

(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
2012 年 10 月 18 日(18.10.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/141310 A1

- (51) 国際特許分類:
C03C 23/00 (2006.01) C03C 17/22 (2006.01)
C03C 15/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/060178
- (22) 国際出願日: 2012 年 4 月 13 日(13.04.2012)
- (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 2011-091437 2011 年 4 月 15 日(15.04.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岡畑 直樹 (OKAHATA Naoki) [JP/JP]; 〒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). 廣松 邦明 (HIROMATSU Kuniaki) [JP/JP]; 〒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). 中川 浩司 (NAKAGAWA Koji) [JP/JP]; 〒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: 小栗 昌平, 外 (OGURI Shohei et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 7 番 1 3 号 虎ノ門イーストビルディング 10 階 栄光特許事務所 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, MD, 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, 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 PRODUCING SURFACE-TREATED GLASS SUBSTRATE

(54) 発明の名称: 表面処理されたガラス基体の製造方法

(57) Abstract: The present invention efficiently obtains in a short period of time a glass substrate having a low refraction index layer exhibiting excellent properties in which the refraction index is low. A glass substrate is produced by subjecting at least one surface of a glass substrate, that is being conveyed when the temperature of the glass substrate is within 400°C and T_g+60°C (T_g being the glass transition temperature of the glass substrate), to surface treatment by bringing the glass substrate into contact with liquid or gas containing molecules having fluorine atoms in the structure thereof.

(57) 要約: 屈折率の低い優れた性能の低屈折率層を有するガラス基体を、短時間に効率よく得る。ガラス基体の少なくとも一面に、該ガラス基体のガラス転移温度を T_g とした場合に、該ガラス基体の温度が 400°C ~ T_g + 60°C の範囲で搬送中のガラス基体に対して、その構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体もしくは液体を接触させることにより表面処理を行うことによりガラス基体を製造する。



WO 2012/141310 A1

明 細 書

発明の名称：表面処理されたガラス基体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、表面処理されたガラス基体の製造方法に関する。特に、搬送中のガラス基体にフッ素系ガスを接触させてガラス表面にガラスよりも屈折率の低い層（以下、単に「低屈折率層」とも称する）を効率よく形成させることのできるガラス基体の製造方法、及び該表面処理されたガラス基体を化学強化する化学強化ガラスの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、建材用ガラス、自動車用ガラス、ディスプレイ用ガラス、光学素子、太陽電池用ガラス基体、ショーウィンドウガラス、光学ガラス、メガネレンズなどの光線透過性が要求される用途に用いられるガラス基体において、光線透過率を高めるためにガラス基体の表面に反射防止膜を形成する場合がある。例えば、高透過性のガラス製の部材を得るために、その表面に、蒸着、スパッタなどのドライコーティングや、塗布、スピコートなどの湿式コーティング等の方法によって、 MgF_2 等のフッ化物の膜や中空状の SiO_2 膜による反射防止膜を形成することが行われていた。

[0003] しかしながら、ガラス基体と異なる性質の機能膜を成膜するため、ガラス基体と機能膜との密着性が悪く、拭き取り等の操作によって膜が容易に剥離する問題があったため、ガラス基体の表面にフッ素化剤を接触させて、ガラス表面に多孔質構造を形成（以下、「エッチング」とも称する）することで、反射防止膜を形成させる方法が知られている（特許文献1～3）。

これは、ガラス表面において、フッ素系化合物がガラスの骨格構造である SiO_2 と反応して SiF_4 （ガス）を生成し、その結果、骨格を失った残りの成分が珪フッ化物となって、表面に多孔質の領域を形成するものと推定される。

[0004] 上記特許文献1では、上記フッ素化剤として、フッ素単体（ F_2 ）、または

ガラスの骨格中の酸素原子と金属原子との結合を切断してフッ素原子と金属原子との結合を形成しうるフッ素化合物、例えば、フッ化水素（HF）、四フッ化ケイ素、五フッ化リン、三フッ化リン、三フッ化ホウ素、三フッ化窒素、三フッ化塩素が挙げられており、中でも、そのままでも反応性が高く、反応時間を短縮できるとしてフッ素単体が最も好ましいと記載されている。ここで、フッ素化剤の濃度として、濃度が低すぎると反応速度が遅くなり処理時間が長くなり、また、濃度が高すぎると反応が速くなり反応の制御が困難となると記載され、ガス状のフッ素化剤の温度を高くする、および／または、圧力を高くすることにより、ガラス表面のフッ素原子濃度を高くすることができると記載され、具体的には、上記多孔質構造を形成するに際して、フッ素化剤としてフッ素単体を用いて、F₂濃度が20モル%の場合には、20～80℃にて1～8時間の表面処理が、F₂濃度が2モル%の場合には、550～600℃にて15分間の表面処理が行われている。

