

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2012年9月20日(20.09.2012)



(10) 国際公開番号  
**WO 2012/124774 A1**

- (51) 国際特許分類:  
C03C 3/085 (2006.01) C03C 3/091 (2006.01)  
C03C 3/083 (2006.01) C03C 3/093 (2006.01)  
C03C 3/087 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/056744
- (22) 国際出願日: 2012年3月15日(15.03.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2011-059661 2011年3月17日(17.03.2011) JP  
特願 2011-064617 2011年3月23日(23.03.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社(ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 山本 宏行(YAMAMOTO Hiroyuki) [JP/JP]; 〒4210302 静岡県榛原郡吉田町川尻3583番地の5 AGCテクノグラス株式会社内 Shizuoka (JP). 久野 一秀(KUNO Kazuhide) [JP/JP]; 〒4210302 静岡県榛原郡吉田町川尻3583番地の5 AGCテクノグラス株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人サクラ国際特許事務所(SAKURA PATENT OFFICE, p.c.); 〒1010046 東京都千代田区神田多町二丁目1番地 神田東山ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: GLASS FOR CHEMICAL STRENGTHENING

(54) 発明の名称: 化学強化用ガラス

(57) Abstract: Provided is a glass that is for chemical strengthening and that has characteristics favorable for ornamental applications or for a casing of an electronic apparatus, namely, having superior foam quality, strength, and light transmittance characteristics, and having a grey hue. By mole percentage on an oxide basis, the glass for chemical strengthening contains 55-80% Si, 3-16% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0-12% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5-16% Na<sub>2</sub>O, 0-4% K<sub>2</sub>O, 0-15% MgO, 0-3% CaO, 0-18% ΣRO (R being Mg, Ca, Sr, Ba, and Zn), 0-1% ZrO<sub>2</sub>, 0.01-0.2% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 0.05-1% NiO, and 0.01-3% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

(57) 要約: 電子機器の筐体や装飾品用途に好適な特性、すなわち、泡品質、強度、光の透過特性に優れた、グレイ系の色調を有する化学強化用ガラスを提供する。下記酸化物基準のモル百分率表示で、SiO<sub>2</sub>を55~80%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を3~16%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を0~12%、Na<sub>2</sub>Oを5~16%、K<sub>2</sub>Oを0~4%、MgOを0~15%、CaOを0~3%、ΣRO(Rは、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn)を0~18%、ZrO<sub>2</sub>を0~1%、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>を0.01~0.2%、NiOを0.05~1%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を0.01~3%含有する化学強化用ガラス。



WO 2012/124774 A1

## 明 細 書

発明の名称：化学強化用ガラス

### 技術分野

[0001] 本発明は、電子機器、例えば携帯して使用可能な通信機器や情報機器等の筐体や装飾品に用いられる化学強化用ガラスに関する。

### 背景技術

[0002] 携帯電話等の電子機器の筐体や装飾品は、装飾性、耐傷性、加工性、コスト等の様々な要因を考慮し、樹脂、金属等の素材から適宜のものが選択され、用いられている。

[0003] 近年、筐体の素材として、従来は用いられていなかったガラスを用いる試みがされている（特許文献１）。特許文献１によれば、携帯電話等の電子機器において、筐体本体をガラスで形成することにより、透明感のある独特の装飾効果を発揮することができるとされている。

[0004] 携帯電話等の、携帯して使用可能な電子機器の筐体や装飾品は、使用時の落下衝撃による破損や長期間の使用による接触傷を考慮し、高い強度が求められる。

[0005] ガラスの強度を高める方法として、ガラス表面に圧縮応力層を形成させる手法が一般的に知られている。ガラス表面に圧縮応力層を形成させる手法としては、風冷強化法（物理強化法）と、化学強化法が代表的である。風冷強化法（物理強化法）は、軟化点付近まで加熱したガラス板表面を風冷などにより急速に冷却して行う手法である。また、化学強化法は、ガラス転移点以下の温度で、イオン交換により、ガラス板表面に存在するイオン半径が小さいアルカリ金属イオン（典型的にはＬｉイオン、Ｎａイオン）を、イオン半径のより大きいアルカリイオン（典型的にはＬｉイオンに対してはＮａイオンまたはＫイオンであり、Ｎａイオンに対してはＫイオンである。）に交換する手法である。

[0006] 例えば、前述したような装飾用ガラスは、通常２ｍｍ以下の厚さで使用さ

れることが多い。このように、厚みの薄いガラス板に対して風冷強化法を適用すると、表面と内部の温度差を確保しにくいため、圧縮応力層を形成することが困難である。このため、強化処理後のガラスにおいて、目的の高強度という特性を得ることができない。また、風冷強化では、冷却温度のばらつきにより、ガラス板の平面性を損なう懸念が大きい。特に厚みの薄いガラス板については、平面性が損なわれる懸念が大きく、本発明の目的である質感が損なわれる可能性がある。これらの点から、ガラス板は、後者の化学強化法によって強化することが好ましい。

[0007] また、携帯電話等の電子機器の筐体や装飾品は、機器自体の存在を強く主張せず、なおかつ重厚感、高級感が得られる黒色やグレイ等の暗色系の色調のものも多用されている。中でも、グレイ系の色調は、柔らかい印象を与えるとともに、表面の付着物による汚れが目立ち難いことから、電子機器の筐体等において、広く適用されている。

[0008] 化学強化可能であって、かつ暗色を呈するガラスとして、特許文献2に記載のガラスが知られている。特許文献2に記載のガラスは、アルミノケイ酸塩ガラスに高濃度の酸化鉄を含有させたものである。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0009] 特許文献1：特開2009-61730号公報

特許文献2：特公昭45-16112号公報

### 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0010] 上記特許文献2に開示された実施例では、清澄剤として亜ヒ酸を使用している。亜ヒ酸は環境負荷物質であり、製造工程はもとより、製品のライフサイクルを通じて環境に与える悪影響が懸念される。

[0011] このため、本発明者は特許文献2の実施例に開示された組成のガラス原料を、亜ヒ酸を添加せずに加熱溶融したところ、非常に泡抜けすなわち脱泡性

が悪く、残存泡の多いガラスしか得られないことが判明した。すなわち、溶融したガラスをブロック状にキャストした後、板状にスライスして表面を研磨したところ、研磨した表面に、ガラス中の泡が切断されて形成されたあばた状のくぼみ（以下、オープン泡と称す）が多数露出しているのが確認された。

[0012] 上述のような電子機器の筐体や装飾品用途では、外観品質上の要求から、オープン泡が存在するガラスは使用できないため、製品歩留が極めて低くなる問題がある。また、オープン泡が割れの起点となって強度が低下する懸念がある。

[0013] また、電子機器の筐体は、平板状だけでなく、凹状もしくは凸状に成形されて用いられることがある。そのため、プレス成形し易いガラスが求められる。さらに、化学強化されたガラスは、品質管理上、一定以上の強度を備えることを確認する目的で、圧縮応力量の測定が行われる。しかしながら、ガラスがグレイのような暗色である場合、既存の表面応力計を用いて測定を行うと、ガラスによって測定光が吸収されてしまい、圧縮応力量の測定を行えないという問題がある。そのため、このような灰色系の色調を有するガラスでも、可視域以外の波長の光を一定以上透過することが求められる。

[0014] 本発明は、電子機器の筐体や装飾品用途に好適な特性、すなわち、泡品質、強度、光の透過特性に優れた、グレイ系の色調を有する化学強化用ガラスの提供を目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0015] 本発明は、下記酸化物基準のモル百分率表示で、 $\text{SiO}_2$ を55～80%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を3～16%、 $\text{B}_2\text{O}_3$ を0～12%、 $\text{Na}_2\text{O}$ を5～16%、 $\text{K}_2\text{O}$ を0～4%、 $\text{MgO}$ を0～15%、 $\text{CaO}$ を0～3%、 $\Sigma\text{RO}$ （Rは、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn）を0～18%、 $\text{ZrO}_2$ を0～1%、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ を0.01～0.2%、 $\text{NiO}$ を0.05～1%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を0.01～3%含有することを特徴とする化学強化用ガラス（以下、本発明の化学強化用ガラスということがある）を提供する。

- [0016] また、本発明の化学強化用ガラスであって、色補正成分（T i、C u、C e、E r、N d、M n、S eの金属酸化物からなる群より選択される少なくとも1成分）を合計で0.005～3%含有するものを提供する。
- [0017] また、本発明の化学強化用ガラスであって、T i O<sub>2</sub>を0.1～1%含有するものを提供する。また、本発明の化学強化用ガラスであって、C u Oを0.1～3%含有するものを提供する。また、本発明の化学強化用ガラスであって、色補正成分（C e、E r、N d、M n、S eの金属酸化物からなる群より選択される少なくとも1成分）を0.005～2%含有するものを提供する。
- [0018] また、本発明の化学強化用ガラスであって、C o<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/F e<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比が0.01～0.5であるものを提供する。また、本発明の化学強化用ガラスであって、 $(S i O_2 + A l_2 O_3 + B_2 O_3) / (\sum R_2 O + C a O + S r O + B a O + F e_2 O_3 + C o_3 O_4)$ が3以上であるものを提供する。また、本発明の化学強化用ガラスであって、S O<sub>3</sub>を0.005～0.5%含有するものを提供する。また、本発明の化学強化用ガラスであって、S n O<sub>2</sub>を0.005～1%含有するものを提供する。
- [0019] また、本発明の化学強化用ガラスであって、波長550nmの吸光係数/波長600nmの吸光係数、波長450nmの吸光係数/波長600nmの吸光係数が、いずれも0.7～1.2の範囲内であるものを提供する。また、本発明の化学強化用ガラスであって、下記式（1）、（2）で示される吸光係数の相対値の変化量 $\Delta T(550/600)$ 、 $\Delta T(450/600)$ が絶対値で5%以下であるものを提供する。

$$\Delta T(550/600)(\%) = [ \{ A(550/600) - B(550/600) \} / A(550/600) ] \times 100 \quad \dots (1)$$

$$\Delta T(450/600)(\%) = [ \{ A(450/600) - B(450/600) \} / A(450/600) ] \times 100 \quad \dots (2)$$

（上記式（1）において、A（550/600）は、400W高圧水銀ランプの光を100時間照射した後のガラスの分光透過率曲線から算出される、

波長 550 nm における吸光係数と波長 600 nm における吸光係数との相対値であり、 $B(550/600)$  は、光照射前の前記ガラスの分光透過率曲線から算出される、波長 550 nm における吸光係数と波長 600 nm における吸光係数との相対値である。上記式 (2) において、 $A(450/600)$  は、400W 高圧水銀ランプの光を 100 時間照射した後のガラスの分光透過率曲線から算出される、波長 450 nm における吸光係数と波長 600 nm における吸光係数の相対値であり、 $B(450/600)$  は、光照射前の前記ガラスの分光透過率曲線から算出される、波長 450 nm における吸光係数と波長 600 nm における吸光係数の相対値である。)

[0020] また、本発明の化学強化用ガラスであって、下記式 (1) で示される、 $L^*a^*b^*$  表色系の D65 光源による反射光の色度  $a^*$  と F2 光源による反射光の色度  $a^*$  との差  $\Delta a^*$  の絶対値、および下記式 (11) で示される、 $L^*a^*b^*$  表色系の D65 光源による反射光の色度  $b^*$  と F2 光源による反射光の色度  $b^*$  との差  $\Delta b^*$  の絶対値が、いずれも 1 以下であるものを提供する。

$$\Delta a^* = a^* \text{値 (D65 光源)} - a^* \text{値 (F2 光源)} \quad \dots (1)$$

$$\Delta b^* = b^* \text{値 (D65 光源)} - b^* \text{値 (F2 光源)} \quad \dots (11)$$

[0021] また、本発明の化学強化用ガラスであって、前記化学強化用ガラスを厚み 1 mm のガラス板にしたものの鏡面仕上げ表面にビッカース圧子を用いて圧痕を形成した際のクラックの発生率が 50% となるビッカース圧子の荷重が 150 gf 以上であるものを提供する。

