

(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2004-339036

(P2004-339036A)

(43) 公開日 平成16年12月2日(2004.12.2)

(51) Int.Cl.⁷

C03C 15/00
G02F 1/1333
G11B 5/73
G11B 5/84

F I

C03C 15/00 Z
 G02F 1/1333 500
 G11B 5/73
 G11B 5/84 Z

テーマコード (参考)

2H090
 4G059
 5D006
 5D112

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2003-140564 (P2003-140564)

(22) 出願日 平成15年5月19日 (2003.5.19)

(71) 出願人 000195937

西山ステンレスケミカル株式会社
 大阪府豊中市利倉1丁目1番1号

(74) 代理人 100100376

弁理士 野中 誠一

(72) 発明者 西山 智弘

大阪府豊中市利倉1丁目1番1号 西山ス
 テンレスケミカル株式会社内

Fターム(参考) 2H090 JB02 JC01 JC06 JD13

4G059 AA08 AB06 AC03 AC16 BB14
 BB16

5D006 CB04 CB07 DA03 FA02

5D112 AA02 BA03 BA09 GA03 GA28

(54) 【発明の名称】 高強度ガラス板及びガラスの強化方法。

(57) 【要約】

【課題】電子機器ディスプレイや磁気ディスク記録媒体等に使用する高強度ガラス板の提供及びガラス強度を向上させる方法の提供。

【解決手段】0.05～2mmの厚みで、600～1000N/mm²の強度を有するガラス板。ガラス強度を向上させるには、ガラスを研磨液に浸漬してガラス表面を150μm以上化学研磨する。貼り合わせガラス板の場合は、当該ガラス板を研磨液に浸漬してガラス表面を200μm以上化学研磨する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

0.05 ~ 2 mm の厚みで、600 ~ 1000 N/mm² の強度を有するガラス板。

【請求項 2】

ガラスを研磨液に浸漬し、ガラス表面を 150 μm 以上化学研磨することを特徴とするガラスの強化方法。

【請求項 3】

2 枚の貼り合わせガラス板を研磨液に浸漬し、ガラス表面を 200 μm 以上化学研磨することを特徴とするガラスの強化方法。

【請求項 4】

前記研磨液中に気泡を発生させる請求項 2 又は 3 に記載のガラスの強化方法。

【請求項 5】

前記気泡が、多孔質気泡噴出孔に気体を供給することによって発生する請求項 4 に記載のガラスの強化方法。

【請求項 6】

前記気泡が、気体を含む前記研磨液を噴出させることによって発生する請求項 4 に記載のガラスの強化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子機器のディスプレイや磁気ディスク記憶媒体の基板、窓ガラス、調理用硝子製品および家具用品等に使用される高強度ガラス及びガラスの強化方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年では電子機器等の軽薄化に伴い、これらに使用するガラスを軽薄化する要求がある。この要求に対しては、ガラスの厚みを薄くして対応することになるが、これは同時にガラス強度の低下をもたらす要因となる。そのため、高強度ガラスやガラスの強度を向上させる方法が提供されることが期待されている。

【0003】

強度を向上させたガラスとしては、非特許文献 1 に記載されているガラス中のナトリウムイオンをカリウムイオンに置換する化学強化処理を行ったガラスがある。

【非特許文献 1】

社団法人表面技術協会編、「表面技術便覧」、初版、日刊工業新聞社、1998 年 2 月 27 日、p. 1569

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、非特許文献 1 に記載された方法で得られるガラスであっても十分な強度を有しておらず、さらに高強度を有するガラスが提供されることが期待されている。当該高強度ガラスの提供のため、本発明は、主として液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、エレクトロルミネッセンスディスプレイ等の電子機器ディスプレイや磁気ディスク記録媒体の基板に使用する高強度ガラス及びガラスの強化方法を提供することを課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明のガラス板は、0.05 ~ 2 mm の厚みで、600 ~ 1000 N/mm² の強度を有するガラス板である。当該ガラス強度は、以下の測定方法及び算出方法から導きだされるものである。

