末機器向けのガラスとして、液晶ディスプレイや有機ELディスプレイの基板向けの無アルカリガラスAN100、タッチセンサ基板用のソーダライムガラスや、カメラ用の視感度補正用フィルターガラスを製造しており、モバイル機器の高機能化に貢献している。

これらのガラス群に加え、AGCは新たにモバイルディスプレイ用部材の中でも重要なパーツであるカバー用のガラス向けに、化学強化特性を最適化し、さらにフロート法による板ガラスの安定な量産を可能としたガラスである“Dragontrail™”を開発、上市した。本稿では、その化学強化特性・強度特性について紹介する。

## 2. カバーガラスに要求される性能

スマートフォンやタブレットPCでは、ディスプレイ面への接触を感知するタッチセンサにより、直観的な操作を行えるという点が、標準的な要素の一つとなっている。そのため、表面への接触・擦傷が頻繁に行

われることになり、傷がつく可能性が非常に高い。傷がつくと視認性が低下し、さらに破壊の原因となるため、高い耐擦傷性が求められる。また、モバイル用途では不可避である、落下による衝撃からディスプレイを保護する必要があり、高強度なカバー用部材が必要である。さらに、質感を高め所有者の満足度を向上させるために、表面平滑かつ平坦度の高い平面をもつ素材が望ましい。以上の点から、カバー部材に要求される特性としては以下のようなものが必要であると想定される。

- (1) 指の接触およびスライド操作により傷が発生しても強度低下を生じさせない
- (2) 着色や濁りがなく、ディスプレイの色調を損ねない
- (3) 1mm程度の薄い板でも曲げに対する強度が高い
- (4) 1mm程度の薄い板でも落下衝撃に対して強度が高い
- (5) 高い質感を実現できるような平滑化が容易

これらの要求を満たすためには、透明樹脂などの有機材料では、特に耐擦傷性については不十分であるため、適当ではない。一方、無機透明材料であるガラスは、高い質感を持ち、高硬度で傷が付きにくいいため、高い品位を維持することができる。しかしながら、脆性材料であるため、傷が生成した際の強度の劣化が激しく、傷がつくことが前提のモバイル用途では、そのままで使用を続けると強度が低下していき、ディスプレイ保護性能が低下してしまうという問題がある。

このようなガラスの問題点を解決するために、様々な強化技術が開発されており、傷がついたとしても高強度を維持する事が可能となってきている。このような強化の方法としては、風冷強化（物理強化）や化学強化がある。ディスプレイのカバーガラス用途としては、薄板であるために風冷強化は不適當であるが、化学強化法を用いることにより課題となる強度の向上が可能である。

化学強化用ガラスとしては、安価で入手しやすく、Naが豊富に含まれるソーダライムガラスが一般的に用いられてきた。しかしながら、傷による強度低下を考慮した場合、ソーダライムガラスでは、強化による応力層の形成に長い時間を必要とする。一方、アルミノシリケート系ガラスはソーダライムガラスと比較して、必要な深さの応力層を短時間で形成する事が可能であり、化学強化用ガラスとしては、ソーダライムガラスよりも適しているといえる。AGCが開発したDragontrail™もアルミノシリケート系ガラスをベースとしている。

### 3. ガラスの化学強化

#### 3.1 化学強化と物理強化

ガラスに代表される脆性材料は、傷がある場合、引っ張り応力に対して非常に弱い。このようなガラスの強度を向上させる手段として、ガラスに曲げの力が働いたときに発生する引っ張り応力が最も高くなる表層付近に、予め圧縮応力を付与する方法がある。そのような状態とすると、荷重がかかった場合に発生する引っ張り応力がガラス内部に予め形成されていた圧縮応力と相殺し、実効的な引っ張り応力が低下するため、その結果強度が向上する。このような方法を達成する手段として良く知られているものの代表例として、物理強化（風冷強化）や化学強化がある。

物理強化は、板状のガラスをT<sub>g</sub>以上の過冷却状態から急冷することによって、表面付近を急速に歪点以下に冷却固化させ、冷却が遅い内部との膨張率の差を大きくすることで、表面付近に対して内部を相対的に大きく収縮させて表面付近に圧縮応力を付与する方法である。この方法は、加熱冷却設備があれば可能であるため低コストであり、自動車用の窓ガラスや建築用

