

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5721348号  
(P5721348)

(45) 発行日 平成27年5月20日(2015.5.20)

(24) 登録日 平成27年4月3日(2015.4.3)

(51) Int.Cl.

C03C 15/00 (2006.01)

F I

C03C 15/00

G

請求項の数 6 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2010-126326 (P2010-126326)  
(22) 出願日 平成22年6月1日(2010.6.1)  
(65) 公開番号 特開2011-251869 (P2011-251869A)  
(43) 公開日 平成23年12月15日(2011.12.15)  
審査請求日 平成25年5月31日(2013.5.31)

(73) 特許権者 000001007  
キヤノン株式会社  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
(74) 代理人 100126240  
弁理士 阿部 琢磨  
(74) 代理人 100124442  
弁理士 黒岩 創吾  
(72) 発明者 張 祖依  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ  
ヤノン株式会社内  
(72) 発明者 小谷 佳範  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ  
ヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガラスの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸化ケイ素、酸化ホウ素及びアルカリ金属酸化物を含有するガラス体を相分離させて相分離ガラスを作成する工程と、

前記相分離ガラスの表面に粘度が5 mPa・s以上200 mPa・s以下であるアルカリ性水溶液を接触させてシリカリッチの表面層の選択的エッチングを行う工程と、

前記アルカリ性水溶液に接触させた前記相分離ガラスを酸溶液に接触させて前記相分離ガラスに空孔を形成する工程と、を有することを特徴とするガラスの製造方法。

【請求項 2】

酸化ケイ素、酸化ホウ素及びアルカリ金属酸化物を含有する相分離ガラス体の表面に粘度が5 mPa・s以上200 mPa・s以下であるアルカリ性水溶液を接触させてシリカリッチの表面層の選択的エッチングを行う工程を有することを特徴とするガラスの製造方法。

【請求項 3】

前記アルカリ性水溶液に含有されるアルカリ成分の濃度が3重量%以上であることを特徴とする請求項1または2に記載のガラスの製造方法。

【請求項 4】

前記アルカリ性水溶液は、前記相分離ガラスの表面に塗布され、

塗布された前記アルカリ性水溶液の膜厚は、5 μm以上であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載のガラスの製造方法。

10

20

## 【請求項 5】

前記アルカリ性水溶液は、粘度調整成分を含むことを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のガラスの製造方法。

## 【請求項 6】

前記粘度調整成分は、エチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコール、ポリビニルアルコールまたはポリエチレングリコールから選ばれた少なくとも 1 つであることを特徴とする請求項 5 に記載のガラスの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明はガラスの製造方法に関し、特にガラスのエッチングを用いたガラスの製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、酸化アルカリや酸化ホウ素を含むホウケイ酸塩ガラスにおいて、多くのガラス組成では空気中の水分の影響を受けやすく、ガラスが風化し、表面で腐蝕層が形成される。一旦、このような表面層が形成されると、洗浄や熱処理などの工程を経て、酸化ホウ素やアルカリ成分が取り除かれ、表面でシリカリッチな表面層が形成される。この場合、表面付近での組成の違いによる応力の発生が考えられる。このようなシリカリッチ層の存在が特に、相分離ホウケイ酸塩ガラスにおいて問題視されている（非特許文献 1）。この場合、緻密なシリカ膜があるために、ガラス中のホウ酸塩ガラス相を溶解し、多孔質シリカガラスにするエッチング工程において、エッチング液がシリカ膜によって隔離され、相分離ホウ酸塩ガラスのエッチングが進まなくなることが知られている。

## 【0003】

これを回避するには、幾つかの方法が用いられている。例えば、特許文献 1 では、エッチングする前に、平面ガラスの場合では、表面層を機械研磨等の方法より 10 μm 程度取り除いてから、エッチングする技術が開示されている。一方、化学的な手法で、その変質した表面層を取り除く方法も報告されている。一般的に、フッ酸などを含む酸溶液をエッチング液とし、表層の成分を溶解したり、またガラス基板の洗浄や前処理として使用されている。しかし、ガラス表面の平滑さを求められている場合、エッチング時間やガラス材質に合わせた酸濃度の調整が必要になる。この場合、フッ酸は毒物であるため、代替できるエッチング技術が必要されている。