[0022] また、本発明は、上記した本発明の化学強化用ガラスを化学強化処理して得られる化学強化ガラスであって、化学強化処理により前記化学強化ガラス表面に形成された表面圧縮応力層の深さが 30  $\mu\text{m}$  以上であり、前記表面圧縮応力層の表面圧縮応力が 550 MPa 以上である化学強化ガラスを提供する。

## 発明の効果

[0023] 本発明によれば、泡品質が良好な、グレイ系の色調を有するガラスを環境負荷を低くしつつ安定的に得ることができる。また、硫酸塩による清澄に好

適な化学強化用ガラスが得られる。また、本発明のガラスは、化学強化可能であり、薄い肉厚で高強度が求められる用途、たとえば装飾用途にも好適に用いることができる。また、本発明の化学強化用ガラスはクラックによる破壊が起こりにくいため、高い強度を備えたガラスとすることが可能である。また、本発明のガラスは、プレス成形性に優れたガラスであり、筐体等の用途で求められる所望の形状に低コストで加工することが可能である。

### 発明を実施するための形態

- [0024] 本発明の化学強化用ガラスは、下記酸化物基準のモル百分率表示で、 $\text{SiO}_2$ を55～80%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を3～16%、 $\text{B}_2\text{O}_3$ を0～12%、 $\text{Na}_2\text{O}$ を5～16%、 $\text{K}_2\text{O}$ を0～4%、 $\text{MgO}$ を0～15%、 $\text{CaO}$ を0～3%、 $\Sigma\text{RO}$ （Rは、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn）を0～18%、 $\text{ZrO}_2$ を0～1%含有し、かつ $\text{Co}_3\text{O}_4$ を0.01～0.2%、 $\text{NiO}$ を0.05～1%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を0.01～3%含有する。
- [0025] なお、本明細書において、着色成分や色補正成分の含有量は、ガラス中に存在する各成分が、表示された酸化物として存在するものとした場合の換算含有量を示す。
- [0026] たとえば「 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を0.01～3%含有する」とは、ガラス中に存在するFeが、すべて $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の形で存在するものとした場合のFe含有量、すなわちFeの $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 換算含有量が0.01～3%であることを意味するものである。
- [0027] 本発明の化学強化用ガラスは、着色成分として、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を、それぞれ上記所定量含有することで、グレイ系の着色ガラスを得ることが可能となる。
- [0028] 例えば、筐体用途のガラスは、平板状だけでなく、凹状もしくは凸状に成形して用いられることがある。この場合、平板状やブロック状等に成形したガラスを再加熱し、溶融させた状態でプレス成形したり、溶融ガラスをプレス型上に流し出し、プレス成形することで、所望の形状に成形される。
- [0029] ガラスをプレス成形する際には、プレス成形時における、ガラスの成形温

度を低温化することが好ましい。一般的に、プレス成形時のガラスの成形温度が高いと、金型として、超合金やセラミックスを使わなければならない、これらは加工性が悪くまた高価であるため好ましくない。また、プレス成形時のガラスの成形温度が高いと、金型を高温下で使用するため、金型の劣化の進行が早くなる。また、高い温度でガラスを軟化状態にするため、多大なエネルギーを要する。

[0030] 本発明の化学強化用ガラスは、ガラス中に、酸化物基準のモル百分率表示で $\text{Co}_3\text{O}_4$ を0.01~0.2%、 $\text{NiO}$ を0.05~1%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を0.01~3%含有することで、プレス成形時のガラスの成形温度の指標である、 $T_g$ （ガラス転移点）を低温化することができる。これにより、凹状もしくは凸状等の適宜の形状にプレス成形するのに適した、プレス成形性に優れたガラスとすることができる。

[0031] 波長380nm~780nmにおける吸光係数を高めるには、複数の着色成分を組み合わせて配合し、これら波長域の光の吸光係数が平均的に高くなるようにすることが好ましい。本発明の化学強化用ガラスは、着色成分として、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ を0.01~0.2%、 $\text{NiO}$ を0.05~1%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を0.01~3%含有することで、所望の遮光性を有するとともに、波長380nm~780nmの可視域の光を十分に吸収しつつ、平均的に可視域の光を吸収するガラスとすることができる。つまり、グレイの色調を呈するガラスを得ようとする場合、着色成分の種類や配合量により、波長380nm~780nmの可視域において、吸収特性が低い波長域が存在することに起因して、褐色や青色を呈するグレイとなることがある。これに対し、前述の着色成分とすることで、褐色がかったグレイや青味がかったグレイではない、良好なグレイの色調を表現することができる。

[0032] また、ガラス中の着色成分を組み合わせることで、波長380nm~780nmの可視域の光を十分に吸収しつつ、紫外光や赤外光等の特定波長の光を透過するガラスとすることができる。本発明の化学強化用ガラスは、着色成分として、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を含有することで、波長300nm

m～380nmの紫外光および波長800nm～950nmの赤外光を透過するガラスとすることができる。例えば、携帯電話や携帯型ゲーム機器のデータ通信に用いられる赤外線通信装置は、波長800nm～950nmの赤外光が利用されている。そのため、前述の着色成分（ $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{NiO}$ 、および $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ）を配合し、ガラスに赤外光透過特性を付与することで、例えば、当該ガラスを筐体用途に適用する際に、赤外線通信装置用の開口部を筐体に設けることなく適用することができる。

[0033] 本発明の化学強化用ガラスは、色補正成分として、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Er}$ 、 $\text{Nd}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Se}$ の金属酸化物からなる群より選択される少なくとも1成分を、合計で0.005～3%、より好ましくは、0.01～2.5%含有することが好ましい。

[0034] 上記の色補正成分を、合計で0.005%以上含有することで、可視域の波長域内の光の吸収特性の差異を低減でき、グレイの色調のガラスにおいて、褐色がかった色調や青みがかった色調ではない、良好なグレイの色調を表現することができる。一方、上記の色補正成分の含有量が3%超えると、ガラスが不安定となり失透を生じるおそれがある。

[0035] 褐色や青などの色味の呈色のない、良好なグレイの色調を得る観点から、色補正成分としては、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Er}$ 、 $\text{Nd}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Se}$ の金属酸化物からなる群より選択される少なくとも1成分を、合計で0.005～2%、より好ましくは、0.01～1.5%含有することがより好ましい。

[0036] 色補正成分としては、具体的には、例えば、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{Ce}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{SeO}_2$ が好適に用いられる。

[0037] 本発明の化学強化用ガラスの実施形態について説明する。以下の本発明の化学強化用ガラスの組成については、特に断らない限りモル百分率表示含有量を用いて説明する。

[0038]  $\text{SiO}_2$ はガラスの骨格を構成する成分であり必須である。55%未満ではガラスとしての安定性が低下する、または耐候性が低下する。好ましくは61%以上である。より好ましくは65%以上である。 $\text{SiO}_2$ が80%超では

ガラスの粘性が増大し溶融性が著しく低下する。好ましくは75%以下、典型的には70%以下である。

[0039]  $\text{Al}_2\text{O}_3$ はガラスの耐候性および化学強化特性を向上させる成分であり、必須である。3%未満では耐候性が低下する。好ましくは4%以上、典型的には5%以上である。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が16%超ではガラスの粘性が高くなり均質な溶融が困難になる。好ましくは14%以下、典型的には12%以下である。

[0040]  $\text{B}_2\text{O}_3$ は耐候性を向上させる成分であり、必須ではないが含有することが好ましい成分である。 $\text{B}_2\text{O}_3$ を含有する場合、0.01%未満では耐候性向上について有意な効果が得られないおそれがある。好ましくは4%以上であり、典型的には5%以上である。 $\text{B}_2\text{O}_3$ が12%超では揮散による脈理が発生し、歩留まりが低下するおそれがある。好ましくは11%以下、典型的には10%以下である。

[0041]  $\text{Na}_2\text{O}$ はガラスの溶融性を向上させる成分であり、またイオン交換により表面圧縮応力層を形成させるため、必須である。5%未満では溶融性が悪く、またイオン交換により所望の表面圧縮応力層を形成することが困難となる。好ましくは7%以上、典型的には8%以上である。 $\text{Na}_2\text{O}$ が16%超では耐候性が低下する。好ましくは15%以下、典型的には14%以下である。

[0042]  $\text{K}_2\text{O}$ は溶融性を向上させる成分であるとともに、化学強化におけるイオン交換速度を大きくする作用があるため、必須ではないが含有することが好ましい成分である。 $\text{K}_2\text{O}$ を含有する場合、0.01%未満では溶融性向上について有意な効果が得られない、またはイオン交換速度向上について有意な効果が得られないおそれがある。典型的には0.3%以上である。 $\text{K}_2\text{O}$ が4%超では耐候性が低下する。好ましくは3%以下、典型的には2%以下である。

[0043]  $\text{MgO}$ は溶融性を向上させる成分であり、必須ではないが必要に応じて含有することができる。 $\text{MgO}$ を含有する場合、3%未満では溶融性向上について有意な効果が得られないおそれがある。典型的には4%以上である。M

g Oが15%超では耐候性が低下する。好ましくは13%以下、典型的には12%以下である。

[0044] CaOは溶融性を向上させる成分であり、必要に応じて含有することができる。CaOを含有する場合、0.01%未満では溶融性向上について有意な効果が得られない。典型的には0.1%以上である。CaOが3%超では化学強化特性が低下する。好ましくは1%以下、典型的には0.5%以下であり、実質的に含有しないことが好ましい。

[0045] RO (Rは、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn)は溶融性を向上させる成分であり、必須ではないが必要に応じていずれか1種以上を含有することができる。その場合ROの含有量の合計 $\Sigma RO$  (Rは、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn)が1%未満では溶融性が低下するおそれがある。好ましくは3%以上、典型的には5%以上である。 $\Sigma RO$  (Rは、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn)が18%超では耐候性が低下する。好ましくは15%以下、より好ましくは13%以下、典型的には11%以下である。なお、 $\Sigma RO$ とは、全てのRO成分の含量を示すものである。

[0046]  $ZrO_2$ はイオン交換速度を大きくする成分であり、必須ではないが1%未満の範囲で含有してもよい。 $ZrO_2$ が1%超では溶融性が悪化して未溶融物としてガラス中に残る場合が起こるおそれがある。典型的には $ZrO_2$ は含有しない。

[0047]  $Fe_2O_3$ はガラスを濃色に着色するための必須成分である。 $Fe_2O_3$ で表した全鉄含有量が0.01%未満では、所望とする灰色のガラスが得られない。好ましくは0.02%以上、より好ましくは0.03%以上である。 $Fe_2O_3$ が3%超では、ガラスの色調が過度に暗くなり、所望の灰色の色調が得られない。また、ガラスが不安定となり失透を生じる。好ましくは2.5%以下、より好ましくは2.2%以下である。

[0048] この全鉄のうちの、 $Fe_2O_3$ で換算した2価の鉄の含有量の割合（鉄レドックス）が10～50%、特には15～40%であることが好ましい。20～30%であるともっとも好ましい。鉄レドックスが10%より低いと $SO_3$

を含有する場合その分解が進まず、期待する清澄効果が得られないおそれがある。50%より高いと清澄前に $\text{SO}_3$ の分解が進みすぎて期待する清澄効果が得られない、あるいは、泡の発生源となり泡個数が増加するおそれがある。

[0049] 本明細書では、全鉄を $\text{Fe}_2\text{O}_3$ に換算したものを $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の含有量として表記としている。鉄レドックスは、メスバウアー分光法により $\text{Fe}_2\text{O}_3$ に換算した全鉄中の、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ に換算した2価の鉄の割合を%表示で示すことができる。具体的には、放射線源( $^{57}\text{Co}$ )、ガラス試料(上記ガラスブロックから切断、研削、鏡面研磨した3~7mm厚のガラス平板)、検出器(LND社製45431)を直線上に配置する透過光学系での評価を行う。光学系の軸方向に対して放射線源を運動させ、ドップラー効果による $\gamma$ 線のエネルギー変化を起こす。そして室温で得られたメスバウアー吸収スペクトルを用いて、2価のFeと3価のFeの割合を算出し、2価のFeの割合を鉄レドックスとする。

