

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6463350号
(P6463350)

(45) 発行日 平成31年1月30日(2019.1.30)

(24) 登録日 平成31年1月11日(2019.1.11)

(51) Int.Cl.	F I
C O 3 C 4/06 (2006.01)	C O 3 C 4/06
C O 3 C 3/11 (2006.01)	C O 3 C 3/11
C O 3 C 21/00 (2006.01)	C O 3 C 21/00 1 O 1
G O 2 B 5/23 (2006.01)	G O 2 B 5/23

請求項の数 10 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2016-521713 (P2016-521713)	(73) 特許権者	397068274
(86) (22) 出願日	平成26年10月8日 (2014.10.8)		コーニング インコーポレイテッド
(65) 公表番号	特表2016-535715 (P2016-535715A)		アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148
(43) 公表日	平成28年11月17日 (2016.11.17)		31 コーニング リヴァーフロント プ
(86) 国際出願番号	PCT/US2014/059623		ラザ 1
(87) 国際公開番号	W02015/054346	(74) 代理人	100073184
(87) 国際公開日	平成27年4月16日 (2015.4.16)		弁理士 柳田 征史
審査請求日	平成29年10月10日 (2017.10.10)	(74) 代理人	100090468
(31) 優先権主張番号	61/888,680		弁理士 佐久間 剛
(32) 優先日	平成25年10月9日 (2013.10.9)	(72) 発明者	マウロ, ジョン クリストファー
(33) 優先権主張国	米国 (US)		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エイ

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 逆フォトクロミックハウケイ酸ガラス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(質量%で) 66 ~ 76 %の SiO_2 、0 ~ 8 %の Al_2O_3 、10 ~ 18 %の B_2O_3 、0 ~ 4 %の Li_2O 、0 ~ 12 %の Na_2O 、0 ~ 12 %の K_2O 、1 ~ 1.5 %の Ag 、1.5 ~ 2.5 %の Cl^- 、並びに合計量が 0.01 ~ 0.06 %の CuO および NiO を含むフォトクロミックハウケイ酸ガラス組成物であって、紫外線照射に曝露された際に、安定状態にある色または色合いから、より薄い色または色合いに脱色可能である、フォトクロミックハウケイ酸ガラス組成物。

【請求項 2】

前記ガラス組成物が熱的に暗色化可能である、請求項 1 記載のフォトクロミックハウケイ酸ガラス組成物。

【請求項 3】

前記ガラス組成物が、150 以上の温度で熱的に暗色化可能である、請求項 1 または 2 記載のフォトクロミックハウケイ酸ガラス組成物。

【請求項 4】

2 ~ 12 %の Na_2O を含む、請求項 1 から 3 いずれか 1 項記載のフォトクロミックハウケイ酸ガラス組成物。

【請求項 5】

前記ガラス組成物が Li_2O を実質的に含まない、請求項 1 から 4 いずれか 1 項記載のフォトクロミックハウケイ酸ガラス組成物。

【請求項 6】

前記ガラス組成物が Br^- を実質的に含まない、請求項 1 から 5 いずれか 1 項記載のフォトリソミックホウケイ酸ガラス組成物。

【請求項 7】

基板層および請求項 1 から 6 いずれか 1 項記載のフォトリソミックホウケイ酸ガラス組成物から構成されたフォトリソミックホウケイ酸ガラス層を少なくとも 1 つ備えた多層ガラス積層板。

【請求項 8】

ガラス組成物を強化する方法において、

(質量%で) 66 ~ 76 % の SiO_2 、2 ~ 8 % の Al_2O_3 、10 ~ 18 % の B_2O_3 、0 ~ 4 % の Li_2O 、2 ~ 12 % の Na_2O 、0 ~ 12 % の K_2O 、1 ~ 1.5 % の Ag 、1.5 ~ 2.5 % の Cl^- 、並びに合計量が 0.01 ~ 0.06 % の CuO および NiO を含み、 Br^- を実質的に含まないフォトリソミックホウケイ酸ガラス組成物を、熔融塩浴中に浸漬する工程であって、該フォトリソミックホウケイ酸ガラス組成物が、イオン交換を行うのに十分な時間に亘り十分な温度で該熔融塩浴中に浸漬される工程を有してなる方法。

10

【請求項 9】

前記浴の温度が約 350 と 450 の間にあり、前記時間が約 6 時間と 10 時間の間にある、請求項 8 記載の方法。

【請求項 10】

20

前記熔融塩浴が KNO_3 を含む、請求項 8 または 9 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【優先権】

【0001】

本出願は、その内容が依拠され、ここに全体として引用される、2013 年 10 月 9 日に出願された米国仮特許出願第 61 / 888680 号の米国法典第 35 編第 120 条の下での優先権の恩恵を主張するものである。

【技術分野】

【0002】

本開示は、逆フォトリソミック挙動および熱暗色化挙動を示すホウケイ酸ガラスに関する。この開示は、そのようなホウケイ酸ガラスから製造された物品、そのようなホウケイ酸ガラスの前駆体ガラス、並びにそのようなホウケイ酸ガラスおよび関連物品を得る方法にも関する。

30

【背景技術】

【0003】

典型的なフォトリソミックガラスは、紫外線 (UV) 照射に反応して暗色化し、UV 照射が終わると、無色またはほぼ無色の熱的に安定な状態に戻る。そのようなフォトリソミックガラスには、サングラス、センサなどの工業用途、およびおもちゃなどの目新しい物を含む多くの用途がある。そのような典型的なフォトリソミックガラスは、通常、ホウケイ酸塩から形成されている。

40

【0004】

他方で、基底状態で着色または暗色化されており、UV 照射に曝露された際に、薄い色になり、ガラスが基底状態に戻ると、色または暗色化が戻る、「逆」フォトリソミックガラスを必要とするであろう特定の用途がある。そのような用途に、室内の自然照明を可能にするために日中はより透明であるが、夜間は、プライバシーのためまたは人工照明を室内に封じ込めるために暗色化する窓などの、プライバシーガラスがある。他の用途には、逆フォトリソミックガラスが要求されるセンサがある。

【0005】

しかしながら、「逆」フォトリソミックガラスは、これまで、シリカを含まず、アルカリを含まないホウ酸ランタンから作られてきた。そのようなホウ酸塩ガラスは、極めて吸

50

湿性であり、水分が存在するか存在することのある用途にとって不向きである。さらに、ホウ酸塩ガラスは、一般に、ホウケイ酸ガラスよりも、熱安定性と化学的耐久性が低く、高価な重希土類元素を必要とする。その上、そのようなガラスは、イオン交換過程により強化することができない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

したがって、逆フォトクロミックガラスを得るための新規の組成物および方法が、当該技術分野において必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0007】