## 【0004】

一方、水酸化アルカリ水溶液も、ガラスを溶かすことができ、ガラス表面の洗浄等によく使われている。非特許文献 2 には、アルカリ水溶液を相分離ホウケイ酸塩ガラスに適用する場合、分相ガラス中のホウ酸塩ガラス相もアルカリによって、激しく侵食され、その結果、シリカリッチガラス相までエッチングされてしまう。そのため、相分離ガラスのシリカ骨格の強度が保たれなくなるといった問題がある。

そこで、ホウケイ酸塩ガラス表面におけるシリカリッチ層を簡易的に取り除くエッチング方法が求められている。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0005】

【特許文献 1】特開昭 62 - 297223 号公報

## 【非特許文献】

## 【0006】

【非特許文献 1】江口、「新しいガラスとその物性」（泉谷 編集）、p. 47 - 57、経営システム研究所、1984 年発行

【非特許文献 2】毛利、その他、「ガラス工学ハンドブック」（森谷 他 編集）、P. 651 - 655、朝倉書店、昭 38 年発行

10

20

30

40

50

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

上述のようにホウケイ酸塩ガラスの表面層を選択的に取り除き、且つそのガラス内部に与える影響が少なくエッチングする方法が強く求められている。

本発明は、このような背景技術に鑑みてなされたものであり、ホウケイ酸塩ガラスの表面の変質層を選択的に取り除くガラスの製造方法を提供し、特に相分離ホウケイ酸塩ガラスにおける表面の変質層を選択的に取り除き、相分離構造のシリカ骨格を有するガラスの製造方法も提供するものである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

上記の課題を解決するガラスの製造方法は、

酸化ケイ素、酸化ホウ素及びアルカリ金属酸化物を含有するガラス体を相分離させて相分離ガラスを作成する工程と、

前記相分離ガラスの表面に粘度が5 mPa・s以上200 mPa・s以下であるアルカリ性水溶液を接触させてシリカリッチの表面層の選択的エッチングを行う工程と、

前記アルカリ性水溶液に接触させた前記相分離ガラスを酸溶液に接触させて前記相分離ガラスに空孔を形成する工程と、を有することを特徴とする。

## 【0009】

また上記の課題を解決するガラスの製造方法は、

酸化ケイ素、酸化ホウ素及びアルカリ金属酸化物を含有する相分離ガラス体の表面に粘度が5 mPa・s以上200 mPa・s以下であるアルカリ性水溶液を接触させてシリカリッチの表面層の選択的エッチングを行う工程を有することを特徴とする。

## 【発明の効果】

## 【0010】

本発明によれば、相分離ホウケイ酸塩ガラスにおける表面の変質層を選択的に取り除き、特に相分離ガラスの場合では、相分離構造のシリカ骨格を有するガラスの製造方法を提供することができる。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0011】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に係るガラスの製造方法は、ホウケイ酸塩ガラスの表面に粘度が5 mPa・s以上200 mPa・s以下であるアルカリ性水溶液を接触させる工程を有することを特徴とする。

## 【0012】

また、本発明に係るホウ酸塩ガラスの製造方法は、シリカ、酸化ホウ素、アルカリ金属酸化物を含有するガラス体を作成する工程と、前記ガラス体を加熱して相分離させて相分離ガラスを作成する工程と、前記相分離ガラスの表面に粘度が5 mPa・s以上200 mPa・s以下であるアルカリ性水溶液を接触させる工程と、前記アルカリ性水溶液に接触させた相分離ガラスを酸溶液に浸漬して前記相分離ガラスに空孔を形成する工程を有することを特徴とする。

## 【0013】

本発明においては、ホウケイ酸塩ガラスはシリカ、酸化ホウ素、アルカリ金属酸化物を含有するガラス体を作成し、場合によっては、その後表面加工する。相分離ガラスの場合は、前記ガラス体を更に加熱して相分離させて相分離ガラスを作成する工程を含む。一般にホウケイ酸塩ガラスはシリカ( $\text{SiO}_2$ )、酸化ホウ素( $\text{B}_2\text{O}_3$ )、アルカリ金属酸化物等の酸化物の重量比で表現される。主成分として、シリカ、酸化ホウ素、アルカリ金属酸化物であり、他の金属酸化物として、例えば酸化アルミニウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム等が含有されていてもよい。

