



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0098268
(43) 공개일자 2018년09월03일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03C 21/00 (2006.01) C03C 15/00 (2006.01)
C03C 23/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C03C 21/002 (2013.01)
C03C 15/00 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7017943
(22) 출원일자(국제) 2016년12월26일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2018년06월25일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2016/088788
(87) 국제공개번호 WO 2017/115765
국제공개일자 2017년07월06일
- (30) 우선권주장
JP-P-2015-256894 2015년12월28일 일본(JP)

- (71) 출원인
에이지씨 가부시키키가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1고
- (72) 발명자
후지와라 유스케
일본 1008405 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1고 아사히 가라스 가부시키키가이샤 내
가시마 이즈루
일본 1008405 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1고 아사히 가라스 가부시키키가이샤 내
- (74) 대리인
장수길, 이석재

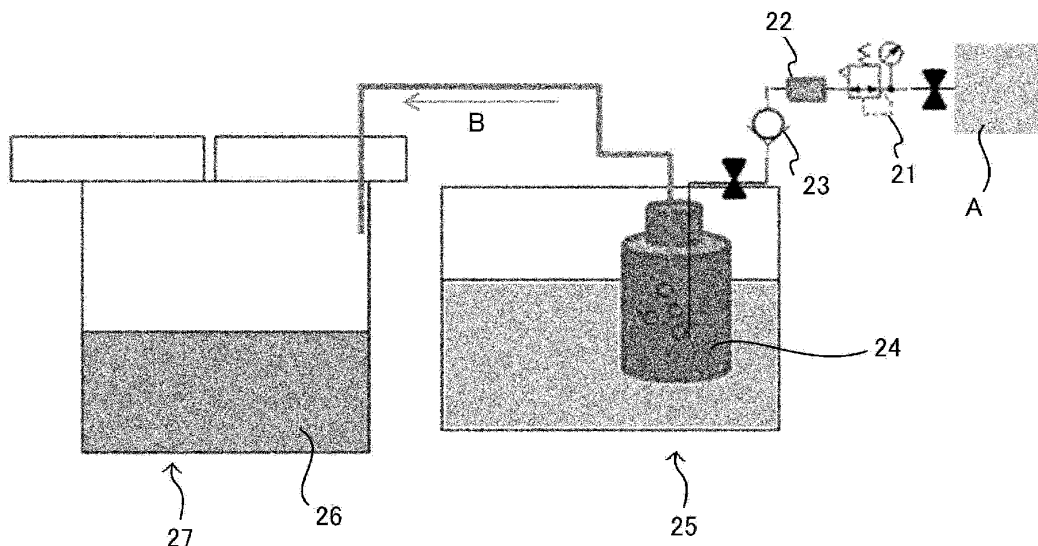
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 화학 강화 유리의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 종래에 비해, 유리 표면의 크랙이나 잠재 흠집을 충분히 제거하는 것이 가능한 화학 강화 유리의 제조 방법을 제공한다. 본 발명은 알칼리 이온을 포함하는 유리판을 준비하는 공정과, 상기 알칼리 이온의 이온 반경보다도 큰 다른 알칼리 이온을 포함하는 무기염을 준비하는 공정과, 노점 온도가 20℃ 이상의 분위기에서, 상기 유리판의 상기 알칼리 이온과 상기 무기염의 상기 다른 알칼리 이온의 이온 교환을 하는 공정과, 상기 이온 교환된 상기 유리판의 표면의 일부를 제거하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 화학 강화 유리의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류
C03C 23/0075 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

알칼리 이온을 포함하는 유리판을 준비하는 공정과,

상기 알칼리 이온의 이온 반경보다도 큰 다른 알칼리 이온을 포함하는 무기염을 준비하는 공정과,

노점 온도가 20℃ 이상의 분위기에서, 상기 유리판의 상기 알칼리 이온과 상기 무기염의 상기 다른 알칼리 이온의 이온 교환을 하는 공정과,

상기 이온 교환된 상기 유리판의 표면의 일부를 제거하는 공정

을 포함하는 것을 특징으로 하는 화학 강화 유리의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 이온 교환을 하는 공정은, 상기 노점 온도가 30℃ 이상의 분위기에서 행해지는 것을 특징으로 하는 화학 강화 유리의 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 이온 교환을 하는 공정은, 상기 노점 온도가 40℃ 이상의 분위기에서 행해지는 것을 특징으로 하는 화학 강화 유리의 제조 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 이온 교환을 하는 공정은, 상기 노점 온도가 50℃ 이상의 분위기에서 행해지는 것을 특징으로 하는 화학 강화 유리의 제조 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 이온 교환을 하는 공정은, 상기 노점 온도가 상기 무기염의 온도 이하의 분위기에서 행해지는 것을 특징으로 하는 화학 강화 유리의 제조 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 이온 교환하는 공정에서의 분위기는, 수증기 공급부로부터 상기 무기염의 상부의 공간에 수증기를 포함하는 기체가 도입됨으로써 형성되고, 상기 수증기를 포함하는 기체의 도입량은, 1cm³당의 수증기 공급량이 0.01mg/분 이상인 것을 특징으로 하는 화학 강화 유리의 제조 방법.

청구항 7

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 이온 교환하는 공정에서의 분위기는, 버블링부로부터 상기 무기염 중에 수증기를 포함하는 기체가 도입됨으로써 형성되고, 상기 수증기를 포함하는 기체의 도입량은, 1cm³당의 수증기 공급량이 0.01mg/분 이상인 것을 특징으로 하는 화학 강화 유리의 제조 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 무기염을 준비하는 공정은 K₂CO₃, Na₂CO₃, KHCO₃, NaHCO₃, Li₂CO₃, Rb₂CO₃, Cs₂CO₃, MgCO₃, CaCO₃ 및 BaCO₃으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 염과 질산칼륨을 포함하는 무기염을 준비하는 것을 특징으로 하는 화학 강화 유리의 제조 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유리판의 표면의 일부를 제거하는 공정은, 상기 이온 교환된

상기 유리판을 산에 접촉시키는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 화학 강화 유리의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 유리판의 표면의 일부를 제거하는 공정은, 상기 산에 접촉시키는 공정 후에 상기 유리판을 알칼리에 접촉시키는 공정을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 화학 강화 유리의 제조 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 산에 접촉시키는 공정과 상기 알칼리에 접촉시키는 공정 사이에, 상기 유리판을 세정하는 공정을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 화학 강화 유리의 제조 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 이온 교환하는 공정과 상기 유리판의 표면의 일부를 제거하는 공정 사이에, 상기 유리판을 세정하는 공정을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 화학 강화 유리의 제조 방법.

청구항 13

제10항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 알칼리에 접촉시키는 공정 후에, 상기 유리판을 세정하는 공정을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 화학 강화 유리의 제조 방법.

청구항 14

제9항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 산에 접촉시키는 공정은, pH7 미만인 용액을 사용하는 것을 특징으로 하는 화학 강화 유리의 제조 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 pH7 미만인 용액은, 약산인 것을 특징으로 하는 화학 강화 유리의 제조 방법.

청구항 16

제14항에 있어서, 상기 pH7 미만인 용액은, 강산인 것을 특징으로 하는 화학 강화 유리의 제조 방법.

청구항 17

제10항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 알칼리에 접촉시키는 공정은, pH7 초과인 용액을 사용하는 것을 특징으로 하는 화학 강화 유리의 제조 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 pH7 초과인 용액은, 약염기인 것을 특징으로 하는 화학 강화 유리의 제조 방법.

청구항 19

제17항에 있어서, 상기 pH7 초과인 용액은, 강염기인 것을 특징으로 하는 화학 강화 유리의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 화학 강화 유리의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 근년, 여러 가지 디스플레이 장치의 커버 유리로서 화학 강화 유리가 사용되고 있고, 그 강도에 대하여 가일층의 향상이 요구되고 있다. 화학 강화 유리의 강도를 향상하기 위해서, 질산칼륨을 포함하는 특정한 무기염에, 나트륨을 포함하는 유리를 접촉시킴으로써 유리 중의 Na와 상기 무기염 중의 K를 이온 교환함으로써 화학 강화 처리를 행하고, 그 후, 산과 알칼리에 의한 처리를 행하는 것이 개시되어 있다(특허문헌 1).

[0003] 특허문헌 1에는, 화학 강화 처리 후의 유리 표면에 대하여, 연마나 불산 등을 사용한 예칭 처리를 하지 않아도,

유리의 면 강도가 비약적으로 향상되는 것이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2015/008763호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 그러나, 근년, 특허문헌 1에 기재된 표면 제거량보다도 많은 제거량을 요망하는 경우가 있다.

[0006] 본 발명은 상기 실정에 감안하여, 종래에 비해, 표면 제거량을 향상할 수 있는 화학 강화 유리의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명자들은 예의 연찬을 쌓은 결과, 화학 강화 처리 시의 수증기량을 제어함으로써, 유리의 표면 제거량을 비약적으로 향상할 수 있는 것을 알아내고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0008] 즉, 본 발명은 하기 <1> 내지 <19>에 관한 것이다.

