



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202216632 A

(43)公開日：中華民國 111 (2022) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：110131273

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 08 月 24 日

(51)Int. Cl. : C03C17/38 (2006.01)

C03C17/00 (2006.01)

A01N59/20 (2006.01)

(30)優先權：2020/10/30 日本

2020-183241

(71)申請人：日商日本板硝子股份有限公司 (日本) NIPPON SHEET GLASS CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：神谷和孝 KAMITANI, KAZUTAKA (JP)；寺岡有希 TERAOKA, YUKI (JP)；佐佐木輝幸 SASAKI, TERUYUKI (JP)；小用瑞穂 KOYO, MIZUHO (JP)

(74)代理人：劉法正；尹重君

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：18 項 圖式數：4 共 34 頁

(54)名稱

玻璃體

(57)摘要

本發明之玻璃體具備：具有第 1 面及第 2 面之板狀的玻璃板、以及形成於前述第 1 面且分散有銅離子之抗菌膜。

指定代表圖：

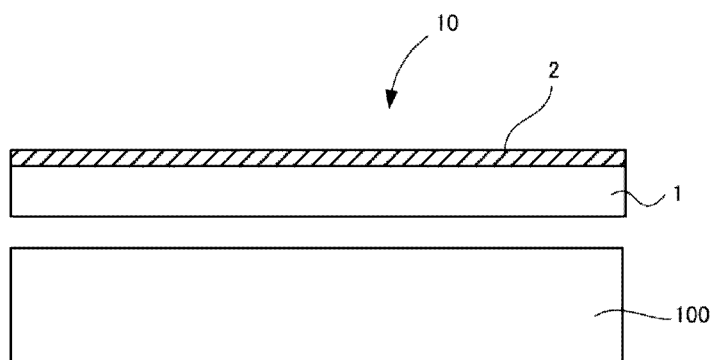
符號簡單說明：

1:玻璃板

2:抗菌膜

10:覆蓋構件

100:被保護構件



【圖1】



【發明摘要】

【中文發明名稱】

玻璃體

【中文】

本發明之玻璃體具備：具有第1面及第2面之板狀的玻璃板、以及形成於前述第1面且分散有銅離子之抗菌膜。

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

- 1:玻璃板
- 2:抗菌膜
- 10:覆蓋構件
- 100:被保護構件

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

玻璃體

【技術領域】

【0001】 本發明係關於玻璃體及其製造方法。

【先前技術】

【0002】 因近年的社會情勢，有提案一種於玻璃板表面施以抗菌或抗病毒加工之玻璃體(例如專利文獻1)。

【0003】 [先行技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本特表2014-511814號公報

【發明內容】

【0004】 [發明概要]

[發明欲解決之課題]

然而，如此的玻璃體亦無法說有充分的抗菌機能，過去一直期望進一步的改良。本發明係為了解決此問題而成者，目的為提供一種具有高抗菌性能之玻璃體及其製造方法。

【0005】 [用以解決課題之手段]

項1. 一種玻璃體，其具備：具有第1面及第2面之板狀的玻璃板、以及形成於前述第1面且分散有銅離子之抗菌膜。

【0006】 項2. 如項1之玻璃體，其中前述抗菌膜中不含有外徑為100nm以上之銅及銅的化合物粒子。

【0007】 項3. 如項1或2之玻璃體，其中前述抗菌膜含有氧化矽、氧化鋯、氧化鈦、及氧化鋁中之至少1者作為主成分。

【0008】 項4. 如項3之玻璃體，其中前述抗菌膜含有氧化矽作為主成分，且於前述抗菌膜之Si與O之網狀結構中含有前述銅離子。

【0009】 項5. 如項1至4中任一項之玻璃體，其中前述抗菌膜中相對於構成該抗菌膜之主成分含有1~40質量%之前述銅離子。

【0010】 項6. 如項1至5中任一項之玻璃體，其中前述抗菌膜之膜厚為20~500nm。

【0011】 項7. 如項1至6中任一項之玻璃體，其中將前述抗菌膜中厚度最大處之厚度規定為 D_{max} 、及將厚度最小處之厚度規定為 D_{min} 時，滿足 $D_{max}/D_{min} \leq 7$ 。

【0012】 項8. 如項7之玻璃體，其中前述抗菌膜中，厚度為前述 D_{min} 之處係位於前述玻璃板之端部。

【0013】 項9. 如項1至8中任一項之玻璃體，其中將前述抗菌膜之厚度規定為 D_1 、並將以600°C加熱前述玻璃體後前述抗菌膜之厚度規定為 D_2 時，滿足 $D_2/D_1 > 0.8$ 。

【0014】 項10. 如請求項1至9中任一項之玻璃體，前述抗菌膜含有屬網絡形成劑之酸性氧化物。

【0015】 項11. 如項1至10中任一項之玻璃體，其中前述抗菌膜含有硼。

【0016】 項12. 如項11之玻璃體，其中前述抗菌膜中相對於構成該抗菌膜之主成分含有0.1~10質量%之前述硼。

【0017】 項13. 如項1至12中任一項之玻璃體，其中將前述玻璃體浸漬於水中16小時後，前述銅離子之溶出量為前述浸漬前所含有之銅離子的20質量%以下。

【0018】 項14. 如項1至13中任一項之玻璃體，其可見光穿透率為90%以上。

【0019】 項15. 如項1至14中任一項之玻璃體，其中前述抗菌膜之表面粗度

Ra小於120nm。

【0020】 項16. 如項1至15中任一項之玻璃體，其霧度率為3%以下。

【0021】 項17. 如項1至16中任一項之玻璃體，其更具備形成於前述抗菌膜上至少一部分之耐指紋層。

【0022】 項18. 一種玻璃體之製造方法，其具備下述步驟：

將銅鹽及硼酸添加於含有矽烷氧化物之溶液，藉此生成塗佈液之步驟；

將前述塗佈液塗佈於玻璃板之至少一面之步驟；及

將塗佈有前述塗佈液之玻璃板加熱至預定溫度以上之步驟。

【0023】 [發明效果]

根據本發明可提供一種具有高抗菌性能之玻璃體。

【圖式簡單說明】

【0024】 [圖1]係顯示將本發明之玻璃體應用於覆蓋構件之一實施形態的截面圖。

[圖2]係顯示加熱塗佈液時之熱分析結果的圖形。

[圖3]係顯示實施例3之抗菌膜之銅分布的影像。

[圖4]係顯示作為參考例之分布有金屬銅之抗菌膜的影像。

【實施方式】

【0025】 [用以實施發明之形態]

以下，針對將本發明之玻璃體應用於覆蓋構件之一實施形態，一邊參照圖式進行說明。本實施形態之覆蓋構件係保護顯示器、鍵盤、電子黑板等被保護構件，且其係構成為從外部可視辨此等構件的形態。此外，顯示器除了指一般的桌上用顯示器之外，用於移動PC、平板PC、汽車導航等車載機器等各種機器之顯示器亦為所指對象。圖1為覆蓋構件之截面圖。

【0026】 如圖1所示，本實施形態之覆蓋構件10具備：具有第1面及第2面之

玻璃板1、以及積層於此玻璃板1之第1面的抗菌膜2。而且，此覆蓋構件10會以覆蓋上述被保護構件100之方式配置。此時，係以玻璃板1之第2面與被保護構件100相向之方式配置，且以抗菌膜2面向外部之方式配置。以下會詳細進行說明。

【0027】 <1.玻璃板>

玻璃板1例如可由下述玻璃形成：泛用的鈉鈣玻璃、硼矽酸玻璃、鋁矽酸鹽玻璃、透明玻璃、綠玻璃、UV綠玻璃、吸熱玻璃、隱私玻璃、無鹼玻璃等及其他玻璃。又，可令玻璃板1為藉由浮製法而成形之浮法玻璃。如此的玻璃板並不受限於本實施形態之覆蓋構件10，可用於本發明之玻璃體整體。而且，藉由浮製法可獲得具有平滑表面之玻璃板1。惟，玻璃板10亦可於主面具有凹凸，例如可為壓花玻璃。壓花玻璃可藉由稱為輥壓法(roll out method)之製法來成形。藉由此製法作成之壓花玻璃，通常會對沿著玻璃板之主面的一方向具有週期性凹凸。