## 【0014】

相分離ガラスにおいては、ホウケイ酸ガラスの特定の組成において、前記ガラス体に更に熱を印加すると、時にシリカを主成分とするシリケート相と、酸化ホウ素かつアルカリ金属酸化物を主成分とする相に分離する相分離現象を起こす。具体的には、 $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{M}_2\text{O}$  ( $\text{M} : \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ )、 $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{M}_2\text{O}$  ( $\text{M} : \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ )、 $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{RO} - \text{M}_2\text{O}$  ( $\text{M} : \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{R} : \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}$ ) ガラスを挙げることができる。

【0015】

相分離ホウケイ酸塩ガラスとしては、 $\text{SiO}_2$  (55 から 80 重量%) -  $\text{B}_2\text{O}_3$  -  $\text{Na}_2\text{O}$  - ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 系ガラス、 $\text{SiO}_2$  (35 から 55 重量%) -  $\text{B}_2\text{O}_3$  -  $\text{Na}_2\text{O}$  系ガラス、 $\text{SiO}_2$  -  $\text{B}_2\text{O}_3$  -  $\text{CaO}$  -  $\text{Na}_2\text{O}$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  系ガラス、 $\text{SiO}_2$  -  $\text{B}_2\text{O}_3$  -  $\text{Na}_2\text{O}$  -  $\text{RO}$  ( $\text{R} : \text{アルカリ土類金属}, \text{Zn}$ ) 系ガラス、 $\text{SiO}_2$  -  $\text{B}_2\text{O}_3$  -  $\text{CaO}$  -  $\text{MgO}$  -  $\text{Na}_2\text{O}$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_2$  は 49.2 モル%まで) 系ガラスなどが挙げられる。

【0016】

本発明において用いるガラス体の好ましい主成分としての組成は、アルカリ金属酸化物は通常 2 重量%以上 20 重量%以下であり、特に 3 重量%以上 15 重量%以下であることが好ましい。

酸化ホウ素は通常 10 重量%以上 55 重量%以下であり、特に 15 重量%以上 50 重量%以下であることが好ましい。

【0017】

酸化ケイ素は通常 45 重量%以上 80 重量%以下であり、特に 55 重量%以上 75 重量%以下であることが好ましい。

また、シリカ、酸化ホウ素、アルカリ金属酸化物以外の金属酸化物の含有量は、通常 15 重量%以下であり、特に 10 重量%以下であることが好ましい。

【0018】

相分離ガラスの場合、相分離現象は一般的に 500 から 700 付近で数時間から数十時間の保持により発現し、温度や保持時間により、相分離の発現の様子、更に多孔質ガラスが得られた際の空孔径や孔密度が変化する。

【0019】

ガラス全体に含有するシリカ、酸化ホウ素、アルカリ金属酸化物の総量は相分離熱処理前後で同じであることが理想的である。しかし、ガラス表面付近の酸化ホウ素、アルカリ金属酸化物の一部は大気中の水蒸気との反応または熱処理時の昇華で抜け、内部の均一な相分離形成とは別に、表面にシリカが主成分の変質層が形成される。

また、一般のホウケイ酸塩ガラスでも、表面研磨加工した場合、表面がシリカガラス層が形成される場合が多い。

【0020】

この表面の変質層の発生は走査型電子顕微鏡 (SEM) などの観察手法、エックス線光電子分光分析 (XPS) などの元素分析手法で確認でき、厚い場合でも数百ナノメートル程度である。

【0021】

ガラス表面に変質層が発生すると、相分離現象を起こした部分を固体シリカが覆っていることとなり、例えば、酸溶液による相分離ガラスの可溶層の溶出や多孔質化に悪影響が出る。

【0022】

本発明は、前記ホウケイ酸塩ガラスの表面に粘度が  $5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以上  $200 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以下であるアルカリ性水溶液を接触させるエッチングを行う。

粘度が  $5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以上  $200 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以下であるアルカリ性水溶液 (以降、エッチング液とも記す。) を用い、ホウケイ酸塩の相分離ガラスの表面層をエッチングすることは、基本的にアルカリ成分と、ガラスの表面層のシリカとを反応させ、その表面層を腐蝕させることである。その反応をスムーズに進行させるために、エッチング液膜が、表面層

10

20

30

40

50

のシリカを取り除くのに必要なアルカリ成分を供給する。本発明では、相分離ガラスの表面層をエッチングする場合、相分離ガラスの表面にエッチング液を塗布してエッチング液膜を形成し、相分離ガラスの表面層と接触させる方法と、相分離ガラスを直接にエッチング液に浸漬する方法が用いられる。