[0050]  $\text{Co}_3\text{O}_4$ は、ガラスを濃色に着色するための着色成分であるとともに、鉄との共存下において脱泡効果を奏する成分であり、必須である。すなわち、高温状態で3価の鉄が2価の鉄となる際に放出される $\text{O}_2$ 泡を、コバルトが酸化される際に吸収するため、結果として $\text{O}_2$ 泡が削減され、脱泡効果が得られる。

[0051] さらに、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ は、 $\text{SO}_3$ と共存させることにより清澄作用をより高める成分である。すなわち、たとえばボウ硝( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )を清澄剤として使用する場合、 $\text{SO}_3 \rightarrow \text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2$ の反応を進めることで、ガラスからの泡抜けが良くなるため、ガラス中の酸素分圧は低い方が好ましい。鉄を含むガラスにおいて、コバルトが共添加されることで、鉄の還元により生じる酸素の放出を、コバルトの酸化により抑制することができ、 $\text{SO}_3$ の分解が促進される。このため、泡欠点の少ないガラスを作製することができる。

[0052] また、化学強化のためにアルカリ金属を比較的多量に含むガラスは、ガラスの塩基性度が高くなるため、 $\text{SO}_3$ が分解しにくく、清澄効果が低下する。

このように、 $\text{SO}_3$ が分解しにくい化学強化用ガラスにおいて、鉄を含むものでは、コバルトは、 $\text{SO}_3$ の分解を促進するため、脱泡効果の促進に特に有効である。

[0053] このような清澄作用を発現させるためには、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ は0.01%以上とされ、好ましくは0.02%以上、典型的には0.03%以上である。0.2%超では、ガラスが不安定となり失透を生じる。好ましくは0.18%以下、より好ましくは0.15%以下である。

[0054]  $\text{Co}_3\text{O}_4$ と $\text{Fe}_2\text{O}_3$ とのモル比( $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 比)が0.01未満であると前記の脱泡効果が得られなくなるおそれがある。好ましくは0.05以上、典型的には0.1以上である。 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 比が0.5超であると、逆に泡の発生源となり、ガラスの溶け落ちが遅くなったり、泡個数を増加するおそれがあるため、別途清澄剤を用いる等の対応が必要となる。好ましくは0.3以下、より好ましくは0.2以下である。

[0055]  $\text{NiO}$ は、ガラスを所望のグレイの色調に着色するための着色成分であり、必須成分である。 $\text{NiO}$ が0.05%未満では、ガラスにおいて所望のグレイの色調が得られない。好ましくは0.1%以上、より好ましくは0.2%以上である。 $\text{NiO}$ が1%超では、ガラスの明度が過度に高くなり、所望のグレイの色調が得られない。また、ガラスが不安定となり失透を生じる。好ましくは0.9%以下、より好ましくは0.8%以下である。

[0056]  $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3) / (\sum \text{R}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Co}_3\text{O}_4)$  はガラスのネットワークを形成する網目状酸化物の合計量と主たる修飾酸化物の合計量との比率を示すものであり、この比が3未満であると化学強化処理後に圧痕をつけた時の破壊する確率が大きくなるおそれがある。好ましくは3.6以上、典型的には4以上である。この比が6超であると、ガラスの粘性が増大し溶融性が低下する。好ましくは5.5以下、より好ましくは5以下である。なお、 $\sum \text{R}_2\text{O}$ とは、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ の含量を示すものである。

[0057]  $\text{SO}_3$ は清澄剤として作用する成分であり、必須ではないが必要に応じて含

有することができる。S O<sub>3</sub>を含有する場合、0.005%未満では期待する清澄作用が得られない。好ましくは0.01%以上、より好ましくは0.02%以上である。0.03%以上がもっとも好ましい。また0.5%超では逆に泡の発生源となり、ガラスの溶け落ちが遅くなったり、泡個数が増加するおそれがある。好ましくは0.3%以下、より好ましくは0.2%以下である。0.1%以下がもっとも好ましい。

[0058] S n O<sub>2</sub>は清澄剤として作用する成分であり、必須ではないが必要に応じて含有することができる。S n O<sub>2</sub>を含有する場合、0.005%未満では期待する清澄作用が得られない。好ましくは0.01%以上、より好ましくは0.05%以上である。また1%超では逆に泡の発生源となり、ガラスの溶け落ちが遅くなったり、泡個数が増加するおそれがある。好ましくは0.8%以下、より好ましくは0.5%以下である。0.3%以下がもっとも好ましい。

[0059] T i O<sub>2</sub>は、耐候性を向上させるとともに、ガラスの色調を調整して色補正する成分であり、必須ではないが必要に応じて含有することができる。T i O<sub>2</sub>を含有する場合、0.1%未満では、十分な色補正効果を得られず、グレイ系のガラスにおいて、青味がかかったグレイ、または褐色がかかったグレイに呈色するのを十分に防止できないおそれがある。また、耐候性向上について有意な効果が得られないおそれがある。好ましくは0.15%以上であり、典型的には0.2%以上である。T i O<sub>2</sub>が1%超ではガラスが不安定になり、失透が生じるおそれがある。好ましくは0.8%以下、典型的には0.6%以下である。

[0060] C u Oは、ガラスの色調を調整して色補正する成分であり、必須ではないが必要に応じて含有することができる。また、C u Oは、ガラスに含有させることによりメタメリズム（条件等色）を低くする効果がある。

[0061] メタメリズムとは、外光色による、色調または外観色の色変化の度合いを示す指標で、C I E（国際照明委員会）により規格化されたL\* a\* b\*表色系を用いて定義することができる。このメタメリズムが低い程、外光色による

色調または外観色の色変化の度合いが小さいことになる。例えば、ガラスのメタメリズムが高い場合には、外部の光源により色調が大きく異なったものとなり、室内におけるガラスの色調と屋外におけるガラスの色調とが大きく異なることになる。

[0062] 本発明の化学強化用ガラスは、CuOを含有することにより、下記式（I）で定義される $\Delta a^*$ の絶対値および下記式（I I）で定義される $\Delta b^*$ の絶対値を共に1以下にすることができる。これにより、室内におけるガラスの反射色調と屋外におけるガラスの反射色調との相違を小さくすることができる。

（i） $L^*a^*b^*$ 表色系のD65光源による反射光の色度 $a^*$ とF2光源による反射光の

色度 $a^*$ との差 $\Delta a^*$

$$\Delta a^* = a^* \text{値 (D65光源)} - a^* \text{値 (F2光源)} \quad \dots (I)$$

（i i） $L^*a^*b^*$ 表色系のD65光源による反射光の色度 $b^*$ とF2光源による反射光の色度 $b^*$ との差 $\Delta b^*$

$$\Delta b^* = b^* \text{値 (D65光源)} - b^* \text{値 (F2光源)} \quad \dots (I I)$$

[0063] CuOを含有する場合、0.1%未満では、色調の調整やメタメリズム抑制について有意な効果が得られないおそれがある。好ましくは0.2%以上であり、典型的には0.5%以上である。CuOが3%超ではガラスが不安定になり、失透が生じるおそれがある。好ましくは2.5%以下、典型的には2%以下である。

[0064] 化学強化用ガラスにおける $\Delta a^*$ および $\Delta b^*$ は、メタメリズムを低くするためには、共に絶対値で0.8以下が好ましく、共に絶対値で0.6以下がより好ましい。なお、 $Fe_2O_3$ についても、CuOと同様にガラスに含有することによりメタメリズム（条件等色）を低くする効果がある。メタメリズムについて有意な効果が得られる $Fe_2O_3$ の含有量は、好ましくは0.5～2%であり、典型的には0.7～1.5%である。

[0065]  $Li_2O$ は溶融性を向上させるための成分であり、必須ではないが必要に応

じて含有することができる。Li<sub>2</sub>Oを含有する場合、1%未満では溶融性向上について有意な効果が得られないおそれがある。好ましくは3%以上であり、典型的には6%以上である。Li<sub>2</sub>Oが15%超では耐候性が低下するおそれがある。好ましくは10%以下、典型的には5%以下である。

[0066] SrOは溶融性を向上させるための成分であり、必須ではないが必要に応じて含有することができる。SrOを含有する場合、1%未満では溶融性向上について有意な効果が得られないおそれがある。好ましくは3%以上であり、典型的には6%以上である。SrOが15%超では耐候性や化学強化特性が低下するおそれがある。好ましくは12%以下、典型的には9%以下である。

[0067] BaOは溶融性を向上させるための成分であり、必須ではないが必要に応じて含有することができる。BaOを含有する場合、1%未満では溶融性向上について有意な効果が得られないおそれがある。好ましくは3%以上であり、典型的には6%以上である。BaOが15%超では耐候性や化学強化特性が低下するおそれがある。好ましくは12%以下、典型的には9%以下である。

[0068] ZnOは溶融性を向上させるための成分であり、必須ではないが必要に応じて含有することができる。ZnOを含有する場合、1%未満では溶融性向上について有意な効果が得られないおそれがある。好ましくは3%以上であり、典型的には6%以上である。ZnOが15%超では耐候性が低下するおそれがある。好ましくは12%以下、典型的には9%以下である。

[0069] CeO<sub>2</sub>、Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO<sub>2</sub>、SeO<sub>2</sub>は、ガラスの色調を調整する色補正成分であり、必須ではないが必要に応じて含有することができる。これらの色補正成分を含有する場合、各々の含有量は、0.005%未満では、色調の調整、すなわち色補正の効果を十分に得られず、例えば青味がかかったグレイ、または褐色がかかったグレイの色調に呈色するのを十分に防止できないおそれがある。これら色補正成分の各々の含有量は、好ましくは0.05%以上であり、典型的には0.1%以上である。色補正成分の各々

の含有量が2%を超えると、ガラスが不安定となり失透を生じるおそれがある。典型的には、1.5%以下である。

[0070] なお、上述した色補正成分は、各ガラスの母体となる組成に応じて、その種類や量を適宜選択して用いることができる。

[0071] 上記した色補正成分としては、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{SeO}_2$ の合計の含有量が0.005~3%であることが好ましく、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{SeO}_2$ の合計の含有量が0.005~2%であることが好ましい。色補正成分の含有量を上記範囲とすることで、十分な色補正効果を得られるとともに、安定したガラスを得ることができる。

[0072] 本発明の化学強化用ガラスでは、 $\text{Co}$ は着色成分でもあり清澄剤でもある。ガラスの清澄剤としては、必要に応じて $\text{SO}_3$ や $\text{SnO}_2$ を用いてもよいが、本発明の目的を損なわない範囲で、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{F}$ 、その他の成分を含有してもよい。そのような成分を含有する場合、それら成分の含有量の合計は1%以下であることが好ましく、典型的には0.5%以下である。なお、 $\text{As}_2\text{O}_3$ は、環境負荷物質であり、製造工程はもとより製品のライフサイクルを通じて環境に与える悪影響が懸念されるため含有しない。

[0073] 本発明の化学強化用ガラスは、化学強化用ガラスを厚み1mmのガラス板にしたものの鏡面仕上げ表面に、ビッカース圧子を用いて圧痕を形成した際の、クラックの発生率が50%となるビッカース圧子の押し込み荷重が150gf以上であることが好ましく、200gf以上であることがより好ましく、300gf以上であることがさらに好ましい。前記ビッカース圧子の押し込み荷重が150gf未満であると、化学強化処理前の製造工程や輸送の際に傷が入りやすく、また、化学強化処理を行ったとしても所望の強度が得られないことがある。なお、化学強化用ガラスを化学強化処理する方法としては、ガラス表面の $\text{Na}_2\text{O}$ と熔融塩中の $\text{K}_2\text{O}$ とをイオン交換できるものであれば特に限定されないが、典型的には後述する方法が適用可能である。