[0005] また、特許文献2には、ガラス表面におけるフッ化水素濃度を1モル%以下に制御することにより、過度のエッチング作用による表面特性の悪化を生じることなく、ガラスの表面を低コストで、かつ密着性に優れたフッ素化処理ができることが記載されており、上記フッ化水素濃度を1モル%以下に制御するためには、フッ素化剤としてフッ化水素を使用しないことが記載されている。また、特許文献3では、フッ化水素および水を含むガスを用いて、10℃～60℃のガラス基体に対して表面処理を行っている。

[0006] 一方、特許文献4では、加熱されたソーダライムあるいは熔融金属浴上のガラスリボンの表面に、ハロゲン元素を含有する気体を供給することにより、ガラス表面に存在していたアルカリイオンを減少させ、該表面に形成する導電膜の変質を防止する技術が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：国際公開第2008／156177号

特許文献2：国際公開第2008／156176号

特許文献3：日本国特開平4－251437号公報

特許文献4：日本国特許第4322596号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 上記のとおり、ガラス基体表面にフッ素化剤を接触させて表面に多孔質構造（凹凸）を設けて、ガラスよりも屈折率の低い、低屈折率層を設ける技術は知られており、フッ素化剤の濃度が低すぎると反応性が悪く時間がかかること、一方で、濃度が高すぎると反応の制御が難しいことが記載されているが、いずれも未だ十分に効率的な製造方法が確立されておらず、より効率よく優れた性能の低反射率層を有するガラス基体を製造する技術の実現が望まれる。

また、特許文献4は、ハロゲン元素としてフッ化水素が例示されているが、ガラス表面に存在するアルカリイオンを減少させる技術であり、しかも具体的には塩素系のガスを供給することが記載されるだけであり、ガラス基体上にハロゲン系気体を供給するという点では共通するものの、低反射率層を得る技術ではなく、フッ素系ガスにおける具体的な反応条件も記載されていない。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、かかる状況の下、種々検討を重ねた結果、ガラスを搬送させながらその構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体もしくは液体を用いて、しかも特定の温度条件下でガラス表面を処理することにより、格段に効率よく、優れた低屈折率層を有するガラス基体、又は化学強化しても反りの少ないガラス基体を得られることを見出し、本発明に想到したものである。すなわち、本発明は下記の構成よりなるものである。

[0010] (1) ガラス基体の少なくとも一面を表面処理するガラス基体の製造方法であって、該表面処理を、該ガラス基体のガラス転移温度を T_g とした場合に、該ガラス基体の温度が $400^{\circ}\text{C} \sim T_g + 60^{\circ}\text{C}$ の範囲で搬送中のガラス基体に対して、その構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体もしくは

は液体を接触させることにより行うことを特徴とする、表面処理されたガラス基体の製造方法。

(2) ガラス基体の少なくとも一面を表面処理して、該表面にガラスよりも屈折率の低い層を形成するガラス基体の製造方法であって、該表面処理を、該ガラス基体のガラス転移温度を T_g とした場合に、該ガラス基体の温度が $400^{\circ}\text{C} \sim T_g + 60^{\circ}\text{C}$ の範囲で搬送中のガラス基体に対して、その構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体もしくは液体を接触させることにより行うことを特徴とする、表面処理されたガラス基体の製造方法。

(3) 上記表面処理を、フッ化水素またはフッ化水素酸を含有する気体もしくは液体を接触させることにより行うことを特徴とする、上記(1)又は(2)に記載の表面処理されたガラス基体の製造方法。

[0011] (4) 上記ガラス基体が、ガラスの原料を溶解する溶解炉と、溶融ガラスを溶融金属上に浮かせてガラスリボンを成形するフロートバスと、前記ガラスリボンを徐冷する徐冷炉と、を備えたガラス製造装置を用いて製造されていることを特徴とする上記(1)～(3)のいずれか1つに記載のガラス基体の製造方法。