[0009] <1> 알칼리 이온을 포함하는 유리판을 준비하는 공정과,

[0010] 상기 알칼리 이온의 이온 반경보다도 큰 다른 알칼리 이온을 포함하는 무기염을 준비하는 공정과,

[0011] 노점 온도가 20℃ 이상의 분위기에서, 상기 유리판의 상기 알칼리 이온과 상기 무기염의 상기 다른 알칼리 이온의 이온 교환을 하는 공정과,

[0012] 상기 이온 교환된 상기 유리판의 표면의 일부를 제거하는 공정

[0013] 을 포함하는 것을 특징으로 하는 화학 강화 유리의 제조 방법.

[0014] <2> 상기 이온 교환을 하는 공정은, 상기 노점 온도가 30℃ 이상의 분위기에서 행해지는 것을 특징으로 하는 상기 <1>에 기재된 화학 강화 유리의 제조 방법.

[0015] <3> 상기 이온 교환을 하는 공정은, 상기 노점 온도가 40℃ 이상의 분위기에서 행해지는 것을 특징으로 하는 상기 <1> 또는 <2>에 기재된 화학 강화 유리의 제조 방법.

[0016] <4> 상기 이온 교환을 하는 공정은, 상기 노점 온도가 50℃ 이상의 분위기에서 행해지는 것을 특징으로 하는 상기 <1> 내지 <3> 중 어느 한 항에 기재된 화학 강화 유리의 제조 방법.

[0017] <5> 상기 이온 교환을 하는 공정은, 상기 노점 온도가 상기 무기염의 온도 이하의 분위기에서 행해지는 것을 특징으로 하는 상기 <1> 내지 <4> 중 어느 한 항에 기재된 화학 강화 유리의 제조 방법.

[0018] <6> 상기 이온 교환하는 공정에서의 분위기는, 수증기 공급부로부터 상기 무기염의 상부의 공간에 수증기를 포함하는 기체가 도입됨으로써 형성되고, 상기 수증기를 포함하는 기체의 도입량은, 1cm²당의 수증기 공급량이 0.01mg/분 이상인 것을 특징으로 하는 상기 <1> 내지 <5> 중 어느 한 항에 기재된 화학 강화 유리의 제조 방법.

[0019] <7> 상기 이온 교환하는 공정에서의 분위기는, 버블링부로부터 상기 무기염 중에 수증기를 포함하는 기체가 도입됨으로써 형성되고, 상기 수증기를 포함하는 기체의 도입량은, 1cm²당의 수증기 공급량이 0.01mg/분 이상인 것을 특징으로 하는 상기 <1> 내지 <5> 중 어느 한 항에 기재된 화학 강화 유리의 제조 방법.

[0020] <8> 상기 무기염을 준비하는 공정은 K₂CO₃, Na₂CO₃, KHCO₃, NaHCO₃, Li₂CO₃, Rb₂CO₃, Cs₂CO₃, MgCO₃, CaCO₃ 및 BaCO₃으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 염과 질산칼륨을 포함하는 무기염을 준비하는 것을 특징으로 하는 상기 <1> 내지 <7> 중 어느 한 항에 기재된 화학 강화 유리의 제조 방법.

[0021] <9> 상기 유리판의 표면의 일부를 제거하는 공정은, 상기 이온 교환된 상기 유리판을 산에 접촉시키는 공정을

포함하는 것을 특징으로 하는 상기 <1> 내지 <8> 중 어느 한 항에 기재된 화학 강화 유리의 제조 방법.

- [0022] <10> 상기 유리판의 표면의 일부를 제거하는 공정은, 상기 산에 접촉시키는 공정 후에 상기 유리판을 알칼리에 접촉시키는 공정을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 상기 <9>에 기재된 화학 강화 유리의 제조 방법.
- [0023] <11> 상기 산에 접촉시키는 공정과 상기 알칼리에 접촉시키는 공정 사이에, 상기 유리판을 세정하는 공정을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 상기 <10>에 기재된 화학 강화 유리의 제조 방법.
- [0024] <12> 상기 이온 교환하는 공정과 상기 유리판의 표면의 일부를 제거하는 공정 사이에, 상기 유리판을 세정하는 공정을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 상기 <1> 내지 <11> 중 어느 한 항에 기재된 화학 강화 유리의 제조 방법.
- [0025] <13> 상기 알칼리에 접촉시키는 공정 후에, 상기 유리판을 세정하는 공정을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 상기 <10> 내지 <12> 중 어느 한 항에 기재된 화학 강화 유리의 제조 방법.
- [0026] <14> 상기 산에 접촉시키는 공정은, pH7 미만인 용액을 사용하는 것을 특징으로 하는 상기 <9> 내지 <13> 중 어느 한 항에 기재된 화학 강화 유리의 제조 방법.
- [0027] <15> 상기 pH7 미만인 용액은, 약산인 것을 특징으로 하는 상기 <14>에 기재된 화학 강화 유리의 제조 방법.
- [0028] <16> 상기 pH7 미만인 용액은, 강산인 것을 특징으로 하는 상기 <14>에 기재된 화학 강화 유리의 제조 방법.
- [0029] <17> 상기 알칼리에 접촉시키는 공정은, pH7 초과인 용액을 사용하는 것을 특징으로 하는 상기 <10> 내지 <16> 중 어느 한 항에 기재된 화학 강화 유리의 제조 방법.
- [0030] <18> 상기 pH7 초과인 용액은, 약염기인 것을 특징으로 하는 상기 <17>에 기재된 화학 강화 유리의 제조 방법.
- [0031] <19> 상기 pH7 초과인 용액은, 강염기인 것을 특징으로 하는 상기 <17>에 기재된 화학 강화 유리의 제조 방법.
- [0032] 본 발명에 따르면, 종래에 비해, 표면 제거량을 향상할 수 있는 화학 강화 유리의 제조 방법을 제공할 수 있다.

발명의 효과

도면의 간단한 설명

- [0033] 도 1은, 불 온 링 시험의 방법을 설명하기 위한 개략도이다.
- 도 2는, 본 발명에 따른 화학 강화 유리의 제조 공정을 나타내는 모식도이다.
- 도 3은, 이온 교환을 하는 공정에서의 분위기를 형성하기 위한 실험계의 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 이하, 본 발명을 상세하게 설명하는데, 본 발명은 이하의 실시 형태에 한정되는 것은 아니고, 본 발명의 요지를 일탈하지 않는 범위에 있어서, 임의로 변형하여 실시할 수 있다. 또한 본 명세서에 있어서 수치 범위를 나타내는 「내지」란, 그 전후에 기재된 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 의미로 사용된다.
- [0035] <화학 강화 유리의 제조 방법>
- [0036] 본 발명에 따른 화학 강화 유리의 제조 방법은,
- [0037] (a) 알칼리 이온을 포함하는 유리판을 준비하는 공정과,
- [0038] (b) 상기 알칼리 이온의 이온 반경보다도 큰 다른 알칼리 이온을 포함하는 무기염을 준비하는 공정과,
- [0039] (c) 노점 온도가 20℃ 이상의 분위기에서, 상기 유리판의 상기 알칼리 이온과 상기 무기염의 상기 다른 알칼리 이온의 이온 교환을 하는 공정과,
- [0040] (d) 상기 이온 교환된 상기 유리판의 표면의 일부를 제거하는 공정
- [0041] 을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0042] (유리 조성)