[0074] また、本発明の化学強化用ガラスは、波長380nm~780nmにおけ

る吸光係数の最小値が  $1 \text{ mm}^{-1}$  以上であることが好ましい。電子機器の内部に設けられる表示装置の光源は、発光ダイオード、有機EL、CCFL等の白色光を発するもので構成される。そのため、電子機器の筐体として本発明の化学強化用ガラスを用いる際、これらの白色光がガラスを介して機器の外部に漏れることがないように、ガラスとしては、波長  $380 \text{ nm} \sim 780 \text{ nm}$  における吸光係数の最小値を  $1 \text{ mm}^{-1}$  以上とする必要がある。白色光は、蛍光体を用いて可視域の複数の波長の光を複合した上で白色として認識させるものである。そのため、ガラスの可視域の波長の吸光係数の最小値を  $1 \text{ mm}^{-1}$  以上とすることで、遮光手段を別途設けることなく白色光をガラス単体で吸収し、ガラスとして十分な遮光性を得る。

[0075] ガラスの波長  $380 \text{ nm} \sim 780 \text{ nm}$  における吸光係数の最小値が  $1 \text{ mm}^{-1}$  未満である場合、筐体用途として十分な厚みを備えたガラスであっても所望の遮光性が得られず、光がガラスを透過するおそれがある。また、ガラスが凹状、もしくは凸状に成形される際、厚みがもっとも薄い箇所において、光が透過するおそれがある。ガラスの厚みが薄い場合には、波長  $380 \text{ nm} \sim 780 \text{ nm}$  におけるガラスの吸光係数の最小値は  $2 \text{ mm}^{-1}$  以上とすることが好ましく、 $3 \text{ mm}^{-1}$  以上がより好ましく、 $4 \text{ mm}^{-1}$  以上がさらに好ましい。

[0076] 本発明における吸光係数の算出方法は、以下のとおりである。ガラス板の両面を鏡面研磨し、厚さ  $t$  を測定する。このガラス板の分光透過率  $T$  を測定する（例えば、日本分光株式会社製、紫外可視近赤外分光光度計V-570を用いる）。そして、吸光係数  $\beta$  を、 $T = 10^{-\beta t}$  の関係式を用いて算出する。

[0077] また、本発明の化学強化用ガラスは、吸光係数の相対値（波長  $450 \text{ nm}$  の吸光係数／波長  $600 \text{ nm}$  の吸光係数、波長  $550 \text{ nm}$  の吸光係数／波長  $600 \text{ nm}$  の吸光係数）が  $0.7 \sim 1.2$  の範囲内であることが好ましい。前述のとおり、着色成分として、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を選択して配合することで、グレイの色調を呈するガラスが得られる。しかし、それぞれの着色成分の配合量によっては、グレイではあるものの、例えば褐色がかっ

たり、青味がかったりすることがある。他の色に見えない所望のグレイの色調をガラスで表現するには、可視域の光の波長における吸光係数のばらつきが少ないガラス、つまり可視域の光を平均的に吸収するガラスが好ましい。

[0078] よって、前記吸光係数の相対値の範囲は、0.7～1.2の範囲内とすることが好ましい。この範囲が、0.7より小さいと、ガラスが青味がかった黒色となるおそれがある。また、この範囲が、1.2超であると、褐色や緑色がかった黒色となるおそれがある。

[0079] なお、吸光係数の相対値は、波長450nmの吸光係数／波長600nmの吸光係数、波長550nmの吸光係数／波長600nmの吸光係数の両方が前述の範囲内となることで、他の色に見えないグレイの色調のガラスが得られることを意味する。

[0080] また、本発明の化学強化用ガラスは、下記式(1)、(2)で示される吸光係数の相対値の変化量 $\Delta T$ (550/600)、 $\Delta T$ (450/600)が絶対値で5%以下であることが好ましい。

$$\Delta T(550/600)(\%) = [\{A(550/600) - B(550/600)\} / A(550/600)] \times 100 \quad \dots (1)$$

$$\Delta T(450/600)(\%) = [\{A(450/600) - B(450/600)\} / A(450/600)] \times 100 \quad \dots (2)$$

[0081] 上記式(1)において、 $A(550/600)$ は、400W高圧水銀ランプの光を100時間照射した後のガラスの分光透過率曲線から算出される、波長550nmにおける吸光係数と波長600nmにおける吸光係数との相対値であり、 $B(550/600)$ は、光照射前の前記ガラスの分光透過率曲線から算出される、波長550nmにおける吸光係数と波長600nmにおける吸光係数との相対値である。

[0082] また、上記式(2)において、 $A(450/600)$ は、400W高圧水銀ランプの光を100時間照射した後のガラスの分光透過率曲線から算出される、波長450nmにおける吸光係数と波長600nmにおける吸光係数の相対値であり、 $B(450/600)$ は、光照射前の前記ガラスの分光透

過率曲線から算出される、波長450nmにおける吸光係数と波長600nmにおける吸光係数の相対値である。

[0083] 吸光係数の相対値（波長450nmの吸光係数／波長600nmの吸光係数、波長550nmの吸光係数／波長600nmの吸光係数）の変化量 $\Delta T$ が、上記範囲にあることで、光照射前後における、可視域の波長の光に対する吸収特性の変動を抑制でき、長期間にわたって、色調の変動の抑制されたガラスとすることができる。

[0084] 具体的には、上記式（1）において、 $A(550/600)$ は、両面を鏡面光学研磨した肉厚0.8mmのガラスの研磨面に、離間距離15cmで400W高圧水銀ランプの光を100時間照射した後のガラスの分光透過率曲線から算出される、波長550nmにおける吸光係数と波長600nmにおける吸光係数との相対値であり、 $B(550/600)$ は、光照射前の前記ガラスの分光透過率曲線から算出される、波長550nmにおける吸光係数と波長600nmにおける吸光係数との相対値である。

[0085] また、上記式（2）において、 $A(450/600)$ は、両面を鏡面光学研磨した肉厚0.8mmのガラスの研磨面に、離間距離15cmで400W高圧水銀ランプの光を100時間照射した後のガラスの分光透過率曲線から算出される、波長450nmにおける吸光係数と波長600nmにおける吸光係数との相対値であり、 $B(450/600)$ は、光照射前の前記ガラスの分光透過率曲線から算出される、波長450nmにおける吸光係数と波長600nmにおける吸光係数との相対値である。

[0086] また、本発明の化学強化用ガラスは、波長380nm～780nmにおける吸光度の最小値が0.7以上とすることが好ましい。電子機器の内部に設けられる表示装置の光源は、発光ダイオード、有機EL、CCFL等の白色光を発するもので構成される。そのため、電子機器の筐体として本発明の化学強化用ガラスを用いる際、これらの白色光がガラスを介して機器の外部に漏れることがないように、波長380nm～780nmにおける吸光度の最小値を0.7以上とする必要がある。白色光は、蛍光体を用いて可視域の複数

の波長の光を複合した上で白色として認識させるものである。そのため、ガラスの可視域の波長の吸光度を0.7以上とすることで、遮光手段を別途設けることなく白色光をガラス単体で吸収し、ガラスとして十分な遮光性を得る。

[0087] ガラスの波長380nm～780nmにおける吸光度の最小値が0.7未満である場合、筐体用途として十分な厚みを備えたガラスであっても、所望の遮光性が得られず、光がガラスを透過するおそれがある。また、ガラスが凹状、もしくは凸状に成形される際、厚みがもっとも薄い箇所において、光が透過するおそれがある。波長380nm～780nmにおけるガラスの吸光度の最小値は0.9以上とすることが好ましく、1.2以上がより好ましく、1.5以上がさらに好ましい。

[0088] 本発明における吸光度の算出方法は、以下のとおりである。ガラス板の両面を鏡面研磨し、厚さ $t$ を測定する。このガラス板の分光透過率 $T$ を測定する（例えば、日本分光株式会社製、紫外可視近赤外分光光度計V-570を用いる）。そして、吸光度 $A$ を $A = -\lg_{10} T$ の関係式を用いて算出する。

[0089] また、本発明の化学強化用ガラスは、電波透過性を備えることが好ましい。例えば、通信素子を機器に内蔵し、電波を用いて情報の送信もしくは受信を行う携帯電話等の筐体として化学強化用ガラスを適用する場合、この化学強化用ガラスが電波透過性を備えることで、ガラスの存在に起因する通信感度の低下が抑制される。本発明の化学強化用ガラスにおける電波透過性は、50MHz～3.0GHzの周波数範囲において誘電正接（ $\tan \delta$ ）の最大値が0.02以下であることが好ましい。好ましくは0.015以下であり、よりこのましくは0.01以下である。

[0090] 本発明の化学強化用ガラスの製造方法は特に限定されないが、たとえば種々の原料を適量調合し、約1500～1600℃に加熱し溶融した後、脱泡、攪拌などにより均質化し、周知の、ダウンドロー法、プレス法などによって板状等に成形するか、またはキャストしてブロック状に成形する。そして

、徐冷後所望のサイズに切断し、必要に応じ研磨加工を施して製造される。

[0091] 化学強化処理の方法としては、ガラス表層の $\text{Na}_2\text{O}$ と溶融塩中の $\text{K}_2\text{O}$ とをイオン交換できるものであれば、特に限定されない。たとえば、加熱された硝酸カリウム( $\text{KNO}_3$ )溶融塩にガラスを浸漬する方法が挙げられる。所望の表面圧縮応力を有する化学強化層(表面圧縮応力層)を、ガラス表面に形成するための条件は、ガラスの厚さによっても異なるが、 $400\sim550^\circ\text{C}$ の $\text{KNO}_3$ 溶融塩に、ガラスを2～20時間浸漬させることが典型的である。また、この $\text{KNO}_3$ 溶融塩としては、 $\text{KNO}_3$ 以外に、例えば $\text{NaNO}_3$ を5%程度以下含有するものであってもよい。

[0092] 本発明の化学強化用ガラスは、上記製造方法によって所望の形状に成形されるものである。また、本発明の化学強化用ガラスは、例えば所望の形状に成形された後、上記化学強化処理の方法を適用することにより、化学強化処理されたガラスを製造できる。このとき、化学強化処理によって生じる表面圧縮応力層の深さは、 $6\sim70\mu\text{m}$ とされる。その理由は、以下のとおりである。

[0093] 装飾用途に用いられるガラスの製造においては、ガラス表面を研磨されることがあり、その最終段階の研磨に使用される研磨砥粒の粒径は $2\sim6\mu\text{m}$ が典型的である。

このような砥粒によって、ガラス表面には、最終的に最大 $5\mu\text{m}$ のマイクロクラックが形成され则认为られる。化学強化処理による強度向上効果を有効なものとするためには、ガラス表面に形成されるマイクロクラックより深い表面圧縮応力層が形成されていることが必要である。このため、化学強化処理によって生じる表面圧縮応力層の深さは $6\mu\text{m}$ 以上とされる。また、使用時に表面圧縮応力層の深さを超える傷がつくと、ガラスの破壊につながるため、表面圧縮応力層は厚い方が好ましい。このため、表面圧縮応力層は、より好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $20\mu\text{m}$ 以上、典型的には $30\mu\text{m}$ 以上である。

[0094] ソーダライムガラスは、上記化学強化処理方法を適用して化学強化処理す

ることにより、ガラス表面に形成される表面圧縮応力層の表面圧縮応力を 550 MPa 以上とすることは可能であるが、表面圧縮応力層の深さを 30  $\mu$ m 以上に形成することは容易でない。本願発明の化学強化用ガラスは、化学強化処理することで、30  $\mu$ m 以上の深さを有する表面圧縮応力層を形成することが可能である。

[0095] 一方、表面圧縮応力層が深すぎると、内部引張応力が大きくなり、破壊時の衝撃が大きくなる。すなわち、内部引張応力が大きいと、破壊時に、ガラスが細片となって粉々に飛散する傾向があり、危険性が高まることが知られている。本発明者らによる実験の結果、厚さ 2 mm 以下のガラスでは、表面圧縮応力層の深さが 70  $\mu$ m を超えると、破壊時の飛散が顕著となることが判明した。したがって、本発明の化学強化用ガラスにおいては表面圧縮応力層の深さは 70  $\mu$ m 以下とされる。装飾用ガラスとして用いる場合、その用途にもよるが、たとえば、AV 機器・OA 機器等の載置型の機器の操作パネルと比較して、表面に接触傷がつく確率が高い携帯用機器等の用途に適用する場合には、安全をみて表面圧縮応力層の深さを薄くしておくことも考えられる。この場合には、表面圧縮応力層の深さは、より好ましくは 60  $\mu$ m 以下、さらに好ましくは 50  $\mu$ m 以下、典型的には 40  $\mu$ m 以下である。