高強度ガラスなどに一般的に用いられている。しかしながら、表面と内部の間で十分な温度差をつけて冷却することが必要であることから、板厚に制限があり、2mm程度以下の板厚では有効な強化が難しいとされている<sup>(1)</sup>。そのため、1mm以下の板厚のものが主流であるカバーガラス用としては適用が難しい。

これに対して、化学強化は、歪点以下の温度で、ガラスに含まれるアルカリイオンを、よりイオン半径の大きな他のアルカリイオンに交換することにより、イオンが交換された表層付近に圧縮応力を発生させるものである。Fig.1に化学強化の模式図を、Fig.2に、代表的な物理強化と化学強化の応力のプロファイルを示す。イオン交換は、一般的にはガラスを熔融塩中に浸漬することにより行われる。イオン交換による圧縮応力の発生が表層付近に限られていることから板厚の影響が小さく、そのため物理強化とは異なって薄板に対しても強化を行うことが可能である。化学強化では、ガラスの実用強度を未強化のものに比べて数倍に高めることが可能であり、かつ想定される傷が圧縮応力層内にとどまるように応力プロファイルを設計することによって、有効に強度低下を抑制することができる。

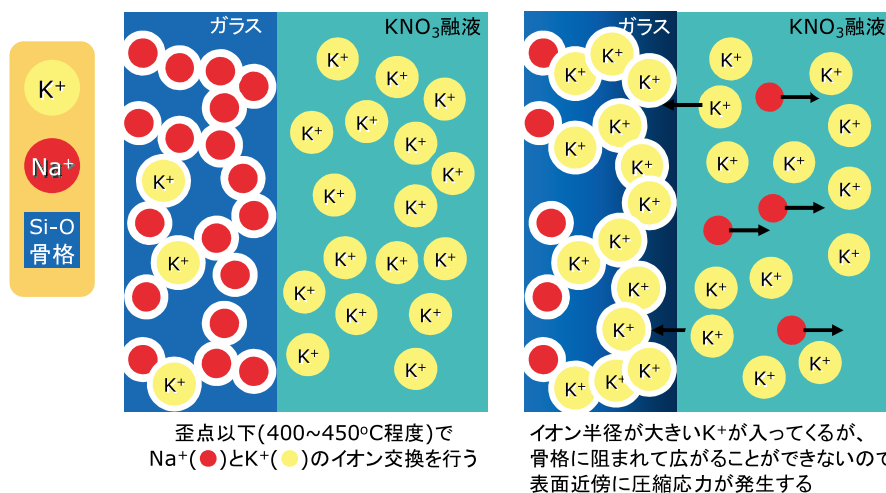


Fig.1 Mechanism of chemical strengthening by ion exchange

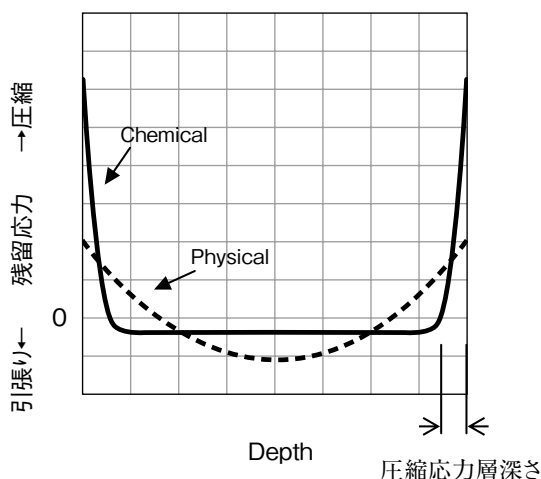


Fig.2 Stress distribution in cross sectional direction for chemically and physically strengthened glass