【0006】

(1) 試料

縦 40 mm、横 60 mm の大きさのガラス板を使用する。次述の破壊荷重測定前には、当

10

20

30

40

50

該試料の厚みを測定する。

(2) ガラス板の破壊応力測定方法

図1に示すように測定試料ガラス板1をガラス製加圧受け台2に設置する。このとき、 $L_1 = 49\text{ mm}$ 、 $L_2 = 40\text{ mm}$ 、 $L_3 = 8.4\text{ mm}$ である。そして、ステンレス製加圧治具3($L_4 = 50\text{ mm}$ 、 $L_5 = 2.0\text{ mm}$ 、 $L_6 = 10\text{ mm}$)をガラス板1の中心線上垂直方向から速度 0.5 mm/min の荷重を加え、試料が破壊するまでの最大荷重(P)を測定する。

(3) 最大荷重からのガラス強度の算出

ガラス強度は、次式によって算出される。

$$= 3PL / 2wt^2$$

：ガラス強度 (N/mm^2)

P ：試料が破壊したときの最大荷重 (N)

L ：ガラス製加圧受け台間距離 (L_1) (49 mm)

w ：測定試料の幅 (L_2) (40 mm)

t ：測定試料の厚み (mm)

【0007】

本発明のガラスの強化方法は、ガラスを研磨液に浸漬し、ガラス表面を $150\text{ }\mu\text{m}$ 以上化学研磨することを特徴とするガラスの強化方法である。ガラス表面の研磨は、ガラス溶解性の研磨液によってガラス表面が化学研磨されることになる。ガラス板を研磨するときには、片面または両面を研磨するのがよい。片面を研磨する場合は、研磨しない面を研磨液に侵されないポリプロピレン製の粘着フィルムやポリ塩化ビニル製の粘着フィルム等でマスキングを施した後に研磨することが例示される。両面を研磨する場合には、ガラス板をそのまま研磨液に浸漬することによって、ガラス表面の研磨をガラス板側面も併せて行うことになるが、必要があれば側面にマスキング等を行って研磨すれば側面の研磨を行わなくて済む。このガラス表面の両面研磨を行う場合、ガラスの厚みを $300\text{ }\mu\text{m}$ 以上薄くすることで、本発明の強化方法による処理を行っていないガラスに比べて大きく強度が向上し、上記ガラスの強度測定方法で測定すれば、 $0.05 \sim 2\text{ mm}$ の厚みで $600 \sim 1000\text{ N/mm}^2$ の強度を有するガラス板となる。

【0008】

また、本発明の2枚の貼り合わせガラス板を研磨液に浸漬し、ガラス表面を $200\text{ }\mu\text{m}$ 以上化学研磨することを特徴とするガラスの強化方法では、2枚のガラスをシリコン樹脂やエポキシ樹脂等のシーリング剤等で張り合わせたガラス板の強度を向上させることができる。先の研磨方法と同様、ガラス表面の化学研磨は、ガラス溶解性の研磨液によって行われる。ガラス板を研磨するときには、片面の研磨よりも両面を研磨するのが好適である。片面を研磨する場合は、上述と同様のポリプロピレン製の粘着フィルムやポリ塩化ビニル製の粘着フィルム等でマスキングを施した後に研磨することが例示される。両面を研磨する場合には、ガラス板をそのまま研磨液に浸漬し、ガラス板側面も併せて研磨するのが良い。この場合、貼り合わせガラス板の厚みを $300\text{ }\mu\text{m}$ 以上薄くなるよう研磨することで、当該ガラス板の強度を大きく向上させることができる。また、側面を同時に研磨した場合、この研磨に伴ってガラス側面が平坦化することになる。

【0009】

上記ガラスの強化方法及び貼り合わせガラス板の強化方法(以下、「強化方法」)において、ガラスを浸漬した前記研磨液中に気泡を発生させることが好ましい。当該気泡を発生させれば、研磨液中を気泡が移動することに伴い研磨液が攪拌されることになる。研磨液を貯留する槽の底部から気泡を発生させれば、研磨液全体が攪拌されることになる。

【0010】

研磨液中への気泡は、例えば、図2に例示する気泡発生装置を使用して発生させることができる。当該気泡発生装置は、空気や窒素等の気体を導入する気体導入管4とこれと垂直に複数連結された多孔質気泡噴出管5からなる。気泡は、外部からポンプによって気体を導入管4を通じて気泡噴出管5に供給することで、噴出管5の無数の気泡噴出孔6から噴

