

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6328559号
(P6328559)

(45) 発行日 平成30年5月23日(2018.5.23)

(24) 登録日 平成30年4月27日(2018.4.27)

(51) Int.Cl.

F I

C O 3 C 21/00 (2006.01)
 C O 3 C 3/093 (2006.01)
 C O 3 C 3/091 (2006.01)
 C O 3 C 3/089 (2006.01)
 C O 3 C 3/085 (2006.01)

C O 3 C 21/00 1 O 1
 C O 3 C 3/093
 C O 3 C 3/091
 C O 3 C 3/089
 C O 3 C 3/085

請求項の数 11 (全 39 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-544863 (P2014-544863)
 (86) (22) 出願日 平成24年11月29日(2012.11.29)
 (65) 公表番号 特表2015-505804 (P2015-505804A)
 (43) 公表日 平成27年2月26日(2015.2.26)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2012/066960
 (87) 国際公開番号 W02013/082225
 (87) 国際公開日 平成25年6月6日(2013.6.6)
 審査請求日 平成27年11月20日(2015.11.20)
 (31) 優先権主張番号 61/565,196
 (32) 優先日 平成23年11月30日(2011.11.30)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 397068274
 コーニング インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148
 31 コーニング リヴァーフロント ブ
 ラザ 1
 (74) 代理人 100073184
 弁理士 柳田 征史
 (74) 代理人 100090468
 弁理士 佐久間 剛
 (72) 発明者 マウロ, ジョン クリストファー
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148
 30 コーニング スカイライン ドライ
 ヴ 10712エー

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 着色アルカリアルミノケイ酸塩ガラス物品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも約500MPaを含んでなる圧縮応力()下にある少なくとも1つの表面を有し、かつ、前記圧縮応力()下の前記少なくとも1つの表面が、少なくとも約15μmを含んでなる層の深さ(DOL)を示す、イオン交換された着色ガラスの製造方法であって、

少なくとも約40モル%のSiO₂と、あらかじめ選択された色を付与するために配合される1種以上の金属含有ドーパントとして、Au、V、La、Ce、Gd、Tb、Dy、Tm、YbおよびLuの1種以上とを含んでなるガラスに対し、約64時間までのイオン交換処理(IOX)を施す工程、
 を含んでなることを特徴とする製造方法。

【請求項 2】

分光光度計を使用する正透過測定から決定される、前記イオン交換処理(IOX)後の前記着色ガラスと、前記イオン交換処理(IOX)前の前記ガラスとのCIELAB色空間座標の色差($E = [\{L^*\}^2 + \{a^*\}^2 + \{b^*\}^2]^{0.5}$)が:

1. 約200nm~2500nmの間で得られる測定結果が、10°の観察者角度およびCIE発光物Aに関してCIELAB色空間座標で示される場合、約8.2まで、または

2. 約200nm~2500nmの間で得られる測定結果が、10°の観察者角度およびCIE発光物F02に関してCIELAB色空間座標で示される場合、約9.1ま

で、または

3. 約 200 nm ~ 2500 nm の間で得られる測定結果が、10° の観察者角度および CIE 発光物 D65 に関して CIE L A B 色空間座標で示される場合、約 8.4 まで、または

4. 約 360 nm ~ 750 nm の間で得られる測定結果が、10° の観察者角度および CIE 発光物 A に関して CIE L A B 色空間座標で示される場合、約 5.2 まで、または

5. 約 360 nm ~ 750 nm の間で得られる測定結果が、10° の観察者角度および CIE 発光物 F02 に関して CIE L A B 色空間座標で示される場合、約 6.3 まで、または

6. 約 360 nm ~ 750 nm の間で得られる測定結果が、10° の観察者角度および CIE 発光物 D65 に関して CIE L A B 色空間座標で示される場合、約 6.5 まで、

の色差を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載のイオン交換された着色ガラスの製造方法。

【請求項 3】

前記ガラスが： Al_2O_3 ；R が、Li、Na、K、Rb および Cs の 1 種以上を含んでなる R_2O の形態の少なくとも 1 種のアルカリ金属酸化物；ならびに B_2O_3 、 K_2O 、 MgO 、 ZnO および P_2O_5 の 1 種以上をさらに含むものであることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載のイオン交換された着色ガラスの製造方法。

【請求項 4】

前記ガラスは、

SiO_2 が約 40 モル% ~ 約 70 モル% を構成し、

Al_2O_3 が約 0 モル% ~ 約 25 モル% を構成し、

B_2O_3 が 0 モル% ~ 約 10 モル% を構成し、

Na_2O が約 5 モル% ~ 約 35 モル% を構成し、

K_2O が 0 モル% ~ 約 2.5 モル% を構成し、

MgO が 0 モル% ~ 約 8.5 モル% を構成し、

ZnO が 0 モル% ~ 約 2 モル% を構成し、

P_2O_5 が約 0 ~ 約 10 % を構成し、

CaO が 0 モル% ~ 約 1.5 モル% を構成し、

Li_2O が 0 モル% ~ 約 20 モル% を構成し、

Rb_2O が 0 モル% ~ 約 20 モル% を構成し、かつ

Cs_2O が 0 モル% ~ 約 20 モル% を構成する

ものであることを特徴とする、請求項 1 から 3 いずれか 1 項に記載のイオン交換された着色ガラスの製造方法。

【請求項 5】

$\text{R}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{ZnO}$ のモル% の合計が少なくとも約 25 モル% を構成することを特徴とする、請求項 3 に記載のイオン交換された着色ガラスの製造方法。

【請求項 6】

前記着色ガラスが、約 1 mm までの厚さを有するガラス物品であることを特徴とする、請求項 1 から 5 いずれか 1 項に記載のイオン交換された着色ガラスの製造方法。

【請求項 7】

前記ガラスが、F、Cl、Br、I、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 、 CeO_2 および SnO_2 の 1 種以上を含んでなる少なくとも 1 種の清澄剤をさらに含んでなることを特徴とする、請求項 1 から 6 いずれか 1 項に記載のイオン交換された着色ガラスの製造方法。

【請求項 8】

前記ガラスがアルミノケイ酸塩を含んでなり、該ガラスの少なくとも 1 つの表面を、

a .

i . 前記アルミノケイ酸塩ガラスがリチウムアルミノケイ酸塩ガラスを含んでなる場

10

20

30

40

50

合、リチウムイオンと交換可能なナトリウム、カリウム、ルビジウムおよび／またはセシウムの１種以上のイオン、あるいは

i i . 前記アルミノケイ酸塩ガラスがナトリウムアルミノケイ酸塩ガラスを含んでなる場合、ナトリウムイオンと交換可能なカリウム、ルビジウムおよび／またはセシウムの１種以上のイオン、あるいは

i i i . 前記アルミノケイ酸塩ガラスがカリウムアルミノケイ酸塩ガラスを含んでなる場合、カリウムイオンと交換可能なルビジウムおよび／またはセシウムの１種以上のイオン

を含んでなる、強化イオン供給源を含んでなる１種以上の塩、ならびに

b . 前記１種以上の金属含有ドーパントの供給源

を含んでなる浴であって、約 350 ～ 約 500 の温度の浴と連絡する工程を含んでなることを特徴とする、請求項 1 から 7 いずれか 1 項に記載のイオン交換された着色ガラスの製造方法。

【請求項 9】

強化イオン供給源を含んでなる１種以上の塩が、ハロゲン化物、シアン化物、炭酸塩、酸化窒素ラジカル、塩素酸塩、硫化物、亜硫酸塩および硫酸塩の１種以上の配合物をさらに含んでなることを特徴とする、請求項 8 に記載のイオン交換された着色ガラスの製造方法。

【請求項 10】

少なくとも約 500 MPa を含んでなる圧縮応力 () 下にある少なくとも１つの表面を有し、かつ、前記圧縮応力 () 下の前記少なくとも１つの表面が、少なくとも約 15 μm を含んでなる層の深さ (D O L) を示す、イオン交換された着色ガラスの製造方法であって、

少なくとも約 40 モル%の S i O₂ と、あらかじめ選択された色を付与するために配合される１種以上の金属含有ドーパントとして、A u、V、T i、L a、C e、G d、T b、D y、T m、Y b および L u の１種以上とを含んでなるガラスに対し、約 64 時間までのイオン交換処理 (I O X) を施す工程、

を含んでなり、かつ、

前記ガラスがアルミノケイ酸塩を含んでなり、該ガラスの少なくとも１つの表面を、

a .

i . 前記アルミノケイ酸塩ガラスがリチウムアルミノケイ酸塩ガラスを含んでなる場合、リチウムイオンと交換可能なナトリウム、カリウム、ルビジウムおよび／またはセシウムの１種以上のイオン、あるいは

i i . 前記アルミノケイ酸塩ガラスがナトリウムアルミノケイ酸塩ガラスを含んでなる場合、ナトリウムイオンと交換可能なカリウム、ルビジウムおよび／またはセシウムの１種以上のイオン、あるいは

i i i . 前記アルミノケイ酸塩ガラスがカリウムアルミノケイ酸塩ガラスを含んでなる場合、カリウムイオンと交換可能なルビジウムおよび／またはセシウムの１種以上のイオン

を含んでなる、強化イオン供給源を含んでなる１種以上の塩、ならびに

b . 前記１種以上の金属含有ドーパントの供給源

を含んでなる浴であって、約 350 ～ 約 500 の温度の浴と連絡する工程を含んでなることを特徴とする製造方法。

【請求項 11】

強化イオン供給源を含んでなる１種以上の塩が、ハロゲン化物、シアン化物、炭酸塩、酸化窒素ラジカル、塩素酸塩、硫化物、亜硫酸塩および硫酸塩の１種以上の配合物をさらに含んでなることを特徴とする、請求項 10 に記載のイオン交換された着色ガラスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【優先権】

【 0 0 0 1 】

本出願は、2011年11月30日出願の米国仮特許出願第61/565196号の米国特許法第119条に基づく優先権の利点を主張する。上記米国仮特許出願の全内容は依拠されて、全体的に参照によって本明細書に組み込まれる。

【技術分野】

【 0 0 0 2 】

本開示の実施形態の態様および/または実施形態は、一般に、ガラス材料技術の分野に関し、特にアルカリアルミノケイ酸塩ガラス材料技術の分野に関する。また、本開示の実施形態の態様および/または実施形態は、イオン交換処理後にその原色を実質的に維持するイオン交換可能な着色ガラス組成物；イオン交換処理によってあらかじめ選択された色を付与することができるイオン交換可能な着色可能なガラス組成物；イオン交換（IOX）着色ガラス組成物；IOX着色ガラス組成物の、またはそれらを含む物品もしくは機械もしくは装置；およびIOX着色ガラス組成物を製造するための1つ以上の方法の1つ以上に関する。

10

【背景技術】

【 0 0 0 3 】

ガラス物品は、電子工学用途、自動車用途、さらには建築用途などの様々な消費者向け、および商業的用途で一般に利用される。例えば、携帯電話、コンピューターモニター、GPSデバイス、テレビなどの消費者向け電子デバイスは、一般に、ディスプレイの一部としてガラス基板を組み込む。これらのデバイスのいくつかにおいて、ガラス基板は、ディスプレイがタッチスクリーンである場合など、タッチ機能を可能にするためにも利用される。これらのデバイスの多くは携帯用であるため、そのようなデバイスで組み込まれるガラス物品が、使用および輸送の間、衝撃および/またはひっかき傷などの損傷に耐えるために十分に強硬であることが望ましい可能性がある。

20

【 0 0 0 4 】

透明アルカリアルミノケイ酸塩ガラスのCorning GORILLA（登録商標）ガラスは、高い強度および損傷耐性を達成するその能力のため、良好な製品である。現在までのところ、このアルカリアルミノケイ酸塩ガラスが、可視光の透過を必要とする用途のために主に使用されている。しかしながら、製品の色および/または美学に関する新しい潜在的用途は、透明アルカリアルミノケイ酸塩ガラスで対処されない。

30

【 0 0 0 5 】

製品の色および/または美学を達成するという課題は、イオン交換処理（IOX）の後にそれらの原色を実質的に維持する1種以上のイオン交換可能な着色ガラス組成物；イオン交換処理（IOX）によって1種以上のあらかじめ選択された色を付与することができる1種以上のイオン交換可能な着色可能なガラス組成物；1種以上のイオン交換（IOX）着色ガラス組成物；1種以上のIOX着色ガラス組成物を製造するための1つ以上の方法によって解決される。そのような1種以上のイオン交換可能な着色ガラス組成物、および/あるいは1種以上のイオン交換可能な着色可能なガラス組成物は、GORILLA（登録商標）ガラスのイオン交換性特徴と、ステンドグラス技術で見られる深度および幅の色とを組み合わせることができる。一態様において、そのような1種以上のイオン交換可能な着色ガラス組成物は、イオン交換処理（IOX）後に変色を示さない。また、そのような1種以上のIOX着色ガラス組成物は、GORILLA（登録商標）ガラスの高い強度および損傷耐性と、ステンドグラス技術で見られる深度および幅の色とを組み合わせる。そのために、上記1種以上のガラス組成物は、例えば、下側またはバックプレートとして個人電子デバイスで、および/または保護シェル/ケースとして家庭用機器で利用され得、そして/または組み込まれ得る。

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

さらに、工業的規模で製品の色および/または美学を達成することの課題は、例えば電

50

子デバイスへの組み込みのために、薄ガラス基板の製造で今日一般に使用されるダウン・ドロッププロセスおよびスロット・ドロッププロセスなどの大規模な板ガラス製造法に適合可能な上記１種以上のガラス組成物によって解決される。

【課題を解決するための手段】

【０００７】

本開示の実施形態のいくつかの態様および／または実施形態は、イオン交換処理（ＩＯＸ）の後にそれらの原色を実質的に維持する１種以上のイオン交換可能な着色ガラス組成物；イオン交換処理（ＩＯＸ）によって１種以上のあらかじめ選択された色を付与することができる１種以上のイオン交換可能な着色可能なガラス組成物；１種以上のＩＯＸ着色ガラス組成物；および１種以上のＩＯＸ着色ガラス組成物を製造するための１つ以上の方法に関する。

10

【０００８】

組成物に関するいくつかの態様に関して、そのような１種以上のイオン交換可能な着色ガラス組成物、および／またはそのような１種以上のイオン交換可能な着色可能なガラス組成物、および／またはそのような１種以上のＩＯＸ着色ガラス組成物は、少なくとも約４０モル％の SiO_2 を含んだ。他の態様に関して、そのような１種以上のイオン交換可能な着色ガラス組成物、および／またはそのような１種以上のＩＯＸ着色ガラス組成物は、あらかじめ選択された色（例えば、あらかじめ選択された色調（例えば、赤、オレンジ、黄、緑、青および紫の濃淡）、あらかじめ選択された彩度、あらかじめ選択された輝度、および／またはあらかじめ選択された光沢のいずれか１つ以上）を付与するために調製された１種以上の金属含有ドーパントを含む。

20

【０００９】

他の態様に関して、そのような１種以上のイオン交換可能な色ガラス組成物、および／あるいはそのような１種以上のイオン交換可能な着色可能なガラス組成物は、例えば、約６４時間までのイオン交換処理（ＩＯＸ）の後、少なくとも約５００ＭＰａの圧縮応力（ σ_c ）および少なくとも約１５ μm の層の深さ（ＤＯＬ）で、ＩＯＸ着色ガラスが少なくとも１つの表面を有するように配合される。

【００１０】

１種以上のイオン交換可能な着色ガラス組成物に関する態様に関して、そのような組成物は、約６４時間までのイオン交換処理（ＩＯＸ）の後、色は、色あせたり、色落ちしたりすることなく、もとの色調を実質的に保持する（例えば、実質的に耐色性である）ように配合される。実質的な色の保持に関する態様において、ＩＯＸ処理後およびＩＯＸ処理前のそのような１種以上のイオン交換可能なガラス組成物のあらかじめ選択された色の $\text{CIE L}^*a^*b^*$ 色空間座標の色の差は、分光光度計を使用する正透過測定から決定される、 $E = [\{L^*\}^2 + \{a^*\}^2 + \{b^*\}^2]^{0.5}$ によって特徴づけられてよい。

