

(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
2015年9月17日(17.09.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/137285 A1

- (51) 国際特許分類:
C03C 3/091 (2006.01) *C03C 21/00* (2006.01)
C03C 3/093 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/056858
- (22) 国際出願日: 2015年3月9日(09.03.2015)
- (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 2014-049750 2014年3月13日(13.03.2014) JP
- (71) 出願人: 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: 坂上 貴尋 (SAKAGAMI, Takahiro); 〒4210302 静岡県榛原郡吉田町川尻3583番地の5 A G Cテクノグラス株式会社内 Shizuoka (JP). 山本 宏行 (YAMAMOTO, Hiroyuki); 〒4210302 静岡県榛原郡吉田町川尻3583番地の5 A G Cテクノグラス株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町17番地 S I A 神田スクエア4階 Tokyo (JP).

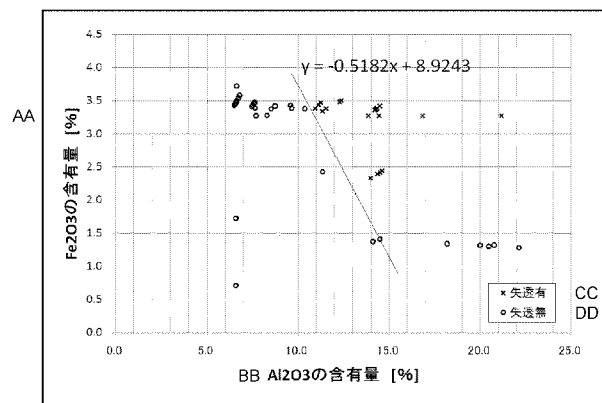
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, 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, AND CHEMICALLY STRENGTHENED GLASS

(54) 発明の名称: 化学強化用ガラスおよび化学強化ガラス



AA Fe₂O₃ content (%)
BB Al₂O₃ content (%)
CC Loss of clarity
DD No loss of clarity

(57) Abstract: Provided are a glass for chemical strengthening and a chemically strengthened glass, provided with characteristics suitable for application in a housing or decorative component of an electronic device, i.e., excellent aesthetics, high productivity, and high strength. This glass for chemical strengthening is characterized by containing 0.1-7% Fe₂O₃, 1-25% Al₂O₃, and 0.1-10% B₂O₃ by mole percentage in terms of oxides, the minimum absorbance in a wavelength range of 380 nm to 780 nm being at least 0.3, the indentation load of a Vickers indenter giving a crack incidence of 50% when an indentation is formed using the Vickers indenter (angle of tip: 136°) in a mirror-finished surface of a sheet of the glass having a thickness of 0.8 mm being at least 150 gf, and the glass for chemical strengthening not containing magnetite crystals.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2015/137285 A1



電子機器の筐体や装飾品用途に好適な特性、すなわち、優れた美観、高い生産性、高い強度を備えた化学強化用ガラスおよび化学強化ガラスを提供する。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、 Fe_2O_3 を0.1～7%、 Al_2O_3 を1～25%、 B_2O_3 を0.1～10%含有し、波長380nm～780nmにおける吸光度の最小値が0.3以上であって、厚み0.8mm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（先端部の角度は136°）を用いて圧痕を形成した際のクラック発生率が50%となるビッカース圧子の押し込み荷重が150gf以上であり、マグネタイト結晶を含有しないことを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：化学強化用ガラスおよび化学強化ガラス

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および化学強化ガラスに関する。

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、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1参照）。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、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する風冷強化法（物理強化法）と、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）に交換する化学強化法が代表的である。

[0006] 例えば、前述したような装飾用ガラスの厚さは、通常2mm以下の厚みで

使用されることが多い。このように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がつきにくいために圧縮応力層を形成することが困難であり、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、特に薄板については平面性を損なう懸念が大きく、本発明の目的である質感を損なう可能性がある。これらの点から、後者の化学強化法によって強化できることが好ましい。

[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が多用されている。

[0008] 化学強化可能であって、かつ黒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] 化学強化法を用いてガラスを強化処理する場合、ガラス中にアルミニウム成分を含有することで圧縮応力層の表面圧縮応力が向上することが知られている。

また、ガラス中にアルミニウム成分を含有することで、ガラス原料の溶解温度が高くなる。そのため、ガラス中にホウ素成分を含有することでガラス原料の溶解温度を一定以下とすることも知られている。

[0011] しかしながら、本発明者は、吸光度の高い黒色を呈するガラスを作成する目的で、ガラス中に鉄成分を含有し、かつ前述のアルミニウム成分およびホウ素成分とを共添加した場合、アルミニウム成分と鉄成分との特定の含有範囲において、熔融したガラス中に失透が発生することを確認した。

[0012] 黒色を呈するガラスにおいて、ガラス中に失透が発生すると、ガラスの表面が薄く白曇り、美観が優れないという問題がある。ガラス中の失透は、ガラスの表面だけでなく内部においても発生するため、ガラスの表面を研磨加工しても、この問題を解決することはできない。

[0013] また、ガラス中に失透が発生すると、ガラス中にガラス相と比較して硬度の高い結晶相が存在するため、研磨工程に時間を要するという問題がある。また、ガラス中に硬度の高い結晶相が存在することに起因し、研磨工程においてガラスの端面に欠けやクラックが発生しやすくなり、ガラスの曲げ強度が低下するおそれがある。

[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、優れた美観、高い生産性、高い強度を備えた化学強化用ガラスおよび化学強化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、 Fe_2O_3 を0.1～7%、 Al_2O_3 を1～25%、 B_2O_3 を0.1～10%含有し、波長380nm～780nmにおける吸光度の最小値が0.3以上であって、厚み0.8mmのガラス板にしたものの鏡面仕上げ表面に先端部の角度が 136° のビッカース圧子（以下、本明細書において、この「先端部の角度が 136° のビッカース圧子」を「ビッカース圧子（先端部の角度は 136° ）」と記す。）を用いて圧痕を形成した際のクラック発生率が50%となるビッカース圧子の押し込み荷重が150gf（1.471N）以上であり、マグネタイト結晶を含有しない化学強化用ガラス（以下、本発明の化学強化用ガラスという。）を提供する。