10

20

30

40

50

出される。気泡噴出管 5 に変えて、これを図 3 に例示する多孔質気泡噴出板にしても良い。これらの気泡噴出孔 6、7 の孔径は、10 ~ 500 μm であることが好ましい。この場合、発生する気泡は微細なものとなる。

【0011】

また、研磨液中への気泡の発生は、気体を含む前記研磨液（以下「混合液」）を噴出させることによって発生させることができる。当該混合液の噴出は、図 4 に例示されるノズルから噴出させるのが好適である。

【0012】

図 4 に例示するノズルは、本体部 8 とこれに螺合する液体導入部 9 とからなり、本体部 8 と液体導入部 9 の間にはオリフィス 10 が嵌合されたものである。本体部 8 には、先端側に混合液噴出孔 11、当該噴出孔 11 から本体部 8 の基端側へ向けて貫通する気液混合部 12、この気液混合部 12 から垂直方向に伸びる気体導入孔 13 が設けられている。一方、液体導入部 9 には当該基端部から本体部 8 へ向けて液体導入孔 14 が設けられている。そして、オリフィス 10 には、孔径 1 ~ 2 mm の 2 個のオリフィスの孔 15 がノズル先端部軸方向内側に向けて貫通しており、孔 15 から噴出する研磨液が気液混合部 12 内で交わるようにノズル先端方向内向きに孔 15 が傾斜している。

【0013】

この例示するノズルから気体を含む研磨液を噴出させるには、まず、液体導入孔 14 に接続した配管を通じて研磨液を液体導入孔 14、オリフィスの孔 15 に次いで気液混合部 12 に導入することで、研磨液を噴出孔 11 から噴出させる。当該噴出に伴い空気等の気体が気体導入孔 13 に接続した配管を通じて気体導入孔 13 から気液混合部 12 に導入され、気液混合部 12 で研磨液と気体が混合した後に噴出孔 11 から混合液が噴出する。このように混合液を噴出させる方法によれば、使用中に生じるスラッジがノズルの噴出孔 11 に詰まることなく、ガラスの強化処理をノズル詰まりによるノズル交換なく連続して行うことができる。

【0014】

前記ノズルへの気体の導入が、ノズルへの研磨液の供給によって吸引導入されることが好ましい。この気体の吸引導入は、研磨液をポンプなどの液体圧送装置でノズル内の気液混合部 12 へ強制的に供給し、気液混合部 12 内を減圧化させることで可能となる。例えば、本体部 12 の容積が 0.8 ~ 2 cm^3 のノズルを深さ 22 cm の研磨液中に設置した場合、ノズルからの液吐出量を 3 ~ 12 L/min に設定すれば、ノズルに導入する液圧力が 0.1 ~ 0.5 MPa で気体導入量が 3.0 ~ 48.0 L/min であることが好ましい。ノズルからの液吐出量を 5 L/min に設定し、ノズルに導入する液圧力が 0.3 MPa の場合には、気体が 9.0 L/min 程度の導入量で混合部 12 に吸引導入される。係るノズルから混合液を噴出させることによって発生する気泡は、前記気泡のみ発生させる方法よりも微細な気泡を発生させることができる。

【0015】

また、当該微細な気泡を含む研磨液の噴出による強化方法でガラス処理を行った場合には、強化処理前から存在するガラス表面傷が研磨に伴い拡大成長することを抑制しつつ、ガラスを強化することができる。

ガラス強度を示すグリフィスの式、

$$f = (2E^s / c)^{1/2}$$

f : ガラスの破壊応力、E : ヤング率、 s : 表面エネルギー、c : 亀裂の長さ

によれば、ガラスの表面傷の長さが長いほどガラスの破壊応力は小さくなってガラス強度が低下することが示されており、ガラス表面の傷の拡大を抑制することは、ガラス強度の向上につながるものであることが分かっている。つまり、当該微細な気泡を噴出することによるガラス処理によれば、多孔質気泡噴出孔から気泡を噴出させてガラス強度を向上させる方法以上のガラス強度向上が可能となる。

