(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 6 月 26 日(26.06.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/098159 A1

(51) 国際特許分類:
C03C 15/00 (2006.01) *C03C 19/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/083984

(22) 国際出願日: 2013 年 12 月 18 日(18.12.2013)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2012-276843 2012 年 12 月 19 日(19.12.2012) JP
特願 2013-139813 2013 年 7 月 3 日(03.07.2013) JP

(71) 出願人: 旭硝子株式会社(**ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED**) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 堀江 満(**HORIE, Mitsuru**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 木村 宏(**KIMURA, Hiroshi**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 泉名 謙治, 外(**SENMYO, Kenji** et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町１７番地 ＳＩＡ神田スクエア４階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

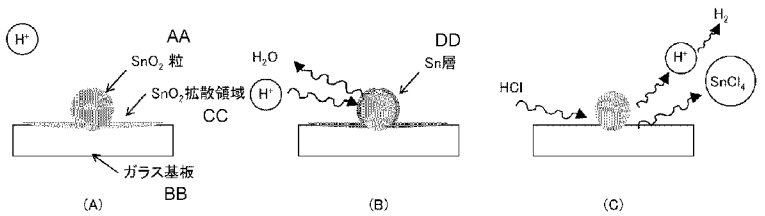
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: METHOD FOR REMOVING FOREIGN MATTER FROM SURFACE OF GLASS SUBSTRATE

(54) 発明の名称 : ガラス基板表面の異物除去方法

[図2]



AA SnO_2 particle
BB Glass substrate
CC SnO_2-diffused region
DD Sn layer

(57) **Abstract**: Provided is a method suitable for the removal of dross, and in particular mold-remnant dross, present in the surface of a glass substrate manufactured using a float process. The method for removing foreign matter from the surface of a glass substrate is characterized in that: at least one metal selected from the group consisting of zinc, iron, and aluminum, and an inorganic acid aqueous solution having a pH of 3 or less and containing at least one type of ion selected from the group consisting of chlorine ions, iodine ions, bromine ions, fluorine ions and sulfuric acid ions are each supplied, so that the amount of the inorganic acid and the metal supplied per unit area is at least 1g/m^2, to the glass substrate surface that makes contact with the molten metal bath when manufacturing a glass substrate using a float process; and after the surface has been etched, the etched surface is subjected to mechanical or chemical polishing so that the polishing amount is 0.1-2μm.

(57) 要約: フロート法で製造されたガラス基板表面に存在するドロス、特に、型残りドロスの除去に好適な方法の提供。 塩素イオン、ヨウ素イオン、臭素イオン、フッ素イオン、及び、硫酸イオンからなる群から選択される少なくとも１つのイオンを含むｐＨ３以下の無機酸水溶液と、亜鉛、鉄及びアルミニウムからなる群から選択される少なくとも１種の金属とを、それぞれ、前記無機酸及び前記金属の単位面積当たりの供給量が１ｇ／ｍ^{2}以上となるように、フロート法で製造されたガラス基板の溶融金属浴との接触面に供給して、該面をエッチング処理した後、該エッチング処理された面を、研磨量が０．１μｍ以上２μｍ以下になるように、機械研磨又は化学機械研磨することを特徴とする、ガラス基板表面の異物除去方法。

WO 2014/098159 A1

明　細　書

発明の名称 ： ガラス基板表面の異物除去方法

技術分野

[0001] 本発明は、ガラス基板表面の異物除去方法に関する。

背景技術

[0002] 現在、ガラス基板の主要な製造方法はフロート法である。これは、溶融金属浴と呼ばれる溶融金属スズを満たした浴面上に、溶融ガラスを連続的に流してガラスリボンを形成し、このガラスリボンを溶融金属浴面に沿って浮かしながら前進させて成板する方法であり、平坦性の高いガラス基板を大量に生産する上で極めて優れている。

[0003] しかし、このフロート法では、溶融スズと接するガラスリボンの下面側にドロス（ｄｒｏｓｓ）と呼ばれる異物が発生する場合がある。

ドロスは、蛍光灯下でガラスを目視観察する等した場合、点状に散見される凸状の付着欠点である。フロート法で製造されるガラスリボンの場合、発生するドロスは、溶融金属浴の金属成分である金属スズの酸化物、すなわち、酸化スズ（SnO_2）を主成分とする酸化スズ系のドロスが多い。

[0004] フロート法で製造されたガラス基板の用途によっては、基板表面にこのような酸化スズ系のドロスが存在すると問題となる。具体的には、フロート法で製造されたガラス基板の用途が、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイパネル等のフラットパネルディスプレイ用ガラス基板の場合、基板表面に酸化スズ系のドロスが存在すると、基板表面に形成される配線を断線させるおそれがある。このため、基板表面に見つかった酸化スズ系のドロスは、ガラス基板表面を２μｍ以上研磨することによって除去されている。

生産性の向上の観点からは、この研磨量を少なくすることが望ましい。このため、研磨を実施する前に、ガラス基板表面に存在する酸化スズ系のドロスをある程度除去しておくことが望ましい。

[0005] フロート法で製造されたガラス基板表面から、スズ又はスズ化合物からな

る異物を除去する方法として、特許文献１には、２価のクロムイオンを含む無機酸水溶液にフロートガラス基板を浸漬して、基板表面に存在する微小な異物を溶解して除去する方法が開示されている。

また、特許文献２には、フッ化水素酸水溶液又は２価のクロムイオンを含む酸性水溶液に該ガラス基板を浸漬して、基板表面に存在する微小な異物を除去した後、該基板表面を研磨する方法が開示されている。

[0006] しかしながら、２価のクロムイオンを含む酸性水溶液を使用した場合、毒性のある六価クロムを発生するおそれがあるため、廃液処理の負担が大きい。

一方、ガラスに対してエッチング作用があるフッ化水素酸水溶液にガラス基板を浸漬すると、基板表面にピットと呼ばれる凹欠点を生じさせるおそれがある。このような凹欠点が生じた場合、基板表面の研磨量を増加させる必要がある。

[0007] フラットパネルディスプレイパネルのカバーガラス、モバイルＰＣやスマートフォン、携帯電話、携帯情報端末（ＰＤＡ）、携帯型ゲーム機器等の携帯機器のカバーガラスとして用いられるガラス基板の場合も、基板表面に最大径が１０μｍ以上のドロスが存在すると、目視により確認できるため、ガラス基板の欠点となる。

なお、こちらの場合、酸化スズ系のドロスだけでなく、他の金属酸化物を主成分とするドロス、たとえば、アルミナ（Al_2O_3）やジルコニア（ZrO_2）を主成分とするドロスや、ガラスカレットを主成分とするドロスも問題となる。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：日本特開平９－２９５８３２号公報

特許文献2：日本特開平９－２９５８３３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明者らは、鋭意検討した結果、フロート法で製造されたガラス基板の表面に発生する酸化スズ系のドロスには異なる複数の形態があることを見出した。

第１の形態は、寸法が数百ｎｍオーダーの粒が集合した形態のものであり、以下、本明細書において、「通常ドロス」と呼ぶ。この通常ドロスは、ガラスリボンの搬送ローラに付着していた酸化スズの粒子が、ガラスリボンに転写されることによって発生すると考えられる。

なお、上記した酸化スズ系以外のドロス、すなわち、アルミナ（Al_2O_3）やジルコニア（ZrO_2）を主成分とするドロスや、ガラスカレットを主成分とするドロスの発生原因も同様であると考えられる。

[0010] 第２の形態は、寸法が数μｍの粒状の酸化スズを中心とし、該粒状の酸化スズの周囲に数十ｎｍの薄膜状の酸化スズが広がったもので、以下、本明細書において、「型残りドロス」と呼ぶ。この型残りドロスは、ガラスリボンの下面側に付着していた金属スズが、搬送ローラによって押しつぶされる過程で酸化スズとなったものと考えられる。

[0011] これらの酸化スズ系のドロスのうち、数百ｎｍオーダーの粒が集合した通常ドロスは、基板表面に形成させる配線を断線させるおそれがなく、また、基板表面の研磨により比較的容易に除去できる。

一方、型残りドロスの場合、粒状の部分は、研磨により比較的容易に除去できるが、その周囲に存在する薄膜状の部分は研磨の圧力がかかりにくく、また硬度も高く摩滅しにくいため、図１に示すように、研磨量を大きくしても完全に除去するのが困難である。

しかも、型残りドロスのうち、数十ｎｍの薄膜状の部分は、検査により検出することが困難である。

[0012] 本発明は、上記の問題を解決するため、フロート法で製造されたガラス基板表面に存在するドロス、特に、型残りドロスの除去に好適な方法を提供することを目的とする。

また、本発明は、通常ドロス、及び後述する酸化スズ系以外のドロスの除去に好適な方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明は、上記の目的を達成するため、塩素イオン、ヨウ素イオン、臭素イオン、フッ素イオン、及び硫酸イオンからなる群から選択される少なくとも１つのイオンを含むｐＨ３以下の無機酸水溶液と、亜鉛、鉄及びアルミニウムからなる群から選択される少なくとも１種の金属とを、それぞれ、前記無機酸及び前記金属の単位面積当たりの供給量が１ｇ／m^2以上となるように、フロート法で製造されたガラス基板の溶融金属浴との接触面に供給して、該面をエッチング処理した後、該エッチング処理された面を、研磨量が０．１μｍ以上２μｍ以下になるように、機械研磨又は化学機械研磨することを特徴とする、ガラス基板表面の異物除去方法（１）（以下、本発明の方法（１）と称することがある。）を提供する。

[0014] 本発明の方法（１）において、前記無機酸水溶液が塩化水素（ＨＣｌ）を０．１質量％以上含有することが好ましい。

また、本発明の方法（１）において、前記無機酸水溶液が硫酸（H_2SO_4）を０．１質量％以上含有することが好ましい。

また、本発明の方法（１）において、前記無機酸水溶液がフッ化水素（ＨＦ）を０．５～２０質量％含有することが好ましい。

[0015] さらに、本発明は、塩酸、及び硫酸からなる群から選択される、ｐＨ３以下の無機酸水溶液と、フッ化水素（ＨＦ）水溶液と、亜鉛、鉄及びアルミニウムからなる群から選択される少なくとも１種の金属とを、それぞれ、前記無機酸水溶液、前記フッ化水素水溶液、及び前記金属の単位面積当たりの供給量が、１ｇ／m^2以上、０．０５ｇ／m^2以上、及び、１ｇ／m^2以上となるように、フロート法で製造されたガラス基板の溶融金属浴との接触面に供給して、該面をエッチング処理することを特徴とする、ガラス基板表面の異物除去方法（２）（以下、本発明の方法（２）と称することがある。）を提供する。

