(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4005153号
(P4005153)
(45)発行日　平成19年11月7日(2007.11.7)　(24)登録日　平成19年8月31日(2007.8.31)

| (51)Int.Cl. | | F I | | |
|---|---|---|---|---|
| C03C 17/09 | (2006.01) | C03C | 17/09 | |
| C03C 23/00 | (2006.01) | C03C | 23/00 | Z |
| C23C 14/02 | (2006.01) | C23C | 14/02 | Z |
| C23C 14/10 | (2006.01) | C23C | 14/10 | |

請求項の数 13　(全 10 頁)

(21)出願番号　特願平7-182538
(22)出願日　平成7年7月19日(1995.7.19)
(65)公開番号　特開平8-193260
(43)公開日　平成8年7月30日(1996.7.30)
審査請求日　平成14年7月19日(2002.7.19)
(31)優先権主張番号　277408
(32)優先日　平成6年7月19日(1994.7.19)
(33)優先権主張国　米国(US)
(31)優先権主張番号　473190
(32)優先日　平成7年6月29日(1995.6.29)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　501246857
コーニング・インコーポレーテッド
アメリカ合衆国ニューヨーク州１４８３１，コーニング，リバーフロント・プラザ　１
(74)代理人　100073184
弁理士　柳田　征史
(74)代理人　100090468
弁理士　佐久間　剛
(72)発明者　カイ　マリー　ベルスカー
アメリカ合衆国　ニューヨーク州　１４８１０　バス　メイ　ストリート　３５１

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ケイ酸塩ガラスに金属フイルムを付着させる方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

ディスプレーパネル用のケイ酸塩ガラス基体に金属フイルムを直接付着させる方法であって、

前記ガラス基体の透過特性に目に見えるほど影響を与えることなく、付着させるべき金属の付着性を高めるのに十分な量のフッ化水素酸および塩酸に前記ガラス基体をさらす工程であって、該さらす工程の後に、前記ケイ酸塩ガラス基体の表面が$4\times10^{-8}$メートル未満のＲＭＳ表面粗さを有することを特徴とする工程；および

該ガラス基体の表面に前記金属のフイルムをスパッタリングにより付着させる工程、

を含むことを特徴とする方法。

【請求項２】

前記ガラス基体を、前記フッ化水素酸および前記塩酸に連続してさらすか、または混合物として同時にさらすことを特徴とする請求項１記載の方法。

【請求項３】

ケイ酸塩ガラスパネル上にＡＭＬＣＤ装置用の薄膜トランジスタを製造する方法であって、

活性フッ素イオンを含有するフッ素化合物、およびケイ酸塩ガラスパネルの表面からガラス成分を選択的に浸出させる酸であって、鉱酸、塩酸、硝酸、硫酸および過塩素酸、並びに酢酸およびクエン酸を含む有機酸からなる群より選択される酸を含む溶液に前記ケイ酸塩ガラスパネルをさらすことにより該ケイ酸塩ガラスパネルの表面を化学処理し、