(5) 上記表面処理を、徐冷領域を搬送中の該ガラスリボンの少なくとも一面に対して、該徐冷領域に配置されたインジェクタによりその構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体もしくは液体を吹き出すことにより行うことを特徴とする上記(4)に記載のガラス基体の製造方法。

[0012] (6) 上記(1)又は(2)に記載の方法により製造された、表面にガラスよりも屈折率の低い層を有するガラス基体。

(7) 上記(1)から(5)のいずれか1つに記載の方法により製造されたガラス基体を化学強化する、化学強化ガラスの製造方法。

(8) 上記(6)に記載のガラス基体を化学強化することによって製造される化学強化ガラス。

[0013] 本発明によれば、搬送中のガラス基体に対して、その構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体もしくは液体を、 400°C からガラス組成物

のガラス転移温度 (T_g) + 60℃という特定の温度範囲で連続的に接触させることにより、非常に屈折率の低い優れた性能の低屈折率層が、しかも非常に短時間に効率よく得られることを見出したものである。

従来の公知技術からすると、その構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体もしくは液体は反応性が高すぎるとされ、使用するときにも低温度での処理が行われていたが、ガラス基体を搬送させて連続的に適用することにより、適度の処理が、しかも短時間で実現できたものと推定される一方で、かかる表面処理を、400℃～ T_g + 60℃の温度範囲で行うことにより、優れた低屈折率及び機械的強度を有する低反射率層が得られることを見出されたものである。

[0014] すなわち、連続的な搬送処理の下、一定の温度以上の高温での短時間処理を行うことにより、優れた低屈折率層の形成が実現することを見出すとともに、エッチング処理、すなわち、フッ素系化合物とガラスの骨格構造である SiO_2 とを反応させるに際して、ただ単に高温にして反応性を上げればよいというものではなく、 T_g + 60℃を上回る温度において反射率の低減効果が急激に低下することを見出したものである。これは、この温度を超えると、ガラスを組成する各原子の移動がある程度自由になるために、いったんエッチングされてできた多孔質構造（凹凸構造）が緩和されるためと推定され、搬送するガラスに対する高速高活性エッチング処理において、ガラス転移点が優れた指標となることを見出したものである。

また、フロート法で製造されたガラスは溶融金属浴に対する接触面と非接触面でその最表層の組成が異なるため、そのまま化学強化すると非接触面を凸状にして反りが発生しやすいという問題があったが、上記表面処理をして得られたガラス基板を化学強化した場合には、反りが少ない優れた化学強化ガラスが得られることを見出した。したがって、上記表面処理されたガラス基板は、化学強化用ガラス基板として優れた性能を有するものである。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、非常に屈折率が低く良好な機械的強度を有する低屈折率

層を有するガラス基体を、非常に短時間に効率よく得ることができる。

また、本発明の方法は、搬送されたガラスに対して連続的に処理することができるので、特にフロート法で生産されているガラス基体の生産工程に組み込むことができ、生産性を格段に向上させることができる。特に、その徐冷領域において、上記の温度範囲のガラス基体に対して上記表面処理を行うことにより、さらに効率よく低反射率層を設けることができる。さらに得られたガラス基体を化学強化することにより、反りの少ない優れた化学強化ガラスを得ることができる。その構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体もしくは液体で、ガラス基体を搬送させながら連続的に処理することにより、従来の化学強化ガラス製造工程と同じ時間で、効率よく低反射率層を有する化学強化ガラスを製造することができる。

[0016] また、本発明に従い、その構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体もしくは液体による高活性な条件下での短時間処理で得られたガラス基体は、非常に優れた透過率を示す。ガラス基体上に作成された表面形状は、処理温度やガス条件を制御することにより、凹凸形状や深さ等を制御することができ、本発明を用いることにより、目的に合わせて、より優れた透過率を示す表面形状を有するガラス基体を設計することができる。さらに、ガラス基体表面にフッ素化剤を接触させて表面に多孔質構造を設けたガラス基体を化学強化することにより、熔融金属浴非接触面を凸状にして発生する反りを低減させることができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]図1は、本発明で用いることのできる両流しタイプのインジェクタを模式的に示す図である。