[0016] 本発明の方法（２）において、前記無機酸水溶液が、０．１質量％以上の塩化水素（ＨＣｌ）水溶液であることが好ましい。

本発明の方法（２）において、前記無機酸水溶液が、０．１質量％以上の硫酸（H_2SO_4）水溶液であることが好ましい。

本発明の方法（２）において、前記フッ化水素水溶液が、フッ化水素を０．１～３質量％含有することが好ましい。

本発明の方法（２）において、前記フッ化水素水溶液が、フッ化水素を０．５～２０質量％含有することが好ましい。

[0017] 本発明の方法（１）及び（２）において、前記金属は、溶媒中に分散されたスラリーとして、供給することが好ましい。

該スラリーは、前記金属の含有量が１質量％以上であることが好ましい。

本発明の方法（１）及び（２）において、亜鉛、鉄及びアルミニウムからなる群から選択される少なくとも１種の金属に加えて、マンガン、マグネシウム及びニッケルからなる群から選択される少なくとも１種の金属を、前記面に供給してもよい。

[0018] 本発明の方法（１）及び（２）において、前記エッチング処理する面に対し、水、又はｐＨ１０以上のアルカリ水溶液を洗浄液とする予備洗浄を行ってもよい。

[0019] 本発明の方法（１）において、前記ガラス基板は、フラットパネルディスプレイ用のガラス基板であることが好ましい。

[0020] 本発明の方法（２）において、前記ガラス基板は、カバーガラス用のガラス基板であることが好ましい。

[0021] また、本発明は、本発明の方法（１）及び（２）により処理されたガラス基板を提供する。

発明の効果

[0022] 本発明によれば、フロート法で製造されたガラス基板表面に存在する酸化スズ系のドロス、特に、研磨による除去が困難な型残りドロスを極めて速やかに除去できる。

特に、本発明の方法（１）では、塩素イオン、ヨウ素イオン、臭素イオン、フッ素イオン、及び硫酸イオンからなる群から選択される少なくとも１つのイオンを含む無機酸水溶液と、亜鉛、鉄及びアルミニウムからなる群から選択される少なくとも１種の金属と、をガラス基板のエッチング面に供給するため、ガラス基板をエッチング処理液に浸漬させる方法に比べて廃液の発生量が少なく、かつ、有毒な六価クロムが発生するおそれがないため、廃液処理の負担が緩和される。

また、本発明の方法（１）では、ガラス基板表面を、型残りドロスのなく、平滑な状態にするための研磨量が、０．１μｍ以上２μｍ以下と少なくて済むため、ガラス基板の生産性が向上する。

[0023] 本発明の方法（２）によれば、フロート法で製造されたガラス基板表面に存在する酸化スズ系のドロスのうち通常ドロス、及び、酸化スズ系以外のドロスを極めて速やかに除去できる。

本発明の方法（２）では、塩酸、および硫酸からなる無機酸水溶液と、フッ化水素水溶液と、亜鉛、鉄及びアルミニウムからなる群から選択される少なくとも１種の金属と、を、ガラス基板のエッチング処理面に供給するため、エッチング処理液に浸漬させる方法に比べて廃液の発生量が少なく、かつ、有毒な六価クロムが発生するおそれがないため、廃液処理の負担が緩和される。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]図１は、通常ドロス、型残りドロスのそれぞれについて、ガラス基板の研磨量と、該ガラス基板表面に存在するドロスの消失率と、の関係を示したグラフである。

[図2]図２（Ａ）～（Ｃ）は、本発明の方法（１）におけるエッチング処理の機構を示した模式図である。

[図3]図３は、実施例２、比較例２及び比較例３について、ガラス基板の研磨量と、該ガラス基板表面に存在する型残りドロスの消失率との関係を示したグラフである。

[図4]図４は、実施例３、及び比較例４について、ガラス基板の研磨量と、該ガラス基板のスズ接触面に存在する通常ドロスの消失率との関係を示したグラフである。

発明を実施するための形態

[0025] 以下、本発明の方法（１）及び（２）を説明する。

＜本発明の方法（１）＞

本発明の方法（１）は、フロート法で製造されたガラス基板表面に存在する酸化スズ系のドロス、特に、型残りドロスを除去する方法である。

本発明の方法（１）は、基板表面に酸化スズ系のドロスが存在すると、基板表面に形成される配線を断線させるおそれがある、フラットパネルディスプレイ用ガラス基板へ適用するのに好適である。

本発明の方法（１）では、塩素イオン、ヨウ素イオン、臭素イオン、フッ素イオン、及び硫酸イオンからなる群から選択される少なくとも１つのイオンを含むｐＨ３以下の無機酸水溶液と、亜鉛、鉄及びアルミニウムからなる群から選択される少なくとも１種の金属とを、それぞれ、該無機酸及び該金属の単位面積当たりの供給量が１ｇ／m^2以上となるように、フロート法で製造されたガラス基板の溶融金属浴との接触面に供給して、該面をエッチング処理した後、該エッチング処理された面を、研磨量が０．１μｍ以上２μｍ以下になるように機械研磨又は化学機械研磨する。

図１は、通常ドロス、及び型残りドロスのそれぞれについて、ガラス基板の研磨量と、ドロスの消失率と、の関係を示したグラフである。ここで、ドロスの消失率とは、同一の研磨量でドロスが各１点ずつ付着した複数のサンプル（寸法５０ｍｍ角、無アルカリガラス）を研磨し、その合計数に対するドロスが除去されたサンプル数の割合であり、全てのサンプルについて、研磨量を増やしつつ、ドロス（通常ドロス、及び型残りドロス）の除去を確認した。この点については、後述する実施例２～３、及び比較例２～４の場合も同様である。なお、通常ドロスのサンプル数は１６、型残りドロスのサンプル数は３７である。

サンプルの研磨は、発泡ポリウレタン製の研磨パッド（Ｄ硬度：３０度、ＪＩＳ　Ｋ６２５３、２０１２年制定）、酸化セリウムを研磨剤として使用し、４Ｂ片面研磨機（浜井産業社製：商品名４ＢＴ、研磨荷重　５ｋＰａ）により実施した。

[0026] 図２（Ａ）～（Ｃ）は、本発明の方法（１）におけるエッチング処理の機構を示した模式図である。図２（Ａ）～（Ｃ）に示すガラス基板は、その上面がフロート法での製造時における溶融金属浴との接触面である。

以下、本明細書において、フロート法での製造時における溶融金属浴との接触面のことを、「ガラス基板のスズ接触面」ともいう。

図２（Ａ）において、ガラス基板のスズ接触面（上面）には型残りドロスが存在している。この型残りドロスは、寸法が数μｍの酸化スズ粒を中心とし、該SnO_2粒子からガラス基板上に、SnO_2拡散領域が、厚さ数十ｎｍの薄膜状に形成されている。

[0027] 図示した例では、塩素イオン、ヨウ素イオン、臭素イオン、フッ素イオン、及び硫酸イオンからなる群から選択される少なくとも１つのイオンを含むｐＨ３以下の無機酸水溶液として、塩化水素水溶液を使用し、亜鉛、鉄及びアルミニウムからなる群から選択される少なくとも１種の金属として、亜鉛（Ｚｎ）を使用した。

[0028] ガラス基板のスズ接触面（上面）に供給された亜鉛（Ｚｎ）と、塩化水素と、が反応して活性水素（H^+）が発生する（下記式（１））。

$$Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + 2H^+\uparrow \quad (1)$$

このようにして発生した活性水素（H^+）が、図２（Ｂ）に示すように、ガラス基板のスズ接触面（上面）に存在する型残りドロスに作用し、SnO_2粒の表面及びSnO_2拡散領域に存在する酸化スズ（SnO_2）を金属スズ（Ｓｎ）へと還元させる（下記式（２））。

$$SnO_2 + 4H^+ \rightarrow Sn + 2H_2O \quad (2)$$

なお、図２（Ｂ）では、活性水素による作用で金属スズ（Ｓｎ）へと還元された部位を、濃いグレートーンで示した。

[0029] そして、還元により金属スズ（Ｓｎ）となった部位が塩化水素（ＨＣｌ）と反応して、図２（Ｃ）に示すように、四塩化スズ（$SnCl_4$）として、ガラス基板のスズ接触面（上面）から除去される（下記式（３））。

$$Sn + 4HCl \rightarrow SnCl_4 + 2H_2\uparrow \quad (3)$$

[0030] この結果、図２（Ｃ）に示すように、ガラス基板のスズ接触面（上面）には、SnO_2粒のみが存在する状態となる。SnO_2粒は高さがあるため、続いて実施する機械研磨又は化学研磨時に圧力が加わることによって容易に除去できる。そのため結果的に少ない研磨量で型残りドロスを除去できる。

なお、エッチング処理の条件によっては、図２（Ｂ）に示す手順でSnO_2粒が全て金属スズへと還元される。この場合、図２（Ｃ）に示す手順でガラス基板のスズ接触面（上面）から型残りドロスが全て除去される。

但し、型残りドロスが除去された部位には凹欠点が生じるため、エッチング処理の実施後には研磨の実施が必要となる。

[0031] 本発明の方法（１）において、塩素イオン、ヨウ素イオン、臭素イオン、フッ素イオン、及び硫酸イオンからなる群から選択される少なくとも１つのイオンを含む無機酸水溶液を使用するのは、上記（１）及び（３）に示す反応の進行には、塩素イオン、ヨウ素イオン、臭素イオン、フッ素イオン、又は硫酸イオンの存在が必要となるからである。

上記のイオンを含む無機酸水溶液としては、塩化水素以外に、フッ化水素、臭化水素（ＨＢｒ）、ヨウ化水素（ＨＩ）、過塩素酸（$HClO_4$）、ヨウ素酸（HIO_3）又は硫酸（H_2SO_4）の水溶液を用いることができ、これらの酸を複数含む水溶液も用いることができる。

これらの中でも、塩化水素、硫酸（H_2SO_4）又はフッ化水素の水溶液が、エッチング作用の高さ、入手しやすさ等の理由から好ましく、塩化水素水溶液がより好ましい。

[0032] 本発明の方法（１）において、ｐＨ３以下の無機酸水溶液をエッチング処理液として使用するのは、エッチング処理液のｐＨが３よりも高いと、型残りドロスの主成分である酸化スズが不動態化して、エッチング処理が進行し

