

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-148461  
(P2014-148461A)

(43) 公開日 平成26年8月21日(2014.8.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO3C</b> 10/12 (2006.01)	CO3C 10/12	4E360
<b>H05K</b> 5/02 (2006.01)	H05K 5/02 J	4G062

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2014-40824 (P2014-40824)	(71) 出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
(22) 出願日	平成26年3月3日(2014.3.3)	(74) 代理人	110001092 特許業務法人サクラ国際特許事務所
(62) 分割の表示	特願2012-549185 (P2012-549185) の分割	(72) 発明者	白鳥 誠 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
原出願日	平成24年7月11日(2012.7.11)	(72) 発明者	飯田 雄一 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
(31) 優先権主張番号	特願2011-156684 (P2011-156684)	(72) 発明者	久野 一秀 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
(32) 優先日	平成23年7月15日(2011.7.15)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 結晶化ガラス筐体及び電子機器

(57) 【要約】

【課題】電子機器に外装される筐体に好適な特性、すなわち、遮蔽性、高強度、製造コストに優れた結晶化ガラス筐体を提供する。

【解決手段】結晶化ガラスからなり、該結晶化ガラスは、380nm～780nmの全波長領域において、積分球を用いて求まる拡散透過率が15%以下であって、前記結晶化ガラスは、外観が白色を呈し、厚さ2mmの平板状に成形した前記結晶化ガラスに対するC光源の反射光を測定したとき、CIE色度座標において、点A(x:0.2500、y:0.2500)及び点B(x:0.4000、y:0.3500)を通る直線と、点B(x:0.4000、y:0.3500)及び点C(x:0.4000、y:0.4000)を通る直線と、点C(x:0.4000、y:0.4000)及び点D(x:0.2500、y:0.3000)を通る直線と、点D(x:0.2500、y:0.3000)及び点A(x:0.2500、y:0.2500)を通る直線とで囲まれた領域の範囲内にあり、電子機器に外装されることを特徴とする結晶化ガラス筐体。

【選択図】なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

結晶化ガラスからなり、該結晶化ガラスは、380nm～780nmの全波長領域において、積分球を用いて求まる拡散透過率が15%以下であって、

前記結晶化ガラスは、外観が白色を呈し、厚さ2mmの平板状に成形した前記結晶化ガラスに対するC光源の反射光を測定したとき、CIE色度座標において、点A(x:0.2500、y:0.2500)及び点B(x:0.4000、y:0.3500)を通る直線と、点B(x:0.4000、y:0.3500)及び点C(x:0.4000、y:0.4000)を通る直線と、点C(x:0.4000、y:0.4000)及び点D(x:0.2500、y:0.3000)を通る直線と、点D(x:0.2500、y:0.3000)及び点A(x:0.2500、y:0.2500)を通る直線とで囲まれた領域の範囲内にあり、電子機器に外装されることを特徴とする結晶化ガラス筐体。

10

**【請求項 2】**

結晶化ガラスからなり、該結晶化ガラスは、380nm～780nmの全波長領域において、積分球を用いて求まる拡散透過率が15%以下であって、

前記結晶化ガラスは、着色成分として、Co、Mn、Fe、Ni、Cu、Cr、V、Bi、Er、Sn、Ce、Pr、Eu、Nd、およびAgの金属元素からなる群から選択された少なくとも1種を、金属酸化物基準のモル百分率表示で、0.1～10%含有し、電子機器に外装されることを特徴とする結晶化ガラス筐体。

20

**【請求項 3】**

前記結晶化ガラスは、厚さ2mmの平板状に成形した前記結晶化ガラスに対するC光源の透過光を測定したとき、CIE色度座標において、xが0.3～0.4、yが0.3～0.4の範囲内にあり、厚さ2mmの平板状に成形した前記結晶化ガラスに対するC光源の反射光を測定したとき、CIE色度座標において、x及びyが前記透過光を測定した場合のx及びyの範囲外にあることを特徴とする請求項2に記載の結晶化ガラス筐体。

**【請求項 4】**

前記結晶化ガラスは、X線回折測定においてシェラーの式より算出される結晶子径が1000を超えることを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載の結晶化ガラス筐体。

**【請求項 5】**

前記結晶化ガラスは、化学強化処理により表面に圧縮応力層を備えることを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載の結晶化ガラス筐体。

30

**【請求項 6】**

前記結晶化ガラスは、携帯型電子機器に外装されることを特徴とする請求項1ないし請求項5のいずれか1項に記載の結晶化ガラス筐体。

**【請求項 7】**

請求項1ないし請求項6のいずれか1項に記載の結晶化ガラス筐体を具備したことを特徴とする電子機器。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】**

40

**【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外装部材として用いられる結晶化ガラス筐体に関する。

**【背景技術】****【0002】**

携帯電話等の電子機器の筐体は、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。

近年、従来用いられていなかったガラスを筐体の素材として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

50

る。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2009-61730号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

電子機器は、機器の外表面に液晶パネル等の表示装置を備えている。これら表示装置は、高精細、高輝度化の傾向にあり、それに伴い光源となるバックライトも高輝度化の傾向にある。光源からの光は、表示装置側に照射される以外に、機器内部で多重反射し外装されている筐体の裏面に到達することがある。また、光源を不要とする有機EL (Electro-Luminescence) ディスプレイであっても、同様に発光素子からの光の漏れが懸念される。筐体の素材として金属を用いる場合は問題にならないが、前述のような透明性を有するガラスを用いる場合、光源からの光が筐体を透過し、機器外部から認識されるおそれがある。そのため、ガラスを筐体に用いる際には、ガラスに可視光線に対する遮蔽性（以下、遮蔽性という）を持たせるための塗膜等の遮光手段をガラスの裏面に形成することが行われる。