[図2]図2は、本発明で用いることのできる片流しタイプのインジェクタを模式的に示す図である。

[図3]図3は、実施例1で得られたガラス基板のAFM像である（視野2ミクロン角）。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明で用いられるガラス基体は、必ずしも平面で板状である必要はなく、曲面でも異形状でもよく、例えば表面にガラス成形時の成形ローラー表面模様が形成されている型板と呼ばれるガラス基体でもよい。

ガラス基体としては、無色透明なソーダライムシリケートガラス、アルミノシリケートガラス、ボレートガラス、リチウムアルミノシリケートガラス、石英ガラス、ホウ珪酸ガラス基体、無アルカリガラス基体、その他の各種ガラスからなる透明ガラス板を用いることができる。

また、太陽電池用基体に用いる場合、ガラス基体の厚さは0.2～6.0 mmであることが好ましい。この範囲において、前記ガラス基体の強度が強く、透過率が高いため好ましい。また基体は、350～800 nmの波長領域において高い透過率、例えば80%以上の透過率を有することが好ましい。また、十分絶縁性で、かつ化学的、物理的耐久性が高いことが望ましい。

[0019] また、本発明においては、アルカリ元素、アルカリ土類元素、またはアルミニウムがその成分に含まれるガラス基体であることが好ましく、具体的には、ソーダライムシリケートガラス、アルミノシリケートガラスが挙げられる。アルカリ元素、アルカリ土類元素またはアルミニウムが含まれるガラス基体の場合には、その表面を、その構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体もしくは液体で処理することにより、ガラス最表層にFが残存しやすくなり、フッ化物の特徴である低屈折率を生かしてガラス基体の透過率を増加させることができるため好ましい。またガラス基体の成分中にジルコニウムが含まれてもよい。

[0020] アルカリ元素、アルカリ土類元素およびアルミニウムはフッ素と化合物をつくることが知られている。これらの元素とフッ素の化合物は屈折率(n_1)がガラスより低く、ガラス基体表面に形成された場合、ガラス基体の屈折率(n_2)と空気の屈折率(n_0)の中間屈折率を有する被膜となる。すなわち $n_0 < n_1 < n_2$ となる。ガラス基体、フッ素化合物による被膜、空気がこの順に並んで反射率が低くなり、結果としてその構造中にフッ素原子が存在する

分子を含有する気体もしくは液体で処理したガラス基体の透過率は、未処理のガラス基体と比べて、透過率が上がるため、本発明のガラス基体としてより適している。

[0021] 本発明では、ガラス基体の表面に多孔質構造が形成されることにより、ガラスよりも屈折率の低下した「低屈折率層」を形成することができる。本発明の方法により、未処理のガラス基体と比べて400nmから1100nmまでの平均透過率を1.0%以上、更には1.5%以上増加させることができる。

[0022] ここで、「ガラス基体の表面に多孔質構造が形成される」とは、ガラス基体の表面に多数の孔（開放孔）が形成された状態になることをいい、図3で示されるような状態のことをいう。ガラス基体の表面に形成される孔の大きさは特に限定されないが、ガラス基体の表面に低屈折率層を形成するためには、AFMで観察される表面形状におけるRa（JIS B 0601（1994））が1～200nmであることが好ましく、2～100nmであることがより好ましく、2～70nmであることがさらに好ましい。また、最大高低差が35～400nmであることが好ましく、35～350nmであることがより好ましく、35～200nmであることがさらに好ましい。

[0023] また、酸化物ガラスの表面に形成される孔により表面積が増加するが、後述するように、酸化物ガラスの表面に低屈折率層を形成する、および／または酸化物ガラスの表面に親水性を付与するためには、酸化物ガラス表面の表面積率（S-ratio）が1.1～3.0であることが好ましく、1.1～2.7であることがより好ましく、1.1～2.5であることがさらに好ましい。

また、本発明の方法で表面処理された酸化物ガラスは、表面に多孔質構造が形成されたことにより該表面の濡れ性が向上し、また酸化物ガラスの表面にフッ素が導入されており、酸化物ガラスの表面に極性基が存在している状態となる等の作用によって、酸化物ガラスの表面に親水性が付与される。そして、酸化物ガラスの表面に親水性が付与されることによって、該表面の防