- [0043] 본 발명에서 사용되는 유리는 알칼리 이온을 포함하고 있으면 되고, 성형, 화학 강화 처리에 의한 강화가 가능한 조성을 갖는 것인 한, 여러 가지 조성의 것을 사용할 수 있다. 그 중에서도 나트륨을 포함하고 있는 것이 바람직하고, 구체적으로는, 예를 들어 알루미늄실리케이트 유리, 소다석회 유리, 보로실리케이트 유리, 납 유리, 알칼리바륨 유리, 알루미늄보로실리케이트 유리 등을 들 수 있다.
- [0044] 유리의 제조 방법은 특별히 한정되지 않고, 원하는 유리 원료를 연속 용융로에 투입하고, 유리 원료를 바람직하게는 1500 내지 1600℃에서 가열 용융하고, 청정한 후, 성형 장치에 공급한 뒤에 용융 유리를 판상으로 성형하여, 서냉함으로써 제조할 수 있다.
- [0045] 또한, 유리의 성형에는 다양한 방법을 채용할 수 있다. 예를 들어, 다운드로우법(예를 들어, 오버플로우 다운드로우법, 슬롯 다운법 및 리드드로우법 등), 플로트법, 롤 아웃법 및 프레스법 등의 여러 가지 성형 방법을 채용할 수 있다. 그 중에서도, 유리면의 적어도 일부에 크랙이 발생하기 쉽고, 본 발명의 효과가 보다 현저하게 보여지는 점에서, 플로트법이 바람직하다.
- [0046] 유리의 두께는, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 화학 강화 처리를 효과적으로 행하기 위해서, 통상 5mm 이하인 것이 바람직하고, 3mm 이하인 것이 보다 바람직하고, 1mm 이하인 것이 더욱 바람직하고, 0.7mm 이하가 특히 바람직하다.
- [0047] 또한, 본 발명에서 사용되는 유리의 형상은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 균일한 판 두께를 갖는 평판형상, 표면과 이면 중 적어도 한쪽에 곡면을 갖는 형상 및 굴곡부 등을 갖는 입체적인 형상 등의 여러 가지 형상의 유리를 채용할 수 있다.
- [0048] 본 발명의 화학 강화 유리의 조성으로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 이하의 유리 조성을 들 수 있다.
- [0049] (1) 산화물 기준의 몰%로 표시한 조성으로, SiO_2 를 50 내지 80%, Al_2O_3 를 2 내지 25%, Li_2O 를 0 내지 10%, Na_2O 를 0 내지 18%, K_2O 를 0 내지 10%, MgO 를 0 내지 15%, CaO 를 0 내지 5% 및 ZrO_2 를 0 내지 5%를 포함하는 유리
- [0050] (2) 산화물 기준의 몰%로 표시한 조성인, SiO_2 를 50 내지 74%, Al_2O_3 를 1 내지 10%, Na_2O 를 6 내지 14%, K_2O 를 3 내지 11%, MgO 를 2 내지 15%, CaO 를 0 내지 6% 및 ZrO_2 를 0 내지 5% 함유하고, SiO_2 및 Al_2O_3 의 함유량 합계가 75% 이하, Na_2O 및 K_2O 의 함유량의 합계가 12 내지 25%, MgO 및 CaO 의 함유량의 합계가 7 내지 15%인 유리
- [0051] (3) 산화물 기준의 몰%로 표시한 조성인, SiO_2 를 68 내지 80%, Al_2O_3 를 4 내지 10%, Na_2O 를 5 내지 15%, K_2O 를 0 내지 1%, MgO 를 4 내지 15% 및 ZrO_2 를 0 내지 1% 함유하는 유리
- [0052] (4) 산화물 기준의 몰%로 표시한 조성인, SiO_2 를 67 내지 75%, Al_2O_3 를 0 내지 4%, Na_2O 를 7 내지 15%, K_2O 를 1 내지 9%, MgO 를 6 내지 14% 및 ZrO_2 를 0 내지 1.5% 함유하고, SiO_2 및 Al_2O_3 의 함유량의 합계가 71 내지 75%, Na_2O 및 K_2O 의 함유량의 합계가 12 내지 20%이고, CaO 를 함유하는 경우 그 함유량이 1% 미만인 유리
- [0053] (5) 산화물 기준의 질량%로 표시한 조성인, SiO_2 를 65 내지 75%, Al_2O_3 를 0.1 내지 5%, MgO 를 1 내지 6%, CaO 를 1 내지 15% 함유하고, $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 가 10 내지 18%인 유리
- [0054] (6) 산화물 기준의 질량%로 표시한 조성인, SiO_2 를 60 내지 72%, Al_2O_3 를 1 내지 10%, MgO 를 5 내지 12%, CaO 를 0.1 내지 5%, Na_2O 를 13 내지 19%, K_2O 를 0 내지 5% 함유하고, $\text{R}_0/(\text{R}_0+\text{R}_2\text{O})$ 가 0.20 이상, 0.42 이하 (식 중, R_0 란 알칼리 토금속 산화물, R_2O 는 알칼리 금속 산화물을 나타냄)인 유리
- [0055] (7) 산화물 기준의 몰%로 표시한 조성인, SiO_2 를 55.5 내지 80%, Al_2O_3 를 12 내지 20%, Na_2O 를 8 내지 25%, P_2O_5 를 2.5% 이상, 알칼리 토금속 R_0 (R_0 는 $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$ 임)를 1% 이상 함유하는 유리
- [0056] (8) 산화물 기준의 몰%로 표시한 조성인, SiO_2 를 57 내지 76.5%, Al_2O_3 를 12 내지 18%, Na_2O 를 8 내지 25%, P_2O_5 를 2.5 내지 10%, 알칼리 토금속 R_0 를 1% 이상 함유하는 유리

- [0057] (9) 산화물 기준의 몰%로 표시한 조성인, SiO_2 를 56 내지 72%, Al_2O_3 를 8 내지 20%, B_2O_3 를 3 내지 20%, Na_2O 를 8 내지 25%, K_2O 를 0 내지 5%, MgO 를 0 내지 15%, CaO 를 0 내지 15%, SrO_2 를 0 내지 15%, BaO 를 0 내지 15% 및 ZrO_2 를 0 내지 8% 함유하는 유리
- [0058] 본 발명의 화학 강화 유리는, 유리 표면에, 이온 교환된 압축 응력층을 갖는다. 이온 교환법에서는, 유리의 표면을 이온 교환하고, 압축 응력이 잔류하는 표면층을 형성시킨다. 구체적으로는, 유리 전이점 이하의 온도에서 이온 교환에 의해 유리판 표면의 이온 반경이 작은 알칼리 금속 이온(Li 이온 및/또는 Na 이온)을 이온 반경이 보다 큰 다른 알칼리 이온(Na 이온 및/또는 K 이온)으로 치환한다. 이에 의해, 유리의 표면에 압축 응력이 잔류하고, 유리의 강도가 향상된다.
- [0059] 본 발명의 제조 방법에 있어서, 화학 강화 처리는, 유리에 포함되는 알칼리 이온의 이온 반경보다도 큰 다른 알칼리 이온을 포함하는 무기염에, 상술한 알칼리 이온을 포함하는 유리를 접촉시켜서 이온 교환을 함으로써 행해진다. 즉, 유리에 포함되는 알칼리 이온과, 무기염에 포함되는 다른 알칼리 이온이 이온 교환된다.
- [0060] 유리에 포함되는 알칼리 이온이 Na 이온인 경우, 무기염은, 질산칼륨(KNO_3)을 함유하는 무기염이며, 또한, K_2CO_3 , Na_2CO_3 , KHCO_3 , NaHCO_3 , Li_2CO_3 , Rb_2CO_3 , Cs_2CO_3 , MgCO_3 , CaCO_3 및 BaCO_3 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 염을 함유하는 것이 보다 바람직하다.
- [0061] 예를 들어 무기염에 질산칼륨을 포함하는 경우, 질산칼륨의 용점은 330°C 이고, 화학 강화를 행하는 유리의 왜곡점(통상 500 내지 600°C) 이하에 용점을 갖고 있다. 또한, 상기 염 중 질산칼륨을 제외한 염(이하, 「용제」라고 칭하기도 함)은, Si-O-Si 결합으로 대표되는 유리의 네트워크를 절단하는 성질을 갖는다. 화학 강화 처리를 행하는 온도는 몇 $^\circ\text{C}$ 로 높으므로, 그 온도 하에서 유리의 Si-O 간의 공유 결합은 적절하게 절단되어, 후술하는 저밀도화 처리가 진행하기 쉬워진다.
- [0062] 또한, 공유 결합을 절단하는 정도는 유리 조성이나 사용하는 염(용제)의 종류, 화학 강화 처리를 행하는 온도, 시간 등의 화학 강화 처리 조건에 따라서도 상이하지만, Si로부터 신장하고 있는 4개의 공유 결합 중, 1 내지 2개의 결합이 끊어지는 정도의 조건을 선택하는 것이 바람직한 것으로 생각된다.
- [0063] 유리 표면의 Na 이온(또는 Li 이온)과 무기염 중의 K 이온(또는 Na 이온)이 이온 교환됨으로써 고밀도의 압축 응력층이 형성된다. 무기염에 유리를 접촉시키는 방법으로서, 페이스트상의 무기염을 도포하는 방법, 무기염의 수용액을 유리에 분사하는 방법, 용점 이상으로 가열한 용융염의 염욕에 유리를 침지시키는 방법 등이 가능하지만, 이들 중에서는, 용융염에 침지시키는 방법이 바람직하다.
- [0064] 용제의 첨가량은 0.1mol% 이상이 바람직하고, 0.5mol% 이상이 보다 바람직하고, 1mol% 이상이 더욱 바람직하고, 2mol% 이상이 특히 바람직하다. 또한 생산성의 관점에서 각 염의 포화 용해도 이하가 바람직하다. 과잉으로 첨가하면 유리의 부식으로 이어질 우려가 있다. 예를 들어, 용제로서 K_2CO_3 를 사용하는 경우에는, 24mol% 이하가 바람직하고, 12mol% 이하가 보다 바람직하고, 8mol% 이하가 특히 바람직하다.
- [0065] 무기염은, 질산칼륨 및 용제 이외에, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서 다른 화학종을 포함하고 있어도 되고, 예를 들어 염화나트륨, 염화칼륨, 붕산나트륨, 붕산칼륨 등의 알칼리 염화염이나 알칼리 붕산염 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 첨가해도, 복수종을 조합하여 첨가해도 된다.
- [0066] (용융염의 제조)
- [0067] 용융염은 공지된 공정에 의해 제조할 수 있다. 예를 들어 무기염이 질산칼륨과 용제를 포함하는 용융염인 경우, 질산칼륨 용융염을 제조하고, 계속하여 해당 질산칼륨 용융염에 용제를 첨가함으로써 얻을 수 있다. 또한, 다른 방법으로서, 질산칼륨과 용제를 혼합하고, 계속하여 해당 질산칼륨과 용제의 혼합염을 용융함으로써 얻을 수 있다.
- [0068] 본원 발명의 제조 방법에서 사용하는 용융염은, Na 농도가 바람직하게는 500중량ppm 이상이고, 보다 바람직하게는 1000중량ppm 이상이다. 용융염에 있어서의 Na 농도가 2000중량ppm 이상임으로써, 후술하는 산 처리 공정에 의해, 저밀도층이 심화하기 쉬워지기 때문에 더욱 바람직하다. Na 농도의 상한으로서는 특별히 제한은 없고, 원하는 표면 압축 응력(CS)이 얻어질 때까지 허용할 수 있다.
- [0069] 또한, 화학 강화 처리를 1회 이상 행한 용융염에는 유리로부터 용출한 나트륨이 포함되어 있다. 따라서, Na 농도가 이미 상기 범위 내이면, 유리 유래의 나트륨을 그대로 Na원으로서 사용해도 되고, Na 농도가 만족되지 않

