

(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
2013年3月21日(21.03.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/039232 A1

- (51) 国際特許分類:
C03C 15/00 (2006.01) **C03C 27/10** (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/073720
- (22) 国際出願日: 2012年9月14日(14.09.2012)
- (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 2011-200741 2011年9月14日(14.09.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 電気化学工業株式会社(DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1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): 江田 幸雄(EDA, Yukio) [JP/JP]; 〒3778520 群馬県渋川市中村1135番地 電気化学工業株式会社 渋川工場内 Gunma (JP). 武間 淳一郎(TAKEMA, Junichiro) [JP/JP]; 〒3778520 群馬県渋川市中村1135番地 電気化学工業株式会社 渋川工場内 Gunma (JP). 栗村 啓之(KURIMURA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒3778520 群馬県渋川市中村1135番地 電気化学工業株式会社 渋川工場内 Gunma

(JP). 伊林 敏成(IBAYASHI, Toshiyuki) [JP/JP]; 〒3778520 群馬県渋川市中村1135番地 電気化学工業株式会社 渋川工場内 Gunma (JP).

(74) 代理人: アクシス国際特許業務法人(Axis Patent International); 〒1030027 東京都中央区日本橋3丁目13番11号油脂工業会館 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, 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, PA, 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.

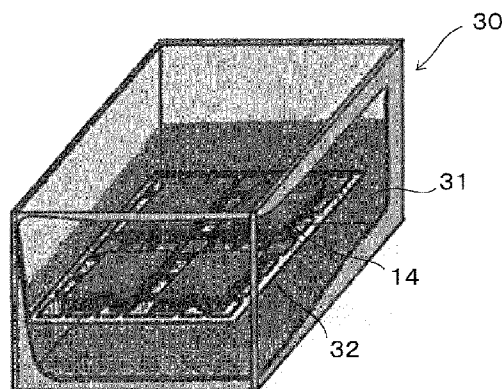
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PROCESSING HARD SUBSTRATE LAMINATED BODY

(54) 発明の名称: 硬質基板積層体の加工方法

[図4]



(57) Abstract: Provided is a method for satisfactorily suppressing erosion of the surface layer by the etching liquid when an outer profile processing is performed on a hard substrate laminated body such as a glass substrate by etching, and efficiently processing the hard substrate laminated body such as a glass substrate. A method for processing a hard substrate laminated body, including: a step of readying a hard substrate laminated body obtained by bonding two or more hard substrates using an adhesive, at least one of the hard substrates being provided on the substrate surface with one or more layers selected from the group consisting of a metal layer, a resin layer, a silica layer, an organosilicate layer, and a transparent electrode layer, the hard substrate laminated body being subjected to predetermined chamfering; and a step of etching the chamfered hard substrate laminated body using an etching liquid for 20-120 seconds. In the etching step, etching may also be performed using the etching liquid for 15-40 minutes.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2013/039232 A1



(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))

ガラス基板等の硬質基板積層体の外形加工をエッチングにより行う際のエッチング液による表面層の浸食を良好に抑制し、且つ、ガラス基板等の硬質基板積層体を効率良く加工する方法を提供する。2枚以上の硬質基板同士が接着剤で貼り合わせられ、硬質基板の少なくとも1枚が基板表面に金属層、樹脂層、シリカ層、オルガノシリケート層、及び、透明電極層からなる群から選択されるいずれか1種又は2種以上を備え、且つ、所定の面取りが行われた硬質基板積層体を準備する工程と、面取りが行われた硬質基板積層体に、エッチング液によって20～120秒間のエッチングを行う工程とを含む硬質基板積層体の加工方法。また、エッチングを行う工程において、エッチング液によって15～40分間のエッチングを行ってもよい。

明 細 書

発明の名称：硬質基板積層体の加工方法

技術分野

[0001] 本発明は硬質基板積層体の加工方法に関する。

背景技術

[0002] テレビ、ノートパソコン、カーナビゲーション、電卓、携帯電話、電子手帳、及びPDA（Personal Digital Assistant）といった各種電子機器の表示装置には、液晶ディスプレイ（LCD）、有機ELディスプレイ（OLED）、電界発光ディスプレイ（ELD）、電界放出ディスプレイ（FED）、及びプラズマディスプレイ（PDP）等の表示素子を使用されている。そして、表示素子を保護するため、表示素子と対向させて保護用の板ガラス製品を設置するのが一般的である。

[0003] この板ガラス製品は板ガラスを各表示装置に適した大きさ及び形状に加工したものであるが、市場で要求される価格レベルに対応するために、大量の板ガラス製品を高い生産効率で加工することが求められる。

[0004] そこで、特開2009-256125号公報（特許文献1）では、板ガラス製品の生産効率を高める方法が提案されている。具体的には、多数の素材板ガラス（1）を積み重ねるとともに、各素材板ガラス（1）を、各素材板ガラス（1）間に介在させた剥離可能な固着材（2）により一体的に固着してなる素材ガラスブロック（A）を形成し、該素材ガラスブロック（A）を面方向に分割して小面積の分割ガラスブロック（B）を形成し、該分割ガラスブロック（B）の少なくとも外周を加工して平面視製品形状となる製品ガラスブロック（C）を形成し、該製品ガラスブロック（C）を端面加工した後、該製品ガラスブロック（C）を個別に分離したことを特徴とする板ガラスの加工方法を提案している（請求項1）。これにより、多数の素材板ガラスを積み重ねた状態で、分割、外形加工、及び端面加工を行うようにしたので、少ない工程で多数の板ガラス製品を得ることができ、生産性に富むこと

が記載されている（段落０００７）。

[0005] そして、このような積層体の外周加工に関して、特開２０００－１６９１６６号公報（特許文献２）では、HFを５～２０重量％、 H_2SO_4 を１５～３０重量％含有する混酸の水溶液をエッチング液とする化学エッチングを行うことにより、多大の手間及び時間を要することなく、ガラス表面を傷つけずに容易に加工することができると記載されている（請求項１、５、段落０００８、０００９、００３７）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献１：特開２００９－２５６１２５号公報

特許文献２：特開２０００－１６９１６６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 従来、ガラス基板等の硬質基板積層体の外形加工をエッチングにより行う場合、使用するエッチング液には、フッ化アンモニウム等の緩衝剤をpH安定剤として添加している。ところが、緩衝剤を添加すると、エッチング液のpHを安定化させるというメリットはあるが、アルカリの浸透が速くなるというデメリットがある。このため、例えば、ガラス基板の端部領域に配線用等の金属パターンや印刷が形成されている場合、当該金属パターンや印刷にエッチング液が浸透して、金属パターンや印刷を劣化させてしまうおそれがある。

これに対し、特許文献２では、フッ化アンモニウム等の緩衝剤を入れていないため、このような心配はないが、上述のように、フッ酸と硫酸との混酸をエッチング液に用いているため、酸の濃度を低くしてエッチング液の取り扱いに危険が生じないようにしている。

しかしながら、このようにエッチング液のフッ酸濃度を低くすると、それだけ長時間のエッチングが必要となるが、ガラス基板の端部領域に配線用等

の金属パターンや印刷が形成されている場合、長時間のエッチングによって当該金属パターンや印刷にエッチング液が浸透しやすくなり、金属パターンや印刷を劣化させる可能性が高まる。

このように、ガラス基板等の硬質基板積層体の外形加工のためのエッチング処理における種々の問題を解決するための最適なエッチング時間についての議論がなされておらず、さらにそれに適したエッチング液の成分も開発が望まれる。

[0008] そこで、本発明は、ガラス基板等の硬質基板積層体の外形加工をエッチングにより行う際のエッチング液による表面層の浸食を良好に抑制し、且つ、ガラス基板等の硬質基板積層体を効率良く加工する方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討したところ、ガラス基板等の硬質基板積層体の外形加工をエッチングにより行う際のエッチング条件を改良することで、エッチング液による表面層の浸食を良好に抑制し、且つ、ガラス基板等の硬質基板積層体を効率良く加工する方法を提供することが可能となることを見出した。

[0010] 以上の知見を基礎として完成した本発明は一側面において、2枚以上の硬質基板同士が接着剤で貼り合わせられ、前記硬質基板の少なくとも1枚が基板表面に金属層、樹脂層、シリカ層、オルガノシリケート層、及び、透明電極層からなる群から選択されるいずれか1種又は2種以上を備え、且つ、所定の面取りが行われた硬質基板積層体を準備する工程と、前記面取りが行われた硬質基板積層体に、エッチング液によって20～120秒間のエッチングを行う工程とを含む硬質基板積層体の加工方法である。

[0011] 本発明に係る硬質基板積層体の加工方法は一実施形態において、前記エッチング工程において、エッチング液のフッ酸濃度が30質量%以上、エッチング液温度が18～30℃である。

[0012] 本発明に係る硬質基板積層体の加工方法は別の実施形態において、前記

エッチング工程において、エッチング液のフッ酸濃度が49～55質量%であり、エッチング時間が20～60秒間である。

[0013] 本発明は別の一側面において、2枚以上の硬質基板同士が接着剤で貼り合わせられ、前記硬質基板の少なくとも1枚が基板表面に金属層、樹脂層、シリカ層、オルガノシリケート層、及び、透明電極層からなる群から選択されるいずれか1種又は2種以上を備え、且つ、所定の面取りが行われた硬質基板積層体を準備する工程と、前記面取りが行われた硬質基板積層体に、エッチング液によって2分を超え40分間以下のエッチングを行う工程とを含む硬質基板積層体の加工方法である。

[0014] 本発明に係る硬質基板積層体の加工方法は更に別の一実施形態において、前記エッチング工程において、エッチング液のフッ酸濃度が30質量%以下、エッチング液温度が18～30℃である。