なくなるからである。ｐＨ２以下の無機酸水溶液を使用することがより好ましく、ｐＨ１以下の無機酸水溶液を使用することがさらに好ましい。

[0033] ｐＨ３以下の無機酸水溶液として塩化水素水溶液を使用する場合、塩化水素を０．１質量％以上含有する水溶液であることが、エッチング作用を発揮するうえで好ましく、１質量％以上含有する水溶液であることがより好ましく、１０質量％以上含有する水溶液であることがさらに好ましい。

但し、装置の腐食防止等の観点からは、塩化水素含有量は３５質量％以下であることが好ましく、３０質量％以下であることがより好ましい。

[0034] ｐＨ３以下の無機酸水溶液として硫酸（H_2SO_4）水溶液を使用する場合、硫酸（H_2SO_4）を０．１質量％以上含有する水溶液であることが、エッチング作用を発揮するうえで好ましく、１質量％以上含有する水溶液であることがより好ましく、１０質量％以上含有する水溶液であることがさらに好ましい。

但し、装置の腐食防止及び金属硫化物の生成の抑制の観点からは、硫酸（H_2SO_4）含有量は５０質量％以下であることが好ましく、４０質量％以下であることがより好ましい。

[0035] ｐＨ３以下の無機酸水溶液としてフッ化水素水溶液を使用する場合、フッ化水素を０．５～２０質量％含有する水溶液であることが好ましい。

フッ化水素を０．５質量％以上含有する水溶液であれば、型残りドロスのエッチング作用が十分になる。一方、フッ化水素を２０質量％以下含有する水溶液であれば、フッ化水素によるガラス基板のエッチング作用により、ガラス基板のスズ接触面にピットを呼ばれる凹欠点を生じさせるおそれがない。

フッ化水素の含有量は、１～１５質量％であることがより好ましい。フッ化水素の含有量が１～１５質量％であれば、エッチングレートを制御しやすくなり、且つ、前記水溶液の寿命を長くできる。

[0036] 本発明の方法（１）では、亜鉛（Ｚｎ）以外に、鉄（Ｆｅ）又はアルミニウム（ＡＩ）を使用することができる。これらの金属の存在下で、上記式（

１）の反応が進行するからである。これらの金属は２種以上併用してもよい。

これらの中でも、亜鉛（Ｚｎ）が、エッチング作用の高さから好ましい。

本発明の方法（１）では、亜鉛、鉄及びアルミニウムからなる群から選択される少なくとも１種の金属に加えて、マンガン（Ｍｎ）、マグネシウム（Ｍｇ）及びニッケル（Ｎｉ）からなる群から選択される少なくとも１種の金属を併用してもよい。これらの金属の併用により、上記式（１）の反応が促進されることが期待される。

[0037] 亜鉛、鉄及びアルミニウムからなる群から選択される少なくとも１種の金属、及び、これらの金属と併用する場合がある、マンガン（Ｍｎ）、マグネシウム（Ｍｇ）及びニッケル（Ｎｉ）からなる群から選択される少なくとも１種の金属は、金属粉末として、ガラス基板のスズ接触面に供給することも可能である。但し、大気雰囲気下のような酸素が存在する雰囲気下で金属粉末を供給すると、爆発のおそれがあるため、窒素やアルゴン等の不活性ガス雰囲気下で、エッチング処理を実施する必要がある。

酸素が存在する雰囲気下でエッチング処理を実施する場合、亜鉛（Ｚｎ）等の金属を溶媒に分散させたスラリーとして、ガラス基板のスズ接触面に供給することが好ましい。この目的で使用する溶媒としては、水等を使用できる。また、この溶媒には、ポリエチレングリコール等の粘性調整剤を加えてもよい。

スラリーとして、亜鉛等の金属を供給する場合、スラリー中の金属の含有量が１質量％以上であることが、エッチング作用を発揮するうえで好ましく、５質量％以上含有することがより好ましく、１０質量％以上含有することがさらに好ましい。スラリー中の金属の含有量が１０質量％以上であれば、エッチングレートが高くなるうえで好ましい。

特に好ましくは、スラリー中の金属の含有量は、１５質量％以上７０質量％以下である。

[0038] ｐＨ３以下の無機酸水溶液は、単位面積当たりの無機酸の供給量（無機酸

水溶液が塩化水素水溶液の場合は、塩化水素水溶液の供給量）が１ｇ／ｍ^{2}以上となるようにガラス基板のスズ接触面に供給する。単位面積当たりの無機酸の供給量が１ｇ／ｍ^{2}未満だと、型残りドロスのエッチング作用が不十分になる。

単位面積当たりの無機酸の供給量は、５ｇ／ｍ^{2}以上であることが好ましく、１０ｇ／ｍ^{2}以上であることがより好ましく、２０ｇ／ｍ^{2}以上であることがさらに好ましい。単位面積当たりの無機酸の供給量が２０ｇ／ｍ^{2}以上であれば、エッチングレートが高くなるうえで好ましい。特に好ましくは、単位面積当たりの無機酸の供給量は、２５ｇ／ｍ^{2}以上２００ｇ／ｍ^{2}以下である。

[0039] 亜鉛、鉄及びアルミニウムからなる群から選択される少なくとも１種の金属は、単位面積当たりの供給量が１ｇ／ｍ^{2}以上となるようにガラス基板のスズ接触面に供給する。ここで、亜鉛等の金属を溶媒に分散させたスラリーとして供給する場合、該スラリーに含まれる各金属の単位面積当たりの供給量が１ｇ／ｍ^{2}以上となるように供給する。

単位面積当たりの金属の供給量が１ｇ／ｍ^{2}未満だと、型残りドロスのエッチング作用が不十分になる。

単位面積当たりの金属の供給量は、２ｇ／ｍ^{2}以上であることが好ましく、５ｇ／ｍ^{2}以上であることがより好ましく、１０ｇ／ｍ^{2}以上であることがさらに好ましい。特に好ましくは、単位面積当たりの金属の供給量は、１２ｇ／ｍ^{2}以上１００ｇ／ｍ^{2}以下である。

[0040] ｐＨ３以下の無機酸水溶液の供給形態は特に限定されない。例えば、ガラス基板のスズ接触面に対して、ノズル等を用いて無機酸水溶液を噴射してもよく、ロールコーター等を用いて、無機酸水溶液を塗布してもよい。

亜鉛等の金属を溶媒に分散させたスラリーとして供給する場合も同様であり、ガラス基板のエッチング面に対して、ノズル等を用いてスラリーを噴射してもよく、ロールコーター等を用いて、スラリーを塗布してもよい。また、フローコートやカーテンコート等と呼ばれる液循環塗布方式も可能である。

亜鉛等の金属を金属粉末として供給する場合、ノズル等を用いて金属粉末を噴射してもよく、ふるいを用いる方法や静電気を用いる方法も使用可能である。

ｐＨ３以下の無機酸水溶液、及び亜鉛等の金属は、ガラス基板のスズ接触面全体に供給してもよいし、ガラス基板のスズ接触面のうち、型残りドロスが存在する部位のみに供給してもよい。後者の場合、型残りドロスが存在する部位の面積は通常１ｍ^{2}より小さいため、該当する部位の面積を１ｍ^{2}までスケールアップした場合の供給量が１ｇ／ｍ^{2}以上になるように、ｐＨ３以下の無機酸水溶液、及び亜鉛等の金属を供給する。

[0041] 図２（Ａ）～（Ｃ）では、ガラス基板のスズ接触面が上面になっているが、エッチング処理する際のガラス基板の向きはこれに限定されず、ガラス基板のスズ接触面を下面とした状態でエッチング処理を実施してもよい。この場合、ガラス基板の下方から、ｐＨ３以下の無機酸水溶液、及び亜鉛等の金属を供給する。

[0042] 前記エッチング処理時間は、０．１秒以上であることが、型残りドロスのエッチング作用を発揮するうえで好ましく、１秒以上であることがより好ましく、１０秒以上であることがさらに好ましい。

無機酸水溶液として、フッ化水素水溶液を使用する場合、エッチング処理時間が長すぎると、フッ化水素によるガラスのエッチング作用により、ガラス基板のスズ接触面にピットと呼ばれる凹欠点を生じさせるおそれがある。このため、エッチング処理時間は、３００秒以下であることが好ましく、６０秒以下であることがより好ましい。

[0043] 本発明の方法（１）においては、エッチング処理の実施後、ガラス基板のスズ接触面を、水、アルカリ性洗剤、酸性洗剤、又は希釈した酸を用いて洗浄する。

[0044] 本発明の方法（１）では、上記の手順でエッチング処理されたガラス基板のスズ接触面を、研磨量が０．１μｍ以上２μｍ以下になるように機械研磨又は化学機械研磨する。

図２（Ｃ）に示すように、ガラス基板のスズ接触面（上面）にSnO_2粒が存在する場合、この研磨処理によって除去される。一方、エッチング処理によって、ガラス基板のスズ接触面に存在していた型残りドロスが全て除去された場合、型残りドロスが除去された部位に生じた凹欠点が、この研磨処理によって平坦化される。

なお、ガラス基板のスズ接触面に型残りドロス以外の形態のドロス、すなわち、通常ドロスが存在していた場合、上述したエッチング処理を実施し、該エッチング処理された面（スズ接触面）を機械研磨又は化学機械研磨することによって、通常ドロスは除去される。

[0045] ガラス基板のスズ接触面に対して裏面側、すなわち、フロート法による製造時に、ガラスリボンが溶融金属浴で接触していなかった側の面にも、酸化スズ（SnO_2）で覆われた金属スズを主成分とする異物が存在する場合がある。このような場合、本発明の方法をガラス基板のスズ接触面に対して裏面側に適用することで、すなわち、該裏面側に対して上述したエッチング処理を実施し、該エッチング処理された面を機械研磨又は化学機械研磨することによって、酸化スズ（SnO_2）で覆われた金属スズを主成分とする異物を容易に除去できる。

[0046] 機械研磨及び化学機械研磨には、ガラス基板の研磨に使用される通常の手順を適用することができる。たとえば、機械研磨の場合、発泡ポリウレタン製の研磨パッドと、コロイダルシリカ、アルミナ、ジルコニア等の研磨剤とを使用し、４Ｂ片面研磨機、オスカー式研磨機、又は連続式研磨機等の研磨機を用いて所定の研磨荷重で実施する。

