



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년07월17일

(11) 등록번호 10-1537918

(24) 등록일자 2015년07월13일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C03B 18/02 (2006.01) C03C 21/00 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2014-7032121(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2012년06월22일  
심사청구일자 2014년11월17일
- (85) 번역문제출일자 2014년11월17일
- (65) 공개번호 10-2014-0143229
- (43) 공개일자 2014년12월15일
- (62) 원출원 특허 10-2013-7034486  
원출원일자(국제) 2012년06월22일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2012/066064
- (87) 국제공개번호 WO 2013/005588  
국제공개일자 2013년01월10일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2011-147494 2011년07월01일 일본(JP)  
JP-P-2011-268931 2011년12월08일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌  
JP평성10001329 A  
WO2009157297 A1  
JP2005055669 A

- (73) 특허권자  
아사히 가라스 가부시키키가이샤  
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1고
- (72) 발명자  
야마나카 가즈히코  
일본 1008405 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1고 아사히 가라스 가부시키키가이샤 내  
고이케 아키오  
일본 1008405 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1고 아사히 가라스 가부시키키가이샤 내  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
장수길, 이석재

전체 청구항 수 : 총 6 항

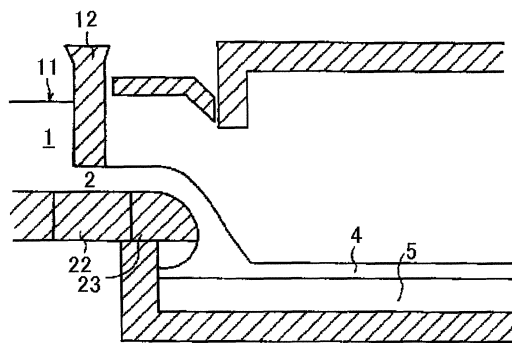
심사관 : 김용일

(54) 발명의 명칭 화학 강화용 플로트 유리

(57) 요약

본 발명은, 화학 강화 후의 휨을 효과적으로 억제할 수 있음과 함께, 화학 강화 전의 연마 처리 등을 생략 또는 간략화할 수 있는 화학 강화용 플로트 유리를 제공한다. 본 발명은, 성형 시에 용융 금속과 접하는 보텀면과, 상기 보텀면에 대향하는 톱면을 갖는 화학 강화용 플로트 유리이며, 깊이 5 내지 10 $\mu$ m에 있어서의 규격화 수소 농도의 톱면과 보텀면의 차의 절댓값이 0.35 이하인 화학 강화용 플로트 유리, 깊이 5 내지 10 $\mu$ m에 있어서의 평균 H/Si 강도의 톱면에 대한 보텀면의 비가 1.65 이하인 화학 강화용 플로트 유리 및 깊이 5 내지 30 $\mu$ m에 있어서의 표층  $\beta$ -OH의 톱면에 대한 보텀면의 비가 1.27 이하인 화학 강화용 플로트 유리에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

**후지와라 유스케**

일본 1008405 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메  
5방 1고 아사히 가라스 가부시키키가이샤 내

**고바야시 다이스케**

일본 1008405 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메  
5방 1고 아사히 가라스 가부시키키가이샤 내

**아미노 요스케**

일본 1008405 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메  
5방 1고 아사히 가라스 가부시키키가이샤 내

**아키야마 료지**

일본 1008405 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메  
5방 1고 아사히 가라스 가부시키키가이샤 내

**시라이 마사노부**

일본 1008405 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메  
5방 1고 아사히 가라스 가부시키키가이샤 내

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

성형 시에 용융 금속과 접하는 보텀면과, 상기 보텀면에 대향하는 톱면을 갖고, 상기 보텀면보다 상기 톱면의 수소 농도가 낮고, 판 두께가 1.5mm 이하인 화학 강화용 플로트 유리이며, 깊이 5 내지 10 $\mu$ m에 있어서의 규격화 수소 농도의 톱면과 보텀면의 차의 절댓값이 0.35 이하이고, 상기 깊이 5 내지 10 $\mu$ m에 있어서의 규격화 수소 농도는 깊이 5 내지 10 $\mu$ m에 있어서의 수소 농도를 깊이 50 내지 55 $\mu$ m에 있어서의 수소 농도로 나눈 값인 화학 강화용 플로트 유리.

여기서, 깊이 5 내지 10 $\mu$ m에 있어서의 수소 농도 및 깊이 50 내지 55 $\mu$ m에 있어서의 수소 농도는, 이하의 분석 조건 하에서 측정된 값이다.

(분석 조건)

측정 장치 : 사중극형 질량 분석기를 갖는 2차 이온 질량 분석 장치

1차 이온종 : Cs<sup>+</sup>

1차 가속 전압 : 5.0kV

1차 이온 커런트 : 1 $\mu$ A

1차 이온 입사각(시료면 수직 방향으로부터의 각도) : 60°

레스터 크기 : 200×200 $\mu$ m<sup>2</sup>

검출 영역 : 40×40 $\mu$ m<sup>2</sup>

2차 이온 극성 : 마이너스

중화용 전자총 사용 유

**청구항 2**

성형 시에 용융 금속과 접하는 보텀면과, 상기 보텀면에 대향하는 톱면을 갖고, 상기 보텀면보다 상기 톱면의 수소 농도가 낮고, 판 두께가 1.5mm 이하인 화학 강화용 플로트 유리이며, 깊이 5 내지 30 $\mu$ m에 있어서의 표층  $\beta$ -OH의 톱면에 대한 보텀면의 비가 1.27 이하인 화학 강화용 플로트 유리.

**청구항 3**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 유리가 몰%로 표시한 조성으로, SiO<sub>2</sub>를 50 내지 74%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 1 내지 10%, Na<sub>2</sub>O를 6 내지 14%, K<sub>2</sub>O를 3 내지 11%, MgO를 2 내지 15%, CaO를 0 내지 6% 및 ZrO<sub>2</sub>를 0 내지 5% 함유하고, SiO<sub>2</sub> 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함유량의 합계가 75% 이하, Na<sub>2</sub>O 및 K<sub>2</sub>O의 함유량의 합계가 12 내지 25%, MgO 및 CaO의 함유량의 합계가 7 내지 15%인 화학 강화용 플로트 유리.

**청구항 4**

성형 시에 용융 금속과 접하는 보텀면과, 상기 보텀면에 대향하는 톱면을 갖고, 상기 보텀면보다 상기 톱면의 수소 농도가 낮고, 판 두께가 1.5mm 이하인 플로트 유리를 화학 강화하여 화학 강화 플로트 유리를 제조하는 방법이며, 당해 플로트 유리의, 깊이 5 내지 10 $\mu$ m에 있어서의 규격화 수소 농도의 톱면과 보텀면의 차의 절댓값이 0.35 이하이고, 상기 깊이 5 내지 10 $\mu$ m에 있어서의 규격화 수소 농도는 깊이 5 내지 10 $\mu$ m에 있어서의 수소 농도를 깊이 50 내지 55 $\mu$ m에 있어서의 수소 농도로 나눈 값을 특징으로 하는 화학 강화 플로트 유리의 제조 방법.

여기서, 깊이 5 내지 10 $\mu$ m에 있어서의 수소 농도 및 깊이 50 내지 55 $\mu$ m에 있어서의 수소 농도는, 이하의 분석

조건 하에서 측정된 값이다.

(분석 조건)

측정 장치 : 사중극형 질량 분석기를 갖는 2차 이온 질량 분석 장치

1차 이온종 : Cs<sup>+</sup>

1차 가속 전압 : 5.0kV

1차 이온 커런트 : 1 $\mu$ A

1차 이온 입사각(시료면 수직 방향으로부터의 각도) : 60°

래스터 크기 : 200×200 $\mu$ m<sup>2</sup>

검출 영역 : 40×40 $\mu$ m<sup>2</sup>

2차 이온 극성 : 마이너스

중화용 전자총 사용 유

### 청구항 5

성형 시에 용융 금속과 접하는 보텀면과, 상기 보텀면에 대항하는 톱면을 갖고, 상기 보텀면보다 상기 톱면의 수소 농도가 낮고, 판 두께가 1.5mm 이하인 플로트 유리를 화학 강화하여 화학 강화 플로트 유리를 제조하는 방법이며, 당해 플로트 유리의 깊이 5 내지 30 $\mu$ m에 있어서의 표층  $\beta$ -OH의 톱면에 대한 보텀면의 비가 1.27 이하인 것을 특징으로 하는 화학 강화 플로트 유리의 제조 방법.

### 청구항 6

제4항 또는 제5항에 있어서, 화학 강화 플로트 유리의 표면 압축 응력이 600MPa 이상이고, 압축 응력층의 깊이가 15 $\mu$ m 이상인 화학 강화 플로트 유리의 제조 방법.

## 발명의 설명

### 기술분야

[0001] 본 발명은, 화학 강화용 플로트 유리에 관한 것이다.

### 배경기술

[0002] 최근, 휴대 전화 또는 휴대 정보 단말기(PDA) 등의 플랫 패널 디스플레이 장치에 있어서, 디스플레이의 보호 및 미관을 높이기 위해서, 화상 표시 부분보다도 넓은 영역으로 되도록 얇은 판상의 커버 유리를 디스플레이의 전방면에 배치하는 것이 행해지고 있다.

[0003] 이와 같은 플랫 패널 디스플레이 장치에 대해서는, 경량 및 박형화가 요구되고 있고, 그 때문에, 디스플레이 보호용으로 사용되는 커버 유리도 얇게 하는 것이 요구되고 있다.

[0004] 그러나, 커버 유리의 두께를 얇게 해 가면, 강도가 저하되어, 사용 중 또는 휴대 중의 낙하 등에 의해 커버 유리 자체가 깨져 버리는 경우가 있어, 디스플레이 장치를 보호한다는 본래의 역할을 할 수 없게 된다는 문제가 있다.

[0005] 이 때문에 종래의 커버 유리는, 내찰상성을 향상시키기 위해서, 플로트법에 의해 제조된 플로트 유리를, 화학 강화함으로써 표면에 압축 응력층을 형성하여 커버 유리의 내찰상성을 높이고 있다.

[0006] 최근, 커버 유리 등에서는, 요구되는 내찰상성이 보다 높아지고 있다. 종래의 소다 석회 유리를 화학 강화한 화학 강화 플로트 유리의 표면 압축 응력은 500MPa 정도이고, 압축 응력층의 깊이는 대략 10 $\mu$ m 정도이었지만, 높은 내찰상성의 요구에 부응하기 위해서, 표면 압축 응력이 600MPa 이상이며, 압축 응력층의 깊이가 15 $\mu$ m 이상인 화학 강화 플로트 유리가 개발되고 있다.

[0007] 플로트 유리는 화학 강화 후에 휨이 발생하여 평탄성이 손상되는 것이 보고되고 있다(특허문헌 1). 상기 휨은,

플로트 성형 시에 용융 주석과 접촉하지 않은 유리면(이하, 톱면이라고도 함)과, 용융 주석과 접촉하고 있는 유리면(이하, 보텀면이라고도 함)의 화학 강화의 도입 방법이 상이함으로써 발생한다.

- [0008] 상기 플로트 유리의 휨은 화학 강화의 도입 방법이 강할수록 커지기 때문에, 높은 내찰상성에의 요구에 부응하기 위해서 개발된, 상기 표면 압축 응력이 600MPa 이상이며, 압축 응력층의 깊이가 15 $\mu$ m 이상인 화학 강화 플로트 유리에 있어서, 종래의 표면 압축 응력이 500MPa 정도이고 압축 응력층의 깊이가 10 $\mu$ m 정도인 화학 강화 플로트 유리와 비교하여, 휨의 문제가 보다 현재화되게 된다.
- [0009] 종래, 플로트 유리의 톱면이, 보텀면과 화학 강화의 도입 방법이 상이한 이유로서는, 플로트 성형 시에 있어서 용융 금속과의 접촉하는 유리면에 용융 금속이 침입하기 때문이라고 생각되어 왔다(특허문헌 1).
- [0010] 특허문헌 1에서는, 플로트 방식에 의해 제조되고, 가공된 판상체를 표면 연마하지 않고, Li 이온 혹은 Na 이온 또는 이들 혼합 무기염에 침지 또는 접촉한 후에 화학 강화함으로써, 상기 휨을 개선하는 것이 개시되어 있다.
- [0011] 또한, 종래, 상기 휨을 저감하기 위해서, 화학 강화에 의한 강화 응력을 작게 하거나, 플로트 유리의 톱면 및 보텀면을 연삭 처리 또는 연마 처리하거나 함으로써 표면 이질층을 제거한 후에 화학 강화하는 대처 방법이 행해지고 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0012] (특허문헌 0001) 일본 특허 제2033034호 공보

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0013] 그러나, 특허문헌 1에 기재된 방법에서는, 화학 강화 전에 혼합 무기염에 플로트 유리를 침지 처리하는 것이 필요하여, 번잡하다. 또한, 강화 응력을 작게 하는 방법에서는 화학 강화 후의 플로트 유리의 강도가 불충분해질 우려가 있다.
- [0014] 또한, 화학 강화 전에 플로트 유리의 톱면 및 보텀면을 연삭 처리 또는 연마 처리하거나 하는 방법은, 생산성을 향상시키는 관점에서 문제가 있어, 이들 연삭 처리 또는 연마 처리 등을 생략하는 것이 바람직하다.
- [0015] 따라서, 본 발명은, 화학 강화 후의 휨을 효과적으로 억제할 수 있음과 함께, 화학 강화 전의 연마 처리 등을 생략 또는 간략화할 수 있는 화학 강화용 플로트 유리를 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

- [0016] 본 발명자들은, 플로트 유리의 보텀면과 톱면의 화학 강화의 도입 방법에 차가 발생하는 주원인은, 플로트 성형 시에 있어서 용융 금속과 접촉하는 유리면에 침입한 당해 금속이 아니라, 톱면과 보텀면의 수소 농도차인 것을 발견하였다. 또한, 상기 수소 농도차를 작게 함으로써, 톱면과 보텀면의 화학 강화에 의한 강화의 도입 용이성을 균형화하여, 화학 강화 후에 있어서의 플로트 유리의 휨을 저감할 수 있는 것을 발견하였다. 또한, 표층  $\beta$ -OH를 측정함으로써, 플로트 유리의 보텀면과 톱면에 있어서의 수소 농도를, 오차 범위를 보다 좁게 평가할 수 있는 것을 발견하고, 이들 지식에 기초하여, 본 발명을 완성시켰다.
- [0017] 즉, 본 발명은 이하와 같다.
- [0018] 1. 성형 시에 용융 금속과 접하는 보텀면과, 상기 보텀면에 대향하는 톱면을 갖는 화학 강화용 플로트 유리이며, 깊이 5 내지 10 $\mu$ m에 있어서의 수소 농도를 깊이 50 내지 55 $\mu$ m에 있어서의 수소 농도로 나눈 값인 깊이 5 내지 10 $\mu$ m에 있어서의 규격화 수소 농도의 톱면과 보텀면의 차의 절댓값이 0.35 이하인 화학 강화용 플로트 유리.
- [0019] 여기서, 깊이 5 내지 10 $\mu$ m에 있어서의 수소 농도 및 깊이 50 내지 55 $\mu$ m에 있어서의 수소 농도는 이하의 분석 조건 하에서 측정된 값(평균값)이다.
- [0020] (분석 조건)