[0015] 本発明に係る硬質基板積層体の加工方法は更に別の一実施形態において、前記エッチング工程において、エッチング液のフッ酸濃度が3～20質量%であり、エッチング時間が10～40分間である。

[0016] 本発明に係る硬質基板積層体の加工方法は更に別の一実施形態において、前記エッチング液に含まれる緩衝剤の濃度が10質量%以下である。

[0017] 本発明に係る硬質基板積層体の加工方法は更に別の一実施形態において、前記面取りが行われた硬質基板積層体には厚さ方向に貫通する切り欠きが形成されている。

[0018] 本発明に係る硬質基板積層体の加工方法は更に別の一実施形態において、前記2枚以上の硬質基板同士が接着剤で貼り合わせられた硬質基板積層体を準備する工程において、前記硬質基板積層体は、2枚以上の硬質基板同士を接着剤で貼り合わせた後、厚み方向に切断して分割することで形成される。

[0019] 本発明に係る硬質基板積層体の加工方法は更に別の一実施形態において、前記硬質基板が透光性基板であり、前記2枚以上の硬質基板同士を貼り合わせる接着剤が光硬化性接着剤であり、

前記2枚以上の硬質基板同士の前記光硬化性接着剤による接着を、照射量

10～5000 mJ / cm²の光照射によって前記接着剤を硬化させることで行う。

[0020] 本発明に係る硬質基板積層体の加工方法は更に別の一実施形態において、前記エッチング工程において、前記貼り合わせられた硬質基板積層体を、前記積層体の前記両表面の全面を厚さ方向に押圧するクランプ治具で固定した状態で、前記エッチング液に浸漬してエッチングを行う。

[0021] 本発明に係る硬質基板積層体の加工方法は更に別の一実施形態において、前記硬質基板が板ガラスで形成されている。

発明の効果

[0022] 本発明によれば、ガラス基板等の硬質基板積層体の外形加工をエッチングにより行う際のエッチング液による表面層の浸食を良好に抑制し、且つ、ガラス基板等の硬質基板積層体を効率良く加工する方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]切断加工を行う前の大判の透光性硬質基板積層体の模式図である。

[図2]切断加工により切り出された透光性硬質基板積層体の模式図である。

[図3]外形加工線が示された透光性硬質基板積層体の模式図である。

[図4]エッチング工程におけるエッチング槽の模式図である。

[図5]端面加工後の透光性硬質基板積層体の平面模式図である。

[図6]他の実施形態に係る端面加工後の透光性硬質基板積層体の平面模式図である。

[図7]クランプ治具を透光性硬質基板積層体に設置した状態図である。

[図8]3点曲げ強度評価試験の態様を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0024] 以下、本発明の実施形態について図面を参照しながら詳細に説明する。

[0025] <1. 透光性硬質基板積層体10の準備>

本実施形態では、限定的ではないが、硬質基板として、透光性硬質基板を用いる。図1は、切断加工や外形加工を行う前の大判の透光性硬質基板積層

体 10 の模式図である。大判の透光性硬質基板積層体 10 を構成する大判の透光性硬質基板 11 は、基板表面に金属層、樹脂層、シリカ層、オルガノシリケート層、及び、透明電極層からなる群から選択されるいずれか 1 種又は 2 種以上を備えており、例えば、板ガラス（強化板ガラス、素材板ガラス、透明導電膜付きガラス基板、電極や回路が形成されたガラス基板等）、サファイア基板、石英基板、プラスチック基板、フッ化マグネシウム基板などが挙げられる。一枚の大判の透光性硬質基板 11 の大きさに特に制限はないが、典型的には $10000 \sim 250000 \text{ mm}^2$ 程度の面積を有し、 $0.1 \sim 2 \text{ mm}$ 程度の厚みを有する。積層される一枚ごとの大判の透光性硬質基板 11 は同じサイズであるのが一般的である。大判の透光性硬質基板積層体 10 は 2 枚以上の透光性硬質基板 11 が積層されている。大判の透光性硬質基板積層体 10 の全体の厚みが薄すぎると機械的強度が弱くなり、加工のために受け台に接着剤により固定した透光性硬質基板積層体 10 を剥離する際に割れやすくなることから、透光性硬質基板 11 の材質にもよるが、好ましくは 5 枚以上（基板 11 の合計の厚みとしては 0.52 mm 以上）、より好ましくは $10 \sim 30$ 枚程度（基板 11 の合計の厚みとしては $1.5 \sim 66 \text{ mm}$ 程度）の透光性硬質基板 11 が光硬化性接着剤を介して積層される。

[0026] 限定的ではないが、各透光性硬質基板 11 の表面には板状製品の機能の一つを奏するための所定の印刷パターンやめっきパターンを付すことができる。印刷パターンの例としては携帯電話の表示画面のデザイン、めっきパターンの例としては AI や AlNd などの金属配線パターン、クロムめっきパターンが施されているロータリーエンコーダーが挙げられる。

[0027] 透光性硬質基板 11 の積層は例えば、一方又は両方の貼り合わせ面に光硬化性接着剤が塗布された各透光性硬質基板 11 同士を貼り合わせた後に、両透光性硬質基板 11 に挟まれて広がっている接着剤を硬化するための光を照射することによって実施することができる。これを所望の回数だけ繰り返すことにより、所望の枚数の透光性硬質基板 11 が積層された透光性硬質基板積層体 10 を作製することができる。光照射は、透光性硬質基板 11 を 1 枚

積層する度に実施してもよく、接着剤へ光が到達する限りにおいて、複数枚を積層した後にまとめて実施してもよい。このとき光照射量が強すぎると透光性硬質基板積層体の剥離性や外観が経時劣化しやすくなる一方で、光照射量が弱すぎると接着剤の硬化が不十分となる。さらに、光照射量が多すぎると硬化した接着剤の層が均一とならず、ムラが生じてしまうおそれがある。このようなムラが原因で、後述のエッチング工程でエッチング液が基板間に入り込んでしまい、基板剥離や基板上に形成された金属パターンや印刷塗料の腐食を発生させることがある。これらの観点から、透光性硬質基板を貼り合わせる毎に接着剤を硬化するために照射する光の照射量を $10 \sim 5000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ とすることが好ましく、 $30 \sim 3000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ とすることがより好ましく、 $100 \sim 1500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ とすることが更により好ましい。照射時間は $0.1 \sim 200$ 秒が好ましく、 $0.1 \sim 100$ 秒がより好ましい。

[0028] 光硬化性接着剤としては、公知の任意のものが使用でき特に制限はないが、例えば WO 2008/018252 に記載のような (A) 多官能 (メタ) アクリレート、(B) 単官能 (メタ) アクリレート、及び (C) 光重合開始剤を含有する接着性組成物が好適である。

(A) 多官能 (メタ) アクリレートとしては、オリゴマー／ポリマー末端又は側鎖に 2 個以上 (メタ) アクロイル化された多官能 (メタ) アクリレートオリゴマー／ポリマーや、2 個以上の (メタ) アクロイル基を有する多官能 (メタ) アクリレートモノマーを使用することができる。例えば、多官能 (メタ) アクリレートオリゴマー／ポリマーとしては、1, 2-ポリブタジエン末端ウレタン (メタ) アクリレート (例えば、日本曹達社製「TE-2000」、「TEA-1000」)、その水素添加物 (例えば、日本曹達社製「TEAI-1000」)、1, 4-ポリブタジエン末端ウレタン (メタ) アクリレート (例えば、大阪有機化学社製「BAC-45」)、ポリイソプレン末端 (メタ) アクリレート、ポリエステル系ウレタン (メタ) アクリレート (例えば、日本合成化学社製「UV-2000B」、「UV-300

OB」、「UV-7000B」、根上工業社製「KHP-11」、「KHP-17」、ポリエーテル系ウレタン（メタ）アクリレート（例えば、日本合成化学社製「UV-3700B」、「UV-6100B」）、又はビスフェノールA型エポキシ（メタ）アクリレート、などが挙げられる。これらの中では、ポリエステル系ウレタン（メタ）アクリレートが好ましい。

ここで、ウレタン（メタ）アクリレートとは、ポリオール化合物（以後、Xで表す）と有機ポリイソシアネート化合物（以後、Yで表す）とヒドロキシ（メタ）アクリレート（以後、Zで表す）とを反応（例えば、重付加反応）させることにより得られる、ウレタン（メタ）アクリレートをいう。

ポリオール化合物（X）としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ポリブチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオール、2,2-ブチルエチル-1,3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、水素化ビスフェノールA、ポリカプロラクトン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ポリトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ポリペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトール、グリセリン、ポリグリセリン、ポリテトラメチレングリコール等の多価アルコールや、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、エチレンオキサイド／プロピレンオキサイドのブロック又はランダム共重合の少なくとも1種の構造を有するポリエーテルポリオール、該多価アルコール又はポリエーテルポリオールと無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、無水イタコン酸、イタコン酸、アジピン酸、イソフタル酸等の多塩基酸との縮合物であるポリエステルポリオール、カプロラクトン変性ポリテトラメチレンポリオール等のカプロラクトン変性ポリオール、ポリオレ

フィン系ポリオール、ポリカーボネート系ポリオール、ポリブタジエンポリオール、ポリイソプレンポリオール、水素化ポリブタジエンポリオール、水素化ポリイソプレンポリオール等のポリジエン系ポリオール、ポリジメチルシロキサンポリオール等のシリコンポリオール等が挙げられる。これらの中では、ポリエーテルポリオール及び／又はポリエステルポリオールがより好ましい。