意外なことに、本願の発明者等は、逆フォトクロミック特性を示すホウケイ酸ガラスを提供するここに開示の組成物を発見した。また意外なことに、いくつかの実施の形態において、そのようなホウケイ酸ガラスは、イオン交換強化処理後でさえも、その逆フォトクロミック特性を維持することがある。さらに、そのようなホウケイ酸ガラスは、熱により暗色化可能なことがある。ここに用いた「熱により暗色化可能な」とは、暗色化状態の光学濃度が、温度の上昇と共に上昇することを意味する。いくつかの実施の形態において、より高い温度では、ガラスは、比較的強い脱色光にもかかわらず、濃いままであることがある。

【0008】

逆フォトクロミック挙動および熱的暗色化挙動を示すホウケイ酸ガラスがここに開示されている。いくつかの実施の形態において、そのガラスは、イオン交換過程によって、化学強化されることがある。別の実施の形態において、逆フォトクロミックの熱的に暗色化可能なガラスは、多層ガラス積層板の1つ以上の層として使用してもよい。

【0009】

1つの実施の形態によれば、(質量%で)66~76%の SiO_2 、0~8%の Al_2O_3 、10~18%の B_2O_3 、0~4%の Li_2O 、0~12%の Na_2O 、0~12%の K_2O 、1~1.5%の Ag 、1.5~2.5%の Cl^- 、並びに合計量が0.01~0.06%の CuO および NiO を有するフォトクロミックホウケイ酸ガラス組成物であって、紫外線照射に曝露された際に、安定状態にある色または色合いから、より薄い色または色合いに脱色可能である、ガラス組成物が開示されている。そのようなフォトクロミックホウケイ酸ガラス組成物は、熱的に暗色化可能であることがある。例えば、その組成物は、150℃以上の温度で熱的に暗色化可能であることがある。

【0010】

ある実施の形態において、上述したフォトクロミックホウケイ酸ガラス組成物は、2~12%の Na_2O を含む。

【0011】

別の実施の形態において、(質量%で)66~76%の SiO_2 、0~8%の Al_2O_3 、10~18%の B_2O_3 、0~12%の Na_2O 、0~12%の K_2O 、1~1.5%の Ag 、1.5~2.5%の Cl^- 、並びに合計量が0.01~0.06%の CuO および NiO を有するフォトクロミックホウケイ酸ガラス組成物であって、紫外線照射に曝露された際に、安定状態にある色または色合いから、より薄い色または色合いに脱色可能であり、 Li_2O を実質的に含まない、ホウケイ酸ガラス組成物が開示されている。

【0012】

別の実施の形態において、(質量%で)66~76%の SiO_2 、0~8%の Al_2O_3 、10~18%の B_2O_3 、0~4%の Li_2O 、0~12%の Na_2O 、0~12%の K_2O 、1~1.5%の Ag 、1.5~2.5%の Cl^- 、並びに合計量が0.01~0.06%の CuO および NiO を有するフォトクロミックホウケイ酸ガラス組成物であって、紫外線照射に曝露された際に、安定状態にある色または色合いから、より薄い色または色合いに脱色可能であり、 Br^- を実質的に含まない、ホウケイ酸ガラス組成物が開示され

10

20

30

40

50

ている。

【0013】

さらに別の実施の形態において、フォトリソミックホウケイ酸ガラス組成物は、2～8%の Al_2O_3 、4～12%の Na_2O および0～6%の K_2O を含むことがあり、ここで、 Na_2O の質量%は K_2O の質量%よりも大きい。この実施の形態において、そのガラス組成物は、 Li_2O および/または Br^- を実質的に含まないことがある。

【0014】

またさらなる実施の形態において、フォトリソミックホウケイ酸ガラス組成物は、68.6～71.6%の SiO_2 、3～6%の Al_2O_3 、13.4%の B_2O_3 、4.5～9%の Na_2O 、0～4.5%の K_2O 、1.2%の Ag 、1.8%の Cl^- 、および0.03%の CuO を含み、 Na_2O の質量%は K_2O の質量%よりも大きく、その組成物は Li_2O および Br^- を実質的に含まない。

10

【0015】

1つ以上の実施の形態によれば、ここに開示されたフォトリソミックホウケイ酸ガラス組成物を所定の時間に亘り所定の温度の溶融塩浴中に浸漬すると、イオン交換が行われる。

【0016】

さらなる実施の形態によれば、紫外線照射に曝露された際に、色または色合いの淡色化を示し、熱的に暗色化可能である、フォトリソミックホウケイ酸ガラス組成物であって、(質量%で)66～76%の SiO_2 、2～8%の Al_2O_3 、10～18%の B_2O_3 、0～4%の Li_2O 、2～12%の Na_2O 、0～12%の K_2O 、1～1.5%の Ag 、1.5～2.5%の Cl^- 、並びに合計量が0.01～0.06%の CuO および NiO を有し、 Br^- を実質的に含まないフォトリソミックホウケイ酸ガラス組成物が開示されている。別の実施の形態において、先のガラス組成物は、1.2%の Ag および1.8%の Cl^- を含む。

20

【0017】

別の実施の形態において、紫外線照射に曝露された際に、色または色合いの淡色化を示し、熱的に暗色化可能である、フォトリソミックホウケイ酸ガラス組成物であって、(質量%で)66～76%の SiO_2 、2～8%の Al_2O_3 、13.4%の B_2O_3 、0～4%の Li_2O 、2～12%の Na_2O 、0～12%の K_2O 、1～1.5%の Ag 、1.5～2.5%の Cl^- 、並びに合計量が0.01～0.06%の CuO および NiO を有し、 Br^- を実質的に含まないフォトリソミックホウケイ酸ガラス組成物が開示されている。

30

【0018】

別の実施の形態において、紫外線照射に曝露された際に、色または色合いの淡色化を示し、熱的に暗色化可能である、フォトリソミックホウケイ酸ガラス組成物であって、(質量%で)66～76%の SiO_2 、2～8%の Al_2O_3 、10～18%の B_2O_3 、2～12%の Na_2O 、0～12%の K_2O 、1～1.5%の Ag 、1.5～2.5%の Cl^- 、並びに合計量が0.01～0.06%の CuO および NiO を有し、 Br^- および Li_2O を実質的に含まないフォトリソミックホウケイ酸ガラス組成物が開示されている。

40

【0019】

さらに別の実施の形態によれば、紫外線照射に曝露された際に、色または色合いの淡色化を示し、熱的に暗色化可能である、フォトリソミックホウケイ酸ガラス組成物であって、(質量%で)66～76%の SiO_2 、6%の Al_2O_3 、13.4%の B_2O_3 、0～4%の Li_2O 、4.5%の Na_2O 、0～12%の K_2O 、1.2%の Ag 、1.8%の Cl^- 、0.03%の CuO 、並びに合計量が0.03～0.06%の CuO および NiO を有し、 Br^- を実質的に含まないフォトリソミックホウケイ酸ガラス組成物が開示されている。