- [0021] 측정 장치: 사중극형 질량 분석기를 갖는 2차 이온 질량 분석 장치
- [0022] 1차 이온종: Cs<sup>+</sup>
- [0023] 1차 가속 전압: 5.0kV
- [0024] 1차 이온 커런트: 1 $\mu$ A
- [0025] 1차 이온 입사각(시료면 수직 방향으로부터의 각도): 60°
- [0026] 래스터 크기: 200×200 $\mu$ m<sup>2</sup>
- [0027] 검출 영역: 40×40 $\mu$ m<sup>2</sup>
- [0028] 2차 이온 극성: 마이너스
- [0029] 중화용 전자총 사용 유
- [0030] 2. 성형 시에 용융 금속과 접하는 보텀면과, 상기 보텀면에 대항하는 톱면을 갖는 화학 강화용 플로트 유리이며, 2차 이온 질량 분석 장치를 사용하여 이하의 분석 조건에서 측정된 깊이 60 $\mu$ m까지의 [<sup>1</sup>H<sup>-</sup>/<sup>30</sup>Si<sup>-</sup>] 프로파일의 깊이 5 내지 10 $\mu$ m에 있어서의 [<sup>1</sup>H<sup>-</sup>/<sup>30</sup>Si<sup>-</sup>]를, 깊이 50 내지 55 $\mu$ m에 있어서의 [<sup>1</sup>H<sup>-</sup>/<sup>30</sup>Si<sup>-</sup>]로 나눈 값인 깊이 5 내지 10 $\mu$ m에 있어서의 규격화 강도에 대하여, 톱면과 보텀면의 차의 절댓값이 0.35 이하인 화학 강화용 플로트 유리. 여기서, [<sup>1</sup>H<sup>-</sup>/<sup>30</sup>Si<sup>-</sup>] 프로파일은 이하의 분석 조건 하에서 측정된 수소 H의 2차 이온 강도의 프로파일과 규소 동위체 <sup>30</sup>Si의 2차 이온 강도의 프로파일의 비이며, 상기 규격화 강도는 상기 규격화 수소 농도에 상당한다.
- [0031] (분석 조건)
- [0032] 측정 장치: 사중극형 질량 분석기를 갖는 2차 이온 질량 분석 장치
- [0033] 1차 이온종: Cs<sup>+</sup>
- [0034] 1차 가속 전압: 5.0kV
- [0035] 1차 이온 커런트: 1 $\mu$ A
- [0036] 1차 이온 입사각(시료면 수직 방향으로부터의 각도): 60°
- [0037] 래스터 크기: 200×200 $\mu$ m<sup>2</sup>
- [0038] 검출 영역: 40×40 $\mu$ m<sup>2</sup>
- [0039] 2차 이온 극성: 마이너스
- [0040] 중화용 전자총 사용 유
- [0041] 3. 성형 시에 용융 금속과 접하는 보텀면과, 상기 보텀면에 대항하는 톱면을 갖는 화학 강화용 플로트 유리이며, 깊이 5 내지 10 $\mu$ m에 있어서의 평균 H/Si 강도의 톱면에 대한 보텀면의 비가 1.65 이하인 화학 강화용 플로트 유리.
- [0042] 4. 성형 시에 용융 금속과 접하는 보텀면과, 상기 보텀면에 대항하는 톱면을 갖는 화학 강화용 플로트 유리이며, 깊이 5 내지 30 $\mu$ m에 있어서의 표층  $\beta$ -OH의 톱면에 대한 보텀면의 비(보텀면의 표층  $\beta$ -OH/톱면의 표층  $\beta$ -OH)가 1.27 이하인 화학 강화용 플로트 유리.
- [0043] 5. 성형 시에 용융 금속과 접하는 보텀면과, 상기 보텀면에 대항하는 톱면을 갖는 화학 강화용 플로트 유리이며, 깊이 5 내지 30 $\mu$ m에 있어서의 이하의 (1) 내지 (3)의 공정에 의해 산출되는 표층  $\beta$ -OH의 톱면에 대한 보텀면의 비(보텀면의 표층  $\beta$ -OH/톱면의 표층  $\beta$ -OH)가 1.27 이하인 화학 강화용 플로트 유리.
- [0044] (1) 플로트 유리의 측정면을 5 $\mu$ m 연마하여 IR 측정하고, 3500cm<sup>-1</sup> 근방에 존재하는 Si-OH 피크의 흡광도를, Si-

OH 피크 톱의 흡광도로부터  $3955\text{cm}^{-1}$ 의 베이스의 흡광도를 빼서 산출한다.

- [0045] (2) 또한 플로트 유리의 측정면을  $25\mu\text{m}$  연마하고, 공정 (1)과 마찬가지로 Si-OH 피크의 흡광도를 측정한다.
- [0046] (3) 공정 (1) 및 (2)에 의해 얻어진 연마 전후에 있어서의 Si-OH 피크의 흡광도의 차와 연마 두께에 의해, 목적 영역의 표층  $\beta$ -OH를 하기 식에 의해 산출한다.
- [0047] (표층  $\beta$ -OH)=[( $5\mu\text{m}$  연마의 Si-OH 흡광도)-(30 $\mu\text{m}$  연마의 Si-OH 흡광도)]/연마 두께(mm)
- [0048] 6. 성형 시에 용융 금속과 접하는 보텀면과, 상기 보텀면에 대항하는 톱면을 갖는 플로트 유리를 화학 강화하여 화학 강화 플로트 유리를 제조하는 방법이며, 당해 플로트 유리의, 깊이 5 내지 10 $\mu\text{m}$ 에 있어서의 수소 농도를 깊이 50 내지 55 $\mu\text{m}$ 에 있어서의 수소 농도로 나눈 값인 깊이 5 내지 10 $\mu\text{m}$ 에 있어서의 규격화 수소 농도의 톱면과 보텀면의 차의 절댓값이 0.35 이하인 것을 특징으로 하는 화학 강화 플로트 유리의 제조 방법.
- [0049] 여기서, 깊이 5 내지 10 $\mu\text{m}$ 에 있어서의 수소 농도 및 깊이 50 내지 55 $\mu\text{m}$ 에 있어서의 수소 농도는, 이하의 분석 조건 하에서 측정된 값이다.
- [0050] (분석 조건)
- [0051] 측정 장치: 사중극형 질량 분석기를 갖는 2차 이온 질량 분석 장치
- [0052] 1차 이온종:  $\text{Cs}^+$
- [0053] 1차 가속 전압: 5.0kV
- [0054] 1차 이온 커런트: 1 $\mu\text{A}$
- [0055] 1차 이온 입사각(시료면 수직 방향으로부터의 각도):  $60^\circ$
- [0056] 래스터 크기:  $200 \times 200\mu\text{m}^2$
- [0057] 검출 영역:  $40 \times 40\mu\text{m}^2$
- [0058] 2차 이온 극성: 마이너스
- [0059] 중화용 전자총 사용 유
- [0060] 7. 성형 시에 용융 금속과 접하는 보텀면과, 상기 보텀면에 대항하는 톱면을 갖는 플로트 유리를 화학 강화하여 화학 강화 플로트 유리를 제조하는 방법이며, 당해 플로트 유리의 [ $^1\text{H}^-/^{30}\text{Si}^-$ ] 프로파일의 깊이 5 내지 10 $\mu\text{m}$ 에 있어서의 [ $^1\text{H}^-/^{30}\text{Si}^-$ ]를, 이하의 분석 조건에서 측정된 깊이 50 내지 55 $\mu\text{m}$ 에 있어서의 [ $^1\text{H}^-/^{30}\text{Si}^-$ ]로 나눈 값인 깊이 5 내지 10 $\mu\text{m}$ 에 있어서의 규격화 강도의 톱면과 보텀면의 차의 절댓값이 0.35 이하인 것을 특징으로 하는 화학 강화 플로트 유리의 제조 방법.
- [0061] (분석 조건)
- [0062] 측정 장치: 사중극형 질량 분석기를 갖는 2차 이온 질량 분석 장치
- [0063] 1차 이온종:  $\text{Cs}^+$
- [0064] 1차 가속 전압: 5.0kV
- [0065] 1차 이온 커런트: 1 $\mu\text{A}$
- [0066] 1차 이온 입사각(시료면 수직 방향으로부터의 각도):  $60^\circ$
- [0067] 래스터 크기:  $200 \times 200\mu\text{m}^2$
- [0068] 검출 영역:  $40 \times 40\mu\text{m}^2$
- [0069] 2차 이온 극성: 마이너스
- [0070] 중화용 전자총 사용 유

- [0071] 8. 성형 시에 용융 금속과 접하는 보텀면과, 상기 보텀면에 대향하는 톱면을 갖는 화학 강화용 플로트 유리이며, 깊이 5 내지 10 $\mu\text{m}$ 에 있어서의 평균 H/Si 강도의 톱면에 대한 보텀면의 비가 1.65 이하인 화학 강화용 플로트 유리의 제조 방법.
- [0072] 9. 성형 시에 용융 금속과 접하는 보텀면과, 상기 보텀면에 대향하는 톱면을 갖는 플로트 유리를 화학 강화하여 화학 강화 플로트 유리를 제조하는 방법이며, 당해 플로트 유리의, 깊이 5 내지 30 $\mu\text{m}$ 에 있어서의 표층  $\beta\text{-OH}$ 의 톱면에 대한 보텀면의 비(보텀면의 표층  $\beta\text{-OH}$ /톱면의 표층  $\beta\text{-OH}$ )가 1.27 이하인 것을 특징으로 하는 화학 강화 플로트 유리의 제조 방법.
- [0073] 10. 화학 강화 플로트 유리의 표면 압축 응력이 600MPa 이상이며, 압축 응력층의 깊이가 15 $\mu\text{m}$  이상인 전향 6 내지 9 중 어느 한 항에 기재된 화학 강화 플로트 유리의 제조 방법.

**발명의 효과**

- [0074] 본 발명의 화학 강화용 플로트 유리는, 톱면과 보텀면의 수소 농도차가 작기 때문에, 화학 강화에 의한 응력을 작게 하지 않고, 또한 화학 강화 전의 연마 처리 등을 간략화 또는 생략해도, 화학 강화 후에 있어서의 플로트 유리의 휨을 저감하여, 우수한 평탄도를 얻을 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0075] 도 1은 본 발명의 화학 강화용 플로트 유리의 제조 장치의 종단면도이다.
- 도 2는 본 발명의 화학 강화용 플로트 유리를 화학 강화한 후, 플랫 패널 디스플레이용 커버 유리로서 사용한 플랫 패널 디스플레이의 단면도이다.
- 도 3은 비교예 1(유리재 B)의 플로트 유리의 2차 이온 질량 분석에 의한 [ $^1\text{H}^-/^{30}\text{Si}^-$ ] 프로파일을 도시하는 도면이다. 또한, 도면 중의 T면은 톱면, B면은 보텀면이다.
- 도 4는 비교예 1(유리재 B)의 플로트 유리의 톱면을 다양한 깊이까지 에칭하고, 그 톱면이 에칭된 플로트 유리에 대하여 화학 강화를 행하고, 화학 강화 전후의 휨량의 차( $\Delta$ 휨량 1)를 측정된 결과를 도시하는 도면이다.
- 도 5의 (a)는 비교예 1, 도 5의 (b)는 실시예 1, 도 5의 (c)는 비교예 2, 도 5의 (d)는 비교예 3에서 각각 사용한 플로트 유리의 2차 이온 질량 분석에 의한 [ $^1\text{H}^-/^{30}\text{Si}^-$ ] 프로파일을 도시하는 도면이다.
- 도 6은 연마 IR법의 개요를 도시하는 도면이다.
- 도 7은 깊이 0 내지 40 $\mu\text{m}$ 의 영역에 대하여  $\beta\text{-OH}$ 를 산출하고, SIMS법으로부터 산출한 상기 영역의 1H/30Si 평균 카운트와 비교를 실시한 것이다. 도 7에 있어서,  $\beta\text{-OH}$ 는 질량 환산법에 의해 산출하였다. 도 7에 있어서, 편독 오차는  $\pm 2.5$  내지 3.5%이다. 또한, 도 7의 그래프는,  $y=2.0977x+0.0566$ 이고,  $R^2=0.985$ 이다.
- 도 8은 표층  $\beta\text{-OH}$ 와 후술하는  $\Delta$ 휨량 2의 상관 관계를 도시하는 도면이다.
- 도 9는 분석 조건 A에 의해 측정된 H/Si 강도 프로파일을 도시하는 도면이다(실시예 3).
- 도 10은 분석 조건 B에 의해 측정된 H/Si 강도 프로파일을 도시하는 도면이다(실시예 3).

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0076] 1. SIMS 분석에 의한 수소 농도의 평가
- [0077] 1A. 규격화 수소 농도에 의한 수소 농도의 평가
- [0078] 본 발명의 화학 강화용 플로트 유리는, 플로트법에 의해 성형되고, 성형 시에 용융 금속과 접하는 보텀면과, 상기 보텀면에 대향하는 톱면을 갖는다. 본 발명자들은, 플로트 유리를 화학 강화함으로써 발생하는 휨의 주원인은, 이하에 설명하는 바와 같이, 톱면과 보텀면의 수소 농도차인 것을 발견하였다.
- [0079] 플로트법에 의한 유리의 제조에 있어서는, 플로트 베스에 저류된 용융 금속의 표면에 상류층으로부터 용융 유리를 연속적으로 공급하여 유리 리본을 성형하면서 상기 플로트 베스의 하류층 단부로부터 성형 후의 유리 리본을 인출하고, 레어에서 서냉함으로써 판 유리를 제조한다.
- [0080] 플로트법에 의한 유리의 제조에 있어서 통상은, 유리 용융 탱크와 플로트 베스 사이가, 커널 및 스파우트로 연

결되어 있는, 유로가 좁혀지는 타입의 장치가 사용된다.