有機ポリイソシアネート化合物（Y）としては、格別に限定される必要はないが、例えば芳香族系、脂肪族系、環式脂肪族系、脂環式系等のポリイソシアネートが使用でき、中でもトリレンジイソシアネート（TDI）、ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、水添化ジフェニルメタンジイソシアネート（H-MDI）、ポリフェニルメタンポリイソシアネート（クルードMDI）、変性ジフェニルメタンジイソシアネート（変性MDI）、水添化キシリレンジイソシアネート（H-XDI）、キシリレンジイソシアネート（XDI）、ヘキサメチレンジイソシアネート（HMDI）、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート（TMXDI）、テトラメチルキシリレンジイソシアネート（m-TMXDI）、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、ノルボルネンジイソシアネート（NBDI）、1,3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン（H6XDI）等のポリイソシアネート或いはこれらポリイソシアネートの三量体化合物、これらポリイソシアネートとポリオールの反応生成物等が好適に用いられる。これらの中では、水添化キシリレンジイソシアネート（H-XDI）及び／又はイソホロンジイソシアネート（IPDI）が好ましい。

ヒドロキシ（メタ）アクリレート（Z）としては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリロイルホスフェート、4-ブチルヒドロキシ（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-（メ

タ) アクリロイロキシプロピル (メタ) アクリレート、カプロラクトン変性 2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、カプロラクトン変性 2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート等が挙げられる。これらの中では、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレートからなる群のうちの 1 種以上が好ましい。

多官能 (メタ) アクリレートオリゴマー／ポリマーの重量平均分子量は、7000～60000 が好ましく、13000～40000 がより好ましい。第 1 の実施例においては、重量平均分子量は、下記の条件にて、溶剤としてテトラヒドロフランを用い、GPC システム (東ソー社製 SC-8010) を使用し、市販の標準ポリスチレンで検量線を作成して求めた。

流速: 1.0 ml/min

設定温度: 40℃ カラム構成: 東ソー社製「TSK guard column MP (×L)」6.0 mm ID×4.0 cm 1 本、および東ソー社製「TSK-GEL MULTIPORE HXL-M」7.8 mm ID×30.0 cm (理論段数 16,000 段) 2 本、計 3 本 (全体として理論段数 32,000 段)、

サンプル注入量: 100 μl (試料液濃度 1 mg/ml)

送液圧力: 39 kg/cm²

検出器: RI 検出器

2 官能 (メタ) アクリレートモノマーとしては、1,3-ブチレンジグリコールジ (メタ) アクリレート、1,4-ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ (メタ) アクリレート、1,9-ノナンジオールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、ジシクロペンタニルジ (メタ) アクリレート、2-エチル-2-ブチルプロパンジオールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコール変性トリメチロールプロパンジ (メタ) アクリレート、ステアリン酸変性

ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、2，2－ビス（4－（メタ）アクリロキシジエトキシフェニル）プロパン、2，2－ビス（4－（メタ）アクリロキシプロポキシフェニル）プロパン、又は2，2－ビス（4－（メタ）アクリロキシテトラエトキシフェニル）プロパン等が挙げられる。3官能（メタ）アクリレートモノマーとしては、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリス〔（メタ）アクリロキシエチル〕イソシアヌレート等が挙げられる。4官能以上の（メタ）アクリレートモノマーとしては、ジメチロールプロパントトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールエトキシテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、又はジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

多官能（メタ）アクリレートの中では、効果が大きい点で、多官能（メタ）アクリレートオリゴマー／ポリマー及び／又は2官能（メタ）アクリレートモノマーを含有することが好ましく、多官能（メタ）アクリレートオリゴマー／ポリマーと2官能（メタ）アクリレートモノマーを併用することがより好ましい。多官能（メタ）アクリレートオリゴマー／ポリマーと2官能（メタ）アクリレートモノマーを併用する場合の含有割合は、多官能（メタ）アクリレートオリゴマー／ポリマーと2官能（メタ）アクリレートモノマーの合計100質量部中、質量比で、多官能（メタ）アクリレートオリゴマー／ポリマー：2官能（メタ）アクリレートモノマー＝10～90：90～10が好ましく、25～75：75～25がより好ましく、40～65：60～35が最も好ましい。

（A）多官能（メタ）アクリレートは、疎水性のものが好ましい。疎水性の多官能（メタ）アクリレートとは、水酸基を有さない（メタ）アクリレートをいう。水溶性の場合には、切削加工時に組成物の硬化体が膨潤することにより位置ずれを起こし、加工精度が劣る恐れがあるため好ましくない。親水性であっても、その組成物の硬化体が水により大きく膨潤又は一部溶解す

ることがなければ、使用してもよい。

(B) 単官能(メタ)アクリレートモノマーとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニロキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、メトキシ化シクロデカトリエン(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、t-ブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、エトキシカルボニルメチル(メタ)アクリレート、フェノールエチレンオキサイド変性(メタ)アクリレート、フェノール(エチレンオキサイド2モル変性)(メタ)アクリレート、フェノール(エチレンオキサイド4モル変性)(メタ)アクリレート、パラクミルフェノールエチレンオキサイド変性(メタ)アクリレート、ノニルフェノールエチレンオキサイド変性(メタ)アクリレート、ノニルフェノール(エチレンオキサイド4モル変性)(メタ)アクリレート、ノニルフェノール(エチレンオキサイド8モル変性)(メタ)アクリレート、ノニルフェノール(プロピレンオキサイド2.5モル変性)(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルカルビトール(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性フタル酸(メ

タ) アクリレート、エチレンオキシド変性コハク酸 (メタ) アクリレート、トリフロロエチル (メタ) アクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、 ω -カルボキシーポリカプロラク톤モノ (メタ) アクリレート、フタル酸モノヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、(メタ) アクリル酸ダイマー、 β - (メタ) アクロイルオキシエチルヒドロジェンサクシネート、 n - (メタ) アクリロイルオキシアルキルヘキサヒドロフタルイミド、2- (1, 2-シクロヘキサカルボキシイミド) エチル (メタ) アクリレート、エトキシエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート等が挙げられる。

単官能 (メタ) アクリレートの中では、効果が大きい点で、フェノールエチレンオキサイド2モル変性 (メタ) アクリレート、2- (1, 2-シクロヘキサカルボキシイミド) エチル (メタ) アクリレート及び2-ヒドロキシー3-フェノキシプロピル (メタ) アクリレートからなる群のうちの1種以上が好ましい。フェノールエチレンオキサイド2モル変性 (メタ) アクリレートと、2- (1, 2-シクロヘキサカルボキシイミド) エチル (メタ) アクリレート及び／又は2-ヒドロキシー3-フェノキシプロピル (メタ) アクリレートとを併用することがより好ましい。

フェノールエチレンオキサイド2モル変性 (メタ) アクリレートと、2- (1, 2-シクロヘキサカルボキシイミド) エチル (メタ) アクリレート及び／又は2-ヒドロキシー3-フェノキシプロピル (メタ) アクリレートとを併用する場合の含有割合は、フェノールエチレンオキサイド2モル変性 (メタ) アクリレート、2- (1, 2-シクロヘキサカルボキシイミド) エチル (メタ) アクリレート及び2-ヒドロキシー3-フェノキシプロピル (メタ) アクリレートの合計100質量部中、質量比で、フェノールエチレンオキサイド2モル変性 (メタ) アクリレート：2- (1, 2-シクロヘキサカルボキシイミド) エチル (メタ) アクリレート及び／又は2-ヒドロキシー3-フェノキシプロピル (メタ) アクリレート=5～80：95～20が好ましく、15～60：85～40がより好ましく、20～40：70～60

が最も好ましい。

(B) 単官能(メタ)アクリレートは、(A) 同様に疎水性のものがより好ましい。疎水性の多官能(メタ)アクリレートとは、水酸基を有さない(メタ)アクリレートをいう。水溶性の場合には、切削加工時に組成物の硬化体が膨潤することにより位置ずれを起こし、加工精度が劣る懼れがあるため好ましくない。親水性であっても、その組成物の硬化体が水によって膨潤又は一部溶解することがなければ、使用してもよい。

(A) 多官能(メタ)アクリレートの使用量は、(A) 及び(B) の合計量100質量部中、15～95質量部が好ましく、20～50質量部が好ましい。15質量部以上であれば、組成物の硬化体を温水に浸漬した時に被着物より当該硬化体が剥離する性質(以下、単に「剥離性」という)が充分に助長されるし、組成物の硬化体がフィルム状に剥離できる。95質量部以下であれば、初期の接着性が低下する懼れもない。

(C) 光重合開始剤は、可視光線や紫外線の活性光線により増感させて樹脂組成物の光硬化を促進するために配合するものであり、公知の各種光重合開始剤が使用可能である。具体的にはベンゾフェノン又はその誘導体；ベンジル又はその誘導体；アントラキノン又はその誘導体；ベンゾイン；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルジメチルケタール等のベンゾイン誘導体；ジエトキシアセトフェノン、4-tert-ブチルトリクロロアセトフェノン等のアセトフェノン誘導体；2-ジメチルアミノエチルベンゾエート；p-ジメチルアミノエチルベンゾエート；ジフェニルジスルフィド；チオキサントン又はその誘導体；カンファークイノン；7,7-ジメチル-2,3-ジオキソビシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-カルボン酸、7,7-ジメチル-2,3-ジオキソビシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-カルボキシ-2-プロモエチルエステル、7,7-ジメチル-2,3-ジオキソビシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-カルボキシ-2-メチルエステル、7,7-ジメチル-2,3-ジオキソビシクロ[2.2.1]ヘプタン-1