[0016] また、本発明の化学強化用ガラスであって、 Fe_2O_3 を2～7%含有し、 Al_2O_3 をX%、 Fe_2O_3 をY%とした場合、下記（1）式で示す量を含む化学強化用ガラスを提供する。

$$Y \leq -0.518X + 8.924 \quad \cdots (1)$$

また、本発明の化学強化用ガラスであって、 V_2O_5 を0.1～5%含有す

る化学強化用ガラスを提供する。

[0017] また、本発明の化学強化用ガラスであって、下記酸化物基準のモル百分率表示で、 SiO_2 を55～75%、 Al_2O_3 を1～25%、 B_2O_3 を0.1～10%、 Na_2O を10～20%、 K_2O を0～5%、 MgO を0～10%、 CaO を0～10%、 ΣRO （Rは、Mg、Ca、Sr、Ba、およびZnからなる群より選択されるアルカリ土類金属を示し、ROは、前記アルカリ土類金属の1種以上の酸化物を示し、 ΣRO は、含有されるROの合計含有量を示す。）を0～18%、 Fe_2O_3 を0.1～7%、着色成分（Co、Mn、Ni、Cu、Cr、V、およびBiからなる金属の群から選択される少なくとも1種の金属酸化物を0～7%、含有する化学強化用ガラスを提供する。

[0018] 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、表面に圧縮応力層を備え、厚み0.8mm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（先端部の角度は 136° ）を打ち込んだ際の破壊率が50%となるビッカース圧子の打ち込み荷重が7kgf（68.65N）以上である化学強化ガラスを提供する。

[0019] また、本発明の化学強化ガラスであって、圧縮応力層の深さが $10\mu\text{m}$ 以上であり、圧縮応力層の表面圧縮応力が300MPa以上である化学強化ガラスを提供する。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、電子機器の筐体や装飾品用途に好適な特性、すなわち、優れた美観を備えた黒色を呈する化学強化用ガラスおよび化学強化ガラスが得られる。また、本発明の化学強化用ガラスおよび化学強化ガラスは、生産性が高く、高い強度を備えたガラスとすることが可能である。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]実施例および比較例の各ガラスにおける失透の発生有無を鉄成分とアルミニウム成分の含有量でプロットした図である。

発明を実施するための形態

[0022] 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、 Fe_2O_3 を0.1～7%、 Al_2O_3 を1～25%、 B_2O_3 を0.1～10%含有する。

なお、本明細書において、着色成分等の含有量は、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。たとえば、「 Fe_2O_3 を0.1～7%含有する」とは、ガラス中に存在するFeが、すべて Fe_2O_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 Fe_2O_3 換算含有量が0.1～7%であることを意味するものである。

本明細書において数値範囲を示す「～」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。

[0023] Fe_2O_3 は、可視域の波長の光を遮蔽し、ガラスを黒色に呈するための成分であり、必須である。0.1%未満ではガラスが黒色を呈しない。 Fe_2O_3 が7%超ではガラスが不安定となり失透を生じるおそれがある。

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（すなわち、鉄レドックス）が10～50%、特に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 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。

[0024] 鉄レドックスは、メスバウアー分光法により Fe_2O_3 に換算した全鉄中の Fe_2O_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}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 γ 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。

[0025] Al_2O_3 は、ガラスの化学強化特性を向上させる成分であり、必須である。1%未満では化学強化特性が十分でない。 Al_2O_3 が25%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。

[0026] B_2O_3 は、ガラス原料の溶融温度を下げる成分であり、必須である。 B_2O_3 を含有する場合、0.1%未満ではガラス原料の溶融温度を下げる効果が得られないおそれがある。 B_2O_3 が10%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。

[0027] 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0.3以上である。

化学強化用ガラスは、例えば電子機器に外装される。携帯電話の外表面は、一方の面に液晶パネルや有機ELからなる表示装置およ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。反対の他方の面は、パネルで構成される。そして、一方の面と他方の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。

[0028] 化学強化用ガラスは、前述の額縁材、パネル、枠材のいずれにも用いることが可能である。また、化学強化用ガラスは、平板状、凹状、もしくは凸状であってもよい。

[0029] 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、これら白色光が化学強化用ガラスを介して機器の外部に漏れることがないように、その化学強化用ガラスの波長380nm～780nmにおける吸光度の最小値を0.3以上とする必要がある。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

長の吸光度の最小値を0.3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、十分な遮光性を得ることが可能である。

[0030] ガラスの波長380nm～780nmにおける吸光度の最小値が0.3未満である場合、所望の遮光性が得られず、可視光が化学強化用ガラスを透過するおそれがある。また、化学強化用ガラスが凹状、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、可視光が透過するおそれがある。化学強化用ガラスの厚みが薄い場合には、その薄い箇所における吸光度の最小値を0.3以上とする必要があり、その吸光度は、0.7以上が好ましく、0.9以上がより好ましく、1.0以上が特に好ましい。

[0031] 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。

[0032] 本発明の化学強化用ガラスは、厚み0.8mm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（先端部の角度は136°）を用いて圧痕を形成した際のクラック発生率が50%となるビッカース圧子の押し込み荷重（以下、CILと表記することがある）が150gf以上である。

この押し込み荷重が、150gf未満であると、ガラスの表面が傷付きやすくなることを意味し、研磨時等にガラス表面に残る傷が深くなる。そのため、化学強化用ガラスを化学強化処理した後の強度の高い化学強化ガラスが得られない。