10

【0005】

前述のとおり表示装置の光源の高輝度化に伴い、ガラスの裏面（機器側）に十分な遮蔽性を有する塗膜を形成するには、塗膜を厚膜に形成したり、複数の層からなる膜を形成する必要があり、工程数が多くコストが高くなる要因となる。また、塗膜が均一に形成されない場合、塗膜が薄い箇所のみ光が透過し、局部的に筐体が明るく認識される等の機器の美観を損ねるおそれがある。例えば、凹状の筐体においては、凹面側全面に均一な膜を形成する必要がある。しかしながら、十分な遮蔽性を備える塗膜を凹面に均一に形成する工程は複雑であり、コストが高くなる要因となる。

20

【0006】

特に、外観が白色を呈する筐体を得る場合、前述のとおり透明ガラスの少なくとも一方の面に白色塗膜層を形成する方法がある。しかしながら、白色塗料は、透光性が高く、白色塗膜層を厚くしても十分な遮蔽性を得ることができない。そのため、白色塗膜層に遮蔽性の高い黒色塗膜層を積層することが行われるが、この場合、黒色塗膜層が認識されない程度に白色塗膜層を厚くする必要がある。このように、白色塗料を用いて白色を呈する遮蔽性の高い筐体を得るのは、非常にコストが高いという問題がある。

30

【0007】

また、携帯電話等の、携帯して使用可能な電子機器は、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、筐体に対し高い強度が求められる。

本発明は、電子機器に外装される筐体に好適な特性、すなわち、遮蔽性、高強度、製造コストに優れた結晶化ガラス筐体の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、結晶化ガラスからなり、該結晶化ガラスは、380nm～780nmの全波長領域において、積分球を用いて求まる拡散透過率が15%以下である結晶化ガラス筐体（以下、本発明の結晶化ガラス筐体ということがある）を提供する。

40

上記した数値範囲を示す「～」とは、その前後に記載された数値を下限値および上限値として含む意味で使用され、特段の定めがない限り、以下本明細書において「～」は、同様の意味をもって使用される。

【発明の効果】

【0009】

本発明の結晶化ガラス筐体によれば、ガラスに遮光膜等の遮光手段を別途設けることなく、電子機器の筐体に好適な遮蔽性を備える結晶化ガラス筐体を安価に得ることができる

50

。

また、本発明の結晶化ガラス筐体は、高強度が求められる用途にも好適に用いることができる。

また、本発明の携帯型電子機器は、高強度、製造コスト、美観に優れる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明の実施例及び比較例の結晶化ガラスの可視光域の拡散透過率を示す図である。

【図2】本発明の実施例及び比較例の結晶化ガラスの遮蔽性評価結果を示す写真である。

【図3】本発明の実施例及び比較例の結晶化ガラスの結晶化条件別の可視光域の拡散透過率を示す図である。

【図4】本発明の実施例及び比較例の結晶化ガラスの透過光及び反射光による色度を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明の結晶化ガラス筐体の好適な実施形態について説明する。

【0012】

本発明の結晶化ガラス筐体は、例えば電子機器に外装されるものである。携帯電話の外表面は、一方の外表面に液晶パネルや有機ELディスプレイからなる表示装置及びボタンからなる操作装置、もしくはタッチパネルのような表示装置と操作装置が一体となったものが配置され、その周囲を額縁材が囲う構成である。他方の外表面は、パネルで構成される。そして、一方の外表面と他方の外表面との間である機器の厚み部分に枠材がある。これら額縁材と枠材、もしくはパネルと枠材は一体に構成される場合もある。

【0013】

本発明の結晶化ガラス筐体は、前述のように、電子機器類の額縁材、パネル、枠材、ハウジング、ケース等のいずれにも用いることが可能である。また、これらの形状は、平板状であってもよいし、額縁材と枠材、もしくはパネルと枠材との一体構造となった凹状、もしくは凸状であってもよい。すなわち、本発明の結晶化ガラス筐体は、上記した各種の形状を含むものである。

【0014】

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。また、有機ELディスプレイのように前記光源を用いず、白色光等を出す発光素子を備えるものもある。これら白色光が結晶化ガラス筐体を介して機器の外部に漏れると見栄えが悪くなる。そのため、結晶化ガラス筐体は、白色光を確実に遮光する特性を備える必要がある。

【0015】

本発明の結晶化ガラス筐体は、白色光を確実に遮光する特性を備えるため、380nm～780nmの全波長領域において、積分球を用いて求まる拡散透過率が15%以下である結晶化ガラスからなる。

【0016】

前記光源による白色光は、蛍光体を用い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、可視域の波長である380nm～780nmの全波長領域において、積分球を用いて求まる拡散透過率が15%以下の光学特性を備える結晶化ガラスを筐体として用いることで、遮光手段を別途設けることなく白色光を遮光することが可能となる。結晶化ガラスが、380nm～780nmの全波長領域において、積分球を用いて求まる拡散透過率が15%を超える光学特性を備える場合、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蔽性が得られず、白色光が結晶化ガラス筐体を透過するおそれがある。また、結晶化ガラス筐体が凹状、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、白色光が透過するおそれがある。結晶化ガラスの380nm～780nmの全波長領域において、積分球を用いて求まる拡散透過率は、1