【0028】 浮製法係將熔融玻璃連續供給於熔融錫等熔融金屬上，使供給之熔融玻璃在熔融金屬上流動，藉此成形為帶板狀。如此成形之玻璃稱為玻璃帶。

【0029】 玻璃帶隨著往下游側而冷卻，並於冷卻固化後藉由滾筒將其從熔融金屬拉起。接著，藉由滾筒將其往退火爐搬運並在退火後將其切斷。如此就獲得浮法玻璃板。於此，將浮法玻璃板中與熔融金屬接觸之面稱為底面，將與其相反之面稱為頂面。底面及頂面可為未研磨。此外，因為底面接觸了熔融金屬，所以熔融金屬為錫時，底面所含有之氧化錫濃度會變得大於頂面所含有之氧化錫濃度。而且，本實施形態中玻璃板1之第1面為底面，第2面為頂面。

【0030】 又，因為底面即第2面在從熔融金屬拉起後還會藉由滾筒來搬運，所以皆知其會因為滾筒而產生所謂微裂痕的傷痕。因此，一般而言，在浮法玻璃板之底面會比頂面產生更多傷痕。

【0031】 玻璃板1之厚度雖無特別限制，但為了減輕重量以薄的較好。例如宜為0.2~3mm，更宜為0.6~2.5mm。此是因為若玻璃板10過薄，則強度會降低，

若過厚，則透過覆蓋構件10而被視辨之被保護構件100恐會產生歪曲。

【0032】 玻璃板1通常可為平板，但亦可為曲板。特別是，應予保護之被保護構件的表面形狀為曲面等非平面時，玻璃板1宜具有適合其之非平面形狀的主面。此情況下，玻璃板1可彎曲成其整體具有一定曲率，亦可局部地彎曲。玻璃板1之主面例如可由多個平面以曲面相互連接而構成。玻璃板1之曲率半徑例如可設為5000mm以下。此曲率半徑之下限值例如可設為10mm以上，但特別是在局部彎曲之部位可為更小，例如可設為1mm以上。

【0033】 可將如下組成之玻璃板用於覆蓋構件。在以下，只要無特別聲明，表示玻璃板1之成分的%記號係全部意指mol%。又，本說明書中所謂「實質上由...構成」意指所列舉成分之含有率的合計佔99.5質量%以上，宜為佔99.9質量%以上，較佳為佔99.95質量%以上。「實質上不含有」意指該成分之含有率為0.1質量%以下，宜為0.05質量%以下。

【0034】 本案發明人基於已作為適合利用浮製法來製造玻璃板之玻璃組成而被廣泛使用之浮板玻璃的組成(以下，有時稱為「狹義SL」或僅稱為「SL」)，研製出一種組成物，其可在所屬技術領域中具有通常知識者認為是適合浮製法之鈉鈣矽酸鹽玻璃(以下，有時稱為「廣義SL」)的組成範圍內，具體係在如下之質量%範圍內，使 T_2 、 T_4 等特性盡可能的近似於狹義SL且同時提升狹義SL的化學強化特性。

SiO_2 65~80%

Al_2O_3 0~16%

MgO 0~20%

CaO 0~20%

Na_2O 10~20%

K_2O 0~5%

【0035】 以下，針對構成玻璃板1之玻璃組成的各成分進行說明。

(SiO₂)

SiO₂係構成玻璃板1之主要成分，若其含有率過低則玻璃之耐水性等化學耐久性及耐熱性會下降。另一方面，若SiO₂之含有率過高，則在高溫下之玻璃板1之黏性會變高，熔解及成形會變得困難。因此，SiO₂之含有率以66~72mol%之範圍較為適當，宜為67~70mol%。

【0036】 (Al₂O₃)

Al₂O₃此一成分係用以提升玻璃板1之耐水性等化學耐久性，並進一步使玻璃中之鹼金屬離子的移動變得容易，藉此提高化學強化後之表面壓縮應力，並且使應力層深度變深。另一方面，若Al₂O₃之含有率過高，則會使玻璃熔液之黏度增加，在T₂、T₄增加的同時玻璃熔液的澄清度會惡化，變得難以製造高品質的玻璃板。

【0037】 因此，Al₂O₃之含有率以1~12mol%之範圍較為適當。Al₂O₃之含有率宜為10mol%以下，且宜為2mol%以上。

【0038】 (MgO)

MgO係提升玻璃之熔解性的必要成分。由獲得此效果的觀點來看，宜在此玻璃板1添加有MgO。又，若MgO之含有率低於8mol%，則化學強化後之表面壓縮應力會下降，應力層深度有變淺之傾向。另一方面，若增加含有率到超過適量，則藉由化學強化而得之強化性能會下降，特別是表面壓縮應力層之深度會急遽變淺。雖然此一不良影響在鹼土類金屬氧化物之中以MgO為最少，但此玻璃板1中MgO之含有率為15mol%以下。又，若MgO之含有率高，在T₂、T₄增加的同時玻璃熔液之澄清度會惡化，變得難以製造高品質的玻璃板。

【0039】 因此，此玻璃板1中MgO之含有率係在1~15mol%之範圍，宜為8mol%以上且12mol%以下。

【0040】 (CaO)

CaO有降低高溫下之黏性的效果，但若含有率過高而超過適度的範圍，則玻璃板1會變得容易失透明化，同時玻璃板1中之鈉離子的移動受阻。不含有CaO時，會有化學強化後之表面壓縮應力下降之傾向。另一方面，若含有超過8mol%的CaO，則化學強化後之表面壓縮應力會顯著下降，壓縮應力層深度顯著變淺，同時玻璃板1會變得容易失透明化。

【0041】 因此，CaO之含有率以1~8mol%之範圍較為適當。CaO之含有率宜為7mol%以下且宜為3mol%以上。

【0042】 (SrO、BaO)

SrO、BaO會使玻璃板1之黏性大幅下降，少量含有即有比起CaO更顯著之使液相溫度 T_L 下降之效果。但是，SrO、BaO即便只添加極少量，也會顯著妨礙玻璃板1中之鈉離子的移動，使表面壓縮應力大幅下降，且壓縮應力層之深度會變得相當淺。

【0043】 因此，此玻璃板1中宜實質上不含有SrO、BaO。

【0044】 (Na₂O)

Na₂O係藉由鈉離子取代鉀離子以增大表面壓縮應力而使表面壓縮應力層之深度變深的成分。但是，若增加含有率到超過適量，則化學強化處理中之應力緩和就會超過在化學強化處理中離子交換所致之表面壓縮應力的發生，結果會有表面壓縮應力下降之傾向。

【0045】 又，Na₂O係用以提升熔解性並使 T_4 、 T_2 下降的成分，另一方面，若Na₂O之含有率過高，則玻璃之耐水性會顯著下降。若玻璃板1中Na₂O之含有率為10mol%以上，會充分獲得使 T_4 、 T_2 下降之效果，若超過16mol%則應力緩和所致之表面壓縮應力的下降會變得顯著。

【0046】 因此，本實施形態之玻璃板1中之Na₂O含有率以10~16mol%之範

圍較為適當。 Na_2O 之含有率宜為12mol%以上，且較佳為15mol%以下。

【0047】 (K_2O)

K_2O 與 Na_2O 相同，係使玻璃熔解性提升之成分。又， K_2O 之含有率在較低範圍，化學強化中之離子交換速度會增加，表面壓縮應力層之深度變深，另一方面，會使玻璃板1之液相溫度 T_L 下降。因此，宜以低含有率含有 K_2O 。

【0048】 另一方面，相較起 Na_2O ， K_2O 使 T_4 、 T_2 下降之效果較小，但大量含有 K_2O 會阻礙玻璃熔液的澄清。又， K_2O 之含有率變得越高，化學強化後之表面壓縮應力會越下降。因此， K_2O 之含有率以0~1mol%之範圍較為適當。