[0033] 前記押し込み荷重は、以下の方法で求めた。両面を鏡面研磨した、厚さ0.8mmの板状のガラスを用意した。ビッカース硬度試験機にて、ビッカース圧子（先端部の角度は136°）を15秒押し込んだ後にビッカース圧子はずし、15秒後に圧痕付近を観測した。観測では、圧痕のコーナーからクラックが何本発生しているかを調査した。測定は、50gf（0.49N）、100gf（0.981N）、200gf（1.961N）、300g

f (2.941 N)、500 gf (4.903 N)、1 kgf (9.807 N) のビッカース圧子の押し込み荷重別に、10枚のガラスに対して行った。発生したクラック本数の平均値を荷重ごとに算出した。荷重とクラック本数との関係を、シグモイド関数を用いて回帰計算した。回帰計算結果から、クラック本数が2本となる荷重を前記押し込み荷重値 (gf) とした。なお、測定の雰囲気条件は、気温25℃、湿度約40%である。

[0034] 本発明の化学強化用ガラスは、マグネタイト結晶を含有しないことが必須である。

前述のとおりガラス中に失透が発生すると、ガラス中にガラス相と比較して硬度の高い結晶相が存在するため、研磨工程に時間を要する。また、ガラス中に硬度の高い結晶相が存在することに起因し、研磨工程においてガラスの端面に欠けやクラックが発生しやすくなり、ガラスの曲げ強度が低下するおそれがある。

[0035] 本発明者は、鉄成分、ホウ素成分およびアルミニウム成分を必須とした化学強化用ガラスを溶融する際、鉄成分とアルミニウム成分との間に失透が発生しない含有範囲が存在することを見出した。マグネタイト結晶は、酸化鉱物の一種であり、ガラス原料に含有する鉄成分が溶融から徐冷の過程で失透することで結晶化する。化学組成は、 $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$ (四酸化三鉄) で表される。

[0036] 本発明において、ガラス中のマグネタイト結晶は、板厚0.8mmのガラスの波長800nmにおける直線透過率が1%以下である場合、含有していると判断される。これは、ガラス中にマグネタイト結晶が存在すると、ガラス中を透過する光が結晶によって散乱し、これにより直線透過率の値が著しく低くなるためである。また、他の方法として、ガラスの表面を研磨し、光学顕微鏡を用いて観察する方法で、ガラス中のマグネタイト結晶の有無を確認することも可能である。

[0037] 本発明の化学強化用ガラスは、好適な形態として以下に述べる2つの実施形態 (第1の実施形態、第2の実施形態) がある。

[0038] 第1の実施形態の化学強化用ガラスについて説明する。

以下の本発明の第1の実施形態の化学強化用ガラスの組成について、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。

[0039] Fe_2O_3 は、ガラスを黒色に呈するための必須成分であり、 Fe_2O_3 で表した全鉄含有量は、2%以上、7%以下である。この全鉄含有量が2%未満では、所望とする黒色のガラスが得られない。好ましくは2.5%以上、より好ましくは3%以上である。 Fe_2O_3 が7%超では、所望の黒色の色調が得られない。好ましくは6%以下、より好ましくは5%以下である。

[0040] Al_2O_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。しかしながら、 Fe_2O_3 を2~7%含有する場合において、アルミニウム成分と鉄成分との特定の含有範囲において、熔融したガラス中に失透が発生する懸念がある。そのため、ガラス中に含有する Al_2O_3 をX%、 Fe_2O_3 をY%とした場合、 Al_2O_3 としては、下記(1)式で示す量を含む。

$$Y \leq -0.518X + 8.924 \quad \dots (1)$$

数式(1)で示す Al_2O_3 と Fe_2O_3 との範囲とすることで、ガラス中に失透が発生することを抑制することができる。他方、上記範囲を外れると、ガラス中に失透が発生するおそれがある。数式(1)は、本発明者が鉄成分とアルミニウム成分の含有比率の相違する多数のガラスを作成し、失透の発生有無を確認して求めたものである。

[0041] 第2の実施形態の化学強化用ガラスについて説明する。

以下の本発明の第2の実施形態の化学強化用ガラスの組成について、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。

[0042] Fe_2O_3 は、ガラスを比較的薄い黒色に呈するための必須成分であり、 Fe_2O_3 で表した全鉄含有量は、0.1~2%未満である。この全鉄含有量が0.1%未満では、所望とする黒色のガラスが得られない。好ましくは0.2%以上、より好ましくは0.5%以上である。 Fe_2O_3 が2%以上では、ガラスの強度が低下するおそれがある。好ましくは1.8%以下、より好ま

しくは1.5%以下である。

[0043] 次いで、上記第1および第2の実施形態の化学強化用ガラスに共通のその他のガラス成分について、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。

[0044] SiO_2 は、ガラスの骨格を構成する成分であり必須であり、 SiO_2 の含有量は、55～75%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60%以上である。より好ましくは65%以上である。

SiO_2 が75%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73%以下、典型的には72%以下である。

[0045] Na_2O 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。 Na_2O の含有量は、10～20%である。10%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11%以上、典型的には12%以上である。

Na_2O が20%超では耐候性が低下する。好ましくは18%以下、典型的には16%以下である。

[0046] K_2O 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。 K_2O を含有する場合の K_2O の含有量は、0.01～5%が好ましい。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の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。

K_2O が5%超では耐候性が低下する。好ましくは4%以下、典型的には3%以下である。

[0047] 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。 MgO を含有する場合の MgO の含有量は、3～10%が好ましい。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。

MgOが10%超では耐候性が低下する。好ましくは9%以下、典型的には8%以下である。

[0048] 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を含有する場合のCaOの含有量は、0.01~10%が好ましい。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10%超では化学強化特性が低下する。好ましくは9%以下、典型的には8%以下である。

[0049] RO (Rは、Mg、Ca、Sr、Ba、およびZnからなる群から選択されるアルカリ土類金属であり、ROは、アルカリ土類金属酸化物の成分である)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。