【0020】

さらなる実施の形態によれば、紫外線照射に曝露された際に、色または色合いの淡色化を示し、熱的に暗色化可能である、フォトリソミックホウケイ酸ガラス組成物であって、

50

(質量%で) 66 ~ 76 %の SiO_2 、6 %の Al_2O_3 、13 . 4 %の B_2O_3 、0 ~ 4 %の Li_2O 、9 %の Na_2O 、1 . 2 %の Ag 、1 . 85 %の Cl^- 、0 . 03 %の CuO 、並びに合計量が0 . 03 ~ 0 . 06 %の CuO および NiO を有し、 Br^- および K_2O を実質的に含まないフォトリソミックホウケイ酸ガラス組成物が開示されている。

【0021】

別の実施の形態によれば、紫外線照射に曝露された際に、色または色合いの淡色化を示し、熱的に暗色化可能である、フォトリソミックホウケイ酸ガラス組成物であって、(質量%で) 66 ~ 76 %の SiO_2 、3 %の Al_2O_3 、13 . 4 %の B_2O_3 、0 ~ 4 %の Li_2O 、6 %の Na_2O 、3 %の K_2O 、1 . 2 %の Ag 、1 . 8 %の Cl^- 、0 . 03 %の CuO 、並びに合計量が0 . 03 ~ 0 . 06 %の CuO および NiO を有し、 Br^- を実質的に含まないフォトリソミックホウケイ酸ガラス組成物が開示されている。

10

【0022】

ここに開示されたフォトリソミックホウケイ酸ガラスを強化する方法が開示されている。1つの実施の形態において、ガラス組成物を強化する方法は、(質量%で) 66 ~ 76 %の SiO_2 、2 ~ 8 %の Al_2O_3 、10 ~ 18 %の B_2O_3 、0 ~ 4 %の Li_2O 、2 ~ 12 %の Na_2O 、0 ~ 12 %の K_2O 、1 ~ 1 . 5 %の Ag 、1 . 5 ~ 2 . 5 %の Cl^- 、並びに合計量が0 . 01 ~ 0 . 06 %の CuO および NiO を有し、 Br^- を実質的に含まないフォトリソミックホウケイ酸ガラス組成物を、熔融塩浴中に浸漬する工程であって、そのフォトリソミックホウケイ酸ガラス組成物は、イオン交換を行うのに十分な時間に亘り十分な温度でその熔融塩浴中に浸漬される工程を有してなる。その浴の温度は約350 と450 の間にあり、その所定の時間は約6時間と10時間の間にあるであろう。1つの実施の形態において、その熔融塩浴は KNO_3 を含む。

20

【0023】

ガラス基板などの基板に、その基板に層を施すことによって、機能特性をいくつでも与えることが有利であろう。基板に層を加えることによって得られる有利な機能特性が数多くあるが、そのような機能特性の1つはフォトリソミック特性である。

【0024】

フォトリソミック層(1つまたは複数)の特定のパラメータを適切に検討することにより、満足な逆フォトリソミック特性の、熱的に暗色化可能な層が得られるであろう。例えば、1つ以上の態様は、逆フォトリソミックホウケイ酸ガラス層を、別のガラスなどの基板上に設けることを含むことがある。

30

【0025】

例えば、コーニング社(Corning Incorporated)から市販されているGorilla(登録商標)Glassなどの酸化物ガラスが、消費家電製品に広く使用されている。そのようなガラスは、所望の性能レベルを達成するために、従来のガラスの強度が不十分である用途に使用される。「Gorilla」Glassは、所望の光学特性(高透過率、低反射率、および適切な屈折率など)を維持しながら、高レベルの強度を達成するために、化学強化(イオン交換)によって製造される。イオン交換(IX)技法により強化されたガラスは、表面で約400から1000MPaほど高い高レベルの圧縮応力を、処理済みガラスにおいて生じることができる。逆フォトリソミック特性を有する装置を提供するために、「Gorilla」Glassなどの基板に、ホウケイ酸逆フォトリソミックガラスの層を1つ以上設けてもよい。

40

【0026】

他の態様、特徴、および利点は、添付図面と併せて考慮されるこの記載から、当業者には明白であろう。

【0027】

この特許または出願ファイルは、カラーで作成された図面を少なくとも1つ含んでいる。カラー図面を含むこの特許または特許出願公開のコピーは、必要な費用の支払いと要求により、米国特許商標庁により提供されるであろう。

【0028】

50

説明目的のために、１つ以上の実施の形態が図面に示されているが、ここに開示され記載された実施の形態は、図示された正確な構成および手段に制限されないことを理解すべきである。

【図面の簡単な説明】

【００２９】

【図１】高強度ＬＥＤ白色光への１５分間の曝露の前後のガラスの写真画像（* 6 1 6 G Bは曝露後のみである）

【図２】高強度ＬＥＤ白色光への１５分間の曝露の前後の別のガラス群の写真画像

【図３】高強度ＬＥＤ白色光への１５分間の曝露の前後の追加のガラスの写真画像

【図４】本開示により製造したフォトリソミックガラスの色座標の確立に関連して利用した $L^*a^*b^*$ のグラフ表示

10

【図５】精製 KNO_3 中のイオン交換（ＩＸ）（３７０ / ８時間）の前後のガラスの写真画像。全ての画像は白色ＬＥＤ光への曝露前である

【図６】ＬＥＤ光に曝露する前のガラスサンプルおよびＬＥＤ光に１５分間曝露した後の同じサンプルの画像を含む、イオン交換（ＩＸ）過程を行ったガラスの写真画像

【図７】材料の層を有するガラス基板の概略図

【図８】断面線２－２に沿ってとられた図７のガラス基板の概略側面図

【発明を実施するための形態】

【００３０】

ここに開示された様々な実施の形態は、逆フォトリソミックおよび熱的に暗色化可能なガラスに関する。ここでの発見がどのようにして達成されたかのより完全な理解、したがって計画した実施の形態の広い範囲を提供するために、特定の実験および／または理論の議論が提供される。しかしながら、ここでの実施の形態は、そのような実験および／または理論のいずれにも必ずしも限定されないことに留意のこと。

20

【００３１】

ガラス組成物および例

（質量％で）６６～７６％の SiO_2 、０～８％の Al_2O_3 、１０～１８％の B_2O_3 、０～４％の Li_2O 、０～１２％の Na_2O 、０～１２％の K_2O 、１～１．５％の Ag 、１．５～２．５％の Cl^- 、並びに合計量が０．０１～０．０６％の CuO および NiO を有するフォトリソミックホウケイ酸ガラス組成物であって、紫外線照射に曝露された際に、安定状態にある色または色合いから、より薄い色または色合いに脱色可能である、ガラス組成物が開示されている。そのようなフォトリソミックホウケイ酸ガラス組成物は、熱的に暗色化可能であることがある。例えば、その組成物は、１５０以上の温度で熱的に暗色化可能であろう。