10

20

30

40

50

2%以下の結晶化ガラスを用いることが好ましく、10%以下がより好ましい。

【0017】

結晶化ガラスの前記拡散透過率は、特定の板厚に換算した値ではない。すなわち、電子機器類用として用いられる結晶化ガラス筐体の所定部分としての拡散透過率である。これは、本発明の結晶化ガラス筐体は、機器内部の遮蔽性を目的としているため、筐体として用いた際の拡散透過率が重要であり、また筐体は特定の板厚で用いられるものではないからである。そのため、同一の組成、結晶化条件の結晶化ガラスであっても、板厚によって前記拡散透過率を満たすもの、満たさないものがある。なお、結晶化ガラス筐体は、用いられる部位によるが、例えばパネル等の平板状である場合、厚さは通常3mm以下の厚みで使用されることが多い。

10

【0018】

本発明の結晶化ガラス筐体において、結晶化ガラスを用いる理由は以下のとおりである。

結晶化ガラスは、ガラスの内部に微細な結晶粒子を析出させたものであり、機械的強度や硬度が高く、耐熱性、電気的特性、化学的耐久性に優れた特性を有する。結晶化ガラスは、ガラス中の結晶粒子がその界面で光を拡散、反射、散乱することで外観が白色を呈する。本発明の結晶化ガラス筐体は、ガラスを透過する白色光を、結晶化ガラスの光の散乱を利用して、ガラスの表面側において認識し難くするものである。

また、上記結晶化ガラスの光学特性は、結晶化ガラスを通して明るさがどのように伝わるかを評価する目的で、前記結晶化ガラスの散乱光を含めて測定する積分球を利用した拡散透過率の測定方法を用いることが重要である。なお、通常の透過率測定（直線透過率測定）では、散乱光は考慮せず平行光線で測定するため、本発明の目的である結晶化ガラス筐体の遮蔽性を評価することは難しい。

20

【0019】

結晶化ガラス筐体において、高い遮蔽性を得るには、結晶化ガラスの散乱光を含めた拡散透過率をより低くすることが重要である。このため、結晶化ガラスは、結晶化ガラスのX線回折測定においてシェラーの式より算出される結晶子径が1000を超えていくことが好ましい。これにより、可視域の波長の光が結晶粒の界面で散乱することで結晶化ガラスの散乱光を含めた拡散透過率を低くすることができ、これにより結晶化ガラス筐体の遮蔽性を高めることができる。結晶化ガラスのX線回折測定においてシェラーの式より算出される結晶子径が1000以下の場合、結晶化ガラスの散乱光を含めた拡散透過率が高くなり、結晶化ガラス筐体の遮蔽性が十分でないおそれがある。

30

なお、結晶化ガラスのX線回折測定において、析出する結晶が1種類の単相であっても複数の結晶面に対応する複数の回折ピークが観察される。本発明におけるシェラーの式より算出される結晶子径は、複数のピークからシェラーの式により算出されるそれぞれの結晶子径のうち、一番大きいものを対象とする。また、複数の結晶が析出する結晶化ガラスの場合は、主結晶の回折ピークを対象とする。

【0020】

本発明の結晶化ガラス筐体は、結晶化ガラスにより構成することで、外観が白色の反射光を呈するものが好ましい。これにより、遮光手段を別途設けることなく、低コストで白色の外観を呈する遮蔽性の高い結晶化ガラス筐体を得られる。また、本明細書における白色とは、厚さ2mmの平板状に成形した結晶化ガラスに対するC光源の反射光を測定したとき、CIE色度座標において、点A（x：0.2500、y：0.2500）及び点B（x：0.4000、y：0.3500）を通る直線と、点B（x：0.4000、y：0.3500）及び点C（x：0.4000、y：0.4000）を通る直線と、点C（x：0.4000、y：0.4000）及び点D（x：0.2500、y：0.3000）を通る直線と、点D（x：0.2500、y：0.3000）及び点A（x：0.2500、y：0.2500）を通る直線とで囲まれた領域の範囲内にあることをいう。ここにおいて、上記各直線上の点も、上記した囲まれた領域の範囲内に該当する。

40

【0021】

50

本発明の結晶化ガラス筐体は、結晶化ガラスに対して、着色成分として、Co、Mn、Fe、Ni、Cu、Cr、V、Bi、Er、Sn、Ce、Pr、Eu、Nd、およびAgの金属元素からなる群より選択された少なくとも1種を、金属酸化物基準のモル百分率表示で、0.1~10%含有することで、白色以外の所望の色合いの反射色を呈する遮蔽性の高い結晶化ガラス筐体を得られる。

結晶化ガラスに対して、着色成分として、酸化物基準のモル百分率表示で、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ を0~3%、CuOを0~8%、 $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CuO}$  0.01~8%含有することで青系の色調の反射色を呈する結晶化ガラスを得られる。

結晶化ガラスに対して、着色成分として、酸化物基準のモル百分率表示で、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を0~5%、 $\text{V}_2\text{O}_5$ を0~5%、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ を0~5%、CuOを0~8%、 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ を0~3%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CuO} + \text{Pr}_6\text{O}_{11}$  0.01~8%含有することで緑系の色調の反射色を呈する結晶化ガラスを得られる。

結晶化ガラスに対して、着色成分として、酸化物基準のモル百分率表示で、 $\text{CeO}_2$ を0~5%、 $\text{V}_2\text{O}_5$ を0~5%、NiOを0~5%、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ を0~10%、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ を0~3%、 $\text{CeO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{NiO} + \text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Eu}_2\text{O}_3$  0.01~10%含有することで黄もしくは茶系の色調を呈する結晶化ガラスを得られる。