ROを含有する場合のROの含有量の合計 ΣRO は、1~18%が好ましい。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。

ΣRO 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、 ΣRO とは、全てのRO成分の含量を示すものである。

[0050] 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。

[0051] 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。 SO_3 を含有する場合の SO_3 の含有量は、0.005~0.3%が好ましい。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。

[0052] SnO_2 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。 SnO_2 を含有する場合の SnO_2 の含有量は、0.005~1%が好ましい。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。

[0053] 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_2O を含有する場合の Li_2O の含有量は、1~15%が好ましい。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_2O 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。

[0054] 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 を含有する場合の SrO の含有量は、1~15%が好ましい。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。

[0055] 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 を含有する場合の BaO の含有量は、1~15%が好ましい。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。

[0056] 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を含有する場合のZnOの含有量は、1～15%が好ましい。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。

[0057] ガラスの着色成分として、Co、Mn、Ni、Cu、Cr、V、およびBiからなる金属の群から選択される金属酸化物を少なくとも1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、7%以下であることが好ましく、典型的には6%以下である。

[0058] 上記の着色成分の中で、V₂O₅は、CIL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。V₂O₅を含有する場合のV₂O₅の含有量は、0.1～5%が好ましい。0.1%未満ではCILの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0.2%以上であり、典型的には0.5%以上である。

V₂O₅が5%超では耐候性が低下するおそれがある。好ましくは4%以下、典型的には3%以下である。

[0059] 本発明の化学強化用ガラスは、化学強化処理してガラスの表面に圧縮応力層を形成してもよい。

化学強化処理の方法としては、ガラス表層のNa₂Oと溶融塩中のK₂O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(KNO₃)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、400～550℃のKNO₃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 KNO_3 溶融塩としては、 KNO_3 以外に、例えば NaNO_3 を5%程度以下含有するものであってもよい。

[0060] 本発明の化学強化用ガラスは、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圧縮応力層の深さは、 $10\mu\text{m}$ 以上とすることが好ましい。その理由は、以下のとおりである。

[0061] 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、 $2\sim 6\mu\text{m}$ 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圧縮応力層の深さは、 $10\mu\text{m}$ 以上とすることが好ましい。また、使用時に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、圧縮応力層は厚い方が好ましい。このため、圧縮応力層は、より好ましくは $12\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $14\mu\text{m}$ 以上、典型的には $16\mu\text{m}$ 以上である。

[0062] 一方、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 2mm 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、本発明の化学強化ガラスにおいては圧縮応力層の深さは、 $70\mu\text{m}$ 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、圧縮応力層の深さは、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。

[0063] 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圧縮応力層の表面圧縮応力は、 300MPa 以上であることが好ましく、 550MPa 以上であることがより好ましく、 700MPa 以上であることがさらに好ましい。また、表面圧縮応力層の表面圧縮応力は、 1400MPa 以下が好ましく、 1300MPa 以下がより好ましい。典型的には 1200MPa 以下である。

[0064] また、本発明の化学強化ガラスは、厚み 0.8mm 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（先端部の角度は 136° ）を打ち込んだ際の破壊率が 50% となるビッカース圧子の打ち込み荷重（以下、 FIL と表記することがある）が 7kgf （ 68.65N ）以上であることが好ましい。このようにすることで、曲げや擦傷に強いガラスを得ることができる。前述の破壊率が 50% となるビッカース圧子の打ち込み荷重が 7kgf （ 68.65N ）未満の場合、ガラスの強度が不十分で、化学強化の効果を十分に発揮できないおそれがある。好ましくは、 8kgf （ 78.45N ）以上であり、より好ましくは 10kgf （ 98.07N ）以上である。

[0065] 前記打ち込み荷重は、以下の方法で求めた。厚み 0.8mm のガラス板の両面を鏡面研磨し、化学強化処理を行った、厚さ 0.8mm の板状の化学強化ガラスを用意した。ビッカース硬度試験機にて、ビッカース圧子（先端部の角度は 136° ）を打ち込んだ際にガラスの破壊有無を観測した。測定は、 5kgf （ 49.03N ）、 10kgf （ 98.07N ）、 20kgf （ 196.13N ）、 30kgf （ 294.20N ）、 40kgf （ 392.27N ）、 50kgf （ 490.33N ）のビッカース圧子の打ち込み荷重別に、 10 枚のガラスに対して行った。ガラスの破壊率を荷重ごとに算出した。破壊率が 50% となる荷重を含む領域で、荷重と破壊率との関係を、一次関数を用いて回帰計算した。回帰計算結果から、破壊率が 50% となる荷

重を前記打ち込み荷重値（kgf）とした。なお、測定の雰囲気条件は、気温25℃、湿度約40%である。

[0066] 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、たとえば所望のガラス組成となるように種々の原料を適量調合し、1500～1700℃に加熱し熔融した後、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、フロート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。

[0067] 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

[0068] 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。

[0069] 表1～表5の例1～49（例1～例33は実施例、例34～例49は比較例）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100mlとなるように秤量した。なお、表に記載のSO₃は、ガラス原料にボウ硝（Na₂SO₄）を添加し、ボウ硝分解後にガラス中に残る残存SO₃であり、計算値である。

[0070] 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300℃に予熱した、縦約50mm×横約100mm×高さ約20mm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、サイズが縦40mm×横40mm×厚さ0.8mm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。

[0071] 得られた板状のガラスについて、厚み0.8mm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（先端部の角度は 136° ）を用いて圧痕を形成した際のクラック発生率が50%となるビッカース圧子の押し込み荷重（C I L）、化学強化処理されたガラスの厚み0.8 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（先端部の角度は 136° ）を打ち込んだ際の破壊率が50%となるビッカース圧子の打ち込み荷重（F I L）、波長300 nm～800 nmおよび波長380 nm～780 nmの直線透過率の最小値および最大値、波長300 nm～800 nmおよび波長380 nm～780 nmの吸光度の最小値および最大値、ならびに失透発生の有無を表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。