【0049】 (Li_2O)

Li_2O 即便只含有少量也會使壓縮應力層之深度顯著下降。又，對包含 Li_2O 之玻璃物品以硝酸鉀單獨之熔融鹽進行化學強化處理時，其熔融鹽劣化之速度明顯快於不含 Li_2O 之玻璃物品。具體而言，以相同熔融鹽重複進行化學強化處理時，在較少次數下，形成於玻璃表面之表面壓縮應力就會下降。因此，本實施形態之玻璃板1中，可含有1mol%以下之 Li_2O ，但宜為實質不含有 Li_2O 。

【0050】 (B_2O_3)

B_2O_3 係使玻璃板1之黏性降低並改善熔解性之成分。但是，若 B_2O_3 之含有率過高，則玻璃板1會變得容易分相，玻璃板1之耐水性下降。又，恐將產生 B_2O_3 與鹼金屬氧化物所形成之化合物揮發而損害玻璃熔解室之耐火物之情形。進一步而言，含有 B_2O_3 會使化學強化中之壓縮應力層之深度變淺。因此， B_2O_3 之含有率以0.5mol%以下較為適當。就本發明而言，較佳為玻璃板1實質上不含有 B_2O_3 。

【0051】 (Fe_2O_3)

通常Fe係以 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 之狀態存在於玻璃中，並作為著色劑發揮作用。 Fe^{3+} 係提高玻璃之紫外線吸收性能的成分， Fe^{2+} 係提高熱線吸收性能的成分。將玻璃板1作為顯示器的覆蓋玻璃使用時，謀求著色不顯眼，因此Fe之含有率宜少。但是，

大多會隨工業原料而不可避免地混入Fe。因此，將玻璃板1整體以100質量%表示時，換算為Fe₂O₃之氧化鐵的含有率可設為0.15質量%以下，較宜為0.1質量%以下，更宜為0.02質量%以下。

【0052】 (TiO₂)

TiO₂係使玻璃板1之黏性下降同時提高化學強化所致之表面壓縮應力的成分，但有造成玻璃板1黃色著色的情況。因此，TiO₂之含有率以0~0.2質量%較為適當。又，有時隨通常使用的工業原料而不可避免地混入，而在玻璃板1中含有0.05質量%左右。若為這種程度之含有率，不會造成玻璃著色，因此亦可包含於本實施形態之玻璃板1中。

【0053】 (ZrO₂)

已知特別是在以浮製法製造玻璃板時，會有ZrO₂從構成玻璃熔融窯的耐火磚混入玻璃板1之情況，其含有率為0.01質量%左右。另一方面，ZrO₂係使玻璃之耐水性提升且提高化學強化所致之表面壓縮應力的成分。但是，ZrO₂的高含有率有引起作業溫度T₄上昇、液相溫度T_L急遽上昇之情況，且在利用浮製法製造玻璃板時，包含析出之Zr的結晶容易作為異物殘留於所製造之玻璃中。因此，ZrO₂之含有率以0~0.1質量%較為適當。

【0054】 (SO₃)

浮製法中，硫酸鈉(Na₂SO₄)等硫酸鹽被作為澄清劑而廣泛使用。硫酸鹽在熔融玻璃中分解而產生氣體成分，藉此促進玻璃熔液之除氣，但氣體成分之一部分會作為SO₃熔解並殘留於玻璃板1中。本發明之玻璃板1中，SO₃宜為0~0.3質量%。

【0055】 (CeO₂)

CeO₂係作為澄清劑使用。藉由CeO₂，熔融玻璃中會產生O₂氣體，因此CeO₂有助於除氣。另一方面，若CeO₂過多，則玻璃會被著色成黃色。因此，CeO₂之含量宜為0~0.5質量%，較宜為0~0.3質量%，更宜為0~0.1質量%。

【0056】 (SnO₂)

眾所周知，藉由浮製法成形之玻璃板中，在成型時，錫會從錫浴擴散至玻璃板之接觸錫浴的面，而該錫係以SnO₂存在。又，混合至玻璃原料的SnO₂有助於除氣。本發明之玻璃板1中，SnO₂宜為0~0.3質量%。

【0057】 (其他成分)

本實施形態之玻璃板1宜實質上由上述所列舉之各成分構成。惟，本實施形態之玻璃板1亦可含有上述列記之成分以外之成分，且宜以各成分之含有率低於0.1質量%之範圍來含有。

【0058】 作為容許含有的成分，可例示出As₂O₅、Sb₂O₅、Cl、F，其等為上述SO₃與SnO₂以外，以熔融玻璃之除氣為目的而添加者。但是，由於對環境造成重大不良影響等理由，宜不添加As₂O₅、Sb₂O₅、Cl、F。又，容許含有之其他例為ZnO、P₂O₅、GeO₂、Ga₂O₃、Y₂O₃、La₂O₃。即使為源自工業上可使用之原料的上述以外之成分，若在不超過0.1質量%之範圍內則亦可接受。由於此等成分係因應需求而適當添加、或不可避免地混入之物質，故本實施形態之玻璃板1實質上不含有此等成分亦無妨。

【0059】 (密度(比重)：d)

藉由上述組成，本實施形態之玻璃板1的密度可減少至2.53g·cm⁻³以下，進一步為2.51g·cm⁻³以下，依據情況為2.50g·cm⁻³以下。

【0060】 就浮製法等而言，若玻璃種類間之密度差異大，則會有轉換要製造的玻璃種類時，密度較高的熔融玻璃滯留於熔融窯的底部，而對種類的轉換產生阻礙的情況。現在，以浮製法量產之鈉鈣玻璃的密度為約2.50g·cm⁻³。因此，若考量利用浮製法進行量產，玻璃板1之密度宜近似上述值，具體而言，為2.45~2.55g·cm⁻³，特別是宜為2.47~2.53g·cm⁻³，更宜為2.47~2.50g·cm⁻³。

【0061】 (彈性模數：E)

若進行伴隨離子交換之化學強化，會有玻璃基板產生翹曲的情況。為了抑制此翹曲，玻璃板1之彈性模數宜高。根據本發明，玻璃板1之彈性模數(楊氏模數：E)可增加至70GPa以上，進一步為增加至72GPa以上。

【0062】 以下，針對玻璃板1之化學強化進行說明。

(化學強化之條件與壓縮應力層)

使包含鈉之玻璃板1與包含離子半徑大於鈉離子之一價陽離子的熔融鹽、宜為包含鉀離子的熔融鹽接觸，並利用上述一價陽離子取代玻璃板1中之鈉離子，藉由進行上述離子交換處理，可以實施本發明之玻璃板1的化學強化。藉此會形成於表面賦予壓縮應力之壓縮應力層。

【0063】 作為熔融鹽，典型上可舉出硝酸鉀。亦可使用硝酸鉀與硝酸鈉之混合熔融鹽，但因為混合熔融鹽之濃度管理困難，宜為硝酸鉀單獨之熔融鹽。

【0064】 強化玻璃物品中之表面壓縮應力與壓縮應力層深度，不只可藉由該物品之玻璃組成來控制，亦可藉由離子交換處理中之熔融鹽的溫度與處理時間來控制。

【0065】 藉由令以上之玻璃板1與硝酸鉀熔融鹽接觸，可獲得表面壓縮應力非常高、進一步而言為壓縮應力層之深度非常深的強化玻璃物品。具體而言，可獲得表面壓縮應力為600MPa以上、700MPa以上或750MPa以上的強化玻璃物品。又，亦可獲得壓縮應力層之深度為4 μ m以上、6 μ m以上、15 μ m以上或20 μ m以上的強化玻璃物品。

【0066】 <2.抗菌膜>

接下來針對抗菌膜2進行說明。抗菌膜2宜包含屬Si之氧化物之氧化矽，且以氧化矽為主成分。若以氧化矽為主成分，會使膜之折射率降低，適合抑制膜之反射率。惟，抗菌膜2亦可包含氧化矽以外之成分，亦可包含：部分包含氧化矽之成分。此外，除氧化矽之外，例如可將氧化鋯、氧化鈦、及氧化鋁等作為主成分。