結晶化ガラスに対して、着色成分として、酸化物基準のモル百分率表示で、 $\text{MnO}_2$ を0~10%、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ を0~3%、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ を0~3%、 $\text{WO}_3$ を0~10%、 $\text{MnO}_2 + \text{Er}_2\text{O}_3 + \text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{WO}_3$  0.01~10%含有することで紫もしくは桃系の色調の反射色を呈する結晶化ガラスを得られる。

結晶化ガラスに対して、着色成分として、酸化物基準のモル百分率表示で、 $\text{Cu}_2\text{O}$ を0~3%、 $\text{Ag}_2\text{O}$ を0~6%、 $\text{Cu}_2\text{O} + \text{Ag}_2\text{O}$  0.001~6%含有し、また結晶化ガラスの前記着色成分以外の成分としてSnOを0~3%、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ を0~5%、 $\text{SnO} + \text{Sb}_2\text{O}_3$  0~5%含有することで赤系の色調の反射色を呈する結晶化ガラスを得られる。

#### 【0022】

結晶化ガラスに上記着色成分を含有することで、明るい色調にも関わらず遮蔽性が高い結晶化ガラス筐体を得られる。これは、結晶化ガラス中の結晶粒子が遮蔽性に寄与しているため、着色成分を少量含有する淡色を呈する結晶化ガラスであっても遮蔽性に影響を及ぼさないためである。非晶質ガラスに着色成分を加えることで本発明と同様の遮蔽性を得ようとすると、光の吸収のみによって遮光されるため、反射光色では色の識別がしにくい程の濃暗色となる。

これに対し、本発明の結晶化ガラスを用いた場合には、光の存在下において、白色結晶によって光が散乱されるため、光の透過を抑えながら適度な反射によって、明るい色調として視認される。具体的には、上記着色成分を含有する結晶化ガラスは、厚さ2mmの平板状に成形した前記結晶化ガラスに対するC光源の透過光を測定したとき、CIE色度座標において、xが0.3~0.4、yが0.3~0.4の範囲内にある。つまり、透過光をほぼ透過しないものである。

そして、厚さ2mmの平板状に成形した前記結晶化ガラスに対するC光源の反射光を測定したとき、CIE色度座標において、x及びyが、前記透過光を測定した場合のxが0.3~0.4、yが0.3~0.4の範囲外にある。つまり、外観の色調(見た目)は、濃色を呈しない、着色成分に由来する適宜の色調を呈するものである。

これにより、遮蔽性が高く、かつ明るい色調を呈する美観に優れた結晶化ガラス筐体を得ることができる。なお、濃い色調の結晶化ガラス筐体を得る場合は、結晶化ガラスの前記反射色調x、反射色調yからなるCIE色度座標上の位置が、前述の透過色調x0.3~0.4、透過色調yが0.3~0.4の範囲内となってもよい。

#### 【0023】

結晶化ガラスは、透過光を散乱することができるものであれば、どのような組成や主結晶の結晶化ガラスを用いてもよい。具体例としては、例えば、石英固溶体、スポジュメン固溶体、リチウムダイシリケート、エンスタタイトを主結晶とする結晶化ガラス

10

20

30

40

50

や  $\text{CaF}_2$  や  $\text{NaF}$  など主結晶とする乳白ガラスなどが挙げられる。特に、リチウムダイシリケートを主結晶とする結晶化ガラスは、通常、白色度が高いため、本発明の結晶化ガラス筐体に好適に用いることができる。

また、結晶化ガラスは、機械的強度等に優れているという特徴がある。そのため、筐体に対して高い強度が求められる、携帯電話等の、携帯して使用可能な電子機器の結晶化ガラス筐体に好適に用いることができる。

#### 【0024】

結晶化ガラスは、化学強化処理を行い、より高い強度を備えるようにしてもよい。

化学強化処理とは、ガラス表面に圧縮応力層を形成し、ガラスの強度を高める方法である。具体的には、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のイオン半径が小さなアルカリ金属イオン（典型的には  $\text{Li}$  イオン、 $\text{Na}$  イオン）をイオン半径のより大きいアルカリイオンに交換する方法である。典型的には  $\text{Li}$  イオンに対しては  $\text{Na}$  イオンまたは  $\text{K}$  イオンと交換する方法であり、 $\text{Na}$  イオンに対しては  $\text{K}$  イオンと交換する方法である。

#### 【0025】

化学強化処理の方法としては、ガラス表層の  $\text{Li}_2\text{O}$  の  $\text{Li}$  イオン、または  $\text{Na}_2\text{O}$  の  $\text{Na}$  イオンと、溶融塩中の  $\text{Na}$  イオン、または  $\text{K}$  イオン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、例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。

ガラスに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、 $400 \sim 550$  の  $\text{KNO}_3$  溶融塩に  $2 \sim 20$  時間ガラスを浸漬させることが典型的である。

#### 【0026】

本発明の結晶化ガラス筐体に用いる結晶化ガラスは、化学強化処理によって表面に圧縮応力層を備えてもよい。

筐体用途に用いられるガラスの製造においては、ガラスが平板状である場合、あるいはその他の形状である場合においても、研磨工程が行われることがある。ガラスの研磨工程においては、その最終段階の研磨に使用される研磨砥粒の粒径は  $2 \sim 6 \mu\text{m}$  が典型的であり、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ると考えられる。化学強化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あることが必要であるため、化学強化によって生じる表面圧縮応力層の深さは  $6 \mu\text{m}$  以上が好ましい。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、表面圧縮応力層は深い方が好ましく、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。