【0016】

なお、気体の吸引導入とは逆にノズルへの気体導入をポンプ等の気体圧送装置を使用して

10

20

30

40

50

強制的に導入しても良いが、ノズルから噴出する混合液中の気泡は、気体の吸引導入に比べて大きなものとなる。

【0017】

本発明による強化方法で強化できるガラスとしては、ソーダ石灰ガラス、無アルカリガラス、アルカリバリウムガラス、ホウケイ酸ガラス、アルカリホウケイ酸ガラス、アルミノホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウ酸塩ガラス、シリカガラス、鉛ガラス等を組成に有するガラスがある。なお、これらのガラスが、ガラス表面層のイオンを熔融塩中でイオン交換させる化学強化処理や熱処理によって結晶粒子を析出化させる結晶化処理を行っているものであってもよい。化学強化処理は、ガラスをガラス転移点以下のアルカリ熔融塩の中に浸漬し、ガラス表面中のイオンを交換させることにより行われる。アルカリ熔融塩が、硝酸ナトリウム等のナトリウム塩であればガラス中のリチウムイオンをナトリウムイオンに交換することができ、硝酸カリウム等のカリウム塩であればガラス中のナトリウムイオンをカリウムイオンに交換することができる。

10

【0018】

研磨液には、ガラス溶解性の薬品を組成に含む液体が使用される。好ましい薬品としては、フッ酸、フッ化アンモニウム、フッ化カリウム、フッ化ナトリウム、塩酸、硫酸、リン酸、硝酸、酢酸、コハク酸などのうち1種以上の薬品を含むことであり、フッ酸が2～25重量%、塩酸が2～20重量%及び硫酸が2～20重量%の組成を有する水溶液であることが好適である。研磨液にフッ酸、塩酸及び硫酸以外の薬品を含ませるときには、上記水溶液に対しさらに薬品を1種以上添加することになるが、その場合の添加量は、フッ化アンモニウムが2～20重量比、フッ化カリウムが1～5重量比、フッ化ナトリウムが1～5重量比、リン酸が2～20重量比、硝酸が1～5重量比、酢酸が0.1～1重量比、コハク酸が0.1～1重量比となるのが好適である。その他、研磨処理によって生じたスラッジがガラス表面に付着することを防止するため、陰イオン系界面活性剤及び両性界面活性剤から選択される1種以上を0.01～0.1重量比さらに添加しても良い。

20

【0019】

強化方法におけるガラスの研磨液への浸漬時間及び温度はガラスを構成するガラスの組成、大きさ及び厚みによって適宜変更されることになる。平坦性の優れたガラス板を製造する場合、ガラス表面を研磨する速度は、 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}/\text{min}$ であることが好ましい。 $10 \mu\text{m}/\text{min}$ を超える研磨速度であれば、表面にウネリが生じやすく、平坦性の優れたガラス板を製造することが困難になる。一方、研磨速度が $0.5 \mu\text{m}/\text{min}$ を下回ると、生産効率の点から好ましくない。

30

【0020】

ガラス板の浸漬は、研磨液中に気泡を発生させていない場合は、任意にガラスを浸漬することによって行われる。一方で、研磨液中に気泡を発生させている場合、ガラス板に対して気泡が平行に流れるようにするか気泡が垂直方向から衝突するように浸漬する他、研磨液液面に対して任意の方向にガラス板を浸漬してガラスの強化を行うことができるが、ガラス板を研磨液の液面に対して垂直方向に保持して浸漬させると気泡がガラス板に対して平行に流れるようになって、研磨液中における気泡の流れの障害をできるだけ避けて研磨液の流動を均一化することができるので、当該浸漬方法が好ましいと言える。

40

【0021】

【実施の態様】

以下に本発明の実施態様を示す。なお、本発明の実施態様は以下の実施態様に限定されるものではない。

【0022】

本発明の $0.05 \sim 2 \text{ mm}$ の厚みで、 $600 \sim 1000 \text{ N}/\text{mm}^2$ の強度を有するガラス板を得るには、例えば、上述したガラス板を研磨液に浸漬しガラス板表面を $150 \mu\text{m}$ 以上化学研磨する方法や前記研磨液中に気泡を発生させてガラス板を研磨する方法がある。このような方法で、本発明による高強度ガラスを得ることができる。なお、研磨液中に気泡を発生させる方法は、上述した、多孔質気泡噴出孔に気体を供給することによって発生