一方、化学機械研磨の場合、発泡ポリウレタン製の研磨パッドと、酸化セリウムを含む研磨剤とを使用し、４Ｂ片面研磨機、オスカー式研磨機、又は連続式研磨機等の研磨機を用いて所定の研磨荷重で実施する。

機械研磨及び化学機械研磨のいずれの場合も、研磨荷重は２０～２００ｇ／ｃｍ^{2}であることが好ましい。

研磨荷重が２０ｇ／ｃｍ^{2}以上であれば、研磨速度が速く、所定の研磨量を

達成するのに短時間で済む。一方、研磨荷重が２００ｇ／ｃｍ^{2}以下であれば、ガラス基板端部にクラックが発生した場合でも該クラックが伸張せず、ガラス基板が破損するおそれがない。

研磨荷重は、４０～１９０ｇ／ｃｍ^{2}であることがより好ましく、６０～１８０ｇ／ｃｍ^{2}であることがさらに好ましい。

機械研磨、化学機械研磨のいずれの場合も、使用する研磨パッドの硬度がＤ硬度８０度以下、Ａ硬度（ＪＩＳ　Ｋ６２５３、２０１２年制定）１０度以上であることが好ましく、Ｄ硬度７０度以下、Ａ硬度２０以上がより好ましい。使用する研磨パッドの硬度がＤ硬度８０度以下であれば、研磨によってガラス基板のスズ接触面にキズが生じるおそれがない。一方、使用する研磨パッドの硬度がＡ硬度１０度以上であれば、研磨速度が速く、所定の研磨量を達成するのに短時間で済む。さらに、研磨を２段、３段と多段化し、各研磨段階において、上記の硬度範囲内の硬度が異なる研磨パッドを使用してもよい。

[0047] 本発明の方法（１）では、ガラス基板のスズ接触面に対して、上述したエッチング処理を実施し、該エッチング処理された面（スズ接触面）を機械研磨又は化学機械研磨することによって、該スズ接触面に存在していた型残りドロスが除去される。ガラス基板のスズ接触面に型残りドロス以外の形態のドロス、すなわち、通常ドロスが存在している場合は、これらのドロスも除去される。

[0048] 本発明の方法（１）は、フロート法で製造されたガラス基板に幅広く適用できるが、型残りドロスの存在が問題となるフラットパネルディスプレイ用のガラス基板に適用するのが特に好ましい。

[0049] ＜本発明の方法（２）＞

本発明の方法（２）は、フロート法で製造されたガラス基板表面に存在するドロスを除去する方法であり、酸化スズ系のドロスのうち、通常ドロス、及び、酸化スズ系以外のドロスの両方を除去対象とする。

なお、酸化スズ系のドロスのうち、通常ドロスのみを除去対象とする理由

は以下の通りである。

フラットパネルディスプレイ用のガラス基板に使用される無アルカリガラスのような粘性の高いガラスの場合、フロート法における成形域の温度が高いため、ガラスリボンの表面に付着した金属スズが燃焼し、型残りドロスが極めて発生し易い。

一方、カバーガラス等に用いられるアルミノシリケートガラスやソーダライムガラスのような粘性の低いガラスの場合、フロート法における成形域の温度が、無アルカリガラスのような粘性の高いガラスに比べると１００℃以上低いため、ガラスリボンの表面に付着した金属スズが燃焼せず、型残りドロスが発生しない。このため、通常ドロスのみを除去対象とすることができる。

[0050] 本発明の方法（２）は、製造過程で基板表面の研磨処理を通常実施しない用途のガラス基板へ適用するのに好適である。このようなガラス基板としては、たとえば、カバーガラス用のガラス基板がある。

カバーガラス用のガラス基板は、基板表面に最大径が１０μｍ以上のドロスが存在すると、目視により確認できるため、ガラス基板の欠点となるため問題となる。また、基板の表面性状、すなわち、平坦度や表面粗さに関する要求は、フラットパネルディスプレイ用のガラス基板に比べるとはるかに低いため、製造過程で基板表面の研磨処理は通常実施されず、製造コストの増加につながるため望ましくない。

[0051] 本発明の方法（２）では、塩酸、及び硫酸からなる群から選択される、ｐＨ３以下の無機酸水溶液と、フッ化水素酸（ＨＦ）水溶液と、亜鉛、鉄及びアルミニウムからなる群から選択される少なくとも１種の金属とを、それぞれ、該無機酸水溶液、該フッ化水素水溶液、及び該金属の単位面積当たりの供給量が１ｇ／m^2以上となるように、フロート法で製造されたガラス基板の溶融金属浴との接触面に供給して、該面をエッチング処理する。

[0052] 本発明の方法（２）におけるエッチング処理の機構は以下の通りである。

酸化スズ系のドロスのうち、本発明の方法（２）で除去対象とする通常ド

ロスは、ガラス基板のスズ接触面に、寸法が数百ｎｍオーダーの粒が集合した形態、すなわち、酸化スズの粒子として存在している。

ガラス基板のスズ接触面に対して、塩酸（ＨＣｌ）、及び硫酸（H_2SO_4）からなる群から選択される、ｐＨ３以下の無機酸水溶液、ならびに、亜鉛、鉄及びアルミニウムからなる群から選択される少なくとも１種の金属を供給すると、上記式（１）に示したのと同様の機構で、無機酸と金属とが反応して活性水素（H^+）が発生する。

発生した活性水素（H^+）は、ガラス基板のスズ接触面に存在する通常ドロスに作用し、上記式（２）に示したのと同様の機構で、酸化スズ（SnO_2）粒子の表面を金属スズ（Ｓｎ）へと還元させる。

さらに、還元により金属（Ｓｎ）となった部位が無機酸と反応して、上記式（３）に示したのと同様の機構で、四塩化スズ（$SnCl_4$）（又は硫酸スズ（$SnSO_4$））として、ガラス基板のスズ接触面から除去される。

[0053] 一方、酸化スズ系以外のドロス、すなわち、アルミナ（Al_2O_3）やジルコニア（ZrO_2）を主成分とするドロスや、ガラスカレットを主成分とするドロスについては、ガラス基板に対する、フッ化水素のエッチング作用により除去される。すなわち、アルミナ（Al_2O_3）やジルコニア（ZrO_2）を主成分とするドロスは、ガラス基板がエッチングされることにより、基板との接触面積が減少して剥離する。ガラスカレットを主成分とするドロスについても、上記と同様、ガラス基板がエッチングされることにより、基板との接触面積が減少して剥離する。また、ドロス自体が、フッ化水素のエッチング作用により消滅する場合もある。

但し、本発明の方法におけるフッ化水素のエッチング作用は、特許文献２で開示の方法のような、フッ化水素水溶液にガラス基板を浸漬する方法に比べると、エッチング作用が弱いため、基板表面にピットと呼ばれる凹欠点を生じさせるおそれがない。

[0054] 塩酸（ＨＣｌ）、及び硫酸（H_2SO_4）からなる群から選択される無機酸水溶液を使用するのは、上記式（１）及び（３）に示す反応の進行には、塩

素イオン、又は硫酸イオンの存在が必要となるからである。これらの無機酸の中で、塩化水素が、エッチング作用の高さ、入手しやすさ等の理由から好ましい。

[0055] 本発明の方法（２）において、ｐＨ３以下の無機酸水溶液をエッチング処理液として使用するのは、エッチング処理液のｐＨが３よりも高いと、通常ドロスの主成分である酸化スズ（SnO_2）が不動態化して、エッチング処理が進行しなくなるからである。ｐＨ２以下の無機酸水溶液を使用することがより好ましく、ｐＨ１以下の無機酸水溶液を使用することがさらに好ましい。

[0056] ｐＨ３以下の無機酸水溶液として塩化水素水溶液を使用する場合、塩化水素を０．１質量％以上含有する水溶液であることが、エッチング作用を発揮するうえで好ましく、１質量％以上含有する水溶液であることがより好ましく、１０質量％以上含有する水溶液であることがさらに好ましい。

但し、装置の腐食防止等の観点からは、塩化水素含有量は３５質量％以下であることが好ましく、３０質量％以下であることがより好ましい。

[0057] ｐＨ３以下の無機酸水溶液として硫酸（H_2SO_4）水溶液を使用する場合、硫酸（H_2SO_4）を０．１質量％以上含有する水溶液であることが、エッチング作用を発揮するうえで好ましく、１質量％以上含有する水溶液であることがより好ましく、１０質量％以上含有する水溶液であることがさらに好ましい。

但し、装置の腐食防止及び金属硫化物の生成の抑制の観点からは、硫酸（H_2SO_4）含有量は５０質量％以下であることが好ましく、４０質量％以下であることがより好ましい。

[0058] 一方、酸化スズ系以外のドロスを除去するには、上述したように、フッ化水素によるエッチング作用が必要となる。

本発明の方法（２）において、フッ化水素水溶液をエッチング処理液として使用するのは、上述したようにガラスに対するエッチング作用が必要となるためである。

[0059] フッ化水素酸水溶液としては、フッ化水素を０．１～３質量％含有する水溶液を使用できる。フッ化水素を０．１質量％以上含有する水溶液であれば、ガラス基板に対するフッ化水素のエッチング作用が、酸化スズ以外のドロスを除去するのに十分である。一方、フッ化水素を３質量％以下含有する水溶液であれば、ガラス基板に対するフッ化水素のエッチング作用により、ガラス基板のスズ接触面にピットを呼ばれる凹欠点を生じさせるおそれがない。

フッ化水素の含有量は、０．２～２質量％であることがより好ましい。フッ化水素の含有量が０．２～２質量％であれば、エッチングレートを制御しやすくなり、且つ、前記水溶液の寿命を長くできる。

[0060] 本発明の方法（２）において、ガラス基板のスズ接触面に生じる凹欠点があまり問題にならない場合には、フッ化水素水溶液としては、フッ化水素を０．５～２０質量％含有する水溶液を使用できる。フッ化水素を０．５質量％以上含有する水溶液であれば、酸化スズ以外のドロスのエッチング作用に加えて、ガラス基板の強度を向上させる効果が得られる。ガラス基板の強度が向上する理由は、搬送ローラとの接触により亀裂が生じた場合でも亀裂の先端がエッチングにより丸くなり、伸展しにくくなるためである。

一方、フッ化水素を２０質量％以下含有する水溶液であれば、ガラス基板に対するフッ化水素のエッチング作用により、ガラス基板のスズ接触面にピットを呼ばれる凹欠点を顕著に生じさせるおそれがない。

フッ化水素の含有量は、１～１５質量％であることがより好ましい。フッ化水素酸の含有量が１～１５質量％であれば、エッチングレートを制御しやすくなり、且つ、前記水溶液の寿命を長くできる。