#### 【0027】

一方、表面圧縮応力層が深い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ガラスが破壊する際に細片となって粉々に飛散する傾向があることがわかっている。本発明者らによる実験の結果、厚さ  $2 \text{mm}$  以下のガラスでは、表面圧縮応力層の深さが  $70 \mu\text{m}$  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、本発明の結晶化ガラス筐体においては表面圧縮応力層の深さは  $70 \mu\text{m}$  以下が好ましい。結晶化ガラス筐体として用いる場合、外装する電子機器にもよるが、例えば表面に接触傷がつく確率が高いパネル等の用途では、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、より好ましくは  $60 \mu\text{m}$  以下、さらに好ましくは  $50 \mu\text{m}$  以下、典型的には  $40 \mu\text{m}$  以下である。

#### 【0028】

なお、化学強化処理によって生じる結晶化ガラスの表面圧縮応力層の深さは、E P M A (Electron Probe Micro Analyzer) を用いて測定することができる。例えば、化学強化処理においてガラス表層のナトリウム成分と溶融塩中のカリウム成分とをイオン交換する場合、E P M A にて結晶化ガラスの深さ方向のカリウムイ

10

20

30

40

50

オン濃度分析を行い、測定により得られたカリウムイオン拡散深さを表面圧縮応力層の深さとみなす。また、化学強化処理においてガラス表層のリチウム成分と溶融塩中のナトリウム成分とをイオン交換する場合、E P M Aにて結晶化ガラスの深さ方向のナトリウムイオン濃度分析を行い、測定により得られたナトリウムイオン拡散深さを表面圧縮応力層の深さとみなす。

#### 【0029】

結晶化ガラスを化学強化する場合には、結晶化後にガラスとして残るマトリクス相に前述の $Li_2O$ や $Na_2O$ が存在する必要がある。より高い強度を求める場合には、 $Li_2O$ や $Na_2O$ の含有量を多くする必要があり、この場合、熱膨張係数は高くなるため、析出する結晶の熱膨張係数が小さい場合、ガラス中に大きなストレスが発生してしまう。そのため、化学強化する場合には、結晶の熱膨張係数が大きなリチウムダイシリケート系やエンスタタイト系やネフェリン系の結晶化ガラスが好ましい。

10

#### 【0030】

また、結晶化ガラスの表面領域に存在する結晶を転移させることで、ガラス表面に圧縮応力層を形成してもよい。例えば、主結晶として - 石英固溶体が析出した結晶化ガラスにおいて、結晶転移助剤として、無機ナトリウム塩、有機酸のナトリウム塩、無機カルシウム塩等を適宜使用し、表面領域のみ - 石英固溶体を - スボジュメン固溶体に結晶転移させる。これにより、化学強化処理を行ったのと同様に表面のみに圧縮応力層を形成し、より高い強度を備える結晶化ガラス筐体を得られる。

また、結晶化ガラスよりも熱膨張係数が小さいガラスを表面に薄く被覆することで熱膨張差による表面圧縮応力を入れることも可能である。クリアガラスを用いれば、被覆したガラスの表面と裏面の反射により美観が向上する効果も得られる。

20

#### 【0031】

結晶化ガラスの製造方法は特に限定されないが、例えば種々のガラス原料を適量調合し、約 $1500 \sim 1800$  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、ロールアウト法などによって板状等に、またはキャストしてブロック状に成形し、徐冷後、任意の形状に加工する。そして、結晶析出工程として、 $400 \sim 900$  で30分から6時間保持することで、結晶核及び主結晶を析出する。結晶析出工程は、 $400 \sim 600$  での核形成処理後に $600 \sim 900$  で結晶化させる2段階熱処理が一般的であるが、結晶を大きく成長させるために1段階の熱処理を行ってもよい。その後、所望の形状となるよう切断、研磨加工等を施す。また、結晶化ガラスに化学強化処理を行う場合は、結晶析出後、所望の形状に加工してから、前述の化学強化処理を用いる。また、結晶化ガラスの表面領域を結晶転移する場合、結晶析出工程を行ったガラスの表面に結晶転移助剤を塗布し、熱処理する。そして、ガラスを常温等で徐冷する。

30

#### 【0032】

本発明の結晶化ガラス筐体は、平板状だけでなく、凹状もしくは凸状に成形されてもよい。この場合、平板やブロック等に成形したガラスを再加熱し溶融した状態でプレス成形してもよい。また、溶融ガラスを直接プレス型上に流出しプレス成形する、いわゆるダイレクトプレス法にて所望の形状に成形してもよい。また、電子機器の表示装置やコネクタに対応する箇所をプレス成形と同時に加工したり、プレス成形後に切削加工等してもよい。なお、ガラス中に結晶を析出する工程は、前記プレス成形を行った後に行うことが好ましい。

40

#### 【0033】

本発明の結晶化ガラス筐体は、携帯型電子機器に好適に用いることができる。携帯型電子機器とは、携帯して使用可能な通信機器や情報機器を包含する概念である。例えば、通信機器としては、通信端末として、携帯電話、PHS (Personal Handy - phone System)、スマートフォン、PDA (Personal Data Assistance)、PND (Portable Navigation Device、携帯型カーナビゲーションシステム)があり、放送受信機として携帯ラジオ、携帯テレビ、ワンセグ受信機等が挙げられる。また、情報機器として、デジタルカメラ、ビデ