30

【００１１】

組成物に関する態様に戻ると、そのような１種以上のイオン交換可能な着色ガラス組成物、および／またはそのような１種以上のイオン交換可能な着色可能なガラス組成物、および／またはそのような１種以上のＩＯＸ着色ガラス組成物は、また、約４０モル％～約７０モル％の SiO_2 を含んでもよく、 Al_2O_3 が約０モル％～約２５モル％を構成し、 B_2O_3 が０モル％～約１０モル％を構成し、 Na_2O が約５モル％～約３５モル％を構成し、 K_2O が０モル％～約２．５モル％を構成し、 MgO が０モル％～約８．５モル％を構成し、 ZnO が０モル％～約２モル％を構成し、 P_2O_5 が約０～約１０％を構成し、 CaO が０モル％～約１．５モル％を構成し、 Rb_2O が０モル％～約２０モル％を構成し、かつ Cs_2O が０モル％～約２０モル％を構成する。上記の１つ以上のいずれかの１つ以上の部分的な範囲が考察されることは認識されるであろう。

40

【００１２】

本開示の実施形態の他の態様および／または実施形態は、圧縮応力（ σ_c ）および層の深さ（ＤＯＬ）で少なくとも１つの表面を有し、かつあらかじめ選択された色を有する着

50

色ガラス物品の製造方法に関する。そのような方法は、少なくとも約40モル%の SiO_2 を有するアルミノケイ酸塩ガラス物品の少なくとも1つの表面と、例えば、約350～約500の温度で、圧縮応力()、層の深さ(DOL)、およびアルミノケイ酸塩ガラスの少なくとも1つの表面においてあらかじめ選択された色を与えるために約64時間までの十分な時間でのアルミノケイ酸塩ガラス物品のイオン交換処理によって、あらかじめ選択された色をアルミノケイ酸塩ガラス物品に付与するように配合された量で1種以上の金属含有ドーパント供給源を含む浴とを連絡する工程を含むことができる。いくつかの他の態様において、圧縮応力()は少なくとも約500MPaであってよく、層の深さ(DOL)は少なくとも約15 μm であってよいことは認識されるであろう。態様において、浴は、1種以上の強化イオン供給源、例えばカリウム供給源を含む1種以上の塩；1種以上の金属含有ドーパント供給源；およびイオン交換処理温度以下の熔融温度を使用して配合される。他の態様において、1種以上の塩は、1種以上の金属ハロゲン化物、シアン化物、炭酸塩、クロム酸塩、酸化窒素ラジカル、マンガン酸塩、モリブデン酸塩、塩素酸塩、硫化物、亜硫酸塩、硫酸塩、バナジル、バナジウム酸塩、タングステン酸塩および上記の2種以上の組合せの配合物、あるいは金属ハロゲン化物、炭酸塩、クロム酸塩、硝酸塩、マンガン酸塩、硫化物、亜硫酸塩、硫酸塩、バナジル、バナジウム酸塩の1種以上の配合物、および上記の2種以上の組合せであってもよい。

10

【0013】

IOXの後にそれらの原色を実質的に維持する1種以上のイオン交換可能な着色ガラス組成物；IOXによって1種以上のあらかじめ選択された色を付与することができる1種以上のイオン交換可能な着色可能なガラス組成物；1種以上のIOX着色ガラス組成物；および/または1種以上のIOX着色ガラス組成物を製造するための1つ以上の方法に関するいずれかの態様において、イオン交換処理(IOX)は、約350～500および/または約1時間～64時間で実行されてもよい。

20

【0014】

また、そのような1種以上のイオン交換可能な色ガラス組成物、および/またはそのような1種以上であるイオン交換可能な着色可能なガラス組成物、および/またはそのような1種以上のIOX着色ガラス組成物に関するいずれかの態様において、約1mmまで、またはそれ以上の厚さを有するガラス物品は、そのような組成物を使用して製造され得る。

30

【0015】

IOXの後にそれらの原色を実質的に維持する1種以上のイオン交換可能な着色ガラス組成物；IOXによって1種以上のあらかじめ選択された色を付与することができる1種以上のイオン交換可能な着色可能なガラス組成物；1種以上のIOX着色ガラス組成物；および/または1種以上のIOX着色ガラス組成物を製造するための1つ以上の方法に関するいずれかの態様において、着色剤は、あらかじめ選択された色(例えば、あらかじめ選択された色調{例えば、赤、オレンジ、黄、緑、青および紫の濃淡}、あらかじめ選択された彩度、あらかじめ選択された輝度、および/またはあらかじめ選択された光沢のいずれか1つ以上)をガラスに付与するように配合された量で1種以上の金属含有ドーパントを含み得る。そのような1種以上の金属含有ドーパントには、いくつかの態様において、1種以上の遷移金属、1種以上の希土類元素、あるいは1種以上の遷移金属および1種以上の希土類元素が含まれ、他の態様において、1種以上のAu、Ag、Cu、Ni、Co、Fe、Mn、Cr、V、Ti、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuが含まれ、さらに他の態様において、あらかじめ選択された色を付与するために配合されるドーパントを含有する1種以上の金属は、1種以上のAu、Ag、Cu、Ni、Co、Fe、Mn、CrおよびVを含んでなる。

40

【0016】

本開示の実施形態のなお他の態様および/または実施形態は、本明細書に開示および記載されるように、1種以上の耐色性のイオン交換可能なガラス組成物の1つ以上の製造方法に関する。いくつかの態様において、1つ以上の方法は、圧縮応力()および層の

50

深さ（DOL）で、ガラス物品の表面から層の深さの方へ延在する層を有する１種以上のガラス物品を与える。１つ以上の方法は、約５００ までの温度で、約６４時間まで、任意選択的に約１６時間まで、層を形成するために十分な時間で、アルカリアルミノケイ酸塩ガラス物品の１つの表面にイオン交換浴を受けさせることを含むことができる。さらなる態様において、浴は、本明細書に開示および記載されるように、あらかじめ選択された色を付与するために配合された１種以上の金属含有ドーパントを含む少なくとも１種の着色剤を含んでなることができる。

【００１７】

本開示の実施形態の他の態様、実施形態、特徴および利点の多くは、以下の説明および添付の図面から明らかであろう。説明および／または添付の図面において、個々に適用されるか、またはいずれかの様式で互いに組み合わせられることが可能な本開示の実施形態の例示的な態様および／または実施形態が参照される。そのような実施形態の態様および／または実施形態は、本開示の完全な範囲を表さない。参照は、したがって、本開示の完全な範囲を解釈するための本明細書の請求項になされなければならない。簡潔さのために、本明細書で明かにされる値のいずれの範囲でも、範囲内の全ての値が考えられ、そして当該の具体的に述べられた範囲内の実際的な数値である終点を有するいずれかの部分的な範囲を列挙する請求項を支持するものとして解釈される。仮定的な実例として、約１～５の範囲の本開示における記載は、以下の範囲のいずれかに請求項を支持するものとして考えられるであろう：１～５、１～４、１～３、１～２、２～５、２～４、２～３、３～５、３～４および４～５。また、簡潔さのため、「である（is, are）」、「含む」、「有する」、「含んでなる」などの用語は便宜上の語であり、そして用語を限定するように解釈されず、適切であれば、「含んでなる」、「本質的になる」、「なる」などの用語を包含し得る。

【００１８】

本開示のこれらおよび他の態様、利点および顕著な特徴は、以下の説明、添付の図面および添付された請求項から明白になるであろう。

【００１９】

本明細書に参照される図面は、明細書の一部を形成する。図面に示される特徴は、他に明白に示されない限り、そして反対の意味が記載されない限り、本開示の実施形態の全てではないが、いくつかの実例となるように意味される。同類の参照番号が図面で同様の（必ずしも同一ではない）構成要素および／または特徴に相当するが、簡潔さのために、以前に説明された機能を有する参照番号または特徴は、そのような構成要素および／または特徴が見られる他の図面と関連して必ずしも記載されなくてもよい。

【図面の簡単な説明】

【００２０】

【図１】本開示の実施形態の態様および／または実施形態に従って製造されたイオン交換可能な着色ガラス組成物およびIOX着色ガラス組成物の色あせたり、色落ちしたりすることなく、もとの色調を保持すること（例えば、耐色性）を示す写真（カラーから白黒に変更されている）のマトリックスを示す。

【図２】本開示の実施形態の態様および／または実施形態によるIOX着色ガラス組成物（すなわち、試料１～１８）の基板に関する、４１０ でのイオン交換処理（IOX）時間（ t [時間]）の関数としての圧縮応力（ σ ）を示す。

【図３】本開示の実施形態の態様および／または実施形態による図２のIOX着色ガラス組成物（すなわち、試料１～１８）の基板に関する、４１０ でのIOX時間（ t [時間]）の関数としての層の深さ（DOL）を示す。

【図４】本開示の実施形態の態様および／または実施形態に従って４１０ で２ [時間] のIOXによって製造されたIOX着色ガラス組成物（すなわち、試料１～６）の基板に関する、波長 λ [nm] の関数としての透過率 [%] を示す。

【図５】鉄（Fe）ドーパントを使用して着色されたイオン交換可能なガラスA、ならびに本開示の実施形態の態様および／または実施形態による図１の４５０ で２ [時間]、

4 1 0 で 3 2 [時間] および 4 1 0 で 6 4 [時間] の I O X による相当する I O X 着色ガラス組成物 (すなわち、それぞれ、試料 1 9、2 5 および 3 1) の基板に関する、波長 [nm] の関数としての透過率 [%] を示す。

【図 6】バナジウム (V) ドーパントを使用して着色されたイオン交換可能なガラス B、ならびに本開示の実施形態の態様および / または実施形態による図 1 の 4 5 0 で 2 [時間]、4 1 0 で 3 2 [時間] および 4 1 0 で 6 4 [時間] の I O X による相当する I O X 着色ガラス組成物 (すなわち、それぞれ、試料 2 0、2 6 および 3 2) の基板に関する、波長 [nm] の関数としての透過率 [%] を示す。

【図 7】クロム (Cr) ドーパントを使用して着色されたイオン交換可能なガラス C、ならびに本開示の実施形態の態様および / または実施形態による図 1 の 4 5 0 で 2 [時間]、4 1 0 で 3 2 [時間] および 4 1 0 で 6 4 [時間] の I O X による相当する I O X 着色ガラス組成物 (すなわち、それぞれ、試料 2 1、2 7 および 3 3) の基板に関する、波長 [nm] の関数としての透過率 [%] を示す。

【図 8】コバルト (Co) ドーパントを使用して着色されたイオン交換可能なガラス D、ならびに本開示の実施形態の態様および / または実施形態による図 1 の 4 5 0 で 2 [時間]、4 1 0 で 3 2 [時間] および 4 1 0 で 6 4 [時間] の I O X による相当する I O X 着色ガラス組成物 (すなわち、それぞれ、試料 2 2、2 8 および 3 4) の基板に関する、波長 [nm] の関数としての透過率 [%] を示す。

【図 9】銅 (Cu) ドーパントを使用して着色されたイオン交換可能なガラス E、ならびに本開示の実施形態の態様および / または実施形態による図 1 の 4 5 0 で 2 [時間]、4 1 0 で 3 2 [時間] および 4 1 0 で 6 4 [時間] の I O X による相当する I O X 着色ガラス組成物 (すなわち、それぞれ、試料 2 3、2 9 および 3 5) の基板に関する、波長 [nm] の関数としての透過率 [%] を示す。

【図 10】金 (Au) ドーパントを使用して着色されたイオン交換可能なガラス E、ならびに本開示の実施形態の態様および / または実施形態による図 1 の 4 5 0 で 2 [時間]、4 1 0 で 3 2 [時間] および 4 1 0 で 6 4 [時間] の I O X による相当する I O X 着色ガラス組成物 (すなわち、それぞれ、試料 2 4、3 0 および 3 6) の基板に関する、波長 [nm] の関数としての透過率 [%] を示す。

【図 11】本開示の実施形態の態様および / または実施形態による 5 重量 % AgNO_3 - 9 5 重量 % KNO_3 浴を使用して 4 1 0 で 8 [時間] の I O X による銀 (Ag) ドーパントを使用して着色された I O X ガラス組成物 (すなわち、イオン交換可能な透明ガラス G を使用して製造された試料 3 7 ~ 6 1) の基板に関する、波長 [nm] の関数としての 1 mm の経路の長さに関する内部吸光度 [%] を示す。

【図 12】本開示の実施形態の態様および / または実施形態による 5 重量 % AgNO_3 - 9 5 重量 % KNO_3 浴を使用して 4 1 0 で 8 [時間] の I O X による銀 (Ag) ドーパントを使用して着色された I O X ガラス組成物 (すなわち、イオン交換可能な透明ガラス G を使用して製造された試料 3 7 ~ 6 1) の基板に関する、図 11 の波長 [nm] の関数としての 1 mm の経路の長さに関する内部吸光度 [%] の詳細を示す。

【発明を実施するための形態】

【0021】

本開示の実施形態の態様および / または実施形態の以下の説明において、その一部分を形成し、かつ本開示が実施されてよい具体的な実施形態の態様および / または実施形態を実例として示す添付の図面が参照される。これらの実施形態の態様および / または実施形態は、当業者が本開示を実施することができるよう十分に詳細に記載されるが、それにもかかわらず、それによって本開示の範囲の限定が意図されないことは理解されるであろう。関連技術における本開示を入手した当業者が思いつくであろう、本明細書に説明される特徴の変更およびさらなる修正、ならびに本明細書に説明される原理のさらなる応用は、本開示の範囲内であると考えられる。特に、他の実施形態の態様および / または実施形態が利用されてもよく、論理的变化 (例えば、限定されないが、化学的、組成的 {例えば、限定されないが、化学薬品、材料などのいずれか 1 つ以上}、電氣的、電気化学的、電気

10

20

30

40

50

機械的、電気光学的、機械的、光学的、物理的、生理化学的などのいずれか1つ以上)および他の変化が、本開示の精神または範囲から逸脱することなくともよい。したがって、以下の説明は限定的に解釈されることなく、本開示の実施形態の態様および/または実施形態の範囲は添付の請求項によって定義される。「上部」、「底部」、「外側」、「内側」などの用語は、従来の用語であり、用語を限定するように解釈されないことも理解される。また本明細書に特に明記されない限り、値の範囲は、範囲の上限および下限の両方を含む。例えば、約1~10モル%の範囲は、1モル%および10モル%の値を含む。

【0022】

前述のように、本開示の様々な実施形態の態様および/または実施形態は、本開示の1種以上のIOX着色ガラス組成物から形成され、そして/またはそれを含む物品および/または機械若しくは装置に関する。一例として、イオン交換可能な着色ガラス組成物、イオン交換可能な着色可能なガラス組成物、および/またはIOX着色ガラス組成物は、コンピュータおよびコンピュータアクセサリ、例えば、「マウス」、キーボード、モニター(例えば、冷陰極蛍光(CCLバックライト付LCD)、発光ダイオード(LEDバックライト付LCD)など、プラズマディスプレイパネル(PDP)などのいずれかであってよい液晶ディスプレイ(LCD)、ゲームコントローラー、タブレット、親指ドライブ、外部ドライブ、ホワイトボードなど; パーソナルデジタルアシスタント(PDA); 携帯用ナビゲーションデバイス(PND); 携帯用在庫管理デバイス(PID); エンターテインメントデバイスおよび/またはセンター、デバイスおよび/またはセンターアクセサリ例えば、チューナー、メディアプレーヤー(例えば、レコード、カセット、ディスク、ソリッドステートなど)、ケーブルおよび/または衛星レシーバー、キーボード、モニター(例えば、冷陰極蛍光(CCLバックライト付LCD)、発光ダイオード(LEDバックライト付LCD)など、プラズマディスプレイパネル(PDP)などのいずれかであってよい液晶ディスプレイ(LCD)、ゲームコントローラーなど; 電子リーダーデバイスまたはe-リーダー; 携帯電話またはスマートフォンなどの無線通信に構成され得る様々な電子デバイスまたは携帯用コンピュータデバイスで使用されてよい。別の例として、イオン交換可能な着色ガラス組成物、イオン交換可能な着色可能なガラス組成物、および/またはIOX着色ガラス組成物は、自動車、電気機器および建築用途で使用されてよい。そのために、そのようなイオン交換可能な着色ガラス組成物およびイオン交換可能な着色可能なガラス組成物は、複雑な形状に成形することに適合性があるように、十分に低い軟化点および十分に低い熱膨張係数を有するように配合されることが望ましい。