### 3.2 イオン交換による圧縮応力の発生

イオン交換により、ガラス内部に含まれるイオンよりも大きなイオン半径を持つイオンを導入することで、ガラスネットワークに歪が生じ、圧縮応力が発生する。その応力が板内部でバランスをとった結果、ガラス内部に引っ張り応力が発生する。このときの応力は、以下の式 [1] で表わされる<sup>(2)</sup>。

$$P = \left( \frac{\Delta V_0}{3V_0} \right) \left[ \frac{E}{1-\nu} \right] \quad [1]$$

ここで、Pは発生する表面応力、 $\Delta V_0$ はサイズの大きなイオンに置換されたことに容積差、 $V_0$ は被交換イオンの容積、Eはヤング率、 $\nu$ はポアソン比である。この式より、より大きな圧縮応力を付与するためには、体積差（イオン半径差）のできるだけ大きなイオンの組合せが望ましいが、あまりイオン半径差が大きい場合、交換そのものが進まないため実質上適用できない。実際にはNaイオンをKイオンに置換する方法が主流であるが、LiイオンをNaイオンあるいはKイオンに交換する方法も行われている。

また、発生した強い圧縮応力は、応力緩和現象によって低下する。そのため、イオン交換中に発生する応力は時間によって変化する。応力の時間変化は以下の式 [2] で表わされる<sup>(2)</sup>。

$$\frac{d\sigma}{dt} = \frac{k}{t^{1/2}} - \frac{\sigma}{\tau} \quad [2]$$

ここで、tはイオン交換時間、 $\sigma$ は圧縮応力、 $\tau$ は応力緩和時間を表わしている。イオン交換は拡散過程であるため、高温でのイオン交換を行うことにより短時間で深い応力層深さを達成できるが、一方で緩和が速く進むため、大きな圧縮応力と大きな応力層深さを同時に付与することができない。このトレードオフを改善するためには、歪点の高いガラスが有利である。

### 3.3 組成依存性

化学強化ガラス使用の初期はソーダライムガラスが主流であったが、傷への耐性に影響を与える圧縮応力層の深さが十分でない（あるいは、十分な応力層深さを形成するのに非常に時間を要する）ことから、化学強化に適切なガラス組成系の探索が行われてきた。カバーガラス用途を含む板ガラス向けとしては、 $\text{SiO}_2$ を主成分としたシリケートガラスが用いられる。添加成分としては、ネットワークフォーマー、中間酸化物、アルカリ酸化物、アルカリ土類酸化物がある。各種成分の効果は、種々の文献<sup>(3)(4)</sup>に記載されているが、特に $\text{Al}_2\text{O}_3$ の効果については良く知られており、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{Na}_2\text{O}$ の比率が1:1付近で強度が向上する<sup>(2)(5)</sup>。このことは、非架橋酸素の消失と関連付けられて説明されている<sup>(3)</sup>。

イオン交換については、ガラス中に含有させたアルカリイオンよりも大きなイオン半径を有するアルカリ

イオンの溶融塩に浸漬すればよいが、前述のようにイオン半径差が大きすぎると相互拡散が進まなくなるため、深い圧縮応力層を得ることができなくなってしまい、有効なイオン交換はできない。通常は、原料の入手の問題などあり、 $\text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+$ イオン交換や、 $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Na}^+$ イオン交換による化学強化が一般的である。そのため、 $\text{Na}_2\text{O}$ 成分あるいは $\text{Li}_2\text{O}$ 成分を多く含むガラスが化学強化用には適している。ただし、Li原料は高価であるため、 $\text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+$ イオン交換の方が一般的である。

### 3.4 化学強化の方法

圧縮応力層を付与するためにはアルカリイオンのイオン交換による方法が最も一般的である。通常、板状のガラスに対しては、溶融したアルカリ塩に浸漬することで行われる。アルカリ塩としては、硝酸塩が用いられることが多く、最も一般的なものは、硝酸カリウムを用いたものである。硝酸カリウムは融点が333~334°Cと比較的低温で融解するため、広範に使用されている。イオン交換の温度、時間などの条件については、目標とする応力層深さと応力、強化するガラスの種類により異なる。また、一般にCaなどの不純物が溶融塩中に混在すると、表面圧縮応力値が著しく低下するため、純度の管理は重要である<sup>(3)</sup>。

