(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3659057号
(P3659057)
(45)発行日　平成17年6月15日(2005.6.15)　(24)登録日　平成17年3月25日(2005.3.25)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
C03C 23/00	C03C 23/00	A
H01J 9/38	H01J 9/38	E

請求項の数 3　(全 9 頁)

(21)出願番号	特願平11-109287
(22)出願日	平成11年4月16日(1999.4.16)
(62)分割の表示	特願平6-21391の分割
原出願日	平成6年2月18日(1994.2.18)
(65)公開番号	特開2000-53448(P2000-53448A)
(43)公開日	平成12年2月22日(2000.2.22)
審査請求日	平成13年1月29日(2001.1.29)
(31)優先権主張番号	特願平5-62862
(32)優先日	平成5年2月26日(1993.2.26)
(33)優先権主張国	日本国(JP)
(31)優先権主張番号	特願平5-107778
(32)優先日	平成5年4月9日(1993.4.9)
(33)優先権主張国	日本国(JP)

(73)特許権者　000000044
旭硝子株式会社
東京都千代田区有楽町一丁目１２番１号
(72)発明者　松本　潔
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社　中央研究所内
(72)発明者　竹田　諭司
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社　中央研究所内
(72)発明者　能代　誠
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社　中央研究所内
(72)発明者　篠　良一
千葉県船橋市北本町１丁目１０番１号　旭硝子株式会社船橋工場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ブラウン管ガラス表面の清浄化方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

ブラウン管ガラス表面に水溶性塩の水溶液を塗布して水溶性塩の被膜を形成し、該被膜表面に付着した汚染を水および／または界面活性剤で洗浄することにより、ブラウン管ガラス表面の撥水性の発現を防止することを特徴とするブラウン管ガラス表面の清浄化方法。

【請求項２】

水溶性塩が、ハロゲン化物、炭酸塩、炭酸水素塩、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、ケイ酸塩、有機酸塩、ホウ酸塩およびこれらの複塩からなる群から選ばれた１種以上である請求項１に記載のブラウン管ガラス表面の清浄化方法。

【請求項３】

水溶性塩が、トリポリリン酸ナトリウム、セスキ炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウムおよび四ホウ酸カリウムからなる群から選ばれた１種以上である請求項１に記載のブラウン管ガラス表面の清浄化方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】

本発明はブラウン管ガラス表面の清浄化方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】

従来、ガラスの製造、保管、運搬中に表面に付着する汚染を回避、除去する目的のため、（１）当該ガラスの周辺雰囲気を清浄とする、（２）合紙、スペーサー、保管容器等の当該ガラスに接触または近傍に存在する材料からの汚染物質の転移を防止する、（３）必要な操作の前に付着した汚染を物理的、化学的作用を有する洗浄により除去する方法が実施されていた。

【０００３】

【発明が解決しようとする課題】

最近の材料科学の発展により、材料の表面に高い清浄性が求められる場合が多くなり、きわめて少量の汚染の存在が問題となる。例えば清浄なガラス表面を必要とする分野で忌避される「撥水性」は表面に吸着したきわめて少量の有機物により発現する。

したがってガラス基板周辺の雰囲気の清浄化、ガラス基板表面に接触または近傍に存在する材料の選択により極微量有機物の吸着を完全に回避することはきわめて困難であった。

【０００４】

またガラス基板が建築用、車両用の板ガラス、テレビブラウン管ガラス等のような大型かつ多量に取り扱われるものにあっては高度な雰囲気調整、関連材料の選択はコスト上むずかしく、合紙、スペーサー、段ボール紙等の不十分な材料の使用によらざるを得ず、表面汚染の回避は、より困難であった。

【０００５】

また一旦付着した有機物は、ガラス表面であれば表面のシラノール基と水素結合を形成するなどして、多くの場合簡単な水洗のみでは除去されず、化学的物理的作用を利用した洗浄を必要としコスト面での圧迫要因となっていた。同様の状況はガラス基板に限らず清浄な表面が要求される基体を扱う場合に共通して生ずる問題である。

【０００６】

本発明は、ブラウン管ガラスへの汚染の付着を完全に回避することが困難であることおよび多くの場合、ブラウン管ガラスは保管、運搬後、各々の必要操作前に洗浄されることを勘案し、従来に比べ簡便に付着汚染が十分に除去される、ブラウン管ガラス表面の清浄化方法を提供する。

【０００７】

【課題を解決するための手段】

本発明は、ブラウン管ガラス表面に水溶性塩の水溶液を塗布して水溶性塩の被膜を形成し、該被膜表面に付着した汚染を水および／または界面活性剤で洗浄することにより、ブラウン管ガラス表面の撥水性の発現を防止することを特徴とするブラウン管ガラス表面の清浄化方法を提供する。