【0023】

組成物に関するいくつかの態様に関して、そのような1種以上のイオン交換可能な着色ガラス組成物、および/またはそのような1種以上のイオン交換可能な着色可能なガラス組成物、および/またはそのような1種以上のIOX着色ガラス組成物は、少なくとも約40モル%のSiO₂を含んだ。他の態様に関して、そのような1種以上のイオン交換可能な着色ガラス組成物、および/またはそのような1種以上のIOX着色ガラス組成物は、あらかじめ選択された色(例えば、あらかじめ選択された色調{例えば、赤、オレンジ、黄、緑、青および紫の濃淡}、あらかじめ選択された彩度、あらかじめ選択された輝度、および/またはあらかじめ選択された光沢のいずれか1つ以上)を付与するために調製された1種以上の金属含有ドーパントを含む。

【0024】

1種以上のイオン交換可能な着色ガラス組成物に関する態様に関して、そのような組成物は、約64時間までのイオン交換処理(IOX)の後、色は、色あせたり、色落ちしたりすることなく、もとの色調を実質的に保持する(例えば、実質的に耐色性である)ように配合される。実質的な色の保持に関する態様において、分光光度計を使用する正透過測定から決定される、IOX処理後およびIOX処理前のそのような1種以上のイオン交換可能なガラス組成物のあらかじめ選択された色のCIELAB色空間座標の色差($E =$

10

20

30

40

50

$[\{ L^* \}^2 + \{ a^* \}^2 + \{ b^* \}^2]^{0.5}$) は以下を含む。

【 0 0 2 5 】

1. 約 2 0 0 n m ~ 2 5 0 0 n m の間で得られる測定結果が、1 0 ° の観察者角度および C I E 発光物 A に関して C I E L A B 色空間座標で示される場合、約 8 . 2 まで、または

2. 約 2 0 0 n m ~ 2 5 0 0 n m の間で得られる測定結果が、1 0 ° の観察者角度および C I E 発光物 F 0 2 に関して C I E L A B 色空間座標で示される場合、約 9 . 1 まで、または

3. 約 2 0 0 n m ~ 2 5 0 0 n m の間で得られる測定結果が、1 0 ° の観察者角度および C I E 発光物 D 6 5 に関して C I E L A B 色空間座標で示される場合、約 8 . 4 まで、または

4. 約 3 6 0 n m ~ 7 5 0 n m の間で得られる測定結果が、1 0 ° の観察者角度および C I E 発光物 A に関して C I E L A B 色空間座標で示される場合、約 5 . 2 まで、または

5. 約 3 6 0 n m ~ 7 5 0 n m の間で得られる測定結果が、1 0 ° の観察者角度および C I E 発光物 F 0 2 に関して C I E L A B 色空間座標で示される場合、約 6 . 3 まで、または

6. 約 3 6 0 n m ~ 7 5 0 n m の間で得られる測定結果が、1 0 ° の観察者角度および C I E 発光物 D 6 5 に関して C I E L A B 色空間座標で示される場合、約 6 . 5 まで。

【 0 0 2 6 】

あるいは、分光光度計を使用する正透過測定から決定される、I O X 処理後および I O X 処理前のそのような 1 種以上のイオン交換可能なガラス組成物のあらかじめ選択された色の C I E L A B 色空間座標の色差 ($E = [\{ L^* \}^2 + \{ a^* \}^2 + \{ b^* \}^2]^{0.5}$) は以下を含む。

【 0 0 2 7 】

1. 約 2 0 0 n m ~ 2 5 0 0 n m の間で得られる測定結果が、1 0 ° の観察者角度および C I E 発光物 A に関して C I E L A B 色空間座標で示される場合、約 3 . 5 まで、または

2. 約 2 0 0 n m ~ 2 5 0 0 n m の間で得られる測定結果が、1 0 ° の観察者角度および C I E 発光物 F 0 2 に関して C I E L A B 色空間座標で示される場合、約 3 . 6 まで、または

3. 約 2 0 0 n m ~ 2 5 0 0 n m の間で得られる測定結果が、1 0 ° の観察者角度および C I E 発光物 D 6 5 に関して C I E L A B 色空間座標で示される場合、約 3 . 3 まで、または

4. 約 3 6 0 n m ~ 7 5 0 n m の間で得られる測定結果が、1 0 ° の観察者角度および C I E 発光物 A に関して C I E L A B 色空間座標で示される場合、約 5 . 2 まで、または

5. 約 3 6 0 n m ~ 7 5 0 n m の間で得られる測定結果が、1 0 ° の観察者角度および C I E 発光物 F 0 2 に関して C I E L A B 色空間座標で示される場合、約 6 . 3 まで、または

6. 約 3 6 0 n m ~ 7 5 0 n m の間で得られる測定結果が、1 0 ° の観察者角度および C I E 発光物 D 6 5 に関して C I E L A B 色空間座標で示される場合、約 6 . 5 まで。

【 0 0 2 8 】

組成物に関する態様に戻ると、そのような 1 種以上のイオン交換可能な着色ガラス組成物、および / またはそのような 1 種以上のイオン交換可能な着色可能なガラス組成物、および / またはそのような 1 種以上の I O X 着色ガラス組成物は、 Al_2O_3 ; R が、Li、Na、K、Rb および Cs の 1 種以上を含んでなる R_2O の形態の少なくとも 1 種のアルカリ金属酸化物 ; ならびに B_2O_3 、 K_2O 、 MgO 、 ZnO および P_2O_5 の 1 種以上を含み得る。いくつかの他の態様において、そのような 1 種以上のイオン交換可能な着色ガラス組成物、および / またはそのような 1 種以上のイオン交換可能な着色可能なガラス組成物、および / またはそのような 1 種以上の I O X 着色ガラス組成物は、また、約 4 0 モル % ~ 約 7 0 モル % の SiO_2 を含んでもよく、 Al_2O_3 が約 0 モル % ~ 約 2 5 モル %

10

20

30

40

50

ル%を構成し、 B_2O_3 が0モル%～約10モル%を構成し、 Na_2O が約5モル%～約35モル%を構成し、 K_2O が0モル%～約2.5モル%を構成し、 MgO が0モル%～約8.5モル%を構成し、 ZnO が0モル%～約2モル%を構成し、 P_2O_5 が約0～約10%を構成し、 CaO が0モル%～約1.5モル%を構成し、 Rb_2O が0モル%～約20モル%を構成し、かつ Cs_2O が0モル%～約20モル%を構成する。上記の1つ以上のいずれかの1つまたは以上の部分的な範囲が考察されることは認識されるであろう。さらなる態様において、そのような1種以上のイオン交換可能な着色ガラス組成物、および/またはそのような1種以上のイオン交換可能な着色可能なガラス組成物、および/またはそのような1種以上のIOX着色ガラス組成物において、 $R_2O + Al_2O_3 + MgO + ZnO$ のモル%の合計は、少なくとも約25モル%であり得る。なおさらなる態様において、そのような1種以上のイオン交換可能な着色ガラス組成物、および/またはそのような1種以上のイオン交換可能な着色可能なガラス組成物、および/またはそのような1種以上のIOX着色ガラス組成物は、1種以上のF、Cl、Br、I、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 、 CeO_2 、 SnO_2 およびそれらの組合せの少なくとも1種の清澄剤を含み得る。

10

【0029】

IOXの後にそれらの原色を実質的に維持する1種以上のイオン交換可能な着色ガラス組成物；IOXによって1種以上のあらかじめ選択された色（例えば、あらかじめ選択された色調〔例えば、赤、オレンジ、黄、緑、青および紫の濃淡〕、あらかじめ選択された彩度、あらかじめ選択された輝度、および/またはあらかじめ選択された光沢のいずれか1つ以上）を付与することができる1種以上のイオン交換可能な着色可能なガラス組成物；1種以上のIOX着色ガラス組成物；および/または1種以上のIOX着色ガラス組成物を製造するための1つ以上の方法に関するいずれかの態様において、着色剤は、あらかじめ選択された色（例えば、あらかじめ選択された色調〔例えば、赤、オレンジ、黄、緑、青および紫の濃淡〕、あらかじめ選択された彩度、あらかじめ選択された輝度、および/またはあらかじめ選択された光沢のいずれか1つ以上）をガラスに付与するように配合された量で1種以上の金属含有ドーパントを含み得る。そのような1種以上の金属含有ドーパントには、いくつかの態様において、1種以上の遷移金属、1種以上の希土類元素、あるいは1種以上の遷移金属および1種以上の希土類元素が含まれ、他の態様において、1種以上のAu、Ag、Cu、Ni、Co、Fe、Mn、Cr、V、Ti、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuが含まれ、さらに他の態様において、あらかじめ選択された色を付与するために配合されるドーパントを含有する1種以上の金属は、1種以上のAu、Ag、Cu、Ni、Co、Fe、Mn、CrおよびVを含んでなる。

20

30

【0030】

本開示の実施形態の他の態様および/または実施形態は、圧縮応力（ σ_c ）および層の深さ（DOL）で少なくとも1つの表面を有し、かつあらかじめ選択された色を有する着色ガラス物品の製造方法に関する。そのような方法は、少なくとも約40モル%の SiO_2 を有するアルミノケイ酸塩ガラス物品の少なくとも1つの表面と、例えば、約350～約500の温度で、圧縮応力（ σ_c ）、層の深さ（DOL）、およびアルミノケイ酸塩ガラスの少なくとも1つの表面においてあらかじめ選択された色を与えるために約64時間までの十分な時間でのアルミノケイ酸塩ガラス物品のイオン交換処理によって、あらかじめ選択された色をアルミノケイ酸塩ガラス物品に付与するように配合された量で1種以上の金属含有ドーパント供給源を含む浴とを連絡する工程を含むことができる。いくつかの他の態様において、圧縮応力（ σ_c ）は少なくとも約500MPaであってよく、層の深さ（DOL）は少なくとも約15 μm であってよいことは認識されるであろう。態様において、浴は、1種以上の強化イオン供給源、例えばカリウム供給源を含む1種以上の塩；1種以上の金属含有ドーパント供給源；およびイオン交換処理温度以下の熔融温度を使用して配合される。他の態様において、1種以上の金属含有ドーパント供給源は、1種以上のAu、Ag、Cu、Ni、Co、Fe、Mn、Cr、V、Ti、La、Ce、Pr

40

50

、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLu、あるいは1種以上のAu、Ag、Cu、Ni、Co、Fe、Mn、CrおよびVの1種以上を含んでなる。なお他の態様において、1種以上の塩は、1種以上の金属ハロゲン化物、シアン化物、炭酸塩、クロム酸塩、酸化窒素ラジカル、マンガン酸塩、モリブデン酸塩、塩素酸塩、硫化物、亜硫酸塩、硫酸塩、バナジル、バナジウム酸塩、タングステン酸塩および上記の2種以上の組合せの配合物、あるいは金属ハロゲン化物、炭酸塩、クロム酸塩、硝酸塩、マンガン酸塩、硫化物、亜硫酸塩、硫酸塩、バナジル、バナジウム酸塩の1種以上の配合物、および上記の2種以上の組合せであってもよい。

【0031】

本開示の実施形態のなお他の態様および/または実施形態は、本明細書に開示および記載されるように、1種以上の耐色性のイオン交換可能なガラス組成物の1つ以上の製造方法に関する。いくつかの態様において、1つ以上の方法は、圧縮応力()および層の深さ(DOL)で、ガラス物品の表面から層の深さの方へ延在する層を有する1種以上のガラス物品を与える。1つ以上の方法は、約500 までの温度で、約64時間まで、任意選択的に約16時間まで、層を形成するために十分な時間で、アルカリアルミノケイ酸塩ガラス物品の1つの表面にイオン交換浴を受けさせることを含むことができる。さらなる態様において、浴は、本明細書に開示および記載されるように、あらかじめ選択された色を付与するために配合された1種以上の金属含有ドーパントを含む少なくとも1種の着色剤を含んでなることができる。

【0032】

他の態様に関して、そのような1種以上のイオン交換可能な色ガラス組成物、および/あるいはそのような1種以上のイオン交換可能な着色可能なガラス組成物は、例えば、約64時間までのイオン交換処理(IOX)の後、少なくとも約500MPaの圧縮応力()および少なくとも約15μmの層の深さ(DOL)で、IOX着色ガラスが少なくとも1つの表面を有するように配合される。

【0033】

本明細書に記載の1種以上のガラス組成物(例えば、IOXの後にそれらの原色を実質的に維持する1種以上のイオン交換可能な着色ガラス組成物; IOXによって1種以上のあらかじめ選択された色を付与することができる1種以上のイオン交換可能な着色可能なガラス組成物; 1種以上のIOX着色ガラス組成物)および/または1種以上のIOX着色ガラス組成物を製造するための1つ以上の方法に関するいずれかの態様において、イオン交換処理(IOX)は、約350 ~ 500 および/または約1時間~ 64時間で実行されてもよい。

【0034】

また、本明細書に記載の1種以上のガラス組成物に関するいずれかの態様において、約1mmまで、またはそれ以上の厚さを有するガラス物品は、そのような組成物を使用して製造され得る。

【0035】

IOXの後にそれらの原色を実質的に維持する1種以上のイオン交換可能な着色ガラス組成物に関するいずれかの態様において、あらかじめ選択された色(例えば、あらかじめ選択された色調{例えば、赤、オレンジ、黄、緑、青および紫の濃淡}、あらかじめ選択された彩度、あらかじめ選択された輝度、および/またはあらかじめ選択された光沢のいずれか1つ以上)をガラス物品に付与するように配合された着色剤は、ガラス組成物に添加される。着色剤は、そのようなあらかじめ選択された色をガラスに付与するように配合された量で1種以上の金属含有ドーパントを含み得る。そのような1種以上の金属含有ドーパントは、いくつかの態様において、1種以上の遷移金属、1種以上の希土類元素、あるいは1種以上の遷移金属および1種以上の希土類元素を含むことができる。いくつかの他の態様において、そのような1種以上の金属含有ドーパントは、1種以上のAu、Ag、Cu、Ni、Co、Fe、Mn、Cr、V、Ti、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuを含むことができ、さらに他

の態様において、そのような１種以上の金属は、１種以上のＡｕ、Ａｇ、Ｃｕ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｍｎ、ＣｒおよびＶを含むことができる。金属含有ドーパントが、元素（例えば、Ａｕ、Ａｇなど）の形態であっても、そして／または化合物（例えば、ＣｕＯ、Ｖ₂Ｏ₅、Ｃｒ₂Ｏ₃、Ｃｏ₃Ｏ₄、Ｆｅ₂Ｏ₃など）の形態であってもよいことは認識されるであろう。また、そのような金属含有ドーパントは、あらかじめ選択された色を付与するために配合される量で添加される。そのような量は、あらかじめ選択された色を付与するドーパントのいずれかの組合せにおいて５モル％まで、またはそれより多くであってよい。着色剤は、ガラス組成物に溶融するために配合される材料のバッチの成分として；イオン交換可能な着色可能なガラスを強化すると同時に、色を付与するために配合されるイオン交換浴の成分として；またはその両方として添加され手良いことは認識されるであろう。

10

【００３６】

１種以上のイオン交換可能な着色ガラス組成物に関するいずれかの態様において、ある種の金属含有ドーパントは色を付与することができ、同時に、イオン交換処理によって達成される１つ以上の特性を向上させる。例えば、ガラス中の鉄の存在は色を付与することができ、同時に、例えば、Ｍｇ、Ｃａなどの１種以上のアルカリ土属イオンを使用することにより入手可能なものと同様の様式で、応力緩和時間を増加させることによって圧縮応力の増加を導くことができる。他の例として、ガラス中のバナジウムの存在は色を付与することができ、同時に、ガラス組成物にリンを使用することにより入手可能なものと同様の方法で拡散率増加が導かれ、次いで、層の深さの増加を生じることが可能である。

20

【００３７】

本明細書に記載される１種以上のガラス組成物に関するいずれかの態様において、ガラス組成物中にＢ₂Ｏ₃、Ｐ₂Ｏ₅、Ａｌ₂Ｏ₃、フッ素のいずれか１種以上を含むことによって、そのような組成ガラスの網目構造に、得られるガラスの１つ以上の特性を変性するような様式でＮａ⁺と相互作用することが可能な荷電した種を形成することができる。