[0061] 本発明の方法（２）では、亜鉛、鉄及びアルミニウムからなる群から選択される少なくとも１種の金属を使用する。これらの金属の存在下で、上記式（１）の反応が進行するからである。これらの金属は２種以上併用してもよい。

これらの中でも、亜鉛（Ｚｎ）が、エッチング作用の高さから好ましい。

[0062] 亜鉛、鉄及びアルミニウムからなる群から選択される少なくとも１種の金属に加えて、マンガン（Ｍｎ）、マグネシウム（Ｍｇ）及びニッケル（Ｎｉ）からなる群から選択される少なくとも１種の金属を併用してもよい。これらの金属の併用により、上記式（１）の反応が促進されることが期待される。

亜鉛、鉄及びアルミニウムからなる群から選択される少なくとも１種の金属、及び、これらの金属と併用する場合がある、マンガン（Ｍｎ）、マグネシウム（Ｍｇ）及びニッケル（Ｎｉ）からなる群から選択される少なくとも１種の金属は、金属粉末として、ガラス基板のスズ接触面に供給することも可能である。但し、大気雰囲気下のような酸素が存在する雰囲気下で金属粉末を供給すると、爆発のおそれがあるため、窒素やアルゴン等の不活性ガス雰囲気下でエッチング処理を実施する必要がある。

酸素が存在する雰囲気下でエッチング処理を実施する場合、亜鉛（Ｚｎ）等の金属を溶媒に分散させたスラリーとして、ガラス基板のスズ接触面に供給することが好ましい。この目的で使用する溶媒としては、水等を使用できる。また、この溶媒には、ポリエチレングリコール等の粘性調整剤を加えてもよい。

スラリーとして、亜鉛等の金属を供給する場合、スラリー中の金属の含有量が１質量％以上であることが、エッチング作用を発揮するうえで好ましく、５質量％以上含有することがより好ましく、１０質量％以上含有することがさらに好ましい。スラリー中の金属の含有量が１０質量％以上であれば、エッチングレートが高くなるうえで好ましい。特に好ましくは、スラリー中の金属の含有量は、１５質量％以上７０質量％以下である。

[0063] ｐＨ３以下の無機酸水溶液（塩化水素水溶液又は硫酸（H_2SO_4）水溶液）は、単位面積当たりの無機酸水溶液の供給量（無機酸水溶液が塩化水素水溶液の場合は塩化水素水溶液の供給量、無機酸水溶液が硫酸水溶液の場合は硫酸水溶液の供給量））が１ｇ／m^2以上となるようにガラス基板のスズ接触面に供給する。単位面積当たりの無機酸水溶液の供給量が１ｇ／m^2未満だと

、酸化スズ系のドロスである、通常ドロスのエッチング作用が不十分になる。

単位面積当たりの無機酸水溶液の供給量は、５ｇ／m^2以上であることが好ましく、１０ｇ／m^2以上であることがより好ましく、２０ｇ／m^2以上であることがさらに好ましい。単位面積当たりの無機酸水溶液の供給量が２０ｇ／m^2以上であれば、エッチングレートが高くなるうえで好ましい。特に好ましくは、単位面積当たりの無機酸水溶液の供給量は、２５ｇ／m^2以上２００ｇ／m^2以下である。

[0064] フッ化水素水溶液は、単位面積当たりのフッ化水素水溶液の供給量が０．０５ｇ／m^2以上となるようにガラス基板のスズ接触面に供給する。単位面積当たりのフッ化水素水溶液の供給量が０．０５ｇ／m^2未満だと、ガラス基板に対するフッ化水素のエッチング作用が、酸化スズ系以外のドロスの除去には不十分になる。

単位面積当たりのフッ化水素水溶液の供給量は、０．５ｇ／m^2以上であることが好ましく、２ｇ／m^2以上であることがより好ましく、５ｇ／m^2以上であることがさらに好ましい。単位面積当たりのフッ化水素水溶液の供給量が５ｇ／m^2以上であれば、エッチングレートが高くなるうえで好ましい。特に好ましくは、単位面積当たりのフッ化水素水溶液の供給量は、７ｇ／m^2以上５０ｇ／m^2以下である。

[0065] 亜鉛、鉄及びアルミニウムからなる群から選択される少なくとも１種の金属は、単位面積当たりの供給量が１ｇ／m^2以上となるようにガラス基板のスズ接触面に供給する。ここで、亜鉛等の金属を溶媒に分散させたスラリーとして供給する場合、該スラリーに含まれる金属の単位面積当たりの供給量が１ｇ／m^2以上となるように供給する。

単位面積当たりの金属の供給量が１ｇ／m^2未満だと、酸化スズ系のドロスである、通常ドロスのエッチング作用が不十分になる。

単位面積当たりの金属の供給量は、２ｇ／m^2以上であることが好ましく、５ｇ／m^2以上であることがより好ましく、１０ｇ／m^2以上であることがさら

に好ましい。特に好ましくは、単位面積当たりの金属の供給量は、１２ｇ／ｍ^{2}以上１００ｇ／ｍ^{2}以下である。

[0066] 本発明の方法（２）において、ｐＨ３以下の無機酸水溶液、フッ化水素水溶液、及び、亜鉛等の金属の供給形態については、本発明の方法（１）について記載したのと同様である。

ｐＨ３以下の無機酸水溶液、フッ化水素水溶液、及び亜鉛等の金属は、ガラス基板のスズ接触面全体に供給してもよいし、ガラス基板のスズ接触面のうち、ドロス（酸化スズ系のドロス、及び、酸化スズ系以外のドロス）が存在する部位のみに供給してもよい。後者の場合、ドロスが存在する部位の面積は通常１ｍ^{2}より小さいため、該当する部位の面積を１ｍ^{2}までスケールアップした場合の供給量が１ｇ／ｍ^{2}以上になるように、ｐＨ３以下の無機酸水溶液、及び亜鉛等の金属を供給する。

[0067] 前記エッチング処理時間は、０．１秒以上であることが、ドロス（酸化スズ系のドロス、及び、酸化スズ系以外のドロス）のエッチング作用を発揮するうえで好ましく、１秒以上であることがより好ましく、１０秒以上であることがさらに好ましい。

但し、エッチング処理時間が長すぎると、ガラス基板に供給された上記水溶液が乾燥してしみになる恐れがある。このため、エッチング処理時間は、３００秒以下であることが好ましく、６０秒以下であることがより好ましい。

[0068] 本発明の方法（２）において、エッチング処理の実施後は、ガラス基板のスズ接触面を、水、アルカリ性洗剤、酸性洗剤、又は希釈した酸を用いて洗浄する。

[0069] 本発明の方法（２）は、フロート法で製造されたガラス基板に幅広く適用できるが、酸化スズ系のドロスのうち、通常ドロス、及び、酸化スズ系以外のドロスの存在が問題となるカバーガラス用のガラス基板に適用するのが特に好ましい。

その発生機構から、酸化スズ系以外のドロスは、フロート法以外の製造方

法、たとえば、ダウンドロー法やリドロー法で製造されたガラス基板の基板表面、具体的には、搬送ローラとの接触面にも存在する場合がある。

本発明の方法（２）によれば、ダウンドロー法やリドロー法で製造されたガラス基板の基板表面に存在するドロスも除去できる。

[0070] ＜本発明の方法（１）及び（２）の適用性＞

本発明の方法（１）及び（２）は、ガラス基板を構成するガラスに応じて適宜選択できる。

本発明の方法（１）は、粘性が高く、フロート法における成形域の温度が高いガラスに好適である。このようなガラスの具体例としては、ガラス組成にアルカリ金属成分を実質的に含まない、いわゆる無アルカリのアルミノホウケイ酸ガラス（以下、無アルカリガラスともいう。）が例示される。

なお、アルカリ金属成分を実質的に含まないとは、ガラス組成中におけるアルカリ金属酸化物の含有量が１質量％以下であることをいう。

一方、本発明の方法（２）は、粘性が低く、フロート法における成形域の温度が低いガラスに好適である。このようなガラスの具体例としては、アルミノシリケートガラス、ソーダライムガラス等が例示される。

[0071] 本発明の方法（１）及び（２）では、フロート法で製造されたガラス基板の用途に応じて、問題となる大きさのドロスが除去できればよい。したがって、ガラス基板上にドロスが存在する場合でも、ガラス基板の使用上、問題とならない大きさであれば、このドロスは除去しなくてもよい。

[0072] 本発明の方法（１）及び（２）において、エッチング処理する面、すなわち、ガラス基板のスズ接触面全体に対し、水、又はｐＨ１０以上のアルカリ水溶液を洗浄液とする予備洗浄を行うことが好ましい。

ガラス基板の表面には、保管時や取扱い時に有機物系の汚れが付着している場合がある。このような有機物系の汚れの具体例としては、ガラス基板の取扱い時に使用する手袋に付着した油汚れ、ガラス基板に素手で触った場合に付着した指紋、ガラス基板の保管時に使用する保護紙に付着した油汚れ等がある。

これら有機物系の汚れが基板表面に付着した状態で、エッチング処理を実施すると、エッチング処理液（無機酸水溶液、フッ化水素水溶液、亜鉛等の金属）をガラス基板のスズ接触面に噴霧した際に、該スズ接触面の濡れ性が低下して、エッチング作用が低下するおそれがある。予備洗浄により有機物系の汚れを予め除去することで、エッチング作用が好ましく発揮される。

予備洗浄では、上記の洗浄液を使用してブラシ洗浄を行うことが好ましい。

実施例

[0073] 以下、実施例により本発明をさらに説明する。ただし、以下に示す実施例は、本発明の範囲を限定するものではない。

実施例１

フロート法で製造されたガラス基板（５０ｍｍ角、無アルカリガラス製）を１８枚準備した。該ガラス基板のスズ接触面には、それぞれ１点の型残りドロスが存在していた。該ガラス基板のスズ接触面に対し、塩化水素水溶液（ｐＨ０．１、塩化水素含有量１８質量％）と、亜鉛（Ｚｎ）を分散させたスラリー（溶媒：水、亜鉛（Ｚｎ）の含有量３０質量％）を供給して、１分間エッチング処理した。ここで、単位面積当たりの塩化水素水溶液（塩酸）の供給量は２２ｇ／m^2であり、単位面積当たりの亜鉛（Ｚｎ）の供給量は２０ｇ／m^2であった。