[0072] 厚み0.8 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（先端部の角度は 136° ）を用いて圧痕を形成した際のクラック発生率が50%となるビッカース圧子の押し込み荷重（C I L）および化学強化処理されたガラスの厚み0.8 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（先端部の角度は 136° ）を打ち込んだ際の破壊率が50%となるビッカース圧子の打ち込み荷重（F I L）の測定方法は、前述のとおりである。

[0073] 吸光度は、以下の方法で求めた。厚み約0.8 mm相当のガラス板の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。なお、表1～5中において、分光透過率 T は、ガラスの反射率を4%と仮定した時の表面反射を考慮した値とした。そして、吸光度 A は、 $A = -\log_{10} T$ の関係式を用いて算出した。また、波長300 nm～800 nmおよび波長380 nm～780 nmの吸光度の最小値および最大値を求めた。

[0074] ガラスの化学強化処理後の圧縮応力層の深さ（D O L）および表面圧縮応力（C S）は、赤外線測定光とした表面圧縮応力計を用いて測定した。

化学強化処理は、厚み0.8 mmのガラス板を用意し、ガラスを 450°C

の KNO_3 (99%) と NaNO_3 (1%) とからなる溶融塩にそれぞれ6時間浸漬することで行った。なお、失透が発生した例34～例48のガラスは、表面圧縮応力計の測定光が透過しないため、DOLおよびCSの測定ができなかった。そのため、表4、表5において「測定不可」とした。

[0075] ガラスの失透発生の有無は、板厚0.8mmのガラス板の分光透過率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、波長800nmの直線透過率が1%以下の場合は失透あり、波長800nmの直線透過率が1%を超える場合は失透なしとした。すなわち、板厚0.8mmのガラスの波長800nmにおける直線透過率が1%超（すなわち、失透なし）である場合は、ガラス中のマグネタイト結晶を含有していないことを示す。

[0076]

[表1]

	例 1	例 2	例 3	例 4	例 5	例 6	例 7	例 8	例 9
SiO ₂	68.5	60.9	57.1	68.5	68.6	64.8	61.8	60.0	58.6
B ₂ O ₃	1.3	1.4	4.9	4.6	4.6	7.7	2.9	2.8	5.0
Na ₂ O	13.6	12.9	12.1	14.0	14.0	13.2	13.1	12.8	12.5
K ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MgO	2.3	2.2	2.0	2.4	2.3	2.2	2.2	2.1	2.1
Al ₂ O ₃	10.4	20.8	22.1	6.6	6.6	8.3	18.2	20.5	20.0
ZrO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
V ₂ O ₅	0.0	0.0	0.0	2.7	1.7	0.0	0.0	0.0	0.0
Co ₃ O ₄	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Fe ₂ O ₃	3.4	1.3	1.3	0.7	1.7	3.3	1.3	1.3	1.3
SO ₃	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
合計量	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
CIL [gf]	843	356	2132	1298	946	1049	3001	2842	2990
FIL [kgf]	8.6	20	30	17.1	15.7	—	16.7	21.7	32
CS [MPa]	1121	953	871	660	784	967	994	922	905
DOL [μ m]	26.2	13	10.3	34	28	19	17	12	12
透過率 (最小値) [%] (波長300–800nm)	0.003	0.003	0.005	0.005	0.003	0.003	0.006	0.003	0.006
透過率 (最大値) [%] (波長300–800nm)	1.62	29.36	38.30	38.98	21.27	4.82	29.14	32.36	34.91
吸光度 (最大値) [%] (波長300–800nm)	4.59	4.58	4.30	4.33	4.48	4.52	4.26	4.56	4.19
吸光度 (最小値) [%] (波長300–800nm)	1.79	0.53	0.42	0.41	0.67	1.32	0.54	0.49	0.46
透過率 (最小値) [%] (波長380–780nm)	0.003	0.02	0.03	0.005	0.003	0.003	0.023	0.022	0.032
透過率 (最大値) [%] (波長380–780nm)	1.38	28.96	38.22	38.69	20.93	4.42	28.37	31.99	34.50
吸光度 (最大値) [%] (波長380–780nm)	4.59	3.79	3.47	4.33	4.48	4.52	3.64	3.67	3.49
吸光度 (最小値) [%] (波長380–780nm)	1.86	0.54	0.42	0.41	0.68	1.35	0.55	0.50	0.46
直線透過率 (波長800nm) [%]	1.62	29.35	38.09	38.88	21.27	4.82	29.14	32.29	34.89
失透の有無	無	無	無	無	無	無	無	無	無

[0077]

[表2]