【００３８】

本明細書に記載される１種以上のガラス組成物に関するいずれかの態様において、ＳｉＯ₂はガラス組成物の主成分であることができ、そしてガラスのマトリックスを構成することができる。またＳｉＯ₂は、化学薬品耐久性をガラスに付与すると同時に、ガラスの配合性を補助するための粘度促進剤として有益となることが可能である。一般に、ＳｉＯ₂は、約４０モル％～約７０モル％までの範囲に及ぶ量で存在することが可能である。ＳｉＯ₂が約７０モル％を越える場合、ガラスの溶融温度は、商業的な溶融技術および／または形成技術に対して非実際的に高くなる可能性がある。いくつかの態様において、ＳｉＯ₂は、約５０モル％～約６５モル％まで、または約５０モル％～約５５モル％までの範囲であってよい。

30

【００３９】

本明細書に記載される１種以上のガラス組成物に関するいずれかの態様において、そのようなガラス組成物はＡｌ₂Ｏ₃をさらに含み得る。いくつかの態様において、Ａｌ₂Ｏ₃は約０～約２５モル％、あるいは約５モル％～約１５モル％まで、そして、なおさらには約１０モル％～約２０モル％の範囲に及ぶ量で存在することができる。

40

【００４０】

本明細書に記載される１種以上のガラス組成物に関するいずれかの態様において、例えば、融合ダウン・ドロウ形成プロセス、スロット・ドロウ形成プロセスなどの連続的な製造プロセスに適合可能な溶融温度をガラスに付与する量で、１種以上の融剤をガラス組成物に添加することができる。融剤の一例にはＮａ₂Ｏが挙げられ、これは、適切な量で含まれる場合、ガラスの溶融温度を低下させるのみならず、その液相線温度も低下させることができる。これらは両方ともガラスの製造の容易さに関与することが可能である。さらにガラスの形成に続いて、Ｎａ₂Ｏの含有は、イオン交換（ＩＯＸ）処理によるその強化を促進することができる。そのために、いくつかの態様において、Ｎａ₂Ｏは約５モル％～約３５モル％の量で存在することが可能であるが、他の態様においては、約１５モル％

50

～約25モル%の量で存在することができる。

【0041】

本明細書に記載される1種以上のガラス組成物に関するいずれかの態様において、 B_2O_3 は、例えば、ガラスの軟化点を低下させるために十分な量で含まれてよい。そのために、いくつかの態様において、 B_2O_3 は約0～約10モル%の量で存在することが可能であり、他の態様において、約0～約5モル%の量で存在することができる。いくつかの他の態様において、 B_2O_3 は約1モル%～約10モル%の量で存在することが可能であり、他の態様において、約1モル%～約5モル%の量で存在することができる。

【0042】

本明細書に記載される1種以上のガラス組成物に関するいずれかの態様において、 P_2O_5 は、例えば、ガラスの表面の相当する層の深さ(DOL)を低下させないか、または有意に低下させることなく、ガラスの表面の圧縮応力(σ_s)のあらかじめ特定されたレベルを得るために必要とされ得る時間を短絡させることによってガラスのイオン交換性を向上させるために十分な量で含まれてよい。例えば、特定の温度で定められた配合物を有する塩浴を使用して実行されるイオン交換プロセスに関して、ガラスの組成物における P_2O_5 の含有は、ガラスの表面の相当する層の深さ(DOL)を有意に低下させることなく、ガラスの表面の圧縮応力(σ_s)のあらかじめ特定されたレベルを得るために必要とされる時間を有意に短縮することが見出された。当然の結果として、定められた配合物を有する塩浴を使用して、特定の時間で特定の温度で実行されるイオン交換プロセスに関して、 P_2O_5 を含むガラス組成物に関して達成された層の深さ(DOL)と P_2O_5 を含まない相当するガラス組成物に関して達成されたものとを比較した場合、 P_2O_5 を含むガラスに関して達成されるDOLは、 P_2O_5 を含まないガラスに関して達成されるDOLより有意に大きいことが見出された。そのために、本明細書に記載される1種以上のガラス組成物に関するいくつかの態様において、 P_2O_5 は、含まれるもののいずれかのうちのいくつか、または全てが B_2O_3 によって置換されてもよい。そのような場合に基づく態様において、 P_2O_5 は約0モル%～約10モル%、または約0モル%～約5モル%の量で存在することが可能である。 B_2O_3 を含まない(すなわち、 B_2O_3 の濃度が0モル%である)本明細書に記載される1種以上のガラス組成物に関するいくつかの他の態様において、 P_2O_5 は、約1モル%～約10モル%、または約1モル%～約5モル%の量で存在することが可能である。

【0043】

上記に基づき、本明細書に記載される1種以上のガラス組成物の成分材料は、複雑な形状を有するガラス物品を形成するために構成される技術および/またはプロセスに適合性がある軟化点および/または液体熱膨張係数を有するガラス組成物を生じるように、様々な組合せのいずれかが1つ以上で配合されてもよいことは理解されるであろう。また、そのようなガラス組成物が、そのような組成物を使用して製造される物品の少なくとも1つの表面で層の深さ(DOL)および/または圧縮応力(σ_s)の比較的高い値が達成されるように、イオン交換強化技術と適合性があるように配合されることも有利となり得るであろう。そのような1種以上のイオン交換可能な着色ガラス組成物のいくつかの例示的な組成物；そのような1種以上のイオン交換可能な着色可能なガラス組成物；およびそのような1種以上のIOX着色ガラス組成物が記載される。

【0044】

前述のように、本開示の1種以上のイオン交換可能な着色ガラス組成物、および1種以上のイオン交換可能な着色可能なガラス組成物は、イオン交換技術によって強化可能であるように配合される。例えば、いくつかの態様において、本明細書に記載されるそのような例示的な1種以上のガラス組成物から形成されるガラス物品は、イオン交換技術によって強化されてもよく、約625MPaより大きい(>約625MPa)圧縮応力(σ_s)および約30 μm より大きい層の深さ(DOL)を有する1種以上のIOX着色ガラス組成物が生じ得、あるいは、そのような圧縮応力(σ_s)は約700MPaより大きくてもよい(>約700MPa)。さらに、これらの例示的なガラス組成物から形成されるガラス

物品は、１種以上のＩＯＸ着色ガラス組成物が、７５０ＭＰａ以上（ ７５０ＭＰａ）、あるいは８００ＭＰａ以上（ ８００ＭＰａ）、または代わりに８５０ＭＰａ以上（ ８５０ＭＰａ）の圧縮応力（ σ ）を有するように、イオン交換によって強化されてもよい。

【００４５】

前述のとおり、物品および／または機械もしくは装置は、本開示の、または本明細書に記載される１種以上のガラス組成物から形成され得、そして／またはそれを含み得る。例えば、電子デバイス用カバーガラスは、融合ダウン・ドロッププロセス、スロット・ドロッププロセス、またはガラス原材料のバッチからガラス基板を形成するために使用されるいずれかの他の適切なプロセスのいずれか１つを使用して形成され得る。特定の例として、本明細書に開示および記載される１種以上のイオン交換可能な着色ガラス組成物、および１種以上のイオン交換可能な着色可能なガラス組成物は、融合ダウン・ドロッププロセスを使用してガラス基板に形成され得る。そのような融合ダウン・ドロッププロセスは、溶融ガラス原材料を受け入れるためのチャンネルを有するドロ잉槽を利用する。チャンネルは、チャンネルの両側でチャンネルに沿って上部で開放する堰を有する。チャンネルに溶融ガラスが充填されると、溶融ガラスは堰からあふれ出て、そして重力のため、溶融ガラスは、２つの流れるガラス表面としてドロ잉槽の外部表面を流れ落ちる。これらの外部表面は、ドロ잉槽の下で端部で接合しながら、下側および内側に延在する。２つの流動ガラス表面がこの端部で接合し、融合して、溶融ガラスの単一の流動シートを形成し、これは、所望の厚さまでさらにドロップされてもよい。フュージョンドロップ法は、得られるガラスシートのいずれの表面も融合装置のいずれの部分とも接触しないため、高度に均一な平面な表面を有するガラスシートを生じる。

【００４６】

他の特定の例として、本開示の、および本明細書に記載の１種以上のイオン交換可能な着色ガラス組成物および１種以上のイオン交換可能な着色可能なガラス組成物は、融合ダウン・ドロッププロセスとは異なるスロット・ドロッププロセスを使用して形成されてもよい。スロット・ドロッププロセスにおいて、溶融ガラスはドロ잉槽に供給される。ドロ잉槽の底部は、スロットの長さを延長するノズルを有する開放スロットを有する。溶融ガラスはスロット／ノズルを通しえ流動し、そして連続シートとして下方向へ、そしてアニール領域中に引っぱられる。

【００４７】

本明細書に記載される１種以上のガラス組成物に関するいくつかの態様において、ガラス基板が形成された後、そのようなガラス基板は、さらに処理されて、例えば、凹形状、凸面形状、他の所望のあらかじめ定められた形状などの１つ以上の複雑な三次元形状に形成されてもよい。上記複雑な形状のいずれかを有するガラス物品へのガラス基板の形成は、比較的低い軟化点および／または低い液体熱係数によって特徴づけられる１種以上のイオン交換可能な着色ガラス組成物および／あるいは１種以上のイオン交換可能な着色可能なガラス組成物を配合することによって可能である。

【００４８】

本明細書に使用される場合、「イオン交換強化」という用語は、ガラス製造技術において既知であり得る１種以上のイオン交換法によってガラスが強化されることを意味する。そのようなイオン交換法は、限定されないが、ガラス物品の少なくとも１つの表面を、少なくとも１種のイオン供給源と連絡することを含むことができる。ガラス物品は、本開示の１種以上のイオン交換可能な着色ガラス組成物および／または１種以上のイオン交換可能な着色可能なガラス組成物を使用して製造される。少なくとも１種のイオン供給源は、ガラスの少なくとも１つの表面に存在する１種以上のイオンのイオン半径より大きいイオン半径を有する１種以上のイオンを提供する。このように、より小さい半径を有するイオンを、ガラスの少なくとも１つの表面で、より大きな半径を有するイオンと置換または交換することができる。連絡は、イオン相互拡散（例えば、少なくとも１種のイオン供給源からガラスの表面およびガラスの表面から置き換えられるイオンへのイオンの移動性）が

適切な時間の範囲内で十分に迅速である温度範囲内の温度で生じることができる（例えば、約 300 ～ 500 の範囲で約 1 時間～ 64 時間）。また典型的に、そのような連絡の結果として、圧縮応力（ σ_c ）および/または層の深さ（DOL）がガラスの少なくとも 1 つの表面で達成されることが望まれる場合、そのような温度は、ガラスのガラス転移温度（ T_g ）以下である。また、イオン交換のいくつかの例には、リチウムを含む着色または着色可能なガラス組成物のリチウム（ Li^+ ）イオンと交換されるナトリウム（ Na^+ ）、カリウム（ K^+ ）、ルビジウム（ Rb^+ ）および/またはセシウム（ Cs^+ ）のイオン；ナトリウムを含む着色または着色可能なガラス組成物のナトリウム（ Na^+ ）イオンと交換されるカリウム（ K^+ ）、ルビジウム（ Rb^+ ）および/またはセシウム（ Cs^+ ）のイオン；カリウムを含む着色または着色可能なガラス組成物のカリウム（ K^+ ）イオンと交換されるルビジウム（ Rb^+ ）および/またはセシウム（ Cs^+ ）のイオンなどが含まれる。少なくとも 1 種のイオン供給源のいくつかの例は、1 種以上の気体イオン供給源、1 種以上の液体イオン供給源および/または 1 種以上の固体イオン供給源を含む。1 種以上の液体イオン供給源は、中でも、液体および液体溶液、例えば熔融塩である。例えば、上記のイオン交換の例に関して、そのような熔融塩は、1 種以上のアルカリ金属塩、例えば、限定されないが、1 種以上のハロゲン化物、炭酸塩、塩素酸塩、硝酸塩、亜硫酸塩、硫酸塩または上記のうちの 2 つ以上の組合せであることが可能である。上記のイオン交換の例のさらなる例として、そのような 1 種以上のアルカリ金属塩は、限定されないが、ガラスの少なくとも 1 つの表面と連絡した硝酸カリウム（ KNO_3 ）を含む熔融塩浴が含まれる。そのような連絡は、ガラスの少なくとも 1 つの表面でそれを強化するためにリチウム（ Li^+ ）イオンおよび/またはナトリウム（ Na^+ ）イオンのいずれか 1 つへのカリウム（ K^+ ）イオンの交換を実行するため、あらかじめ選択された温度（例えば、約 300 ～ 500 ）で、あらかじめ選択された時間（例えば、約 1 時間～ 64 時間）で実行することができる。連絡を実行するためにあらかじめ選択された熔融塩浴組成、ならびにあらかじめ選択された温度およびあらかじめ選択された時間は、ガラスの表面の少なくとも 1 つの表面において達成することが望まれる圧縮応力（ σ_c ）および/または層の深さ（DOL）の大きさ次第で変更可能である。

【0049】

本明細書に記載した 1 種以上のイオン交換可能な着色可能なガラス組成物に関するいくつかの態様において、例えばガラス基板および/または成形ガラス物品などのガラス物品は、イオン交換プロセスによって同時に強化されて、着色される。そのような態様において、少なくとも 1 種のイオン供給源は、ガラスの少なくとも 1 つの表面に存在する 1 種以上のイオンのイオン半径より大きなイオン半径を有する 1 種以上のイオンを提供することに加えて、少なくともガラスの少なくとも 1 つの表面にあらかじめ選択された色を付与するために配合される 1 種以上の金属含有ドーパントを含む着色剤を提供する。そのような 1 種以上である金属含有ドーパントは、1 種以上である遷移金属および/または 1 種以上である希土類元素（例えば、1 種以上の Au、Ag、Cu、Ni、Co、Fe、Mn、Cr、V、Ti、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb および Lu、あるいは 1 種以上の Au、Ag、Cu、Ni、Co、Fe、Mn、Cr および V の 1 種以上）から選択することができる。このように、より小さい半径を有するイオンが、より大きな半径を有するイオンと置換または交換されるのみならず、それらの能力のためにあらかじめ選択される 1 種以上のイオンは、あらかじめ選択された色をガラスの少なくとも 1 つの表面に付与する。上記のように、1 種以上の金属含有ドーパントを含む少なくとも 1 種のイオン供給源のいくつかの例は、1 種以上の気体イオン供給源、1 種以上の液体イオン供給源および/または 1 種以上の固体イオン供給源を含む。また、上記の 1 種以上の液体イオン供給源は、中でも、液体および液体溶液、例えば熔融塩である。しかしながら、そのような熔融塩の例は、1 種以上のアルカリ金属塩に加えて、あらかじめ選択された量で、1 種以上の遷移金属塩および/または 1 種以上び希土類元素金属塩（例えば）を含む。したがって、そのような熔融塩のいくつかの例には、限定されないが、1 種以上のハロゲン化物、シアン化物、炭酸塩、クロム酸塩、酸化窒素ラジカル

10

20

30

40

50

を含む塩、例えば、硝酸塩、マンガン酸塩、モリブデン酸塩、塩素酸塩、硫化物、亜硫酸塩、硫酸塩、バナジル、バナジウム酸塩、タングステン酸塩、または上記の2種以上の組合せを含むことができる。そのような溶融塩のいくつかのさらなる例は、以下：

[1] <http://www.nist.gov/data/PDFfiles/jpcrd204.pdf> の G. J. Janz ら, "Molten Salts Data: Diffusion Coefficients in Single and Multi-Component Salt Systems," J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 11, No. 3, pp. 505-693 (1982);

[2] <http://www.nist.gov/data/PDFfiles/jpcrd51.pdf> の K. H. Stern, "High Temperature Properties and Decomposition of Inorganic Salts," J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 3, No. 2, pp. 48-526 (1974);

[3] <http://www.nist.gov/data/nsrds/NSRDS-NBS-15.pdf> の G. J. Janz ら, "Molten Salts: Volume 1, Electrical Conductance, Density, and Viscosity Data," Nat. Stand. Ref. Data Ser., NBS (US) 15, 139 ページ (Oct. 1968);

[4] <http://www.nist.gov/data/nsrds/NSRDS-NBS-28.pdf> の G. J. Janz ら, "Molten Salts: Volume 2, Section 2, Surface Tension Data," Nat. Stand. Ref. Data Ser., NBS (U.S.) 28, 62 ページ (Aug. 1969);

[5] <http://www.nist.gov/data/PDFfiles/jpcrd10.pdf> の G. J. Janz ら, "Molten Salts: Volume 3, Nitrates, Nitrites and Mixtures, Electrical Conductance, Density, Viscosity and Surface Tension Data," J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 1, No. 3, pp. 581-746 (1972);