- [0081] 이 경우, 플로트 베스 내에서 유리를 퍼지게 할 필요가 있기 때문에, 후술하는 다른 타입의 장치에 비해 보다 고온의 용융 유리를 용융 금속 표면에 흘려보내 성형한다.
- [0082] 그러나, 상기 플로트 베스 내의 노점이 낮기 때문에, 유리 표면으로부터 H<sub>2</sub>O가 확산되고, 톱면으로부터는 분위기 중에 H<sub>2</sub>O가 확산되고, 보텀면으로부터는 용융 금속 중에 H<sub>2</sub>O가 확산된다. 그 때문에, 이와 같은 타입의 장치에 의해 제조된 플로트 유리는, 내부(전형적으로는 깊이 약 50 $\mu$ m 이상)의 수소 농도에 비해, 표면(5 내지 10 $\mu$ m)의 수소 농도가 작아진다. H<sub>2</sub>O의 확산 계수는 온도가 높은 쪽이 높기 때문에, 보다 저온의 용융 금속과 접하는 플로트 유리의 보텀면보다도 노점이 낮거나 또는 온도가 높은 분위기와 접하는 톱면에서의 H<sub>2</sub>O의 확산량쪽이 많아져, 플로트 유리의 보텀면보다도 톱면의 수소 농도가 낮아진다.
- [0083] 그런데, 유리 중의 수소 농도가 높으면, 유리의 Si-O-Si의 결합 네트워크 중에 수소가 SiOH의 형태로 들어가, Si-O-Si의 결합이 끊어진다. 유리 중의 수소 농도가 높으면 Si-O-Si의 결합이 끊어지는 부분이 많아져, 유리 전이점 등의 열 특성이 저하되기 때문에, 고온에서 유리를 가열하는 화학 강화 시에 응력이 완화되어, 응력이 저하된다.
- [0084] 그 때문에, 플로트 유리에 있어서의 톱면 및 보텀면 중, 수소 농도가 높은 유리면에는 화학 강화 시에 응력의 도입 방법이 작고, 수소 농도가 낮은 유리면에는 화학 강화 시에 응력이 생기기 쉽게 된다.
- [0085] 즉, 보텀면보다도 톱면의 수소 농도가 낮은 플로트 유리를 화학 강화하면, 수소 농도가 높은 보텀면보다도 수소 농도가 낮은 톱면에 응력이 강하게 생겨, 톱면측으로 블록해지도록 유리가 휘어 버려, 휨이 발생한다고 생각된다.
- [0086] 따라서, 플로트 유리에 있어서의 톱면과 보텀면에 있어서의 수소 농도가 비슷할수록, 즉, 톱면과 보텀면의 수소 농도차의 절댓값의 값이 작으면 작을수록, 화학 강화 후의 톱면과 보텀면의 응력의 도입 방법이 균형을 이루는 상태에 가까워져, 휨이 저감되게 된다.
- [0087] 또한, 본 발명에 있어서는 수소 농도 그 자체 및 상기 수소 농도차 그 자체를 고정밀도로 측정하는 것은 곤란하므로, 수소 농도에 비례하는  $[^1\text{H}/^{30}\text{Si}^-]$ 를 수소 농도의 직접적인 지표로서, 상기 수소 농도차에 비례하는 「규격화 수소 농도의 톱면과 보텀면의 차」 및 「규격화 강도의 톱면과 보텀면의 차」를 상기 수소 농도차의 직접적인 지표로서 각각 사용한다.
- [0088] 여기서, 본 명세서에 있어서,  $[^1\text{H}/^{30}\text{Si}^-]$ 란, 이하의 분석 조건 하에서 측정된 값이다.
- [0089] (분석 조건)
- [0090] 측정 장치: 사중극형 질량 분석기를 갖는 2차 이온 질량 분석 장치
- [0091] 1차 이온종: Cs<sup>+</sup>
- [0092] 1차 가속 전압: 5.0kV
- [0093] 1차 이온 커런트: 1 $\mu$ A
- [0094] 1차 이온 입사각(시료면 수직 방향으로부터의 각도): 60°
- [0095] 래스터 크기: 200 $\times$ 200 $\mu\text{m}^2$
- [0096] 검출 영역: 40 $\times$ 40 $\mu\text{m}^2$
- [0097] 2차 이온 극성: 마이너스
- [0098] 중화용 전자총 사용 유
- [0099] 다음에,  $[^1\text{H}/^{30}\text{Si}^-]$ , 규격화 강도 및 규격화 수소 농도에 대하여 설명한다. 2차 이온 질량 분석에 있어서의 원소 M의 동위체 M<sub>1</sub>의 2차 이온 강도 I<sub>M1</sub>은, 1차 이온 강도 I<sub>P</sub>, 매트릭스의 스퍼터율 Y, 원소 M의 농도 C<sub>M</sub>(전체 농도에 대한 비), 동위체 M<sub>1</sub>의 존재 확률  $\alpha_1$ , 원소 M의 2차 이온화율  $\beta_M$  및 질량 분석계의 투과 효율  $\eta$ (검출기

의 검출 효율을 포함함)에 비례한다.

**수학식 1**

[0100] 
$$I_{M1} = A \cdot I_P \cdot Y \cdot C_M \cdot \alpha_1 \cdot \beta_M \cdot \eta$$

[0101] 여기서, A는 1차 이온 빔의 주사 범위에 대한 2차 이온의 검출 면적의 비이다.

[0102] 일반적으로는 장치의  $\eta$ 를 구하는 것은 곤란하기 때문에  $\beta_M$ 의 절댓값을 구할 수 없다. 따라서, 동일한 시료 중의 주성분 원소 등을 참조 원소로서 사용하여, 수학식 1과의 비를 취함으로써  $\eta$ 를 소거한다.

[0103] 여기서 참조 원소를 R, 그 동위체를  $R_j$ 로 한 경우, 수학식 2가 얻어진다.

**수학식 2**

[0104] 
$$I_{M1} / I_{Rj} = (C_M \cdot \alpha_1 \cdot \beta_M) / (C_R \cdot \alpha_j \cdot \beta_R) = C_M / K$$

[0105] 여기에서 K는 원소 M의 원소 R에 대한 상대 감도 인자이다.

**수학식 3**

[0106] 
$$K = (C_R \cdot \alpha_j \cdot \beta_R) / (\alpha_1 \cdot \beta_M)$$

[0107] 이 경우, 원소 M의 농도는 수학식 4로부터 구해진다.

**수학식 4**

[0108] 
$$C_M = K \cdot I_{M1} / I_{Rj}$$

[0109] 본 발명에 있어서는,  $^1H^-$ 는  $M_1$ 에,  $^{30}Si^-$ 는  $R_j$ 에 각각 대응한다. 따라서, 수학식 2로부터 양자의 강도비 [ $^1H^-/^{30}Si^-$ ]는 수소 농도  $C_H$ 를 K로 나눈 것과 동일하다. 즉, [ $^1H^-/^{30}Si^-$ ]는 수소 농도의 직접적인 지표이다.

[0110] 규격화 강도는 어떤 깊이 x에 있어서의 [ $^1H^-/^{30}Si^-$ ]를 깊이 50 내지 55 $\mu m$ 에 있어서의 [ $^1H^-/^{30}Si^-$ ]로 나눈 값, 즉 어떤 깊이 x에 있어서의  $C_H/K$ 를 깊이 50 내지 55 $\mu m$ 에 있어서의  $C_H/K$ 로 나눈 값이다. K는 소거되므로 결국 규격화 강도는 깊이 x에 있어서의  $C_H$ 를 깊이 50 내지 55 $\mu m$ 에 있어서의  $C_H$ 로 나눈 것과 동일하고, 즉, 깊이 x에 있어서의 규격화 수소 농도이다.

[0111] 또한, 규격화 수소 농도를 산출할 때에 깊이 50 내지 55 $\mu m$ 에 있어서의 수소 농도를 기준으로 한 것은, 깊이 50 내지 55 $\mu m$ 의 영역은 수소 농도가 변동하지 않는 내부 영역이라 생각되었기 때문이며, 이 점은 도 5의 각 프로파일로부터도 뒷받침된다.

[0112] 플롯트 유리에 있어서의 톱면 및 보텀면의 규격화 강도(Normalized Intensity)의 차의 절댓값은, 2차 이온 질량 분석(Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS 분석)에 의해, 예를 들면 이하의 (i) 내지 (iii)의 수순에 의해 구해진다. 또한, 이하에서 나타내는 분석 조건은 예시이며, 측정 장치, 샘플 등에 의해 적절히 변경되어야 할 것이다.

[0113] (i) 톱면 및 보텀면의 각각에 있어서, 2차 이온 질량 분석을 하기 분석 조건에 의해, 표층으로부터의 깊이 60  $\mu m$ 까지 행한다.

- [0114] (분석 조건)
- [0115] 측정 장치: 사중극형 질량 분석기를 갖는 2차 이온 질량 분석 장치
- [0116] 1차 이온종: Cs<sup>+</sup>
- [0117] 1차 가속 전압: 5.0kV
- [0118] 1차 이온 커런트: 1 $\mu$ A
- [0119] 1차 이온 입사각(시료면 수직 방향으로부터의 각도): 60°
- [0120] 래스터 크기: 200×200 $\mu$ m<sup>2</sup>
- [0121] 검출 영역: 40×40 $\mu$ m<sup>2</sup>
- [0122] 2차 이온 극성: 마이너스
- [0123] 중화용 전자총 사용 유
- [0124] 또한, 깊이 5 $\mu$ m에 있어서의 <sup>30</sup>Si<sup>-</sup>의 강도보다도 깊이 55 $\mu$ m에 있어서의 <sup>30</sup>Si<sup>-</sup>의 강도가 3% 초과 작은 경우에는, 미리 유리 기판의 표면을 45 $\mu$ m 정도 에칭한 샘플에 의해 분석하는 것이 바람직하다.
- [0125] 보다 구체적인 분석 조건은, 예를 들면 이하이다.
- [0126] (분석 조건)
- [0127] 측정 장치: 사중극형 질량 분석기를 갖는 2차 이온 질량 분석 장치
- [0128] 1차 이온종: Cs<sup>+</sup>
- [0129] 1차 가속 전압: 5.0kV
- [0130] 1차 이온 커런트: 1 $\mu$ A
- [0131] 1차 이온 입사각(시료면 수직 방향으로부터의 각도): 60°
- [0132] 래스터 크기: 200×200 $\mu$ m<sup>2</sup>
- [0133] 검출 영역: 40×40 $\mu$ m<sup>2</sup>
- [0134] 스퍼터 레이트: 14nm/sec
- [0135] 2차 이온 극성: 마이너스
- [0136] 중화용 전자총 사용 유
- [0137] 사중극형 질량 분석기를 갖는 2차 이온 질량 분석 장치로서는, 예를 들면 알백 파이사제 ADEPT1010을 들 수 있다.
- [0138] (ii) 2차 이온 질량 분석에 의해 얻어진 [<sup>1</sup>H<sup>-</sup>/<sup>30</sup>Si<sup>-</sup>] 프로파일의 깊이 5 내지 10 $\mu$ m에 있어서의 [<sup>1</sup>H<sup>-</sup>/<sup>30</sup>Si<sup>-</sup>]를, 깊이 50 내지 55 $\mu$ m의 [<sup>1</sup>H<sup>-</sup>/<sup>30</sup>Si<sup>-</sup>]로 나눈 값을, 깊이 5 내지 10 $\mu$ m의 2차 이온 질량 분석에 있어서의 규격화 강도라 한다.
- [0139] (iii) 2차 이온 질량 분석에 의해 얻어진 깊이 5 내지 10 $\mu$ m에 있어서의 규격화 강도에 대하여, 톱면과 보텀면의 차의 절댓값을 산출한다.
- [0140] 본 발명의 플롯트 유리는, 2차 이온 질량 분석에 의해 얻어진 깊이 5 내지 10 $\mu$ m에 있어서의 규격화 강도 또는 규격화 수소 농도에 대하여, 톱면과 보텀면의 차의 절댓값이 0.35 이하이고, 0.32 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.30 이하인 것이 더욱 바람직하고, 0.28 이하인 것이 특히 바람직하고, 0.26 이하인 것이 가장 바람직하다.
- [0141] 2차 이온 질량 분석에 의해 얻어진 깊이 5 내지 10 $\mu$ m에 있어서의 규격화 강도 또는 규격화 수소 농도에 대하여,

튽면과 보텀면의 차를 0.35 이하로 함으로써, 화학 강화 전의 연마 처리 등을 간략화 또는 생략해도, 화학 강화 후에 있어서의 플로트 유리의 휨을 저감하여, 우수한 평탄도를 얻을 수 있다.