惟，以下在代表例方面係針對以氧化矽作為主成分之情況進行說明。此外，於此所指之主成分，意指抗菌膜中含有50質量%以上的成分。

【0067】關於部分包含氧化矽之成分，該成分舉例言之，係包含由矽原子及氧原子所構成之部分，並於此部分之矽原子或氧原子鍵結有兩原子以外之原子、官能基或其他。作為矽原子及氧原子以外之原子，例如可例示出氮原子、碳原子、氫原子、及以下段落所記述之金屬元素。作為官能基，例如可例示出以下段落中記述為R之有機基。如此的成分，由其並非僅由矽原子及氧原子構成的點來看，嚴謹而言並非氧化矽。但是，在記述抗菌膜2之特性上，宜將矽原子及氧原子所構成之氧化矽部分亦作為「氧化矽」來處理，此與該領域之習慣用法亦為一致。本說明書中，氧化矽部分亦作為氧化矽來處理。從以上說明可明確得知，氧化矽中之矽原子與氧原子之原子比亦可並非為化學計量上的(1：2)。

【0068】抗菌膜2可包含氧化矽以外之金屬氧化物，具體而言為包含矽以外物質之金屬氧化物成分或金屬氧化物部分。抗菌膜2可包含之金屬氧化物雖無特別限制，但例如為選自於由Al、Ti、Zr、Ta、Nb、Nd、La、Ce及Sn所構成群組中之至少1種金屬元素的氧化物。抗菌膜2可包含氧化物以外之無機化合物成分，例如氮化物、碳化物、鹵化物等，亦可包含有機化合物成分。

【0069】氧化矽等之金屬氧化物，可由可水解之有機金屬化合物來形成。作為可水解之矽化合物可舉出式(1)所示之化合物。



R為包含選自烷基、乙烯基、環氧基、苯乙烯基、甲基丙烯醯基及丙烯醯基中之至少1種的有機基。Y為選自烷氧基、乙醯氧基、烯氧基及胺基中之至少1種的可水解有機基或鹵素原子。鹵素原子宜為Cl。n為由0至3的整數，宜為0或1。

【0070】作為R，宜為烷基，例如碳數1~3之烷基，特別合適者為甲基。作為Y，宜為烷氧基，例如碳數1~4之烷氧基，特別合適者為甲氧基及乙氧基。亦

可組合使用2種以上之上述式所示之化合物。作為如此之組合，可舉例如：併用n為0之四烷氧基矽烷與n為1之單烷基三烷氧基矽烷。

【0071】 式(1)所示化合物於水解及聚縮合後，形成矽原子透過氧原子互相鍵結之網狀結構。此結構中，R所示之有機基係以直接鍵結於矽原子之狀態被包含。

【0072】 抗菌膜2之厚度例如宜為20~500nm，更宜為30~200nm，尤宜為40~80nm。

【0073】 抗菌膜2為了發揮抗菌機能而含有銅。具體而言，係在Si與O之網狀結構中，離子鍵結有銅。如此一來，抗菌膜2整面分散有銅。相對於構成抗菌膜2之主成分(例如氧化矽、氧化鋯、氧化鈦、及氧化鋁)，抗菌膜2中之銅離子含有率例如宜為1~40質量%，更宜為5~25質量%。

【0074】 又，抗菌膜2有時含有網絡形成劑(network former)之酸性氧化物，例如硼、磷等。此外，於此所指之網絡形成劑係表示：有助於形成玻璃之網眼之元素的氧化物。其如後述，係製造時所使用之塗佈液所含有的硼或磷的一部分殘留於抗菌膜2中者。相對於構成抗菌膜2之主成分(例如氧化矽、氧化鋯、氧化鈦、及氧化鋁)，殘留於抗菌膜2中之硼或磷的含有率例如宜為0.1~10質量%，更宜為0.2~2質量%。此外，若硼含量多，恐有損抗菌膜2之耐磨損性。

【0075】 <3.抗菌膜之形成方法>

抗菌膜2之形成方法無特別限定，例如可如以下般形成。首先，使上述構成基質之材料，例如四乙氧基矽烷在酸性條件下成為溶液，生成前驅物液。接下來，於此前驅物液中添加硝酸銅、氯化銅等銅鹽，並因應需求添加硼酸或磷酸，藉此生成抗菌膜用塗佈液。此塗佈液中之銅鹽添加量，例如宜為0.1~5質量%，更宜為0.2~2質量%。若銅鹽濃度過高，則有覆蓋構件10之可見光穿透率減低且霧度變高之虞。另一方面，若銅鹽濃度過低，則有無法發揮抗菌機能之虞。又，此塗佈

液中之硼酸或磷酸之添加量，例如宜為0.01~5質量%，更宜為0.05~1質量%。

【0076】此外，作為銅鹽，由抑制銅離子還原的觀點來看，宜使用硝酸銅。另一方面，將氯化銅做為銅鹽添加時，抗菌膜中金屬銅變得易於析出，加熱溫度無法上升，抗菌膜2之硬度亦可能變得比使用硝酸鹽時低。因此，宜一併添加還原銅離子之效果低之相對離子的鹽。這種鹽的例子，可舉例如硝酸鹽、碳酸鹽，尤宜使用硝酸鹽。

【0077】接下來，將塗佈液塗佈於洗淨之玻璃板1的第1面。塗佈方法雖無特別限定，但例如可採用流動施膜法、噴塗法、旋塗法。其後，將已塗佈之塗佈液藉由烘箱等在預定溫度(例如80~120°C)下乾燥，以使溶液中之醇成分、硼或磷酸與醇反應而生成之酯化合物揮發，然後，為了例如水解及有機鏈之分解，而使其在預定溫度(例如200~500°C)下燒結，若如此為之，則可獲得抗菌膜2。

【0078】於此，針對添加硼或磷時之效果進行說明。以下特別針對將硼作為硼酸添加之情況進行說明。若於上述前驅物添加硝酸銅及硼酸，則硝酸銅之銅會作為銅離子分散於溶液內，硼酸之硼會共價鍵結於Si與O之網狀結構。接下來，若加熱已塗佈之塗佈液，則網狀結構之硼會被銅取代，銅會離子鍵結於網狀結構中。如此一來，會促進抗菌膜2整體中之銅的分散。接下來，被取代之硼會酯化而從塗佈液揮發逸散。藉此，網狀結構內之縫隙變多，氧變得易於通過。此外，並非全部的硼皆酯化而揮發逸散，一部分的硼仍會殘留於網狀結構內。

【0079】網狀結構內，銅與氧係離子鍵結，鍵結角的自由度大，因此加熱所致之膜收縮會變大。其結果，可使燒製後之抗菌膜2變得緻密。

【0080】於此，針對塗佈液在加熱中之熱分析的例子進行說明。圖2係顯示將塗佈液塗佈於玻璃板後，以10°C/分升溫至600°C時的重量減少(TG)與示差熱分析(DTA)。於此例示之塗佈液含有：丙二醇單甲基醚(PGME)、純化水、硝酸銅、硼酸、正矽酸乙酯。

【0081】如圖2所示，若進行升溫，則大概在100°C以下醇及水就會揮發，之後，在約120°C下PGME及酯化之硼會揮發。伴隨於此，膜之重量急劇減少，可明瞭膜收縮正在進行。如此這般，藉由使塗佈液含有硼，酯化之硼會揮發逸散，因此可減少抗菌膜中之殘留有機物的量。另一方面，若是不含有硼，在醇及水會揮發逸散之100°C前後膜便開始硬化，但是酯化之硼的揮發逸散溫度為約120°C以上，因此藉由添加硼酸會讓膜的硬化在比較高之溫度下發生，時間點上會變得較晚。