[6] <http://www.nist.gov/data/PDFfiles/jpcrd41.pdf> の G. J. Janz ら, "Molten Salts: Volume 4, Part 1, Fluorides and Mixtures, Electrical Conductance, Density, Viscosity and Surface Tension Data," J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 3, No. 1, pp. 1-116 (1974);

[7] <http://www.nist.gov/data/PDFfiles/jpcrd71.pdf> の G. J. Janz ら, "Molten Salts: Volume 4, Part 2, Chlorides and Mixtures, Electrical Conductance, Density, Viscosity and Surface Tension Data," J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 4, No. 4, pp. 871-1178 (1975);

[8] <http://www.nist.gov/data/PDFfiles/jpcrd96.pdf> の G. J. Janz ら, "Molten Salts: Volume 4, Part 3, Bromides and Mixtures, Iodides and Mixtures," J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 6, No. 2, pp. 409-596 (1977);

[9] <http://www.nist.gov/data/PDFfiles/jpcrd135.pdf> の G. J. Janz ら, "Molten Salts: Volume 4, Part 4, Mixed Halide Melts, Electrical Conductance, Density, Viscosity and Surf

10

20

30

40

50

ace Tension Data, " J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 8, pp. 125 - 302 (1979);

[10] <http://www.nist.gov/data/PDFfiles/jpcrd168.pdf> の G. J. Janz ら, " Molten Salts: Volume 5, Part 1, " Additional Systems with Common Anions; Electrical Conductance, Density, Viscosity, and Surface Tension Data, " J. Phys. Chem. Ref. Data. Vol. 9, No. 4, pp. 831 - 1020 (1980);

[11] <http://www.nist.gov/data/PDFfiles/jpcrd230.pdf> の G. J. Janz ら, " Molten Salts: Volume 5, Part 2, " Additional Systems with Common Anions; Electrical Conductance, Density, Viscosity, and Surface Tension Data, " J. Phys. Chem. Ref. Data. Vol. 12, No. 3, pp. (1983);

[12] <http://www.nist.gov/data/nsrds/NSRDS-NBS-61-1.pdf> の G. J. Janz ら, " Physical Properties Data Compilations Relevant to Energy Storage: I. Molten Salts: Eutectic Data, " NSRDS-NBS 61, Part I, U. S. Gov't Printing Office, Washington, DC (1978); および

[13] <http://www.nist.gov/data/nsrds/NSRDS-NBS61-II.pdf> の G. J. Janz ら, " Physical Properties Data Compilations Relevant to Energy Storage. II. Molten Salts: Data on Single and Multi-Component Systems, " NSRDS-NBS 61, Part II, U. S. Gov't Printing Office, Washington, DC (1979)

に開示される、より大きな半径を有する 1 種以上のイオン、および 1 種以上の金属含有ドーパントを有するものを含むことができ、例えば、限定されないが、 $\text{FeCl}_2 - \text{KCl}$ 、 $\text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{Rb}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{KCl} - \text{NbOCl}_3$ 、 $\text{KCl} - \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{FeCl}_2 - \text{KCl} - \text{NdCl}_3$ 、 $\text{KCl} - \text{NbOCl}_3$ 、 $\text{Rb}_2\text{O} - \text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CsBr} - \text{TiCl}$ 、 $\text{KCl} - \text{MnCl}_2 - \text{NaCl}$ 、 $\text{KCl} - \text{MnCl}_2$ 、 $\text{MnCl}_2 - \text{RbCl}$ 、 $\text{CsCl} - \text{MnCl}_2$ 、 $\text{CoCl}_2 - \text{KCl}$ 、 $\text{CoCl}_2 - \text{RbCl}$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ 、 $\text{CuCl}_2 - \text{KCl}$ 、 $\text{CuSO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{MoO}_3$ 、 $\text{AgVO}_3 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{KVO}_3$ 、 $\text{Ag}_2\text{SO}_4 - \text{AgVO}_3 - \text{K}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{AgCl} - \text{KVO}_3$ 、 $\text{CoCl}_2 - \text{NaCl}$ などのいずれか 1 つである。上記と同様に、連絡は、イオン相互拡散（例えば、少なくとも 1 種のイオン供給源からガラスの表面およびガラスの表面から置き換えられるイオンへのイオンの移動性）が適切な時間の範囲内で十分に迅速である温度範囲内の温度で生じることができる（例えば、約 300 ~ 500 の範囲で約 1 時間 ~ 64 時間）。また典型的に、そのような連絡の結果として、圧縮応力（ σ ）および/または層の深さ（DOL）がガラスの少なくとも 1 つの表面で達成されることが望まれる場合、そのような温度は、ガラスのガラス転移温度（ T_g ）以下である。連絡を実行するためにあらかじめ選択された溶融塩浴組成、ならびにあらかじめ選択された温度およびあらかじめ選択された時間は、ガラスの少なくとも 1 つの表面において達成することが望まれる圧縮応力（ σ ）および/または層の深さ（DOL）の大きさならびに色次第で変更可能である。

【0050】

本明細書に記載される上記 1 種以上のガラス組成物（例えば、IOX の後にそれらの原

10

20

30

40

50

色を実質的に維持する 1 種以上のイオン交換可能な着色ガラス組成物；I O X によって 1 種以上のあらかじめ選択された色を付与することができる 1 種以上のイオン交換可能な着色可能なガラス組成物；および 1 種以上の I O X 着色ガラス組成物）の組成および特性は、以下の実施例を参照することによってさらに明らかになる。

【実施例】

【0051】

実施例ガラス A ~ F

以下に記載される実施例ガラス A ~ F は、砂として S i、アルミナとして A l、ソーダ灰および硝酸ナトリウムとして N a、ホウ酸として B、ならびにメタリン酸アルミニウムとして P によってバッチ処理された。実施例ガラス A ~ F に関して、それぞれが、F e₂O₃ として添加された鉄 (F e)、V₂O₅ として添加されたバナジウム (V)、C r₂O₃ として添加されたクロム (C r)、C o₃O₄ として添加されたコバルト (C o)、C u O として添加された銅 (C u)、および A u として添加された金 (A u) によるバッチに添加された異なるあらかじめ選択された色を付与するために配合される 1 種以上の金属含有ドーパントを含む異なる着色剤を有するように、6 つの異なる組成物が配合された。バッチ材料を 4 時間 1 6 0 0 で熔融し、次いで、注ぎ、5 5 0 ~ 6 5 0 でアニールした。実施例ガラス A ~ F の組成物は、誘導結合プラズマおよび / または原子吸光および / または蛍光 X 線 (X R F) 技術によって分析され、それぞれの成分材料のモル % を決定した。実施例ガラス A ~ F のそれぞれに関する特定の組成が表 I に報告されている。

【0052】

10

20

【表 1】

表 I						
実施例 ガラス→	モルパーセントでのガラス組成 [モル%]					
	A	B	C	D	E	F
Al ₂ O ₃	8.28	8.52	8.40	8.51	8.48	8.48
Au	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
CaO	0.51	0.48	0.51	0.48	0.48	0.48
Cl	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01
Co ₃ O ₄	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.27	0.00	0.00	0.00
CuO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.90	0.00
Fe ₂ O ₃	0.70	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
K ₂ O	1.04	1.13	1.12	1.11	1.12	1.10
MgO	9.27	6.42	7.12	6.73	6.31	6.53
Na ₂ O	13.69	13.64	14.19	13.81	13.55	13.78
P ₂ O ₅	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SO ₃	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01
SiO ₂	66.34	68.85	68.18	69.04	68.96	69.40
SnO ₂	0.15	0.16	0.17	0.17	0.16	0.18
TiO ₂	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01
V ₂ O ₅	0.00	0.75	0.00	0.00	0.00	0.00
ZnO	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00
合計→	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

【 0 0 5 3 】

また各実施例ガラス A ~ F は、バッチ処理された 1 種以上の金属含有ドーパントによって色が付与され、すなわち：鉄 (F e) ドーパントを有するガラス A はオリーブグリーン色であり；バナジウム (V) ドーパントを有するガラス B は黄色であり；クロム (C r) ドーパントを有するガラス C は緑色であり；コバルト (C o) ドーパントを有するガラス D はダークブルー色であり；銅 (C u) ドーパントを有するガラス E は、錆グリーン色であり；そして金 (A u) ドーパントを有するガラス F は赤色であった。各実施例ガラス A ~ F の基板は、比較のための未処理 (a s - m a d e) の基板および様々な条件下でのイオン交換による処理のために利用可能な適切な数の基板を有するように調製された。各実施例ガラス A ~ F の写真 (カラーから白黒に変換されている) は、「未処理」という見出しを有する列で図 1 に示される。

【 0 0 5 4 】

試料 1 ~ 1 8

各実施例ガラス A ~ F に関して、それぞれの未処理の基板を、約 4 1 0 の温度で、2 [時間]、4 [時間] および 8 [時間]、K N O ₃ 塩浴と連絡し、それによって試料 1 ~ 1 8 を製造した。

【 0 0 5 5 】

上記の通り、より小さいイオンをより大きいイオンによって置き換えることによって、圧縮または圧縮応力（ σ_c ）下でガラスの表面および／または表面境界層で圧縮応力（ σ_c ）が生じる。そのような表面境界層は、ガラスの表面からその内部またはバルクまで、相当する層の深さ（DOL）まで延在する。そのような表面境界層の圧縮応力（ σ_c ）は、引張応力またはガラスの内部もしくは内部領域の中心張力（ σ_t ）によって釣合いがとられる。

【0056】

圧縮応力（ σ_c ）、圧縮応力（ σ_c ）、および相当する層の深さ（DOL）は、限定されないが、株式会社ルケオおよび／または折原製作所（両方とも日本、東京）から商業的に入手可能な表面応力メーターモデル FSM-30、FSM-60、FSM-6000LE、FSM-7000Hなどの従来の光学技術および機器類を使用して都合よく測定することができる（例えば、<http://www.ori-hara-ss.co.jp/catalog/fsm/fsm-30-Ecat.pdf>のFSM-30 Surface Stress Meter Brochure, Cat no. FS-0013E; <http://www.luceo.co.jp/english/pdf/FSM-60LE%20Ecat.pdf>のFSM-60 Surface Stress Meter Brochure, Cat no. FS-0013E; <http://www.luceo.co.jp/english/pdf/FSM-6000LE%20Ecat.pdf>のFSM-6000LE Surface Stress Meter Brochure, Revision 2009.04; http://www.luceo.co.jp/catalog/catalog-pdf/FSM-7000H_cat.pdfのFSM-7000H Surface Stress Meter Brochure, Cat no. FS-0024 2009.08; <http://www.ori-hara-ss.co.jp/data/literature01/A034.pdf>のT. Kishii, "Surface Stress Meters Utilizing the Optical Waveguide Effect of Chemically Tempered Glasses," Optics & Lasers in Engineering 4 (1983) pp. 25-38; および <http://www.ori-hara-ss.co.jp/data/literature01/A001.pdf>のK. Kobayashiら, "Chemical Strengthening of Glass and Industrial Application," [52 (1977)], pp. 109-112を参照のこと。これらは全て参照によって本明細書に組み込まれる）。そのような従来の光学技術および機器類は、参照によって全内容が本明細書に組み込まれる「Standard Specification for Chemically Strengthened Flat Glass」と題されたASTM 1422C-99および「Standard Test Method for Non-Destructive Photoelastic Measurement of Edge and Surface Stresses in Annealed, Heat-Strengthened, and Fully-Tempered Flat Glass」と題されたASTM 1279.1977 9に記載の圧縮応力および層の深さを測定する方法が関与する。表面応力測定は、ガラスの応力誘起複屈折と関連がある応力光係数（SOC）の精密な測定に依拠する。SOCは、次に、参照によって全内容が本明細書に組み込まれる「Standard Test Method for Measurement of Glass Stress-Optical Coefficient」と題されたASTM規格C770-98 (2008)に記載される繊維および4点曲げ法、ならびにバルクシリンダー法などの当該技術において既知である方法によって測定される。

【0057】

試料1～18のそれぞれの圧縮応力（ σ_c ）および相当する層の厚さ（DOL）は、上記従来の光学技術および機器類を使用して決定した。マイクロメートル [μm] の層の深

10

20

30

40

50

さ (D O L) のための値およびメガパスカル [M P a] の圧縮応力 (σ_s) のための値は、試料 1 ~ 1 8 のそれぞれに関して表 I I ~ I V に報告されており、表 I I は、試料 1 ~ 6 (4 1 0 で 2 [時間] の I O X) の結果を含み；表 I I I は、試料 7 ~ 1 2 (4 1 0 で 4 [時間] の I O X) の結果を含み；そして表 I V は、試料 7 ~ 1 2 (4 1 0 で 8 [時間] の I O X) の結果を含む。

【 0 0 5 8 】

【表 2】

表 II						
試料→	IOX 410°C で 2 [時間]					
	1	2	2	4	5	6
Os 平均	882.8	838.2	866.8	856.2	844.9	844.0
標準偏差 Os	5.1	3.2	9.8	1.8	1.5	5.3
DOL 平均	15.6	20.9	19.1	18.9	17.6	20.0
標準偏差 DOL	0.2	0.5	0.4	0.0	0.0	0.2

10

20

【 0 0 5 9 】

【表 3】

表 III						
試料→	IOX 410°C で 4 [時間]					
	7	8	9	10	11	12
Os 平均	883.9	837.6	874.9	852.8	842.9	855.0
標準偏差 Os	6.0	3.6	6.8	3.8	1.9	2.4
DOL 平均	22.4	29.4	25.5	25.0	24.5	27.0
標準偏差 DOL	0.2	0.2	0.8	0.3	0.0	0.1

30

40

【 0 0 6 0 】

【表 4】

表 IV						
試料→	IOX 410°C で 8 [時間]					
	13	14	15	16	17	18
Os 平均	858.2	809.6	850.1	832.1	819.1	827.7
標準偏差 Os	7.3	4.0	5.9	2.6	3.3	1.6
DOL 平均	30.8	40.6	37.4	35.0	34.1	37.6
標準偏差 DOL	1.6	0.8	0.7	0.6	0.0	0.9

【0061】

図 2 は、異なるドーパントを使用して製造された IOX 着色ガラス組成物（すなわち、試料 1 ~ 18）の基板に関する、410 °C の KNO₃ 浴中でのイオン交換処理（IOX）時間（t [時間]）の関数としての MPa の圧縮応力（ σ_c ）をグラフによって示す。図 2 から、IOX 時間および着色剤の種類にかかわらず、 σ_c は約 810 MPa ~ 880 MPa 以上を達成することがわかる。図 2 をさらに考察してみると、特定の IOX 時間にかかわらず、着色剤に鉄（Fe）を含む基板が最も高い σ_c を達成し、バナジウム（V）を含むものが最も低い σ_c を示すことが明らかとなる。特に、Fe ドーパント基板の σ_c 値は、2 [時間] および 4 [時間] 処理に関して 880 ~ 890 MPa であり、8 [時間] 処理に関して約 855 MPa であったが、示された V ドーパント基板の σ_c 値は、2 [時間] および 4 [時間] 処理に関して 830 ~ 840 MPa であり、8 [時間] 処理に関して約 810 MPa であった。

【0062】

図 3 は、異なるドーパントを使用して製造された IOX 着色ガラス組成物（すなわち、試料 1 ~ 18）の基板に関する、410 °C の KNO₃ 浴中でのイオン交換処理（IOX）時間（t [時間]）の関数としての μm の層の深さ（DOL）をグラフによって示す。図 3 から、IOX 時間および着色剤の種類にかかわらず、DOL は約 15 μm ~ 約 40 μm を達成することがわかる。 σ_c 値とは対照的に、特定の IOX 時間にかかわらず、着色剤に鉄（Fe）を含む基板が最も低い DOL を達成し、バナジウム（V）を含むものが最も高い DOL を示す。特に、Fe ドーパント基板の DOL 値は、410 °C の 3 つの IOX 時間に関して 15 ~ 30 μm の範囲であるが、V ドーパント基板の DOL 値は、410 °C の 3 つの IOX 時間に関して 20 ~ 40 μm の範囲であった。