ーカルボン酸クロライド等のカンファークイノン誘導体；2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1等の α -アミノアルキルフェノン誘導体；ベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ベンゾイルジエトキシホスフィンオキサイド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジメトキシフェニルホスフィンオキサイド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジエトキシフェニルホスフィンオキサイド等のアシルホスフィンオキサイド誘導体、オキシフェニルアセチックアシッド2-[2-オキソ-2-フェニルアセトキシエトキシ]-エチルエステル及び／又はオキシフェニルアセチックアシッド2-[2-ヒドロキシエトキシ]-エチルエステル等が挙げられる。光重合開始剤は1種又は2種以上を組み合わせ用いることができる。これらの中では、効果が大きい点で、ベンジルジメチルケタール、オキシフェニルアセチックアシッド2-[2-オキソ-2-フェニルアセトキシエトキシ]-エチルエステル及びオキシフェニルアセチックアシッド2-[2-ヒドロキシエトキシ]-エチルエステルからなる群のうちの1種又は2種以上が好ましい。

(C) 光重合開始剤の含有量は、(A) 及び (B) の合計100質量部に対して、0.1~20質量部が好ましく、0.5~10質量部がより好ましい。0.1質量部以上であれば、硬化促進の効果が確実に得られるし、20質量部以下で十分な硬化速度を得ることができる。(C) 成分を1質量部以上添加することは、光照射量に依存なく硬化可能となり、さらに組成物の硬化体の架橋度が高くなり、切削加工時に位置ずれ等を起こさなくなる点や剥離性が向上する点で、さらに好ましい。

[0029] 光硬化性接着剤は、接着剤の成分(A)、(B) 及び (C) に溶解しない粒状物質(D) を含有するのが好ましい。これにより、硬化後の組成物が一定の厚みを保持できるため、後述のように加工精度が向上する。

[0030] 粒状物質（D）の材質としては、一般的に使用される有機粒子、又は無機粒子いずれでもかまわない。具体的には、有機粒子としては、ポリエチレン粒子、ポリプロピレン粒子、架橋ポリ（メタ）アクリル酸メチル粒子、架橋ポリスチレン粒子などが挙げられる。無機粒子としてはガラス、シリカ、アルミナ、チタンなどセラミック粒子が挙げられる。これらの中では、有機粒子が好ましく、架橋ポリスチレン粒子がより好ましい。

[0031] 粒状物質は、加工精度の向上、つまり接着剤層12の膜厚制御の観点から球状であることが好ましい。粒状物質のレーザー法による平均粒径は50～200 μm の範囲にあることが好ましい。前記粒状物質の平均粒径が50 μm 未満であると切削用工具において強度に劣る切削部先端を使用するため切削用工具の寿命を低下させ、さらに、切削加工効率の低下を引き起こすことがあり、200 μm を超えると接着剤の使用量が多くなりコスト高になるため生産性に劣ることがある。より好ましい平均粒径（D50）は70 μm ～150 μm であり、更に好ましくは80 μm ～120 μm である。粒径分布は、レーザー回折式粒度分布測定装置により測定される。

粒状物質（D）の使用量は、接着性、加工精度、剥離性の観点から、（A）及び（B）の合計量100質量部に対して、0.1～20質量部が好ましく、0.2～10質量部がより好ましく、0.2～6質量部が最も好ましい。

光硬化性接着剤には、貯蔵安定性向上のため重合禁止剤（E）を添加することができる。重合禁止剤としては、メチルヒドロキノン、ヒドロキノン、2,2-メチレンビス（4-メチル-6-ターシャリーブチルフェノール）、カテコール、ヒドロキノンモノメチルエーテル、モノターシャリーブチルヒドロキノン、2,5-ジターシャリーブチルヒドロキノン、p-ベンゾキノン、2,5-ジフェニル-p-ベンゾキノン、2,5-ジターシャリーブチル-p-ベンゾキノン、ピクリン酸、クエン酸、フェノチアジン、ターシャリーブチルカテコール、2-ブチル-4-ヒドロキシアニソール及び2,6-ジターシャリーブチル-p-クレゾール等が挙げられる。

重合禁止剤（E）の使用量は、（A）及び（B）の合計量100質量部に対して、0.001～3質量部が好ましく、0.01～2質量部がより好ましい。0.001質量部以上であれば、貯蔵安定性が確保されるし、3質量部以下であれば、良好な接着性が得られ、未硬化になることもない。

光硬化性接着剤は、有機過酸化物等の熱重合開始剤も併用することができる。

[0032] ＜2. 透光性硬質基板積層体10の切断加工＞

続いて、大判の透光性硬質基板積層体10を受け台に固定した後、図1に示した切断線13に沿って厚み方向に切断し、所望の数の分割された、接着剤層12'により貼り合わされた複数の透光性硬質基板11'からなる透光性硬質基板積層体14を形成する。図2に、この切断加工により切り出された透光性硬質基板積層体14の模式図を示す。分割方法は特に制限はないが、円板カッター（ダイヤモンドディスク、超硬合金ディスク）、固定砥粒式又は遊離砥粒式ワイヤソー、レーザービーム、エッチング（例：フッ酸や硫酸等を用いた化学エッチングや電解エッチング）、ウォータージェット、及び赤熱帯（ニクロム線）などの切断手段をそれぞれ単独で又は組み合わせて使用して、同サイズの直方体形状に分割する方法が挙げられる。エッチングは分割後の切断面の表面処理に用いることもできる。このように、透光性硬質基板積層体14は大判の透光性硬質基板積層体10を準備した後にそれを分割することで作製しているため、製造効率が良好となる。

[0033] ＜3. 透光性硬質基板積層体14の外形加工（面取り）＞

次に、受け台に分割された透光性硬質基板積層体14を固定し、受け台上の透光性硬質基板積層体14に所望の外形加工を行う。図3に、外径加工線15が示された透光性硬質基板積層体14の模式図を示す。この工程では、分割された透光性硬質基板積層体14毎に目的とする板状製品の形状に一体的に加工を行うことができるため、板状製品の生産速度を格段に高められるという利点がある。外形加工は公知の任意の手段によって行えばよいが、例えば回転砥石による研削、超音波振動ドリルによる孔開け、回転ブラシによ

る研磨加工等が挙げられる。

[0034] <4. 透光性硬質基板積層体 14 の端面加工>

次に、透光性硬質基板積層体 14 の端面加工としてエッチングを行う。エッチング工程は、上述のように大判の透光性硬質基板積層体 10 を切断加工した後に続いて行っても良く、当該切断加工後に別途切削加工を行い、その後に行っても良い。エッチング液としては、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化アンモニウム等のフッ化物塩の水溶液、フッ酸水溶液、リン酸、リン酸アンモニウム塩の水溶液が挙げられる。

エッチング液が高濃度の場合、エッチング工程は以下の通りである。エッチング工程としては、まず、図 4 に示すように、フッ酸濃度が 30 質量%以上であり、18℃～30℃の間に制御されたエッチング液 31 及び網台 32 を設けたエッチング槽 30 を準備し、エッチング槽 30 内の網台 32 に透光性硬質基板積層体 14 を複数並べて設ける。続いて、エッチング槽 30 内の透光性硬質基板積層体 14 に対し、20～120 秒間のエッチングを行う。本発明のエッチング工程は、このようにエッチング液 31 のフッ酸濃度を 30 質量%以上という高濃度で行い、且つ、エッチング時間を 20～120 秒間という短時間で行っているため、透光性硬質基板積層体 14 の各基板の端部領域に配線用等の金属パターンや印刷塗料等が形成されている場合であっても、当該金属パターンや印刷塗料等にエッチング液が浸透して、金属パターンや印刷塗料等を劣化させてしまうことを良好に抑制することができる。また、エッチング液 31 の濃度を 49～55 質量%とし、エッチング液温度を 20～27℃、エッチング時間を 20～60 秒間とするのがより好ましい。

エッチング液が低濃度の場合、エッチング工程は以下の通りである。エッチング工程としては、まず、図 4 に示すように、フッ酸濃度が 30 質量%以下であり、18℃～30℃の間に制御されたエッチング液 31 及び網台 32 を設けたエッチング槽 30 を準備し、エッチング槽 30 内の網台 32 に透光性硬質基板積層体 14 を複数並べて設ける。続いて、エッチング槽 30 内の

透光性硬質基板積層体 14 に対し、2 分を超え 40 分間以下のエッチングを行う。本発明のエッチング工程は、このようにエッチング液 31 のフッ酸濃度を 30 質量%以下という低濃度で行い、且つ、エッチング時間を 2 分を超え 40 分間以下という長時間で行っているため、側面形状を曲面に加工することでガラス曲げ強度を安定化させるとともに、ガラス面エッチング液浸入はあるものの、低濃度であるがため、長時間処理でも反応速度が遅く、ITO パターンを欠損することなく加工することができる。また、エッチング液 31 の濃度を 3～20 質量%とし、エッチング液温度を 20～27℃、エッチング時間を 10～40 分間とするのがより好ましい。また、エッチング液 31 の濃度を 3～10 質量%とし、エッチング液温度を 20～27℃、エッチング時間を 30～40 分間とするのがより好ましい。

このように端面加工が行われた後の透光性硬質基板積層体 20 の平面模式図を図 5 に示す。図 5 に示すように、上記エッチング工程によって、透光性硬質基板積層体 14 の端面の縁部に生じたチップング、ヒビ、マイクロクラック、又は、欠け等が一度に効率良く、且つ、良好に除去される。

また、別の実施形態として、面取りが行われた硬質基板積層体には、厚さ方向に貫通する切り欠き 22（孔）及び／又は切り欠き 23（凹部）が形成されていてもよい。このような切り欠き 22，23 が形成されている部位は、通常のブラシ研磨で端面加工を行う場合に、当該部位に生じたチップング、ヒビ、マイクロクラック、又は、欠け等を良好に除去することが困難である。これに対し、本発明に係るエッチング工程によれば、このような切り欠き 22，23 が形成されている部位でも何ら問題無く良好にチップング、ヒビ、マイクロクラック、又は、欠け等を良好に除去することができる。図 6 に切り欠き 22，23 が形成されている端面加工後の透光性硬質基板積層体 20' の平面模式図を示す。