その後、上記のように化学処理した該ケイ酸塩ガラスパネルの表面に金属フイルムを直接スパッタリング付着させ、該金属フイルムにパターンを付けてフラットパネルディスプレー用の薄膜トランジスタを形成する各工程を含み、
前記ケイ酸塩ガラスパネルの表面の前記化学処理が、該パネルの透過特性に目に見えるほど影響を与えず、前記化学処理の後、前記パネルの表面が$4\times10^{-8}$メートル未満のＲＭＳ表面粗さを有する、
ことを特徴とする方法。
【請求項４】
化学処理した前記ケイ酸塩ガラスパネルの表面に付着した前記金属が、アルミニウム、クロム、タンタル、モリブデンおよびこれらの合金からなる群より選択されることを特徴とする請求項１から３いずれか１項記載の方法。
【請求項５】
前記ケイ酸塩ガラスがアルカリ土類金属ボロアルミノシリケートガラスであることを特徴とする請求項４記載の方法。
【請求項６】
前記フッ化水素酸の濃度が0.01－0.6mol/$m^3$でありかつ前記塩酸の濃度が0.1 －2.5mol/$m^3$であることを特徴とする請求項１から５いずれか１項記載の方法。
【請求項７】
ケイ酸塩ガラス基体にディスプレーパネル用の金属フイルムを付着させる方法であって、
前記ケイ酸塩ガラス基体を、硝酸、過塩素酸および有機酸からなる群より選択される浸出酸とフッ化水素酸との混合溶液にさらし、スパッタリング技術を用いて、上記のように化学処理した前記ケイ酸塩ガラス基体に金属フイルムを付着させる各工程を含み、
前記ケイ酸塩ガラス基体をさらす工程が、該基体の透過特性に目に見えるほど影響を与えず、前記さらす工程の後、前記基体の表面が$4\times10^{-8}$メートル未満のＲＭＳ表面粗さを有する、
ことを特徴とする方法。
【請求項８】
前記付着工程が、前記さらす工程の後に前記ケイ酸塩ガラス基体の表面に直接前記金属フイルムをスパッタリング付着させる工程を含むことを特徴とする請求項７記載の方法。
【請求項９】
フラットパネルディスプレー用の金属被覆ガラス構成部材であって、
ガラス基体、
該ガラス基体に付着し、$30\times10^{-10}$から$100\times10^{-10}$メートルまでの範囲の厚さを有する金属酸化物の層、および
前記金属酸化物の層にスパッタリング付着した金属コーティングであって、該金属が、アルミニウム、クロム、タンタル、モリブデンおよびこれらの合金からなる群より選択される金属コーティング、を含み
前記金属酸化物の付着の前に、前記ガラス基体を、該ガラス基体の透過特性に目に見えるほど影響を与えることなく、付着させるべき金属の付着性を高めるのに十分な量の、活性フッ素イオンの供給源および鉱酸、塩酸、硝酸、硫酸および過塩素酸、並びに酢酸およびクエン酸を含む有機酸からなる群より選択される酸を含む化学物質の溶液にさらし、該さらす工程の後に、前記基体の表面が$4\times10^{-8}$メートル未満のＲＭＳ表面粗さを有する、
ことを特徴とする金属被覆ガラス構成部材。
【請求項１０】
前記金属酸化物が、この上に付着した金属の酸化物であることを特徴とする請求項９記載の金属被覆ガラス構成部材。
【請求項１１】
前記金属が薄膜トランジスタ構成部材を形成するようにパターンが付けられていることを特徴とする請求項１０記載の金属被覆ガラス構成部材。