	例 1 0	例 1 1	例 1 2	例 1 3	例 1 4	例 1 5	例 1 6	例 1 7	例 1 8	例 1 9	例 2 0	例 2 1	例 2 2
SiO ₂	67.9	68.1	70.6	69.9	68.4	66.6	67.3	67.9	68.7	68.9	68.3	69.0	68.3
B ₂ O ₃	4.5	4.5	1.6	2.6	3.7	5.0	5.1	4.5	3.2	3.7	4.6	3.7	3.7
Na ₂ O	13.8	13.9	14.4	14.3	14.0	13.6	13.8	13.8	14.0	14.1	14.0	14.1	14.0
K ₂ O	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
MgO	2.3	2.3	2.4	2.4	2.3	2.3	2.3	2.3	2.4	2.4	2.4	2.4	2.3
Al ₂ O ₃	6.5	6.6	6.8	6.7	7.6	8.5	7.5	7.5	7.6	6.6	6.6	6.7	7.6
ZrO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
V ₂ O ₅	1.0	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Co ₃ O ₄	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Fe ₂ O ₃	3.4	3.5	3.6	3.5	3.5	3.4	3.4	3.4	3.5	3.7	3.5	3.5	3.5
SO ₃	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
合計量	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
CIL [gf]	795	472	386	472	494	831	682	536	474	335	745	672	1342
FIL [kgf]	26	16	15	20	25	12	17.5	12.5	15	32	21.3	32	32.5
CS[MPa]	897	938	918	930	944	938	923	889	944	927	889	902	931
DOL [μ m]	22	21	24	21	20	20	19	19	22	19	18	19	20
透過率 (最小値) [%] (波長300-800nm)	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
透過率 (最大値) [%] (波長300-800nm)	3.14	4.80	4.65	4.62	4.43	1.25	4.20	5.41	4.06	3.86	5.11	5.53	4.59
吸光度 (最大値) [%] (波長300-800nm)	4.51	4.50	4.47	4.51	4.48	4.56	4.55	4.48	4.55	4.47	4.50	4.55	4.55
吸光度 (最小値) [%] (波長300-800nm)	1.50	1.32	1.33	1.34	1.35	1.90	1.38	1.27	1.39	1.41	1.29	1.26	1.34
透過率 (最小値) [%] (波長380-780nm)	0.003	0.003	0.003	0.005	0.003	0.003	0.003	0.003	0.005	0.006	0.005	0.003	0.005
透過率 (最大値) [%] (波長380-780nm)	2.85	4.64	4.65	4.62	4.31	1.12	4.01	5.25	4.01	3.82	5.07	5.53	4.46
吸光度 (最大値) [%] (波長380-780nm)	4.51	4.50	4.47	4.29	4.48	4.56	4.55	4.48	4.33	4.25	4.28	4.55	4.33
吸光度 (最小値) [%] (波長380-780nm)	1.55	1.33	1.33	1.34	1.37	1.95	1.40	1.28	1.40	1.42	1.30	1.26	1.35
直線透過率 (波長800nm) [%]	3.14	4.80	4.27	4.40	4.43	1.25	4.20	5.38	4.06	3.85	5.09	5.50	4.59
失透の有無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無

[0078]

[表3]

	例 2 3	例 2 4	例 2 5	例 2 6	例 2 7	例 2 8	例 2 9	例 3 0	例 3 1	例 3 2	例 3 3
SiO ₂	66.7	66.5	68.2	68.8	69.2	65.0	63.3	67.5	65.2	67.8	66.8
B ₂ O ₃	3.6	2.6	2.0	1.6	1.0	2.5	5.0	3.6	5.2	2.6	3.6
Na ₂ O	13.7	14.2	12.5	13.6	12.5	13.8	13.4	13.8	13.8	13.6	13.6
K ₂ O	0.1	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.1	0.1
MgO	4.3	2.4	5.8	2.3	5.8	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
Al ₂ O ₃	7.7	11.4	7.7	9.7	7.7	14.5	14.1	8.8	9.6	9.7	9.7
ZrO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
V ₂ O ₅	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Co ₃ O ₄	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Fe ₂ O ₃	3.4	2.4	3.3	3.4	3.3	1.4	1.4	3.4	3.4	3.4	3.4
SO ₃	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
合計量	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
CIL [gf]	729	-	753	765	900	663	800	1156	674	850	1174
FIL [kgf]	27.5	17.5	27.5	23.3	13.3	7.2	8	10	44	7.8	17
CS [MPa]	958	1062	954	1051	982	1103	1075	970	981	1023	977
DOL [μm]	18	27	18	25	21	32.0	32	20	19	23	25
透過率 (最小値) [%] (波長300-800nm)	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.004	0.003	0.002
透過率 (最大値) [%] (波長300-800nm)	4.10	8.11	3.86	2.53	5.19	26.31	30.31	1.85	1.09	1.98	2.29
吸光度 (最大値) [%] (波長300-800nm)	4.47	4.53	4.51	4.51	4.51	4.52	4.53	4.47	4.44	4.51	4.61
吸光度 (最小値) [%] (波長300-800nm)	1.39	1.09	1.41	1.60	1.28	0.58	0.52	1.73	1.96	1.70	1.64
透過率 (最小値) [%] (波長380-780nm)	0.003	0.005	0.003	0.003	0.003	0.020	0.034	0.003	0.004	0.003	0.002
透過率 (最大値) [%] (波長380-780nm)	3.96	7.63	3.65	2.27	4.94	25.58	29.92	1.70	0.93	1.76	1.99
吸光度 (最大値) [%] (波長380-780nm)	4.47	4.31	4.51	4.51	4.51	3.69	3.46	4.47	4.44	4.51	4.61
吸光度 (最小値) [%] (波長380-780nm)	1.40	1.12	1.44	1.64	1.31	0.59	0.52	1.77	2.03	1.76	1.70
直線透過率 (波長800nm)	4.09	8.11	3.86	2.53	5.19	26.31	30.31	1.85	1.09	1.98	2.29
失透の有無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無

[0079]

[表4]

	例 3 4	例 3 5	例 3 6	例 3 7	例 3 8	例 3 9	例 4 0
SiO ₂	64.5	67.9	65.5	66.5	66.0	64.9	65.0
B ₂ O ₃	1.2	1.2	0.8	0.6	1.3	0.6	1.5
Na ₂ O	13.7	13.5	13.9	14.1	14.0	13.8	13.8
K ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MgO	2.3	2.3	2.3	2.4	2.4	2.3	2.3
Al ₂ O ₃	14.4	11.3	14.6	12.4	12.3	14.5	14.5
ZrO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
V ₂ O ₅	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Co ₃ O ₄	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Fe ₂ O ₃	3.4	3.3	2.4	3.5	3.5	3.4	2.4
SO ₃	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
合計量	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
CIL [gf]	—	685	661	636	706	447	968
FIL [kgf]	—	7.5	8.1	7.5	7.5	6.9	8.1
CS [MPa]	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可
DOL [μ m]	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可
透過率 (最小値) [%] (波長300–800nm)	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
透過率 (最大値) [%] (波長300–800nm)	0.041	0.041	0.044	0.034	0.037	0.036	0.049
吸光度 (最大値) [%] (波長300–800nm)	4.49	4.52	4.53	4.53	4.52	4.48	4.46
吸光度 (最小値) [%] (波長300–800nm)	3.38	3.38	3.36	3.47	3.43	3.44	3.31
透過率 (最小値) [%] (波長380–780nm)	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
透過率 (最大値) [%] (波長380–780nm)	0.041	0.041	0.044	0.034	0.031	0.036	0.049
吸光度 (最大値) [%] (波長380–780nm)	4.49	4.52	4.53	4.53	4.52	4.48	4.46
吸光度 (最小値) [%] (波長380–780nm)	3.38	3.38	3.36	3.47	3.50	3.44	3.31
直線透過率 (波長800nm) [%]	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01
失透の有無	有	有	有	有	有	有	有