【0023】

本発明で用いられるアルカリ性水溶液は、粘度が $5\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $200\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下である。アルカリ性水溶液の粘度は、温度によって変化しても良いが、エッチングの条件における粘度が $5\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $200\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であれば良い。より好ましい粘度は、 $10\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $200\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下である。粘度が $5\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上であると、ガラス近傍での流動性が、特にガラス表面の界面領域で極端に低減され、アルカリイオンと水酸化イオンが膜内での拡散によって、シリカリッチ層の近傍に供給される。そのため、シリカの腐蝕が穏やかに進行する。粘度が $200\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であると、エッチング液中への泡巻き込みが少なく、ガラス表面と効率的に接触でき、表面における接触不良が減り、表層の選択エッチングが全面に行き渡る。

【0024】

アルカリ性水溶液を塗膜の形態を用いる場合では、好ましく $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上の膜厚を形成でき、より好ましくは、膜厚 $10\text{ }\mu\text{m}$ ぐらいの塗布膜が安定に保持する。膜厚 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上の膜であれば、ガラス表面層に必要なアルカリ成分を供給できる。このような塗膜は、 $5\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上の粘度特性及び表面張力によって、容易にガラス表面に保持される。エッチング液に浸漬する場合でも、シリカとの反応が穏やかに進み、通常のエッチング液の中でエッチングと比べ、液の対流が無く、表面において不均一な反応性の物質の動きが抑制される。

【0025】

アルカリ性水溶液に含有されるアルカリ成分としては、シリカを溶かす能力を持ち、水に可溶なものであれば、特に制限されない。塩基性が高い水酸化物として、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラメチルアンモニウム水酸化物等を挙げることができる。塩基性の強さとコストから鑑みると、水酸ナトリウムと水酸化カリウムが特に好ましい。

【0026】

アルカリ性水溶液に含有されるアルカリ成分の含有量は、一般的に、表層のシリカを腐蝕させる塩基性の条件を満たせばよい。アルカリ性水溶液に含有されるアルカリ成分の含有量が3重量%以上、好ましくは5重量%以上50重量%以下のものを用いるのが望ましい。アルカリ成分の含有量が50重量%以下であると、エッチング液の取り扱いが容易で、廃液処理もコストが抑えられる。

【0027】

本発明におけるアルカリ性水溶液は、アルカリ成分を溶解する溶媒として水が用いられる。水はホウケイ酸ガラスの表層を腐蝕させるとき、シリカ層の腐蝕又は溶解にも必須である。しかし、アルカリ水溶液だけでは、粘性が低く、アルカリ含有量が大きくなると、粘性が増加するが、基材との反応性が高くなる。この場合、アルカリ成分の供給と反応速度の制御との両立は難しい。そのために、本発明では、アルカリ性水溶液に、粘度調整成分を添加する。粘度調整成分は、アルカリ成分と反応しないで、且つ、アルカリ成分によって分解又は劣化しない成分が好ましい。粘度調整成分として、水に溶け、且つ増粘効果があるものが使用できる。粘度調整成分は必ずしも高粘度のものには限りは無く、アルカリ性水溶液と混合した場合、粘度が高くなれば良い。混合系の粘度は、添加物の濃度と水の含有量によって大きく変化する場合もある。粘度調整成分は、好ましくはエチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコールなどの高粘度溶剤を挙げることができる。また、アルカリにより分解しない水溶性ポリマーとして、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコールも粘度調整成分として使用できる。例えば、ポリエチレングリコール(PEG)の場合では、平均分子量が200から200000のポリマーが好ましい。また、必要に応じ、ポリマーの分子量、水の濃度を適宜に調整すれば、粘度が $5\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上

200 mPa・s 以下の範囲のエッチング液が得られる。

【0028】

本発明におけるアルカリ性水溶液は、ガラス表面のシリカリッチ層に対し有効である。特にホウケイ酸塩ガラスのようなガラスは、酸化ホウ素、酸化ナトリウムのような揮発成分が含まれると、このような変質層が多かれ少なかれあるため、本発明のアルカリ性水溶液がエッチング液として特に効果を発揮できる。ホウケイ酸塩ガラスで、特に相分離ホウケイ酸塩ガラスは長時間の相分離段階で、揮発成分が抜けるため、このようなエッチング液が効果を発揮する多くの表面層の前処理とし、シリカリッチの表面層の選択的エッチングを行う。