[0096] また、本発明の化学強化用ガラスは、上述したように、化学強化処理することで、化学強化されたガラスを得られるが、ガラス表面に形成される表面圧縮応力層の表面圧縮応力は、550 MPa 以上であることが好ましく、700 MPa 以上であることがより好ましい。また、表面圧縮応力層の表面圧縮応力は、典型的には 1200 MPa 以下である。

[0097] 本願発明の化学強化用ガラスは、化学強化処理することで、ガラス表面に、550 MPa 以上の表面圧縮応力を有する表面圧縮応力層を形成することが可能である。

[0098] 以上、本発明の化学強化用ガラスについて一例を挙げて説明したが、本発明の趣旨に反しない限度において、また必要に応じて適宜構成を変更することができる。

## 実施例

[0099] 以下、本発明の実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

[0100] 表 1～表 5 の例 1～4 1（例 1～3 7 は実施例、例 3 8 は比較例、例 3 9～4 1 は参考例）について、表中にモル百分率表示で示す組成になるように、酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩等一般に使用されているガラス原料を適宜選択し、ガラスとして 1 0 0 m l となるように秤量した。なお、表に記載の  $\text{SO}_3$  は、ガラス原料にボウ硝 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) を添加し、ボウ硝分解後にガラス中に残る残存  $\text{SO}_3$  であり、計算値である。

[0101] ついで、この原料混合物を白金製るつぽに入れ、1 5 0 0～1 6 0 0℃の抵抗加熱式電気炉に投入し、約 0. 5 時間加熱して原料が溶け落ちた後、1 時間熔融し、脱泡した。その後、およそ 3 0 0℃に予熱した、縦約 5 0 mm×横約 1 0 0 mm×高さ約 2 0 mm の型材に流し込み、約 1℃/分の速度で徐冷し、ガラスブロックを得た。このガラスブロックを切断して、サイズが 4 0 mm×4 0 mm、表 1～5 に示す厚みになるようにガラスを切り出した後、研削し、最後に両面を鏡面に研磨加工し、板状のガラスを得た。

[0102] 得られた板状のガラスについて、波長 3 8 0 nm～7 8 0 nm の吸光係数の最小値、吸光係数の相対値（波長 5 5 0 nm の吸光係数／波長 6 0 0 nm の吸光係数、波長 4 5 0 nm の吸光係数／波長 6 0 0 nm の吸光係数）、吸光度、ガラスの厚さ  $t$  を表 1～5 に併記する。なお、表 1～5 中、「—」は、未測定であることを示す。

[0103]

[表1]

| [mol%]                                                                                                                                                                                 | 例1    | 例2    | 例3    | 例4    | 例5    | 例6    | 例7    | 例8    | 例9    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| SiO <sub>2</sub>                                                                                                                                                                       | 63.8  | 64.0  | 63.69 | 63.54 | 63.48 | 63.42 | 63.69 | 63.8  | 63.22 |
| Na <sub>2</sub> O                                                                                                                                                                      | 12.41 | 12.44 | 12.38 | 12.35 | 12.34 | 12.33 | 12.38 | 12.4  | 12.29 |
| K <sub>2</sub> O                                                                                                                                                                       | 3.97  | 3.98  | 3.97  | 3.95  | 3.95  | 3.94  | 3.96  | 3.97  | 3.93  |
| MgO                                                                                                                                                                                    | 0     | 10.45 | 10.42 | 10.38 | 10.37 | 10.36 | 10.4  | 10.42 | 10.32 |
| CaO                                                                                                                                                                                    | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| BaO                                                                                                                                                                                    | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| SrO                                                                                                                                                                                    | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                                                                                                                         | 7.94  | 7.96  | 7.94  | 7.91  | 7.9   | 7.89  | 7.92  | 7.94  | 7.87  |
| TiO <sub>2</sub>                                                                                                                                                                       | 0     | 0     | 0.25  | 0     | 0     | 0     | 0.5   | 0.25  | 0.25  |
| ZrO <sub>2</sub>                                                                                                                                                                       | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.49  | 0.49  | 0.49  | 0.5   | 0.42  | 0.49  |
| CeO <sub>2</sub>                                                                                                                                                                       | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| CoO(Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )                                                                                                                                                   | 0.07  | 0.07  | 0.06  | 0.04  | 0.04  | 0.04  | 0.06  | 0.05  | 0.05  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                                                                                                                         | 0.015 | 0.02  | 0.018 | 1.14  | 1.14  | 1.13  | 0.01  | 0.018 | 1.03  |
| Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                                                                                                                         | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                                                                                                                         | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| SO <sub>3</sub>                                                                                                                                                                        | 0.1   | 0.1   | 0.1   | 0.1   | 0.1   | 0.1   | 0.1   | 0.1   | 0.1   |
| NiO                                                                                                                                                                                    | 0.75  | 0.5   | 0.74  | 0.1   | 0.2   | 0.3   | 0.5   | 0.65  | 0.44  |
| MnO <sub>2</sub>                                                                                                                                                                       | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| CuO                                                                                                                                                                                    | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                                                                                         | 4.67  | 3.50  | 3.33  | 0.04  | 0.04  | 0.04  | 6.00  | 2.78  | 0.05  |
| (SiO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )/<br>(ΣR <sub>2</sub> O+CaO+SrO+BaO+Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 4.36  | 4.36  | 4.36  | 4.09  | 4.09  | 4.09  | 4.36  | 4.36  | 4.11  |
| 吸光係数[mm <sup>-1</sup> ]<br>(波長380-780nmの最小値)                                                                                                                                           | 0.096 | 0.076 | 0.088 | 0.337 | 0.357 | 0.361 | 0.083 | 0.090 | 0.350 |
| 吸光係数の相対値<br>(@550nm/@600nm)                                                                                                                                                            | 0.771 | 0.701 | 0.813 | 0.667 | 0.720 | 0.757 | 0.739 | 0.817 | 0.794 |
| 吸光係数の相対値<br>(@450nm/@600nm)                                                                                                                                                            | 0.857 | 0.854 | 0.956 | 0.668 | 0.824 | 0.944 | 0.752 | 0.933 | 0.966 |
| 板厚(mm)                                                                                                                                                                                 | 7.4   | 9.4   | 8.4   | 2.1   | 3.1   | 2.9   | 9.1   | 8.0   | 3.2   |
| 吸光度                                                                                                                                                                                    | 0.71  | 0.72  | 0.74  | 0.80  | 1.11  | 1.04  | 0.75  | 0.72  | 1.11  |

[0104]

[表2]

| [mol%]                                                                                                                                                                                 | 例10   | 例11   | 例12   | 例13   | 例14   | 例15   | 例16   | 例17   | 例18   |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| SiO <sub>2</sub>                                                                                                                                                                       | 63.0  | 63.19 | 64.8  | 63.31 | 63.39 | 63.48 | 64.08 | 64.4  | 64.97 |
| Na <sub>2</sub> O                                                                                                                                                                      | 12.25 | 12.28 | 13.79 | 12.31 | 12.78 | 12.34 | 13.63 | 13.7  | 13.82 |
| K <sub>2</sub> O                                                                                                                                                                       | 3.92  | 3.93  | 3.94  | 3.94  | 3.93  | 3.95  | 3.9   | 3.91  | 3.95  |
| MgO                                                                                                                                                                                    | 10.29 | 10.32 | 7.39  | 10.34 | 9.34  | 10.37 | 7.3   | 7.34  | 7.4   |
| CaO                                                                                                                                                                                    | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| BaO                                                                                                                                                                                    | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| SrO                                                                                                                                                                                    | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                                                                                                                         | 7.84  | 7.86  | 7.88  | 7.88  | 7.86  | 7.9   | 7.79  | 7.83  | 7.9   |
| TiO <sub>2</sub>                                                                                                                                                                       | 0.73  | 0.49  | 0.25  | 0.25  | 0.25  | 0.25  | 0.24  | 0.24  | 0.25  |
| ZrO <sub>2</sub>                                                                                                                                                                       | 0.49  | 0.49  | 0.42  | 0.49  | 0.42  | 0.42  | 0.41  | 0.42  | 0.42  |
| CeO <sub>2</sub>                                                                                                                                                                       | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| CoO (Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )                                                                                                                                                  | 0.06  | 0.06  | 0.06  | 0.06  | 0.04  | 0.05  | 0.05  | 0.05  | 0.05  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                                                                                                                         | 1.03  | 1.03  | 1.03  | 1.03  | 0.025 | 0.015 | 0.02  | 0.01  | 0.025 |
| Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                                                                                                                         | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                                                                                                                         | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| SO <sub>3</sub>                                                                                                                                                                        | 0.1   | 0.1   | 0.1   | 0.1   | 0.1   | 0.1   | 0.1   | 0.1   | 0.1   |
| NiO                                                                                                                                                                                    | 0.29  | 0.25  | 0.34  | 0.3   | 0.61  | 0.65  | 0.54  | 0.54  | 0.55  |
| MnO <sub>2</sub>                                                                                                                                                                       | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| CuO                                                                                                                                                                                    | 0     | 0     | 0     | 0     | 0.98  | 0.49  | 1.95  | 1.47  | 0.59  |
| Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                                                                                         | 0.06  | 0.06  | 0.06  | 0.06  | 1.60  | 3.33  | 2.50  | 5.00  | 2.00  |
| (SiO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )/<br>(ΣR <sub>2</sub> O+CaO+SrO+BaO+Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 4.10  | 4.11  | 3.86  | 4.11  | 4.25  | 4.36  | 4.08  | 4.09  | 4.08  |
| 吸光係数[mm <sup>-1</sup> ]<br>(波長380-780nmの最小値)                                                                                                                                           | 0.342 | 0.331 | 0.340 | 0.322 | 0.308 | 0.184 | 0.492 | 0.373 | 0.149 |
| 吸光係数の相対値<br>(@550nm/@600nm)                                                                                                                                                            | 0.725 | 0.702 | 0.738 | 0.703 | 0.791 | 0.807 | 0.757 | 0.769 | 0.784 |
| 吸光係数の相対値<br>(@450nm/@600nm)                                                                                                                                                            | 0.842 | 0.753 | 0.634 | 0.773 | 0.874 | 0.956 | 0.666 | 0.670 | 0.632 |
| 板厚(mm)                                                                                                                                                                                 | 2.9   | 3.6   | 2.5   | 3.1   | 2.4   | 3.9   | 3.0   | 3.1   | 4.7   |
| 吸光度                                                                                                                                                                                    | 0.99  | 1.20  | 0.85  | 0.99  | 0.75  | 0.71  | 1.50  | 1.15  | 0.70  |

[0105]