50

カメラ、携帯音楽プレーヤー、サウンドレコーダー、ポータブルDVDプレーヤー、携帯ゲーム機、ノートパソコン、タブレットPC、電子辞書、電子手帳、電子書籍リーダー、携帯プリンター、携帯スキャナ等が挙げられる。なお、これらに例示に限定されるものではない。

【0034】

これら携帯型電子機器に本発明の結晶化ガラス筐体を用いることで、高い強度と美観を備えた携帯型電子機器を得ることができる。

【実施例】

【0035】

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。

【0036】

表1の例1～8、14（例1～3、14は実施例、例4～8は比較例）について、表中の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、フッ化物、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100mlとなるように秤量した。なお、表に記載のSO<sub>3</sub>は、ガラス原料にボウ硝(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)を添加し、ボウ硝分解後にガラス中に残る残存SO<sub>3</sub>であり、計算値である。

【0037】

ついで、この原料混合物を白金製のつぼに入れ、1500～1600の抵抗加熱式電気炉に投入し、約0.5時間で原料が溶け落ちた後、5時間溶融し、脱泡した後、およそ300に予熱した縦約40mm×横約40mm×高さ約2mmの型材に流し込み、徐冷点付近で1時間保持後、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から厚みが約3mmもしくは約1.5mmになるように両面を研削加工した。そして、表1に記載の結晶化処理を行い、結晶を析出した。次いで、これら結晶化ガラスを厚みが2mmもしくは0.7mmになるように両面を研磨加工してサンプルを得た。結晶化によりガラス中に析出した結晶種を表1に示す。なお、結晶化処理は、2段の記載があるものは、上段が核形成のための熱処理、下段が結晶を析出するための熱処理であり、これらを連続して行ったものである。1段のみのもの（例7）は、核形成のための熱処理を行わず、結晶を析出するための熱処理のみを行ったものである。また、ガラスの徐冷過程で結晶が析出した例6は、結晶化処理を行わなかった。

【0038】

10

20

30

【表 1】

mol%	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例14
SiO <sub>2</sub>	72.7	72.3	72.0	72.3	73.7	61.6	53.4	73.4	50.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.0	2.2	2.2	2.2	4.0	3.5	3.3	4.0	227
Li <sub>2</sub> O	22.7	23.1	23.0	23.1	18.8	0.0	0.0	18.8	0.0
Na <sub>2</sub> O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.8	7.0	0.0	12.5
K <sub>2</sub> O	1.6	1.8	1.8	1.8	1.7	2.9	0.0	1.7	7.5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.8	2.4	0.0	0.0
CaO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	15.3	14.5	0.0	0.0
ZrO <sub>2</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.8	0.0	0.0	0.8	0.0
TiO <sub>2</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	6.9
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.9	0.5	0.5	0.5	0.7	0.0	0.0	0.7	0.0
F	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	10.1	14.5	0.0	0.0
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
SO <sub>3</sub>	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.0	0.0	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5	0.0
結晶化処理	520°C×1h 800°C×3h	520°C×1h 800°C×3h	520°C×2h 800°C×2h	520°C×1h 800°C×33h	520°C×1h 800°C×3h	-	750°C×2h	520°C×2h 800°C×2h	850°C×4h 1100°C×4h
結晶種	L1 <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , SiO <sub>2</sub>	L1 <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , SiO <sub>2</sub>	L1 <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , SiO <sub>2</sub>	L1 <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , SiO <sub>2</sub>	L1 <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , SiO <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	L1 <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , SiO <sub>2</sub>	Na(NaK) <sub>3</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>32</sub>
板厚	2.0mm	2.0mm	2.0mm	0.7mm	0.7mm	0.7mm	0.7mm	2.0mm	1.0mm
外観色	白	白	青	白	白	白	白	藍	白
遮蔽性 (I)	○	○	○	×	×	×	×	-	○
遮蔽性 (II)	○	○	○	×	×	×	×	-	○
x	-	0.3542	-	-	-	0.3180	0.3334	-	-
y	-	0.3503	-	-	-	0.3242	0.3346	-	-

得られた結晶化ガラスについて、透過率、遮蔽性（I）、遮蔽性（II）を評価した。

透過率は、紫外可視近赤外分光光度計（V-570、日本分光社製）を使用し、380 nmから780 nmの波長領域において、積分球を用いて拡散透過率を測定した。例2～例4、例6、例8のサンプルについて測定した拡散透過率を、図1に示す。

遮蔽性（I）は、機器内部の光源に起因する可視光線が、筐体を透過して認識されるかを想定したものである。評価方法は、以下のとおりである。光源として、コールドライト（HOYA-SCHOTT社製、MEGALIGHT100）を用いた。光源の光量調整を最小にし、ライトガイド先端から20 mm離れたところにサンプルを配置した。この装置を用い、暗室内でサンプルに光を照射した際、光を照射した側の反対側から光が認識できるかを確認した。光が認識できない場合は遮蔽性あり（○）、光が認識される場合は遮蔽性なし（×）とした。各サンプルの結果を表1に示す。