【0029】

この場合、相分離ホウケイ酸塩ガラスにアルカリ性水溶液のエッチング液を塗布し、その表層を先に腐蝕させる。塗布量は、その表層を腐蝕させる必要以上のアルカリ量になるように液膜を塗り、表層を選択的にエッチングする。厳密であれば、塗布膜の厚さは、変質層の厚さや緻密さに依存し、一般的には5  $\mu$ m以上で塗れば良い。反応時間は、表層の変質層に応じ調整する。変質層が厚い場合、2回以上エッチングすることもできる。表面層の腐蝕が完了しても、ホウ酸塩ガラス相が、酸化ホウ素成分がアルカリ物質に対し、酸性物質として働くために、エッチング液膜のアルカリ成分が水溶液の場合のように、すぐ相分離ガラスのシリカ骨格まで到達しにくい。更に、低粘度アルカリ溶液と比べ、高粘度エッチング液の場合、シリカの腐蝕や酸化酸化ホウの溶解によって、エッチング塗膜中の水分が消費され、界面付近に更に高粘度化になる。これによって、反応が次第に遅くなる傾向がある。そこで、表面層の厚さを把握すれば、表面層の選択的エッチングが容易に制御できる。また、必要に応じ、反応速度やエッチング液の粘度調整、および表面での保持機能の調整とし、表層のエッチング温度を-5 から90 の範囲に設定することができる。

【0030】

本発明において、エッチング液より表面層が取り除かれると、フレッシュなガラス面が露出される。このようなガラスは、基板として、表面塗装やスパッター、また他の構造材料とし、適宜に使用できる。

【0031】

相分離ガラスの場合、前記アルカリ性水溶液に接触させた相分離ガラスを酸溶液に浸漬して前記相分離ガラスに空孔を形成する工程を行う。相分離ホウケイ酸塩ガラスは、エッチング液より表面層を取り除かれると、通常の相分離ガラスの酸溶液を用いたエッチング法により、相分離ガラス中のホウ酸塩ガラス相を選択的に溶出させる。

【0032】

酸のエッチング液を用いる場合、酸濃度が0.1 mol/Lから5 mol/L (0.1 Nから5 N) の塩酸、硫酸、燐酸、硝酸に浸漬し、ホウ酸塩ガラス相を溶かす。ガラス組成によって、シリカ空孔にシリカゲルが堆積する場合がある。必要であれば、酸濃度が異なる酸エッチング液又は水を用い、多段階でエッチングする方法を用いることができる。エッチング温度とし、室温から95 でエッチングを行うこともできる。

【0033】

エッチング対象のホウケイ酸塩ガラスとして、酸化ホウ素、シリカが入っていれば、製造又は加工過程において、シリカリッチ層ができれば、本発明のエッチング液を用いることができる。

【0034】

このように、相分離ホウケイ酸塩ガラスをエッチング液により表層をエッチングし、後に酸エッチングすることによって、従来のような相分離ホウケイ酸塩ガラスの表面層の除去に研磨する必要が無くなり、曲率が持つ任意な表面形状の相分離ホウケイ酸塩ガラスに対し、対応が可能になる。

【実施例1】

【0035】

仕込み組成とし、 $\text{SiO}_2$  65重量%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  重量27%、 $\text{Na}_2\text{O}$  8重量%になるように、石英粉末、酸化ホウ素及び炭酸ナトリウムの混合粉末を白金るつぼを用いて、1500、24時間熔融し、その後温度を1300に下げてから、ガラスをグラファイトの型に流し込んだ。空气中で、約20分間放冷した後、500の徐冷炉に5時間保持した。最後は24時間かけて冷却させた。得られたホウケイ酸塩ガラスのブロックを30mm×30mm×1.1mmのサイズに切断加工し、鏡面まで両面研磨を行った。空气中の環境下で2週間静置したものをマッフル炉を用いて600で24時間かけて、相分離させた。得られた相分離ガラス板をエッチング実験に用いた。

#### 【0036】

エッチング液の調整とし、 $\text{KOH}$  30重量%の水溶液を $\text{KOH}$ の原料とした。エチレングリコーとイオン交換水を用い、それぞれ $\text{KOH}$  6重量%、エチレングリコール 80重量%、 $\text{H}_2\text{O}$  14重量%になるようにエッチング液1を調整した。振動式粘度計(VISCOMATE、MODEL VM100A、CBC Co.)で、エッチング液の粘度を測定したところ、26で22mPa・sであった。