【請求項１２】
ディスプレーパネル用のケイ酸塩ガラス基体に直接付着された金属フイルムの付着性を改善する方法であって、
前記ガラス基体を、該ガラス基体の透過特性に目に見えるほど影響を与えることなく、付着させるべき金属の付着性を高めるのに十分な量の、活性フッ素イオンの供給源および鉱酸、塩酸、硝酸、硫酸および過塩素酸、並びに酢酸およびクエン酸を含む有機酸からなる群より選択される酸を含む化学物質の溶液にさらす工程であって、該さらす工程の後に、前記基体の表面が$4\times10^{-8}$メートル未満のＲＭＳ表面粗さを有することを特徴とする工程、および
該ガラス基体の表面に前記金属フイルムをスパッタリングにより付着させる工程、
を含むことを特徴とする方法。
【請求項１３】
ディスプレーパネル用のケイ酸塩ガラス基体に直接付着された金属フイルムの付着性を改善する方法であって、
前記ガラス基体を、該ガラス基体の透過特性に目に見えるほど影響を与えることなく、付着させるべき金属の付着性を高めるのに十分な量の、活性フッ素イオンの供給源および鉱酸、塩酸、硝酸、硫酸および過塩素酸、並びに酢酸およびクエン酸を含む有機酸からなる群より選択される酸を含む酸性化学物質溶液にさらす工程であって、該さらす工程の後に、前記基体の表面が$4\times10^{-8}$メートル未満のＲＭＳ表面粗さを有することを特徴とする工程、および
該ガラス基体の表面に前記金属フイルムをスパッタリングにより付着させる工程、
を含むことを特徴とする方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は電子装置内で使用するガラス基体に付着した金属フイルムの付着性を高める方法に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
電子装置およびオプトエレクトロニクス装置の製造には、ガラス基体に金属フイルムを付着させることが必要であることが多い。この要求は、急成長分野であるディスプレー技術に用いられる装置の製造に多く見られる。
【０００３】
その応用例の１つに、液晶ディスプレー（ＬＣＤ）装置、特に活性マトリックス液晶ディスプレー（ＡＭＬＣＤ）装置用の薄膜トランジスタ（ＴＦＴ）の製造がある。この応用において、ディスプレー装置の１つのガラスパネル上にＴＦＴを製造している。ディスプレー技術の別の用途には、活性素子が金属－絶縁体－金属（ＭＩＭ）型のダイオードであるＡＭＬＣＤがある。
【０００４】
ＡＭＬＣＤに用いられている典型的な非晶質ケイ素ＴＦＴの構造は、底－ゲート反転構造（bottom-gate inverted structure）である。そのようなＴＦＴ形状を製造する際の最初の段階には、ＡＭＬＣＤ装置内でパネルを形成する薄いガラスシートの一面に遮断層を付着し、次いでこの遮断層の上に金属フイルムを付着させる工程がある。この金属フイルムに選択的なエッチングにより模様を付けて、ゲートラインと称する導電性の線の列を形成する。これらの線を、ガラスシートに接続したドライバーチップに電気的に接続する。
【０００５】
この金属フイルムは、この付着の目的のために知られているどのような方法により付着させてもよい。例えば、この目的に金属フイルムを付着させる方法の１つには、スパッタリングによるものがある。金属をＤＣ導電管によりスパッタリングして、フイルムをガラスパネルに付着させてもよい。この工程中に、ガラスの温度は200 ℃－300 ℃の範囲まで上

昇する。10ｍＴ未満の圧力でアルゴン雰囲気内でのスパッタリングにより約30ｎｍ／分より大きい速度で金属フイルムを付着させることができる。

【０００６】

進歩したフラットパネルディスプレー産業は、より低コストで高性能のディスプレー製品の開発に継続して積極的に取り組んでいる。その結果、ＡＭＬＣＤの製造業者は、製造工程の数を少なくし、製造ラインの生産性を高める手段を積極的に追及している。そのような実例の１つには、「アルカリを含まない」ガラス基体が市販されたことにより、基体とその上を覆うＴＦＴ（薄膜トランジスタ）との間に酸化物遮断層を設ける必要がなくなったことが挙げられる。さらに、極めて重要な集約的ＴＦＴ製造ラインの生産性をより高めるために、基体とＴＦＴ構造体は、化学的、熱的の両方についてより過酷な工程条件を課されている。

【０００７】

これと同時に、特により細かいＴＦＴ回路構造体が必要とされる場合、ディスプレー解像度の向上が重要な性能上の要求項目となってきている。ゲート導体の導電性を適切な値に維持するためには、より厚い金属構造体が望ましい。

【０００８】

これら次世代のＴＦＴパネル設計および工程の傾向のために、ガラス基体とそれを覆う装置の層への要求が段々と厳しくなっている。したがって、直接ガラス基体に付着しなければならないゲート導体の付着の頑丈さを増加させ、それにより、ＡＭＬＣＤ製造者に、コストを削減してディスプレーの性能を高めるための設計と工程のより広い自由範囲（latitude）を提供することが望ましい。

【０００９】

さらに、ガラスの品質には目に見えるような影響を与えることなく、これらの結果を達成することが望ましい。その結果、得られるガラスシートの光透過率はできるだけ大きくあるべきであり、一方、ガラスシートに固有の光散乱はできるだけ低くあるべきである。この理由のために、ガラスシートの粗さをひどく増加させる方法は避けなければならない。そのような方法の中には、ガラスの表面を機械的に磨耗する工程を採用するものもある。特に、ＲＭＳ表面粗さが0.025 ミクロンよりも大きくなるような方法は好ましくは避けるべきである。