는 경우나, 화학 강화 미사용의 용융염을 사용하는 경우에는, 질산나트륨 등의 무기 나트륨염을 첨가함으로써 조정할 수 있다.

[0070] (이온 교환하는 공정)

[0071] 이어서, 제조한 용융염을 사용하여 화학 강화 처리를 행한다. 화학 강화 처리는, 유리를 용융염에 침지하고, 유리 중의 알칼리 이온(Li 이온 또는 Na 이온)을 용융염 중의 이온 반경이 큰 다른 알칼리 이온(Na 이온 또는 K 이온)과 이온 교환(치환)함으로써 행해진다. 이 이온 교환에 의해 유리 표면의 조성을 변화시켜, 유리 표면이 고밀도화한 압축 응력층(20)을 형성할 수 있다[도 2의 (a) 내지 (b)]. 이 유리 표면의 고밀도화에 의해 압축 응력이 발생하는 것으로부터, 유리를 강화할 수 있다.

[0072] 또한 실제로는, 화학 강화 유리의 밀도는, 유리의 중심에 존재하는 중간층(30)(벌크)의 외측 테두리로부터 압축 응력층 표면을 향하여 서서히 고밀도화해 오기 위해서, 중간층(30)과 압축 응력층(20) 사이에는, 밀도가 급격하게 변화하는 명확한 경계는 없다. 여기서 중간층이란, 유리 중심부에 존재하고, 압축 응력층에 끼워지는 층을 나타낸다. 이 중간층은 압축 응력층과는 상이하고, 이온 교환이 되어 있지 않은 층이다.

[0073] 본 발명에 있어서의 화학 강화 처리(이온 교환하는 공정)는, 구체적으로는 이하의 순서로 행할 수 있다.

[0074] 먼저 유리를 예열하고, 상술한 용융염을, 화학 강화를 행하는 온도로 조정한다. 계속하여 예열한 유리를 용융염 조(27)의 용융염 중에 소정의 시간 침지한 뒤, 유리를 용융염 중으로부터 인상하여, 방냉한다. 또한, 유리에는, 화학 강화 처리 전에, 용도에 따른 형상 가공, 예를 들어 절단, 단부면 가공 및 편칭 가공 등의 기계적 가공을 행하는 것이 바람직하다.

[0075] 유리의 예열 온도는, 용융염에 침지하는 온도에 의존하는데, 일반적으로 100℃ 이상인 것이 바람직하다.

[0076] 화학 강화 온도는, 피강화 유리의 왜곡점(통상 500 내지 600℃) 이하가 바람직하고, 보다 높은 압축 응력층 깊이를 얻기 위해서는 특히 350℃ 이상이 바람직하고, 처리 시간의 단축 및 저밀도층 형성 축진을 위하여 400℃ 이상이 보다 바람직하고, 430℃ 이상이 더욱 바람직하다.

[0077] 유리의 용융염으로의 침지 시간은 1분 내지 10시간이 바람직하고, 5분 내지 8시간이 보다 바람직하고, 10분 내지 4시간이 더욱 바람직하다. 이러한 범위에 있어서, 강도와 압축 응력층의 깊이의 밸런스가 우수한 화학 강화 유리를 얻을 수 있어, 바람직하다.

[0078] 본 발명에 따른 제조 방법에서는, 유리를 침지할 때의 용융염 중의 수증기량을 증가시킴으로써, 후술하는 산에 접촉시키는 공정에 있어서 형성되는 저밀도층을 두껍게 할 수 있다. 알칼리에 접촉시키는 공정에 있어서는, 상기 저밀도층을 제거할 수 있기 때문에, 해당 저밀도층의 두께를, 유리 표면에 존재하는 크랙이나 잠재 흠집의 평균 깊이 이상으로 함으로써, 저밀도층의 제거와 함께, 해당 크랙이나 잠재 흠집을 제거할 수 있게 된다. 그로 인해, 화학 강화 유리의 우수한 면 강도를 달성할 수 있다.

[0079] 이온 교환을 하는 공정은, 노점 온도가 20℃ 이상의 분위기 중에서 행한다. 해당 노점은 30℃ 이상이 바람직하고, 40℃ 이상이 보다 바람직하고, 50℃ 이상이 더욱 바람직하고, 60℃ 이상이 더욱 바람직하다. 또한 상한은, 이온 교환을 행하는 무기염(용융염)의 온도 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0080] 노점 온도(이하, 간단히 「노점」이라고 칭하는 경우가 있음)는, 용융염의 적어도 계면 근방에 있어서의 노점 온도가 상기 범위 내이면 되고, 계면 근방이란, 용융염의 계면으로부터 200mm 이하의 영역의 분위기를 의미한다. 바이살라 DRYCAP(등록 상표) DMT346 노점 변환기에 의해 노점을 측정할 수 있다. 또한 본 명세서에 있어서의 노점이란, 용융염과 용융염 계면 근방의 분위기 사이에 평형이 성립되었다고 간주했을 때의 값이다.

[0081] 이온 교환하는 공정 전 및/또는 이온 교환하는 공정과 동시에, 용융염 및/또는 용융염의 계면 근방의 분위기에 수증기를 도입함으로써, 상기 노점을 달성할 수 있다. 예를 들어, 수증기 공급부를 용융염 조에 부가함으로써, 용융염 및/또는 용융염의 계면 근방의 분위기에 수증기를 도입할 수 있다.

[0082] 즉, 용융염에 수증기 공급부에 의해 공급되는 수증기 그 자체나, 수증기를 포함하는 기체, 및 물(액체)을 직접 버블링해도 되고, 용융염 상부의 공간에 수증기나 수증기를 포함하는 기체를 도입해도 된다. 또한, 수증기 폭발이 일어나지 않는 범위에서, 물(액체) 그 자체를 용융염 상에 적하하여 도입하는 것도 가능하다.

[0083] 수증기나 수증기를 포함하는 기체, 물(액체)(이후, 간단히 「수증기 등」이라고 칭하는 경우가 있음)의 도입 시에, 용융염을 교반해도 하지 않아도 되지만, 평형에 도달할 때까지의 시간을 단축하는 점에서, 교반하는 편이 바람직하다.