#### 【0037】

予め1枚の相分離ガラスの重量を測ってから、エッチング液1に1分間浸漬し、空气中に引き上げ、5分間静置して、その重量を測ったところ、重量増が0.17gであった。エッチング液1の比重を $1\text{g}/\text{cm}^3$ と仮定すると、ガラス表面に被っているエッチング液の液膜の膜厚が約90 $\mu\text{m}$ であった。そのサンプルをテフロン(登録商標)板の上に水平方向で、約26の環境下で、2.5時間かけて、相分離ホウケイ酸塩ガラスの表層を反応させた。イオン交換水でガラスサンプル表面を洗浄した後、サンプルを約10×10mm切り出し、酸エッチング処理に用いた。

#### 【0038】

酸エッチングは、サンプルを白金ワイヤで固定し、80で50mlの1mol/L(1N)硝酸に浸漬して24時間エッチング処理を行った。その後、50mlのイオン交換水に浸漬して3時間リンスした。空气中で12時間乾燥させた後、Fe-SEM観察を行った。空孔径が約50nmで、目視で空孔率が約40%であった。エッチング液1で表層をエッチングする段階で、シリカ骨格に到達しておらず、表層のみがエッチングされていた。内部のシリカ骨格が維持されていることが確認できた。

#### 【実施例2】

#### 【0039】

エッチング液の調整とし、 $\text{KOH}$  30重量%の水溶液を $\text{KOH}$ の原料とした。エチレングリコーとイオン交換水を用い、それぞれ $\text{KOH}$  10重量%、エチレングリコール 66重量%、 $\text{H}_2\text{O}$  24重量%になるようにエッチング液2を調整した。振動式粘度計(VISCOMATE、MODEL VM100A、CBC Co.)で、エッチング液の粘度を測定したところ、27で23mPa・sであった。

#### 【0040】

実施例1と同様の1枚の相分離ガラスの重量を測ってから、エッチング液2に1分間浸漬し、空气中に引き上げ、5分間静置して、その重量を測ったところ、重量増が0.15gであった。エッチング液2の比重を $1.1\text{g}/\text{cm}^3$ と仮定すると、ガラス表面に被っているエッチング液の液膜の膜厚が約80 $\mu\text{m}$ と見積もった。そのサンプルをテフロン(登録商標)板の上に水平方向、約27で、2時間かけて、相分離ホウケイ酸塩ガラスの表層を反応させた。ガラスサンプルをイオン交換水で表面の洗浄した後、サンプルを約10×10mmに切り出し、酸エッチング処理に用いた。

#### 【0041】

酸エッチングは、サンプルを白金ワイヤで固定し、80で50mlの1mol/L(1N)硝酸に24時間浸漬してエッチング処理を行った。その後、50mlのイオン交換水に浸漬して3時間リンスした。空气中で12時間乾燥させた後、Fe-SEM観察を行った。実施例1と同様に、空孔径が約50nmで、目視で空孔率が約40%であった。内部のシリカ骨格が維持されていることが確認できた。

10

20

30

40

50

## 【実施例 3】

## 【0042】

仕込み組成とし、 $\text{SiO}_2$  65 重量%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  重量 24%、 $\text{Na}_2\text{O}$  11 重量%になるように、石英粉末、酸化ホウ素及び炭酸ナトリウムの混合粉末を白金るつばを用いて、1500、24 時間熔融し、その後 1300 に下げてから、ガラスをグラファイトの型に流し込んだ。空気中で、約 20 分間放冷した後、500 の徐冷炉に 5 時間保持した。最後は 24 時間かけて冷却させた。得られたホウケイ酸塩ガラスのブロックを 30 mm × 30 mm × 1.1 mm のサイズに切断加工し、鏡面まで両面研磨を行った。このガラスを空气中に 2 週間放置し、500 で 24 時間処理した。このガラスをレーザー光で当てて確認したところ、分相は確認されなかった。ガラスを一部割り、断面と研磨表面を XPS で評価した。研磨面において、シリカが多く存在することが確認された。

10

## 【0043】

エッチング液の調整とし、KOH 30 重量%の水溶液を KOH の原料とした。エチレングリコーとイオン交換水を用い、それぞれ KOH 20 重量%、エチレングリコール 33 重量%、 $\text{H}_2\text{O}$  46 重量%になるようにエッチング液 3 を調整した。振動式粘度計 (VISCOMATE、MODEL VM100A、CBC Co.) で、エッチング液の粘度を測定したところ、27 で 18.6 mPa・s であった。