【００１０】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、ケイ酸塩ガラスを用いて、金属フイルムの付着性を改良するためにガラスの表面を化学的に処理することにより上述したようなディスプレーの製造を容易にすることを目的とするものである。それによって、本発明は、ガラス基体に施した薄膜トランジスタを用いるディスプレー装置のような装置を製造する改良方法を提供することを目的とするものである。

【００１１】

【課題を解決するための手段】

本発明は、ディスプレーパネル用のケイ酸塩ガラス基体に金属フイルムを直接付着させる方法であって、化学処理によりケイ酸塩ガラス基体の表面を変化させ、ケイ酸塩ガラス基体の化学的に変化した表面に金属フイルムを付着させる各工程からなる方法にある。本発明の方法を用いることにより、ガラスの外観を目に見えるほど変えることなくこれらの効果を達成できる。さらに、ガラスの表面をひどく磨耗する機械的な磨耗技術、例えば、ＲＭＳ表面粗さが0.04ミクロンより大きくなるような磨耗技術を使用する必要なく、これらの効果を達成できる。もちろん、研磨後のガラスの表面粗さが粗すぎて、フラットパネルディスプレー用途に不適切とならない限り、本発明を、機械的に表面研磨したガラスに適応することができる（フロートガラスをしばしばフラットパネルディスプレー用途に用いるように）。

【００１２】

本発明はさらに、ケイ酸塩ガラスパネルに金属フイルムを付着させ、この金属フイルムに

模様を付けて導電性のゲートラインを形成することにより、ＡＭＬＣＤ装置用の、ケイ酸塩ガラスパネルに施した薄膜トランジスタを製造する方法であって、金属のガラスに対する付着性を改良するためにケイ酸塩ガラスパネルの表面を化学処理して、ケイ酸塩ガラスパネルの化学処理した表面に金属フイルムを付着させる各工程からなる方法にある。好ましくは、スパッタリング付着技術を用いて金属を付着させる。

【００１３】

本発明はガラス表面に金属フイルムを付着させる方法に関するものである。本発明の方法は、ＬＣＤ工業に現在使用されている一般的なガラス表面のすべてに金属フイルムを付着させるのに適している。そのようなガラス表面には、形成されたままのガラス表面と研磨したガラス表面がある。

【００１４】

Dockerty法（例えば、米国特許第3,338,696 号および同第3,682,609 号（Dockerty）に記載されている）により作られるシートガラスは、自然のままの表面を有する比較的薄いシートを製造できるので、非常に望ましい。このことにより、ＬＣＤパネルのような製品の重量が最小になり、研磨のようなコストのかかる仕上げ段階が必要なくなる。フロート工程として知られている工程のような他の工程により製造されるシートガラスはより厚い。また、ガラスシートを浮かせる金属により、不純物が混入する傾向にある。その結果、現在製造されているように、ガラスシートを適切なパネルとなるようにすって磨かなければならない。

【００１５】

ＬＣＤ装置の製造には、ガラス表面の上に遮断層を施して、ＬＣＤ装置を劣化させる傾向にあるアルカリ金属イオンが移行するのを防ぐことが普通のやり方となっている。最初は、使用する遮断層はシリカまたはアルミナのフイルムである。しかしながら、ＴＦＴ製造において工程数を減らして関連コストを削減するために、名目上はアルカリ金属イオンを含まないシートガラス組成物の出現により、遮断層フイルムを省くことが望ましくなってきた。

【００１６】

標準ＡＳＴＭ試験番号D3359-87を用いて、フイルムの磨耗粗さを求めた。この比較的厳しい試験では、各々のフイルムを罫書いて小さな正方形のグリッドを形成している。また、この試験は、機械的欠陥が存在するような表面条件をシミュレートする。罫書いた縁を顕微鏡で調査した結果、付着性は金属フイルムのしわに依存することが分かった。このことは、付着および冷却の最中に金属フイルム内で生じる圧縮応力の結果であると考えられた。