また、エッチング液 31 に含まれる緩衝剤の濃度は 10 質量%以下であるのが好ましい。緩衝剤の濃度は、エッチング速度を調整する点で、0.1%以上が好ましい。緩衝剤としては、フッ化アンモニウム等が挙げられる。こ

のような構成によれば、エッチング液のアルカリの基板内への浸透が緩やかになるため、透光性硬質基板積層体 14 の各基板の端部領域に配線用等の金属パターンや印刷塗料等が形成されている場合であっても、当該金属パターンや印刷塗料等にエッチング液が浸透して、金属パターンや印刷塗料等を劣化させてしまうことを良好に抑制することができる。

[0035] 上述のエッチング工程において、図 7 に示すように、貼り合わせられた透光性硬質基板積層体 14 を、積層体の両表面の全面を厚さ方向に押圧するクランプ治具 33 で固定した状態で、エッチング槽 30 内のエッチング液 31 に浸漬してエッチングを行ってもよい。

クランプ治具 33 は、少なくとも透光性硬質基板積層体 14 の各表面の面積以上の面積を有する板状部 34 と、ボルト部 35 と、ナット部 36 とを備える。板状部 34 は、それぞれ 4 隅付近に貫通孔（図示せず）を備えており、この貫通孔に 4 体のボルト部 35 がそれぞれ差し込まれ、板状部 34 の外側でナット部 36 により固定されている。

板状部 34、ボルト部 35 及びナット部 36 の形成材料は、エッチング液に対する耐腐食性を有するものであれば特に限定されないが、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等が挙げられる。

クランプ治具 33 によるナットの締め込みトルクは 10～40 N・m が好ましい。

クランプ治具 33 によって透光性硬質基板積層体 14 を押圧して固定することで、エッチングの際に、エッチング液の透光性硬質基板積層体 14 の基板間への浸入を良好に抑制することができ、それによって基板剥離、基板上に形成された金属パターンや印刷塗料の腐食等が良好に抑制される。

[0036] <5. 板状製品の形成>

続いて、透光性硬質基板積層体 14 から、貼り合わせられていた透光性硬質基板 11' 同士を剥離し、これを用いて複数の板状製品を形成する。

[0037] 以上、本発明の実施形態について図面を参照しながら説明してきたが、本

発明はこれらの実施形態に限られるものではなく、種々のバリエーションが可能である。

実施例

[0038] 本発明及びその利点をより良く理解するために以下の実験例を提供する。

[0039] (実験例 1)

1. 光硬化性接着剤 1 の作製

以下の (A) ~ (E) の成分を混合して光硬化性接着剤 1 を作製した。

(A) 多官能 (メタ) アクリレートとして、日本合成社製「UV-3000B」(ウレタンアクリレート以下「UV-3000B」と略す、重量平均分子量 18000、ポリオール化合物はポリエステルポリオール、有機ポリイソシアネート化合物はイソホロンジイソシアネート、ヒドロキシ (メタ) アクリレートは 2-ヒドロキシエチルアクリレート) 20 質量部、ジシクロペンタニルジアクリレート (日本化薬社製「KAYARAD R-684」、以下「R-684」と略す、重量平均分子量 18000、ポリオール化合物はポリエステルポリオール、有機ポリイソシアネート化合物はイソホロンジイソシアネート、ヒドロキシ (メタ) アクリレートは 2-ヒドロキシエチルアクリレート) 15 質量部、

(B) 単官能 (メタ) アクリレートとして、2- (1, 2-シクロヘキサカルボキシイミド) エチルアクリレート (東亜合成社製「アロニックス M-140」、以下「M-140」と略す) 50 質量部、フェノールエチレンオキサイド 2 モル変性アクリレート (東亜合成社製「アロニックス M-101A」) 15 質量部、

(C) 光重合開始剤としてベンジルジメチルケタール (BASF 社製「IRGACURE 651」)、以下「BDK」と略す) 10 質量部、

(D) 粒状物質として平均粒径 100 μm の球状架橋ポリスチレン粒子 (ガンツ化成社製「GS-100S」) 1 質量部、

(E) 重合禁止剤として 2, 2-メチレンービス (4-メチル-6-ターシャリーブチルフェノール) (住友化学社製「スミライザー MDP-S」、以

下「MDP」と略す) 0.1 質量部

2. 板ガラス積層体の作製

透光性硬質基板として板ガラス(横530mm×縦420mm×厚み0.7mm)を10枚用意し、架橋ポリスチレン粒子を含有した上記光硬化性接着剤を介し、表1に記載の光照射量(365nmの受光器による積算照度計による測定)にてUV照射を行って貼り合わせ、板ガラスの積層体を作製した。また、各板ガラス表面の端部には、ITOパターンが形成されている。具体的には、1枚目の板ガラス上に上記光硬化性接着剤を26g塗布した後、1枚目の板ガラスの上に2枚目の板ガラスを貼り合わせて2枚目の板ガラスの表面側からUV照射し、上記光硬化性接着剤を硬化させた。UV照射時間は10秒とした。この手順を繰り返すことで、10枚の板ガラスからなる厚み7.9mm(この厚みは10枚の板ガラスを合計した積層体の厚みである)の板ガラス積層体を作製した。

[0040] 3. 板ガラス積層体の切断加工

次に、板ガラスの積層体を受け台に固定した後、円板カッターによって所定の切断線に沿って厚み方向に切断し、分割された板ガラスの積層体を作製した。このとき、各板ガラスは、横100mm×縦50mm×厚み0.7mm(この厚みは板ガラス1枚の厚みである)に分割された。

[0041] 4. 板ガラス積層体の外形加工

次に、受け台に分割された板ガラス積層体を固定し、受け台上の板ガラス積層体に回転砥石を用いて研削することで外形を加工した。このとき、板ガラスの縁部にはチッピング、ヒビ、マイクロクラック、及び／又は、欠けが発生したものもあった。

[0042] 5. 板ガラス積層体の端面加工

図4に示したようなエッチング槽内に板ガラス積層体を設け、表1～2に記載のエッチング条件にてエッチングを行った。続いて、エッチング後の板ガラス積層体を温水槽に入れて、各板ガラスに温水剥離させた後、洗浄した。

各板ガラスのチップング、ヒビ、マイクロクラック、及び／又は、欠けの状態（ガラス基板端面状態）、及び、端部のITOパターンの状態について、板ガラスを1枚ずつ確認し、それらの状態を以下の基準によって評価した。

ガラス基板端面状態の評価：実体顕微鏡を用いて倍率10倍に拡大した観察において、エッチング液による基板端部にチップング、ヒビ、マイクロクラック、欠けがあるものを不良とする。

ITOパターン状態の評価：実体顕微鏡を用いて倍率10倍に拡大した観察において、エッチング液による基板面内ITOパターン浸食があるものを不良とする。

上述の試験条件及び評価結果を表1～2に示す。なお、表1～2の「ガラス基板端面状態」及び「ITOパターン状態」については、投入枚数（10枚）に対する、上記評価における不良枚数（N枚）、すなわち、 $N/10$ の数値で表している。

強度安定化評価：強度安定化評価として、3点曲げ強度評価試験を行った。3点曲げ強度評価試験は、図8に示すように、評価対象となるガラス基板をアルミ製の丸棒（φ5）で押し曲げ、そのときのガラス基板の破断強度を測定した。そして、評価数のうち、全ての測定値が平均値の±20%に入ること場合をOKとし、そうでない場合をNGとした。なお、図8に示すガラス基板は、外形加工や研磨により、縦および横方向について合計2mmずつ除去されている。

[0043]

[表1]

	照射量 (mJ/cm ²)	エッチング液の組成		エッチング 温度 (°C)	エッチング 時間 (sec)	ガラス基板 端面状態	ITOパターン 状態
		フッ酸濃度 (質量%)	緩衝剤濃度 (質量%)				
実施例1-1	504	49	—	20	35	0/10	0/10
実施例1-2	504	49	—	25	30	0/10	0/10
実施例1-3	504	55	—	25	25	0/10	0/10
実施例1-4	504	55	—	25	30	0/10	0/10
実施例1-5	504	49	—	28	27	0/10	0/10
実施例1-6	504	30	—	19	100	1/10	0/10
実施例1-7	504	35	—	30	85	1/10	0/10
実施例1-8	504	49	フッ化アンモニウム:10%	28	27	0/10	1/10
実施例1-9	504	55	フッ化アンモニウム:10%	21	25	0/10	0/10
実施例1-10	504	30	フッ化アンモニウム:10%	30	28	0/10	0/10
実施例1-11	504	55	フッ化アンモニウム:2%	18	50	0/10	0/10
比較例1-1	504	49	—	30	150	1/10	5/10
比較例1-2	504	30	—	15	200	1/10	7/10
比較例1-3	504	25	—	15	300	0/10	5/10
比較例1-4	504	20	—	42	300	0/10	4/10
比較例1-5	504	3	—	32	900	0/10	9/10
比較例1-6	504	5	—	25	600	0/10	8/10
比較例1-7	504	55	フッ化アンモニウム:5%	35	15	1/10	4/10
比較例1-8	504	10	フッ化アンモニウム:2%	40	450	0/10	8/10
比較例1-9	504	20	フッ化アンモニウム:0.5%	44	360	0/10	10/10
比較例1-10	504	15	フッ化アンモニウム:2%	32	270	1/10	6/10
比較例1-11	504	20	フッ化アンモニウム:0.5%	35	240	2/10	5/10

[0044]

[表2]