- [0142] 또한, 1A.의 규격화 수소 농도에 의해 수소 농도를 평가하는 방법은, 1B.에 있어서 설명하는 평균 H/Si 강도에 의해 수소 농도를 평가하는 방법과 비교하여, 측정 시간을 단축할 수 있어, 신속한 측정이 요구되는 경우에 사용하는 것이 바람직하고, 특히 표층으로부터 깊이 30 $\mu\text{m}$ 까지의 수소 농도에 대하여 어느 정도 정확한 값이 얻어진다.
- [0143] 1B. 평균 H/Si 강도에 의한 수소 농도의 평가
- [0144] 1A.에 있어서 상술한 바와 같이 플로트 유리 표면의 탈수 상태의 평가에는, 상기한 규격화 수소 농도에 의한 평가가 유효하지만, 평균 H/Si 강도에 의해 수소 농도를 평가함으로써, SIMS 프로파일의 깊이 방향 분해능 및 반복 측정 정밀도가 향상된다.
- [0145] 플로트 유리에 있어서의 튽면과 보텀면에 있어서의 수소 농도가 가까울수록, 즉, 튽면과 보텀면의 수소 농도비가 1에 가까워질수록, 화학 강화 후의 튽면과 보텀면의 응력의 도입 방법이 균형을 이루는 상태에 가까워져, 휨이 저감되게 된다.
- [0146] 또한, 본 발명에 있어서는 수소 농도 그 자체 및 상기 수소 농도비 그 자체를 고정밀도로 측정하는 것은 곤란하므로, 수소 농도에 비례하는 평균 H/Si 강도를 수소 농도의 직접적인 지표로서, 상기 수소 농도비에 비례하는 「평균 H/Si 강도의 튽면에 대한 보텀면의 비」를 상기 수소 농도비의 직접적인 지표로서 각각 사용한다.
- [0147] 플로트 유리에 있어서의 평균 H/Si 강도의 튽면에 대한 보텀면의 비는, 2차 이온 질량 분석(Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS 분석)에 의해, 예를 들면 이하의 (I) 및 (II)의 수순에 의해 구해진다. 또한, 이하에서 나타내는 분석 조건은 예시이며, 측정 장치 또는 샘플 등에 의해 적절히 변경되어야 할 것이다.
- [0148] (I) 튽면 및 보텀면의 각각에 있어서, 2차 이온 질량 분석을 하기 분석 조건에 의해, 표층으로부터의 깊이 5 내지 10 $\mu\text{m}$ 까지 행한다.
- [0149] (분석 조건)
- [0150] 측정 장치: 사중극형 질량 분석기를 갖는 2차 이온 질량 분석 장치
- [0151] 1차 이온종: Cs<sup>+</sup>
- [0152] 1차 가속 전압: 5.0kV
- [0153] 1차 이온 커런트: 1 $\mu\text{A}$
- [0154] 1차 이온 입사각(시료면 수직 방향으로부터의 각도): 60°
- [0155] 래스터 크기: 400 $\times$ 400 $\mu\text{m}^2$
- [0156] 검출 영역: 40 $\times$ 40 $\mu\text{m}^2$
- [0157] 2차 이온 극성: 마이너스
- [0158] 중화용 전자총 사용 유
- [0159] 검출기의 Field Aperture: 1
- [0160] 검출기의 ESA Input Lens: 0
- [0161] 사중극형 질량 분석기를 갖는 2차 이온 질량 분석 장치로서는, 예를 들면 알백 파이스제 ADEPT1010을 들 수 있다.
- [0162] 또한, 1차 이온의 래스터 크기를 400 $\times$ 400 $\mu\text{m}^2$ , 검출기의 Field Aperture를 1, 검출기의 ESA Input Lens를 0으로 함으로써, 크레이터 엣지 성분의 검출이 억제되어 높은 정밀도로 측정할 수 있다.
- [0163] (II) (I)에 있어서의 2차 이온 질량 분석에 의해 얻어진 H/Si 강도 프로파일의 깊이 5 내지 10 $\mu\text{m}$ 에 있어서의 평균 H/Si 강도에 대하여, 튽면에 대한 보텀면의 비를 산출한다.
- [0164] 본 발명의 플로트 유리는, 깊이 5 내지 10 $\mu\text{m}$ 에 있어서의 평균 H/Si 강도에 대하여, 튽면에 대한 보텀면의 비가

1.65 이하이고, 1.60 이하인 것이 보다 바람직하고, 1.55 이하인 것이 더욱 바람직하다.

- [0165] 깊이 5 내지 10 $\mu\text{m}$ 에 있어서의 평균 H/Si 강도에 대하여, 튜브면에 대한 보텀면의 비를 1.65 이하로 함으로써, 화학 강화 전의 연마 처리 등을 간략화 또는 생략해도, 화학 강화 후에 있어서의 플롯트 유리의 휨을 저감하여, 우수한 평탄도를 얻을 수 있다.
- [0166] 또한, 1B.의 평균 H/Si 강도에 의해 수소 농도를 평가하는 방법은 1A.의 규격화 수소 농도에 의해 수소 농도를 평가하는 방법과 비교하여, 크레이터 엣지 성분의 검출 또는 녹은 효과를 억제할 수 있어, SIMS 프로파일의 깊이 방향 분해능 및 반복 측정 정밀도를 향상시킬 수 있다. 여기서, 크레이터 엣지 성분이란, 분석 크레이터의 엣지로부터 방출되는 2차 이온이며, 크레이터 엣지 성분의 검출을 억제함으로써, 어떤 깊이의 정확한 수소 농도를 취득할 수 있다. 또한, 녹은 효과란, 1차 이온에 의해 시료 내의 원자가 반도되는 현상이며, 녹은 효과를 억제함으로써 SIMS 프로파일의 급준성이 향상된다.
- [0167] 2. 표층  $\beta\text{-OH}$ 에 의한 수소 농도의 평가
- [0168] 상술한 바와 같이 플롯트 유리 표면의 탈수 상태의 평가에는, 상기한 규격화 수소 농도에 의한 평가가 유효하지만, 표층  $\beta\text{-OH}$ 에 의한 수소 농도의 평가가, 보다 오차 범위가 좁아 바람직하다.
- [0169] 유리 중의 수분량의 지침으로서 IR법에 의해 측정되는  $\beta\text{-OH}$ 가 있다.  $\beta\text{-OH}$  측정은 주로 벌크판에 적용되는 방법이며, 단시간, 간편 및 고정밀도로 평가를 할 수 있지만, 유리 표면 수십 $\mu\text{m}$ 의 영역에 있어서의  $\beta\text{-OH}$ 는 측정된 적이 없었다.
- [0170] IR법에 의해 당해 영역에 있어서의  $\beta\text{-OH}$ 를 측정할 수 있으면, 많은 시료를 범용 장치에서 고정밀도로 분석하는 것을 기대할 수 있다. 따라서, 본 발명자들은, 연마 IR법이라는 방법을 고안하여, 유리 표면의  $\beta\text{-OH}$ (표층  $\beta\text{-OH}$ )의 측정을 검토하였다.
- [0171] 연마 IR법의 개요에 대하여, 이하에 설명한다(도 6). 연마 IR법에 있어서는, 유리 기판 표면의  $\beta\text{-OH}$ 를 평가하고 싶은 영역을 연마 처리에 의해 제거하고, 연마 전후의 기판을 IR 측정하고, 3500 $\text{cm}^{-1}$  근방에 검출되는 Si-OH 피크의 흡광도를 관측한다.
- [0172] 연마 전후의 Si-OH 피크의 흡광도차와 연마 두께로부터, 목적 영역의  $\beta\text{-OH}$ 를 산출한다. 연마 전의 시료에 비해, 연마 후의 시료는 Si-OH 피크의 강도 감소가 확인된다. 이 감소한 만큼이 연마한 영역에 있어서의 유리의 흡수에 상당한다.
- [0173] 3500 $\text{cm}^{-1}$  근방에 존재하는 Si-OH 피크의 흡광도는, Si-OH 피크 톱의 흡광도로부터 3955 $\text{cm}^{-1}$ 의 베이스의 흡광도를 빼서 산출한다. 도 7은 깊이 0 내지 40 $\mu\text{m}$ 의 영역에 대하여  $\beta\text{-OH}$ 를 산출하고, SIMS법으로부터 산출한 상기 영역의 1H/30Si 평균 카운트와 비교한 것이다.  $\beta\text{-OH}$ 와 [ $^1\text{H}^-/^{30}\text{Si}^-$ ] 평균 카운트 사이에는 정의 상관관계가 있기 때문에, 연마 IR법에 의해 산출한 표층  $\beta\text{-OH}$ 는, SIMS법과 마찬가지로 유리 표면의 수소 농도의 평가에 사용할 수 있다.
- [0174] 본 발명에 있어서는, 구체적으로는, 이하의 (1) 내지 (3)의 공정에 의해 산출되는 깊이 5 내지 30 $\mu\text{m}$ 에 있어서의 표층  $\beta\text{-OH}$ 를 구함으로써, 튜브면과 보텀면 플롯트 유리 표면의 탈수 상태를 평가한다.
- [0175] (1) 플롯트 유리의 측정면을 5 $\mu\text{m}$  연마하여 IR 측정하고, Si-OH 피크의 흡광도를, Si-OH 피크 톱의 흡광도로부터 3955 $\text{cm}^{-1}$ 의 베이스의 흡광도를 빼서 산출한다(도 6의 (B)). Si-OH 피크 톱의 흡광도는, 3500 $\text{cm}^{-1}$  근방에 존재하는 흡광도이다.
- [0176] (2) 또한 플롯트 유리의 측정면을 25 $\mu\text{m}$  연마하고, 공정 (1)과 마찬가지로 Si-OH 피크의 흡광도를 측정한다(도 6의 (C)).
- [0177] (3) 공정 (1) 및 (2)에 의해 얻어진 연마 전후의 Si-OH 피크의 흡광도차와 연마 두께에 의해, 목적 영역의 표층  $\beta\text{-OH}$ 를 하기 식에 의해 산출한다.
- [0178] (표층  $\beta\text{-OH}$ )=[(5 $\mu\text{m}$  연마의 Si-OH 흡광도)-(30 $\mu\text{m}$  연마의 Si-OH 흡광도)]/연마 두께(mm)
- [0179] 플롯트 유리의 표면(깊이 0 내지 수 $\mu\text{m}$ )에 있어서는, 버닝에 의해 Si-O-Na $^+$ 가 적다. 그 때문에,  $\beta\text{-OH}$  산출에 사용하는 3500 $\text{cm}^{-1}$  근방의 피크 톱에 있어서의 흡광도가 플롯트 유리의 표면과 벌크에서 상이할 가능성이 있다.

따라서, 플로트 유리의 표면의 IR 스펙트럼을 β-OH 산출에 사용하면, 수소 농도를 정확하게 평가할 수 없다. 본 발명의 표층 β-OH를 측정하는 방법인 연마 IR법에 의하면, 플로트 유리의 측정면을 5μm 연마한 후에 IR 측정을 행함으로써, 표면을 제거한 시료를 평가할 수 있다.

[0180] 상기 공정 (1) 내지 (3)에 있어서는, 동일한 유리 기판을 연마하여 도 6의 (A) 내지 (C)의 시료를 제작하고, 도 6의 (B) 및 (C)의 시료에 있어서의 IR 스펙트럼으로부터 표층 β-OH를 산출하는 것이 바람직하다. 혹은, 동일한 유리 기판을 복수매 준비하고, 연마 두께를 바꾸어 도 6의 (B) 및 (C)의 시료를 각각 준비하고, IR 측정 및 β-OH 산출을 행해도 된다.

[0181] 연마에 사용하는 연마제로서는, 예를 들면 CeO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 또는 ZrO<sub>2</sub>를 들 수 있다.

[0182] 연마 두께를 산출하는 방법으로서, 연마 전후의 유리판의 질량차로부터 연마 두께를 산출하는 질량 환산법 및 연마 전후의 판 두께차로부터 산출하는 판 두께 환산법이 있다. 판 두께 환산법이 판 두께계에 의해 판 두께를 측정하는 것에 반해, 질량 환산법은 전자 천칭에 의해 유리의 질량을 측정한다.

[0183] 판 두께계 및 전자 천칭의 정밀도를 고려하면, 질량 환산법쪽이 보다 고정밀도로 유리판의 평균 연마 두께를 산출 가능하다. 따라서, 본 발명에 있어서는, 연마 두께는, 연마 전후의 유리판의 질량차로부터 연마 두께를 산출하는 질량 환산법에 의해 산출하는 것이 바람직하다.

[0184] 혹은 레이저 판 두께계를 사용해도 된다.

[0185] 본 발명에 있어서, 상기 공정 (1) 내지 (3)에 의해 구해지는 깊이 5 내지 30μm에 있어서의 표층 β-OH의 톱면에 대한 보텀면의 비(보텀면의 표층 β-OH/톱면의 표층 β-OH)는 1.27 이하이고, 1.25 이하인 것이 바람직하고, 1.23 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0186] 깊이 5 내지 30μm에 있어서의 표층 β-OH의 톱면에 대한 보텀면의 비가 1.27을 초과하면, 화학 강화 후의 플로트 유리에 있어서 휨이 발생할 우려가 있다. 깊이 5 내지 30μm에 있어서의 표층 β-OH의 톱면에 대한 보텀면의 비를 1.27 이하로 함으로써, 화학 강화 전의 연마 처리 등을 간략화 또는 생략해도, 화학 강화 후에 있어서의 플로트 유리의 휨을 저감하여, 우수한 평탄도를 얻을 수 있다.

[0187] IR 측정은, 공지의 방법에 의해 시판되고 있는 장치(예를 들면, Thermo Fisher Scientific사제 Nicolet 6700)를 사용하여 측정한다.

[0188] 3. 유리의 제조 방법

[0189] 플로트 유리에 있어서의 톱면과 보텀면의 수소 농도차를 작게 하는, 즉 상기 2차 이온 질량 분석에 의해 얻어진 깊이 5 내지 10μm에 있어서의 규격화 강도 또는 규격화 수소 농도에 대하여, 톱면과 보텀면의 차의 절댓값을 보다 작게 하기 위한 방법, 평균 H/Si 강도의 톱면에 대한 보텀면의 비를 보다 1에 가깝게 위한 방법 및 플로트 유리에 있어서의 톱면과 보텀면의 수분량 차를 작게 하는, 즉 깊이 5 내지 30μm에 있어서의 표층 β-OH의 톱면에 대한 보텀면의 비(보텀면의 표층 β-OH/톱면의 표층 β-OH)를 보다 작게 하기 위한 방법으로서, 예를 들면, 이하의 (1) 내지 (6)에 나타내는 방법을 들 수 있다. 이들 방법은 단독으로 사용해도, 조합해도 된다.

[0190] (1) 수산화물 등의 수소를 포함하는 원료를, 수소를 포함하지 않는 원료로 바꾸어, 원래의 유리 중의 수소 농도를 내린다.

[0191] (2) 플로트 베스에 유입하는 용융 유리의 온도와 플로트 베스 상류의 용융 금속의 온도차를 작게 한다.

[0192] (3) 플로트 베스 상류에 수증기를 유입한다.

[0193] (4) 레어에서, 톱면측에 수증기를 분사한다.

[0194] (5) 레어에서, 톱면측에 SO<sub>2</sub>를 분사한다.

[0195] (6) 플로트 베스에 있어서의 용융 유리의 체류 시간을 짧게 한다.

[0196] 상기 (2)에 대하여, 구체적으로 설명한다. 본 발명자들은, 플로트 유리 중으로부터 분위기 또는 용융 금속으로의 H<sub>2</sub>O의 확산은, 온도가 지배적인 것을 발견하였다. 종래, 유리 용융 탱크와 플로트 베스가 커널 및 스파우트로 연결되어 있는 타입의 플로트법에서는, 비교적 고온의 용융 유리가 비교적 저온의 용융 금속 상에 흐르기 때문에, 톱면측으로부터의 H<sub>2</sub>O의 확산량이, 보텀면으로부터의 H<sub>2</sub>O의 확산량보다도 많아진다. 따라서, 종래보다도 저온의 용융 유리를, 종래보다도 고온의 용융 금속 상에 유입하는 플로트 성형에 의하면, 화학 강화 후의 휨이

작은 플로트 유리를 제조할 수 있다.