## 【0044】

熱処理したホウケイ酸塩ガラス 1 枚の重量を測ってから、エッチング液 3 に 1 分間浸漬し、空气中に引き上げ、5 分間静置して、その重量を測ったところ、重量増が 0.13 g であった。エッチング液 3 の比重を 1.1 g/cm<sup>3</sup> と仮定すると、ガラス表面に被っているエッチング液の液膜の膜厚が約 60 μm であると見積もった。

20

## 【0045】

そのサンプルをテフロン (登録商標) 板の上に水平方向、約 27 で、5 時間かけて、相分離ホウケイ酸塩ガラスの表層を反応させた。ガラスサンプルをイオン交換水で表面の洗浄した。その後、サンプルを乾燥した後、エッチング表面を XPS で評価したところ、104 eV 結合エネルギーにおける Si の 2p 軌道由来のピークの相対強度 (ホウ素の 1s、193 eV、とナトリウムの 1s、172 eV) が断面のスペクトルと、ほぼ同程度になった。エッチング液によって、表面のシリカリッチ層が削られていることが確認できた。

30

## 【実施例 4】

## 【0046】

仕込み組成とし、 $\text{SiO}_2$  62 重量%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  重量 27.5%、 $\text{Na}_2\text{O}$  9 重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  1.5% になるように、石英粉末、酸化ホウ素、炭酸ナトリウムおよびアルミナの混合粉末を白金るつばを用いて、1500、24 時間熔融し、その後 1300 に下げてから、ガラスをグラファイトの型に流し込んだ。空気中で、約 20 分間放冷した後、500 の徐冷炉に 5 時間保持した。最後は 24 時間かけて冷却させた。得られたホウケイ酸塩ガラスのブロックを 30 mm × 30 mm × 1.1 mm のサイズに切断加工し、鏡面まで両面研磨を行った。このガラスを空气中に 2 週間放置し、560 で 24 時間処理した。サンプルが少し白みがかかり、この間で相分離が起こったことが確認された (相分離ホウケイ酸塩ガラス 2)。

40

## 【0047】

エッチング液の調整とし、KOH 30 重量%の水溶液を KOH の原料とした。ジエチレングリコールとイオン交換水を用い、それぞれ KOH 15 重量%、ジエチレングリコール 35.5 重量%、 $\text{H}_2\text{O}$  49.5 重量%になるようにエッチング液 4 を調整した。振動式粘度計 (VISCOMATE、MODEL VM100A、CBC Co.) で、エッチング液の粘度を測定したところ、26 で 9 mPa・s であった。

## 【0048】

予め 1 枚の相分離ガラスの重量を測ってから、エッチング液 4 に 1 分間浸漬し、空气中に引き上げ、5 分間静置して、その重量を測ったところ、重量増が 0.07 g であった。

50



エッチング液 1 の比重を  $1.1 \text{ g/cm}^3$  と仮定すると、ガラス表面に被っているエッチング液の液膜の膜厚が約  $40 \mu\text{m}$  であった。

【0049】

そのサンプルをテフロン（登録商標）板の上に水平方向、約  $26^\circ$  で 3 時間かけて、相分離ホウケイ酸塩ガラスの表層を反応させた。ガラスサンプルをイオン交換水で表面の洗浄した後、サンプルを約  $10 \times 10 \text{ mm}$  切り出し、酸エッチング処理に用いた。

【0050】

酸エッチングは、サンプルを白金ワイヤで固定し、 $80^\circ$  で  $50 \text{ ml}$  の  $1 \text{ mol/L}$  ( $1 \text{ N}$ ) 硝酸に 24 時間エッチング処理を行った。その後、 $50 \text{ ml}$  のイオン交換水で 3 時間リンスした。空気中で 12 時間乾燥させた後、 $\text{Fe-SEM}$  観察を行った。空孔径が約  $30 \text{ nm}$  で、目視で空孔率が約  $45\%$  であった。エッチング液 4 で表層をエッチングする段階で、シリカ骨格に到達しておらず、表層のみがエッチングされていた。内部のシリカ骨格が維持されていることが確認できた。

【実施例 5】

【0051】

エッチング液の調整として、 $\text{KOH}$  30 重量%の水溶液を  $\text{KOH}$  の原料とした。ジエチレングリコールとイオン交換水を用い、それぞれ  $\text{KOH}$  15 重量%、ジエチレングリコール 50 重量%、 $\text{H}_2\text{O}$  35 重量%になるようにエッチング液 5 を調整した。振動式粘度計 ( $\text{VISCOMATE}$ 、 $\text{MODEL VM100A}$ 、 $\text{CBC Co.}$ ) で、エッチング液の粘度を測定したところ、 $26^\circ$  で  $42 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  であった。