【0082】又，藉由含有銅可降低有機物之燃燒溫度。例如，如圖2所示，此塗佈液在約280°C附近有作為峰值之有機物燃燒，且膜之重量減少了，因此可明瞭膜收縮正在進行。如此這般，若於塗佈液添加硼與銅，則2次膜收縮開始之溫度接近，因此可使整體的膜收縮程度變大。其結果，可使抗菌膜2變得緻密，可將銅穩固地固定於網狀結構內。因此，可抑制銅從抗菌膜2溶出。另一方面，若塗佈液中不含有銅，則有機物之燃燒溫度會超過400°C，因此從最初之膜收縮到有機物之燃燒溫度為止的時間變長。其結果，很有可能藉由最初之膜收縮網狀結構就被固定，即使在400°C附近有有機物燃燒，也不會再進行膜收縮。

【0083】於此所指之緻密，例如可定義為：當以600°C加熱覆蓋構件10，將加熱後之抗菌膜2厚度規定為D1、將加熱前之抗菌膜2厚度規定為D2時， $D2/D1 > 0.8$ 。即，於此所指之緻密意指：網狀結構構築成即便以高溫加熱覆蓋構件10，抗菌膜仍不會收縮20%以上之程度。此外，測定厚度D1、D2之處並無特別限定，但設為抗菌膜2之同一處或是其附近。

【0084】如以上所述，若加熱後之抗菌膜2中殘留硼，因硼(BO^-)有吸引銅離子之效果，故可抑制銅離子凝集而成為氧化銅等結晶。此外，塗佈液中若含有硼或磷，雖然可獲得如上述之效果，但即使不含有也會進行一定程度的膜收縮。又，若以較上述更高溫度燒製塗佈液，可使其變得緻密。

【0085】 應用流動施膜法的情況下，係藉由塗佈液從玻璃板1上端往下端流動而將塗佈液塗佈於玻璃板1整體，因此抗菌膜2往往會變成在玻璃板1之上端附近最厚、在下端附近最薄。於此，若將抗菌膜2之厚度中最厚處之厚度設為 D_{max} ，最薄處之厚度設為 D_{min} ，為使厚度差不會變得過大，宜滿足 $D_{max}/D_{min} \leq 7$ 。

【0086】 <4.覆蓋構件之光學特性>

就如上所述之形成有抗菌膜2之覆蓋構件10的光學特性而言，例如可見光穿透率宜為85%以上，更宜為90%以上。又，覆蓋構件10之霧度率，例如為20%以下，進一步為15%以下，特別是10%以下，根據情況可為1~8%，進一步可為1~6%。

【0087】 又，光澤(gloss)可藉由鏡面光澤度來評價。覆蓋構件10之60°鏡面光澤度例如為60~130%，進一步為70~120%，特別是80~110%。此等鏡面光澤度係針對形成有抗菌膜2之面進行測定之值。此外，作為汽車導航等車載機器之顯示器的覆蓋構件，一般使用表現出120~140%之光澤者。

【0088】 60°鏡面光澤度G與霧度率H(%)之間，宜成立關係式(a)，更宜成立關係式(b)。

$$H \leq -0.2G + 25 \quad (a)$$

$$H \leq -0.2G + 24.5 \quad (b)$$

【0089】 此外，光澤可遵循JIS Z8741-1997之「鏡面光澤度測定方法」之「方法3(60度鏡面光澤)」來測定，霧度可遵循JIS K7136：2000來測定。

【0090】 <5.特徵>

本實施形態之覆蓋構件10可發揮以下效果。即，如上述般於抗菌膜2整體分散有銅離子，因此例如細菌與銅離子變得容易接觸，便可容易發揮抗菌性能。於此所指之分散係表示：例如後述這般，將抗菌膜2之任意處劃分為 $1\mu\text{m}$ 見方之區域時，在各區域存在有銅離子的狀態。又，於此所指之銅離子並非凝集體，係特別表示抗菌膜2實質上不包含外徑100nm以上之銅的凝集體。或者表示，例如以

EDX進行分析時，抗菌膜2實質上不包含銅及銅化合物之結晶(例如，10nm左右之外徑)。

【0091】如上述這般，在抗菌膜2中，銅離子被保持於網狀結構中，但藉由其一部分溶出至抗菌膜2之表面而會展現出抗菌性能(或抗病毒性能)。惟，若銅離子的溶出速度過快，就不能經過長期仍維持抗菌性能。相對於此，本實施形態之覆蓋構件10中，抗菌膜2係如上所述緻密地形成，因此可將銅離子穩固地保持於網狀結構內。特別是，因為銅離子為小離子，若上述網狀結構不緻密，會有隨著時間經過而溶出大半之虞。對此，藉由如上述這般生成緻密的抗菌膜2，便可將銅離子穩固地保持在網狀結構內，可抑制銅離子從抗菌膜2溶出。其結果，經過長期仍可維持抗菌效果。作為用以維持所述抗菌性能的指標，例如將覆蓋構件(玻璃體)浸漬於水中16小時後之銅的溶出量，宜為浸漬前之銅的40%以下，更宜為20質量%以下。

【0092】 <6.變形例>

以上，雖針對本發明之一實施形態進行了說明，但本發明並不限定於上述實施形態，只要不脫離其旨趣，可有種種的變更。此外，以下之變形可適宜進行組合。

【0093】 <6-1>

可使抗菌膜2具有防眩機能。其方法例如可採用以下方法。首先，若在玻璃板1之表面形成凹凸，則亦可在積層於其上之抗菌膜2形成凹凸。因此，藉由該凹凸可發揮防眩機能。

【0094】抗菌膜2之表面粗度Ra例如宜為120nm以下，更宜為100nm以下。另一方面，抗菌膜2之表面粗度Ra例如宜為20nm以上，更宜為40nm以上。如此這般，若抗菌膜2之表面粗度Ra為20nm以上且小於120nm，可發揮防眩機能。此外，表面粗度Ra係藉由JIS B0601：2001而定之粗度曲線的算術平均粗度。此點在本

說明書通篇皆為相同。又，抗菌膜2之表面之Rsm宜超過0 μ m且為35 μ m以下，更宜為1 μ m~30 μ m，尤宜為2 μ m~20 μ m。Rsm係藉由JIS B0601：2001而定之粗度曲線要素的平均長度。不過大的Rsm適合用於抑制所謂的閃光(sparkle)。

【0095】 如上所述，為了在抗菌膜2之表面形成凹凸，需要在玻璃板1之表面形成凹凸，但是為此，例如可在玻璃板1之底面積層抗菌膜2。

【0096】 藉由在玻璃板1之底面施以蝕刻，可去除氧化錫濃度高之層。因為氧化錫之折射率大，將其去除可提升穿透率。進一步而言，藉由蝕刻，會在底面形成具有預定表面粗度之微少的凹凸。底面之表面粗度Ra例如宜為10~500nm，更宜為40~200nm，尤宜為50~150nm。如此這般，若在玻璃板1之底面形成凹凸，則可利用此在抗菌膜2形成防眩用的凹凸。

【0097】 此外，在玻璃板1形成預定之表面粗度的方法，可舉例如毛玻璃化處理(frosting)、噴砂處理(sand blasting)、濕噴砂處理(wet blasting)等表面處理。毛玻璃化處理例如為以下處理：將玻璃板浸漬於氟化氫與氟化銨之混合溶液中對浸漬面進行化學表面處理，藉此在玻璃板表面形成凹凸。噴砂處理例如為以下處理：藉由將結晶質二氧化矽粉、碳化矽粉等以加壓空氣噴吹於玻璃板表面，藉此在玻璃板表面形成凹凸。又，在如此這般形成凹凸後，為了統整表面形狀，一般會在玻璃板表面進行化學蝕刻。藉此可去除噴砂處理等產生之裂縫。蝕刻宜使用下述方法：將被處理物之玻璃板浸漬在以氟化氫為主成分之溶液中。

【0098】 濕噴砂處理係以下處理：將氧化鋁等個體粒子所構成之磨粒與水等液體均一攪拌成漿狀者，然後使用壓縮空氣將其由噴嘴高速噴射至玻璃板表面，藉此在玻璃板表面形成凹凸。