汚性が向上する、防曇性が向上する等の効果が発揮される。

[0024] 本発明の低屈折率層は、ガラス基体がその構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体もしくは液体によりエッチングされることにより形成される。低屈折率層が設けられたガラス基体の表面におけるフッ素の原子数濃度は1%以上であることが好ましい。一般にフッ化物には低屈折率化合物が多いことが知られている。該フッ化物として、たとえば、 NaF 、 KF 、 MgF_2 、 CaF_2 などの結晶性化合物が挙げられる。また NaF 、 KF 、 MgF_2 、 CaF_2 などと同じような組成のアモルファス化合物も挙げられる。また Na_3AlF_6 に代表されるような、2つ以上の元素とFを含むような結晶性化合物ならびにアモルファス化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0025] 本発明で得られる低屈折率層は、表面の元素組成から計算された原子数比率 Na/Si が元のガラス基板の Na/Si に比べて2倍以上であることが、ガラス基板表面が十分にその構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体もしくは液体で処理されていることになり、好ましい。また、同じく表面の元素組成から計算された原子数比率 F/Si が0.05以上であることが、ガラス基体表面に十分な低屈折層が形成されている点で、好ましい。

[0026] 搬送されているガラス基体表面に対してその構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体もしくは液体を供給して表面処理をするにあたっては、例えばガラス基体がコンベヤーの上を流れている場合は、コンベヤーに触れていない側から供給してもよい。またコンベヤーベルトにメッシュベルトなどのガラス基体の一部が覆われていないメッシュ素材を用いることにより、コンベヤーに触れている側から供給してもよい。また2つ以上のコンベヤーを直列に並べて、隣り合うコンベヤーの間にインジェクタを設置することにより、コンベヤーに触れている側から当該ガスを供給してガラス基体表面を処理してもよい。また、ガラス基体がローラーの上を流れている場合は、ローラーに触れていない側から当該ガスを供給してもよいし、ローラーに触れている側において、隣り合うローラーの間から当該ガスを供給してもよい。

。いずれの場合も本発明に従い化学強化ガラスを製造するためには、溶融金属浴に対する非接触面側から、その構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体もしくは液体を供給して表面処理をしてもよい。また溶融金属浴に対して接触面と非接触面の両側から、その構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体もしくは液体を供給して表面処理をしてもよい。両側から処理する場合は、溶融金属浴の非接触面側から処理する薬剤に含まれるフッ素原子数が、溶融金属浴の接触側から処理する薬剤に含まれるフッ素原子数よりも多いことが好ましい。溶融金属浴接触面を処理する薬剤に含まれるフッ素原子数が、非接触面を処理する薬剤に含まれるフッ素原子数以下の場合は、化学強化時の反りが低減されない。また両側から処理するに当たっては、同じ薬剤を使う必要はなく、異なる薬剤を用いてもよい。

[0027] 本発明においては、その構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体もしくは液体を搬送中のガラス基体の表面に供給して該表面を処理する際のガラス基体の温度が重要であり、該ガラス基体のガラス転移温度を T_g とした場合に、ガラス基体の表面温度が $400^{\circ}\text{C} \sim T_g + 60^{\circ}\text{C}$ の範囲であることを特徴とする。

ガラス基体の表面温度が 400°C を下回る場合はその構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体もしくは液体と、ガラス骨格を形成する Si などの元素との反応における反応速度定数が小さくなるため、低屈折率層が形成される反応が起こりにくく、また搬送中のガラス基体に対しての処理であるため、その構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体もしくは液体を十分に供給できず、ガラス基体との反応時間を十分に与えることができないため、低屈折率層が形成されにくい。ガラス基体の表面温度は典型的には 450°C 以上である。ガラス基体の表面温度が 450°C 以上であれば、本発明の表面処理を行って製造されたガラス基体を化学強化する場合に典型的な化学強化処理温度が表面処理温度よりも低くなり、ガラス基体の低屈折率層を保持しやすくなる。一方、ガラス基体の表面温度が $T_g + 60^{\circ}\text{C}$ を上回る温度で該表面を処理した場合は、ガラスの粘度が低くガラス中の原子が

動きやすい状態になっており、たとえ表面に凹凸が生成したとしても構造が緩和されてしまう。より好ましい温度範囲は $400^{\circ}\text{C} \sim T_g + 50^{\circ}\text{C}$ 、さらには $450^{\circ}\text{C} \sim T_g + 50^{\circ}\text{C}$ の範囲であり、さらに好ましくは $400^{\circ}\text{C} \sim T_g + 40^{\circ}\text{C}$ 、さらには $450^{\circ}\text{C} \sim T_g + 40^{\circ}\text{C}$ の温度範囲である。