30

【００３２】

意外なことに、列挙された範囲の濃度の Ag および Cl を有するガラスのみが、熱的に暗色化可能であるフォトリソミック特性を有するガラスとなることが分かった。

【００３３】

また意外なことに、いくつかの実施の形態において、そのようなホウケイ酸ガラスは、イオン交換強化処理後でさえ、その逆フォトリソミック特性を維持する。さらに、そのようなイオン交換強化されたホウケイ酸ガラスは、熱的に暗色化可能なことがある。

40

【００３４】

ここで、図１～３および対応する表１～３を参照して、先に列挙した範囲内に入る組成を有するガラスをいくつか調製した。

【００３５】

【表 1】

表 1 図 1 のガラスの質量%組成

組成物	616GB	616GC	616GD
SiO ₂	74.6	74.6	68.6
Al ₂ O ₃	0	0	6
B ₂ O ₃	13.4	13.4	13.4
K ₂ O	4.5	3	9
Ag	1.2	1.2	1.2
Cl ⁻	1.8	1.8	1.8
CuO	0.03	0.03	0.03
Na ₂ O	4.5	3	0
Li ₂ O	0	3	0
コメント	4つのパンケーキ を作製／赤色	同じ、より少し茶色	より粘性

10

20

【 0 0 3 6 】

【表 2】

表 2 図 2 のガラスの質量%組成

組成物	616GH	616GI	616GJ	616GK
SiO ₂	74.6	74.6	68.6	68.6
Al ₂ O ₃	0	0	6	6
B ₂ O ₃	13.4	13.4	13.4	13.4
Na ₂ O	6	9	4.5	9
K ₂ O	3	0	4.5	0
CuO	0.03	0.03	0.03	0.03
Fe ₂ O ₃	0	0	0	0
NiO	0	0	0	0
Co ₃ O ₄	0	0	0	0
Ag	1.2	1.2	1.2	1.2
Cl ⁻	1.8	1.8	1.8	1.8
Br ⁻	0	0	0	0
コメント	4つのパンケー キを作製／赤	5つのパンケー キ／より薄い赤	より粘性	よりオレンジ がかった

30

40

【 0 0 3 7 】

【表 3】

表 3 図 3 のガラスの質量%組成

組成物	616GZ	616HA	616HC	616HD
SiO ₂	74.6	74.6	74.6	71.6
Al ₂ O ₃	0	0	0	3
B ₂ O ₃	13.4	13.4	13.4	13.4
K ₂ O	3	3	3	3
Na ₂ O	6	6	6	6
Ag	1.2	1.2	1.2	1.2
Cl ⁻	1.8	1.8	1.8	1.8
CuO	0.03	0	0.03	0.03
NiO	0	0.03	0.03	0
ZnO	0	0	0	0
コメント	流体、コード	流体、コード	流体、コード	流体、コード、 フューム状

10

20

【 0 0 3 8 】

実験により、Cl⁻をBr⁻で置換すると、逆フォトクロミック特性を持つ組成物が得られないことが判明した。それゆえ、いくつかの実施の形態において、ここに開示した組成物はBr⁻を実質的に含まない。

【 0 0 3 9 】

いくつかの実施の形態において、ここに開示した組成物はLiを実質的に含まない。

【 0 0 4 0 】

表 1 ~ 3 および対応する図 1 ~ 3 のサンプルの各々を、以下の方法にしたがって、逆フォトクロミック特性および熱的暗色化特性について試験した。

30

【 0 0 4 1 】

方法論

サンプルスクリーニング 表 1 ~ 3 のサンプルの各々が、サンプルを 15 分間に亘り高強度 LED 源の下に配置することを含む予備スクリーニング試験を行った場合、著しい色変化を示すことが分かった。サンプルを、図 1 ~ 3 に示されるように、1 インチ × 1 インチ × 0.5 mm (約 2.54 cm × 2.54 cm × 0.5 mm) の正方形に切断した。

【 0 0 4 2 】

色測定 サンプルに再び、高強度 LED 光への 15 分間の曝露試験を行った。次いで、これらのサンプルについて、図 4 に示されるような Lab 色座標モデルを使用して、それらの色座標を測定した。表 4 および 5 には、曝露後状態のみを示す図 1 のサンプル 616GB を除いて、図 1、2 および 3 のサンプルの各々についての変化の決定として、曝露前と後の状態の両方での色座標値が列挙されている。1、2、5 および 15 分の曝露時間を調査し、記録した。

40

【 0 0 4 3 】

【表 4 - 1】

表 4 - 白色LED光の15分間の曝露の前後のフォトクロミックガラスの色座標 [正反射

光を含む (SCI) 反射]

名称	光源－視野	時間	L*	a*	b*
616GB-Pre	D65-10	9:45	51.31	21.79	20.18
616GC-Pre	D65-10	9:48	59.96	34.97	47.34
616GD-Pre	D65-10	9:50	86.35	3.87	2.54
名称	光源－視野	時間	L*	a*	b*
616GB-Post	D65-10	14:28	54.97	4.66	7.18
	F02-10 (CWF)		55.84	3.51	8.9
616GC-Post	D65-10	14:31	71.18	-9.19	-2.49
	F02-10 (CWF)		70.95	-6.18	-2.63
616GD-post	D65-10	14:32	89.58	-1.82	1.71
名称	光源－視野	時間	L*	a*	b*
616GH-Pre	D65-10	12:23	54.12	9.54	0.03
	F02-10 (CWF)		54.97	7.3	1.15
616GI-Pre	D65-10	12:26	67.1	26.24	15.23
	F02-10 (CWF)		69.89	17.42	19.1
616GJ-Pre	D65-10	12:29	74.2	13.74	5.39
	F02-10 (CWF)		75.37	9.49	6.95
616GK-Pre	D65-10	12:31	77.07	14.24	3.73
名称	光源－視野	時間	L*	a*	b*
616GH-Post	D65-10	15:05	66.52	-6.34	-1.91
	F02-10 (CWF)		66.43	-4.19	-1.88
616GI-Post	D65-10	15:07	78.95	-1.06	2.38
	F02-10 (CWF)		79.2	-0.61	3.01
616GJ-Post	D65-10	15:08	79.26	0.94	0.62
	F02-10 (CWF)		79.5	0.79	1.03
616GK-Post	D65-10	15:10	79.93	6.17	1.32
名称	光源－視野	時間	L*	a*	b*
616GH-72h	D65-10	16:36	65.54	-7.07	-4.67
	F02-10 (CWF)		65.31	-4.7	-5.02
616GI-72h	D65-10	16:38	78.92	-2.59	1.36
	F02-10 (CWF)		79.05	-1.65	1.81
616GJ-72h	D65-10	16:39	78.71	1.04	0.14
	F02-10 (CWF)		78.92	0.86	0.48
616GK-72h	D65-10	16:40	80.07	6.92	2.5