[0080]

[表5]

	例 4 1	例 4 2	例 4 3	例 4 4	例 4 5	例 4 6	例 4 7	例 4 8	例 4 9
SiO ₂	59.7	65.3	65.9	63.8	64.2	64.1	64.2	62.7	62.0
B ₂ O ₃	10.0	3.5	2.5	2.1	1.7	5.1	2.5	5.0	0.0
Na ₂ O	14.9	13.9	14.0	13.6	13.6	13.6	13.7	13.3	12.1
K ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.9
MgO	0.0	2.3	2.4	2.3	2.3	2.3	2.3	2.2	10.1
Al ₂ O ₃	11.5	11.1	11.2	14.3	14.3	11.0	14.4	14.0	7.7
ZrO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5
V ₂ O ₅	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Co ₃ O ₄	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Fe ₂ O ₃	3.4	3.4	3.5	3.4	3.4	3.4	2.4	2.3	3.3
SO ₃	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
合計量	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
CIL [gf]	—	—	1071	—	—	1491	634	824	94
FIL [kgf]	15	7.5	7.5	7.2	6.4	7.50	7	9	7
CS [MPa]	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可
DOL [μm]	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可
透過率 (最小値) [%] (波長300-800nm)	0.004	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.004
透過率 (最大値) [%] (波長300-800nm)	0.044	0.044	0.036	0.041	0.041	0.041	0.029	0.029	12.01
吸光度 (最大値) [%] (波長300-800nm)	4.41	4.47	4.47	4.55	4.55	4.53	4.523	4.523	4.42
吸光度 (最小値) [%] (波長300-800nm)	3.36	3.36	3.44	3.39	3.39	3.39	3.538	3.538	0.92
透過率 (最小値) [%] (波長380-780nm)	0.004	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.01
透過率 (最大値) [%] (波長380-780nm)	0.044	0.044	0.036	0.038	0.038	0.041	0.029	0.029	12.00
吸光度 (最大値) [%] (波長380-780nm)	4.41	4.47	4.47	4.55	4.55	4.53	4.52	4.52	4.01
吸光度 (最小値) [%] (波長380-780nm)	3.36	3.36	3.44	3.42	3.42	3.39	3.54	3.54	0.92
直線透過率 (波長800nm)	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	11.94
失透の有無	有	有	有	有	有	有	有	有	無

[0081] 上記実施例および比較例の各ガラスについて、アルミニウム成分の含有量 (Al₂O₃の含有量) を横軸、鉄成分の含有量 (Fe₂O₃の含有量) を縦軸とし、失透がない場合を○、失透がない場合を×としてプロットしたものを図1

に示した。

[0082] 表1～表5に示すとおり、本発明の化学強化用ガラスは、黒色を呈し、高い強度を備え、失透のないガラスを得ることができる。他方、比較例のガラスは、失透が発生しており、美観を損ねるおそれがある。また、ガラス中に硬度の高い結晶が発生しているため、研磨工程に時間を要し、生産性が低くなるおそれがある。また、研磨工程においてガラスの端面に欠けやクラックが発生しやすくなり、ガラスの曲げ強度が低下するおそれがある。

[0083] また、図1に示すとおり、特にガラス中の Fe_2O_3 の含有量が2%以上であって、かつアルミニウム成分と鉄成分の含有量が上述の数式(1)を満たさない場合、 Fe_2O_3 がガラス中に溶け込めずに、マグネタイト結晶として析出しやすくなる。そのため、アルミニウム成分と鉄成分の含有量が上述の数式(1)を満たすよう適切に調整することで、より失透の発生がない所望の黒色ガラスを得ることが可能になる。

産業上の利用可能性

[0084] 本発明の化学強化ガラスは、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黒色を呈するガラスなどに利用できる。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。

なお、2014年3月13日に出願された日本特許出願2014-049750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。

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、 Fe_2O_3 を0.1～7%、 Al_2O_3 を1～25%、 B_2O_3 を0.1～10%含有し、
波長380nm～780nmにおける吸光度の最小値が0.3以上であって、
厚み0.8mm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（先端部の角度は136°）を用いて圧痕を形成した際のクラック発生率が50%となるビッカース圧子の押し込み荷重が150gf（1.471N）以上であり、
マグネタイト結晶を含有しないことを特徴とする化学強化用ガラス。
- [請求項2] Fe_2O_3 を2～7%含有する化学強化用ガラスであって、
 Al_2O_3 をX%、 Fe_2O_3 をY%とした場合、下記（1）式で示す量を含むことを特徴とする請求項1に記載の化学強化用ガラス。
- $$Y \leq -0.518X + 8.924 \quad \dots (1)$$
- [請求項3] V_2O_5 を0.1～5%含有することを特徴とする請求項1または請求項2に記載の化学強化用ガラス。
- [請求項4] 下記酸化物基準のモル百分率表示で、 SiO_2 を55～75%、 Al_2O_3 を1～25%、 B_2O_3 を0.1～10%、 Na_2O を10～20%、 K_2O を0～5%、 MgO を0～10%、 CaO を0～10%、 ΣRO （Rは、Mg、Ca、Sr、Ba、およびZnからなる群より選択されるアルカリ土類金属を示す。）を0～18%、 Fe_2O_3 を0.1～7%、着色成分（Co、Mn、Ni、Cu、Cr、V、およびBiからなる金属の群から選択される金属酸化物を少なくとも1成分）を0～7%、含有す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項に記載の化学強化用ガラス。
- [請求項5] 請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載の化学強化用ガラス