【０００８】

水溶性塩としては、特に限定されず、ハロゲン化物、炭酸塩、炭酸水素塩、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、ケイ酸塩、有機酸塩、ホウ酸塩およびこれらの複塩からなる群から選ばれた１種以上が挙げられる。

特に、リチウム、ナトリウム、カリウム等のハロゲン化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、ケイ酸塩、有機酸塩、ホウ酸塩などの水溶性塩が好ましく用いられる。また、ゼオライト、ベントナイト、含水ケイ酸アルミニウム等の、水に微小粒子として分散するコロイド性物質も使用できる。

【０００９】

【００１０】

ガラス表面を若干量溶解するとの理由から、水溶性塩はアルカリ性塩であることが好ましい。アルカリ性塩としては、トリポリリン酸ナトリウム、セスキ炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウムおよび四ホウ酸カリウムからなる群から選ばれた１種以上が挙げられる。

また、ブラウン管ガラスの検査等、透明性が要求される場合には四ホウ酸カリウムのように風解等の変化により白濁しない物質を用いることが望ましい。

【００１１】
水溶性塩の塗布方法は水溶液としてスプレイ、ディップ、またはロール状の布やスポンジにしみ込ませて表面に付与する等の方法がとりうる。上記物質の水溶液濃度は０．０１ｍｏｌ／ｌ前後が水洗時の除去の容易さ、コスト、廃液処理の面で望ましいが、ブラウン管ガラスの種類、用途、汚染の状態により最適値が異なる。
また、工程上の制約から乾燥時間を短くする必要がある場合には１～１０容量％のエチルアルコール等の有機溶媒を加え強制的に風乾することにより、乾燥時間を１０分の１以下に短縮できる。
【００１２】
ブラウン管ガラスの清浄化方法としては、洗浄剤として、水および／または界面活性剤からなる洗浄剤を用い、洗浄用水槽への浸漬、洗浄用水の散布で十分な効果がある。さらに超音波装置やブラシの併用によっても効果の向上が期待される。
【００１３】
【作用】
本発明において、水溶性塩を塗布されたブラウン管ガラス表面に飛来した汚染物質は水溶性塩被膜上に付着することとなり、ブラウン管ガラスの表面には直接接触しない。この状態のブラウン管ガラスを水洗した場合、汚染物質は、水に溶解、脱離する水溶性塩被膜に同伴され容易にブラウン管ガラスから除去され、清浄なブラウン管ガラス表面が得られる。
また、水溶性塩被膜自体に電気伝導性があるため帯電防止効果によりゴミが付着しにくい。特にテレビパネル表面に付着し、後工程の熱処理により焼き付き、欠点となる紙粉と呼ばれるゴミ低減にも効果がある。
【００１４】
【実施例】
（参考例１）
表１にソーダ石灰ガラスへの参考例を示す。ソーダ石灰ガラスは１．１ｍｍ厚のフロートガラスである。このガラスのトップ面（スズ浴中のスズ非接触面）をセリアにて研磨、水洗、乾燥、水溶性塩の塗布、汚染操作などの各種処理を実施した場合について、このガラスのトップ面の接触角を測定し清浄度を評価した。
【００１５】
なお、汚染を付着させるための操作「汚染操作」は、代表的可塑剤でありガラスの撥水性原因となりやすいジオクチルフタレート（ＤＯＰ）を底部に満たしたデシケーター中にガラス試験片を中空に吊して４８時間密封したする方法で行った。
また、この場合の水溶性塩の塗布は、トリポリリン酸ナトリウム、セスキ炭酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム、四ホウ酸カリウムの各０．０１ｍｏｌ／ｌ水溶液にガラスを浸漬し乾燥した。水洗は室温の純水の流水下で３０秒間行った。
【００１６】
表１に示すとおり、直接汚染操作を行ったガラスＢは水洗後（ガラスＣ）も接触角が低下せずＤＯＰによる汚染が除去されないのに対し、トリポリリン酸ナトリウム、セスキ炭酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム、四ホウ酸カリウムを塗布したガラスＤ、ガラスＦ、ガラスＨ、ガラスＪでは水洗後の接触角は汚染操作前のレベル（ガラスＡ）まで低下しＤＯＰの汚染が水洗により容易に除去され、清浄面が回復したことがわかる。
本例によりクリーンルーム等に保管されたガラスに有機物分子が飛来、吸着することによる汚染がきわめて簡便な水洗で除去しうることがわかる。
【００１７】
（実施例１）
表２にテレビファンネル用ガラスに実施した例を示す。テレビファンネル用ガラスを約１ｃｍ角に切断し、１％ＨＦ－１％H_2SO_4の水溶液に３分間浸漬、水洗、乾燥、水溶性塩の塗布、汚染操作などの各種処理を実施した場合について、ガラス表面の汚染の除去状況をＥＳＣＡ（光電子分光法）のピーク強度比（C_{1s}／Si_{2p}）により測定した。ただ