10

20

30

40

【表 4 - 2】

名称	光源—視野	時間	L*	a*	b*
616HA-Pre	D65-10	14:00	68.2	9.63	-3.24
616GZ-Pre	D65-10	14:02	59.4	20.23	7.98
616HC-Pre	D65-10	14:04	55.94	14.53	3.36
616HD-Pre	D65-10	14:06	63.6	33.7	27.59
名称	光源—視野	時間	L*	a*	b*
616HA-Post	D65-10	14:16	77.55	2.64	2.82
	F02-10 (CWF)		78.01	1.75	3.19
616GZ-Post	D65-10	14:17	68.2	-5.81	-6.65
	F02-10 (CWF)		67.71	-3.85	-7.47
616HC-Post	D65-10	14:18	72.11	-9.44	-3.15
	F02-10 (CWF)		71.79	-6.4	-3.6
616HD-Post	D65-10	14:20	70.71	10.71	1.62

10

【 0 0 4 5 】

【表 5 - 1】

表 5 - 白色LED光の15分間の曝露の前後のフォトクロミックガラスの色座標 [正反射

光を除く (SCE) 反射]

名称	光源－視野	時間	L*	a*	b*
616GB-Pre	D65-10	9:45	44.71	24.08	23.9
616GC-Pre	D65-10	9:48	54.35	37.08	57.92
616GD-Pre	D65-10	9:50	81.48	4	2.79
名称	光源－視野	時間	L*	a*	b*
616GB-Post	D65-10	14:28	49.19	4.51	7.49
	F02-10 (CWF)		50.09	3.48	9.27
616GC-Post	D65-10	14:31	66.32	-9.34	-3.7
	F02-10 (CWF)		66.03	-6.25	-4.01
616GD-post	D65-10	14:32	84.64	-1.77	1.89
名称	光源－視野	時間	L*	a*	b*
616GH-Pre	D65-10	12:23	48.46	10.62	-1.62
	F02-10 (CWF)		49.3	8.14	-0.64
616GI-Pre	D65-10	12:26	61.78	27.66	15.71
	F02-10 (CWF)		64.69	18.32	19.66
616GJ-Pre	D65-10	12:29	69.08	14.29	5.76
	F02-10 (CWF)		70.29	9.88	7.38
616GK-Pre	D65-10	12:31	72.67	14.48	3.87
名称	光源－視野	時間	L*	a*	b*
616GH-Post	D65-10	15:05	62.07	-6.97	-4.25
	F02-10 (CWF)		61.83	-4.59	-4.58
616GI-Post	D65-10	15:07	74.05	-0.66	1.5
	F02-10 (CWF)		74.29	-0.31	2.03
616GJ-Post	D65-10	15:08	74.45	1.06	0.89
	F02-10 (CWF)		74.71	0.89	1.35
616GK-Post	D65-10	15:10	74.79	6.59	1.24
名称	光源－視野	時間	L*	a*	b*
616GH-72h	D65-10	16:36	60.51	-7.04	-6.63
	F02-10 (CWF)		60.18	-4.62	-7.25
616GI-72h	D65-10	16:38	73.96	-2.11	0.61
	F02-10 (CWF)		74.09	-1.3	0.98
616GJ-72h	D65-10	16:39	73.71	0.99	0.21
	F02-10 (CWF)		73.93	0.84	0.56
616GK-72h	D65-10	16:40	75.31	7.08	2.53

10

20

30

40

【表 5 - 2】

名称	光源－視野	時間	L*	a*	b*
616HA-Pre	D65-10	14:00	64.82	9.95	-4.11
616GZ-Pre	D65-10	14:02	53.45	21.74	9.02
616HC-Pre	D65-10	14:04	49.87	15.88	3.34
616HD-Pre	D65-10	14:06	57.85	35.9	31.42
名称	光源－視野	時間	L*	a*	b*
616HA-Post	D65-10	14:16	73.39	2.68	1.49
	F02-10 (CWF)		73.78	1.8	1.66
616GZ-Post	D65-10	14:17	62.76	-6.38	-7.05
	F02-10 (CWF)		62.23	-4.23	-7.96
616HC-Post	D65-10	14:18	67.39	-9.56	-3.46
	F02-10 (CWF)		67.05	-6.47	-3.98
616HD-Post	D65-10	14:20	65.52	10.83	1.91

10

【 0 0 4 7 】

曝露時間は、色変化のほとんどが、高強度 L E D 光源下での最初の 1 分の曝露中に生じたことを示している。サンプルの各々は、ある程度の逆フォトクロミック挙動を示した。

20

【 0 0 4 8 】

熱処理 各々事前に 1 5 分間に亘り上述した高強度 L E D 光源に曝露した、図 1 ~ 3 の逆フォトクロミックガラスについて、色変化に対する温度の影響を観察した。サンプルに熱を加える実験を行った。サンプル 6 1 6 H D について、試験は、5 0 0 で開始し、温度を 5 0 ずつ低下させて、試験を進めた。次の熱印加の前に、ガラスサンプルが元の色に戻ることが可能なように、毎回、ガラスサンプルを 5 分間に亘り高強度 L E D 光に再曝露した。その結果が表 6 に纏められている。

【 0 0 4 9 】

【表 6】

表 6 急冷による 2 分での仮想温度

30

ガラスコード	500°C	450°C	400°C	350°C	300°C	250°C	200°C	150°C	100°C
616HD	元の色 ／曝露 前に戻る	元の色 ／曝露 前に戻る	わずかな色変化	わずかな色変化	わずかな色変化	わずかな色変化	以前からかすかな変化	色変化が生じ始める	変化は観察されず ／曝露色

40

【 0 0 5 0 】

これらのデータは、サンプル 6 1 6 H D が、熱的に暗色化可能である、すなわち、熱への曝露により、光に曝露されたガラスが元の色状態に変化したことを示している。

【 0 0 5 1 】

残りのサンプルの各々について、熱処理を 1 0 0 で開始し、色変化が観察されるまで、5 0 ずつ昇温させて、進めた。その結果が表 7 に纏められている。表 6 のサンプルに使用した試験方法と比べた試験方法の違いは、炉が後者の方法において容易に制御できたためであった。表 7 に列挙されたサンプルに使用した方法には、熱印加後毎のガラスサン