次に、エッチング処理された面を、研磨量が平均０．６μｍになるように、発泡ポリウレタン製の研磨パッド（Ｄ硬度３０度）と、研磨剤として酸化セリウムを使用し、４Ｂ片面研磨機を用いて所定の研磨荷重（５０ｇ／ｃm^2）で化学機械研磨した。化学機械研磨の終了後、ガラス基板の表面に存在していた型残りドロスは全て除去されていた。

[0074] 比較例１

フロート法で製造されたガラス基板（５０ｍｍ角、無アルカリガラス製）を１９枚準備した。該ガラス基板のスズ接触面には、それぞれ１点の型残りドロスが存在していた。該ガラス基板のスズ接触面に対し、エッチング処理

を施さすことなしに、実施例１と同様の手順で、化学機械研磨を実施した。型残りドロスのうち、２点のみが除去され、残りの１７点は除去できなかった。

[0075] 実施例２、比較例２及び比較例３

フロート法で製造されたガラス基板（５０ｍｍ角、無アルカリガラス製）を１８枚準備した。該ガラス基板のスズ接触面にはそれぞれ１点の型残りドロスが存在していた。該ガラス基板のスズ接触面に対し、塩化水素水溶液（ｐＨ０．１、塩化水素含有量１８質量％）と、亜鉛（Ｚｎ）を分散させたスラリー（溶媒：水、亜鉛（Ｚｎ）含有量３０質量％）を供給して、１分間エッチング処理した。ここで、単位面積当たりの塩酸の供給量は２２ｇ／m^2であり、単位面積当たりの亜鉛（Ｚｎ）の供給量は２０ｇ／m^2であった。

次に、該エッチング処理された面の研磨量が平均０．１μｍになるように、発泡ポリウレタン製の研磨パッド（Ｄ硬度３０度）と、研磨剤として酸化セリウムを使用し、４Ｂ片面研磨機を用いて所定の研磨荷重（５０ｇ／ｃm^2）で化学機械研磨を繰り返し行い、ガラス基板の研磨量と、ドロスの消失率と、の関係を評価したものを実施例２とした。

フロート法で製造されたガラス基板（５０ｍｍ角、無アルカリガラス製）を１９枚準備した。該ガラス基板のスズ接触面にはそれぞれ１点の型残りドロスが存在していた。該ガラス基板のスズ接触面に対し、エッチング処理を施さすことなしに、実施例２と同様の手順で化学機械研磨を実施し、ガラス基板の研磨量と、ドロスの消失率と、の関係を評価したものを比較例２とした。

フロート法で製造されたガラス基板（５０ｍｍ角、無アルカリガラス製）を２０枚準備した。該ガラス基板のスズ接触面にはそれぞれ１点の型残りドロスが存在していた。該ガラス基板のスズ接触面に対し、塩化水素水溶液（ｐＨ０．１、塩化水素含有量１８質量％）のみを供給して、１分間エッチング処理した。ここで、単位面積当たりの塩酸の供給量は２２ｇ／m^2であった。

次に、実施例２と同様の手順で化学機械研磨を実施し、ガラス基板の研磨量と、ドロスの消失率と、の関係を評価したものを比較例３とした。

図３は、実施例２、比較例２及び比較例３について、ガラス基板の研磨量と、該ガラス基板のスズ接触面に存在する型残りドロスの消失率との関係を示したグラフである。図３中、エッチング処理あり（ＨＣｌａｑ／Ｚｎ）が実施例２の結果、エッチング処理なしが比較例２の結果、エッチング処理あり（ＨＣｌａｑ）が比較例３の結果である。

図３から明らかなように、エッチング処理を実施しなかった比較例２、及びｐＨ３以下の塩化水素水溶液のみを供給してエッチング処理を実施した比較例３と実施例２とを比較した場合、実施例２では、ガラス基板のスズ接触面に、ｐＨ３以下の塩化水素水溶液と、亜鉛（Ｚｎ）を分散させたスラリーを供給してエッチング処理した後、該エッチング処理された面を化学機械研磨したが、少ない研磨量で型残りドロスが除去できた。

なお、研磨量が０．１μｍの場合は、実施例２では消失率が５０％であったのに対して、比較例２及び３では消失率が０％であった。

[0076] 実施例３及び比較例４

フロート法で製造されたガラス基板（５０ｍｍ角、無アルカリガラス製）を２２枚準備した。該ガラス基板のスズ接触面にはそれぞれ１点の通常ドロスが存在していた。該ガラス基板のスズ接触面に対し、塩化水素水溶液（ｐＨ０．１、塩化水素含有量１８質量％）と、亜鉛（Ｚｎ）を分散させたスラリー（溶媒：水、亜鉛（Ｚｎ）含有量３０質量％）を供給して、１分間エッチング処理した。ここで、単位面積当たりの塩酸の供給量は２２ｇ／m^2であり、単位面積当たりの亜鉛（Ｚｎ）の供給量は２０ｇ／m^2であった。

次に、該エッチング処理された面の研磨量が平均０．１μｍとなるように、発泡ポリウレタン製の研磨パッド（Ｄ硬度３０度）と、研磨剤として酸化セリウムを使用し、４Ｂ片面研磨機を用いて所定の研磨荷重（５０ｇ／ｃm^2）で化学機械研磨を行い、ガラス基板の研磨量と、ドロスの消失率と、の関係を評価したものを実施例３とした。

フロート法で製造されたガラス基板（５０ｍｍ角、無アルカリガラス製）を１６枚準備した。該ガラス基板のスズ接触面にはそれぞれ１点の通常ドロスが存在していた。該ガラス基板のスズ接触面に対し、エッチング処理を施さすことなしに、実施例３と同様の手順で化学機械研磨を実施し、ガラス基板の研磨量と、ドロスの消失率と、の関係を評価したものを比較例３とした。

図４は、実施例３及び比較例４について、ガラス基板の研磨量と、該ガラス基板のスズ接触面に存在する通常ドロスの消失率との関係を示したグラフである。図４中、エッチング処理ありが実施例３の結果、エッチング処理なしが比較例４の結果である。

図４から明らかなように、エッチング処理を実施しなかった比較例４と実施例３とを比較した場合、実施例３では、ガラス基板のスズ接触面に、ｐＨ３以下の塩化水素水溶液と、亜鉛（Ｚｎ）を分散させたスラリーを供給してエッチング処理した後、該エッチング処理された面を化学機械研磨したが、少ない研磨量で通常ドロスも除去できた。

[0077] 実施例４

フロート法で製造されたガラス基板（５ｃｍ角、無アルカリガラス製）を２０枚準備した。該ガラス基板のスズ接触面にはそれぞれ１点の型残りドロスが存在していた。該ガラス基板のスズ接触面に対し、硫酸（H_2SO_4）水溶液（ｐＨ０．４、硫酸（H_2SO_4）含有量２４質量％）と、亜鉛（Ｚｎ）を分散させたスラリー（溶媒：水、亜鉛（Ｚｎ）含有量３０質量％）を供給して、１分間エッチング処理した。ここで、単位面積当たりの硫酸の供給量２２ｇ／m^2であり、単位面積当たりの亜鉛（Ｚｎ）の供給量は２０ｇ／m^2であった。

次に、エッチング処理された面を、研磨量が平均０．６μｍになるように、発泡ポリウレタン製の研磨パッド（Ｄ硬度３０度）と、研磨剤として酸化セリウムを使用し、４Ｂ片面研磨機を用いて所定の研磨荷重（５０ｇ／ｃm^2）で化学機械研磨した。化学機械研磨の終了後では、ガラス基板の表面に存

在していた型残りドロスは全て除去されていた。

[0078] 比較例５

フロート法で製造されたガラス基板（５ｃｍ角、無アルカリガラス製）を２０枚準備した。該ガラス基板のスズ接触面にはそれぞれ１点の型残りドロスが存在していた。該ガラス基板のスズ接触面に対し、硫酸の代わりに硝酸（HNO_3）（ｐＨ－０．２、硝酸（HNO_3）含有量３０質量％）を用いて、実施例４と同様の手順でエッチング及び化学機械研磨を実施した。型残りドロスのうち、２点のみが除去され、残りの１８点は除去できなかった。

[0079] 実施例５

フロート法で製造されたガラス基板（５０ｍｍ角、無アルカリガラス製）を１９枚準備した。該ガラス基板のスズ接触面にはそれぞれ１点の型残りドロスが存在していた。該ガラス基板のスズ接触面に対し、塩化水素水溶液（ｐＨ０．１、塩化水素含有量１８質量％）と、亜鉛（Ｚｎ）を分散させたスラリー（溶媒：水、亜鉛（Ｚｎ）含有量３０質量％）を供給して、１分間エッチング処理した。ここで、単位面積当たりの塩酸の供給量は５ｇ／m^2であり、単位面積当たりの亜鉛（Ｚｎ）の供給量は１ｇ／m^2であった。

次に、エッチング処理された面を、研磨量が平均０．６μｍになるように、発泡ポリウレタン製の研磨パッド（Ｄ硬度３０度）と、研磨剤として酸化セリウムを使用し、４Ｂ片面研磨機を用いて所定の研磨荷重（５０ｇ／ｃm^2）で化学機械研磨した。化学機械研磨の終了後では、ガラス基板の表面に存在していた型残りドロスのうち１３点が除去され、６点が除去できなかった。

[0080] 比較例６

フロート法で製造されたガラス基板（５０ｍｍ角、無アルカリガラス製）を１９枚準備した。該ガラス基板のスズ接触面にはそれぞれ１点の型残りドロスが存在していた。該ガラス基板のスズ接触面に対し、単位面積当たりの塩酸の供給量を０．０５ｇ／m^2、単位面積当たりの亜鉛（Ｚｎ）の供給量を０．０５ｇ／m^2とした以外は実施例５と同様の手順で、エッチング及び化学

機械研磨を実施した。型残りドロスのうち、２点のみが除去され、残りの１７点は除去できなかった。

[0081] 実施例６

フロート法で製造されたガラス基板（５０ｍｍ角、アルミノシリケートガラス製）を９２枚準備した。該ガラス基板のスズ接触面にはそれぞれ１点の通常ドロス又は酸化スズ系以外のドロスが存在していた。該ガラス基板のスズ接触面に対し、塩化水素とフッ化水素酸（ＨＦ）の混合水溶液（ｐＨ０．５、塩化水素含有量９質量％、フッ化水素含有量０．６質量％）と、亜鉛（Ｚｎ）を分散させたスラリー（溶媒：水、亜鉛（Ｚｎ）含有量３０質量％）を供給して、１分間エッチング処理した。ここで、単位面積当たりの塩酸及びフッ化水素水溶液の供給量は、それぞれ１１ｇ／m^2及び０．７ｇ／m^2であり、単位面積当たりの亜鉛（Ｚｎ）の供給量は２０ｇ／m^2であった。エッチング処理された通常ドロスの視認性を、日本特開２０００－１６９１７７号公報、日本特開２０００－１６９１７９号公報、及び日本特開２０００－１６９１８０号公報の記載と同様の簡易エッジライト検査により評価したところ、エッチング前後で合格率が１５％から８２％になった。