- [0197] 이하, 도면에 기초하여 설명하지만 본 발명은 이것에 한정되지 않는다. 도 1은 본 발명에 의한 플로트 유리의 제조 장치의 중단면도이다. 도 1에 있어서, 참조 부호 12는 트릴, 참조 부호 22는 트릴의 하방에 있는 고정 내화물, 참조 부호 23은 스파우트의 립이다.
- [0198] 도면에는 생략되어 있지만, 원료를 유리 용융 탱크 내에 연속적으로 공급하고, 유리 용융 탱크 내의 고온 영역에서 원료를 용해하고, 얻어진 용융 유리를 냉각 영역으로 유도하여 온도를 조정한다. 계속해서, 온도가 조정된 용융 유리(1)는, 접속 홈(11)을 통과하여, 트릴(12)과 그 하방에 있는 고정 내화물(22)로 형성되는 간극(2)을 통과한다. 계속해서, 스파우트의 립(23)을 거쳐 용융 금속욕(5)에 공급되어, 유리 리본(4)으로 성형된다.
- [0199] 여기서, 플로트 베스 최상류(1Bay)의 용융 유리(1)의 온도와 용융 금속욕(5)의 온도의 차를, 종래는 100℃ 이상이었지만, 작게 하는 것이 바람직하다.
- [0200] 보다 구체적으로는, 플로트 베스 최상류(1Bay)의 용융 유리(1)의 온도(t1)와, 용융 금속욕(5)의 온도(t2)의 차의 절댓값이 80℃ 이하인 것이 바람직하고, 70℃ 이하인 것이 보다 바람직하다. 당해 온도차를 80℃ 이하로 함으로써, 틈면과 보텀면의 수소 농도차를 작게 할 수 있다.
- [0201] 상기 (6)에 대하여, 구체적으로 설명한다. 플로트 베스 내에서의 유리 틈면으로부터의 탈수는 확산 방정식에 따른다. 따라서, 플로트 베스 내에서의 유리 온도를 보다 낮게 하고, 또한 고온 영역에서의 유리의 체류 시간을 보다 짧게 함으로써, 틈면으로부터의 탈수를 억제하고, 그 결과, 틈면과 보텀면의 유리 표면에 있어서의 표층 β-OH차를 저감함으로써 휨량을 저감할 수 있다.
- [0202] 즉, 베스 상류에 있어서는 유리 리본 폭을 확장하지 않고, 라인 스피드를 올리거나 하여 하류측으로 빠르게 보내고, 중, 하류 영역에서 유리 리본 폭을 확장하여, 판 두께를 소정의 범위 내로 제어하면 된다.
- [0203] 플로트 유리는, 판 두께가 1.5mm 이하인 것이 바람직하고, 1.1mm 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 전형적으로는 0.7mm 이상이지만 필요에 따라서 이것보다 얇은 것도 사용된다.
- [0204] 본 발명의 화학 강화용 플로트 유리는, 조성에 의하지 않고 화학 강화 후의 휨을 저감할 수 있지만, 화학 강화용 플로트 유리의 조성으로서는, 예를 들면 이하의 유리의 조성을 들 수 있다.
- [0205] (i) 몰%로 표시한 조성에서, SiO<sub>2</sub>를 50 내지 80%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 2 내지 25%, Li<sub>2</sub>O를 0 내지 10%, Na<sub>2</sub>O를 0 내지 18%, K<sub>2</sub>O를 0 내지 10%, MgO를 0 내지 15%, CaO를 0 내지 5% 및 ZrO<sub>2</sub>를 0 내지 5% 함유하는 유리
- [0206] (ii) 몰%로 표시한 조성인, SiO<sub>2</sub>를 50 내지 74%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 1 내지 10%, Na<sub>2</sub>O를 6 내지 14%, K<sub>2</sub>O를 3 내지 11%, MgO를 2 내지 15%, CaO를 0 내지 6% 및 ZrO<sub>2</sub>를 0 내지 5% 함유하고, SiO<sub>2</sub> 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함유량의 합계가 75% 이하, Na<sub>2</sub>O 및 K<sub>2</sub>O의 함유량의 합계가 12 내지 25%, MgO 및 CaO의 함유량의 합계가 7 내지 15%인 유리
- [0207] (iii) 몰%로 표시한 조성인, SiO<sub>2</sub>를 68 내지 80%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 4 내지 10%, Na<sub>2</sub>O를 5 내지 15%, K<sub>2</sub>O를 0 내지 1%, MgO를 4 내지 15% 및 ZrO<sub>2</sub>를 0 내지 1% 함유하는 유리
- [0208] (iv) 몰%로 표시한 조성인, SiO<sub>2</sub>를 67 내지 75%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 0 내지 4%, Na<sub>2</sub>O를 7 내지 15%, K<sub>2</sub>O를 1 내지 9%, MgO를 6 내지 14% 및 ZrO<sub>2</sub>를 0 내지 1.5% 함유하고, SiO<sub>2</sub> 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함유량의 합계가 71 내지 75%, Na<sub>2</sub>O 및 K<sub>2</sub>O의 함유량의 합계가 12 내지 20%이고, CaO를 함유하는 경우 그 함유량이 1% 미만인 유리
- [0209] 성형된 플로트 유리를, 도시하지 않은 절단기에 의해 소정 크기로 절단한 후, 화학 강화함으로써 화학 강화 플로트 유리를 얻을 수 있다.
- [0210] 화학 강화는, 유리 전이점 이하의 온도에서 이온 교환에 의해 유리 표면의 이온 반경이 작은 알칼리 금속 이온(전형적으로는, Li 이온 또는 Na 이온)을 이온 반경이 보다 큰 알칼리 이온(전형적으로는, K 이온)으로 교환함으로써, 유리 표면에 압축 응력층을 형성하는 처리이다. 화학 강화 처리는 종래 공지 방법에 의해 행할 수 있다.
- [0211] 본 발명의 화학 강화용 플로트 유리는, 화학 강화 후의 휨량이 작은 플로트 유리이다. 플로트 유리의 휨량은, 3차원 형상 측정기(예를 들면 미타카 코키 가부시끼가이샤제)에 의해 측정할 수 있다.

- [0212] 휨량은, 3차원 형상 측정기에 의해 측정하였을 때, 최고점과 최하점의 차로써 측정한다. 톱면 볼록 방향으로 휨 경우는 플러스, 보텀면 볼록 방향으로 휨는 경우는 마이너스로서 표현한다.
- [0213] 화학 강화 진후에 있어서의 플로트 유리의 휨량의 변화는,  $\Delta$ 휨량[(화학 강화 후 휨량)-(화학 강화 전 휨량)]에 의해 측정할 수 있다.  $\Delta$ 휨량은, 화학 강화 정도[CS(compressive stress, 표면 압축 응력)×DOL(depth of layer, 압축 응력 깊이)]와 거의 비례 관계에 있고, 화학 강화 정도(CS×DOL)의 차의 영향을 제외하기 위해서,  $\Delta$ 휨량을 (CS×DOL)로 나누어 비교하는 것이 바람직하다.
- [0214] 본 발명에 있어서는, 한 변이 5cm인 사각형 플로트 유리를 사용하여 측정하고, 판 두께 0.7mm로 환산하였을 때의 ( $\Delta$ 휨량 1)/(CS×DOL)[ $\mu\text{m}/(\text{Mpa} \cdot \mu\text{m})$ ]의 절댓값이 0.001 이하인 것이 바람직하고, 0.0007 이하인 것이 보다 바람직하다. 당해 값을 0.001 이하로 함으로써, 화학 강화 후의 휨를 작게 할 수 있다.
- [0215] 또한, 본 발명에 있어서는, 한 변이 10cm인 사각형 플로트 유리를 사용하여 측정하고, 판 두께 0.7mm로 환산하였을 때의 ( $\Delta$ 휨량 2)/(CS×DOL)[ $\mu\text{m}/(\text{Mpa} \cdot \mu\text{m})$ ]의 절댓값이 0.005 이하인 것이 바람직하고, 0.0047 이하인 것이 보다 바람직하다. 당해 값을 0.005 이하로 함으로써, 화학 강화 후의 휨를 작게 할 수 있다.
- [0216] CS(표면 압축 응력)와 DOL(압축 응력층의 깊이)은, 표면 응력계에 의해 측정할 수 있다. 화학 강화 플로트 유리의 표면 압축 응력은 600MPa 이상인 것이 바람직하고, 압축 응력층의 깊이는 15 $\mu\text{m}$  이상인 것이 바람직하다. 화학 강화 플로트 유리의 표면 압축 응력 및 압축 응력층의 깊이를 당해 범위로 함으로써, 우수한 내찰상성이 얻어진다.
- [0217] 이하, 본 발명의 플로트 유리를 화학 강화한 후, 플랫 패널 디스플레이용 커버 유리로서 사용한 예에 대하여 설명한다. 도 2는 커버 유리가 배치된 디스플레이 장치의 단면도이다. 또한, 이하의 설명에 있어서, 전후 좌우는 도면 중의 화살표의 방향을 기준으로 한다.
- [0218] 디스플레이 장치(10)는, 도 2에 도시한 바와 같이, 대체로 하우징(15) 내에 설치된 표시 패널(20)과, 표시 패널(20)의 전측면을 덮고 하우징(15)의 전방을 둘러싸도록 설치되는 커버 유리(30)를 구비한다.
- [0219] 커버 유리(30)는, 주로, 디스플레이 장치(10)의 미관이나 강도의 향상, 충격 파손 방지 등을 목적으로 하여 설치되는 것이며, 전체 형상이 대략 평면 형상인 1매의 판상 유리로 형성된다. 커버 유리(30)는, 도 2에 도시한 바와 같이, 표시 패널(20)의 표시측(전방측)으로부터 이격하도록(공기층을 갖도록) 설치되어 있어도 되고, 투광성을 갖는 접착막(도시 생략)을 통하여 표시 패널(20)의 표시측에 부착되어도 된다.
- [0220] 커버 유리(30)의 표시 패널(20)로부터의 광을 출사하는 전방면에는 기능막(41)이 형성되고, 표시 패널(20)로부터의 광이 입사하는 배면에는, 표시 패널(20)과 대응하는 위치에 기능막(42)이 형성되어 있다. 또한, 기능막(41, 42)은, 도 2에서는 양면에 형성하였지만, 이에 한정되지 않고 전방면 또는 배면에 형성해도 되고, 생략해도 된다.
- [0221] 기능막(41, 42)은, 예를 들면 주위광의 반사 방지, 충격 파손 방지, 전자파 차폐, 근적외선 차폐, 색조 보정, 및/또는 내찰상성 향상 등의 기능을 갖고, 두께 및 형상 등은 용도에 따라서 적절히 선택된다. 기능막(41, 42)은, 예를 들면 수지제의 막을 커버 유리(30)에 부착함으로써 형성된다. 혹은, 증착법, 스퍼터법 또는 CVD법 등의 박막 형성법에 의해 형성되어도 된다.
- [0222] 부호 44는 흑색층이며, 예를 들면 안료 입자를 포함하는 잉크를 커버 유리(30)에 도포하고, 이것을 자외선 조사 또는 가열 소성한 후, 냉각함으로써 형성된 피막이며, 하우징(15)의 외측으로부터는 표시 패널 등이 보이지 않게 되어, 외관의 심미성을 향상시킨다.
- [0223] 실시예
- [0224] 이하에 본 발명의 실시예에 대하여 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되지 않는다.
- [0225] [실시예 1]
- [0226] (1) 플로트 유리의 제조
- [0227] 이하의 조성의 유리재 A 내지 D의 유리관을, 표 1에 나타내는 판 두께로 되도록 플로트법에 의해 제조하고, 50×50mm로 절단하여 실시예 1, 2 비교예 1 내지 3의 플로트 판 유리를 제작하였다.
- [0228] (유리재 A) 몰% 표시로, SiO<sub>2</sub>를 73%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 7%, Na<sub>2</sub>O를 14%, MgO를 6% 함유하는 유리

- [0229] (유리재 B) 몰% 표시로, SiO<sub>2</sub>를 64.3%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 8%, Na<sub>2</sub>O를 12.5%, K<sub>2</sub>O를 4%, MgO를 10.5%, CaO를 0.1%, SrO를 0.1%, BaO를 0.1% 및 ZrO<sub>2</sub>를 0.5% 함유하는 유리
- [0230] (유리재 C) 몰% 표시로, SiO<sub>2</sub>를 71.5%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 1.8%, Na<sub>2</sub>O를 12%, K<sub>2</sub>O를 0.9%, MgO를 4.2%, CaO를 8.7% 함유하는 유리
- [0231] (유리재 D) 몰% 표시로, SiO<sub>2</sub>를 64.4%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 6%, Na<sub>2</sub>O를 12%, K<sub>2</sub>O를 4%, MgO를 11%, CaO를 0.1%, SrO를 0.1% 및 ZrO<sub>2</sub>를 0.5% 함유하는 유리
- [0232] (유리재 E) 몰% 표시로, SiO<sub>2</sub>를 72.5%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 6.2%, Na<sub>2</sub>O를 12.8%, MgO를 8.5% 함유하는 유리
- [0233] 또한, 도 1에 있어서, 플로트 성형 시의 플로트 베스 최상류(1Bay)의 용융 유리(1)의 온도(t1), 용융 금속욕(5)의 온도(t2)를 측정하고, 그 차의 절댓값 |t1-t2|를 산출하였다. 예를 들면, 실시예 1에 대해서는, 스파우트 팁 상의 분위기 온도를 열전쌍에 의해 측정된 값과 2Bay의 유리 리본 온도를 방사 온도계에 의해 측정된 값의 평균값을 t1이라 하였다. 실시예 2에 대해서는, 1Bay의 유리 리본 온도를 열전쌍에 의해 측정하고, t1이라 하였다.
- [0234] 비교예 1 내지 3에 대해서는, Canal에서의 유리 원료 온도를 열전쌍에 의해 측정된 값(t3)과 3Bay에서의 유리 리본의 온도를 방사 온도계에 의해 측정된 값(t4)을 사용하여, 이하의 계산식을 사용하여 t1을 산출하였다.
- [0235]  $t1=t3-(t3-t4) \div 3$
- [0236] 용융 금속욕의 온도(t2)에 대해서는 1Bay의 좌측, 우측을 열전쌍에 의해 측정된 값의 평균값을 사용하였다.
- [0237] (2) 2차 이온 질량 분석
- [0238] 또한, 실시예 1, 2 및 비교예 1 내지 3의 각 플로트 유리의 수소 농도를, 2차 이온 질량 분석에 의해 깊이 60 $\mu$ m 까지 분석하였다.
- [0239] 2차 이온 질량 분석의 분석 조건은 이하로 하였다.
- [0240] 측정 장치: 알백 파이사제 ADEPT1010
- [0241] 1차 이온종: Cs<sup>+</sup>
- [0242] 1차 가속 전압: 5.0kV
- [0243] 1차 이온 커런트: 1 $\mu$ A
- [0244] 1차 이온 입사각(시료면 수직 방향으로부터의 각도): 60°
- [0245] 래스터 크기: 200 $\times$ 200 $\mu$ m<sup>2</sup>
- [0246] 검출 영역: 40 $\times$ 40 $\mu$ m<sup>2</sup>
- [0247] 스퍼터 레이트: 14nm/sec
- [0248] 2차 이온 극성: 마이너스
- [0249] 중화용 전자총 사용 유
- [0250] 깊이 5 내지 10 $\mu$ m 및 50 내지 55 $\mu$ m의 [<sup>1</sup>H/<sup>30</sup>Si]<sup>-</sup>를 측정하고, 깊이 5 내지 10 $\mu$ m에 있어서의 규격화 강도의 보텀면(B면)과 톱면(T면)의 차를 산출하였다.
- [0251] 또한, 전형적으로는, 검출기의 Field Aperture: 1, 검출기의 ESA Input Lens: 550이다.
- [0252] (3) 힘량의 측정
- [0253] 화학 강화 전에 미타카 코키 가부시끼가이사제 3차원 형상 측정기(NH-3MA)로 힘량을 측정된 후, 각 플로트 유리를 질산칼륨 용융염에 의해, 표 1에 나타내는 조건에서 화학 강화하고, 화학 강화 후의 힘량도 마찬가지로 측정하고, 하기 식으로 나타내어지는  $\Delta$  힘량=화학 강화 후 힘량-화학 강화 전 힘량을 산출하였다. 또한, 한 번이 5

cm인 사각형 플로트 유리에 있어서의 Δ휨량을 Δ휨량 1이라 하였다.