50

させる方法や気体を含む前記研磨液を噴出させることによって発生させる方法等がある。

【0023】

また、本発明の高強度ガラスを得るためのガラス素材としては、ソーダ石灰ガラス、無アルカリガラス、アルカリバリウムガラス、ホウケイ酸ガラス、アルカリホウケイ酸ガラス、アルミノホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウ酸塩ガラス、シリカガラス、鉛ガラス等を組成に有するガラス板がある。ガラスが結晶化ガラスであっても良い。また、アルカリガラスの場合は、イオン交換による化学強化処理が行われていても良い。なお、結晶化ガラスは、熱処理によって結晶粒子を析出化させる結晶化処理によって形成される。また、化学強化処理は、ガラスをガラス転移点以下のアルカリ溶融塩の中に浸漬し、ガラス表面中のイオンを交換させることにより行われる。アルカリ溶融塩が、硝酸ナトリウム等のナトリウム塩であればガラス中のリチウムイオンをナトリウムイオンに交換することができ、硝酸カリウム等のカリウム塩であればガラス中のナトリウムイオンをカリウムイオンに交換することができる。

10

【0024】

高強度ガラスを得るために使用する研磨液には、フッ酸、フッ化アンモニウム、フッ化カリウム、フッ化ナトリウム、塩酸、硫酸、リン酸、硝酸、酢酸、コハク酸などのうち1種以上の薬品を含む水溶液が使用される。中でも、フッ酸が2～25重量%、塩酸が2～20重量%及び硫酸が2～20重量%の組成を有する水溶液であることが好適である。研磨液にフッ酸、塩酸及び硫酸以外の薬品を含ませるときには、フッ化アンモニウム、フッ化カリウム、フッ化ナトリウム、リン酸、硝酸、酢酸、コハク酸の中から選択される薬品を1種以上添加することが好適であり、この場合の添加量は、フッ化アンモニウムが2～20重量比、フッ化カリウムが1～5重量比、フッ化ナトリウムが1～5重量比、リン酸が2～20重量比、硝酸が1～5重量比、酢酸が0.1～1重量比、コハク酸が0.1～1重量比となるように添加するのが好適である。その他、陰イオン系界面活性剤及び両性界面活性剤から選択される1種以上を0.01～0.1重量比さらに添加しても良い。

20

【0025】

高強度ガラスを得るためのガラス板の研磨液への浸漬時間及び温度はガラスを構成するガラスの組成、大きさ及び厚みによって適宜変更されることになる。例えば、400mm×500mm×0.7mmの無アルカリガラス板の場合は、40の研磨液に60分間当該ガラス板を浸漬して化学研磨することで、高強度ガラスを得ることができる。

30

【0026】

以下に本発明の具体例を実施例に基づき示す。

【実施例1】

縦40mm、横60mm、厚み0.7mmの無アルカリガラス板を、研磨液貯留槽底部に設置された多孔質気泡噴出孔から微細な気泡が発生している研磨液に浸漬し、ガラス表面を150 μ m（ガラス板厚が300 μ m薄くなるまで）研磨した。その後、ガラスが破壊するときの最大荷重を測定し、ガラス強度を算出した。一方、ガラス強度の比較のため、当該ガラス強化処理を行っていないガラスについても、破壊最大荷重の測定及びガラス強度の算出を行った（比較例1）。

【0027】

なお、研磨液には、フッ酸5重量%、塩酸10重量%、硝酸5重量%を組成とする40の水溶液を用いた。また、ガラス板の研磨液への浸漬は、多孔質気泡噴出孔の上方20cmの位置に化学加工液の液面に対してガラス板を垂直に保持し、60分間浸漬した。この研磨液及びガラス板の浸漬条件は、以下の実施例において全て同じ条件である。

40

【0028】

【実施例2】

縦40mm、横60mm、厚み1.1mmの無アルカリガラス板を、実施例1と同じ条件で、ガラス表面を300 μ m（ガラス板厚が600 μ m薄くなるまで）研磨して、破壊するまでの最大荷重を測定した。また、実施例1と同じく、当該ガラスの強化処理を行っていないガラス板の破壊最大荷重測定及びガラス強度の算出を行った（比較例2）。