【００１７】

金属フイルムのガラスへの付着性は、金属フイルムをガラスに付着する前に、ガラス表面をある化学物質で処理することにより改良できることが分かった。この化学物質は、i)フッ素含有化合物、すなわち、活性フッ素イオンの供給源のような強いエッチング剤、およびii) 鉱酸、塩酸、硝酸、硫酸、および過塩素酸、並びに酢酸およびクエン酸を含む多くの有機酸のような、ガラス表面からシリカ以外の金属を浸出させる酸を含まなければならない。

【００１８】

化学物質の混合物を用いてもよい。適切な混合物は、フッ化水素酸（ＨＦ）と塩酸（ＨＣｌ）との混合酸溶液、好ましくは、0.01－１モル濃度のフッ化水素酸と0.1 －６モル濃度の塩酸との混合酸溶液、より好ましくは、0.01－0.6 モル濃度のフッ化水素酸と0.1 －2.5 モル濃度の塩酸との混合酸溶液である。

【００１９】

本発明において、酸溶液は好ましくは、ガラスの透過率または光散乱特性を見て分かるほど変えないように用いるべきである。光の散乱は、曇りが目に見えないように、1.0 パーセント未満、好ましくは0.5 パーセント未満であるべきである。好ましくは、ガラスを酸混合物にさらした後、このガラスは、ＲＭＳ表面粗さが、約0.025 ミクロン未満、より好

ましくは、約0.01ミクロン未満、最も好ましくは、0.009 ミクロン未満である。比較のために例を挙げると、コーニング社のコード1737ガラスは典型的に、成形したままのＲＭＳ表面粗さが約0.0003－0.0005ミクロンである。ＬＣＤ用途に使用する、研磨したフロートガラスは典型的に、ＲＭＳ表面粗さが0.001 －0.0012ミクロンの範囲にある。

【００２０】

本発明の酸溶液をそのようなガラスと接触させる場合、活性フッ素化合物がガラス表面を攻撃し、それによりガラス表面の化学的性質を変えると考えられる。可能性のある変化としては、Ｓｉ－Ｏ結合をＳｉ－ＯＨ結合に転化することが挙げられる。このことは、２つのケイ素原子の間の橋掛け酸素結合を壊して、２つのシラノール（Ｓｉ－ＯＨ）基を形成することと表すこともできる。酸素結合の橋掛けは、活性フッ素により触発されると考えられる。化学式で表わすと、下記のように表わすことができる。

【００２１】

【数１】

$$Si\text{-}O\text{-}Si + 2F^- \rightarrow Si\text{-}F + F\text{-}Si.$$

$$Si\text{-}F + F\text{-}Si + H_2O \rightarrow Si\text{-}OH + HO\text{-}Si + 2HF.$$

【００２２】

金属は、おそらく、勾配界面または金属酸化物層の形成のために、化学的に変化した表面と良好に付着すると思われる。

【００２３】

酸浸出物（leachant）の効果は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のようなシリカ以外の元素をガラス表面から除去することにあると考えられる。この効果により、ガラス表面を粗くしたり、またはそれを化学的に変化させたりあるいは両方の作用を生じさせることもできる。ガラス表面構造からアルカリ土類金属を除去することにより、混合酸溶液中のフッ素供給源の作用を促進させられるであろう。いずれの場合においても、金属フイルムとガラスとの間の圧縮応力が、ある様式で、緩和されるかまたは調節される。

【００２４】

本発明の混合酸を用いてガラス基体表面を処理することにより、ガラスに直接付着したゲート金属の付着頑丈さを高め、それにより、活性マトリックス液晶ディスプレー（ＡＭ－ＬＣＤ）を製造する際の設計と工程の自由範囲を広くすることができる。この混合酸を用いた処理により、初期の付着強度と経時の付着強度を高めることができる。好ましくは、化学的耐久性がより大きいガラスを使用することによりこの混合酸の処理をさらに補う。混合酸を用いた表面処理を行なうことにより、成形されたままか研磨されたかの、機械的表面条件にもかかわらず、試験した全ての市販の基体への付着が、初期と経時の両方で高まる。より耐久性のよいガラスを使用することにより、長い時間経過後の付着をも高める。この経時の付着は、周囲雰囲気に露出した後にはレジリエンスを増大させる。