遮蔽性（II）は、筐体に対し外部光源から可視光線が照射された際、機器内部の部品にて可視光線が反射し、筐体を通して機器内部が認識できるかを想定したものである。評価方法は、以下のとおりである。白色の上質紙（コピー用紙）を10枚重ね、その上に任意の文字（大きさ：36ポイント、フォント：MSゴシック、色：黒）をレーザープリンターで印刷したものを用意した。印刷された文字の上に、サンプルを置き、文字が透けるかを目視にて確認し、文字の存在が認識できない場合は遮蔽性あり（○）、文字の存在が認識できる場合は遮蔽性なし（×）とした。各サンプルの結果を表1に示す。また、例2～例4、例6のサンプルについて上記遮蔽性評価結果をデジタルスチルカメラにて撮影した写真を、図2（a）～（d）に示す。図2の（a）は例2、（b）は例3、（c）は例4、（d）は例6である。

#### 【0040】

上記拡散透過率及び遮蔽性（I）、遮蔽性（II）の結果より、380 nmから780 nmの波長領域において、積分球をつかった拡散透過率が15%以下であれば、結晶化ガラスは遮蔽性を備えることがわかる。すなわち、このような遮蔽性を備える結晶化ガラス筐体を電子機器に外装する筐体として用いれば、機器内部の光や機器内部の状態を機器外部から認識されない程度に遮蔽することができる。

また、例2のサンプルについて、厚さ2 mmの平板状に成形したサンプルに対するC光源の反射光を測定したときのCIE色度座標におけるx及びyを表1に示す。なお、反射光については、色彩色度計（ミノルタ社製、CR-300）を使い、Yxyモード（CIE 1931 XYZ表色系）で測定を行った。例2のサンプルは、前述のCIE色度座標における点A、点B、点C、点Dとからなる領域の範囲内であり、外観が白色を呈することがわかる。

#### 【0041】

次に、結晶化ガラスの結晶状態と遮蔽性との関係を調べた。表2の例9～11（例9及び例11は実施例、例10は比較例）は、表1の例1に示した結晶化ガラスと同一の組成のガラスを溶融、成形し、結晶化条件のみ（核形成処理、結晶化処理）を変えたものであり、これら条件を変えた際に析出する結晶の大きさ（シェラー径）と遮蔽性との関係を調べた。なお、遮蔽性の評価方法は、前述した方法と同一である。表2に、結晶化条件、結晶の大きさ（シェラー径）、遮蔽性を示す。また、図3に、例9～例11のサンプルの透過率を示す。シェラー径とは、結晶化ガラスに析出した結晶をX線回折装置を用いて測定し、シェラー（Scherrer）の式を用いて求めた結晶化ガラスの結晶子径である。なお、X線回折装置として、RINT-1100（株式会社リガク製、X線光学系：集中光学系（-2）、使用X線管球：Cu-K $\alpha$ 、 $\lambda=1.541$ ）、シェラー定数K：0.94を用いた。また、測定結果について、粉末X線回折パターン総合解析ソフトウェアJADEを用いてシェラー径を算出した。

#### 【0042】

【表 2】

	核形成処理		結晶化処理		X線回折装置		シエラー径 [Å]	遮蔽性 (I)	遮蔽性 (II)
	核形成温度 [°C]	核形成時間 [時間]	結晶化温度 [°C]	結晶化時間 [時間]	回折角度 (2θ)[°]	半値幅 [°]			
例9	520	2	850	3	23.845	0.119	1243	○	○
例10	520	2	700	3	23.73	0.177	836	×	×
例11	核形成なし		800	3	24.321	0.115	1300	○	○

10

20

30

40

## 【0043】

表 2 より、結晶化条件、つまり結晶子径の大きさが 1000 を超えると、結晶化ガラスは遮蔽性を備えることがわかる。

## 【0044】

次に、結晶化ガラスに着色成分を加えたものと非晶質ガラスに着色成分を加えたものについて、遮蔽性、透過光及び反射光の色調を調べた。結晶化ガラスに着色成分を加えたものとして、例 3 の外観色が青色を呈するサンプルを用いた。非晶質ガラスに着色成分を加えたもの(例 12)として、モル百分率表示で、 $\text{SiO}_2$  64.3%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  8

50

. 0 %、 $\text{Na}_2\text{O}$  12.5 %、 $\text{K}_2\text{O}$  4.0 %、 $\text{MgO}$  10.5 %、 $\text{CuO}$  1.0 %、 $\text{ZrO}_2$  0.5 %からなる外観色が青色を呈するガラスを用いた。

例3及び例12のサンプルについて、厚さ2mmの平板状に成形したサンプルに対するC光源の透過光もしくは反射光を測定したときのCIE色度座標におけるx及びyを図4に示す。なお、反射光については、色彩色度計(ミノルタ社製、CR-300)を使い、Yxyモード(CIE 1931XYZ表色系)で測定を行った。また透過光については、紫外可視近赤外分光光度計(V-570、日本分光社製)にて透過率を測定し、そのデータをJIS Z8722:2000(色の測定方法-反射及び透過物体色)に基づきCIE 1931XYZ表色系に換算した。

#### 【0045】

図4より、例3と例12は、反射光ではほぼ同様の色調を呈するものの、透過光では、例3は結晶により光を散乱することで高い遮蔽性を備えるため、色度図におけるxが0.3~0.4、yが0.3~0.4の範囲内にあるのに対し、例12は着色成分の吸収作用によってのみ光を遮蔽するため、透過光では明るい青色を呈する結果となった。これにより、結晶化ガラスに着色成分を加えることにより、光の遮蔽性が高く、かつ明るい色調として認識される結晶化ガラス筐体が得られることがわかる。