	光照射量 (mJ/cm ²)	エッチング液の組成		エッチング 温度 (°C)	エッチング 時間 (sec)	ガラス基板 端面状態	ITOパターン 状態	強度 安定化
		フッ酸濃度 (質量%)	緩衝剤濃度 (質量%)					
実施例1-12	500	5	—	25	2100	1/10	0/10	OK
実施例1-13	500	5	—	25	2400	0/10	0/10	OK
実施例1-14	500	15	—	25	900	1/10	1/10	OK
実施例1-15	500	15	HCl: 3%	25	900	1/10	1/10	OK
比較例1-12	500	5	—	25	3000	5/10	0/10	NG
比較例1-13	500	5	—	25	2700	3/10	0/10	NG
比較例1-14	500	15	—	25	600	4/10	0/10	NG
比較例1-15	500	15	HCl: 3%	25	600	5/10	0/10	NG

[0045] (実験例2)

1. 光硬化性接着剤2の作製

以下の(A)～(E)の成分を混合して光硬化性接着剤2を作製した。

(A) 多官能(メタ)アクリレートとして、日本合成社製「UV-3000B」(ウレタンアクリレート以下「UV-3000B」と略す、重量平均分子量18000、ポリオール化合物はポリエステルポリオール、有機ポリイソシアネート化合物はイソホロンジイソシアネート、ヒドロキシ(メタ)アクリレートは2-ヒドロキシエチルアクリレート) 20質量部、ジシクロペンタニルジアクリレート(日本化薬社製「KAYARAD R-684」、以下「R-684」と略す) 25質量部、

(B) 単官能(メタ)アクリレートとして、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート(東亜合成社製「アロニックスM-5700」、以下「M-5700」と略す) 35質量部、フェノールエチレンオキサイド2モル変性アクリレート(東亜合成社製「アロニックスM-101A」) 20質量部、

(C) 光重合開始剤としてベンジルジメチルケタール(BASF社製「IRGACURE 651」)、以下「BDK」と略す) 10質量部、

(D) 粒状物質として平均粒径100 μ mの球状架橋ポリスチレン粒子(ガンツ化成社製「GS-100S」) 1質量部、

(E) 重合禁止剤として2, 2-メチレンビス(4-メチル-6-ターシャリーブチルフェノール)(住友化学社製「スミライザーMDP-S」、以下「MDP」と略す) 0.1質量部

[0046] 2. 板ガラス積層体の作製、3. 板ガラス積層体の切断加工、4. 板ガラス積層体の外形加工、及び、5. 板ガラス積層体の端面加工については、実験例1と同様に行った。

表3及び4に、実験例2の試験条件及び評価結果を示す。

[0047]

[表3]

	光照射量 (mJ/cm ²)	エッチング液の組成		エッチング 温度 (°C)	エッチング 時間 (sec)	ガラス基板 端面状態	ITOパターン 状態
		フッ酸濃度 (質量%)	緩衝剤濃度 (質量%)				
実施例2-1	504	49	—	20	35	0/10	0/10
実施例2-2	504	49	—	25	30	0/10	0/10
実施例2-3	504	55	—	25	25	0/10	0/10
実施例2-4	504	55	—	25	30	0/10	0/10
実施例2-5	504	49	—	28	27	0/10	0/10
実施例2-6	504	30	—	19	100	1/10	0/10
実施例2-7	504	35	—	30	85	1/10	0/10
実施例2-8	504	49	フッ化アンモニウム:10%	28	27	0/10	1/10
実施例2-9	504	55	フッ化アンモニウム:10%	21	25	0/10	0/10
実施例2-10	504	30	フッ化アンモニウム:10%	30	28	0/10	0/10
実施例2-11	504	55	フッ化アンモニウム:2%	18	50	0/10	0/10
比較例2-1	504	49	—	30	150	1/10	5/10
比較例2-2	504	30	—	15	200	1/10	6/10
比較例2-3	504	25	—	15	300	0/10	5/10
比較例2-4	504	20	—	42	300	0/10	4/10
比較例2-5	504	3	—	32	900	0/10	8/10
比較例2-6	504	5	—	25	600	0/10	8/10
比較例2-7	504	55	フッ化アンモニウム:5%	35	15	1/10	5/10
比較例2-8	504	10	フッ化アンモニウム:2%	40	450	0/10	9/10
比較例2-9	504	20	フッ化アンモニウム:0.5%	44	360	0/10	10/10
比較例2-10	504	15	フッ化アンモニウム:2%	32	270	2/10	7/10
比較例2-11	504	20	フッ化アンモニウム:0.5%	35	240	2/10	5/10

[0048]

[表4]

	光照射量 (mJ/cm ²)	エッチング液の組成		エッチング 温度 (°C)	エッチング 時間 (sec)	ガラス基板 端面状態	ITOパターン 状態	強度 安定化
		フッ酸濃度 (質量%)	緩衝剤濃度 (質量%)					
実施例2-12	500	5	—	25	2100	1/10	0/10	OK
実施例2-13	500	5	—	25	2400	0/10	0/10	OK
実施例2-14	500	15	—	25	900	1/10	1/10	OK
実施例2-15	500	15	HCl: 3%	25	900	1/10	1/10	OK
比較例2-12	500	5	—	25	3000	6/10	0/10	NG
比較例2-13	500	5	—	25	2700	3/10	0/10	NG
比較例2-14	500	15	—	25	600	4/10	0/10	NG
比較例2-15	500	15	HCl: 3%	25	600	6/10	0/10	NG

[0049] エッチング時間が短時間である場合、以下の傾向が認められた。実施例1

－１～１－１１、実施例２－１～２－１１に係る硬質基板積層体は、エッチング液によって２０～１２０秒間のエッチングが行われたため、いずれも、ガラス基板端面状態及びＩＴＯパターン状態が不良である基板が１０枚中１枚以下という良好な結果が得られた。

比較例１－１～１－１１、比較例２－１～２－１１に係る硬質基板積層体は、エッチング時間が２０～１２０秒間の範囲内ではなかったため、いずれも、ガラス基板端面状態が不良である基板が１０枚中２枚以下であったものの、ＩＴＯパターン状態が不良である基板が１０枚中４枚以上という非常に好ましくない結果が得られた。

エッチング時間が長時間である場合、以下の傾向が認められた。実施例１－１２～１－１５、実施例２－１２～２－１５に係る硬質基板積層体は、エッチング液によって１５～４０分間のエッチングが行われたため、いずれも、ガラスの端面形状を曲面加工することで、ガラス曲げ強度の安定化が可能であり、また低濃度での処理であることから、長時間処理にもかかわらず、ＩＴＯパターンに影響を与えないという良好な結果が得られた。

比較例１－１２～１－１５、比較例２－１２～２－１５に係る硬質基板積層体は、エッチング時間が１５～４０分間の範囲内ではなかったため、いずれも、ガラス端面が曲面に加工できない、またチップングなどを完全に除去できないため、ガラス曲げ強度バラツキが発生したという非常に好ましくない結果が得られた。

符号の説明

- [0050] １０ 大判の透光性硬質基板積層体
１１ 大判の透光性硬質基板
１１' 透光性硬質基板
１２ 大判の接着剤層
１２' 接着剤層
１３ 切断線
１４ 透光性硬質基板積層体

- 1 5 外径加工線
- 2 0 透光性硬質基板積層体
- 2 0' 透光性硬質基板積層体
- 2 2 切り欠き
- 2 3 切り欠き
- 3 0 エッチング槽
- 3 1 エッチング液
- 3 2 網台
- 3 3 クランプ治具
- 3 4 板状部
- 3 5 ボルト部
- 3 6 ナット部

請求の範囲

- [請求項1] 2枚以上の硬質基板同士が接着剤で貼り合わせられ、前記硬質基板の少なくとも1枚が基板表面に金属層、樹脂層、シリカ層、オルガノシリケート層、及び、透明電極層からなる群から選択されるいずれか1種又は2種以上を備え、且つ、所定の面取りが行われた硬質基板積層体を準備する工程と、
- 前記面取りが行われた硬質基板積層体に、エッチング液によって20～120秒間のエッチングを行う工程と、
- を含む硬質基板積層体の加工方法。
- [請求項2] 前記エッチング工程において、エッチング液のフッ酸濃度が30質量%以上、エッチング液温度が18～30℃である請求項1に記載の硬質基板積層体の加工方法。
- [請求項3] 前記エッチング工程において、エッチング液のフッ酸濃度が49～55質量%であり、エッチング時間が20～60秒間である請求項1又は2に記載の硬質基板積層体の加工方法。
- [請求項4] 2枚以上の硬質基板同士が接着剤で貼り合わせられ、前記硬質基板の少なくとも1枚が基板表面に金属層、樹脂層、シリカ層、オルガノシリケート層、及び、透明電極層からなる群から選択されるいずれか1種又は2種以上を備え、且つ、所定の面取りが行われた硬質基板積層体を準備する工程と、
- 前記面取りが行われた硬質基板積層体に、エッチング液によって2分を超え40分間以下のエッチングを行う工程と、
- を含む硬質基板積層体の加工方法。
- [請求項5] 前記エッチング工程において、エッチング液のフッ酸濃度が30質量%以下、エッチング液温度が18～30℃である請求項4に記載の硬質基板積層体の加工方法。
- [請求項6] 前記エッチング工程において、エッチング液のフッ酸濃度が3～20質量%であり、エッチング時間が10～40分間である請求項4又

は 5 に記載の硬質基板積層体の加工方法。

[請求項7] 前記エッチング液に含まれる緩衝剤の濃度が 10 質量%以下である請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の硬質基板積層体の加工方法。

[請求項8] 前記面取りが行われた硬質基板積層体には厚さ方向に貫通する切り欠きが形成されている請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の硬質基板積層体の加工方法。