- [0084] 수증기 등을 도입하고 나서 평형에 도달할 때까지의 시간은, 도입하는 기체 또는 액체의 양이나 수증기 농도, 도입 방법 등에 따라 상이한 점에서 일률적으로 말할 수 없지만, 상기 분위기의 노점이 안정되고, 일정해지면 평형에 달한 것이라고 판단할 수 있다.
- [0085] 수증기를 포함하는 기체는, 화학 강화 처리에 영향을 미치지 않는 기체를 사용할 수 있는데, 예를 들어 도 3에 도시한 바와 같이, 공기, 질소 가스, 탄산 가스 등의 건조한 기체 A를 가열한 물(24) 중에 도입함으로써, 수증기를 포함한 습도가 높은 기체(수증기를 포함하는 기체) B로 할 수 있다.
- [0086] 수증기 공급원으로서 사용하는 물(24)은, 배관 등의 스케일 퇴적을 억제하는 점에서, 이온 교환수 등의 순수를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 물(24)은 예를 들어 수조(25)를 사용한 워터 베스 등에 의해 가열된다. 또한, 물(24) 자체를 예를 들어 보일러 등에 의해 가열함으로써 수증기를 발생시킬 수도 있다.
- [0087] 수증기 등의 도입 방법으로서, 보다 구체적으로는, (1) 수증기 공급부로부터 무기염(용융염(26))의 상부의 공간에 수증기를 포함하는 기체 B를 도입하는 것, (2) 버블링부로부터 무기염(용융염(26)) 중에 수증기를 포함하는 기체 B를 도입하는 것, 또는 (3) 물(액체)을 직접 무기염(용융염(26))에 도입하는 것 등을 들 수 있다. 그 중에서도 상기 (1) 또는 (2)에 의해, 해당 분위기를 형성하는 것이 바람직하다.
- [0088] 무기염(용융염(26))의 상부의 공간에 수증기를 포함하는 기체 B를 도입하는 일 형태로서는, 예를 들어 수증기 공급부로부터 공급되는 수증기 등을 무기염의 상부 또는 무기염의 계면 근방에 스프레이에 의해 분무하는 방법이 있다. 스프레이에 의해 수증기 등을 도입함으로써, 무기염 상부의 공간 수증기 농도를 대략 균일하게 제어하기 쉬워지는 점에서 바람직하다.
- [0089] 또한, 수증기 공급부, 버블링부, 물(액체)을 도입하는 도입부 또는 스프레이는 장치에 맞춰서 적절히 설치하면 되고, 특별히 제한되지 않는다. 구체적으로는, 스프레이는 단수여도 복수여도 된다. 특히 용융염 조가 대형인 경우에는, 복수의 스프레이로 수증기 등을 분무하는 것이, 무기염 상부의 공간의 수증기 농도를 대략 균일하게 제어하기 쉬워진다.
- [0090] 용융염의 상부의 공간에 수증기를 포함하는 기체를 도입할 경우에는, 1cm^3 당에 도입하는 기체중의 수증기 공급량은 $0.01\text{mg}/\text{분}$ 이상이 바람직하고, $0.02\text{mg}/\text{분}$ 이상이 보다 바람직하다. 물(액체)을 직접 용융염에 도입할 경우에는, 1cm^3 당에 도입하는 물의 유량은 $0.01\text{mg}/\text{분}$ 이상이 바람직하고, $0.02\text{mg}/\text{분}$ 이상이 보다 바람직하다.
- [0091] 무기염 중(용융염 중)에 수증기를 포함하는 기체를 직접 버블링하는 경우에는, 1cm^3 당에 도입하는 기체 중의 수증기 공급량은 $0.01\text{mg}/\text{분}$ 이상이 바람직하고, $0.02\text{mg}/\text{분}$ 이상이 보다 바람직하다.
- [0092] 수증기량(수분량)이 많은 용융염 중에서 이온 교환하는 공정을 행함으로써, 얻어지는 화학 강화 유리의 면 강도가 보다 높아지는 이유에 대해서, 이하가 생각된다.
- [0093] 용융염을 형성하는 탄산 이온은 물과 반응하면, 하기 식에 도시하는 바와 같이 탄산수소 이온과 수산화물 이온이 생성된다.
- [0094]
$$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$$
- [0095] 여기서, 용융염 중의 수분량이 많으면, 상기 식에 있어서의 평형이 오른쪽으로 기울어, 탄산수소 이온과 수산화물 이온이 많이 생성된다. 수산화물 이온은 유리 네트워크의 절단을 촉진하는 이온인 점에서, 보다 많은 수산화물 이온이 생성됨으로써, 유리 표면의 저밀도층 형성이 촉진되는 것으로 생각된다.
- [0096] 무기염 중의 하기 식에 의해 얻어지는 탄산 음이온 농도와 탄산수소 음이온 농도의 합은 $4\text{mol}\%$ 이상이 바람직하고, $6\text{mol}\%$ 이상이 보다 바람직하다. 해당 농도가 $4\text{mol}\%$ 이상임으로써, 유리 표면의 저밀도층 형성 반응을 촉진할 수 있는 점에서 바람직하다.
- [0097]
$$\{(\text{탄산 음이온 농도}) + (\text{탄산수소 음이온 농도})\}(\text{mol}\%) = \{(\text{무기염 중의 탄산 음이온량}) + (\text{무기염 중의 탄산수소 음이온량})\}(\text{mol}) / (\text{무기염 중의 전체 음이온량})(\text{mol}) \times 100$$
- [0098] 또한, 용융염 중의 탄산 음이온 농도와 탄산수소 음이온 농도를 직접 측정할 수는 없기 때문에, 용융염을 일부 취출, 이산화탄소 미터 TiN-9004를 사용하여 시판 표준액(NaHCO_3)을 순수로 회석하여 검량선을 작성한 후, 순수에서 130배로 회석한 시료 용액을 측정한다. 이때, 탄산수소 음이온은 모두 탄산 음이온으로 변환되는 점에서, 측정에서 검출된 탄산 음이온 농도의 값이, 탄산 음이온 농도와 탄산수소 음이온 농도의 합에 상당한다.

- [0099] 또한, 탄산 음이온 농도와 탄산수소 음이온 농도의 합은, 포화 탄산 음이온 농도와 포화 탄산수소 음이온 농도의 합 이하가 된다.
- [0100] 해당 저밀도층은 후술하는 유리판의 표면의 일부를 제거하는 공정 중, 산에 접촉하는 공정에서 형성되지만, 그 두께는, 수증기를 도입하지 않은 종래의 이온 교환하는 공정에서는 100 내지 200nm 정도인 것에 대해, 수증기를 도입하여 노점 온도가 20℃ 이상의 분위기에서 이온 교환함으로써, 해당 두께를 300nm 이상으로 할 수 있다.
- [0101] 유리 제조 공정이나 화학 강화 처리 공정을 포함하는 유리 가공 공정에 있어서 발생하는 유리 표면의 크랙이나 잠재 흠집의 평균 깊이는 약 500nm인 점에서, 저밀도층의 두께는 500nm 이상이 보다 바람직하고, 600nm 이상이 더욱 바람직하다.
- [0102] 형성된 저밀도층은, 유리판의 표면의 일부를 제거하는 공정 중, 후술하는 알칼리에 접촉시키는 공정에 의해 제거할 수 있다. 따라서, 유리 표면의 상기 크랙이나 잠재 흠집의 깊이가 모두 저밀도층의 두께보다도 얕으면, 알칼리에 접촉시키는 공정에서 그것들 크랙 및 잠재 흠집을 모두 제거할 수 있다.
- [0103] 화학 강화 유리에 있어서의 강도의 저하의 원인이 되는 유리면의 크랙이나 잠재 흠집을 제거함으로써, 화학 강화 유리의 면 강도를 보다 높은 것으로 할 수 있다.
- [0104] (세정하는 공정)
- [0105] 본 발명에 따른 제조 방법에서는, 이온 교환하는 공정과 유리판의 표면의 일부를 제거하는 공정 사이에 유리판을 세정하는 공정을 더 포함하는 것이 바람직하다. 세정하는 공정에서는 공수, 이온 교환수 등을 사용하여 유리의 세정을 행한다. 공수는 필요에 따라서 처리한 것을 사용한다. 그 중에서도 이온 교환수가 바람직하다.
- [0106] 세정의 조건은 사용하는 세정액에 따라서도 상이하지만, 이온 교환수를 사용하는 경우에는 0 내지 100℃에서 세정하는 것이 부착된 염을 완전히 제거시키는 점에서 바람직하다.
- [0107] 세정하는 공정에서는, 이온 교환수 등이 들어 있는 수조에 화학 강화 유리를 침지하는 방법이나, 유리 표면을 유수에 노출시키는 방법, 샤워에 의해 세정액을 유리 표면을 향하여 분사하는 방법 등, 여러 가지 방법을 사용할 수 있다.
- [0108] (유리판의 표면의 일부를 제거하는 공정)
- [0109] 이온 교환된 유리판은, 해당 유리판의 표면의 일부를 제거하는 공정에 제공된다. 유리판의 표면의 일부를 제거하는 공정은, 유리판을 산에 접촉시키는 공정을 포함하는 것이 바람직하고, 상기 산에 접촉시키는 공정 후에, 유리판을 알칼리에 접촉시키는 공정을 더 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0110] (산에 접촉시키는 공정)
- [0111] 본 발명에 따른 제조 방법에서는, 상기 이온 교환하는 공정 또는 상기 세정하는 공정 후에, 유리판의 표면의 일부를 제거하는 공정으로서, 유리를 산에 접촉시키는 공정(산 처리 공정)을 행하는 것이 바람직하다.
- [0112] 유리의 산 처리란, 산성의 용액 중에, 화학 강화 유리를 침지시킴으로써 행하고, 이에 의해 화학 강화 유리 표면의 Na 및/또는 K를 H로 치환할 수 있다. 즉, 유리 표면에는 압축 응력층의 표층이 변질된, 구체적으로는 저밀도화된, 저밀도층을 더 갖는 것이 된다.
- [0113] 용액은 산성이면 특별히 제한되지 않고 pH7 미만이면 되고, 사용되는 산이 약산이어도 강산이어도 된다. 구체적으로는 염산, 질산, 황산, 인산, 아세트산, 옥살산, 탄산 및 시트르산 등의 산이 바람직하다. 이들의 산은 단독으로 사용해도, 복수를 조합하여 사용해도 된다.
- [0114] 산 처리를 행하는 온도는, 사용하는 산의 종류나 농도, 시간에 따라서도 상이하지만, 100℃ 이하에서 행하는 것이 바람직하다.
- [0115] 산 처리를 행하는 시간은, 사용하는 산의 종류나 농도, 온도에 따라서도 상이하지만, 10초 내지 5시간이 생산성의 점에서 바람직하고, 1분 내지 2시간이 보다 바람직하다.
- [0116] 산 처리를 행하는 용액의 농도는, 사용하는 산의 종류나 시간, 온도에 따라 상이하지만, 용기 부식의 우려가 적은 농도가 바람직하고, 구체적으로는 0.1중량% 내지 20중량%가 바람직하다.
- [0117] 저밀도층은, 후술하는 알칼리 처리에 의해 제거되기 때문에, 저밀도층이 두꺼울수록 유리 표면이 제거되기 쉽다. 저밀도층의 두께는 상술한 대로인데, 유리 표면 제거량의 관점에서 300nm 이상이 바람직하고, 500nm 이

상이 보다 바람직하고, 600nm 이상이 더욱 바람직하다.