一般的な化学強化方法は以下のような手順を取る。まず、ステンレスなどのラックなどに設置したガラスを予熱し、次に予め硝酸カリウムなどを融解した強化液を満たしたタンク中に浸漬する。その後、タンク中から取り出し、冷却・洗浄を行うことで化学強化ガラスが得られる。

他にもLiイオンを含むガラスに対して、硝酸ナトリウムや硝酸カリウムでイオン交換する方法などもある。この場合、LiイオンとNaイオンのイオン交換速度が大きいいため、短時間で深い応力層の深さを得ることが可能である一方で、 $\text{Na} \rightarrow \text{K}$ 系程の高い表面圧縮応力を得にくいという課題がある。

## 4. AGCにおける 化学強化ガラスの研究開発

AGCでは、化学強化が発明された初期の1960年代から、化学強化に適したガラス組成に関する研究が行われている。太田は、ガラス中に適切な割合で $\text{Na}_2\text{O}$ と $\text{K}_2\text{O}$ を混合させることにより、イオン交換速度が向上することを見出し報告している<sup>(6)</sup>。1980年代には、CRT (Cathode Ray Tube、ブラウン管)へ化学強化を適用した商品の製造・販売を行っている。また、LiイオンをNaおよびKイオンに交換するタイプの硝材の開発も行われている<sup>(7)</sup>。また、化学強化により発生する内部の応力測定方法についても研究開発を行っており<sup>(8)</sup>、さらに、プロセスとの組合せとして、部分的に化学強化を迅速に行い、特徴的な応力プロファイルを得ることができる、電界イオン交換法を用いた化学強化にも取り組んでいる<sup>(9)(10)(11)</sup>。

Dragontrail™は、これらのような基礎的な知見や

新たな要請に適応させるための組成開発に加え、プラズマディスプレイパネルや液晶ディスプレイパネル基板用ガラスのフロート生産で培った最新の製造技術の進歩に基づき開発されたものである。

## 5. Dragontrail™の特長

Dragontrail™の物性を、Table 1にソーダライムガラスと併せて示す。ソーダライムガラスと比較して、低比重、高硬度であり、カバーガラスとして好適であるといえる。また、歪点がソーダライムガラスよりも40℃以上高く、3-2で述べた、応力の緩和による表面圧縮応力の低下が小さいため、より高い応力を付与することが期待できる。

スマートフォンの旺盛な需要に対応するためには、ガラスの安定した供給が必要であるとの考えから、Dragontrail™は生産性が高いフロート法による量産製造を目標として開発された。高歪点のガラスは、ソーダライムガラスよりも高い粘性を有しフロート法による成形は難度が高いが、組成および溶解・成形技術の融合により、フロート窯での成形を可能とした。実際に2009年よりフロート法による生産の実績を有しており、標準的には48インチ×29インチのサイズの板で供給することができる。素板の厚みについては、0.5mmから5mm以上まで対応することが可能である。なお、PbO、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの環境に悪影響を与える成分は含まれていないこともDragontrail™の特長の一つである。

Table 1 Typical properties of Dragontrail

Property	Dragontrail	Soda-lime
Mechanical Property		
Density (g/cm <sup>3</sup> )	2.48	2.50
Young's Modulus (GPa)	74	73
Shear Modulus (GPa)	30	30
Poisson's Ratio	0.23	0.21
Vickers hardness (before C/S)	595	533
Vickers hardness (after C/S)	673	580
Thermal property		
Tg (°C)	604	555
Softening point (°C)	831	733
Annealing point (°C)	606	554
Strain point (°C)	556	511
CTE (50-350°C) (×10 <sup>-7</sup> /°C)	98	85
Optical property		
Refractive index, n <sub>d</sub>	1.51	1.52
Photoelastic constant (nm/cm/MPa)	28.3	25.6
Electrical property		
Volume Resistivity (log Ω·cm)	8.4	8.5