[請求項9] 前記 2 枚以上の硬質基板同士が接着剤で貼り合わせられた硬質基板積層体を準備する工程において、前記硬質基板積層体は、2 枚以上の硬質基板同士を接着剤で貼り合わせた後、厚み方向に切断して分割することで形成される請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の硬質基板積層体の加工方法。

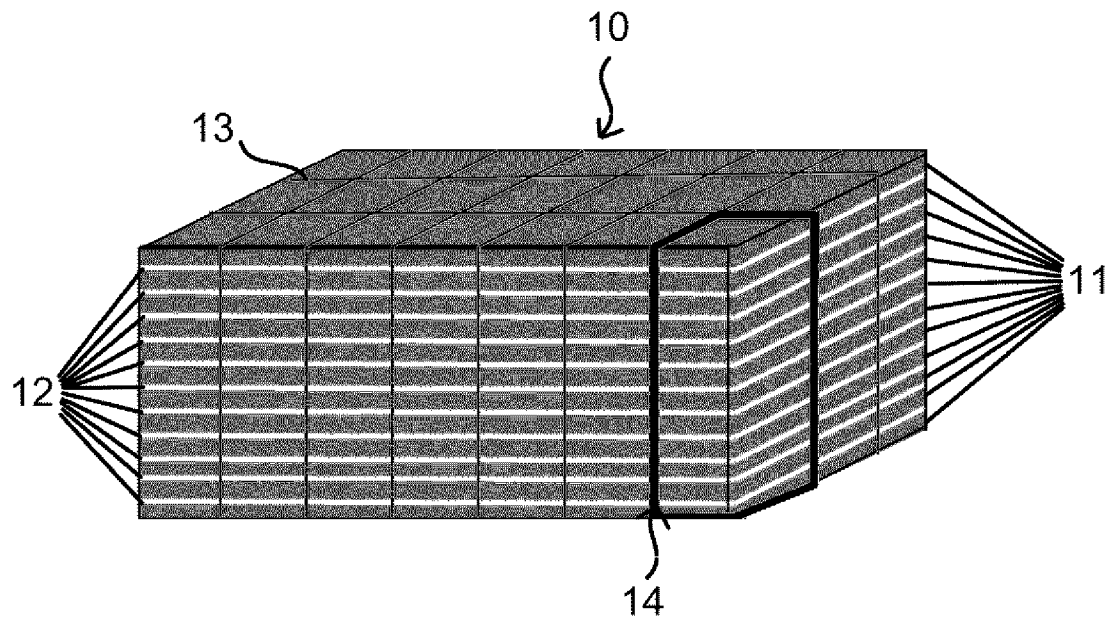
[請求項10] 前記硬質基板が透光性基板であり、前記 2 枚以上の硬質基板同士を貼り合わせる接着剤が光硬化性接着剤であり、

前記 2 枚以上の硬質基板同士の前記光硬化性接着剤による接着を、照射量 $10 \sim 5000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の光照射によって前記接着剤を硬化させることで行う請求項 9 に記載の硬質基板積層体の加工方法。

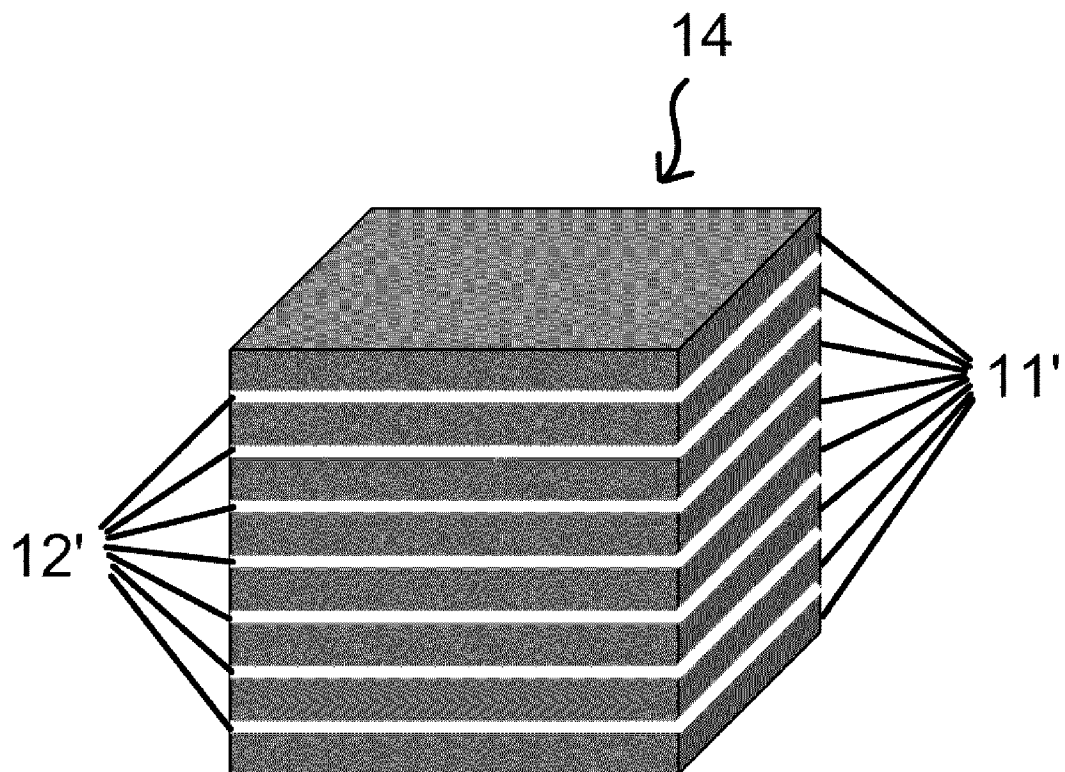
[請求項11] 前記エッチング工程において、前記貼り合わせられた硬質基板積層体を、前記積層体の前記両表面の全面を厚さ方向に押圧するクランプ治具で固定した状態で、前記エッチング液に浸漬してエッチングを行う請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載の硬質基板積層体の加工方法。

[請求項12] 前記硬質基板が板ガラスで形成されている請求項 1 ～ 11 のいずれかに記載の硬質基板積層体の加工方法。

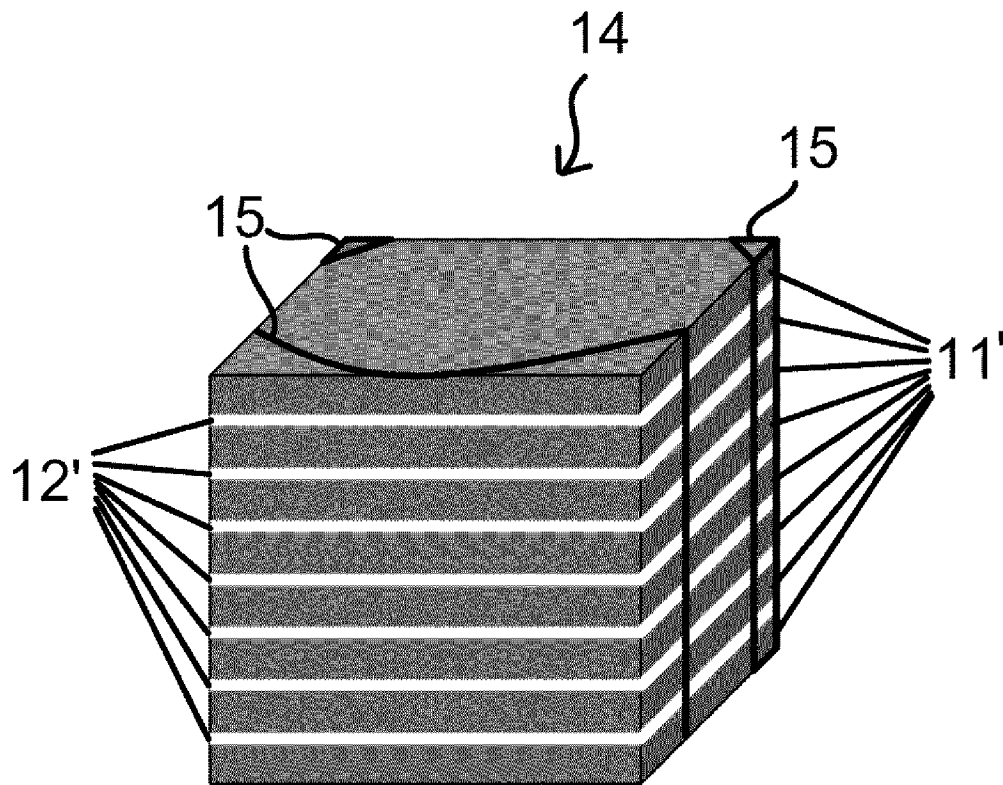
[図1]



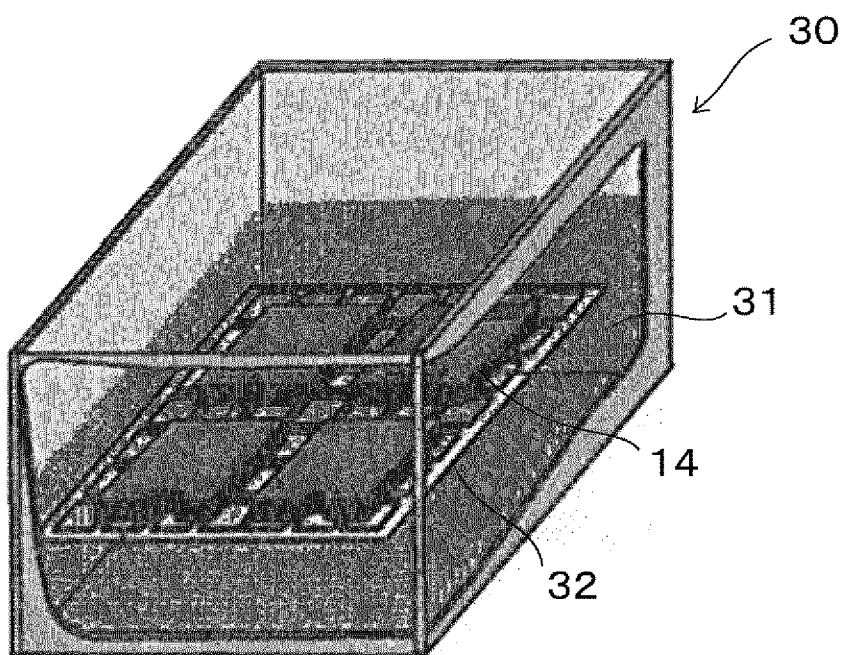
[図2]