- [0118] 저밀도층의 밀도는 유리 표면 제거성의 관점에서, 이온 교환된 압축 응력층보다도 깊은 영역(벌크)의 밀도에 비교하여 낮은 것이 바람직하다. 저밀도층의 두께는 X선 반사율법(X-ray-Reflectometry: XRR)에 의해 측정된 주기($\Delta\theta$)로부터 구할 수 있다. 저밀도층의 밀도는 XRR에 의해 측정된 임계각(θ_c)에 의해 구할 수 있다.
- [0119] 또한, 간이적으로는 주사형 전자 현미경(SEM)으로 유리의 단면을 관찰함으로써, 저밀도층의 형성과 층의 두께를 확인하는 것도 가능하다.
- [0120] (알칼리에 접촉시키는 공정)
- [0121] 본 발명의 제조 방법에서는, 산에 접촉시키는 공정을 거친 후, 알칼리에 접촉시키는 공정(알칼리 처리 공정)을 추가로 행하는 것이 바람직하다. 산에 접촉시키는 공정의 후, 알칼리에 접촉시키는 공정 전에, 상술한 세정하는 공정과 동일한 유리판을 세정하는 공정을 거치는 것이 보다 바람직하다.
- [0122] 알칼리 처리란, 염기성의 용액 중에, 화학 강화 유리를 침지시킴으로써 행하고, 이에 의해 상기 산에 접촉시키는 공정으로 형성된 저밀도층의 일부 또는 전부를 제거할 수 있다.
- [0123] 용액은 염기성이라면 특별히 제한되지 않고 pH7 초과이면 되고, 약 염기를 사용해도 강 염기를 사용해도 된다. 구체적으로는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산칼륨, 탄산나트륨 등의 염기가 바람직하다. 이들의 염기는 단독으로 사용해도, 복수를 조합하여 사용해도 된다.
- [0124] 알칼리 처리를 행하는 온도는, 사용하는 염기의 종류나 농도, 시간에 따라라도 상이하지만, 0 내지 100℃가 바람직하고, 10 내지 80℃가 더욱 바람직하고, 20 내지 60℃가 특히 바람직하다. 이러한 온도 범위라면 유리가 부식될 우려가 없고 바람직하다.
- [0125] 알칼리 처리를 행하는 시간은, 사용하는 염기의 종류나 농도, 온도에 따라라도 상이하지만, 10초간 내지 5시간이 생산성이 점에서 바람직하고, 1분간 내지 2시간이 보다 바람직하다.
- [0126] 알칼리 처리를 행하는 용액의 농도는, 사용하는 염기의 종류나 시간, 온도에 따라 상이하지만, 유리 표면 제거성의 관점에서 0.1중량% 내지 20중량%가 바람직하다.
- [0127] 상기 알칼리 처리에 의해, H가 침입한 저밀도층의 일부 또는 전부가 제거되고, 이에 의해 면 강도가 향상한 화학 강화 유리를 얻을 수 있다. 특히 본 발명에 있어서는, 유리 표면에 존재하고 있었던 크랙이나 잠재 흠집의 깊이보다도 저밀도층의 두께를 깊게 할 수 있다. 그로 인해, 유리 표면에 존재하고 있었던 크랙이나 잠재 흠집을 저밀도층과 함께 제거할 수 있고, 유리의 면 강도 향상에 보다 한층 기여한다고 생각된다. 또한, 알칼리 처리의 후에도, 앞과 동일한 방법으로 세정하는 공정을 거치는 것이 바람직하다.
- [0128] <화학 강화 유리>
- [0129] 본 발명에 따른 화학 강화 유리의 제조 방법에 의하면, 종래의 화학 강화 처리와 비교하여, 저밀도층을 보다 깊이 형성할 수 있는 점에서, 해당 저밀도층을 제거한 후에 얻어지는 화학 강화 유리의 표층에는 크랙이나 잠재 흠집이 보다 적다. 그로 인해, 본 발명에 의해 얻어지는 화학 강화 유리는, 매우 높은 면 강도를 갖는다.
- [0130] (유리면 강도)
- [0131] 화학 강화 유리의 면 강도는, 볼 온 링 시험에 의해 평가할 수 있다.
- [0132] (볼 온 링 시험)
- [0133] 화학 강화 유리는, 유리판을 직경 30mm, 접촉부가 곡률 반경 2.5mm의 둥그스름함을 갖는 스테인리스를 포함하는 링 상에 배치하고, 해당 유리판에 직경 10mm의 강을 포함하는 구체를 접촉시킨 상태에서, 해당 구체를 정적 하중 조건 하에서 해당 링의 중심으로 하중하는 볼 온 링(Ball on Ring; BoR) 시험에 의해 측정된 BoR 면 강도 F(N)에서 평가한다.
- [0134] 화학 강화 유리는, 제1 주면 및 제2 주면의 강도가 모두 $F \geq 1500 \times t^2$ 를 만족하는 것이 바람직하고, $F \geq 1800 \times t^2$ 인 것이 보다 바람직하고, $F \geq 2000 \times t^2$ 인 것이 더욱 바람직하다[식 중, F는 볼 온 링 시험에 의해 측정된 BoR면 강도(N)이고, t는 유리 기판의 판 두께(mm)임]. BoR면 강도 F(N)가 이러한 범위임으로써, 박판화했을 경우에도 우수한 면 강도를 나타낸다. 또한, BoR 시험은 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의해 행할 수 있다.

- [0135] (압축 응력층)
- [0136] 화학 강화 유리의 압축 응력층의 압축 응력값 및 압축 응력층의 깊이는, EPMA(electron probe micro analyzer) 또는 표면 응력계(예를 들어, 오리하라 세이사꾸쇼제 FSM-6000) 등을 사용하여 측정할 수 있다.
- [0137] (유리 표면(저밀도층)의 제거량)
- [0138] 알칼리 처리 후의 유리 표면(저밀도층)의 제거량(두께)은 약액 처리 전후의 중량을 분석용 전자 천칭에 의해 측정하고, 다음 식을 사용하여 두께 환산함으로써 구할 수 있다.
- [0139] (편면당의 제거량 두께)=[(처리 전 중량)-(처리 후 중량)]/(유리 비중)/처리 면적/2
- [0140] 이때, 유리 비중을 2.48(g/cm³)로서 계산한다.
- [0141] **실시예**
- [0142] 이하에 실시예를 들어, 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되지 않는다.
- [0143] <평가 방법>
- [0144] 본 실시예에 있어서의 각종 평가는 이하에 나타내는 분석 방법에 의해 행하였다.
- [0145] (유리의 평가: 면강도)
- [0146] 유리면 강도는 볼 온 링(Ball on Ring; BoR) 시험에 의해 측정하였다. 도 1에, 본 발명에서 사용한 볼 온 링 시험을 설명하기 위한 개략도를 나타낸다. 유리판(1)을 수평하게 적재한 상태에서, SUS304제의 가압 지그(2)(켄칭 강, 직경 10mm, 경면 마무리)을 사용하여 유리판을 가압하고, 유리판의 면 강도를 측정하였다.
- [0147] 도 1에 있어서, SUS304제의 받침 지그(3)(직경 30mm, 접촉부의 곡률 R 2.5mm, 접촉부는 켄칭 강, 경면 마무리) 상에, 샘플이 되는 유리판이 수평하게 설치되어 있다. 유리판의 상방에는, 유리판을 가압하기 위한, 가압 지그가 설치되어 있다.
- [0148] 본 실시 형태에 있어서는, 얻어진 유리판의 상방으로부터, 유리판의 중앙 영역을 가압하였다. 또한, 시험 조건은 하기 대로이다.
- [0149] 가압 지그의 하강 속도: 1.0(mm/분)
- [0150] 이때, 유리가 파괴되었을 때의, 파괴 하중(단위N)을 BoR면 강도로 하고, 20회의 측정의 평균값을 BoR 평균면 강도로 하였다. 단, 유리판의 파괴 기점이 볼 가압 위치에서 2mm 이상 이격되어 있었을 경우에는, 평균값 산출을 위한 데이터로부터 제외하였다.
- [0151] (유리의 평가: 표면 응력)
- [0152] 유리의 표면 압축 응력값(CS, 단위는 MPa) 및 압축 응력층의 깊이(DOL, 단위는 μm)는 오리하라 세이사꾸쇼사제 표면 응력계(FSM-6000)를 사용하여 측정하였다.
- [0153] (유리의 평가: 제거량)
- [0154] 유리의 제거량 두께는, 약액 처리 전후의 중량을 분석용 전자 천칭(HR-202i; AND제)에 의해 측정하고, 다음 식을 사용하여 두께 환산함으로써 구하였다.
- [0155] (편면당의 제거량 두께)=[(처리 전 중량)-(처리 후 중량)]/(유리 비중)/처리 면적/2
- [0156] 이때, 유리 비중을 2.48(g/cm³)로서 계산하였다.
- [0157] (유리의 평가: 크랙이나 잠재 흠집)
- [0158] 유리 표면에 있어서의 크랙이나 잠재 흠집의 유무는, 조도 1500Lux의 광원 하에서 목시 검사를 행하고, 시인할 수 있는 결점이 없으면, 크랙이나 잠재 흠집이 존재하지 않는다고 판단하였다.
- [0159] <실시예 1>
- [0160] (이온 교환하는 공정)
- [0161] 스테인레스 스틸(SUS)제의 포트에 질산칼륨 8454g, 탄산칼륨 1324g, 질산나트륨 222g을 추가하고, 맨틀 히터로 490℃까지 가열하여 탄산칼륨 10mol%, 나트륨 6000중량ppm의 용융염을 제조하였다. 용융염의 계면 근방의 분