し、C_{1s}ピークは２８４．６ｅＶのピークを測定、Si_{2p}ピークは１０３．４ｅＶのピークを測定した。

【００１８】

なお、水溶性塩の塗布は、トリポリリン酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム、四ホウ酸カリウムの各０．０１ｍｏｌ／ｌ水溶液にガラスを浸漬し乾燥した。汚染操作、水洗は、参考例１と同様である。

【００１９】

表２に示すとおり「汚染操作」後ＤＯＰの付着を示すＥＳＣＡピーク強度比がいずれのガラスにおいても増加するが、水溶性塩を塗布していないガラスＮでは値の低下がほとんど見られないのに対し、トリポリリン酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム、四ホウ酸カリウムを塗布したガラスＰ、ガラスＲ、ガラスＴ、ガラスＶでは初期の値にまで低下し、ＤＯＰが水洗により除去されたことがわかる。

本例により保管中にファンネル内面が撥水化し、水洗によっても回復せず、カーボンスラリー（ダグ）のはじき不良を起こすという工程上の問題を解決しうることが示される。

【００２０】

（参考例２）

光音響素子の媒体である石英ガラスに実施した例を示す。工程中に受け入れた石英ガラスを工程内の洗浄ラインで洗浄を行った。洗浄した試料について、トリポリリン酸ナトリウム０．０１ｍｏｌ／ｌ水溶液に浸漬乾燥した場合と、浸漬しない場合のそれぞれの場合についてクリーンルーム内に４日間保管し水洗した。各処理後の試料の表面の接触角を測定した結果を表３に示す。

表３より保管中に光音響素子媒体表面に付着した汚染がトリポリリン酸ナトリウムの塗布により簡便な水洗で除去できることがわかる。

【００２１】

（参考例３）

人工衛星用太陽電池カバーガラスに実施した例を示す。カバーガラスをイソプロピルアルコールにて洗浄した後、トリポリリン酸ナトリウム０．０１ｍｏｌ／ｌ水溶液、セスキ炭酸ナトリウム０．０１ｍｏｌ／ｌ水溶液または四ホウ酸ナトリウム０．０１ｍｏｌ／ｌ水溶液に浸漬し乾燥後、発泡ポリスチレン容器に１０日保管し水洗した後の接触角を測定した結果を表４に示す。また、各々の水溶液に浸漬しない場合の水洗前後の接触角をブランクとして表４に示す。

表４より保管中に発泡ポリスチレン容器から転移した汚染がトリポリリン酸ナトリウム、セスキ炭酸ナトリウムまたは四ホウ酸ナトリウムを表面に塗布しておくことにより、水洗で容易に除去されることがわかる。

【００２２】

（参考例４）

液晶用超薄板ガラス（１．１ｍｍ厚）に実施した例を示す。超薄板ガラスを洗浄後、トリポリリン酸ナトリウムおよび四ホウ酸ナトリウムの各々の０．０１ｍｏｌ／ｌ水溶液または０．１ｍｏｌ／ｌ水溶液に浸漬し、自然乾燥した後、ガラス用の合紙をガラス間に挿入した。これを２０℃、湿度８０％ＲＨの恒温恒湿槽に１０日間保管した後に水洗した。水洗前後の接触角（°）を測定した結果を表５に示す。また、トリポリリン酸ナトリウム水溶液に浸漬せず同様の操作を行った場合（ブランク）を併せて表５に示す。

表５より保管中にガラス用合紙からガラスの表面に転移した汚染（紙アト）が、合紙の種類、性状（油脂分、吸水性、表面平滑度等）にかかわらず、水洗により容易に除去されることがわかる。

【００２３】

【表１】

試料	ガラス表面の処理	接触角
ガラスA	ソーダ石灰ガラスをセリア研磨後、水洗乾燥直後	5．5°
ガラスB	ガラスAを「汚染操作」実施後	26．7°
ガラスC	ガラスBを水洗、乾燥後	22．4°
ガラスD	ガラスAをトリポリリン酸ナトリウム0.01mol/l の水溶液に浸漬、乾燥し、「汚染操作」実施後	5．9°
ガラスE	ガラスDを水洗乾燥後	5．4°
ガラスF	ガラスAをセスキ炭酸ナトリウム0.01mol/l の水溶液に浸漬、乾燥し、「汚染操作」実施後	11．3°
ガラスG	ガラスFを水洗、乾燥後	7．5°
ガラスH	ガラスAを四ホウ酸ナトリウム0.01mol/l の水溶液に浸漬、乾燥し、「汚染操作」実施後	7．0°
ガラスI	ガラスHを水洗、乾燥後	6．0°
ガラスJ	ガラスAを四ホウ酸カリウム0.01mol/l の水溶液に浸漬、乾燥し、「汚染操作」実施後	8．4°
ガラスK	ガラスJを水洗、乾燥後	6．5°