【0099】 此外，上述說明中係在玻璃板1之底面施以蝕刻，藉此形成凹凸，但亦可在頂面施以蝕刻，於頂面積層抗菌膜2。

【0100】 <6-2>

在抗菌膜2形成凹凸之方法，還有以下方法。即，可使抗菌膜2含有微粒子，藉此在抗菌膜2之表面形成凹凸。

【0101】 微粒子之形狀雖無特別限制，但宜為球狀。微粒子可實質上由球狀粒子構成。惟，微粒子之一部分亦可具有球狀以外之形狀，例如平板狀之形狀。微粒子為僅由球狀粒子構成亦無妨。於此，球狀粒子係指通過重心之最長徑相對於最短徑之比為1以上且1.8以下、特別是1以上且1.5以下、並且表面由曲面所構成的粒子。球狀粒子之平均粒徑可為5nm~200nm，進一步為10nm~100nm，特別是20nm~60nm。球狀粒子之平均粒徑係藉由各個粒徑之平均而定，該各個粒徑具體而言為上述最短徑與最長徑之平均值，但其測定最好是基於SEM影像以30個、宜以50個粒子作為對象來實施。藉由使用如此之微粒子，可在抗菌膜2形成適當的表面粗度Ra。

【0102】 構成微粒子之材料雖無特別限制，但宜包含金屬氧化物，特別是氧化矽。惟，金屬氧化物例如亦可包含選自於由Al、Ti、Zr、Ta、Nb、Nd、La、Ce及Sn所構成群組中之至少1種金屬元素的氧化物。

【0103】 又，微粒子亦可為頁矽酸鹽(phylllosilicate)礦物粒子。頁矽酸鹽礦物粒子所含之頁矽酸鹽礦物亦稱為層狀矽酸鹽礦物。作為頁矽酸鹽礦物，可舉例如：高嶺石、狄克石、珍珠石、禾樂石等高嶺土礦物；纖蛇紋石、蜥蛇紋石、鎂鋁蛇紋石等蛇紋石；蒙脫石、鋁膨潤石等2八面體型膨潤石；鎂膨潤石、鋰膨潤石、鋅膨潤石等3八面體型膨潤石；白雲母、鈉雲母、伊來石、綠鱗石等2八面體型雲母；金雲母、鐵雲母、鋰雲母等3八面體型雲母；珍珠雲母等2八面體型脆雲母；綠脆雲母、鉬鐵脆雲母等3八面體型脆雲母；全鋁綠泥石等2八面體型綠泥石；鋰綠泥石(Cookeite)、鋁綠泥石等2・3八面體型綠泥石；斜鎂綠泥石、鮎綠泥石等3八面體型綠泥石；葉蠟石、滑石、2八面體型蛭石、3八面體型蛭石。頁矽酸鹽礦物粒子宜包含屬於膨潤石、高嶺土、或滑石之礦物。作為屬於膨潤石之礦物，

以蒙脫石較為合適。此外，蒙脫石屬於單斜晶系，高嶺土屬於三斜晶系，滑石屬於單斜晶系或三斜晶系。

【0104】 如此的抗菌膜2可依與上述抗菌膜2相同方式來形成。即，可將微粒子分散液混合於上述塗佈液中，並將此塗佈於玻璃板表面後進行燒結，藉此形成表面具有凹凸之抗菌膜2。

<6-3>

亦可在抗菌膜2之表面形成耐指紋層。藉由形成耐指紋膜，在覆蓋構件10上之滑擦(swipe)操作會變得容易，並且易於擦掉指紋等髒污。

【0105】 耐指紋膜例如可如下述般來形成。耐指紋膜可具有疏水特性及疏油特性，即具有兩疏溶媒特性，以將水及油所導致之覆蓋構件10的濕潤抑制到最低限度。所以，具有耐指紋膜之表面的濕潤特性不只表面必須為疏水性，即表面與水間之接觸角宜大於90°，亦必須為疏油性，即表面與油間之接觸角宜大於50°。

【0106】 耐指紋膜例如可設為包含下述矽烷之膜：含有烷基及/或氟烷基之矽烷，例如3,3,3-三氟丙基三甲氧基矽烷或戊基三乙氧基矽烷。

【0107】 耐指紋膜可為氟系表面層，其係以具有烴基之化合物為基底，且其中C-H鍵結已有部分或實質上全部被取代為C-F鍵結。如此的化合物宜設為例如式 $(R_F)_nSiX_{4-n}$ 所示之全氟烴，式中， R_F 為 $C_1\sim C_{22}$ -烷基全氟烴或-烷基全氟聚醚，且宜為 $C_1\sim C_{10}$ -烷基全氟烴或-烷基全氟聚醚， n 為1~3之整數， X 為水解性基，例如鹵素或烷氧基-OR(此處 R 例如表示線狀或分枝狀之具有1~6個碳原子之烴)。此時，水解性基 X 例如會與玻璃基板之塗層的末端OH基反應，如此一來，可藉由形成對此基之共價鍵結而進行鍵結。基於末端之氟表面鍵結的極性低，全氟烴宜被用來使表面之表面能降低。

【0108】 耐指紋膜例如可衍生自具有氟末端基之分子鏈的單層、氟聚合物塗層、或預先具備氟末端基或者以該末端基進行處理之氧化矽-煙灰粒子。

【0109】耐指紋膜可藉由浸漬、蒸鍍、吹附、使用輥或滾筒或刮刀的施予、利用熱之真空蒸鍍或濺鍍來施加於表面，且宜藉由液相法，例如噴霧、浸漬塗佈、印刷、輥塗、旋轉塗佈或其他適合的方法來施加於表面。尤宜為浸漬或吹附。有利的作法係於施加塗層後，經過適合的期間、以適合的時間對其進行硬化。

【0110】耐指紋膜之厚度例如可設為50~1000nm。若耐指紋膜之厚度過大，會有抗菌性能被抑制之虞。另一方面，若耐指紋膜之厚度過小，則有耐指紋性能減低之虞。

【0111】耐指紋膜可形成於抗菌膜2之整面，但亦可形成於局部。例如，將覆蓋構件10的一部分配置於如鍵盤這般會進行按鍵觸摸操作的被保護構件100的情況下，可不在按鍵上方形成耐指紋膜，而只在其他例如會進行滑擦操作之區域形成耐指紋層。此外，耐指紋層不只可抑制指紋附著亦可防止髒污附著。

【0112】 <6-4>

在玻璃板1之一部分形成遮罩層，就可在形成有遮罩層之部分使被保護構件100免於從外部被看見。例如，在玻璃板1之邊緣形成遮罩層，就可在覆蓋構件10之邊緣使被保護構件100免於從外部被看見。藉此，可使例如被保護構件100之配線、支架等零件免於從外部被看見。遮罩層之材料因應實施形態適宜選擇即可，只要能遮蔽來自外部的視野，例如可使用黑色、棕色、灰色、深藍等深色的陶瓷。其他亦可貼附片材。

【0113】於遮罩層之材料選擇黑色陶瓷時，例如係藉由網版印刷等將黑色陶瓷積層於覆蓋構件10中形成有抗菌膜2之面的相反側之面，並將積層之陶瓷與玻璃板一起加熱。接著，若陶瓷硬化則完成遮罩層。此外，利用於遮罩層之陶瓷可利用各種材料，但例如可將以下表1所示之組成的陶瓷利用於遮罩層中。

【0114】 [表1]

		第1及第2 著色陶瓷糊漿
顏料 *1	質量%	10
樹脂 (纖維素樹脂)	質量%	10
有機溶劑 (松油)	質量%	10
玻璃黏合劑 *2	質量%	70
黏度	dPs	150

*1成分之例：氧化銅、氧化鉻、氧化鐵及氧化錳

*2成分之例：硼矽酸鈹、硼矽酸鋅

【0115】 <6-5>

上述實施形態中，係對將本發明之玻璃體應用於覆蓋構件之例子進行了說明，但本發明之玻璃體不僅可為覆蓋構件，亦可作為各種用途之玻璃體使用。例如可用於建築用、車輛用之窗玻璃、隔板、屏幕等。特別可適用於一切可能被不特定多數人觸摸之玻璃。