【0052】

実施例 4 の相分離ホウケイ酸塩ガラス 1 枚の重量を測ってから、エッチング液 1 に 1 分間浸漬し、空気中に引き上げ、5 分間静置して、その重量を測ったところ、重量増が  $0.07 \text{ g}$  であった。エッチング液 1 の比重を  $1.1 \text{ g/cm}^3$  と仮定すると、ガラス表面に被っているエッチング液の液膜の膜厚が約  $40 \mu\text{m}$  であった。そのサンプルをテフロン（登録商標）板の上に水平方向、約  $26^\circ$  で 8 時間かけて、相分離ホウケイ酸塩ガラスの表層を反応させた。ガラスサンプルをイオン交換水で表面の洗浄した後、サンプルを約  $10 \times 10 \text{ mm}$  切り出し、酸エッチング処理に用いた。

【0053】

酸エッチングは、サンプルを白金ワイヤで固定し、 $80^\circ$  で  $50 \text{ ml}$  の  $1 \text{ mol/L}$  ( $1 \text{ N}$ ) 硝酸に 24 時間エッチング処理を行った。その後、 $50 \text{ ml}$  のイオン交換水で 3 時間リンスした。空気中で 12 時間乾燥させた後、 $\text{Fe-SEM}$  観察を行った。空孔径が約  $30 \text{ nm}$  で、目視で空孔率が約  $45\%$  であった。エッチング液 3 で表層をエッチングする段階で、シリカ骨格に到達しておらず、表層のみがエッチングされていた。内部のシリカ骨格が維持されていることが確認できた。

【0054】

〔比較例 1〕

比較エッチング液とし、 $\text{KOH}$  10 重量%の水溶液を用いた。粘度は、 $26^\circ$  で約  $3 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  であった。実施例 4 の相分離ホウケイ酸塩ガラスを比較エッチング液に 1 分間浸漬し、空気中に引き上げ、5 分間静置したところ、エッチング液が垂れて、ガラス表面に安定な液膜が形成しにくかった。

【0055】

この相分離ホウケイ酸塩ガラスを比較エッチング液に 5 時間浸漬し、反応させた。ガラスサンプルをイオン交換水で表面の洗浄した後、サンプルを約  $10 \times 10 \text{ mm}$  切り出し、酸エッチング処理に用いた。酸エッチングは、サンプルを白金ワイヤで固定し、 $80^\circ$  で  $50 \text{ ml}$  の  $1 \text{ mol/L}$  ( $1 \text{ N}$ ) 硝酸に 24 時間エッチング処理を行った。その後、 $50 \text{ ml}$  のイオン交換水に 3 時間リンスした。空気中で 12 時間乾燥させた後、 $\text{Fe-SEM}$  観察を行った。ガラスの表面層は削られていることが確認できたが、相分離構造のシリカの骨格が細くなっており、崩れている部分も多くあった。

【産業上の利用可能性】

## 【 0 0 5 6 】

本発明のガラスの製造方法は、ホウケイ酸塩ガラスにおける表面の変質層を選択的に除去することができ、多孔質ガラスの製造においては、相分離ホウケイ酸塩ガラスにおける表面の変質層を選択的に取り除き、相分離構造のシリカ骨格を壊さず、強いシリカ骨格を維持したまま、多孔質相分離シリカを製造できる。本発明は、通常のホウケイ酸塩ガラスの基板の洗浄・エッチングに利用でき、相分離ガラスにおいては、表面平滑さを維持しながら、多孔質化させることができ、相分離ガラスを分離膜や光学材料とする分野に利用することができる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 高 嶋 健二

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 岡田 隆介

- (56)参考文献 特開昭64-079030(JP,A)  
特開昭53-084018(JP,A)  
米国特許第03374141(US,A)  
特開平11-029882(JP,A)  
特開平01-145349(JP,A)  
米国特許第04019884(US,A)  
特開2003-332868(JP,A)  
特開2000-183026(JP,A)  
特開2004-063816(JP,A)  
特表2009-536784(JP,A)  
国際公開第2009/081453(WO,A1)  
特開昭62-297223(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C03C 15/00-23/00