위기 중에 55℃로 가열한 수증에 도입한 공기를 흘림으로써, 용융염 중에 수증기를 포함시켰다.

- [0162] 실험계를 도 3에 도시했지만, 건조한 기체 A로서 공기를 사용하고, 해당 공기를 수조(25)에 의해 55℃로 가열된 물(24) 중에 해당 공기를 통과함으로써 가습하고, 가습된 수증기를 포함하는 기체(공기) B로 하였다.
- [0163] 이 수증기를 포함하는 기체 B를 리본 히터로 가열된 경로를 통하여 화학 강화 처리를 행하는 조의 무기염(용융염)(26)의 상부의 공간에 도입함으로써, 이온 교환하는 공정에서의 노점의 제어를 행하였다. 이때에 1cm³당의 수증기 공급량은 0.02mg/분이고, 용융염의 계면 근방의 노점은 38℃였다.
- [0164] 50mm×50mm×0.7mm의 유리판 A를 준비하고, 350 내지 400℃로 예열한 후, 490℃의 용융염에 1시간 침지하고, 이온 교환 처리한 후, 실온 부근까지 냉각함으로써 화학 강화 처리를 행하였다. 얻어진 화학 강화 유리는 물로 세척하고, 다음 공정에 제공하였다.
- [0165] 유리판 A의 유리 조성(산화물 기준의 몰% 표시): SiO₂ 64.2%, Al₂O₃ 8.0%, Na₂O 12.5%, K₂O 4.0%, MgO 10.5%, CaO 0.1%, SrO 0.1%, BaO 0.1%, ZrO 20.5%
- [0166] (표면의 일부를 제거하는 공정 1: 산에 접촉시키는 공정)
- [0167] 6.0중량%의 질산(질산 1.38(간토 가가꾸사제)을 이온 교환수로 희석)을 비이커에 준비하고, 워터 배스를 사용하여 40℃로 온도 조절을 행하였다. 상기 화학 강화 공정에서 얻어진 유리를, 제조한 질산 중에 120초간 침지시켜, 산 처리를 행하였다. 그 후, 해당 유리는 물로 세척하고, 다음 공정에 제공하였다.
- [0168] (표면의 일부를 제거하는 공정 2: 알칼리에 접촉시키는 공정)
- [0169] 4.0중량%의 수산화나트륨 수용액(48% 수산화나트륨 용액(간토 가가꾸사제)을 이온 교환수로 희석)을 비이커에 준비하고, 워터 배스를 사용하여 40℃로 온도 조절을 행하였다. 산에 접촉시키는 공정 후에 세정한 유리를, 제조한 수산화나트륨 수용액 중에 120초간 침지시켜, 알칼리 처리를 행하였다. 그 후, 해당 유리는 물로 세척하여 유리 표면의 알칼리를 세정하였다. 그 후, 에어 블로우에 의해 건조하였다.
- [0170] 이상에 의해, 실시예 1의 화학 강화 유리를 얻었다.
- [0171] 얻어진 화학 강화 유리에는 크랙 및 잠재 흠집의 존재는 확인되지 않았다.
- [0172] <실시예 2>
- [0173] 이온 교환하는 공정에서의 용융염의 탄산칼륨 농도를 8mol%로 하고, 용융염의 계면 근방의 노점을 71℃, 화학 강화 처리 조건을 450℃에서 2시간으로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 화학 강화 유리를 제조하였다. 또한, 노점 제어를 위하여 수증기를 포함하는 기체를 도입했을 때의, 1cm³당의 수증기 공급량은 0.08mg/분이었다. 얻어진 화학 강화 유리에는 크랙 및 잠재 흠집의 존재는 확인되지 않았다.
- [0174] <비교예 1>
- [0175] 이온 교환하는 공정에서의 용융염의 계면 근방의 노점을 9℃로 한 것 이외에는 실시예 2와 동일하게 화학 강화 유리를 제조하였다. 또한, 노점 제어를 위한 수증기를 포함하는 기체의 도입은 행하지 않았다.
- [0176] 얻어진 화학 강화 유리에는 크랙 및 잠재 흠집의 존재는 확인되지 않았다.
- [0177] <비교예 2>
- [0178] 이온 교환하는 공정에서의 용융염에 탄산칼륨을 첨가하지 않고, 나트륨 2000중량ppm으로 하고, 산 처리와 알칼리 처리를 행하지 않은 것 이외에는 비교예 1과 동일하게 화학 강화 유리를 제조하였다. 얻어진 유리에는 크랙 및 잠재 흠집의 존재는 확인되지 않았다.
- [0179] <실시예 3>
- [0180] 유리판 B를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 조건에서 화학 강화 유리를 제조하였다. 얻어진 화학 강화 유리에는 크랙 및 잠재 흠집의 존재는 확인되지 않았다.
- [0181] 유리판 B의 유리 조성(산화물 기준의 몰% 표시): SiO₂ 68.0%, Al₂O₃ 12.0%, Na₂O 18.6%, MgO 8.0%
- [0182] <실시예 4>
- [0183] 실시예 3과 동일한 유리를 사용한 것 이외에는, 실시예 2와 동일한 조건에서 화학 강화 유리를 제조하였다. 얻

어진 화학 강화 유리에는 크랙 및 잠재 흠집의 존재는 확인되지 않았다.

[0184] <비교예 3>

[0185] 실시예 3과 동일한 유리를 사용한 것 이외에는, 비교예 1과 동일한 조건에서 화학 강화 유리를 제조하였다. 얻어진 화학 강화 유리에는 크랙 및 잠재 흠집의 존재는 확인되지 않았다.

[0186] <비교예 4>

[0187] 실시예 3과 동일한 유리를 사용한 것 이외에는, 비교예 2와 동일한 조건에서 화학 강화 유리를 제조하였다. 얻어진 유리에는 크랙 및 잠재 흠집의 존재는 확인되지 않았다.

[0188] <실시예 5>

[0189] (이온 교환하는 공정)

[0190] 두께 0.55mm의 유리판 C를 사용하여, 용융염의 계면 근방의 노점을 66℃로 한 것 이외에는, 실시예 2와 동일한 조건에서 화학 강화 유리를 제조하였다. 얻어진 화학 강화 유리에는 크랙 및 잠재 흠집의 존재는 확인되지 않았다.

[0191] 유리판 C의 유리 조성(산화물 기준의 몰% 표시): SiO_2 67%, B_2O_3 4%, Al_2O_3 13%, Na_2O 14%, K_2O <1%, MgO 2%, CaO <1%

[0192] <비교예 5>

[0193] 실시예 5와 동일한 유리를 사용한 것 이외에는, 비교예 2와 동일한 조건에서 화학 강화 유리를 제조하였다. 얻어진 화학 강화 유리에는 크랙 및 잠재 흠집의 존재는 확인되지 않았다.

[0194] 상기에서 얻어진 화학 강화 유리에 대하여 각종 평가를 행하였다. 유리의 처리 조건 및 평가 결과를 표 1에 나타내었다. 또한, BoR면 강도로서, BoR 평균면 강도를 나타내었다.