## 6. Dragontrail™の化学強化特性

Dragontrail™は、前述の通り、イオン交換としては、Na<sup>+</sup>→K<sup>+</sup>のタイプである。このガラスに対して硝酸カリウムを用いてイオン交換した場合の、表面圧縮応力値 (Compressive Stress: CS) および圧縮応力層深さ (Depth of Layer: DOL) の関係をFig.3に示す。図中の楕円の範囲が、400℃～450℃、10時間程度までの間化学強化を行った場合の化学強化特性を示している。比較として、ソーダライムガラスにおける範囲を示す。ここで、CSおよびDOLについては、表面応力測定装置 (折原製作所製FSM-6000) を用いて測定を行った。Dragontrail™は、ソーダライムガラスと比較して、同程度の化学強化条件でもDOLを大きくすることができ、さらにCSも大きくすることができる。

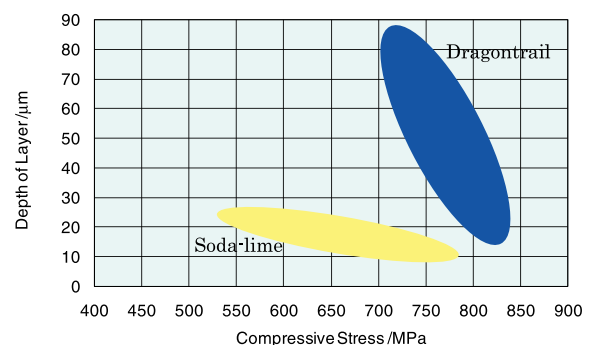


Fig.3 Chemical strengthening characteristics of Dragontrail™

## 7. Dragontrail™の強度特性

6.で述べたように、Dragontrail™は、ソーダライムガラスよりも高いCSと、大きいDOLを、同程度の温度・時間で得ることができる。そのため、強度およびダメージ耐性に優れており、信頼性が高いカバーガラスを得られることが期待される。そこで、ソーダライムガラスの強化品との強度の比較を行った。

Fig.4に化学強化を行ったDragontrail™およびソーダライムガラスの3点曲げ強度のワイブルプロットを示す。ソーダライムガラスは、強度が低く、さらに、500MPa以下の低強度のものが表れているのに対し、Dragontrail™は、低強度のサンプルが見られていない。これは、ソーダライムにおけるCS、DOLが624MPa、10μmであるのに対して、Dragontrail™ではそれぞれ、711MPa、46μmであり、高いCSが強度を向上させ、大きなDOLが傷つき性に対する耐性を付与したためであると考えられる。

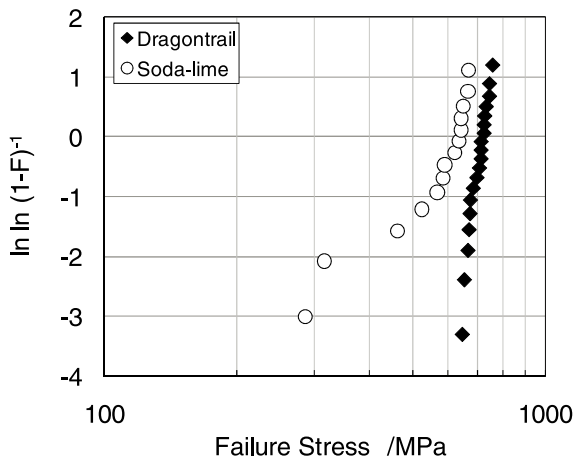


Fig.4 Weibull plot of 3-point bending strength of Dragontrail™ and soda-lime glass after chemical strengthening

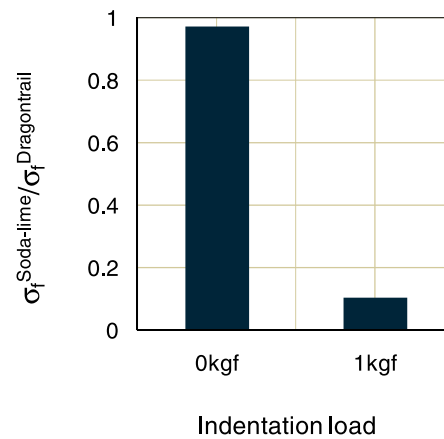


Fig.5 Ring on ring failure strength of Dragontrail™ compared to that of soda-lime glass