50

ブルの光への再曝露は必要なかった。

【 0 0 5 2 】

【 表 7 】

表7 急冷による2分での仮想温度

ガラス コード	300°C	250°C	200°C	150°C	100°C
616HA		色変化が生じ 始める	変化は観察さ れず ／曝露色	変化は観察さ れず ／曝露色	変化は観察 されず ／曝露色
616HC		色変化が生じ 始める	変化は観察さ れず ／曝露色	変化は観察さ れず ／曝露色	変化は観察 されず ／曝露色
616GZ		色変化が生じ 始める	変化は観察さ れず ／曝露色	変化は観察さ れず ／曝露色	変化は観察 されず ／曝露色
616GH	色変化が生じ 始める	変化は観察さ れず ／曝露色	変化は観察さ れず ／曝露色	変化は観察さ れず ／曝露色	変化は観察 されず ／曝露色
616GI	色変化が生じ 始める	変化は観察さ れず ／曝露色	変化は観察さ れず ／曝露色	変化は観察さ れず ／曝露色	変化は観察 されず ／曝露色
616GJ	色変化が生じ 始める	変化は観察さ れず ／曝露色	変化は観察さ れず ／曝露色	変化は観察さ れず ／曝露色	変化は観察 されず ／曝露色
616GK	色変化が生じ 始める	変化は観察さ れず ／曝露色	変化は観察さ れず ／曝露色	変化は観察さ れず ／曝露色	変化は観察 されず ／曝露色
616GB	色変化が生じ 始める	変化は観察さ れず ／曝露色	変化は観察さ れず ／曝露色	変化は観察さ れず ／曝露色	変化は観察 されず ／曝露色
616GC	色変化が生じ 始める	変化は観察さ れず ／曝露色	変化は観察さ れず ／曝露色	変化は観察さ れず ／曝露色	変化は観察 されず ／曝露色
616GD	色変化が生じ 始める	変化は観察さ れず ／曝露色	変化は観察さ れず ／曝露色	変化は観察さ れず ／曝露色	変化は観察 されず ／曝露色

【 0 0 5 3 】

これらのデータは、サンプルの各々が、熱的に暗色化可能である、すなわち、熱への曝露により、光に曝露されたガラスが元の色状態に変化したことを示している。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 4 】

ガラスのイオン交換

ガラスが高強度を示すべき用途において、従来のガラスの強度は化学強化（イオン交換）により高められることがある。イオン交換（IX）技法は、表面で約400から1000 MPaほど高い高レベルの圧縮応力を、処理済みガラスにおいて生じることができ、極薄ガラスに適している。そのようなIXガラスの1つは、コーニング社から市販されているCorning「Gorilla」Glassである。

【 0 0 5 5 】

イオン交換は、所定の期間に亘りガラス板を溶融塩浴中に浸漬することによって行われ、そこで、その表面またはその表面近くのガラス板内のイオンが、例えば、塩浴からのより大きい金属イオンと交換される。一例として、溶融塩浴は KNO_3 を含むことがあり、その溶融塩浴の温度は約400～500の範囲内にあることがあり、所定の期間は約2～24時間の範囲内、特に約2～10時間の間にあることがある。より大きいイオンをガラスに含ませると、ほぼ表面領域に圧縮応力が生じることによって、板が強化される。対応する引張応力がガラス板の中央領域内に誘起されて、圧縮応力と釣り合う。ガラス板内のナトリウムイオンは、溶融塩浴からのカリウムイオンにより置き換えられてもよいが、ルビジウムまたはセシウムなどの原子半径がより大きい他のアルカリ金属イオンが、ガラス中のより小さいアルカリ金属イオンを置き換えてもよい。特別な実施の形態によれば、ガラス板内のアルカリ金属イオンが Ag^+ イオンにより置き換えられてもよい。同様に、以下に限られないが、硫酸塩、ハロゲン化物などの他のアルカリ金属塩をイオン交換過程に使用してもよい。

【 0 0 5 6 】

ガラス網目構造が緩和できる温度より低い温度で、より小さいイオンをより大きいイオンで置換すると、ガラス板の表面に亘り、応力プロファイルが生じるイオンの分布が生じる。入り込むイオンのより大きい体積により、ガラスの表面上に圧縮応力（CS）が、その中央領域内に張力（中央張力、またはCT）が生じる。この圧縮応力は、以下の関係式により中央張力に関連付けられる：

【 0 0 5 7 】

【数1】

$$CS = CT \left(\frac{t - 2DOL}{DOL} \right)$$

【 0 0 5 8 】

式中、tはガラス板の全厚であり、DOLは、圧縮層の深さとも称される、交換の深さである。圧縮層の深さは、ある場合には、約15マイクロメートル超、ある場合には、20マイクロメートル超となり、表面損傷に対する最高の保護を与える。

【 0 0 5 9 】

ここでの実施の形態に使用するのに適したイオン交換可能なガラスに、ホウケイ酸ガラスがある。ここに用いたように、「イオン交換可能な」とは、ガラスが、サイズがより大きいかまたはより小さいいずれかの同じ価数の陽イオンで、ガラスの表面またはその表面近くに位置する陽イオンを交換できることを意味する。

【 0 0 6 0 】

逆フォトリソミック特性を有するイオン交換強化されたガラスの組成

ここに開示されたカリウム塩浴中で化学強化することのできる、逆フォトリソミック特性を有するホウケイ酸ガラスは、以下の組成範囲（質量％）を有する：66～76％の SiO_2 、2～8％の Al_2O_3 、10～18％の B_2O_3 、0～4％の Li_2O 、4～12％の Na_2O 、0～6％の K_2O 、1～1.5％の Ag 、1.5～2.5％の Cl^- 、ここで、 $\text{Na}_2\text{O} > \text{K}_2\text{O}$ 、 CuO および NiO の合計量は0.01～0.06％である。

【 0 0 6 1 】

アルミナは、イオン移動度および所望のレベルの圧縮応力を得ることの両方の観点から効果的なイオン交換の重要な実現要因であるので、ゼロ以外のレベルの $[Al_2O_3]$ が望ましい。また、組成中の Na_2O の濃度は、強化を可能にするために、 K_2O に対して十分に高いべきである。

【0062】

実験 - イオン交換

色変化を元に戻すのに必要な最低温度を決定した後、図1～3に図示された表1～3のガラスサンプルの全てを、元の「受け取ったまま」の状態、精製 KNO_3 により370℃で8時間に亘りイオン交換を行った。図5は、イオン交換前の状態およびイオン交換後の状態（「IX」と付されている）におけるサンプルを示している。イオン交換は、図5に見られるように、サンプルガラスの少なくともいくつか、ある程度の色変化にも寄与したことに留意のこと。

10

【0063】

図6を参照すると、イオン交換（IX）サンプルを、15分間の曝露のためにLED光源下において、色変化がまだ生じるか否かを観察した。全てのサンプルは、図6に示されるように、光へ曝露後に、より濃い基底状態からより薄い状態への顕著な程度の色変化を示し、イオン強化後でさえも、ガラスは逆フォトリソミック特性を維持することを示している。