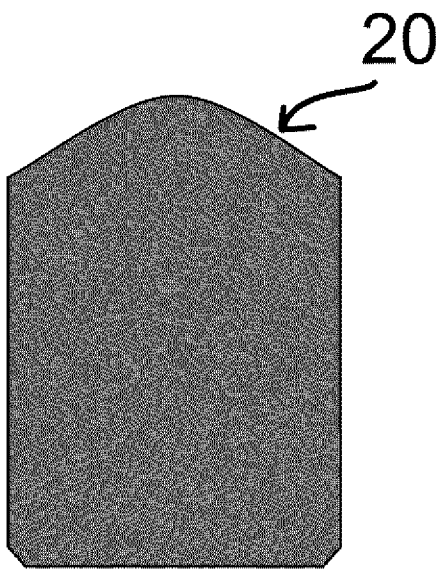
[図3]



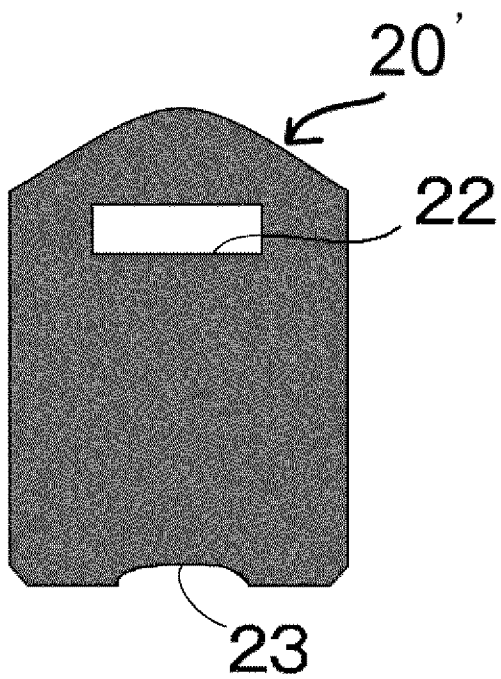
[図4]



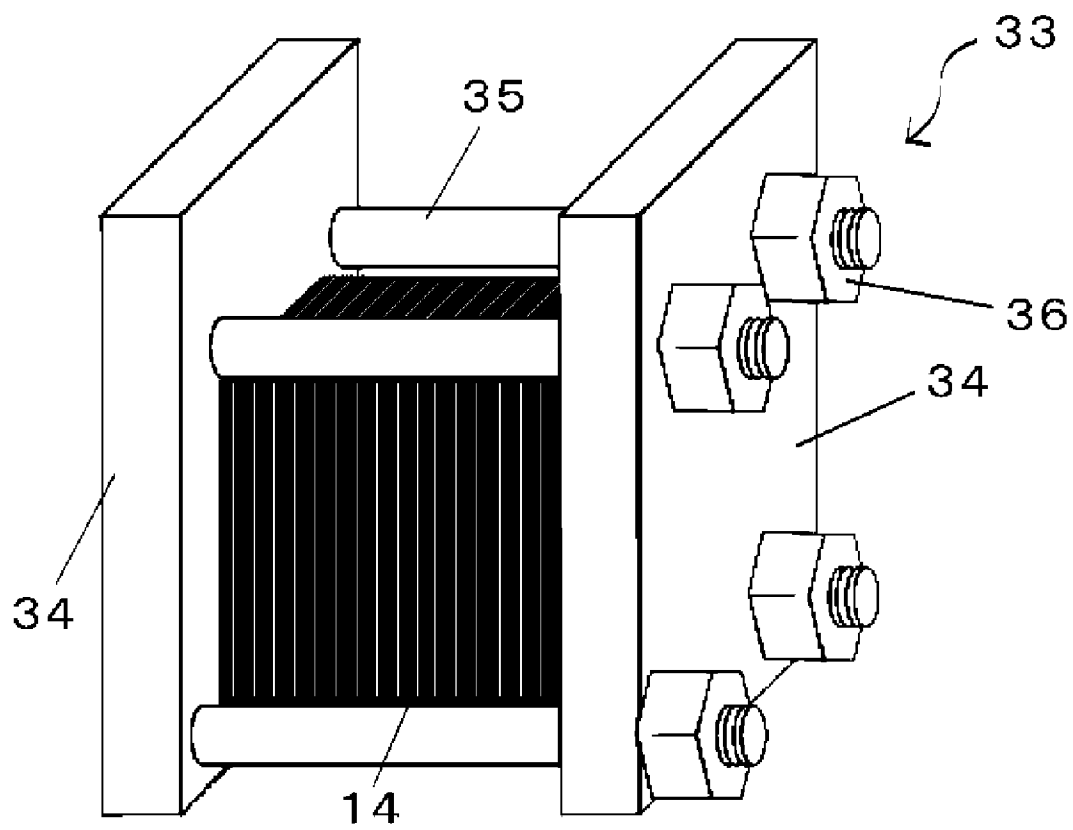
[図5]



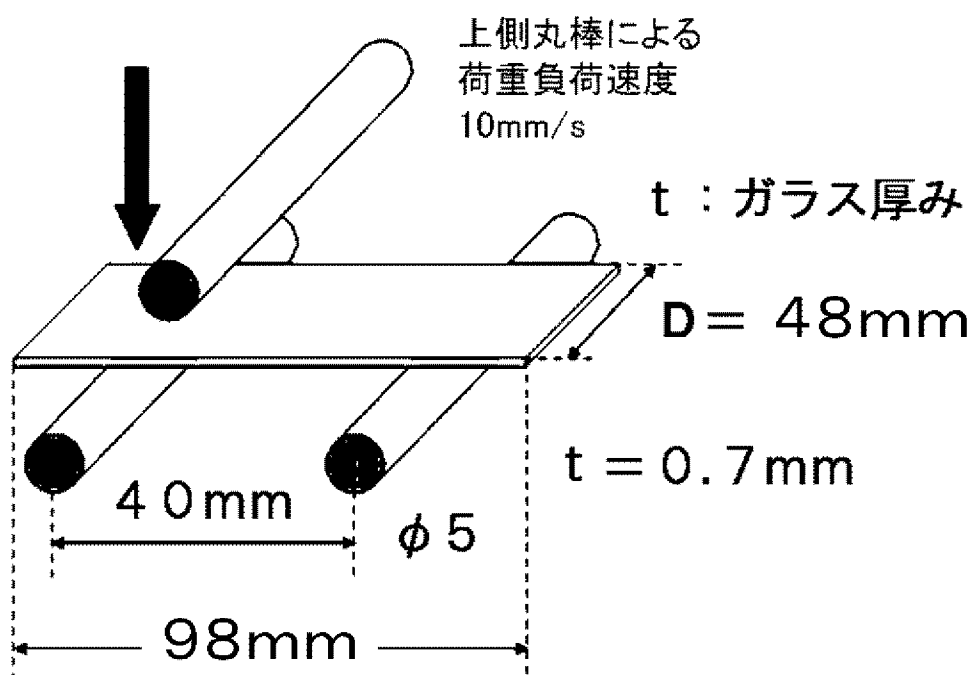
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/073720

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C15/00(2006.01)i, C03C27/10(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)

C03C15/00-23/00, C03B23/00-35/26, H01L21/306

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2011/089964 A1 (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 28 July 2011 (28.07.2011), claims; paragraphs [0039], [0070]; examples (Family: none)	1-12
Y	JP 2005-350350 A (Nishiyama Stainless Chemical Co., Ltd.), 22 December 2005 (22.12.2005), paragraphs [0017] to [0021]; examples (Family: none)	1-3, 7-12
Y	JP 2000-169166 A (Hoya Optics Kabushiki Kaisha), 20 June 2000 (20.06.2000), claims; paragraphs [0037] to [0040]; examples (Family: none)	4-12



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 October, 2012 (19.10.12)

Date of mailing of the international search report

30 October, 2012 (30.10.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/073720

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-249480 A (Naoetsu Electronics Co., Ltd.), 05 September 2003 (05.09.2003), claims; fig. 2 (Family: none)	11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C03C15/00(2006.01)i, C03C27/10(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. C03C15/00-23/00, C03B23/00-35/26, H01L21/306

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 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)

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
Y	WO 2011/089964 A1 (電気化学工業株式会社) 2011. 07. 28, 特許請求の範囲、【0039】、【0070】、実施例 (ファミリーなし)	1-12
Y	JP 2005-350350 A (西山ステンレスケミカル株式会社) 2005. 12. 22, 【0017】-【0021】、実施例 (ファミリーなし)	1-3, 7-12

☒ 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 . 1 0 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

3 0 . 1 0 . 2 0 1 2

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)

山崎 直也

4 T

3 2 3 4

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	JP 2000-169166 A (ホーヤオプティクス株式会社) 2000.06.20, 特許請求の範囲、【0037】－【0040】、実施例 (ファミリーなし)	4-12
Y	JP 2003-249480 A (直江津電子工業株式会社) 2003.09.05, 特許請求の範囲、図2 (ファミリーなし)	11