【００２４】
【表２】

試料	ガラス表面の処理	ＥＳＣＡピーク強度比
ガラスＬ	１％ＨＦ－１％H_2SO_4の水溶液に浸漬し、水洗乾燥後	０．１
ガラスＭ	ガラスＬを「汚染操作」後	３．２
ガラスＮ	ガラスＭを水洗乾燥後	３．０
ガラスＯ	ガラスＬをトリポリリン酸ナトリウム水溶液に浸漬乾燥し、「汚染操作」後	２．８
ガラスＰ	ガラスＯを水洗乾燥後	０．２
ガラスＱ	ガラスＬを炭酸水素ナトリウム水溶液に浸漬、乾燥し、「汚染操作」後	３．３
ガラスＲ	ガラスＱを水洗乾燥後	０．２
ガラスＳ	ガラスＬを四ホウ酸ナトリウム水溶液に浸漬、乾燥し、「汚染操作」後	２．９
ガラスＴ	ガラスＳを水洗乾燥後	０．１
ガラスＵ	ガラスＬを四ホウ酸カリウム水溶液に浸漬、乾燥し、「汚染操作」後	３．０
ガラスＶ	ガラスＵを水洗、乾燥後	０．１

【００２５】
【表３】

			浸漬なし		浸漬あり	
試　料	工　程 受入時	工程内 洗浄後	クリーンルーム内４日間保管後	同　左 水洗後	クリーンルーム内４日間保管後	同　左 水洗後
石英ガラス	５４°	１０°	２８°	２４°	２０°	１１°

【００２６】
【表４】

浸漬液	トリポリリン酸ナトリウム水溶液	セスキ炭酸ナトリウム水溶液	四ホウ酸ナトリウム水溶液	ブランク
水洗前	２０°	２９°	２２°	３２°
水洗後	８°	１２°	９°	２５°

【００２７】
【表５】

	ブランク時の接触角		トリポリリン酸ナトリウム水溶液使用時の接触角				四ホウ酸ナトリウム水溶液使用時の接触角			
	水洗前	水洗後	0.1 mol/l		0.01 mol/l		0.1 mol/l		0.01 mol/l	
			水洗前	水洗後	水洗前	水洗後	水洗前	水洗後	水洗前	水洗後
合紙A	32	26	10	7	10	9	11	8	11	10
合紙B	34	17	9	9	15	9	10	9	15	10
合紙C (ザラ面)*	31	16	8	7	9	9	9	8	10	10
合紙C (ツル面)*	32	25	8	9	14	8	9	8	10	10
合紙D (ザラ面)*	33	11	13	9	15	7	12	9	14	9
合紙D (ツル面)*	32	26	9	9	17	8	10	9	13	9

＊合紙C、Dは平滑性が低い面（ザラ面）と平滑性が高い面（ツル面）あり、両者を比較した。

【００２８】
【発明の効果】
本発明によれば、ブラウン管ガラスを水洗することによって、ブラウン管ガラス表面の汚染物質は、水に溶解、脱離する水溶性塩被膜に同伴され容易にブラウン管ガラスから除去され、清浄なブラウン管ガラス表面が得られる。したがって、ブラウン管ガラスを製造、保管、運搬する雰囲気の清浄度をガラス表面に付着する汚染物質を低減する目的で高度に高める必要がないという効果が得られる。また、帯電防止効果によりチリ等が付着しに

くいとの効果もある。

【００２９】

また、ブラウン管ガラスを製造、保管、運搬する際に、そのブラウン管ガラス表面に接触する合紙、スペーサーなどの材料や、近傍に存在する段ボール、発泡スチロールなどの材料からの汚染物質の転移を低減するために、従来制約されていたこれら材料の選択許容範囲が大きく拡大するという効果が得られる。

さらに、使用前に実施する水洗工程が簡便となるという効果が得られる。すなわち、洗剤として用いる界面活性剤、洗浄槽に具備する超音波洗浄器、ブラシ等が省略されても同等以上の汚染除去効果が期待できる。

フロントページの続き

審査官　新居田　知生

(56)参考文献　特開平０４－０１１９８１（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－１２０２５６（ＪＰ，Ａ）
特開昭５９－０８１８４４（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－３４５７３１（ＪＰ，Ａ）
土橋正二，ガラス表面の物理化学，日本，株式会社講談社，１９８２年　7月２０日，５５－５７

(58)調査した分野(Int.Cl.^{7}，ＤＢ名)
C03C 15/00-23/00
H01J 9/24- 9/50
C09K 3/00 112
B08B 7/00
B08B 17/00