【0064】

表8は、精製 KNO_3 により370℃で8時間に亘りイオン交換処理を行ったサンプルに関するFSMデータを提供する。応力測定は、全てのイオン交換強化したサンプルについて、Orihara FSM-6000LE測定装置を使用して行った。3つのガラスサンプル組成物のみ（十分に高い $[Na_2O]$ を有する組成物）が、記録可能データに十分なモードを有し、6つのガラスサンプルは1つのモードを有し、2つのサンプルは、目に見えるモードを持たなかった。

20

【0065】

【表 8】

表 8－精製 KNO_3 により 370°C で 8 時間に亘りイオン交換処理を行ったサンプルに

関する F S M データ

ガラス コード	A面 0° CS (MPa)	A面 90° CS (MPa)	A面 180° CS (MPa)	A面 270° CS (MPa)	A面 0° DOL 上部 (μm)	A面 90° DOL 上部 (μm)	A面 180° DOL 上部 (μm)	A面 270° DOL 上部 (μm)	A面 0° DOL 下部 (μm)	A面 90° DOL 下部 (μm)	A面 180° DOL 下部 (μm)	A面 270° DOL 下部 (μm)
616HD	323.754	309.076	319.75	314.027	12.425	9.198	13.965	13.921	14.16	9.94	14.255	16.058
616HC	1モードのみ											
616HA	1モードのみ											
616GZ	1モードのみ											
616GK	495.137	495.329	494.882	494.525	14.7	14.681	14.661	14.659	14.302	14.277	14.274	14.259
616GJ	256.833	254.473	259.594	253.947	24.659	21.413	24.725	24.752	27.383	24.007	23.871	23.866
GIおよびGHについて												
616GI	1モードのみ											
616GH												
616GD	0モード											
616GC	1モードのみ											
616GB	0モード											

【0066】

装置

一般構造および検討事項

図 7 を参照して、構造 100 は、基板 102 のフォトリソミック特性を改善するために、新規の過程および構造の開発に関連した関心のある基板 102 を備えることがある。例えば、基板 102 の材料は、イオン交換ガラス、通常は、アルカリアルミノケイ酸塩ガラスまたはアルカリアルミノホウケイ酸塩ガラスであるガラス、特に、コーニング社からの「Gorilla」Glass であってよい。特定の基板材料は、ガラス、特に「Gorilla」Glass に限定されないが、そのような材料を実験および実施例に選択したことが当業者には認識されるであろう。

【0067】

上述したように、基板 102 上に逆フォトリソミック層を加えることにより、構造 100 に逆フォトリソミック特性が与えられるであろう。

【0068】

図 8 を参照して、ここでの 1 つ以上の実施の形態は、基板 102 および基板 102 上に配置された逆フォトリソミックホウケイ酸ガラス層 104 を有する構造 100 を提供する。広い態様において、基板 100 は、第 1 の表面（図示せず）および第 2 の対向表面 106 を有する基板 102、並びに基板 102 を実質的に覆う、少なくとも 1 つの逆フォトリソミックホウケイ酸ガラス層 104 を備えている。ここでの「実質的に覆う」という句は、上にある層（すなわち、層 104）が、直接的に、または 1 つ以上の中間層を介して間接的にのいずれかで、下にある層（すなわち、基板 102）の上を覆っていることを意味

することに留意されたい。1つ以上の実施の形態において、層104は、基板102の片面または両面に配置されていてよい。図8に示された実施の形態において、例えば、層104と基板102との間には、中間層は示されていないが、そのような中間層が考えられる。

【0069】

逆フォトリソミックホウケイ酸ガラス層104は、単一の材料層により形成されてもよい。逆フォトリソミックホウケイ酸ガラス層104は、ここに開示されたイオン交換過程により強化されてもよい。当業者には、この開示から、提示された詳細により、当業者が、周知の積層技術を適用することにより、層104を施すための1つ以上の方法論を容易に利用できることが認識されよう。

10

【0070】

基板材料および特徴

図示された例において、基板102は実質的に平面であるが、他の実施の形態では、湾曲したまたは他に成形または造形された基板102を用いてもよい。加えてまたは代わりに、基板102の厚さは、より中央の領域と比べて、基板102の縁により厚い厚さを利用することなど、審美的理由および/または機能的理由のために、様々であってよい。

【0071】

基板102は、石英、ガラス、ガラスセラミック、酸化物ガラス、イオン交換ガラス、重合体、それらの組合せ、または他の材料の内の少なくとも1つからなどの、どの適切な材料から形成されてもよい。

20

【0072】

基板102がガラスまたはガラスセラミック材料から形成される場合、ソーダ石灰ガラス(SiO_2 、 Na_2O 、 CaO など)、金属合金ガラス、イオン熔融ガラス、重合体ガラス(アクリルガラス、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート)などの、どの適切なガラス組成物を用いてもよい。

【0073】

過程の検討事項

層(層104など)の機械的性質は、材料組成、処理条件および材料構造に密接に関連していることが、当業者に認識されるであろう。したがって、所望の弾性(および/または硬度)勾配特徴を達成するために、様々な技術および方法を当業者は利用できる。当業者が利用できる技術の中に、残留応力および材料構造を調節して、特定の弾性率(または硬度)勾配に達するために、温度、冷却プロファイルなどの堆積処理条件を制御することがある。

30

【0074】

別の技術に、異なる弾性率(および/または硬度)の単層材料を堆積させて、所望の勾配を達成するために、原子層堆積(ALD)などの堆積方法を利用することがある。原子層堆積(ALD)は、様々な用途のために薄膜を堆積させる有用な技術として出現した。半導体加工は、ALD加工における最近の動向の主要な用途の1つであるが、高アスペクト構造上でALDにより達成される共形能力(conformality capabilities)には、本出願に適応性がある。実際に、ほとんどのALD加工は、2つの表面反応が生じる二成分反応順序に基づき、二成分化合物膜を堆積させる。表面部位には無限数しかないので、反応は、無限数の表面種を堆積させることに制限される。2つの表面反応の各々が自己限定性である場合、その2つの反応は、連続様式で進行して、原子レベルで制御された薄膜を堆積させるであろう。それゆえ、それにより層104(上述した勾配を有する)を基板102に施すべき本状況に関連して、ALD過程の利点には以下がある:(i)オングストロームまたは単層レベルでの正確な厚さ制御、および(ii)優れた工程被覆率および高アスペクト比構造上での共形堆積。