【0063】

図 4 は、410 °C で 2 [時間]、KNO₃ 浴を使用する IOX を受けた実施例ガラス A ~ F の基板に基づく IOX 着色ガラス組成物（すなわち、試料 1 ~ 6）の様々な試料に関する、200 ナノメートル [nm] ~ 2500 nm の波長 [λ] の関数としての透過率 [%] をグラフによって示す。試料 1 ~ 6 に関する図 4 の透過率スペクトルは、直径 60 mm の積分球を備えた商業的に入手可能な Hitachi U4001 分光光度計を使用して得た。Hitachi U4001 分光光度計は、以下の測定パラメーターで構成された：200 ~ 800 の [λ] の範囲において、設定は、スキャン速度：120 nm / 分およびバンド幅 - PMT - 3.0 nm であり、800 nm で検出器変更、800 ~ 2500 の [λ] の範囲において、設定は、スキャン速度：300 nm / 分およびバンド幅 - PbS - Servo、Gain - 4 であるが、200 ~ 340 の [λ] の範

囲において、供給源は重水素をベースとし、340 nmで供給源変更、340 ~ 2500の [nm] の範囲において、供給源はハロゲンをベースとした。アパーチャは、200 ~ 2500 nmの [nm] の全範囲において使用されなかった。各試料の表面は、光学仕上げまで研磨された。測定の前に、各試料の平面は、脱イオン (DI) 水中1%マイクロソープ濃縮物の溶液で飽和された第1の低いけばつき (linting) ワイパーを使用してクリーニングし、DI水ですすぎ、第2のけばつきワイパーを使用して乾燥させ、そして最後に、HPLCグレード試薬アルコールで湿らせた第3のワイパーを使用して拭き取った。

【0064】

試料19 ~ 36

各実施例ガラスA ~ Fに関して、それぞれの未処理の基板を、約450 の温度で2 [時間]、 KNO_3 塩浴、ならびに約410 の温度で32 [時間] および64 [時間]、 KNO_3 塩浴と連絡し、それによって試料19 ~ 36を製造した。

【0065】

図1に戻ると、イオン交換可能な着色ガラス組成物およびIOX着色ガラス組成物の色あせたり、色落ちしたりすることなく、もとの色調を保持すること (例えば、耐色性) を示す写真 (カラーから白黒に変更されている) のマトリックスを示す。各実施例ガラスA ~ Fの写真 (カラーから白黒に変換されている) は、「未処理」という見出しを有する列で図1に示され、450 で2 [時間]の KNO_3 中でのIOX; 410 で32 [時間]の KNO_3 中でのIOX; および410 で64 [時間]の KNO_3 中でのIOXの後のこれらのガラスの試料の写真と比較される。カラーではないが、図1の写真は、色あせおよび/または色落ちしたりすることなく (例えば耐色性)、もとの、または「未処理の」色調の保持を実証する。そのような「未処理の」色調の保持を定量化するため、実施例ガラスA ~ Fおよび試料19 ~ 36の波長、 [nm] の関数としての透過率 [%] を測定し、比較した。図5 ~ 10は、鉄 (Fe) ドーパントを使用して着色されたイオン交換可能なガラスAおよび相当するIOX着色ガラス組成物 (すなわち試料19、25および31); バナジウム (V) ドーパントを使用して着色されたイオン交換可能なガラスBおよび相当するIOX着色ガラス組成物 (すなわち試料20、26および32); クロム (Cr) ドーパントを使用して着色されたイオン交換可能なガラスCおよび相当するIOX着色ガラス組成物 (すなわち試料21、27および33); コバルト (Co) ドーパントを使用して着色されたイオン交換可能なガラスDおよび相当するIOX着色ガラス組成物 (すなわち試料22、28および34); 銅 (Cu) ドーパントを使用して着色されたイオン交換可能なガラスEおよび相当するIOX着色ガラス組成物 (すなわち試料23、29および35); ならびに金 (Au) ドーパントを使用して着色されたイオン交換可能なガラスF

および相当するIOX着色ガラス組成物 (すなわち試料24、30および36) の基板に関する、波長 [nm] の関数としての透過率 [%] をグラフによって示す。これらの透過率スペクトルは、上記の様式で直径60 mmの積分球を備えたHitachi U4001分光光度計を使用して得た。図5 ~ 10から、それぞれの未処理のガラス組成物および相当するIOX着色試料は同様に成形され、もとの、または「未処理の」色調の保持の視覚による観察を実証することを確認することができた。また、FeドーパントおよびVドーパント組成物に関しては約250 ~ 500の [nm] の範囲で、CoドーパントおよびCuドーパント組成物に関しては約250 ~ 800の [nm] の範囲でスペクトル実質的に一致することがわかるが、約250 ~ 500の [nm] の範囲でCrドーパントおよびuドーパント組成物に関してはわずかに分かれるように見える。

【0066】

図5 ~ 10の波長 [nm] の関数としての透過率 [%] のデータは、分析ソフトウェア (例えば、Thermo Scientific West Palm Beach, FL, USから商業的に入手可能なGRAMS分光法ソフトウェアスイートのUV/VIS/NIRアプリケーションバック) によって L^* 、 a^* および b^* のCIE LAB色空

10

20

30

40

50

間座標に変換され、CIE発光物D65および10°観察者に関しては表Vで示され、CIE発光物F02および10°観察者に関しては表VIで示され、かつCIE発光物Aおよび10°観察者に関しては表VIIで示される。加えて、色差：

$$E = [\{L^*\}^2 + \{a^*\}^2 + \{b^*\}^2]^{0.5}$$

は、各CIE発光物 - 観察者組合せに関して、IOX処理前の未処理の着色ガラスおよび処理後のIOX着色ガラスに関して得られた L^* 、 a^* および b^* のCIELAB色空間座標を使用して決定され、これも表V～VIIに要約された。

【0067】

【表5】

表 V					
Hitachi U4001 試料厚さ: 1 [mm] スキャン範囲: 200-2500 [nm]		CIE 発光物 D65 - 10°観察者			
試料	条件	L^*	a^*	b^*	ΔE
A	ガラス A - 未処理	84.83	-8.09	2.56	データなし
B	ガラス B - 未処理	89.24	-1.64	13.67	データなし
C	ガラス C - 未処理	76.69	-18.78	33.96	データなし
D	ガラス D - 未処理	42.24	27.14	-67.02	データなし
E	ガラス E - 未処理	90.40	-10.21	-5.07	データなし
F	ガラス F - 未処理	62.24	42.75	12.90	データなし
19	ガラス A - 450° C で 2 [時間]	83.84	-8.10	2.65	1.00
20	ガラス B - 450° C で 2 [時間]	88.47	-1.65	14.31	1.00
21	ガラス C - 450° C で 2 [時間]	75.02	-18.83	34.08	1.67
22	ガラス D - 450° C で 2 [時間]	39.87	30.92	-69.53	5.12
23	ガラス E - 450° C で 2 [時間]	90.27	-9.93	-4.71	0.48
24	ガラス F - 450° C で 2 [時間]	63.05	39.77	20.72	8.41
25	ガラス A - 410° C で 32 [時間]	84.89	-7.61	1.62	1.06
26	ガラス B - 410° C で 32 [時間]	88.79	-1.71	14.15	0.66
27	ガラス C - 410° C で 32 [時間]	75.65	-18.39	33.20	1.34
28	ガラス D - 410° C で 32 [時間]	41.55	28.05	-67.69	1.32
29	ガラス E - 410° C で 32 [時間]	90.31	-10.11	-5.02	0.15
30	ガラス F - 410° C で 32 [時間]	62.76	41.63	12.83	1.23
31	ガラス A - 410° C で 64 [時間]	83.76	-8.42	2.22	1.17
32	ガラス B - 410° C で 64 [時間]	88.79	-1.71	14.18	0.68
33	ガラス C - 410° C で 64 [時間]	75.19	-18.57	34.53	1.62
34	ガラス D - 410° C で 64 [時間]	42.48	26.51	-66.72	0.74
35	ガラス E - 410° C で 64 [時間]	90.27	-10.10	-5.04	0.18
36	ガラス F - 410° C で 64 [時間]	61.63	42.12	16.12	3.34
最小		39.87	-18.83	-69.53	0.15
最大		90.40	42.75	34.53	8.41

【0068】

CIE発光物D65および10°観察者に関して、色差 E は約 0.15 ~ 約 8.41 の範囲であり、最大値は試料 24、450 で 2 [時間] 処理されたAuドーパント基板と関係するが、最小値は試料 29、410 で 32 [時間] 処理されたCuドーパント基

10

20

30

40

50

板と関係する。

【 0 0 6 9 】

【 表 6 】

表 VI					
Hitachi U4001 試料厚さ: 1 [mm] スキャン範囲: 200-2500 [nm]		CIE 発光物 F02 - 10°観察者			
試料	条件	L*	a*	b*	ΔE
A	ガラス A - 未処理	84.71	-5.51	2.93	データなし
B	ガラス B - 未処理	89.89	-1.41	15.45	データなし
C	ガラス C - 未処理	78.25	-15.37	37.61	データなし
D	ガラス D - 未処理	39.10	17.12	-75.71	データなし
E	ガラス E - 未処理	89.72	-7.16	-6.09	データなし
F	ガラス F - 未処理	65.40	30.51	17.76	データなし
19	ガラス A - 450° C で 2 [時間]	83.73	-5.52	3.04	0.99
20	ガラス B - 450° C で 2 [時間]	89.14	-1.43	16.17	1.04
21	ガラス C - 450° C で 2 [時間]	76.53	-15.37	37.64	1.72
22	ガラス D - 450° C で 2 [時間]	36.59	20.54	-78.60	5.13
23	ガラス E - 450° C で 2 [時間]	89.62	-6.97	-5.66	0.48
24	ガラス F - 450° C で 2 [時間]	66.62	27.52	26.27	9.10
25	ガラス A - 410° C で 32 [時間]	84.74	-5.18	1.86	1.12
26	ガラス B - 410° C で 32 [時間]	89.46	-1.46	16.00	0.70
27	ガラス C - 410° C で 32 [時間]	77.12	-14.99	36.67	1.52
28	ガラス D - 410° C で 32 [時間]	38.38	17.97	-76.46	1.35
29	ガラス E - 410° C で 32 [時間]	89.62	-7.10	-6.03	0.13
30	ガラス F - 410° C で 32 [時間]	65.88	29.69	17.64	0.96
31	ガラス A - 410° C で 64 [時間]	83.61	-5.74	2.53	1.20
32	ガラス B - 410° C で 64 [時間]	89.45	-1.46	16.03	0.72
33	ガラス C - 410° C で 64 [時間]	76.79	-15.24	38.23	1.59
34	ガラス D - 410° C で 64 [時間]	39.33	16.68	-75.37	0.60
35	ガラス E - 410° C で 64 [時間]	89.59	-7.09	-6.06	0.16
36	ガラス F - 410° C で 64 [時間]	64.97	29.62	21.27	3.64
最小		36.59	-15.37	-78.60	0.13
最大		89.89	30.51	38.23	9.10

【 0 0 7 0 】

CIE 発光物 F 0 2 および 1 0 ° 観察者に関して、色差 E は約 0 . 1 3 ~ 約 9 . 1 の範囲であり、最大値は試料 2 4、4 5 0 で 2 [時間] 処理された A u ドーパント基板と関係するが、最小値は試料 2 9、4 1 0 で 3 2 [時間] 処理された C u ドーパント基板と関係する。

【 0 0 7 1 】

【表 7】

表 VII					
Hitachi U4001 試料厚さ: 1 [mm] スキャン範囲: 200-2500 [nm]		CIE 発光物 A - 10°観察者			
試料	条件	L*	a*	b*	ΔE
A	ガラス A - 未処理	84.07	-8.04	0.55	データなし
B	ガラス B - 未処理	89.96	1.30	13.78	データなし
C	ガラス C - 未処理	76.61	-16.72	32.70	データなし
D	ガラス D - 未処理	36.63	-9.41	-72.01	データなし
E	ガラス E - 未処理	88.84	-12.28	-7.98	データなし
F	ガラス F - 未処理	68.17	40.24	24.23	データなし
19	ガラス A - 450° C で 2 [時間]	83.08	-8.02	0.64	0.99
20	ガラス B - 450° C で 2 [時間]	89.22	1.40	14.44	0.99
21	ガラス C - 450° C で 2 [時間]	74.93	-16.55	32.68	1.68
22	ガラス D - 450° C で 2 [時間]	34.04	-7.44	-74.74	4.25
23	ガラス E - 450° C で 2 [時間]	88.77	-11.88	-7.52	0.61
24	ガラス F - 450° C で 2 [時間]	68.99	37.80	31.96	8.15
25	ガラス A - 410° C で 32 [時間]	84.12	-7.76	-0.32	0.92
26	ガラス B - 410° C で 32 [時間]	89.54	1.32	14.27	0.65
27	ガラス C - 410° C で 32 [時間]	75.57	-16.11	31.84	1.48
28	ガラス D - 410° C で 32 [時間]	35.87	-9.03	-72.77	1.15
29	ガラス E - 410° C で 32 [時間]	88.76	-12.15	-7.89	0.18
30	ガラス F - 410° C で 32 [時間]	68.55	39.31	23.88	1.06
31	ガラス A - 410° C で 64 [時間]	82.93	-8.47	0.11	1.29
32	ガラス B - 410° C で 64 [時間]	89.53	1.33	14.29	0.67
33	ガラス C - 410° C で 64 [時間]	75.14	-16.52	33.31	1.60
34	ガラス D - 410° C で 64 [時間]	36.85	-9.81	-71.80	0.51
35	ガラス E - 410° C で 64 [時間]	88.73	-12.14	-7.92	0.20
36	ガラス F - 410° C で 64 [時間]	67.64	39.68	27.62	3.47
最小		34.04	-16.72	-74.74	0.18
最大		89.96	40.24	33.31	8.15

【 0 0 7 2 】

CIE 発光物 D65 および 10° 観察者に関して、色差 E は約 0.15 ~ 約 8.41 の範囲であり、最大値は試料 24、450 で 2 [時間] 処理された Au ドーパント基板と関係するが、最小値は試料 29、410 で 32 [時間] 処理された Cu ドーパント基板と関係する。

【 0 0 7 3 】

透過率色測定の第 2 のシリーズは、以下の測定パラメーターで構成された Hunter Lab Ultrascan XE 測色計を使用して行った: 360 ~ 750 の [nm] の範囲において、10 nm のスペクトルバンド幅、10 nm のスキャンステップ、キセノンフラッシュランプ型供給源、ダイオードアレー検出器、および直径 3 / 4 インチアパーチャ。測定より前の試料調製は実質的に上記の通りであった。再び、各試料のスペクト

ルを、表ⅤⅠⅠⅠで示されるように、CIE発光物D65および10°観察者に関して；表ⅠⅩで示されるように、CIE発光物F02および10°観察者に関して；ならびに表Ⅹで示されるように、CIE発光物Aおよび10°観察者に関して、 L^* 、 a^* および b^* のCIELAB色空間座標に変換した。また、色差： $E = [\{ L^* \}^2 + \{ a^* \}^2 + \{ b^* \}^2]^{0.5}$ を各CIE発光物 - 観察者組み合わせに関して決定した。加えて、各実施例ガラスA～Fのスペクトルを数回測定して、着色ガラスの測定精度を確立した。

【0074】

CIE発光物D65および10°観察者に関して、色差Eは約0.07～約6.5の範囲であったが、Eの測定精度は約0.08～約0.21の範囲であり、Eは約0.21～約6.5の範囲であることを示唆する。したがって、最大E値は試料34、410で64[時間]処理されたCドーパント基板に関連し、最小値は0.26であって、試料23、410で2[時間]処理されたCuドーパント基板に関連する。

10

【0075】

CIE発光物F02および10°観察者に関して、色差Eは約0.07～約6.33の範囲であったが、Eの測定精度は約0.08～約0.21の範囲であり、Eは約0.21～約6.33の範囲であることを示唆する。したがって、最大E値は試料34、410で64[時間]処理されたCドーパント基板に関連し、最小値は0.29であって、試料23、410で2[時間]処理されたCuドーパント基板に関連する。

【0076】

20

CIE発光物Aおよび10°観察者に関して、色差Eは約0.09～約5.2の範囲であったが、Eの測定精度は約0.08～約0.17の範囲であり、Eは約0.17～約5.2の範囲であることを示唆する。したがって、最大E値は試料34、410で64[時間]処理されたCドーパント基板に関連し、最小値は0.17であって、試料35、410で64[時間]処理されたCuドーパント基板に関連する。