표 1

시험예	유리	열 조성		화학 강화 처리		산 처리		알칼리 처리		제거량	표면 응력		BoR면 강도	
		판 두께	K ₂ CO ₃	Na	노점	온도/시간	온도/시간	온도/시간	온도/시간		CS	DOL	Ave	F/t ²
실시예1	유리A	mm	mol%	ppm	℃	℃/min	℃/min	℃/min	℃/min	nm/side	MPa	μm	N	N/mm ²
		0.7	10	6000	38	490/60	40/2	40/2	40/2	540	642	48	1054	2151
		0.7	8	6000	71	450/120	40/2	40/2	40/2	569	700	42	957	1953
		0.7	8	6000	9	450/120	40/2	40/2	40/2	141	739	41	547	1116
		0.7	-	2000	9	450/120	-	-	-	-	729	40	345	704
실시예3	유리B	0.7	10	6000	38	490/60	40/2	40/2	40/2	590	862	33	1121	2288
실시예4		0.7	8	6000	71	450/120	40/2	40/2	40/2	591	900	28	1120	2286
비교예3		0.7	8	6000	9	450/120	40/2	40/2	40/2	150	928	27	859	1753
비교예4		0.7	-	2000	9	450/120	-	-	-	-	882	27	493	1006
실시예5	유리C	0.55	8	6000	66	450/120	40/2	40/2	40/2	844	789	35	682	2255
비교예5		0.55	-	2000	9	450/120	-	-	-	-	783	37	355	1174

[0195]

[0196]

상술한 바와 같이, 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 5는, 조도 1500Lux의 광원 하에서 목시 검사를 행했을 때, 모두 크랙 및 잠재 흠집의 존재는 확인되지 않았다. 그러나, 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 5는, 비교예 1 내지 5와 비교하여, 높은 BoR면 강도 F(N)를 나타내었다.

[0197]

실시예 1 내지 5가 비교예 1 내지 5와 비교하여 높은 BOR면 강도 F(N)를 나타낸 이유로서는, 다음 이유가 생각된다. 본 발명의 제조 방법에 있어서는, 노점 온도가 20℃ 이상의 분위기에서, 상기 유리판의 상기 알칼리 이온과 상기 무기염의 상기 다른 알칼리 이온의 이온 교환하는 공정에 의해, 유리를 화학 강화할 때의 용융염 중의 수증기량을 증가시켜, 유리 표면에 존재하는 크랙이나 잠재 흠집의 평균 깊이 이상의 깊이를 구비하는 저밀도층을 형성할 수 있다. 상기 이온 교환된 상기 유리판의 표면의 일부를 제거하는 공정에 의해, 상기 저밀도층의 제거와 함께, 상기 크랙이나 잠재 흠집을 충분히 제거 또는 그 수를 충분히 감소할 수 있어, 높은 BoR면 강

도 F(N)를 실현하는 것이 가능하게 된다.

[0198] 본 발명을 특정한 양태를 참조하여 상세하게 설명했지만, 본 발명의 정신과 범위를 이격하는 일없이 여러가지 변경 및 수정이 가능한 것은, 당업자에 있어서 명확하다. 또한, 본 출원은, 2015년 12월 28일자로 출원된 일본 특허 출원(일본 특허 출원 제2015-256894호)에 기초하고 있고, 그 전체가 인용에 의해 원용된다. 또한, 여기에 인용되는 모든 참조는 전체로서 도입된다.

산업상 이용가능성

[0199] 본 발명의 화학 강화 유리의 제조 방법에 의하면, 화학 강화 후에 연마나 불산 등을 사용한 에칭 처리를 하지 않고 매우 면 강도가 높은 화학 강화 유리를 얻을 수 있다. 즉, 불산 등에 의한 에칭 처리에 수반하는 잠재 흠집의 확대에 의한 외관 불량이나, 연마에 수반하는 연마 흠집이 없는, 면 강도가 우수한 화학 강화 유리를 얻을 수 있다.

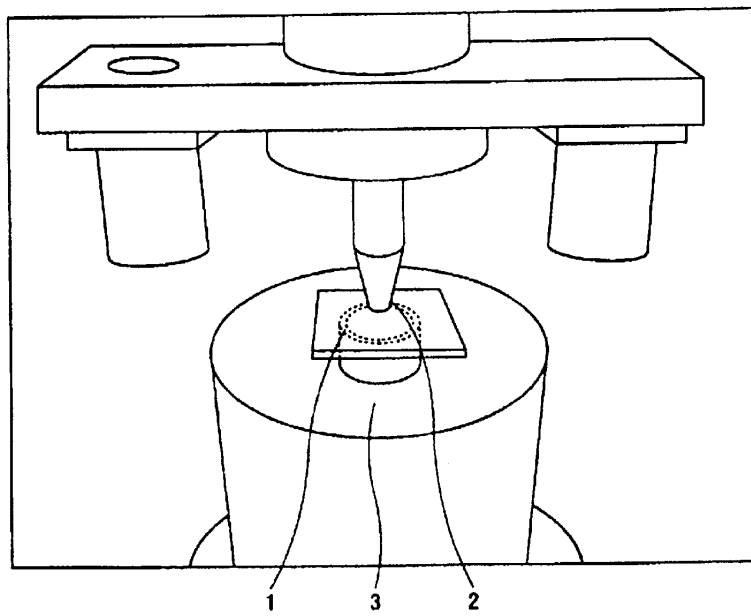
[0200] 이 때문에 화학 강화 처리 전의 유리 표면 흠집, 잠재 흠집의 유무나 정도에 의하지 않고, 모든 유리에 적용 가능하고 범용성이 높다. 그리고 용액으로의 침지에 의해 처리를 진행시킬 수 있기 때문에, 여러가지 유리 형상이나 대면적의 유리에 대응하기 쉬운 등의 점에서 효율적이다. 또한, 불산 등을 사용한 에칭 처리에 비해, 안전성이 높고 또한 저비용이다.

부호의 설명

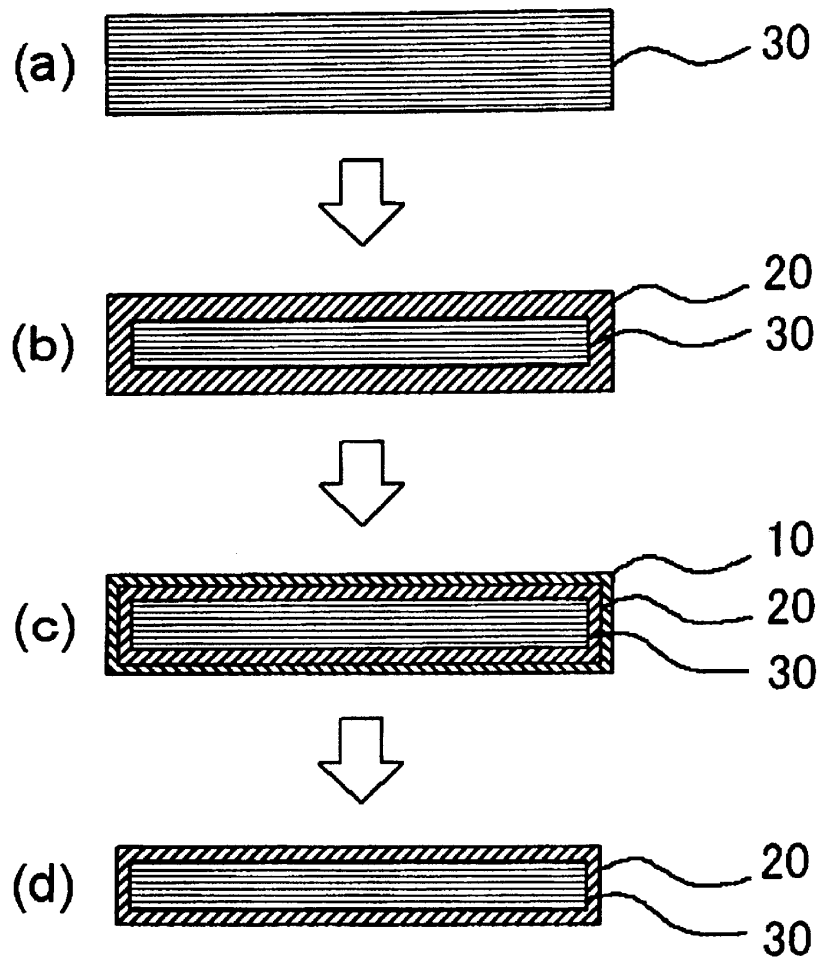
- [0201]
- 1: 유리판
 - 2: 가압 지그
 - 3: 받침 지그
 - 10: 저밀도층
 - 20: 압축 응력층
 - 30: 중간층
 - 21: 레귤레이터
 - 22: 플로우 미터
 - 23: 역지 밸브
 - 24: 물
 - 25: 수조
 - 26: 용융염
 - 27: 용융염 조

도면

도면1



도면2



도면3