[表3]

| [mol%]                                                                                                                                                                                 | 例19   | 例20   | 例21   | 例22   | 例23   | 例24   | 例25   | 例26   | 例27   |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| SiO <sub>2</sub>                                                                                                                                                                       | 62.63 | 63.17 | 64.84 | 64.65 | 64.08 | 63.43 | 63.68 | 63.13 | 63.44 |
| Na <sub>2</sub> O                                                                                                                                                                      | 12.18 | 12.28 | 13.8  | 13.75 | 13.63 | 12.53 | 12.78 | 12.27 | 12.33 |
| K <sub>2</sub> O                                                                                                                                                                       | 3.9   | 3.93  | 3.94  | 3.93  | 3.90  | 3.93  | 3.93  | 3.93  | 3.95  |
| MgO                                                                                                                                                                                    | 10.23 | 10.32 | 7.39  | 7.37  | 7.30  | 9.83  | 9.34  | 10.31 | 10.36 |
| CaO                                                                                                                                                                                    | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| BaO                                                                                                                                                                                    | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| SrO                                                                                                                                                                                    | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                                                                                                                         | 7.79  | 7.86  | 7.88  | 7.86  | 7.79  | 7.86  | 7.86  | 7.85  | 7.89  |
| TiO <sub>2</sub>                                                                                                                                                                       | 0.24  | 0.25  | 0.25  | 0.25  | 0.24  | 0.25  | 0.25  | 0.25  | 0.25  |
| ZrO <sub>2</sub>                                                                                                                                                                       | 0.41  | 0.42  | 0.42  | 0.42  | 0.41  | 0.42  | 0.42  | 0.49  | 0.49  |
| CeO <sub>2</sub>                                                                                                                                                                       | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0.98  | 0.49  |
| CoO (Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )                                                                                                                                                  | 0.03  | 0.05  | 0.05  | 0.05  | 0.05  | 0.05  | 0.04  | 0.05  | 0.05  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                                                                                                                         | 0.03  | 0.016 | 0.021 | 0.015 | 0.022 | 0.013 | 0.01  | 0.012 | 0.012 |
| Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                                                                                                                         | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                                                                                                                         | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| SO <sub>3</sub>                                                                                                                                                                        | 0.1   | 0.1   | 0.1   | 0.1   | 0.1   | 0.1   | 0.1   | 0.1   | 0.1   |
| NiO                                                                                                                                                                                    | 0.54  | 0.64  | 0.55  | 0.64  | 0.54  | 0.63  | 0.62  | 0.64  | 0.65  |
| MnO <sub>2</sub>                                                                                                                                                                       | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| CuO                                                                                                                                                                                    | 1.95  | 0.98  | 0.79  | 0.98  | 1.95  | 0.98  | 0.98  | 0     | 0     |
| Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                                                                                         | 1.00  | 3.13  | 2.38  | 3.33  | 2.27  | 3.85  | 4.00  | 4.17  | 4.17  |
| (SiO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )/<br>(ΣR <sub>2</sub> O+CaO+SrO+BaO+Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 4.36  | 4.36  | 4.08  | 4.09  | 4.08  | 4.31  | 4.27  | 4.36  | 4.36  |
| 吸光係数[mm <sup>-1</sup> ]<br>(波長380-780nmの最小値)                                                                                                                                           | 0.717 | 0.349 | 0.188 | 0.247 | 0.543 | 0.325 | 0.307 | 0.125 | 0.121 |
| 吸光係数の相対値<br>(@550nm/@600nm)                                                                                                                                                            | 0.774 | 0.771 | 0.779 | 0.797 | 0.745 | 0.779 | 0.801 | 0.821 | 0.816 |
| 吸光係数の相対値<br>(@450nm/@600nm)                                                                                                                                                            | 0.992 | 0.901 | 0.626 | 0.696 | 0.649 | 0.888 | 0.902 | 1.046 | 1.014 |
| 板厚(mm)                                                                                                                                                                                 | 1.7   | 3.1   | 4.5   | 3.6   | 2.1   | 2.3   | 3.3   | 3.1   | 2.9   |
| 吸光度                                                                                                                                                                                    | 1.23  | 1.08  | 0.84  | 0.89  | 1.14  | 0.75  | 1.02  | 1.11  | 1.04  |

[0106]

[表4]

| [mol%]                                                                                                                                                                                  | 例28   | 例29   | 例30   | 例31   | 例32   | 例33   | 例34   | 例35   | 例36   |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| SiO <sub>2</sub>                                                                                                                                                                        | 63.59 | 63.03 | 62.97 | 63.12 | 63.2  | 63.12 | 63.22 | 63.25 | 63.27 |
| Na <sub>2</sub> O                                                                                                                                                                       | 12.36 | 12.25 | 12.24 | 12.27 | 12.29 | 12.27 | 12.29 | 12.3  | 12.3  |
| K <sub>2</sub> O                                                                                                                                                                        | 3.96  | 3.92  | 3.92  | 3.93  | 3.93  | 3.93  | 3.93  | 3.93  | 3.94  |
| MgO                                                                                                                                                                                     | 10.38 | 10.29 | 10.28 | 10.31 | 10.32 | 10.31 | 10.32 | 10.33 | 10.33 |
| CaO                                                                                                                                                                                     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| BaO                                                                                                                                                                                     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| SrO                                                                                                                                                                                     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                                                                                                                          | 7.91  | 7.84  | 7.83  | 7.85  | 7.86  | 7.85  | 7.87  | 7.87  | 7.87  |
| TiO <sub>2</sub>                                                                                                                                                                        | 0.25  | 0.25  | 0.24  | 0.25  | 0.25  | 0.25  | 0.25  | 0.25  | 0.25  |
| ZrO <sub>2</sub>                                                                                                                                                                        | 0.49  | 0.49  | 0.49  | 0.49  | 0.49  | 0.49  | 0.49  | 0.49  | 0.49  |
| CeO <sub>2</sub>                                                                                                                                                                        | 0.25  | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| CoO (Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )                                                                                                                                                   | 0.05  | 0.06  | 0.06  | 0.06  | 0.06  | 0.06  | 0.06  | 0.06  | 0.06  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                                                                                                                          | 0.02  | 1.03  | 1.03  | 1.03  | 1.03  | 1.03  | 1.03  | 1.03  | 1.03  |
| Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                                                                                                                          | 0     | 0.39  | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                                                                                                                          | 0     | 0     | 0.49  | 0.25  | 0.12  | 0     | 0     | 0     | 0     |
| SO <sub>3</sub>                                                                                                                                                                         | 0.1   | 0.1   | 0.1   | 0.1   | 0.1   | 0.1   | 0.1   | 0.1   | 0.1   |
| NiO                                                                                                                                                                                     | 0.65  | 0.34  | 0.34  | 0.34  | 0.34  | 0.34  | 0.34  | 0.34  | 0.34  |
| MnO <sub>2</sub>                                                                                                                                                                        | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0.25  | 0.1   | 0.05  | 0.01  |
| CuO                                                                                                                                                                                     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                                                                                          | 2.50  | 0.06  | 0.06  | 0.06  | 0.06  | 0.06  | 0.06  | 0.06  | 0.06  |
| (SiO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )/<br>(Σ R <sub>2</sub> O+CaO+SrO+BaO+Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 4.36  | 4.11  | 4.10  | 4.10  | 4.11  | 4.10  | 4.11  | 4.11  | 4.11  |
| 吸光係数[mm <sup>-1</sup> ]<br>(波長380-780nmの最小値)                                                                                                                                            | 0.115 | 0.347 | 0.348 | 0.346 | 0.356 | 0.340 | 0.339 | 0.342 | 0.349 |
| 吸光係数の相対値<br>(@550nm/@600nm)                                                                                                                                                             | 0.825 | 0.735 | 0.690 | 0.707 | 0.716 | 0.746 | 0.744 | 0.722 | 0.734 |
| 吸光係数の相対値<br>(@450nm/@600nm)                                                                                                                                                             | 1.005 | 0.850 | 0.810 | 0.825 | 0.822 | 0.849 | 0.831 | 0.827 | 0.830 |
| 板厚(mm)                                                                                                                                                                                  | 6.3   | 2.8   | 2.7   | 2.9   | 2.5   | 2.8   | 2.9   | 2.9   | 2.5   |
| 吸光度                                                                                                                                                                                     | 0.73  | 0.97  | 0.94  | 1.01  | 0.89  | 0.96  | 0.97  | 0.99  | 0.87  |

[0107]

[表5]

| [mol%]                                                                                                                                                                                 | 例37   | 例38  | 例39   | 例40   | 例41   |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|------|-------|-------|-------|
| SiO <sub>2</sub>                                                                                                                                                                       | 63.72 | 72.0 | 61.8  | 62.1  | 63.9  |
| Na <sub>2</sub> O                                                                                                                                                                      | 12.39 | 12.6 | 12.0  | 12.1  | 12.4  |
| K <sub>2</sub> O                                                                                                                                                                       | 3.96  | 0.2  | 3.9   | 3.8   | 4.0   |
| MgO                                                                                                                                                                                    | 10.4  | 5.5  | 10.1  | 10.1  | 10.4  |
| CaO                                                                                                                                                                                    | 0     | 8.6  | 0     | 0     | 0     |
| BaO                                                                                                                                                                                    | 0     | 0    | 0     | 0     | 0     |
| SrO                                                                                                                                                                                    | 0     | 0    | 0     | 0     | 0     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                                                                                                                         | 7.93  | 1.1  | 7.7   | 7.7   | 8.0   |
| TiO <sub>2</sub>                                                                                                                                                                       | 0.25  | 0    | 0     | 0     | 0     |
| ZrO <sub>2</sub>                                                                                                                                                                       | 0.5   | 0    | 0.5   | 0.5   | 0.5   |
| CeO <sub>2</sub>                                                                                                                                                                       | 0     | 0    | 0     | 0     | 0     |
| CoO (Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )                                                                                                                                                  | 0.04  | 0    | 0.38  | 0     | 0.4   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                                                                                                                         | 0.25  | 0    | 3.2   | 3.2   | 0     |
| Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                                                                                                                         | 0     | 0    | 0     | 0     | 0     |
| Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                                                                                                                         | 0     | 0    | 0     | 0     | 0     |
| SO <sub>3</sub>                                                                                                                                                                        | 0.1   | 0    | 0.38  | 0.38  | 0.39  |
| NiO                                                                                                                                                                                    | 0.46  | 0    | 0     | 0     | 0     |
| MnO <sub>2</sub>                                                                                                                                                                       | 0     | 0    | 0     | 0     | 0     |
| CuO                                                                                                                                                                                    | 0     | 0    | 0     | 0     | 0     |
| Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                                                                                         | 0.16  | —    | 0.12  | —     | —     |
| (SiO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )/<br>(ΣR <sub>2</sub> O+CaO+SrO+BaO+Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 4.31  | 3.42 | 3.57  | 3.65  | 4.28  |
| 吸光係数[mm <sup>-1</sup> ]<br>(波長380-780nmの最小値)                                                                                                                                           | 0.164 | —    | 1.120 | 1.060 | 0.080 |
| 吸光係数の相対値<br>(@550nm/@600nm)                                                                                                                                                            | 0.791 | —    | 0.76  | 1.15  | 0.61  |
| 吸光係数の相対値<br>(@450nm/@600nm)                                                                                                                                                            | 0.920 | —    | 0.73  | 2.21  | 0.17  |
| 板厚(mm)                                                                                                                                                                                 | 4.5   | —    | 0.7   | 0.7   | 9.1   |
| 吸光度                                                                                                                                                                                    | 0.74  | —    | 0.78  | 0.74  | 0.73  |

[0108] 吸光係数は、以下の方法で求めた。両面を鏡面研磨した板状のガラスの厚さ  $t$  を、ノギスで測定した。このガラスの分光透過率  $T$  を、紫外可視近赤外分光光度計（日本分光株式会社製、V-570）を用いて測定した。吸光係数  $\beta$  を、 $T = 10^{-\beta t}$  の関係式を用いて算出した。そして、波長 380 nm ~ 780 nm の吸光係数の最小値を求めた。また、求めた吸光係数から、吸光係数の相対値（波長 550 nm の吸光係数 / 波長 600 nm の吸光係数、波長 450 nm の吸光係数 / 波長 600 nm の吸光係数）を算出した。また、吸光度  $A$  は、 $A = -\log_{10} T$  の関係式を用いて算出した。

[0109] 上記吸光係数の評価結果から、実施例である例 1 ~ 37 のガラスは、波長

380 nm～780 nmにおける吸光係数の最小値が $1\text{ mm}^{-1}$ 以上、もしくは吸光度が0.7以上であり、可視域の波長の光を一定以上吸収することがわかる。これらガラスを電子機器の筐体に用いることで高い遮光性が得られる。

[0110] また、上記吸光係数の評価結果から、着色剤として、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を0.01～3%、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ を0.01～0.2%、 $\text{NiO}$ を0.05～1%含有する例1～37のうちの一部のガラスでは、吸光係数の相対値（波長450 nmの吸光係数／波長600 nmの吸光係数、波長550 nmの吸光係数／波長600 nmの吸光係数）が、それぞれ0.7～1.2の範囲にあり、可視域の光を平均的に吸収するガラスであることがわかる。そのため、例えば、褐色がかったグレイや、青味がかったグレイとは異なる、良好なグレイの色調を得ることができる。