【0116】 又，本發明之玻璃體除了可作成無色透明之外，還可將玻璃板1及抗菌膜2中之至少1者著色以使其為有色透明或半透明。

【0117】 [實施例]

以下，針對本發明之實施例進行說明。惟本發明不受以下實施例限定。

【0118】 (1)實施例之準備

藉由在玻璃板積層不同組成之抗菌膜，形成實施例1~12之覆蓋構件。作為玻璃板係準備外型為100mm×100mm、厚度為1mm之日本板硝子(股)公司製Glanova。

【0119】 調製具有以下組成之抗菌膜用塗佈液，用於實施例1~12之抗菌膜。此時，實施例1、2係調製氯化銅，實施例3~12係調製硝酸銅。

[表2]

	總量 (g)	PGME (wt%)	純化水 (mol/ molSi)	cHCl (wt%)	60%硝酸 (wt%)	CuCl ₂ · 2H ₂ O (mol%)	Cu(NO ₃) ₂ · 3H ₂ O(mol%)	B(OH) ₃ (mol%)	正矽酸乙酯 TEOS (wt%asSiO ₂)
實施例 1	20.0	89.0	6.0	0.025	—	10.00	—	10.00	2.00
實施例 2	4.0	81.0	10.0	0.025	—	7.00	—	7.00	2.86
實施例 3	8.0	86.8	10.0	—	0.050	—	7.0	5.0	2.00
實施例 4	8.0	86.8	10.0	—	0.050	—	7.0	5.0	2.00
實施例 5	8.0	86.6	10.0	—	0.050	—	10.0	5.0	2.00
實施例 6	8.0	86.6	10.0	—	0.050	—	10.0	15.0	2.00
實施例 7	8.0	86.4	10.0	—	0.050	—	15.0	10.0	2.00
實施例 8	8.0	86.2	10.0	—	0.050	—	20.0	10.0	2.00
實施例 9	8.0	85.8	10.0	—	0.050	—	30.0	10.0	2.00
實施例 10	8.0	85.8	10.0	—	0.050	—	30.0	20.0	2.00
實施例 11	8.0	93.3	10.0	—	0.050	—	10.0	10.0	1.00
實施例 12	8.0	93.3	10.0	—	0.050	—	10.0	10.0	1.00

【0120】 對上述玻璃板，在溫度20℃、濕度30%之環境下，藉由流動施膜塗佈上述各塗佈液，其後，在設定為180℃之烘箱內加熱15分鐘後，將其放入設定為250℃之別的烘箱加熱30。如此完成實施例1~10之覆蓋構件。

【0121】 實施例1~12之覆蓋構件之抗菌膜所含有之銅及硼的含量如下。表3中之數值單位為相對於SiO₂100%之質量%。

[表3]

	Cu 含量	B 含量
實施例 1	10.6	1.8
實施例 2	7.4	1.3
實施例 3	7.4	0.9
實施例 4	7.4	0.9
實施例 5	10.6	0.9
實施例 6	10.6	2.7
實施例 7	15.9	1.8
實施例 8	21.2	1.8
實施例 9	31.7	1.8
實施例 10	31.7	3.6
實施例 11	10.6	1.8
實施例 12	10.6	1.8

【0122】 (2)評價

對完成之各覆蓋構件進行以下試驗。

【0123】 (2-1) 抗菌試驗

抗菌性之評價係如以下這般，基於JIS Z2801：2012(薄膜密著法)來進行(相當於ISO22916)。

- ・ 試驗細菌：E.Coli(大腸菌 NBRC3972)
- ・ 樣品形態：上述覆蓋構件
- ・ 作用時間：24小時
- ・ 抗菌活性值(R)之算出： $R = (U_t - U_0) - (A_t - U_0) = U_t - A_t$

U0：玻璃板剛接種時之生菌數之對數值的平均值

Ut：玻璃板24小時後之生菌數之對數值的平均值

At：覆蓋構件24小時後之生菌數之對數值的平均值

- 作用條件：溫度35°C，濕度90%以上(依據JIS)
- 密著薄膜：40mm×40mm之PP薄膜(JIS基準)
- 試驗菌液之攝取量：0.2ml
- 試驗菌液之生菌數： 1.1×10^6
- 生菌數測定：測定玻璃板剛接種菌液時、及培養24小時後之覆蓋構件的生

菌數

【0124】 上述試驗之結果係抗菌活性皆為5.8以上。2.0以上會評價為有抗菌活性，因此於本實施例1~12中可確認到充分的抗菌性能。

【0125】 (2-2) 銅之分布

針對實施例3之抗菌膜中的銅之分布進行了調查。以SEM對抗菌膜之表面進行攝影，對於其中之預定範圍，施以銅(銅離子)的測繪(mapping)。測繪係藉由EDX(日立 High-Tech 電場發射型掃描型電子顯微鏡 SU8220，偵測器為XFlash5060FQ(Bruker))進行。測定係在加速電壓5kV、樣品傾斜從平面起算為0°之條件下實施。結果如圖3所示，施以測繪所得影像中黑色以外之著色為白色及灰色之部分表示銅，但根據此圖可知，銅係均一且大致無縫隙地分散著。準備金屬銅微粒子分散於抗菌膜中之覆蓋構件以供比較。圖4為以SEM對此覆蓋構件之抗菌膜攝影後之影像。圖4中，白色所示之部分表示銅。比較圖3與圖4即可知，若如圖3這般藉由離子鍵結來使SiO之網狀結構中含有銅，則可使銅離子無縫隙地分散於抗菌膜整體。

【0126】 此外，圖3為實施例3之結果，但本案發明人針對其他實施例亦獲得同樣之結果。

【0127】 (2-3) 耐久試驗

將實施例1~10浸漬於25ml之水中，在16小時後從該水抽出1.5ml，算出銅離

子之溶出量(塗層每單位面積之溶出量)。此溶出量之算出係如下述般進行。首先，藉由Digital Pack Test銅(共立理化學研究所製造)測定業經Pack Test銅(同上)發色之待測水樣，求得液中所含之銅離子濃度後，將之換算為塗層每單位面積之量，並算出相對於試驗前之銅的溶出量質量%。結果如以下表4所示。

[表4]

	溶出量
實施例 1	38%
實施例 2	39%
實施例 3	9%
實施例 4	6%
實施例 5	14%
實施例 6	15%
實施例 7	15%
實施例 8	18%
實施例 9	14%
實施例 10	15%

【0128】 儘管是在水中浸漬了16小時之嚴酷環境下，所有實施例中皆殘留了60%以上之銅。因此，可確認抗菌性能會長時間持續。特別是，使用硝酸銅調製塗佈液之實施例3~7的溶出量低。

【0129】 (2-4) 膜之強度試驗

以1kg之荷重將10×10mm鋼絲絨按壓於實施例1~4之覆蓋構件的抗菌膜上，並以120mm/s之速度移動50mm之距離。接著，測定直到抗菌膜剝離為止的次數。又，對此等實施例1~3之覆蓋構件的抗菌膜，進行了JIS-K5600-5-1(1999)所規定之表面鉛筆硬度試驗。結果如下。

[表5]

	鋼絲絨試驗	鉛筆硬度
實施例 1	100 次	低於3H
實施例 2	250 次	3H
實施例 3	2000 次以上	9H
實施例 4	2000 次以上	—

【0130】 可知實施例1~4任一者皆具有可充分耐受正常使用的膜強度。尤其可知使用硝酸銅調製塗佈液之實施例3、4具有高膜強度。

【符號說明】

【0131】

- 1:玻璃板
- 2:抗菌膜
- 22:抗菌性微粒子
- 10:覆蓋構件
- 100:被保護構件

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種玻璃體，其具備：具有第1面及第2面之板狀的玻璃板、以及形成於前述第1面且分散有銅離子之抗菌膜。