- [0254] 화학 강화 후의 플로트 유리에 대하여, 표면 응력의 평균값(CS), 압축 응력층의 깊이(DOL)를 측정하고 톱면 및 보텀면의 평균값을 표 1에 나타냈다. 표면 응력의 평균값(CS) 및 압축 응력층의 깊이는, 오리하라 세이사꾸소 사제 표면 응력계(FSM-6000LE)를 사용하여 측정하였다.
- [0255] Δ휨량 1은 판 두께의 2승에 반비례하므로, 판 두께의 영향을 제외하기 위해서, 이하의 계산식에 의해, Δ휨량 1을 판 두께 0.7mm의 경우로 환산하였다.
- [0256]  $(\Delta \text{휨량 } 1') = (\Delta \text{휨량 } 1) \times (\text{판 두께})^2 \div 0.7^2$
- [0257] 또한, Δ휨량 1은 한 변의 길이의 2승에 비례하므로 판 두께 0.7mm, 한 변이 10cm인 사각형의 휨량 Δ휨량 1"는 다음 식에 의해 산출할 수 있다.
- [0258]  $(\Delta \text{휨량 } 1'') = (\Delta \text{휨량 } 1') \times 10^2 \div 5^2$
- [0259] Δ휨량 1은, 화학 강화 정도(CS×DOL)와 거의 비례 관계에 있기 때문에, 화학 강화 정도의 차(CS×DOL)의 영향을 제외하기 위해서, Δ휨량을 (CS×DOL)로 나눈 값을 산출하였다. (Δ휨량 1')/(CS×DOL)이 0.001 이하이면 문제없음으로 하였다.
- [0260] 얻어진 결과를 도 3 내지 5 및 표 1에 나타낸다.
- [0261] 도 3은, 비교예 1(유리재 B)의 플로트 유리의 2차 이온 질량 분석에 의한 수소 농도의 프로파일(도 5 중의 유리재 B에 대응하는 것)을 기초로 작성한 것이다.
- [0262] 유리재 B의 톱면에 있어서의 DOL은 45.5μm이고, 화학 강화 시에 이온 교환에 의해 유리 중에 침입하는 K 이온은, 깊이 45.5μm까지의 수소 농도의 영향을 받는다고 생각된다.
- [0263] 따라서, 표층으로부터 45.5μm까지의 수소 농도 전체를 생각할 필요가 있기 때문에, 편의상 표층으로부터 45.5μm까지의 수소 농도의 평균값으로 생각하기로 하였다. 화학 강화 전에 에칭한 기관에 대해서는, 그 표면으로부터 45.5μm 깊이까지의 수소 농도의 평균값으로 생각할 필요가 있다.
- [0264] 예를 들면, 10μm 에칭한 기관에 대해서는, 도 5의 유리재 B의 그래프에 있어서, 깊이 10μm로부터 55.5μm의 수소 농도의 평균값을 생각할 필요가 있다. 도 3의 깊이 0μm의 수소 농도는, 도 5의 유리재 B의 0μm로부터 45.5μm까지의 수소 농도의 평균값을 나타내고, 도 3의 깊이 10μm의 수소 농도는, 도 5의 유리재 B의 10μm로부터 55.5μm까지의 수소 농도의 평균값을 나타낸다. 이와 같이 각 점을 잘못하여 그래프화한 것이 도 3으로 된다.
- [0265] 또한, 도 4는, 비교예 1(유리재 B)의 플로트 유리의 톱면을 다양한 깊이까지 에칭한 후에 화학 강화하였을 때의, 화학 강화 전후의 휨량의 차(Δ휨량)를 측정한 결과이다. 도 3과 비교하기 쉽게 하기 위해서, 종축(Δ휨량)을 반대로 하였다.
- [0266] 도 3은, 비교예 1(유리재 B)의 플로트 유리의 2차 이온 질량 분석에 의한 수소 농도의 프로파일(도 5의 유리재 B)을 기초로 작성한 것이다.
- [0267] 도 4에 도시한 바와 같이, 플로트 유리의 톱면에 있어서의 에칭량이 증대되면 Δ휨량은 감소하였다. 또한, 이 에칭량의 증대에 수반하여 Δ휨량이 감소하는 경향은, 도 3에 도시한 수소 농도 프로파일과 매우 유사하다. 따라서, 수소 농도가 Δ휨량을 지배하고 있어, 수소 농도와 Δ휨량은 상관 관계에 있다고 생각되었다.
- [0268] 도 5의 (a) 내지 (d)에, 실시예 및 비교예에서 사용한 플로트 유리의 2차 이온 질량 분석에 의한  $[^1\text{H}^-/^{30}\text{Si}^-]$  프로파일을 나타내지만, 이 프로파일은 수소 농도 프로파일과 동일시해도 되는 것이다.
- [0269] 도 5에 도시한 바와 같이, 실시예 1 및 2의 플로트 유리는, 비교예 1 내지 3과 비교하여, 2차 이온 질량 분석에 의해 얻어진  $[^1\text{H}^-/^{30}\text{Si}^-]$ 에 대하여, 톱면과 보텀면의 차가 작았다. 또한, 표 1에 나타내는 바와 같이 실시예 1 및 2의 플로트 유리는 화학 강화 후의 휨이 비교예 1 내지 3과 비교하여 작기 때문에, 플로트 유리에 있어서의 톱면과 보텀면의 수소 농도차를 작게 함으로써, 화학 강화 후의 휨을 저감할 수 있는 것을 알 수 있었다.
- [0270] 또한, 표 1에 나타내는 바와 같이, 실시예 1 및 2의 플로트 유리는, 2차 이온 질량 분석에 의해 얻어진  $[^1\text{H}^-/^{30}\text{Si}^-]$  프로파일의 깊이 5 내지 10μm에 있어서의  $[^1\text{H}^-/^{30}\text{Si}^-]$ 를, 깊이 50 내지 55μm에 있어서의  $[^1\text{H}^-/^{30}\text{Si}^-]$ 로 나

눈 값인 깊이 5 내지 10 $\mu$ m에 있어서의 규격화 강도에 대하여, 톱면과 보텀면의 차가 0.35 이하이고,  $\Delta$ 휨량을 (CS $\times$ DOL)로 나눈 값(판 두께 0.7mm 환산)이 0.0004로 작아, 화학 강화 후의 휨이 작았다.

[0271] 한편, 상기 규격화 강도에 대하여, 톱면과 보텀면의 차가 0.35를 초과하는 비교예 1 내지 3의 플로트 유리는, 실시예 1 및 2와 비교하여, 화학 강화 후의 휨이 컸다.

[0272] 이 결과로부터, 2차 이온 질량 분석에 의해 얻어진 [ $^1\text{H}^-/^{30}\text{Si}^-$ ] 프로파일의 깊이 5 내지 10 $\mu$ m에 있어서의 [ $^1\text{H}^-/^{30}\text{Si}^-$ ]를, 깊이 50 내지 55 $\mu$ m에 있어서의 [ $^1\text{H}^-/^{30}\text{Si}^-$ ]로 나눈 값인 깊이 5 내지 10 $\mu$ m에 있어서의 규격화 강도에 대하여, 플로트 유리의 톱면과 보텀면의 차의 절댓값을 0.35 이하로 함으로써, 화학 강화 후의 휨을 저감할 수 있는 것을 알 수 있었다.

[0273] 또한, 플로트 성형 시에, 상기 (t1-t2)의 절댓값을 80 $^{\circ}$ C 이하로 한 실시예 1 및 2의 플로트 유리는, 상기 값이 80 $^{\circ}$ C를 초과하는 비교예 1 내지 3과 비교하여, 화학 강화 후의 휨이 작기 때문에, 상기 (t1-t2)의 절댓값을 80 $^{\circ}$ C 이하로 하는 것이 바람직한 것을 알 수 있었다.

[0274] [실시예 2]

[0275] (1) 플로트 유리의 제조

[0276] 이하의 조성의 유리재 B의 유리판을, 표 2에 나타내는 판 두께로 되도록 플로트법에 의해 제조하고, 100 $\times$ 100mm로 절단하여 실시예 3 내지 4, 비교예 4의 플로트 판 유리를 제작하였다.

[0277] (유리재 B) 몰% 표시로, SiO<sub>2</sub>를 64.3%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 8%, Na<sub>2</sub>O를 12.5%, K<sub>2</sub>O를 4%, MgO를 10.5%, CaO를 0.1%, SrO를 0.1%, BaO를 0.1% 및 ZrO<sub>2</sub>를 0.5% 함유하는 유리

[0278] Canal에서의 유리 원료 온도를 열전쌍에 의해 측정된 값(t3)과 3Bay에서의 유리 리본의 온도를 방사 온도계에 의해 측정된 값(t4)을 사용하여, 이하의 계산식을 사용하여 t1을 산출하였다.

[0279]  $t1=t3-(t3-t4)\div 3$

[0280] 용융 금속욕의 온도(t2)에 대해서는 1Bay의 좌측, 우측을 열전쌍에 의해 측정된 값의 평균값을 사용하였다.

[0281] 비교예 4와 실시예 3은 동일 채판된 유리이며, 부위가 상이하다. 비교예 4는 판 폭 방향 중앙부의 것, 실시예 3은 단부의 것이다. 방사 온도계는 유리판 폭 방향 중앙부만의 측정으로 되기 때문에, 실시예 2의 |t1-t2|의 데이터는 없지만, 다음과 같이 생각된다.

[0282] 단부의 유리 리본 온도는 중앙부보다도 낮은 온도로 되는 한편, 주석은 열전도율이 높기 때문에, 중앙부와 단부에서 비교적 온도가 균일하고, 그 결과, 단부에서의 |t1-t2|는 중앙부에서의 |t1-t2|보다도 작아진다고 생각된다.

[0283] (2) 표층  $\beta$ -OH의 측정

[0284] 플로트 유리의 측정면을 5 $\mu$ m 연마하여, IR 측정하고, Si-OH 피크의 흡광도를, Si-OH 피크 톱의 흡광도로부터 3955 $\text{cm}^{-1}$ 의 베이스의 흡광도를 빼서 산출하고, 그 후 다시 25 $\mu$ m 연마하여, 마찬가지로 Si-OH 피크의 흡광도를 측정하였다.

[0285] · IR법

[0286] 장치: Thermo Fisher Scientific사제 Nicolet 6700

[0287] 검출기: 전자 냉각 DTGS

[0288] 적산: 64회

[0289] 파수 분해능: 4 $\text{cm}^{-1}$

[0290] 연마 전후의 Si-OH 피크의 흡광도차와 연마 두께로부터, 목적 영역(깊이 5 내지 30 $\mu$ m)의  $\beta$ -OH를 하기 식에 의해 산출하였다.

[0291] (표층  $\beta$ -OH)=[(5 $\mu$ m 연마의 Si-OH 흡광도)-(30 $\mu$ m 연마의 Si-OH 흡광도)]/연마 두께

[0292]

(3) 휨량의 측정

[0293]

화학 강화 전에 미타카 코키 가부시끼가이샤제 3차원 형상 측정기(NH-3MA)로 휨량을 측정한 후, 각 플로트 유리를 435℃의 KNO<sub>3</sub> 용융염에 4시간 침지시켜 화학 강화하고, 화학 강화 후의 휨량도 마찬가지로 측정하고, 화학 강화 후의 휨량으로부터 화학 강화 전의 휨량을 뺀 값을 Δ휨량으로 하였다. 또한, 한 변이 10cm인 사각형 플로트 유리에 있어서의 Δ휨량을 Δ휨량 2로 하였다.

[0294]

Δ휨량 2는 판 두께의 2승에 반비례하기 때문에, 상이한 판 두께의 기관의 휨량을 비교하기 위해서, 이하와 같이 판 두께 0.7mm 환산의 계산을 실시하였다.

[0295]

$$(\text{판 두께 환산 } \Delta\text{휨량 2}) = (\Delta\text{휨량 2}) \times 0.7^2 \div (\text{판 두께})^2$$

[0296]

Δ휨량 2는, 화학 강화 정도(CS×DOL)와 거의 비례 관계에 있기 때문에, 화학 강화 정도의 차(CS×DOL)의 영향을 제외하기 위해서, Δ휨량을 (CS×DOL)로 나눈 값을 산출하였다. (Δ휨량 2)/(CS×DOL)이 0.005 이하이면 관계없음으로 하였다.