[0111] 本発明の化学強化用ガラスをについて化学強化処理するときはたとえば次のようにする。すなわち、これらのガラスを425℃程度の $\text{KNO}_3$ 溶融塩（100%）にそれぞれ6時間浸漬し、化学強化処理する。各ガラスについて、深さ方向のカリウム濃度分析を行うと、表面から5～100  $\mu\text{m}$ の深さでイオン交換が起こり、圧縮応力層が生じる。

[0112] 上述した例のうち、例8、14、20、22～25、38のガラスについて次のようにして化学強化処理を行った。すなわち、これらガラスを4 mm×4 mm×0.7 mmの形状で、4 mm×4 mmの面を鏡面仕上げに加工し、その他の面を#1000仕上げに加工したガラスを用意した。これらガラスを425℃の $\text{KNO}_3$ （99%）と $\text{NaNO}_3$ （1%）とからなる溶融塩にそれぞれ6時間浸漬し、化学強化処理した。化学強化処理後の各ガラスについて、表面応力測定装置を用い、表面圧縮応力（CS）および表面圧縮応力層の深さ（DOL）を測定した。評価結果を表6に示す。なお、表面応力測定装置は、ガラス表面に形成された表面圧縮応力層が、表面圧縮応力層が存在しない他のガラス部分と屈折率が相違することで光導波路効果を示すことを利用した装置である。また、表面応力測定装置では、光源として中心波長

が795nmのLEDを用いて行った。

[0113] [表6]

|                       | 例8  | 例14 | 例20 | 例22 | 例23 | 例24 | 例25 | 例38 |
|-----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 表面圧縮応力<br>CS[MPa]     | 794 | 784 | 853 | 817 | 797 | 767 | 774 | 607 |
| 表面圧縮応力層の深さ<br>DOL[μm] | 42  | 36  | 33  | 41  | 34  | 36  | 39  | 15  |

[0114] 表6に示すとおり、例8、14、20、22～25のガラスでは、前記化学強化処理条件において、十分な表面圧縮応力及び表面圧縮応力層の深さが得られていた。この結果、実施例のガラスは、化学強化処理により必要十分な強度向上効果が得られると考えられる。また、一般的なソーダライムガラス（例38）の表面圧縮応力層の深さが、一例として15μm程度に対し、実施例である例8、14、20、22～25の各ガラスの表面圧縮応力層の深さは、33μm以上と、ソーダライムガラスのそれよりも大きく、化学強化処理後においても高い強度を備えたガラスが得られることが推測される。

[0115] ガラスの長期の使用による色変化特性を確認するため、次の評価試験を行った。例37のガラスサンプルを一辺を30mm角の板状にカットし、所定の厚さとなるよう両面光学研磨加工した試料を、水銀ランプ（H-400P）から15cmの位置に配置して100時間紫外線照射を行った。この光照射前後の各試料の分光透過率を、紫外可視近赤外分光光度計（日本分光株式会社製、V-570）を用いて測定し、得られた分光透過率から、上記の関係式を用いて吸光係数を算出した。

[0116] そして、光照射前後の試料の吸光係数から、下記式（1）、（2）で示される吸光係数の相対値の変化量 $\Delta T$ （550/600）、 $\Delta T$ （450/600）を算出した。評価結果を表7に示す。

$$\Delta T(550/600)(\%) = [\{A(550/600) - B(550/600)\} / A(550/600)] \times 100 \quad \dots (1)$$

$$\Delta T(450/600)(\%) = [\{A(450/600) - B(450/600)\} / A(450/600)] \times 100 \quad \dots (2)$$

(上記式(1)において、 $A(550/600)$ は、400W高圧水銀ランプの光を100時間照射した後のガラスの分光透過率曲線から算出される、波長550nmにおける吸光係数と波長600nmにおける吸光係数との相対値であり、 $B(550/600)$ は、照射前の前記ガラスの分光透過率曲線から算出される、波長550nmにおける吸光係数と波長600nmにおける吸光係数との相対値である。上記式(2)において、 $A(450/600)$ は、400W高圧水銀ランプの光を100時間照射した後のガラスの分光透過率曲線から算出される、波長450nmにおける吸光係数と波長600nmにおける吸光係数の相対値であり、 $B(450/600)$ は、照射前の前記ガラスの分光透過率曲線から算出される、波長450nmにおける吸光係数と波長600nmにおける吸光係数の相対値である。)

[0117] [表7]

|                                 | 例37        |       |
|---------------------------------|------------|-------|
|                                 | 板厚:0.780mm |       |
|                                 | 照射前        | 照射後   |
| ①: 波長600nmの吸光係数                 | 1.100      | 1.108 |
| ②: 波長550nmの吸光係数                 | 0.873      | 0.877 |
| ③: 波長450nmの吸光係数                 | 1.007      | 1.014 |
| 吸光係数の相対値<br>(@550nm/@600nm) * 1 | 0.793      | 0.791 |
| 吸光係数の相対値<br>(@450nm/@600nm) * 2 | 0.916      | 0.915 |
| $\Delta T(550/600)$ [%]         | -0.30      |       |
| $\Delta T(450/600)$ [%]         | -0.07      |       |

\* 1: 各波長の吸光係数に基づいて、②/①の計算式により算出

\* 2: 各波長の吸光係数に基づいて、③/①の計算式により算出

[0118] 表7に示すとおり、例37のガラスでは、紫外線照射前後の吸光係数の相対値の変化量 $\Delta T(550/600)$ 、 $\Delta T(450/600)$ が共に絶対値で5%以下であり、長期の使用によるガラスの色変化がなく、当初の外観

色を長期間維持できることがわかる。

[0119] また、前記化学強化処理後のガラスに対しても、上記と同様にして波長 380 nm～780 nmにおける吸光係数を求めたが、いずれも化学強化処理前の値と変化ないことを確認した。また、目視による色調に変化がないことも確認した。したがって、本発明の化学強化用ガラスは、所望の色調を損なうことなく、化学強化処理により強度を求められる用途にも使用できる。したがって、装飾機能が要求される用途への適用範囲を拡大することができる。

[0120] また、表1～表5に示すガラスのうち、例8～11、13、14、16、19、20、23～25、29～36のガラスについて、CIEにより規格化されたL\*a\*b\*表色系のD65光源による反射光の色度a\*とF2光源による反射光の色度a\*との差( $\Delta a^*$ )、及び前記L\*a\*b\*表色系のD65光源による反射光の色度b\*とF2光源による反射光の色度b\*との差( $\Delta b^*$ )を測定した。結果を表8に示す。

[0121] [表8]

|     | D65光源を用いた反射測定・・・① |       |       | F2光源を用いた反射測定・・・② |       |       | ①-②          |              |              |
|-----|-------------------|-------|-------|------------------|-------|-------|--------------|--------------|--------------|
|     | L*                | a*    | b*    | L*               | a*    | b*    | $\Delta L^*$ | $\Delta a^*$ | $\Delta b^*$ |
| 例8  | 27.04             | 2.39  | -4.62 | 27.05            | 0.33  | -4.55 | 0.00         | 2.06         | -0.07        |
| 例9  | 27.53             | -1.56 | 0.89  | 27.62            | -2.06 | 1.06  | -0.09        | 0.50         | -0.17        |
| 例10 | 29.52             | -2.95 | -0.21 | 29.56            | -3.42 | -0.20 | -0.04        | 0.47         | -0.02        |
| 例11 | 30.01             | -2.81 | -2.73 | 29.95            | -3.46 | -3.00 | 0.06         | 0.65         | 0.27         |
| 例13 | 28.87             | -2.00 | -2.59 | 28.82            | -2.68 | -2.88 | 0.05         | 0.69         | 0.28         |
| 例14 | 26.14             | 0.52  | -3.58 | 26.11            | -0.34 | -3.60 | 0.03         | 0.86         | 0.02         |
| 例16 | 25.21             | 1.32  | -5.92 | 25.04            | 0.59  | -6.53 | 0.17         | 0.73         | 0.61         |
| 例19 | 27.50             | -3.37 | 0.89  | 27.49            | -2.87 | 0.94  | 0.01         | -0.50        | -0.04        |
| 例20 | 25.98             | -0.23 | -2.16 | 25.97            | -0.82 | -2.09 | 0.01         | 0.59         | -0.07        |
| 例23 | 25.12             | 1.05  | -5.16 | 24.97            | 0.47  | -5.71 | 0.15         | 0.58         | 0.55         |
| 例24 | 26.25             | 0.27  | -3.05 | 26.25            | -0.58 | -3.03 | 0.00         | 0.84         | -0.02        |
| 例25 | 26.53             | 0.54  | -3.47 | 26.53            | -0.41 | -3.47 | 0.00         | 0.95         | 0.00         |
| 例29 | 29.21             | -2.06 | -0.41 | 29.32            | -2.77 | -0.28 | -0.11        | 0.71         | -0.13        |
| 例30 | 28.79             | -2.42 | -1.39 | 28.65            | -3.09 | -1.68 | 0.14         | 0.67         | 0.28         |
| 例31 | 28.80             | -2.31 | -1.35 | 28.72            | -2.95 | -1.58 | 0.08         | 0.63         | 0.23         |
| 例32 | 28.83             | -2.14 | -1.57 | 28.79            | -2.78 | -1.78 | 0.05         | 0.64         | 0.21         |
| 例33 | 28.96             | -2.35 | -0.18 | 29.02            | -2.88 | -0.14 | -0.05        | 0.53         | -0.05        |
| 例34 | 28.68             | -2.01 | -0.83 | 28.72            | -2.63 | -0.88 | -0.04        | 0.61         | 0.05         |
| 例35 | 27.99             | -1.80 | -1.15 | 28.00            | -2.39 | -1.25 | -0.01        | 0.59         | 0.10         |
| 例36 | 28.04             | -1.85 | -1.11 | 28.05            | -2.46 | -1.19 | -0.01        | 0.61         | 0.08         |

[0122]  $\Delta a^*$ および $\Delta b^*$ は以下の方法で求めた。分光色測計（エックスライト社製、Colori7）を用いて、各ガラスのD65光源及びF2光源の反射

色度をそれぞれ測定し、測定結果を用いて $\Delta a^*$ および $\Delta b^*$ を算出した。なお、ガラスの裏面側（光源からの光が照射される面の裏面）には、白色の樹脂板を置いて測定を行った。

[0123] 表8に示すとおり、CuOもしくは $Fe_2O_3$ を含有する例9～11、13、14、16、19、20、23～25、29～36のガラスは、 $\Delta a^*$ および $\Delta b^*$ が共に絶対値で1未満であり、メタメリズムが低いガラスが得られることがわかる。これに対し、CuOを含有せず、 $Fe_2O_3$ の含有量も0.1mol未満である例8のガラスでは、 $\Delta a^*$ の絶対値が1を超えており、メタメリズム抑制の効果を十分に得られないものであった。

[0124] ガラスの電波透過性を確認するため、次の評価試験を行った。まず、例8のガラスを切り出して50mm×50mm×0.8mmに加工し、主表面を鏡面状態に研磨した。このガラスについて、50MHz、500MHz、900MHz、1.0GHzの周波数における誘電正接を、LCRメーター及び電極をもちいて容量法（平行平板法）にて測定した。測定結果を表9に示す。なお、50MHzの周波数におけるガラスの誘電率（ $\epsilon$ ）は7.6であった。

[0125] [表9]

| 周波数    | 例8            |
|--------|---------------|
|        | $\tan \delta$ |
| 50MHz  | 0.006         |
| 500MHz | 0.006         |
| 900MHz | 0.005         |
| 1.0GHz | 0.004         |

[0126] 表9に示すとおり、例8のガラスは、50MHz～1.0GHzの範囲の周波数における誘電正接が0.01未満であり、良好な電波透過性を備えていることがわかる。