実際の使用においては、モバイル機器を路面などに落下させた衝撃によって、ガラスが割れることが想定される。このとき、ガラスに硬い物体が接触あるいは衝突することによって、ガラスに亀裂が発生すると考えることができる。ガラスの表面から垂直に入る亀裂は、著しい強度の低下をもたらす。そのため、傷つきに対する耐性が重要である。化学強化ガラスの傷つきにくさの評価としては、ピッカース圧子を圧入して、その圧痕からの亀裂の発生挙動により評価する方法が報告されている<sup>(12)(13)(14)</sup>。本報告でも、化学強化ガラスの傷つきにくさの評価のためにピッカース圧子によるインデンテーションを用い、ピッカース圧子によるインデンテーションを用い、ピッカース圧子を1kgfで圧入したガラスに対して、圧入面側から割れるようにしてリングオンリング試験を行うことでダメージの受けやすさを評価した。結果をFig.5に示す。図中で、 $\sigma_f^{\text{Soda-lime}} / \sigma_f^{\text{Dragontrail}}$ は、Dragontrail™の平均強度に対する、ソーダライムガラスの平均強度の比率を示す。ソーダライムガラスにおいては、1kgfの圧入後でも著しく強度が低下しているのに対し、Dragontrail™は強度が維持されており、その比率は1kgfで約0.1であった。このことから、Dragontrail™は、加傷条件においては、10倍の強度を維持することができる。このことは、Dragontrail™では、亀裂の発生が抑制されているためであると考えられる。この点からも、Dragontrail™を用いることによって、信頼性の高いカバーガラスが得られるといえる。

## 8. 終わりに

スマートフォンやタブレットPCなどのモバイル情報機器用ディスプレイのカバーガラスに適した化学強化ガラスである、Dragontrail™について概説した。このような情報機器は、インターネットを通じて、人と人とのコミュニケーションを促進し、さらには、国境を越えたリアルタイムの情報の発信や共有のためのツールとなりつつある。このような重要な位置を占めるデバイスの最も中心となるディスプレイを保護するためのカバーガラスの位置づけは今後もますます重要となってくる。我々は、今回発表したDragontrail™をさらに改良し、より信頼性の高いガラス、より製造しやすいガラスの開発を目指している。

—参考文献—

- (1) S. Karlsson, B. Johnson and Christina Stålhandske, *Glass Technology: European Journal of Glass Science and Technology Part A*, **51** 41 (2010)
- (2) H.M. Garfinkel, *Glass Industry*, **50** 28 (1969)
- (3) 泉谷徹郎監修, "新しいガラスとその物性 第12章 化学強化ガラス" p450, (1984) 経営システム研究所, 東京
- (4) R.F. Barthoromew and H.M. Garfinkel, "Glass: Science and Technology, Vol.5, Chapter 6 "Chemical strengthening of glass" p217 (1980) Academic Press
- (5) M.E. Nordberg, E.L. Mochel, H.M.Garfinkel and J.S. Olcott, *J.Am.Ceram.Soc.*, **47** 215 (1964)
- (6) 太田博紀, 旭硝子研究報告 **26** 85 (1976)
- (7) 特開昭62-187410
- (8) Morihisa Hara, 旭硝子研究報告 **21** 19 (1971)
- (9) 原守久, 旭硝子研究報告 **20** 15 (1970)
- (10) Y. Kuroki, M. Ueki, T. Sugawara, E. Ichikura, T. Yano, J. Lee, F. Funabiki and S. Shibata, *Proc. ICG XX*, O-07-002 (2004)
- (11) T. Yano, J. Lee, F. Funabiki, S. Shibata, E. Ichikura, Y. Kuroki, M. Ueki and T. Sugawara, *Proc. ICG XX*, O-07-003 (2004)
- (12) R. Tandon and D. J. Green, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** 970 (1990)
- (13) R. Tandon, D. J. Green and R.F. Cook, *J. Am. Ceram.Soc.* **73** 2619 (1990)
- (14) D. J. Morris, S. B. Myers and R. F. Cook, *J. Mat. Sci.* **39** 2399 (2004)