[0297]

얻어진 결과를 표 2 및 도 7에 도시한다. 또한, [실시에 1]에서 제작한 실시예 1 및 2, 비교예 1 내지 3의 플로트 유리의 표층 β-OH를 [실시에 2]와 마찬가지로 측정된 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

유리체		실시에 1	실시에 2	비교예 1	비교예 2	비교예 3	
판 두께(mm)		A	E	B	C	D	
판 두께(mm)		0.8	0.8	0.7	0.7	1.1	
t1-t2  (°C)		53	7	103	117	113	
T면	[ <sup>1</sup> H/ <sup>29</sup> Si] (5~10 μm)	0.015	0.016	0.026	0.016	0.026	
	[ <sup>1</sup> H/ <sup>29</sup> Si] (50~55 μm)	0.053	0.049	0.072	0.05	0.079	
	규격화 강도 (5~10 μm)	0.292	0.32	0.363	0.314	0.334	
	규격화 강도 (50~55 μm)	1	1	1	1	1	
B면	[ <sup>1</sup> H/ <sup>29</sup> Si] (5~10 μm)	0.032	0.027	0.06	0.048	0.06	
	[ <sup>1</sup> H/ <sup>29</sup> Si] (50~55 μm)	0.06	0.052	0.077	0.058	0.085	
	규격화 강도 (5~10 μm)	0.541	0.51	0.784	0.824	0.71	
규격화 강도차 (5~10 μm) (B면-T면)		0.249	0.19	0.421	0.51	0.376	
표층 β-OH (5~30 μm)	T면	n=1	-	0.178	0.175	-	-
		n=2	-	0.176	-	-	-
		n=3	-	-	-	-	-
		평균	-	0.177	0.175	-	-
	B면	n=1	-	0.201	0.227	-	-
		n=2	-	0.196	-	-	-
		n=3	-	-	-	-	-
평균		-	0.1985	0.227	-	-	
차 (B면-T면)		-	0.022	0.052	-	-	
화학 강화 조건	온도(°C)	435	435	435	435	465	
	(시간(h))	4	4	4	4	2	
CS (MPa)		665	721	783	622	861	
DOL (μm)		40	26	44	10	37	
CS×DOL (MPa×μm)		26394	18746	34784	6039	31443	
Δ휨량 1 (μm)		8	0.5	49	17	25	
Δ휨량 1 (μm) /CS×DOL (MPa×μm)		0.0003	0.00003	0.0014	0.0028	0.0008	
Δ휨량 1' (μm) *		10	0.65	49	17	61	
Δ휨량 1' (μm) /CS×DOL (MPa×μm) *		0.0004	0.00003	0.0014	0.0028	0.0008	
Δ휨량 1'' (μm) **		40	2.6	196	68	244	
Δ휨량 1'' (μm) /CS×DOL (MPa×μm) **		0.0015	0.0001	0.0056	0.0113	0.0078	

\* 판 두께 0.7mm로 환산한 값이다.

\*\* 판 두께 0.7mm, 한 변이 100mm인 사각형으로 환산한 값이다.

[0298]

표 2

	실시에 3	실시에 4	비교예 4	
유리재	B	B	B	
판 두께(mm)	0.8	0.7	0.8	
라인 스피드(비교예 4의 라인 스피드를 1로 한 경우)	1	1.2	1	
$ t_1 - t_2 $ (°C)	<77	77	92	
CS (MPa)	708	662	708	
DOL ( $\mu m$ )	48	51	48	
CS×DOL (MPa· $\mu m$ )	33984	33762	33984	
$\Delta$ 침량2 ( $\mu m$ )	115	80	148	
$\Delta$ 침량2 ( $\mu m$ ) *	150	80	187	
$\Delta$ 침량2 ( $\mu m$ ) / CS×DOL (MPa× $\mu m$ ) *	0.0044	0.0024	0.0055	
표층 $\beta$ -OH(5~30 $\mu m$ )	비(B면/T면)	1.19	1.12	1.29

\*판 두께 0.7mm로 환산한 값이다

[0299]

[0300]

도 7에 도시한 바와 같이, 플로트 유리에 있어서의 표층  $\beta$ -OH의 틈면에 대한 보텀면의 비(보텀면의 표층  $\beta$ -OH/틈면의 표층  $\beta$ -OH)를 1.27 이하로 함으로써, 화학 강화 후의 휨을 저감할 수 있는 것을 알 수 있었다.

[0301]

또한, 표 2에 나타내는 바와 같이, 플로트 성형 시에, 상기 (t1-t2)의 절댓값을 80°C 이하로 한 실시예 3 및 4의 플로트 유리는, 상기 값이 80°C를 초과하는 비교예 4와 비교하여, 화학 강화 후의 휨이 작기 때문에, 상기 (t1-t2)의 절댓값을 80°C 이하로 하는 것이 바람직한 것을 알 수 있었다.

[0302]

또한, 실시예 3 및 4의 결과로부터, 고온 영역에서의 유리의 체류 시간을 보다 짧게 함으로써, 틈면으로부터의 탈수를 억제하고, 그 결과, 틈면과 보텀면의 유리 표면에 있어서의 표층  $\beta$ -OH차를 저감함으로써 휨량을 저감할 수 있는 것을 알 수 있었다.

[0303]

[참고예 1]

[0304]

플로트 유리의 평균 H/Si 강도에 대하여, 실시예 1과 마찬가지로의 분석 조건(분석 조건 A)에서 측정된 경우와, 분석 조건 A에 있어서의 래스터 크기 및 검출기의 ESA Input Lens를 변경한 분석 조건(분석 조건 B)에서 측정된 경우를 비교하기 위해서 이하의 시험을 행하였다.

[0305]

(1) 플로트 유리의 제조

[0306]

몰% 표시의 조성이 개략, SiO<sub>2</sub>: 66%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 5%, Na<sub>2</sub>O: 5%, K<sub>2</sub>O: 5%, MgO: 3%, CaO: 6%, SrO: 5%, BaO: 4%, ZrO<sub>2</sub>: 2%인 유리를 판 두께가 1.8mm로 되도록 플로트법에 의해 제조하고, 10mm×10mm로 절단하여 플로트 판 유리를 제작하였다. 평균 H/Si 강도를 측정하는 플로트 판 유리의 샘플로서, 미연마의 「미연마품」, 산화 세륨에 의해 미연마품을 10, 21, 32, 49 $\mu m$  연마한 각종 「연마품」을 준비하였다.

[0307]

(2A) 평균 H/Si 강도의 측정

[0308]

얻어진 플로트 유리의 평균 H/Si 강도를, 2차 이온 질량 분석에 의해, 하기(분석 조건 A) 또는 (분석 조건 B)에 의해 측정하였다.

[0309]

(분석 조건 A)

[0310]

측정 장치: 알백 파이사제 ADEPT1010

[0311]

1차 이온종: Cs<sup>+</sup>

[0312]

1차 가속 전압: 5.0kV

[0313]

1차 이온 커런트: 1 $\mu A$

[0314]

1차 이온 입사각(시료면 수직 방향으로부터의 각도): 60°

[0315]

래스터 크기: 200×200 $\mu m^2$

[0316]

검출 영역: 40×40 $\mu m^2$

- [0317] 2차 이온 극성: 마이너스
- [0318] 중화용 전자총 사용 유
- [0319] 검출기의 Field Aperture: 1
- [0320] 검출기의 ESA Input Lens: 550
- [0321] 또한, 스퍼터 레이트는 14nm/sec이었다.
- [0322] (분석 조건 B)
- [0323] 측정 장치: 알백 파이사제 ADEPT1010
- [0324] 1차 이온종: Cs<sup>+</sup>
- [0325] 1차 가속 전압: 5.0kV
- [0326] 1차 이온 커런트: 1 $\mu$ A
- [0327] 1차 이온 입사각(시료면 수직 방향으로부터의 각도): 60°
- [0328] 래스터 크기: 400 $\times$ 400 $\mu$ m<sup>2</sup>
- [0329] 검출 영역: 40 $\times$ 40 $\mu$ m<sup>2</sup>
- [0330] 2차 이온 극성: 마이너스
- [0331] 중화용 전자총 사용 유
- [0332] 검출기의 Field Aperture: 1
- [0333] 검출기의 ESA Input Lens: 0
- [0334] 또한, 스퍼터 레이트는 3nm/sec이었다.
- [0335] 미연마품, 10 $\mu$ m 연마품, 21 $\mu$ m 연마품, 32 $\mu$ m 연마품, 49 $\mu$ m 연마품에 대하여, 분석 조건 A를 사용하여 취득한 H/Si 강도 프로파일을 도 9에, 분석 조건 B를 사용하여 취득한 H/Si 강도 프로파일을 도 10에 도시한다. 연마품의 H/Si 강도 프로파일은, 각 연마품의 H/Si 강도 프로파일을 서로 연결시킨 것이다. 도 9, 도 10의 종축은, 49 $\mu$ m 연마품의 깊이 55 내지 60 $\mu$ m(연마 전의 표면을 0 $\mu$ m로 한 경우의 깊이)에 있어서의 평균 H/Si 강도를 1로 한 규격화 H/Si 강도이다.
- [0336] 도 9에 도시한 바와 같이 분석 조건 A에 의한 측정에서는, 연마품과 미연마품의 규격화 H/Si 강도에 어긋남이 발생하였다. 한편, 도 10에 도시한 바와 같이 분석 조건 B에 의한 측정에서는, 규격화 H/Si 강도가 완전히 일치하였다.
- [0337] 도 9 및 도 10의 비교로부터, 분석 조건 B에서 평균 H/Si 강도를 측정한 쪽이 분석 조건 A에서 측정하는 것보다도 크레이터 엣지 성분의 검출이 억제되어 벌크값의 신뢰성을 향상시킬 수 있음과 함께, 높은 효과를 억제할 수 있어 프로파일의 급준성을 향상시킬 수 있는 것을 알 수 있었다.
- [0338] [실시예 3]
- [0339] (1) 플롯트 판 유리의 제조
- [0340] 실시예 1과 마찬가지로, 판 두께 1.8mm로 되도록 플롯트법에 의해 제조하고, 10 $\times$ 10mm로 절단하여 플롯트 판 유리를 제작하였다.
- [0341] (2) 2차 이온 질량 분석
- [0342] 또한, 실시예 1, 2 및 비교예 1 내지 3의 각 플롯트 유리의 수소 농도를, 2차 이온 질량 분석에 의해 깊이 10 $\mu$ m 이상까지 분석하였다.
- [0343] 2차 이온 질량 분석의 분석 조건은 이하로 하였다.
- [0344] 측정 장치: 알백 파이사제 ADEPT1010

- [0345] 1차 이온종: Cs<sup>+</sup>
- [0346] 1차 가속 전압: 5.0kV
- [0347] 1차 이온 커런트: 1 $\mu$ A
- [0348] 1차 이온 입사각(시료면 수직 방향으로부터의 각도): 60°
- [0349] 레스터 크기: 400 $\times$ 400 $\mu$ m<sup>2</sup>
- [0350] 검출 영역: 40 $\times$ 40 $\mu$ m<sup>2</sup>
- [0351] 2차 이온 극성: 마이너스
- [0352] 중화용 전자총 사용 유
- [0353] 검출기의 Field Aperture: 1
- [0354] 검출기의 ESA Input Lens: 0
- [0355] 또한, 스퍼터 레이트는 3nm/sec이었다.
- [0356] (3) 휨량의 측정
- [0357] 얻어진 플로트 유리를 100 $\times$ 100mm의 크기로 절단하고, 서프콤1400D(도쿄 세미쓰사제)로 대각 120mm의 기관 굴곡을 측정하여 베이스 라인을 보정한 후, 미타카 코키 가부시끼가이샤제 3차원 형상 측정기(NH-3MA)로 휨량의 최대값 및 최소값을 계측하여 평균값을 휨량으로 하였다.
- [0358] 화학 강화 전의 플로트 유리의 휨량을 측정한 후, 각 플로트 유리를 435℃로 가열한 질산칼륨 용융염에 4시간 침지하여 화학 강화하고, 화학 강화 후의 휨량도 마찬가지로 측정하고, 화학 강화 후의 휨량으로부터 화학 강화 전의 휨량을 뺀 값을  $\Delta$ 휨량으로 하였다. 또한, 한 변이 10cm인 사각형 플로트 유리에 있어서의  $\Delta$ 휨량을  $\Delta$ 휨량 2로 하였다.
- [0359]  $\Delta$ 휨량 2는 판 두께의 2승에 반비례하기 때문에, 상이한 판 두께의 기관의 휨량을 비교하기 위해서, 이하와 같이 판 두께 0.7mm 환산의 계산을 실시하였다.
- [0360] (판 두께 환산  $\Delta$ 휨량 2)=( $\Delta$ 휨량 2) $\times$ 0.7<sup>2</sup> $\div$ (판 두께)<sup>2</sup>
- [0361]  $\Delta$ 휨량 2는, 화학 강화 정도(CS $\times$ DOL)와 거의 비례 관계에 있기 때문에, 화학 강화 정도의 차(CS $\times$ DOL)의 영향을 제외하기 위해서,  $\Delta$ 휨량을 (CS $\times$ DOL)로 나눈 값을 산출하였다. ( $\Delta$ 휨량 2)/(CS $\times$ DOL)이 0.005 이하이면 문제없음으로 하였다.
- [0362] 얻어진 결과를 표 3에 나타낸다.

표 3

유리재		실시예 5	실시예 6	비교예 5	비교예 6	비교예 7	
판 두께 (mm)		B	E	B	B	B	
t1-t2  (°C)		0.7	0.8	0.8	1.1	1.1	
CS (MPa)		661.5	740.3	678.5	699.5	699.5	
DOL (μm)		50.5	30.3	49	44.726	44.726	
CS×DOL (MPa·μm)		33406	22431	33247	31286	31286	
△휨량2 (μm)		99	71	148	79	79	
△휨량2 (μm) *		99	93	193	196	196	
△휨량2 (μm) /CS×DOL (MPa×μm) *		0.0030	0.0041	0.0058	0.0063	0.0063	
분석 기관		강화 전	강화 전	강화 전	강화 전	강화 후	
평균 H/Si 강도 (5~10 μm)	T면	n=1	0.015	0.007	0.012	0.012	0.012
		n=2	-	-	0.011	-	-
		n=3	-	-	0.012	-	-
		평균	0.015	0.007	0.011	0.012	0.012
	B면	n=1	0.021	0.011	0.02	0.022	0.022
		n=2	-	-	0.02	-	-
		n=3	-	-	0.02	-	-
		평균	0.021	0.011	0.020	0.022	0.022
비(B면/T면)		1.37	1.53	1.71	1.81	1.83	

\* 판 두께 0.7mm로 환산한 값이다.

[0363]

[0364]

표 3에 나타내는 바와 같이, 2차 이온 질량 분석에 의해 얻어진 H/Si 강도 프로파일의 깊이 5 내지 10μm에 있어서의 평균 H/Si 강도의 톱면에 대한 보텀면의 비를 1.65 이하로 함으로써, 화학 강화 후의 휨을 저감할 수 있는 것을 알 수 있었다.