[0127] 泡個数について、 $Fe_2O_3$ 、 $Co_3O_4$ の効果を確認するため、 $Fe_2O_3$ 、 $Co_3O_4$ の以外のガラス成分・含有量を同一とし、 $Fe_2O_3$ 、 $Co_3O_4$ の両方を含むもの、 $Fe_2O_3$ のみ含むもの、 $Co_3O_4$ のみ含むもののそれぞれに

ついて泡個数を確認した。なお、例40のガラスは、例39のガラスから $\text{Co}_3\text{O}_4$ のみ除いたものである。また、例41のガラスは、例39のガラスから $\text{Fe}_2\text{O}_3$ のみ除いたものである。

[0128] 泡個数は、前記の板状のガラスを高輝度光源（林時計工業社製、LA-100T）下で、 $0.6\text{ cm}^3$ の領域の泡個数を4箇所測定し、その測定値の平均値を単位体積（ $\text{cm}^3$ ）あたりに換算した値を示した。

[0129] 泡個数は、ガラスの母組成や溶融温度の影響を大きく受けるため、前述のとおり、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 以外の成分・含有量を同一とし、溶融温度同一のもので対比を行った。結果を表10に示す。

[0130] [表10]

|                            | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 含む | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ のみ含む | $\text{Co}_3\text{O}_4$ のみ含む |
|----------------------------|------------------------------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 泡個数[個/ $\text{cm}^3$ ]     | 例39                                                  | 例40                          | 例41                          |
| 溶融温度: $1500^\circ\text{C}$ | 42                                                   | 65                           | 59                           |

[0131] この結果より、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を含み $\text{Co}_3\text{O}_4$ を含まない例40のガラス及び $\text{Co}_3\text{O}_4$ を含み $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を含まない例41のガラスと比較して、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ の両方を含む例39のガラスは泡個数が少なかった。これは、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ と $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を共存させることにより、ガラス溶融時の脱泡効果を奏することを裏付けている。すなわち、高温状態で、3価の鉄が2価の鉄となる際に放出される $\text{O}_2$ 泡を、コバルトが酸化される際に吸収するため、結果として $\text{O}_2$ 泡が削減され、脱泡効果が得られると考えられる。

### 産業上の利用可能性

[0132] AV機器・OA機器等の操作パネル、同製品の開閉扉、操作ボタン・つまみ、またはデジタル・フォト・フレームやTVなどの画像表示パネルの矩形状の表示面の周囲に配置される装飾パネル等の装飾品や電子機器用のガラス筐体などに利用できる。また、自動車用内装部材、家具等の部材、屋外や屋内で用いられる建材等にも利用できる。

## 請求の範囲

- [請求項1] 下記酸化物基準のモル百分率表示で、 $\text{SiO}_2$ を55～80%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を3～16%、 $\text{B}_2\text{O}_3$ を0～12%、 $\text{Na}_2\text{O}$ を5～16%、 $\text{K}_2\text{O}$ を0～4%、 $\text{MgO}$ を0～15%、 $\text{CaO}$ を0～3%、 $\Sigma\text{RO}$ （Rは、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn）を0～18%、 $\text{ZrO}_2$ を0～1%、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ を0.01～0.2%、 $\text{NiO}$ を0.05～1%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を0.01～3%含有することを特徴とする化学強化用ガラス。
- [請求項2] 色補正成分（Ti、Cu、Ce、Er、Nd、Mn、Seの金属酸化物からなる群より選択される少なくとも1成分）を0.005～3%含有することを特徴とする請求項1に記載の化学強化用ガラス。
- [請求項3]  $\text{TiO}_2$ を0.1～1%含有することを特徴とする請求項1または2に記載の化学強化用ガラス。
- [請求項4]  $\text{CuO}$ を0.1～3%含有することを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載の化学強化用ガラス。
- [請求項5] 色補正成分（Ce、Er、Nd、Mn、Seの金属酸化物からなる群より選択される少なくとも1成分）を0.005～2%含有することを特徴とする請求項2ないし4のいずれか1項に記載の化学強化用ガラス。
- [請求項6]  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 比が0.01～0.5であることを特徴とする請求項1ないし5のいずれか1項に記載の化学強化用ガラス。
- [請求項7]  $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3) / (\Sigma\text{R}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Co}_3\text{O}_4)$ が3以上であることを特徴とする請求項1ないし6のいずれか1項に記載の化学強化用ガラス。
- [請求項8]  $\text{SO}_3$ を0.005～0.5%含有することを特徴とする請求項1ないし7のいずれか1項に記載の化学強化用ガラス。
- [請求項9]  $\text{SnO}_2$ を0.005～1%含有することを特徴とする請求項1ないし8のいずれか1項に記載の化学強化用ガラス。

[請求項10] 波長550nmの吸光係数／波長600nmの吸光係数、波長450nmの吸光係数／波長600nmの吸光係数が、いずれも0.7～1.2の範囲内であることを特徴とする請求項1ないし9のいずれか1項に記載の化学強化用ガラス。

[請求項11] 下記式(1)、(2)で示される吸光係数の相対値の変化量 $\Delta T$ (550/600)、 $\Delta T$ (450/600)が絶対値で5%以下であることを特徴とする請求項1ないし10のいずれか1項に記載の化学強化用ガラス。

$$\Delta T(550/600)(\%) = [ \{ A(550/600) - B(550/600) \} / A(550/600) ] \times 100 \quad \dots (1)$$

$$\Delta T(450/600)(\%) = [ \{ A(450/600) - B(450/600) \} / A(450/600) ] \times 100 \quad \dots (2)$$

(上記式(1)において、 $A(550/600)$ は、400W高圧水銀ランプの光を100時間照射した後のガラスの分光透過率曲線から算出される、波長550nmにおける吸光係数と波長600nmにおける吸光係数との相対値であり、 $B(550/600)$ は、光照射前の前記ガラスの分光透過率曲線から算出される、波長550nmにおける吸光係数と波長600nmにおける吸光係数との相対値である。  
上記式(2)において、 $A(450/600)$ は、400W高圧水銀ランプの光を100時間照射した後のガラスの分光透過率曲線から算出される、波長450nmにおける吸光係数と波長600nmにおける吸光係数の相対値であり、 $B(450/600)$ は、光照射前の前記ガラスの分光透過率曲線から算出される、波長450nmにおける吸光係数と波長600nmにおける吸光係数の相対値である。)

[請求項12] 下記式(1)で示される、 $L^*a^*b^*$ 表色系のD65光源による反射光の色度 $a^*$ とF2光源による反射光の色度 $a^*$ との差 $\Delta a^*$ の絶対

値、および下記式（ⅠⅠ）で示される、 $L^*a^*b^*$ 表色系のD65光源による反射光の色度 $b^*$ とF2光源による反射光の色度 $b^*$ との差 $\Delta b^*$ の絶対値が、いずれも1以下であることを特徴とする請求項1ないし11のいずれか1項に記載の化学強化用ガラス。

$$\Delta a^* = a^* \text{値 (D65光源)} - a^* \text{値 (F2光源)} \quad \cdots (I)$$

$$\Delta b^* = b^* \text{値 (D65光源)} - b^* \text{値 (F2光源)} \quad \cdots (II)$$

)

[請求項13] 前記化学強化用ガラスを厚み1mmのガラス板にしたものの鏡面仕上げ表面に、ビッカース圧子を用いて圧痕を形成した際のクラックの発生率が50%となるビッカース圧子の荷重が150gf以上である請求項1ないし12のいずれか1項に記載の化学強化用ガラス。

[請求項14] 請求項1ないし13のいずれか1項に記載の化学強化用ガラスを化学強化処理して得られる化学強化ガラスであって、

化学強化処理により前記化学強化ガラス表面に形成された表面圧縮応力層の深さが30 $\mu$ m以上であり、前記表面圧縮応力層の表面圧縮応力が550MPa以上であることを特徴とする化学強化ガラス。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/056744

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C3/085(2006.01)i, C03C3/083(2006.01)i, C03C3/087(2006.01)i, C03C3/091(2006.01)i, C03C3/093(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C03C1/00-14/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2012 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2012 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2012 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

INTERGLAD

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                          | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X<br>A    | US 5268335 A (CORNING INC.),<br>07 December 1993 (07.12.1993),<br>claims; column 7, line 15 to column 8, line 35<br>& EP 600302 A1          | 1, 7-9<br>2-6, 10-14  |
| A         | JP 2010-143790 A (Nippon Electric Glass Co.,<br>Ltd.),<br>01 July 2010 (01.07.2010),<br>claims; paragraph [0046]; table 2<br>(Family: none) | 1-14                  |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

05 June, 2012 (05.06.12)

Date of mailing of the international search report

19 June, 2012 (19.06.12)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                           |                                                                    |             |           |                     |             |                     |             |                     |             |                     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|-------------|-----------|---------------------|-------------|---------------------|-------------|---------------------|-------------|---------------------|
| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））<br>Int.Cl. C03C3/085(2006.01)i, C03C3/083(2006.01)i, C03C3/087(2006.01)i, C03C3/091(2006.01)i,<br>C03C3/093(2006.01)i                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                           |                                                                    |             |           |                     |             |                     |             |                     |             |                     |
| B. 調査を行った分野<br>調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））<br>Int.Cl. C03C1/00-14/00                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                           |                                                                    |             |           |                     |             |                     |             |                     |             |                     |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの<br><table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1 9 2 2 - 1 9 9 6 年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1 9 7 1 - 2 0 1 2 年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1 9 9 6 - 2 0 1 2 年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1 9 9 4 - 2 0 1 2 年</td> </tr> </table>                                                                                                                                |                                                                           |                                                                    |             | 日本国実用新案公報 | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 | 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 1 2 年 | 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 2 年 | 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 2 年 |
| 日本国実用新案公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年                                                       |                                                                    |             |           |                     |             |                     |             |                     |             |                     |
| 日本国公開実用新案公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 1 9 7 1 - 2 0 1 2 年                                                       |                                                                    |             |           |                     |             |                     |             |                     |             |                     |
| 日本国実用新案登録公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 1 9 9 6 - 2 0 1 2 年                                                       |                                                                    |             |           |                     |             |                     |             |                     |             |                     |
| 日本国登録実用新案公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 1 9 9 4 - 2 0 1 2 年                                                       |                                                                    |             |           |                     |             |                     |             |                     |             |                     |
| 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）<br>INTERGLAD                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                           |                                                                    |             |           |                     |             |                     |             |                     |             |                     |
| C. 関連すると認められる文献                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                           |                                                                    |             |           |                     |             |                     |             |                     |             |                     |
| 引用文献の<br>カテゴリー*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                         | 関連する<br>請求項の番号                                                     |             |           |                     |             |                     |             |                     |             |                     |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | US 5268335 A (CORNING INC.) 1993.12.07, Claims, 第7欄第15行-第8欄第35行           | 1, 7-9                                                             |             |           |                     |             |                     |             |                     |             |                     |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | & EP 600302 A1                                                            | 2-6, 10-14                                                         |             |           |                     |             |                     |             |                     |             |                     |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | JP 2010-143790 A (日本電気硝子株式会社) 2010.07.01, 特許請求の範囲, 段落【0046】, 表2 (ファミリーなし) | 1-14                                                               |             |           |                     |             |                     |             |                     |             |                     |
| <input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                           |                                                                    |             |           |                     |             |                     |             |                     |             |                     |
| * 引用文献のカテゴリー<br>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの<br>「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの<br>「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）<br>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献<br>「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの<br>「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの<br>「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの<br>「&」同一パテントファミリー文献 |                                                                           |                                                                    |             |           |                     |             |                     |             |                     |             |                     |
| 国際調査を完了した日<br>0 5 . 0 6 . 2 0 1 2                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                           | 国際調査報告の発送日<br>1 9 . 0 6 . 2 0 1 2                                  |             |           |                     |             |                     |             |                     |             |                     |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁（I S A / J P）<br>郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5<br>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                           | 特許庁審査官（権限のある職員）<br>相田 悟<br>電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 5 | 4 T 3 9 4 8 |           |                     |             |                     |             |                     |             |                     |