50

【 0 0 2 9 】

上述した最大荷重の測定値及びガラス強度は、以下の表 1 の通りであった。

【 表 1 】

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
ガラス板の厚み (μm)	400	500	700	1100
ガラス板の幅 (mm)	40	40	40	40
破壊応力 (N)	8625	6256	263	152
ガラス強度 (N/mm^2)	750	850	70	100

10

【 0 0 3 0 】

表 1 の結果からわかるように、実施例 1 及び 2 のガラス板は、本発明の $0.05 \sim 2\text{mm}$ の厚みで、 $600 \sim 1000\text{N}/\text{mm}^2$ の強度を有するガラス板であることが確認された。また、本発明のガラスを研磨液に浸漬し、ガラス表面を $150\mu\text{m}$ 以上化学研磨するガラスの強化方法を使用することによって得られたガラス板は、ガラスの表面が強化されていることが確認された。

【 0 0 3 1 】

無アルカリガラス板 2 枚をシリコン樹脂で貼り合わせたガラス板を研磨液に浸漬し、実施例 1 と同じ方法で、ガラス表面を $300\mu\text{m}$ (貼り合わせガラス板の厚みが $600\mu\text{m}$ 薄くなるまで) 化学研磨した結果、当該ガラス板の強度が向上していることが確認された。つまり、ガラス表面を $200\mu\text{m}$ 以上研磨することで、ガラス強度が向上することが確認された。

20

【 0 0 3 2 】

さらに、実施例 1 の気泡発生方法に変えて、図 4 に示すノズルを使用して混合液を噴出させることで気泡発生を行った。この条件で実施例 1 及び 2 と同じガラス板を強化した。そして、得られたガラス板は対応する実施例のガラス板よりも高強度であることが確認された。なお、強化処理後、ノズルの噴出孔にスラッジ詰まり、析出がないことが目視で確認された。

30

【 0 0 3 3 】

以上のように、本発明の高強度ガラスであることが確認された。また、本発明の強化方法によれば、ガラス強度が向上することが確認された。

【 0 0 3 4 】

【 発明の効果 】

本発明によるガラス板は、上述のように従来にないガラス強度を有するので、高いガラス強度が必要とするところに使用することが可能である。また、本発明のガラスの強化方法でガラスの強化処理を行うことで、ガラス強度が著しく向上する。

【 図面の簡単な説明 】

40

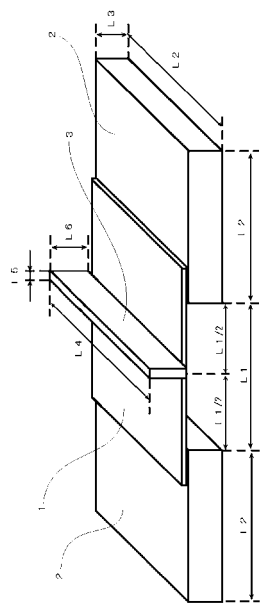
【 図 1 】 ガラス強度測定方法を図示したものである。

【 図 2 】 多孔質気泡噴出孔を有する気泡発生装置の一例である。

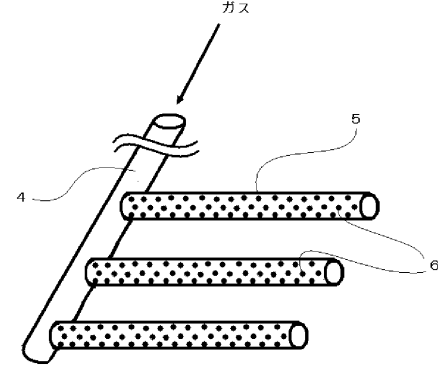
【 図 3 】 多孔質気泡噴出板の一例である。

【 図 4 】 混合液を噴出させるノズルの一例である。

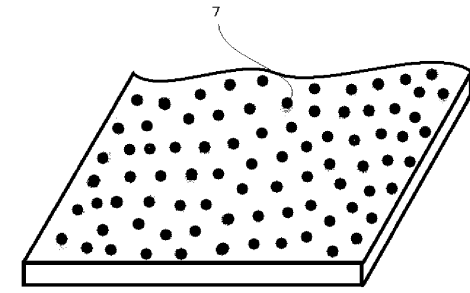
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【図 4】