【0077】

【表 8】

表 VIII					
Hunterlab Ultrascan XE 試料厚さ: 1 [mm] スキャン範囲: 360-750 [nm]		CIE 発光物 D65 - 10°観察者			
試料	条件	L*	a*	b*	ΔE
A	ガラス A - 未処理	85.23	-7.68	1.30	データなし
B	ガラス B - 未処理	89.17	-1.77	13.70	データなし
C	ガラス C - 未処理	76.02	-19.65	33.34	データなし
D	ガラス D - 未処理 - 1 st	39.19	31.85	-70.06	データなし
"	" - " - 2回目測定	39.12	31.97	-70.15	0.17
"	" - " - 3回目測定	39.24	31.83	-70.08	0.20
"	" - " - 4回目測定	39.16	31.85	-70.06	0.08
"	" - " - 5回目測定	39.15	32.01	-70.20	0.21
"	<u>最小</u>	<u>39.12</u>	<u>31.83</u>	<u>-70.20</u>	<u>0.08</u>
"	<u>最大</u>	<u>39.24</u>	<u>32.01</u>	<u>-70.06</u>	<u>0.21</u>
E	ガラス E - 未処理	90.18	-10.34	-5.24	データなし
F	ガラス F - 未処理	63.71	41.05	17.21	データなし
19	ガラス A - 450° C で 2 [時間]	84.00	-8.45	2.46	1.86
20	ガラス B - 450° C で 2 [時間]	88.56	-1.80	14.40	0.93
21	ガラス C - 450° C で 2 [時間]	75.09	-19.84	33.44	0.95
22	ガラス D - 450° C で 2 [時間]	39.43	31.41	-69.85	0.54
23	ガラス E - 450° C で 2 [時間]	90.10	-10.24	-5.01	0.26
24	ガラス F - 450° C で 2 [時間]	63.79	39.26	22.17	5.27
25	ガラス A - 410° C で 32 [時間]	84.89	-7.69	1.23	0.35
26	ガラス B - 410° C で 32 [時間]	88.90	-1.84	14.23	0.60
27	ガラス C - 410° C で 32 [時間]	41.12	28.58	-68.13	4.26
28	ガラス D - 410° C で 32 [時間]	75.53	-19.27	32.54	1.01
29	ガラス E - 410° C で 32 [時間]	90.17	-10.37	-5.30	0.07
30	ガラス F - 410° C で 32 [時間]	63.67	41.07	13.83	3.38
31	ガラス A - 410° C で 64 [時間]	83.72	-8.70	2.10	1.99
32	ガラス B - 410° C で 64 [時間]	88.88	-1.85	14.25	0.63
33	ガラス C - 410° C で 64 [時間]	74.94	-19.43	33.67	1.15
34	ガラス D - 410° C で 64 [時間]	42.11	26.88	-67.06	6.50
35	ガラス E - 410° C で 64 [時間]	90.09	-10.39	-5.32	0.13
36	ガラス F - 410° C で 64 [時間]	62.14	42.04	17.30	1.86
最小		39.19	-19.84	-70.06	0.07
最大		90.18	42.04	33.67	6.50

【 0 0 7 8 】

【表 9】

表 IX					
Hunterlab Ultrascan XE 試料厚さ: 1 [mm] スキャン範囲: 360-750 [nm]		CIE 発光物 F02 - 10°観察者			
試料	条件	L*	a*	b*	ΔE
A	ガラス A - 未処理	85.06	-5.24	1.53	データなし
B	ガラス B - 未処理	89.80	-1.53	15.50	データなし
C	ガラス C - 未処理	77.42	-16.11	36.69	データなし
D	ガラス D - 未処理 - 1 st	35.79	21.90	-79.56	データなし
"	" - " - 2 回目測定	35.72	22.01	-79.66	0.16
"	" - " - 3 回目測定	35.84	21.88	-79.59	0.19
"	" - " - 4 回目測定	35.77	21.91	-79.56	0.08
"	" - " - 5 回目測定	35.75	22.04	-79.73	0.21
"	最小	35.72	21.88	-79.73	0.08
"	最大	35.84	22.04	-79.56	0.21
E	ガラス E - 未処理	89.48	-7.23	-6.28	データなし
F	ガラス F - 未処理	67.27	28.45	22.67	データなし
19	ガラス A - 450° C で 2 [時間]	83.87	-5.77	2.84	1.85
20	ガラス B - 450° C で 2 [時間]	89.22	-1.58	16.29	0.98
21	ガラス C - 450° C で 2 [時間]	76.44	-16.22	36.73	0.99
22	ガラス D - 450° C で 2 [時間]	36.03	21.55	-79.32	0.49
23	ガラス E - 450° C で 2 [時間]	89.41	-7.16	-6.01	0.29
24	ガラス F - 450° C で 2 [時間]	67.45	26.91	27.85	5.41
25	ガラス A - 410° C で 32 [時間]	84.72	-5.24	1.46	0.35
26	ガラス B - 410° C で 32 [時間]	89.56	-1.60	16.10	0.65
27	ガラス C - 410° C で 32 [時間]	37.81	18.99	-77.34	4.18
28	ガラス D - 410° C で 32 [時間]	76.85	-15.74	35.74	1.17
29	ガラス E - 410° C で 32 [時間]	89.45	-7.26	-6.34	0.07
30	ガラス F - 410° C で 32 [時間]	66.88	29.06	18.78	3.96
31	ガラス A - 410° C で 64 [時間]	83.56	-5.95	2.43	1.89
32	ガラス B - 410° C で 64 [時間]	89.54	-1.61	16.13	0.69
33	ガラス C - 410° C で 64 [時間]	76.38	-15.96	37.05	1.11
34	ガラス D - 410° C で 64 [時間]	38.83	17.54	-76.12	6.33
35	ガラス E - 410° C で 64 [時間]	89.37	-7.27	-6.38	0.15
36	ガラス F - 410° C で 64 [時間]	65.61	29.35	22.61	1.89
最小		35.79	-16.22	-79.56	0.07
最大		89.80	29.35	37.05	6.33

【表 10】

表 X					
Hunterlab Ultrascan XE 試料厚さ: 1 [mm] スキャン範囲: 360-750 [nm]		CIE 発光物 A - 10°観察者			
試料	条件	L*	a*	b*	ΔE
A	ガラス A - 未処理	84.42	-7.93	-0.67	データなし
B	ガラス B - 未処理	89.88	1.22	13.77	データなし
C	ガラス C - 未処理	75.82	-17.43	31.84	データなし
D	ガラス D - 未処理 - 1 st	33.31	-6.52	-75.28	データなし
"	" - " - 2 回目測定	33.25	-6.45	-75.37	0.13
"	" - " - 3 回目測定	33.36	-6.55	-75.31	0.16
"	" - " - 4 回目測定	33.29	-6.52	-75.28	0.08
"	" - " - 5 回目測定	33.27	-6.45	-75.43	0.17
"	最小	33.25	-6.55	-75.43	0.08
"	最大	33.36	-6.45	-75.28	0.17
E	ガラス E - 未処理	88.60	-12.43	-8.19	データなし
F	ガラス F - 未処理	69.64	38.47	28.59	データなし
19	ガラス A - 450° C で 2 [時間]	83.19	-8.43	0.35	1.67
20	ガラス B - 450° C で 2 [時間]	89.30	1.31	14.48	0.92
21	ガラス C - 450° C で 2 [時間]	74.87	-17.43	31.80	0.95
22	ガラス D - 450° C で 2 [時間]	33.56	-6.77	-75.08	0.41
23	ガラス E - 450° C で 2 [時間]	88.54	-12.25	-7.92	0.33
24	ガラス F - 450° C で 2 [時間]	69.73	37.31	33.39	4.94
25	ガラス A - 410° C で 32 [時間]	84.08	-7.94	-0.75	0.35
26	ガラス B - 410° C で 32 [時間]	89.64	1.24	14.30	0.58
27	ガラス C - 410° C で 32 [時間]	35.38	-8.41	-73.27	3.45
28	ガラス D - 410° C で 32 [時間]	75.33	-16.88	30.97	1.14
29	ガラス E - 410° C で 32 [時間]	88.57	-12.47	-8.26	0.09
30	ガラス F - 410° C で 32 [時間]	69.44	38.73	24.83	3.77
31	ガラス A - 410° C で 64 [時間]	82.86	-8.80	-0.09	1.88
32	ガラス B - 410° C で 64 [時間]	89.61	1.23	14.32	0.61
33	ガラス C - 410° C で 64 [時間]	74.77	-17.21	32.21	1.13
34	ガラス D - 410° C で 64 [時間]	36.44	-9.29	-72.19	5.20
35	ガラス E - 410° C で 64 [時間]	88.49	-12.49	-8.30	0.17
36	ガラス F - 410° C で 64 [時間]	68.20	39.53	28.89	1.81
最小		33.31	-17.43	-75.28	0.09
最大		89.88	39.53	33.39	5.20

【0080】

実施例ガラス G

以下に記載される実施例ガラス G に関して、砂として S i、アルミナとして A l、ソーダ灰および硝酸ナトリウムとして N a、ホウ酸として B、ならびにメタリン酸アルミニウムとして P によって、25 の異なるバッチを調製した。実施例ガラス G の 25 の異なるバ

10

20

30

40

50

ッチのそれぞれは、金属含有ドーパントを用いずに調製した。25の異なるバッチのそれぞれを1600で4時間熔融し、次いで、注入し、550～650でアニールした。25の異なるバッチの1つに相当する各実施例ガラスGの組成物は、誘導結合プラズマおよび/または原子吸光および/または蛍光X線(XRF)技術によって分析され、それぞれの成分材料のモル%を決定した。実施例ガラスGの組成範囲は表XIに報告される。

【0081】

【表11】

表 XI モルパーセントでの実施例ガラス G の組成 [モル%]									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	SnO ₂	ZrO ₂	Fe ₂ O ₃
範囲	68.0	7.0	12.0	0.1	5.0	0.0	0.1	0.0	0.0
	71.0	9.5	15.0	2.0	7.4	1.0	0.2	0.0	0.0

10

【0082】

試料 37～61

実施例ガラスGのそれぞれの浴に関して、未処理の基板を、約410の温度で8[時間]、5重量%AgNO₃-95重量%KNO₃浴と連絡し、それによって試料37～61を製造し、そして、それぞれに関して、(1)IOX試料の透過率および反射率合計と、(2)相当する未処理の試料の透過率および反射率合計との差から、1mmの経路の長さに関する内部吸光度[%]を決定した。

20

【0083】

実施例ガラスGおよび試料37～61に関する透過率スペクトルは、直径60mmの積分球を備えた商業的に入手可能なHitachi U4001分光光度計を使用して得た。Hitachi U4001分光光度計は、以下の測定パラメーターで構成された：200～800の[nm]の範囲において、設定は、スキャン速度：120nm/分およびバンド幅-PMT-3.0nmであり、800nmで検出器変更、800～2500の[nm]の範囲において、設定は、スキャン速度：300nm/分およびバンド幅-PbS-Servo、Gain-4であるが、200～340の[nm]の範囲において、供給源は重水素をベースとし、340nmで供給源変更、340～2500の[nm]の範囲において、供給源はハロゲンをベースとした。アパーチャは、200～2500nmの[nm]の全範囲において使用されなかった。各試料の表面は、光学仕上げまで研磨された。測定の前に、各試料の平面は、脱イオン(DI)水中1%マイクロソープ濃縮物の溶液で飽和された第1の低いけばつき(linting)ワイパーを使用してクリーニングし、DI水ですすぎ、第2のけばつきワイパーを使用して乾燥させ、そして最後に、HPLCグレード試薬アルコールで湿らせた第3のワイパーを使用して拭き取った。

30

【0084】

実施例ガラスGおよび試料37～61に関する反射率スペクトルは、直径60mmの積分球を備えた商業的に入手可能なPerkin Elmer Lambda 950分光光度計を使用して得た。Perkin Elmer Lambda 950分光光度計は、以下の測定パラメーターで構成された：200～860の[nm]の範囲において、設定は、スキャン速度：480nm/分およびバンド幅-PMT-3.0nmであり、860nmで検出器変更、860～2500の[nm]の範囲において、設定は、スキャン速度：480nm/分およびバンド幅-PbS-Servo、Gain-5であるが、200～340の[nm]の範囲において、供給源は重水素をベースとし、340nmで供給源変更、340～2500の[nm]の範囲において、供給源はハロゲンをベースとした。アパーチャは、200～2500nmの[nm]の全範囲において使用されな

40

50

った。各試料の表面は、光学仕上げまで研磨された。測定の前に、各試料の平面は、脱イオン（D I）水中１％マイクロソープ濃縮物の溶液で飽和された第１の低いけばつき（l i n t i n g）ワイパーを使用してクリーニングし、D I水ですすぎ、第２のけばつきワイパーを使用して乾燥させ、そして最後に、H P L Cグレード試薬アルコールで湿らせた第３のワイパーを使用して拭き取った。

【 0 0 8 5 】

表X I I に、試料 3 7 ~ 6 1 の 1 m m の経路の長さに関する平均、最小および最大内部吸光度 [%] をまとめ、図 1 1 に、試料 3 7 ~ 6 1 の約 2 5 0 ~ 2 5 0 0 の [n m] の全範囲における 1 m m の経路の長さに関する内部吸光度 [%] をグラフによって示し、そして図 1 2 に、試料 3 7 ~ 6 1 の約 2 5 0 ~ 8 0 0 の [n m] の全範囲における 1 m m

10

【 0 0 8 6 】

【表 1 2 - 1】

表XII			
5重量% AgNO ₃ - 95重量% KNO ₃ 浴を使用して 410°Cで8[時間]処理された試料37-61			
λ [nm]	1mmの経路の長さに関する内部吸光度 [%]		
	平均	最小	最大
250	0.03	0.00	0.07
262	0.02	-0.06	0.11
274	0.26	0.13	0.41
286	0.67	0.56	0.79
300	0.99	0.91	1.06
312	1.10	0.99	1.17
324	1.11	0.93	1.20
336	1.09	0.89	1.21
350	1.05	0.83	1.20
362	1.00	0.75	1.19
374	0.93	0.63	1.17
386	0.83	0.50	1.13
400	0.69	0.36	1.07
412	0.57	0.26	0.98
424	0.45	0.19	0.87
436	0.35	0.13	0.74
450	0.26	0.09	0.59
462	0.20	0.06	0.48
474	0.16	0.05	0.39
486	0.12	0.03	0.31
500	0.09	0.03	0.24
512	0.08	0.02	0.20
524	0.06	0.02	0.17
536	0.05	0.01	0.14
550	0.04	0.01	0.11
562	0.03	0.01	0.10
574	0.03	0.01	0.08
586	0.02	0.00	0.07
600	0.02	0.00	0.06
612	0.02	0.00	0.05

【表 1 2 - 2】

表XII			
5重量% AgNO ₃ - 95重量% KNO ₃ 浴を使用して 410°Cで8[時間]処理された試料37-61			
λ [nm]	1mmの経路の長さに関する内部吸光度 [%]		
	平均	最小	最大
624	0.01	0.00	0.04
636	0.01	0.00	0.04
650	0.01	0.00	0.03
662	0.01	0.00	0.03
674	0.01	0.00	0.02
686	0.01	0.00	0.02
700	0.00	0.00	0.02
712	0.00	0.00	0.01
724	0.00	0.00	0.01
736	0.00	0.00	0.01
750	0.00	0.00	0.01
762	0.00	0.00	0.01
774	0.00	0.00	0.01
786	0.00	0.00	0.00
800	0.00	0.00	0.00