[0082] 比較例７

フロート法で製造されたガラス基板（５０ｍｍ角、アルミノシリケートガラス製）を３１枚準備した。該ガラス基板のスズ接触面にはそれぞれ１点の通常ドロス又は酸化スズ系以外のドロスが存在していた。該ガラス基板のスズ接触面に対し、フッ化水素水溶液を供給しない以外は実施例６と同様の手順でエッチング及び簡易エッジライト検査を実施した。エッチング前後で合格率は１９％から２９％になった。

[0083] 比較例８

フロート法で製造されたガラス基板（５０ｍｍ角、アルミノシリケートガラス製）を３５枚準備した。該ガラス基板のスズ接触面にはそれぞれ１点の通常ドロス又は酸化スズ系以外のドロスが存在していた。該ガラス基板のスズ接触面に対し、塩酸を供給しない以外は実施例６と同様の手順でエッチン

グ及び簡易エッジライト検査を実施した。エッチング前後で合格率は１７％から２６％になった。

[0084] 実施例７

フロート法で製造されたガラス基板（５０ｍｍ角、アルミノシリケートガラス製）を４０枚準備した。該ガラス基板のスズ接触面にはそれぞれ１点の通常ドロス又は酸化スズ系以外のドロスが存在していた。該ガラス基板のスズ接触面に対し、単位面積当たりの塩酸及びフッ化水素水溶液の供給量をそれぞれ６ｇ／m^2及び０．４ｇ／m^2とし、単位面積当たりの亜鉛（Ｚｎ）の供給量を５ｇ／m^2とした以外は実施例６と同様の手順でエッチング及び簡易エッジライト検査を実施した。エッチング前後で合格率は１３％から６５％になった。

[0085] 比較例９

フロート法で製造されたガラス基板（５０ｍｍ角、アルミノシリケートガラス製）を３０枚準備した。該ガラス基板のスズ接触面にはそれぞれ１点の通常ドロス又は酸化スズ系以外のドロスが存在していた。該ガラス基板のスズ接触面に対し、単位面積当たりの塩酸及びフッ化水素水溶液の供給量をそれぞれ０．６ｇ／m^2及び０．０４ｇ／m^2とし、単位面積当たりの亜鉛（Ｚｎ）の供給量を０．５ｇ／m^2とした以外は実施例６と同様の手順でエッチング及び簡易エッジライト検査を実施した。エッチング前後で合格率は１７％で変化が無かった。

産業上の利用可能性

[0086] 本発明の異物除去方法は、廃液の発生量が少なく廃液処理の負担が緩和される、ガラス基板の生産性が向上するなどの利点を有し、フロート法で製造された、平坦性の高いガラス基板が要求される、液晶ディスプレイパネル等のフラットパネルディスプレイ用ガラス基板、携帯機器のカバーガラス用ガラス基板等の表面の異物除去に幅広く適用が可能である。

[0087] なお、２０１２年１２月１９日に出願された日本特許出願２０１２－２７６８４３号、及び２０１３年７月３日に出願された日本特許出願２０１３－

１３９８１３号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

[請求項1] 塩素イオン、ヨウ素イオン、臭素イオン、フッ素イオン、及び、硫酸イオンからなる群から選択される少なくとも１つのイオンを含むｐＨ３以下の無機酸水溶液と、亜鉛、鉄及びアルミニウムからなる群から選択される少なくとも１種の金属とを、それぞれ、前記無機酸水溶液及び前記金属の単位面積当たりの供給量が１ｇ／m^2以上となるように、フロート法で製造されたガラス基板の溶融金属浴との接触面に供給して、該面をエッチング処理した後、該エッチング処理された面を、研磨量が０．１μｍ以上２μｍ以下になるように、機械研磨又は化学機械研磨することを特徴とする、ガラス基板表面の異物除去方法。

[請求項2] 前記無機酸水溶液が塩化水素を０．１質量％以上含有する、請求項１に記載のガラス基板表面の異物除去方法。

[請求項3] 前記無機酸水溶液が硫酸を０．１質量％以上含有する、請求項１に記載のガラス基板表面の異物除去方法。

[請求項4] 前記無機酸水溶液がフッ化水素を０．５～２０質量％含有する、請求項１に記載のガラス基板表面の異物除去方法。

[請求項5] 塩酸、及び、硫酸からなる群から選択される、ｐＨ３以下の無機酸水溶液と、フッ化水素（ＨＦ）水溶液と、亜鉛、鉄及びアルミニウムからなる群から選択される少なくとも１種の金属とを、それぞれ、前記無機酸水溶液、前記フッ化水素水溶液、及び、前記金属の単位面積当たりの供給量が１ｇ／m^2以上、０．０５ｇ／m^2以上、及び、１ｇ／m^2以上となるように、フロート法で製造されたガラス基板の溶融金属浴との接触面に供給して、該面をエッチング処理することを特徴とする、ガラス基板表面の異物除去方法。

[請求項6] 前記無機酸水溶液が、０．１質量％以上の塩化水素（ＨＣｌ）水溶液である、請求項５に記載のガラス基板表面の異物除去方法。

[請求項7] 前記無機酸水溶液が、０．１質量％以上の硫酸（H_2SO_4）水溶

液である、請求項５に記載のガラス基板表面の異物除去方法。

[請求項8] 前記フッ化水素（ＨＦ）水溶液が、フッ化水素を０．１～３質量％含有する、請求項５～７のいずれか一項に記載のガラス基板表面の異物除去方法。

[請求項9] 前記フッ化水素（ＨＦ）水溶液が、フッ化水素を０．５～２０質量％含有する、請求項５～７のいずれか一項に記載のガラス基板表面の異物除去方法。

[請求項10] 前記金属は、溶媒中に分散されたスラリーとして供給される、請求項１～９のいずれか一項に記載のガラス基板表面の異物除去方法。

[請求項11] 前記スラリーは、前記金属の含有量が１質量％以上である、請求項１０に記載のガラス基板表面の異物除去方法。

[請求項12] 亜鉛、鉄及びアルミニウムからなる群から選択される少なくとも１種の金属に加えて、マンガン、マグネシウム及びニッケルからなる群から選択される少なくとも１種の金属を前記面に供給する、請求項１～１１のいずれか一項に記載のガラス基板表面の異物除去方法。

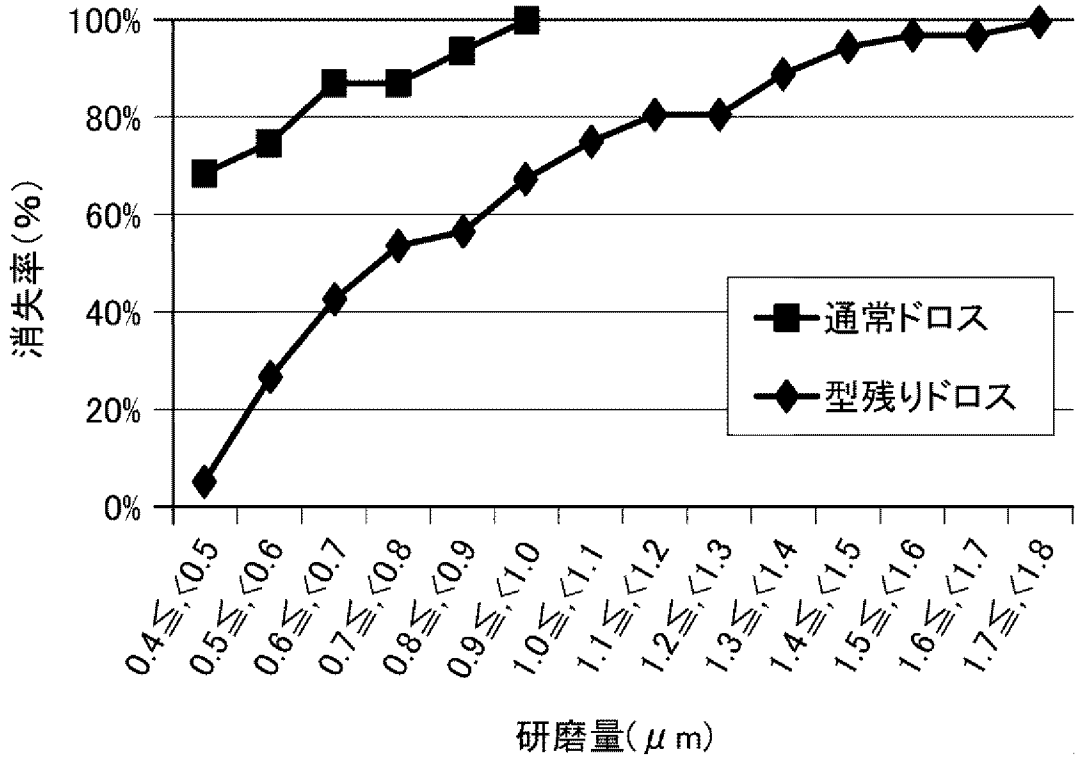
[請求項13] 前記エッチング処理する面に対し、水、又は、ｐＨ１０以上のアルカリ水溶液を洗浄液とする予備洗浄を行う、請求項１～１２のいずれか一項に記載のガラス基板表面の異物除去方法。