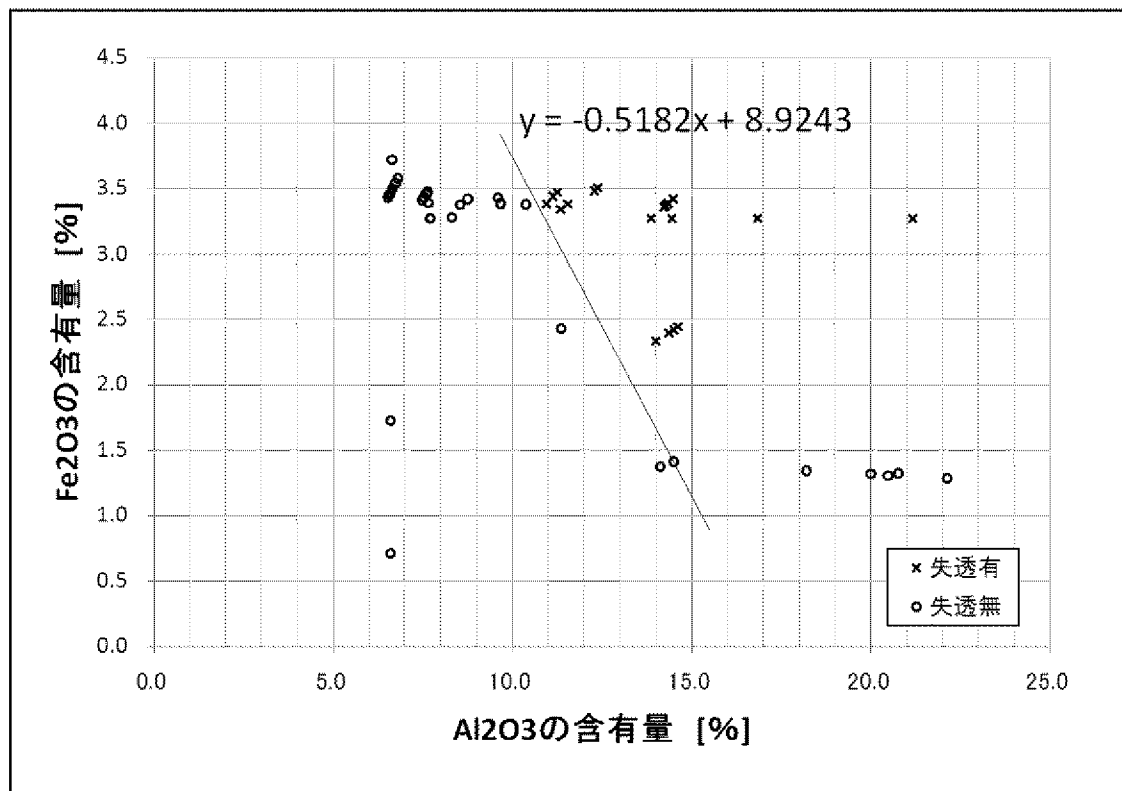
を化学強化処理して得られる化学強化ガラスであって、

表面に圧縮応力層を備え、

厚み0.8 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（先端部の角度は 136° ）を打ち込んだ際の破壊率が50%となるビッカース圧子の打ち込み荷重が7 kgf（68.65 N）以上であることを特徴とする化学強化ガラス。

[請求項6] 前記圧縮応力層の深さが $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、前記圧縮応力層の表面圧縮応力が300 MPa以上であることを特徴とする請求項5に記載の化学強化ガラス。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/056858

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C3/091(2006.01)i, C03C3/093(2006.01)i, C03C21/00(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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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 A	EP 600302 A1 (CORNING INC.), 18 November 1993 (18.11.1993), claims; page 5, lines 20 to 22; page 8, table I & US 5268335 A	1, 3-6 2
X Y A	Morten M. SMEDSKJAER, Sodium diffusion in boroaluminosilicate glasses, Journal of Non- Crystalline Solids, 2011, vol.357, pp.3744-3750	1, 4-6 1, 4-6 2, 3
Y	WO 2012/124757 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 20 September 2012 (20.09.2012), claims; paragraph [0161], table 1, examples 7, 8 & US 2014/0099501 A1 & KR 10-2014-0003546 A	1, 4-6

☐ 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
19 May 2015 (19.05.15)

Date of mailing of the international search report
02 June 2015 (02.06.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C03C3/091(2006.01)i, C03C3/093(2006.01)i, C03C21/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

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

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 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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）

INTERGLAD

C. 関連すると認められる文献

引用文献の 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 請求項の番号
X A	EP 600302 A1 (CORNING INCORPORATED) 1993.11.18, 特許請求の範囲, 第 5 頁第 20-22 行目, 第 8 頁の表 I & US 5268335 A	1, 3-6 2
X Y A	Morten M. SMEDSKJAER, Sodium diffusion in boroaluminosilicate glasses, Journal of Non-Crystalline Solids, 2011, vol.357, pp. 3744-3750	1, 4-6 1, 4-6 2, 3

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ 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

「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

「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

「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）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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

「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

「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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 9 . 0 5 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 2 . 0 6 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

永田 史泰

4 T

3 0 2 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の 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 請求項の番号
Y	WO 2012/124757 A1 (旭硝子株式会社) 2012. 09. 20, 特許請求の範囲, [0161] (表 1) の例 7, 8 & US 2014/0099501 A1 & KR 10-2014-0003546 A	1, 4-6