【００２５】

Journal of the SID, (2/1,1994)における「High-Definition Displays and Technology Trends in TFT-LCDs」という題目でのI-Wei Wuによる最近の出版物には、ＡＭＬＣＤ装置用のゲートラインを製造する様々な製造業者により使用された金属が報告されている。これらの材料の例としては、アルミニウム、クロム、タンタル、モリブデン、およびそれらの合金が挙げられる。

【００２６】

本発明の酸溶液による処理後の金属をスパッタリング付着したほとんどのガラス試料を分析した結果、金属酸化物層がスパッタリング付着の初期段階で形成されることが分かった。この初期の酸化物層は、上述した表面の化学物質が変化したことによると考えられてい

る。この酸化物層の厚さは、好ましくは、約30－1000オングストローム、より好ましくは、約50－300 オングストローム、最も好ましくは、約50－150 オングストロームである。本発明による酸溶液を用いてガラスを処理した後、アルミニウム、クロム、タンタルおよびモリブデンとタンタルの合金からなる群より選択される金属を用いて、酸化物の層を上述したような厚さ範囲にスパッタリング付着することができる。驚くべきことに、２パーセント未満の酸素、さらには１パーセント未満の酸素を有するスパッタリング雰囲気を用いて、これらの酸化物層を付着することができる（好ましくは、これらの層を酸素を含まない雰囲気中で付着する）。このような酸化物層をより強い酸化雰囲気を必要とせずに付着できるという事実は、ガラス表面の化学的性質が本発明の酸溶液により変化するという理論を裏付けている。そのような初期の金属酸化物層を有する被覆ガラス製品では、そのような層を有さない製品と比較して、付着性が改良されていることが分かった。

【００２７】

【実施例】

ある実施の形態においては、金属の酸処理後直ちに付着させる。ここで「直ちに」とは、ガラス表面の化学的性質を実質的に変える可能性のある（例えば、イオンエッチング）他の工程を用いる前に、金属を付着させることを意味するものである。このようにして、酸溶液と接触させることにより製造した、変化した表面の化学的性質は、金属付着工程の前には少なくとも実質的に保持される。表面の化学的性質を実質的に変化させることのない続く工程の例としては、水洗が挙げられる。

【００２８】

金属のガラスへの初期付着のスクリーニング試験には、洗浄したガラス表面に必要な厚さ、例えば、300 ｎｍまたは500 ｎｍの厚さとなるまで金属フイルムをスパッタリング付着することがある。このフイルムを鋭い器具により罫書いて、フイルムに小さな正方形のグリッドを形成する。25オンスより大きい引張力が必要な１切れのセロハンテープをこのグリットに強く押し付けて、引き剥がす。グリッドから引き剥がされる金属の正方形の数に依存して、付着を０（65％より多く除去された）から５（まったく除去されなかった）まで格付けする。

【００２９】

後に生じる剥離を促進し、悪化した条件下での経時の付着力を評価する方法として、高温多湿を用いた。これらの試験において、罫書いた試料を24時間に亘り試験用のオーブンに配置する。このオーブンを、85±４％の相対湿度の雰囲気中で、85±２℃に維持する。次いで試料を取り出して、前述したようなテープを用いた試験を行なう。あるいは、試料を、拡大写真においてけがいた線の縁をしわについて試験できるような倍率で写真に取る。

【００３０】

ガラス試験用の試料は、Dumbaugh等の米国特許第5,374,595 号に記載されているように、Dockertyのダウンドロー工程を用いて、バリウムアルミノシリケートガラスから製造した1.1 ｍｍ厚のガラスシートより調製した。これらのガラス試料を処理するために、0.05から0.6 モル濃度のフッ化水素酸および0.1 から5.0 モル濃度の塩酸を含有する酸溶液を調製した。５から25分間に亘り、ガラス試料を酸混合物中に浸漬した。処理する槽を加熱するか、その槽を撹拌することにより、処理時間を短縮することができる。試料には、通常の厚さより厚い約600 ｎｍの厚さに金属フイルムを付着させ、上述したように罫書いた。