[0365]

본 발명을 특정한 형태를 사용하여 상세하게 설명하였지만, 본 발명의 의도와 범위를 벗어나지 않고 다양한 변형 및 변형이 가능한 것은, 당업자에게 있어서 명확하다. 또한 본 출원은, 2011년 7월 1일자로 출원된 일본 특허 출원(일본 특허 출원 제2011-147494) 및 2011년 12월 8일자로 출원된 일본 특허 출원(일본 특허 출원 제 2011-268931)에 기초하고 있으며, 그 전체가 인용에 의해 원용된다.

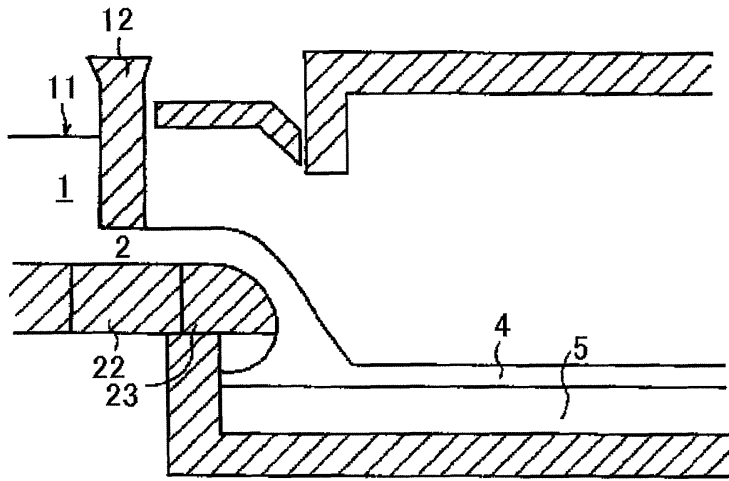
**부호의 설명**

[0366]

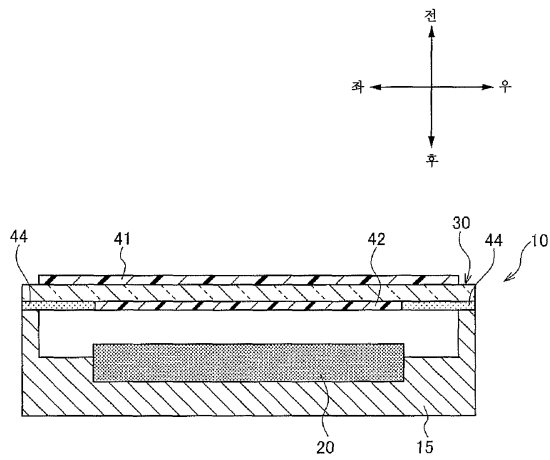
- 1: 용융 유리
- 5: 용융 금속옥
- 10: 디스플레이 장치
- 15: 하우징
- 20: 표시 패널
- 30: 커버 유리

도면

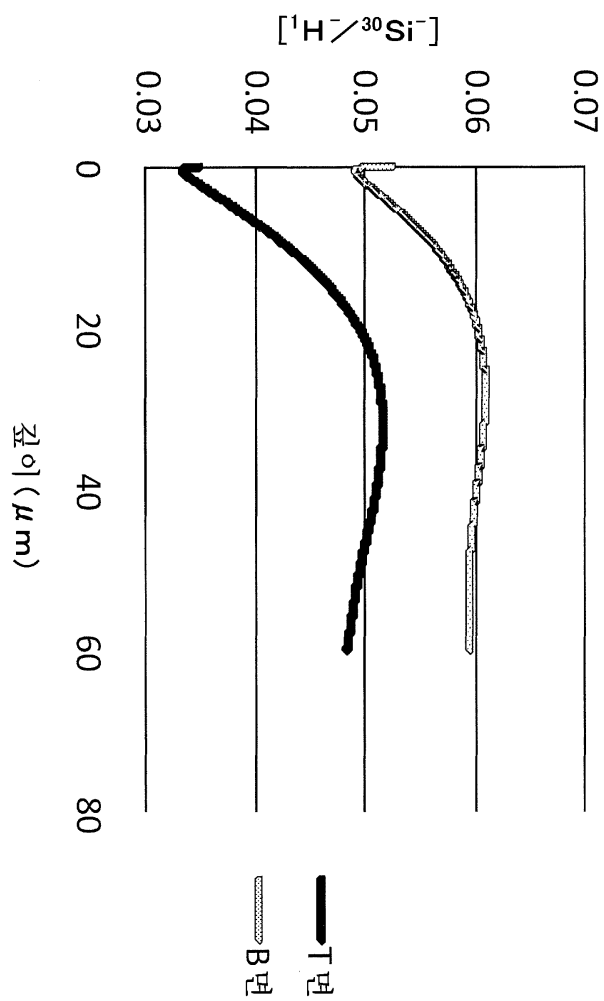
도면1



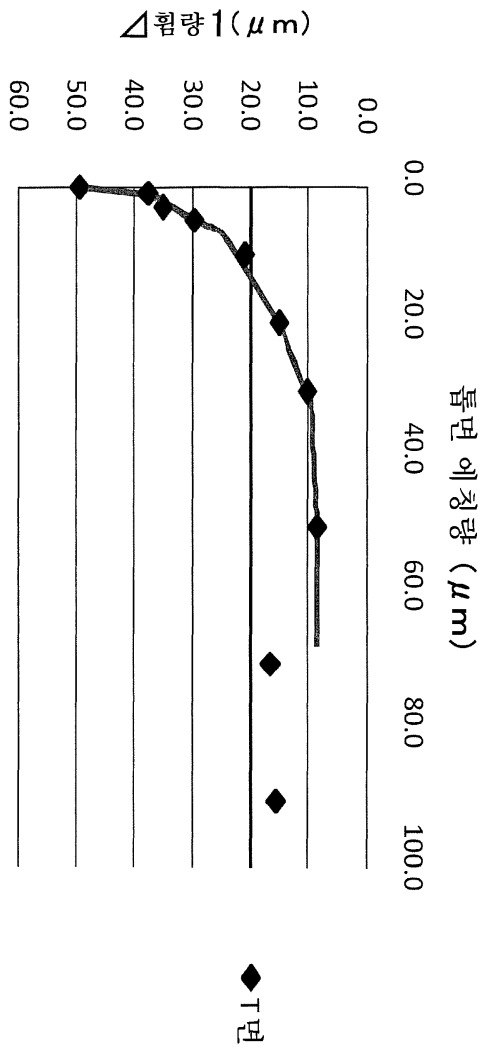
도면2



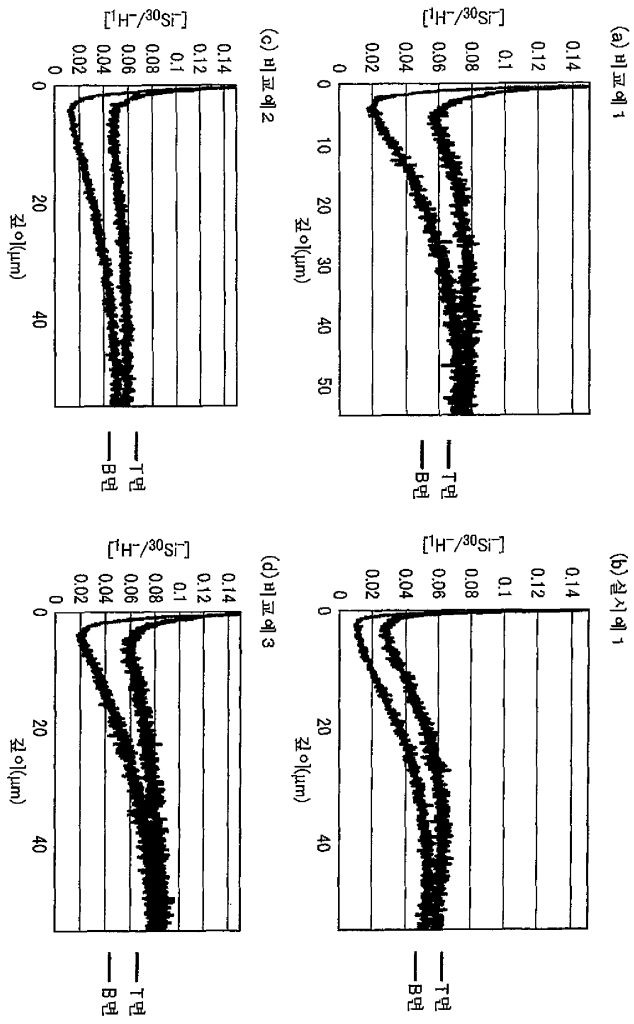
도면3



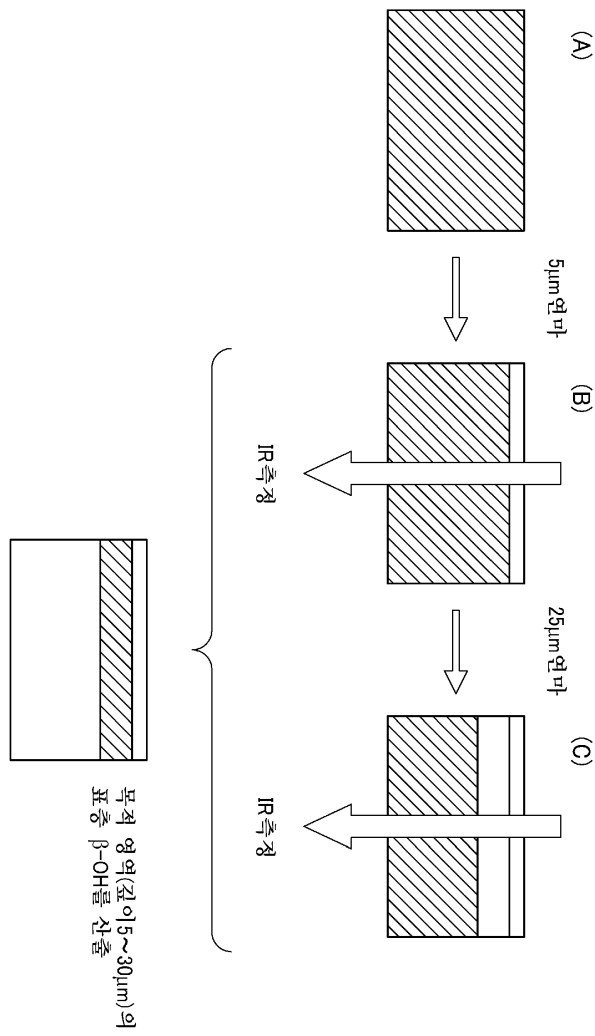
도면4



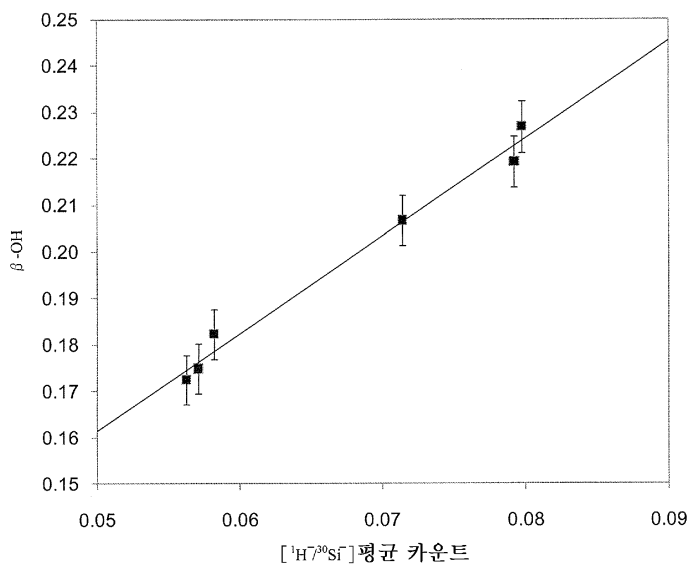
도면5



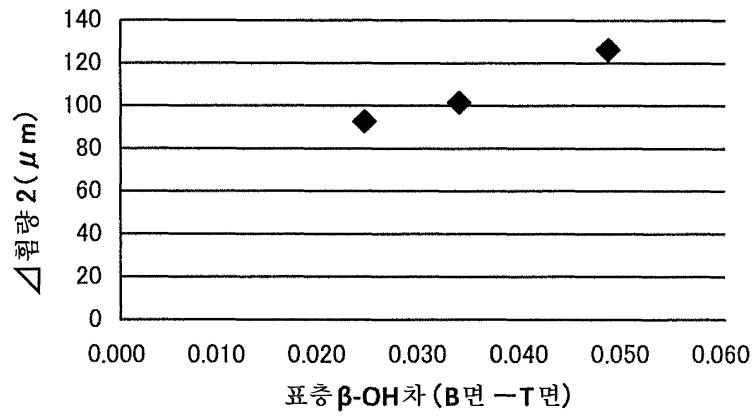
도면6



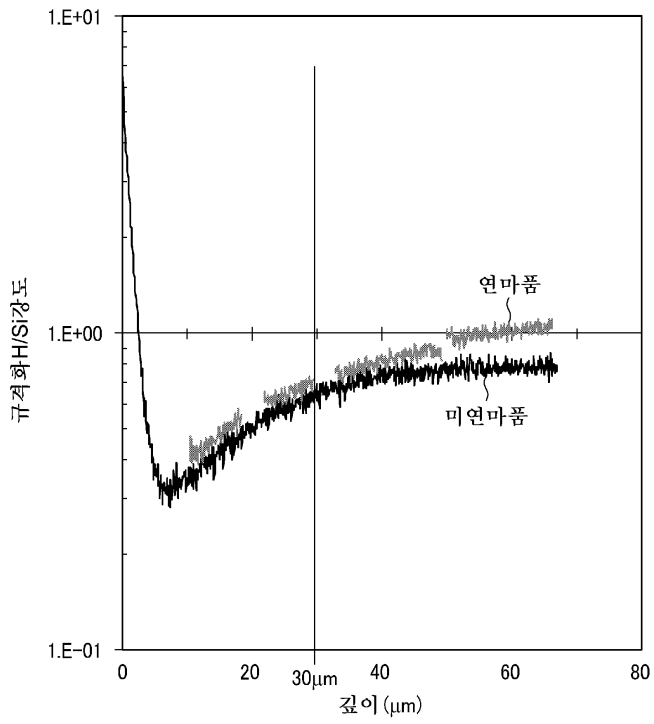
도면7



도면8



도면9



도면10