10

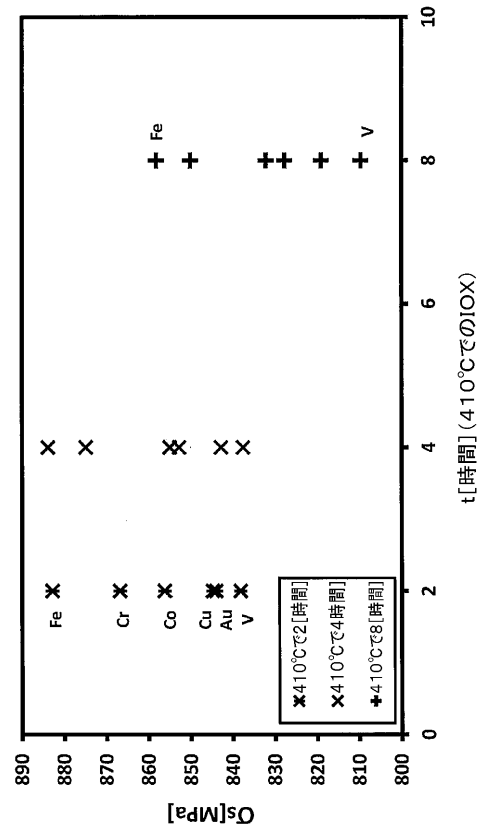
20

30

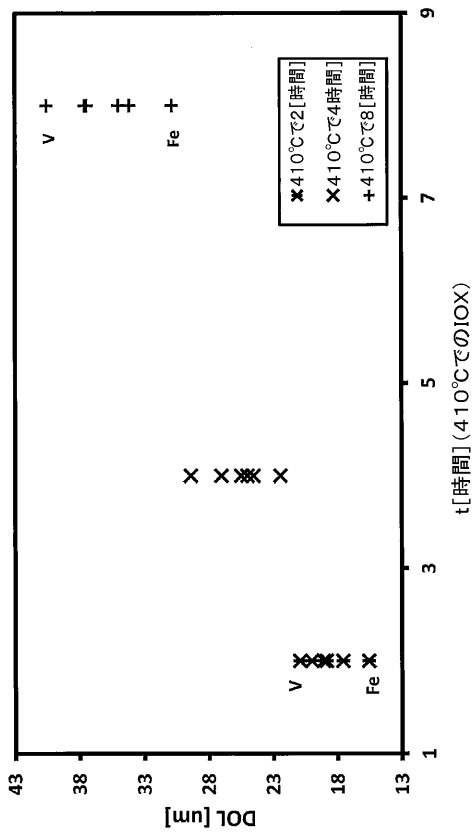
【図 1】

色を付与する ドーパント	IOX			
	未処理	450℃で 2[時間]	410℃で 32[時間]	410℃で 64[時間]
Cu				
Fe				
V				
Cr				
Co				
Au				

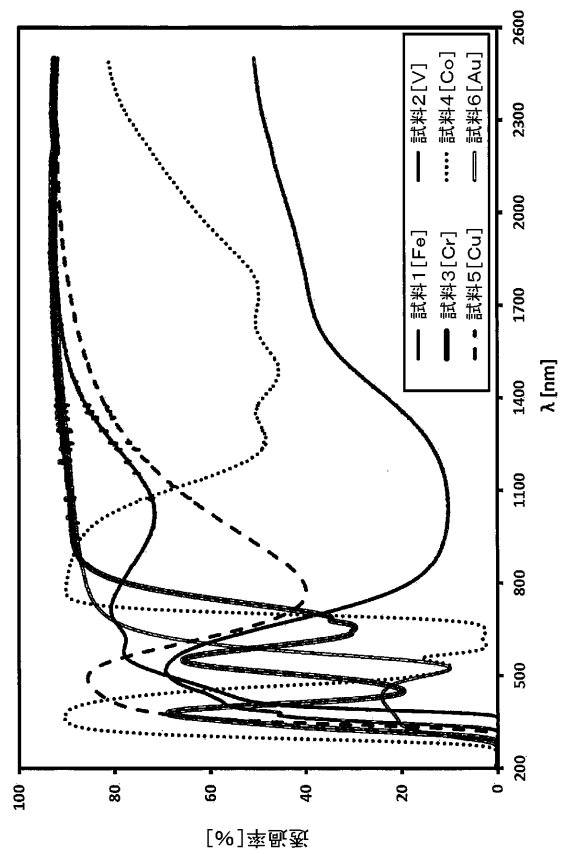
【図 2】



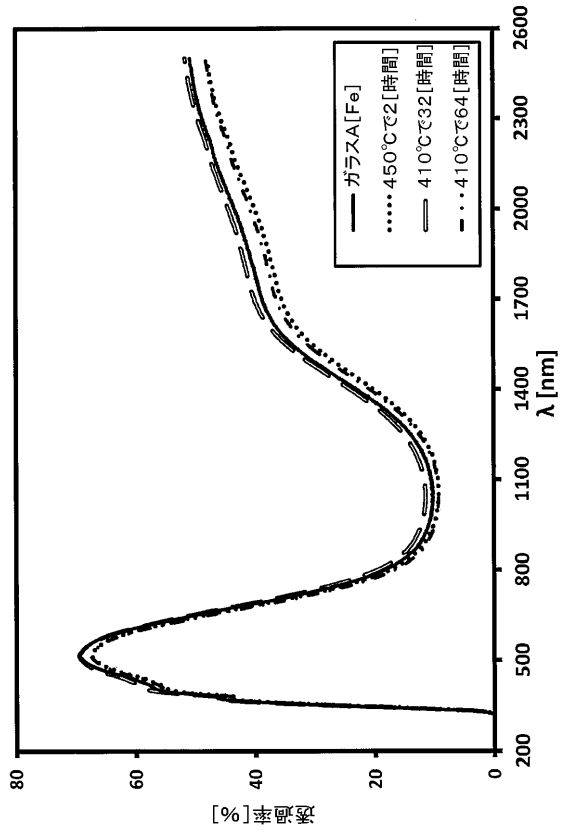
【図 3】



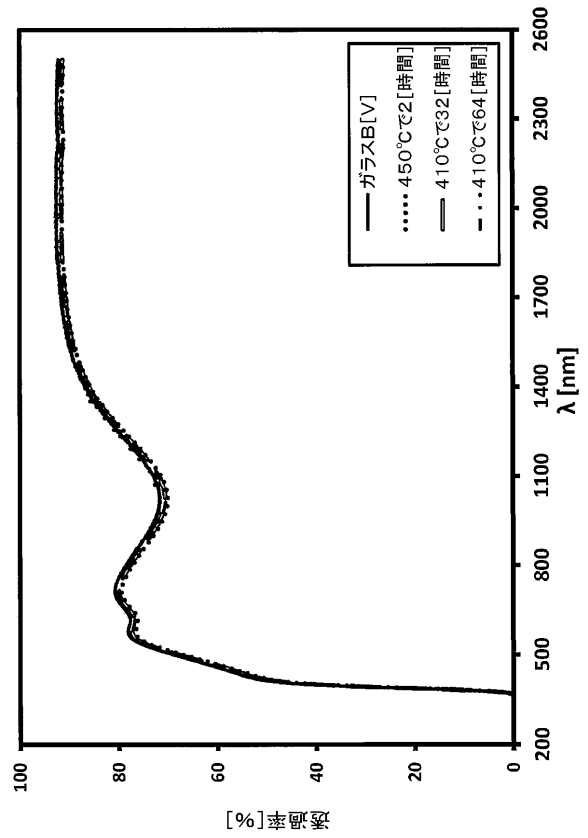
【図 4】



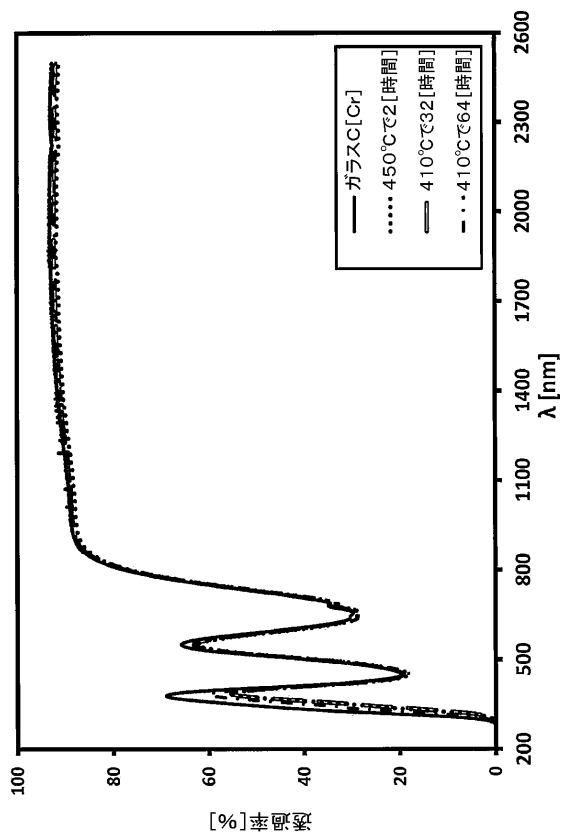
【図 5】



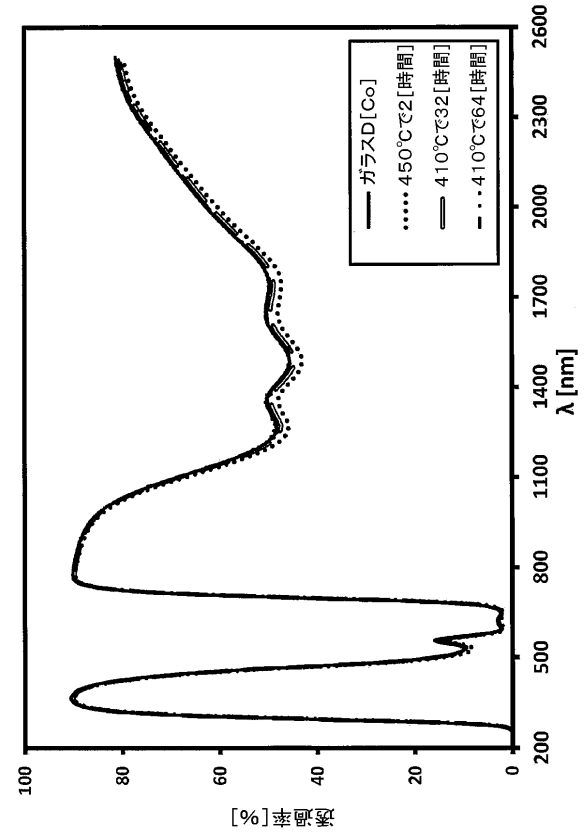
【図 6】



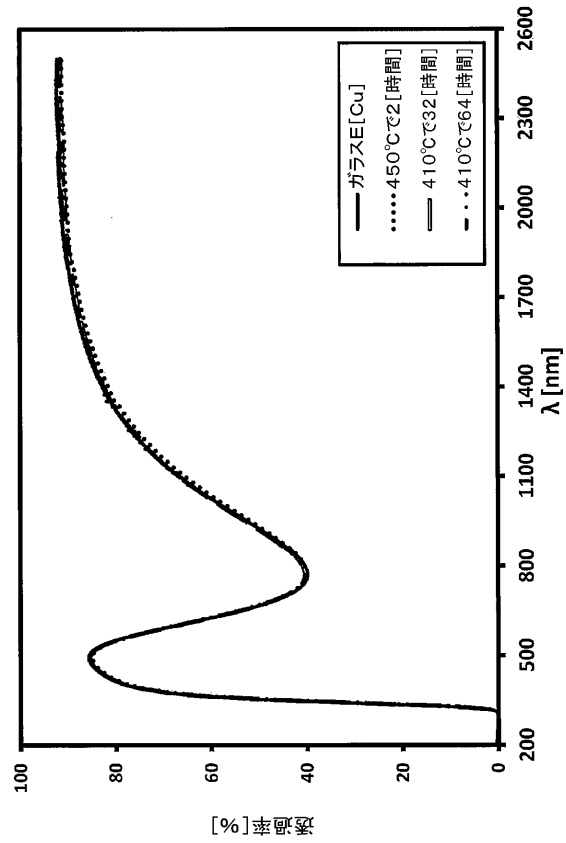
【図 7】



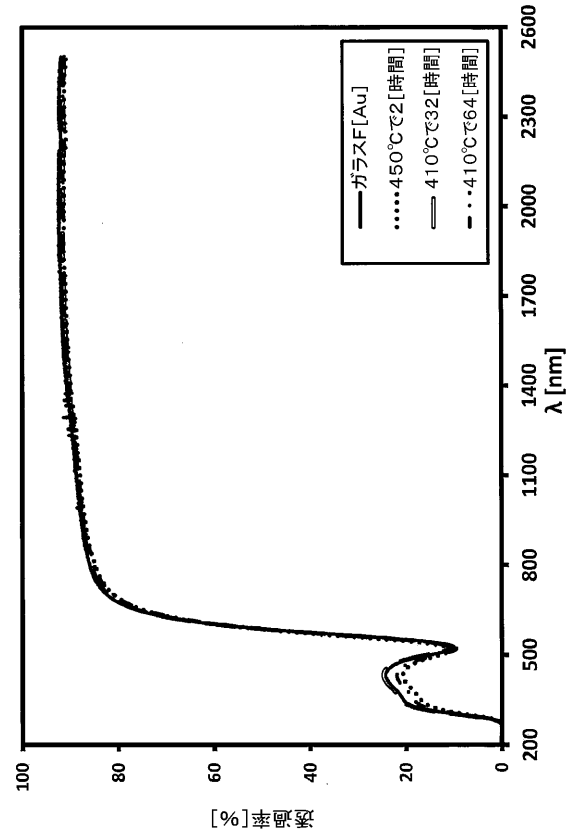
【図 8】



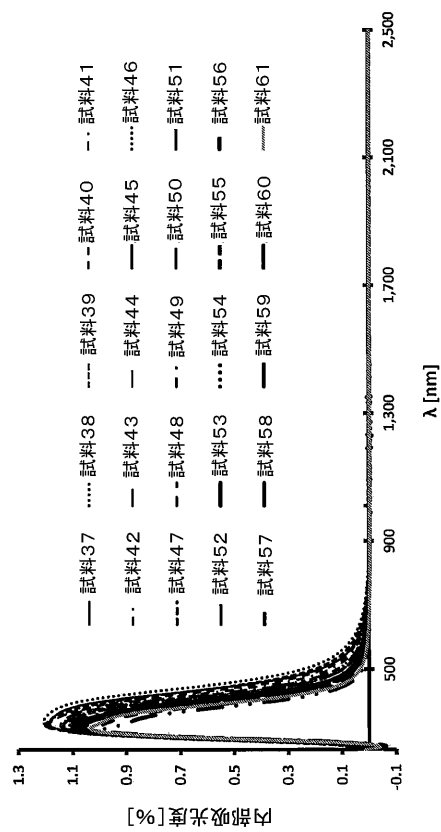
【図 9】



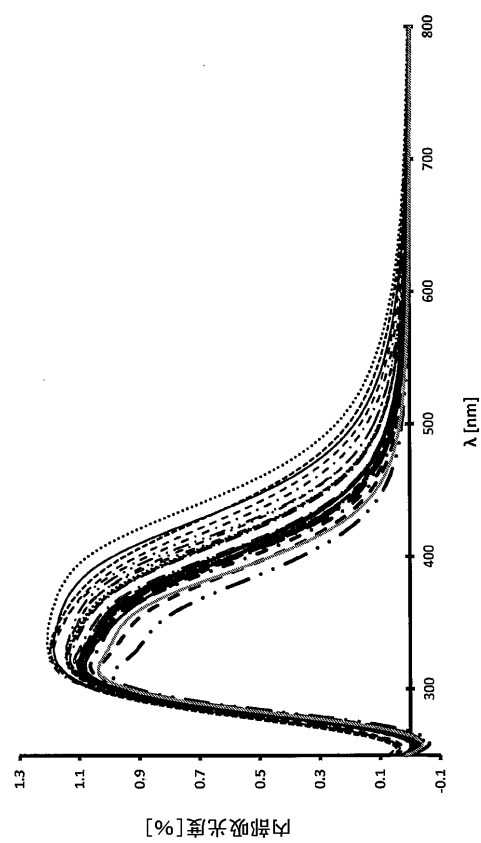
【図 10】



【図 11】



【図 12】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 3 C	3/083 (2006.01)	C 0 3 C 3/083
C 0 3 C	3/078 (2006.01)	C 0 3 C 3/078
C 0 3 C	3/076 (2006.01)	C 0 3 C 3/076

(72)発明者 ポツザック, マーセル
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 3 0 コーニング タウンゼンド アヴェニュー 1 6

審査官 岡田 隆介

(56)参考文献 特開平01-239036(JP,A)
特開2011-084456(JP,A)
特表2000-516903(JP,A)
特開2008-195602(JP,A)
米国特許第05190896(US,A)
英国特許出願公開第01320466(GB,A)
米国特許第04119760(US,A)
特開平11-302032(JP,A)
米国特許第03433611(US,A)
国際公開第2010/021746(WO,A1)
特開2004-206741(JP,A)
特公昭48-001809(JP,B1)
特公昭47-004191(JP,B1)
特表2012-500177(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 3 C 1 5 / 0 0 - 2 3 / 0 0