40

【0075】

しかしながら、層104が施される特定の機構は、上述した技術に厳密には限定されず、むしろ、特定の製品用途または製造目的の緊急の要求に対処するために、当業者が選択

50

してよいことが当業者に認識されるであろう。

【 0 0 7 6 】

層の厚さ

ほとんどの場合、層 1 0 4 は比較的薄い、例えば、層 1 0 4 は、一般に、ある範囲内の厚さを有する。例えば、検討される厚さ範囲は、以下の少なくとも 1 つを含む：(i) 約 1 0 ~ 2 0 0 n m の間、(i i) 約 2 0 ~ 1 0 0 n m の間、および(i i i) 約 3 0 ~ 9 0 n m の間。そのような範囲は、特定の機能特性、例えば、層 1 0 4 の用途には、薄膜トランジスタ用途、センサ用途、およびモニタ用途と通信装置用途などの表示装置用途に適しているであろう。さらに別の検討される厚さ範囲は、以下の少なくとも 1 つを含む：(i) 約 5 0 ~ 1 0 , 0 0 0 n m の間、(i i) 約 5 0 0 ~ 1 0 , 0 0 0 n m の間、および約 1 0 0 0 ~ 2 0 0 0 n m の間。

10

【 0 0 7 7 】

ここでの開示を特定の実施の形態を参照して説明してきたが、これらの実施の形態は、ここでの実施の形態の原理および用途の単なる一例にすぎないことを理解すべきである。したがって、例示の実施の形態に様々な改変を行うことができるであろうし、本出願の精神および範囲から逸脱せずに、他の構成を想起できるであろうと理解されよう。

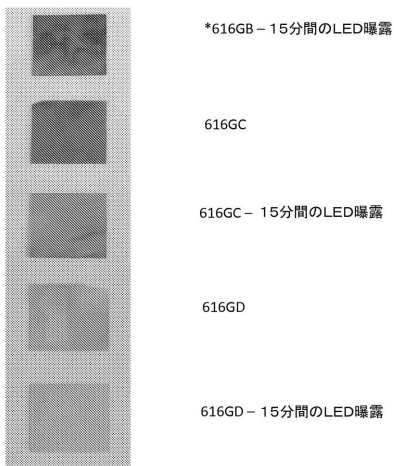
【 符号の説明 】

【 0 0 7 8 】

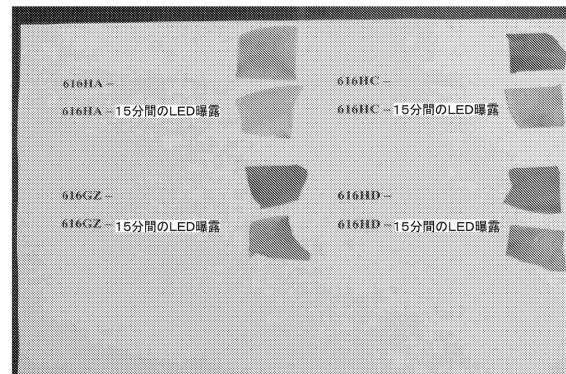
1 0 0	構造
1 0 2	基板
1 0 4	層

20

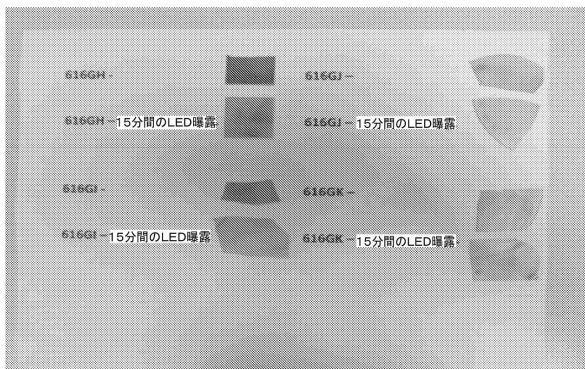
【 図 1 】



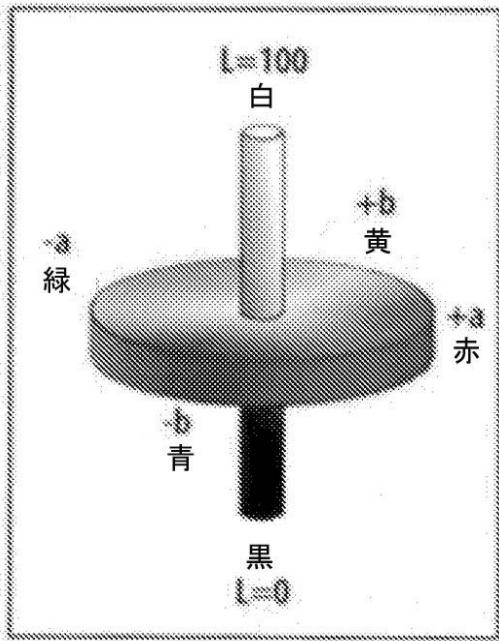
【 図 3 】



【 図 2 】



【図 4】



Labモデル

【図 5】

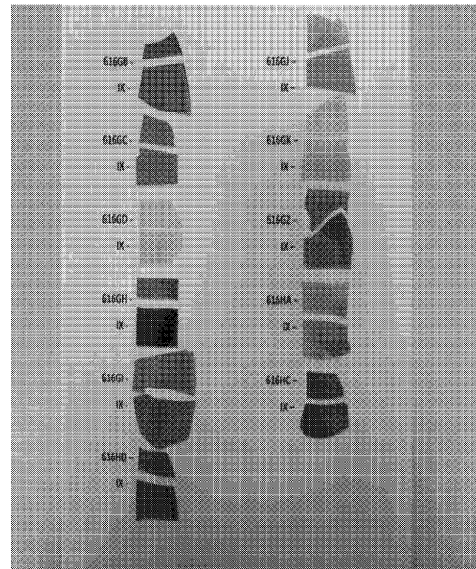
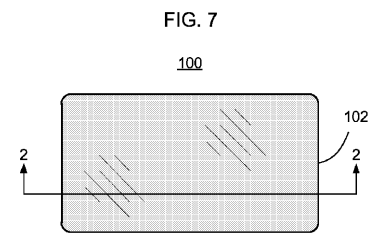


FIG. 5

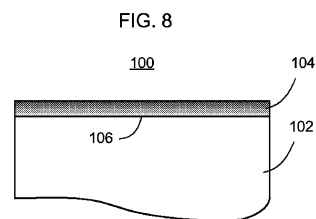
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

(72)発明者 シリオン, リン マリー

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14891 ワトキンス グレン エヌ フランクリン ストリート 208 スイート 1

審査官 吉川 潤

(56)参考文献 特開平06-316418(JP, A)

特開昭56-169140(JP, A)

特開昭55-020299(JP, A)

特開昭53-084016(JP, A)

特開昭51-127110(JP, A)

特公昭47-016813(JP, B1)

米国特許第03208860(US, A)

米国特許第04168339(US, A)

米国特許第04125405(US, A)

英国特許出願公開第1252649(GB, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C03C 3/11 - 3/118

C03C 4/02 - 4/06

G02B 5/20 - 5/23

C03C 21/00

INTERGLAD