[請求項14] 前記ガラス基板は、フラットパネルディスプレイ用のガラス基板である、請求項１～４のいずれか一項に記載のガラス基板表面の異物除去方法。

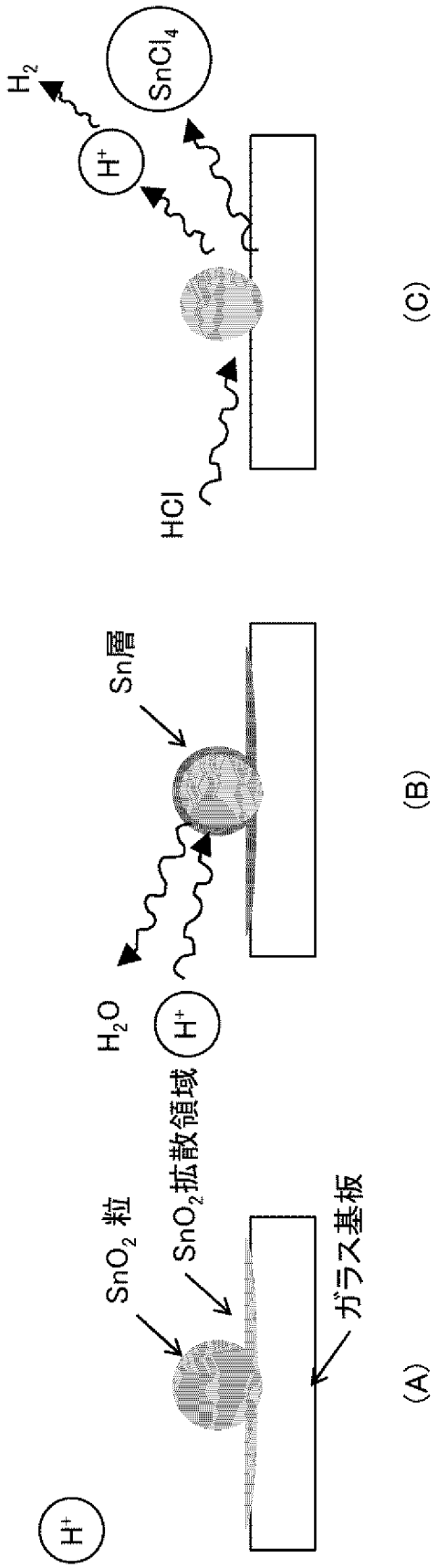
[請求項15] 前記ガラス基板は、カバーガラス用のガラス基板である、請求項５～９のいずれか一項に記載のガラス基板表面の異物除去方法。

[請求項16] 請求項１～１５のいずれか一項に記載のガラス基板表面の異物除去方法で処理されたガラス基板。

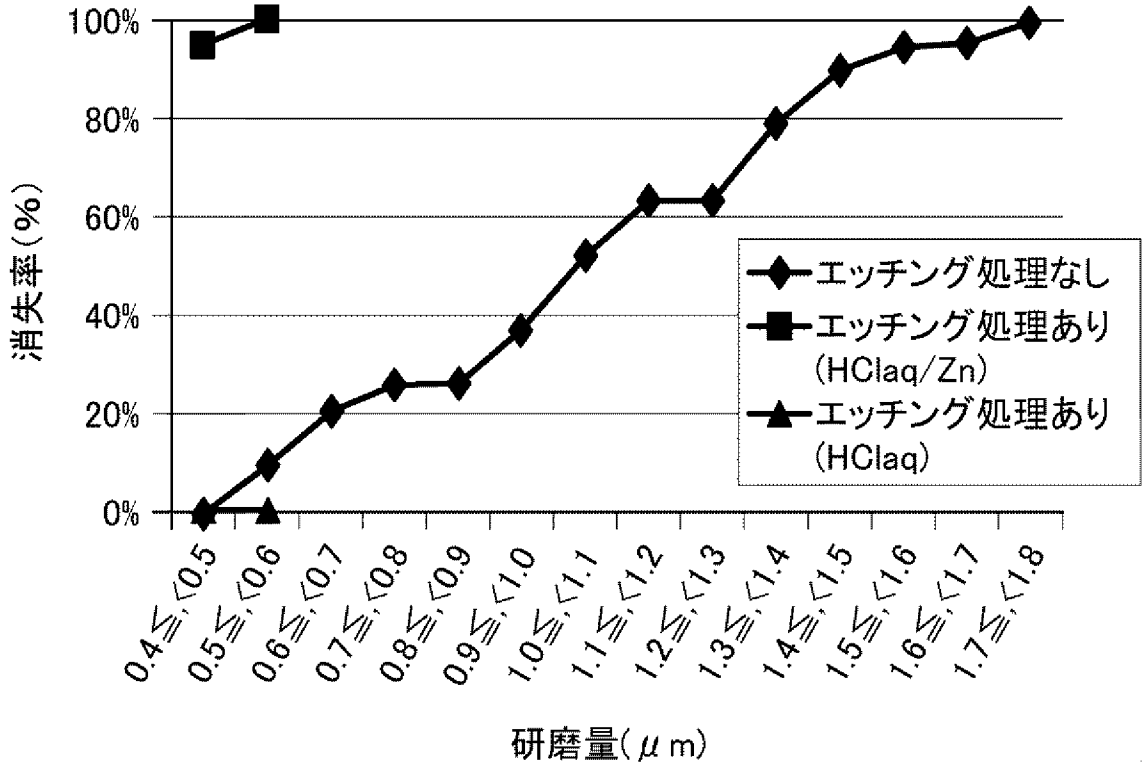
[図1]


100%
80%
60%
40%
20%
0%
消失率(%)
通常ドロス
型残りドロス
0.4≦,<0.5
0.5≦,<0.6
0.6≦,<0.7
0.7≦,<0.8
0.8≦,<0.9
0.9≦,<1.0
1.0≦,<1.1
1.1≦,<1.2
1.2≦,<1.3
1.3≦,<1.4
1.4≦,<1.5
1.5≦,<1.6
1.6≦,<1.7
1.7≦,<1.8
研磨量(μm)

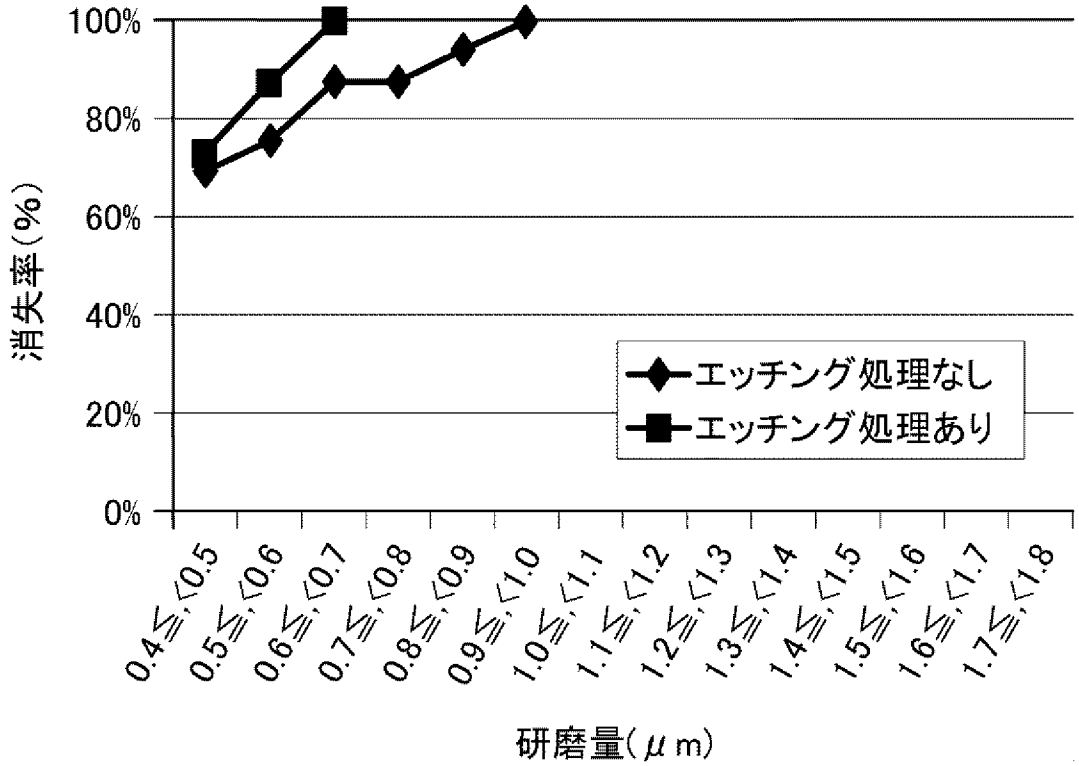
[図2]



[図3]


100%
80%
60%
40%
20%
0%
消失率(%)
エッチング処理なし
エッチング処理あり (HClaq/Zn)
エッチング処理あり (HClaq)
0.4≦,<0.5
0.5≦,<0.6
0.6≦,<0.7
0.7≦,<0.8
0.8≦,<0.9
0.9≦,<1.0
1.0≦,<1.1
1.1≦,<1.2
1.2≦,<1.3
1.3≦,<1.4
1.4≦,<1.5
1.5≦,<1.6
1.6≦,<1.7
1.7≦,<1.8
研磨量(μm)

[図4]


100%
80%
60%
40%
20%
0%
消失率(%)
エッチング処理なし
エッチング処理あり
0.4≦,<0.5
0.5≦,<0.6
0.6≦,<0.7
0.7≦,<0.8
0.8≦,<0.9
0.9≦,<1.0
1.0≦,<1.1
1.1≦,<1.2
1.2≦,<1.3
1.3≦,<1.4
1.4≦,<1.5
1.5≦,<1.6
1.6≦,<1.7
1.7≦,<1.8
研磨量(μm)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/083984

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C03C15/00(2006.01)i, *C03C19/00*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C03C15/00-23/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2009-155179 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 16 July 2009 (16.07.2009), claims; paragraphs [0021] to [0024] (Family: none)	16 1-15
X A	JP 2009-502721 A (Schott AG.), 29 January 2009 (29.01.2009), claims 1, 3, 17, 18, 39, 40, 46, 62 & WO 2007/014732 A2 & EP 1917121 A2 & KR 10-2008-0036626 A	16 1-15
A	JP 6-227842 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 16 August 1994 (16.08.1994), claims; paragraph [0010] (Family: none)	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
20 March, 2014 (20.03.14)	01 April, 2014 (01.04.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０８３９８４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C03C15/00(2006.01)i, C03C19/00(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C03C15/00-23/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X A	JP 2009-155179 A (日本電気硝子株式会社) 2009.07.16, 特許請求の範囲,[0021]-[0024] (ファミリーなし)	16 1-15
X A	JP 2009-502721 A (ショット アクチエンゲゼルシャフト) 2009.01.29, 請求項 1,3,17,18,39,40,46,62 & WO 2007/014732 A2 & EP 1917121 A2 & KR 10-2008-0036626 A	16 1-15

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２０．０３．２０１４	０１．０４．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｔ　３０２９
永田　史泰
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４６５

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 6-227842 A（日本板硝子株式会社）1994.08.16, 特許請求の範囲,[0010]（ファミリーなし）	1-16