#### 【0046】

次に、結晶化ガラスに対して化学強化処理を行ったサンプルを用意し、処理の有無による機械的強度の相違を確認した。例1の結晶化ガラスを400の $\text{KNO}_3$ 溶融塩(100%)に2時間浸漬し、化学強化処理した。この化学強化処理を行った結晶化ガラスを例13とする。

例1及び例13について、得られたサンプルについてJIS R1601:2008(ファインセラミックスの室温曲げ強さ試験方法)に基づき、下スパン30mm、上スパン10mm、クロスヘッドスピード0.5mm/分の測定条件にて測定し、破断点応力を算出した。なお、例1及び例13について、それぞれ15枚のサンプルについて曲げ強さを測定した。結果として、結晶化ガラス(例1)では、破断点応力の平均値で212MPaと高い曲げ強さを備えることがわかる。また、化学強化処理を行った結晶化ガラス(例13)は、破断点応力が平均値で271MPaであり、前述の結晶化ガラスと比較してより高い曲げ強さを備えることがわかる。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0047】

本発明の結晶化ガラス筐体は、電子機器、例えば携帯型電子機器に外装される筐体として、遮蔽性、強度が高く、製造コストや美観に優れたものを提供できる。

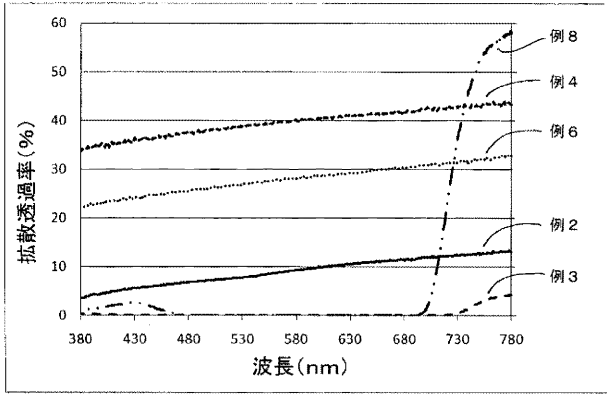
なお、2011年7月15日に出願された日本特許出願2011-156684号の明細書、特許請求の範囲、図面および要約書の全内容をここに引用し、本発明の開示として取り入れるものである。

10

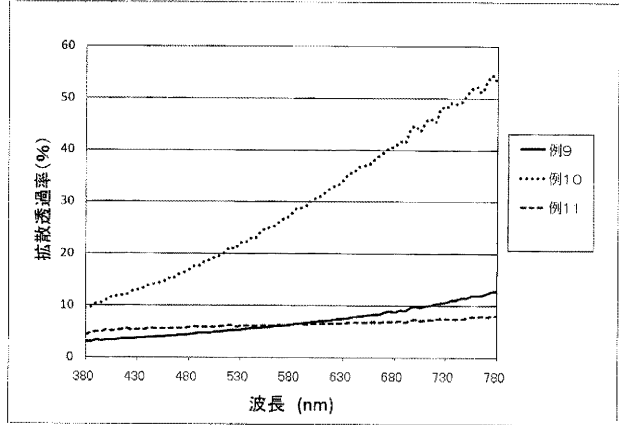
20

30

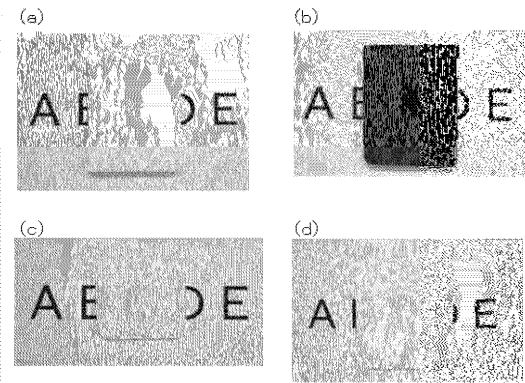
【 図 1 】



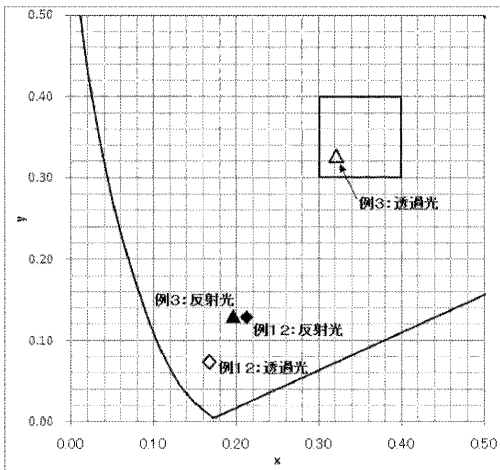
【 図 3 】



【 図 2 】



【 図 4 】



## フロントページの続き

Fターム(参考) 4E360 AA02 AB42 EE12 GA11 GA51 GA53 GC06 GC12  
4G062 AA11 BB06 CC10 DA06 DA07 DB02 DB03 DB04 DC01 DD01  
DD02 DE01 DF01 EA01 EA04 EB01 EB03 EC01 EC03 ED01  
EE01 EE04 EF01 EG01 FA01 FB01 FB03 FC01 FC02 FD01  
FE01 FE02 FF01 FF02 FG01 FH01 FJ01 FK01 FL01 GA01  
GA02 GB01 GB02 GC01 GD01 GE01 HH01 HH03 HH04 HH05  
HH07 HH08 HH09 HH10 HH11 HH12 HH13 HH15 HH17 JJ01  
JJ03 JJ05 JJ07 JJ10 KK01 KK02 KK03 KK04 KK05 KK06  
KK07 MM23 NN08