【請求項2】 如請求項1之玻璃體，其中前述抗菌膜中不含有外徑為100nm以上之銅及銅的化合物粒子。

【請求項3】 如請求項1或2之玻璃體，其中前述抗菌膜含有氧化矽、氧化鋯、氧化鈦、及氧化鋁中之至少1者作為主成分。

【請求項4】 如請求項3之玻璃體，其中前述抗菌膜含有前述氧化矽作為主成分，且於前述抗菌膜之Si與O之網狀結構中含有前述銅離子。

【請求項5】 如請求項1至4中任一項之玻璃體，其中前述抗菌膜中相對於構成該抗菌膜之主成分含有1~40質量%之前述銅離子。

【請求項6】 如請求項1至5中任一項之玻璃體，其中前述抗菌膜之膜厚為20~500nm。

【請求項7】 如請求項1至6中任一項之玻璃體，其中將前述抗菌膜中厚度最大處之厚度規定為 D_{max} 、及將厚度最小處之厚度規定為 D_{min} 時，滿足 $D_{max}/D_{min} \leq 7$ 。

【請求項8】 如請求項7之玻璃體，其中前述抗菌膜中，厚度為前述 D_{min} 之處係位於前述抗菌膜之端部。

【請求項9】 如請求項1至8中任一項之玻璃體，其中將前述抗菌膜之厚度規定為 D_1 、並將以600°C加熱前述玻璃體後前述抗菌膜之厚度規定為 D_2 時，滿足 $D_2/D_1 > 0.8$ 。

【請求項10】 如請求項1至9中任一項之玻璃體，其中前述抗菌膜含有屬網絡形成劑之酸性氧化物。

【請求項11】 如請求項1至10中任一項之玻璃體，其中前述抗菌膜含有硼。

【請求項12】如請求項11之玻璃體，其中前述抗菌膜中相對於構成該抗菌膜之主成分含有0.1~10質量%之前述硼。

【請求項13】如請求項1至12中任一項之玻璃體，其中將前述玻璃體浸漬於水中16小時後，前述銅離子之溶出量為前述浸漬前所含有之銅離子的20質量%以下。

【請求項14】如請求項1至13中任一項之玻璃體，其可見光穿透率為90%以上。

【請求項15】如請求項1至14中任一項之玻璃體，其中前述抗菌膜之表面粗度Ra小於120nm。

【請求項16】如請求項1至15中任一項之玻璃體，其霧度率為3%以下。

【請求項17】如請求項1至16中任一項之玻璃體，其更具備形成於前述抗菌膜上至少一部分之耐指紋層。

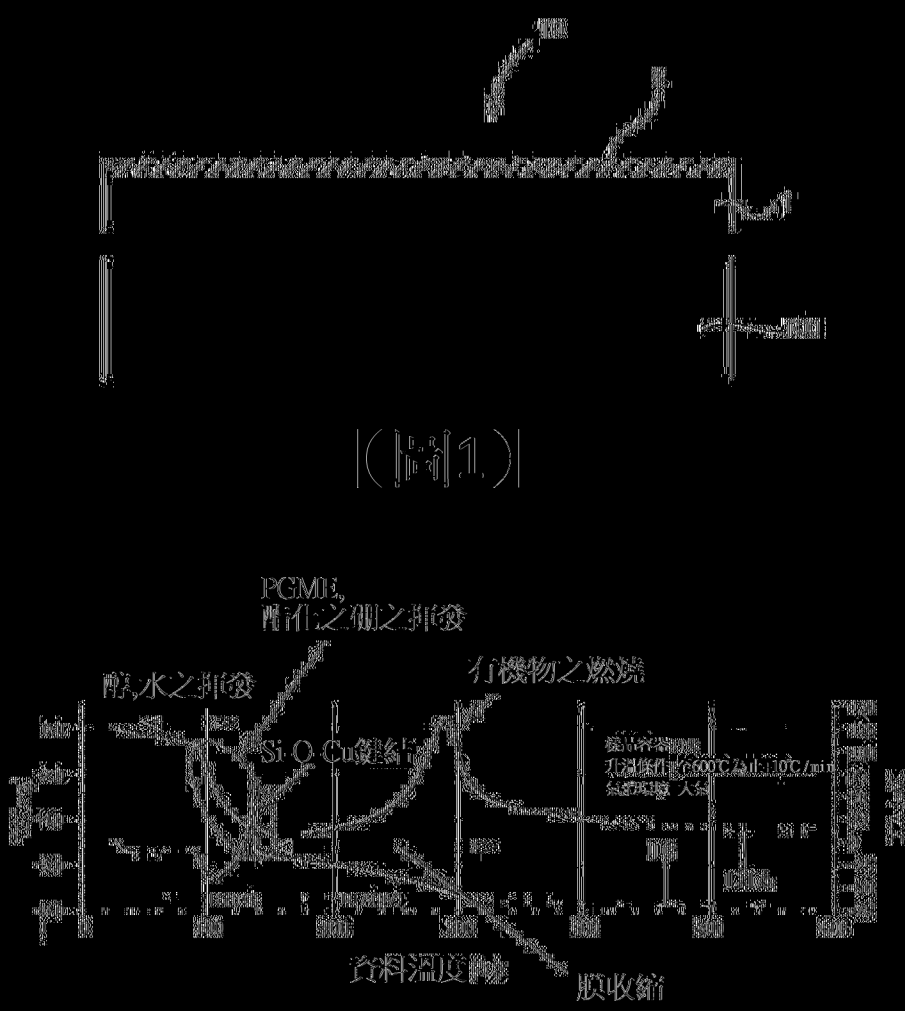
【請求項18】一種玻璃體之製造方法，其具備下述步驟：

將銅鹽及硼酸添加於含有矽烷氧化物之溶液，藉此生成塗佈液之步驟；

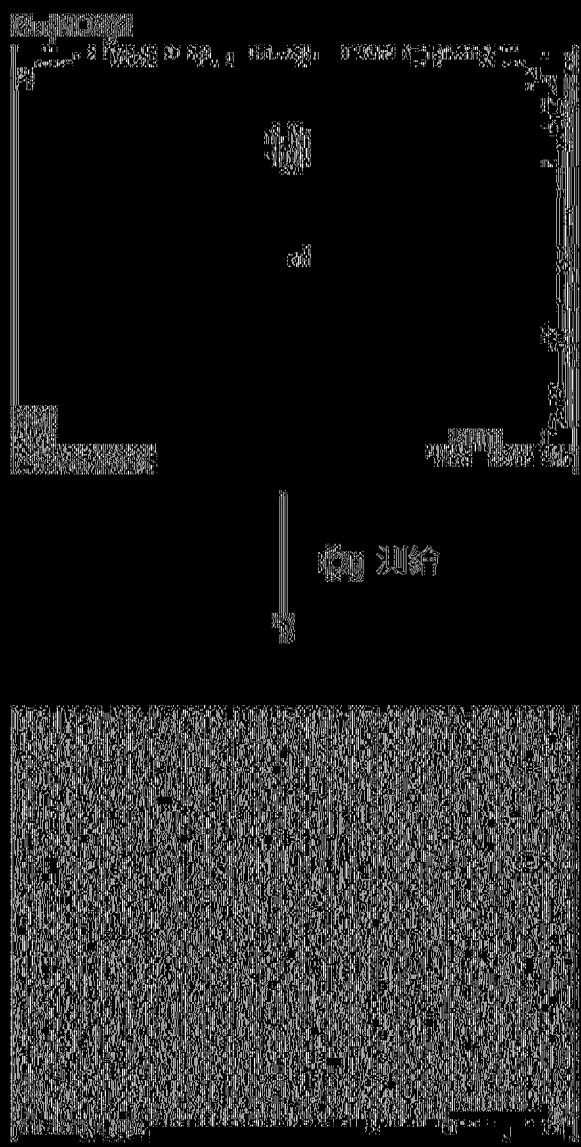
將前述塗佈液塗佈於玻璃板之至少一面之步驟；及

將塗佈有前述塗佈液之玻璃板加熱至預定溫度以上之步驟。

|(發明圖式)|



|(圖1)|



|(H)|3|

$$\left| \left(\left\| \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right\|_2 \right) \right|$$