【００３１】

試験結果により、ＨＦ酸溶液も、ＨＣｌ溶液も、単独では完全に満足するものではないことが示された。むしろ、酸の混合物のほうがより効果的であった。0.1 －0.5 モル濃度のＨＦおよび0.1 －5.0 モル濃度のＨＣｌを含む混合物では、５から10分の浸漬時間で望ましい結果が得られた。このような処理を連続して行なうこともできる。すなわち、ある酸に浸漬し、続いて他の酸に浸漬することもできる。しかしながら、追加の工程が必要となるので、この方法は望ましくはない。

【００３２】

続く試験により、化学物質の混合物中のＨＦの濃度を著しく希釈して同様に効果的な結果

が得られることが示された。したがって、ＨＦの強度が0.01モル濃度程度である溶液を用いてもうまくいった。

【００３３】

商業的規模の混合酸溶液を試験するために、幅が300 ｍｍより大きく、長さが400 ｍｍより大きく、厚さが1.1 ｍｍの市販の大きさのパネルを用いた。これらのパネルを洗浄し、周囲温度（約25℃）で２－10分間に亘り混合酸の槽に浸漬した。これらのパネルは、0.1－0.5 モル濃度のＨＦおよび1.0 －2.5 モル濃度のＨＣｌを含有する酸溶液中に浸漬した。

【００３４】

試験に用いた個々のスケジュールを下記の表に示す。

【００３５】

【表１】

表

| 試料 | モル濃度 | | 時間（分） |
|---|---|---|---|
| | HF | HCl | |
| 1 | 0.01 | 1.0 | 8 |
| 2 | 0.01 | 2.0 | 8 |
| 3 | 0.03 | 1.5 | 8 |
| 4 | 0.05 | 1.5 | 8 |
| 5 | 0.03 | 2.0 | 8 |
| 6 | 0.05 | 2.0 | 8 |
| 7 | 0.05 | 2.5 | 8 |
| 8 | 0.05 | 2.0 | 2 |
| 9 | 0.05 | 2.0 | 4 |
| 10 | 0.05 | 2.0 | 6 |
| 11 | 0.05 | 2.0 | 10 |

【００３６】

これらの試料の全てが許容できる付着となった。ここでは、中間の剥離も遅れての剥離も認められなかった。実施例６の溶液を用いてコーニングコード1737ガラスを試験すると、ＲＭＳ表面粗さは一般的に、約0.0006－0.0008ミクロンの範囲となる。

【００３７】

本発明の方法は、これらのガラス表面が成形されたままか、表面が研磨された状態であるかにかかわらず、市販の様々な基体に効果的であることが証明された。異なるガラスに本発明の方法を行なって、その結果を試験することにより、ガラス基体の特性はこの方法の効果に影響を与えることが分かった。特に、所定のガラス表面の固有の化学的耐久性は重要であるようだ。この場合の耐久性とは、加速酸試験における重量変化により証拠付けられるガラスの溶解に対する抵抗を意味するものである。

【００３８】

ガラスの耐久性の尺度は、ガラス試験試料を、95℃で24時間に亘りＨＣｌの５重量％溶液に浸漬したときに生じる損失重量である。上述のように報告した試験に用いたガラスの耐

久性の測定値は、0.05ｍｇ／ｃｍ$^2$ であり、非常に好ましい値であった。上述したように、このガラスは、その表面の化学処理後には一貫して優れた金属付着性を示した。このような試験を考慮して、本発明の方法は、５ｍｇ／ｃｍ$^2$ 未満の耐久性値を有するガラスについてうまくいった。

フロントページの続き

(72)発明者 ピーター ローレンス ボコー
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 １４８７０ ペインテッド ポスト サウス ハミルトン ストリート ４８５
(72)発明者 リロイ リード モールス
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 １４８２１ キャンプベル ルート ４１５ ８２９１
(72)発明者 フミオ オカモト
日本国 神奈川県 鎌倉市 西鎌倉 ２－５－５

審査官 長部 淳子

(56)参考文献 特開平０５－１２７０１４（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－１７２８６６（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－０８７６８０（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－３４５６３７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C03C17/00 - 17/44