[0028] また、その構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体もしくは液体をガラス基体表面に供給する際のガラス基体表面の圧力は、大気圧 -100 パスカルから大気圧 $+100$ パスカルの圧力範囲の雰囲気の中で行われることが好ましく、大気圧 -50 パスカルから大気圧 $+50$ パスカルの圧力範囲の雰囲気の中で行われることがより好ましい。

[0029] また、その構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体もしくは液体の供給口と、未反応のその構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体もしくは液体ならびにガラス基体と反応して生成する気体、またはその構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体もしくは液体のうち2種以上のガスが反応して生成する気体の排気口とが、ガラス基体の同じ側の面に存在することが好ましい。

[0030] 本発明で用いられるその構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体もしくは液体としては、フッ化水素 (HF)、フッ化水素酸、フッ素単体、トリフルオロ酢酸、四フッ化炭素、四フッ化ケイ素、五フッ化リン、三フッ化リン、三フッ化ホウ素、三フッ化窒素、三フッ化塩素などが挙げられるが、これらの気体もしくは液体に限定されるものではない。また液体を使用する場合は、該液体を液体のまま例えばスプレー塗布でガラス基体表面に供給しても、液体を気化してからガラス基体表面に供給してもよい。また必要に応じて他の液体や気体で希釈してもよい。その構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体もしくは液体としては、フッ化水素やフッ化水素酸がガラス基体表面との反応性が高い点で好ましい。またこれらのガスのうち、2種以上を混合して使用してもよい。

[0031] 本発明で用いられる、その構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体もしくは液体としては、それらの液体や気体以外の液体や気体を含んで

いてもよく、常温でフッ素原子が存在する分子と反応しない液体や気体であることが好ましい。たとえば N_2 、空気、 H_2 、 O_2 、 Ne 、 Xe 、 CO_2 、 Ar 、 He 、 Kr などが挙げられるが、これらのものに限定されるものではない。またこれらのガスのうち、2種以上を混合して使用することもできる。その構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体ものキャリアガスとしては、 N_2 、アルゴンなどの不活性ガスを用いることが好ましい。

[0032] また、その構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体には、更に SO_2 を含んでもよい。 SO_2 はフロート法などで連続的にガラス基体を生産する際に使用されており、徐冷域において搬送ローラーがガラス基体と接触して、ガラスに疵を発生させることを防ぐ働きがある。また、高温で分解するガスを含んでいてもよい。

[0033] 更に、その構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体もしくは液体には、水蒸気もしくは水を含んでもよい。水蒸気は加熱した水に窒素、ヘリウム、アルゴン、二酸化炭素などの不活性ガスをバブリングさせて取り出すことができる。大量の水蒸気が必要な場合は、気化器に水を送り込んで直接気化させる方法をとることも可能である。その構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体もしくは液体として HF を用いる場合、 HF と水のモル比（ $[水] / [HF]$ ）は10以下であることが好ましい。 HF と水を共存させると、 HF 分子と水分子の間で水素結合が形成されガラス基体に作用する HF が少なくなると考えられる。 $[水] / [HF]$ が10を超えるとガラスに作用する HF が非常に少なくなり、その結果として、未処理のガラス基体と比べた400nmから1100nmまでの平均透過率の増加分が1.0%未満となる。 $[水] / [HF]$ は5以下であることが、ガラス基体に作用する HF が少なくなる点で、より好ましい。

[0034] ここでは、その構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体もしくは液体として HF を用いた場合について代表して述べる。 HF でガラス基体を処理するにあたっては、 HF 流量が多いほど、400～1100nmの平均透過率が増加するため好ましく、全ガス流量が同じ場合は、 HF 濃度が高

いほど、400～1100 nmの平均透過率が増加する。また、HFガスの流量が同じ場合は、全ガス流量が少ないほど400～1100 nmの平均透過率が増加する。この場合、全ガス流量が少ないということは、ガスをガラス基体表面へ吹き付ける際の吹き出し口を通過するガス流速が小さいことを意味する。すなわち、ガス流速が小さいほど、400～1100 nmの平均透過率が増加すると言い換えることが可能である。

全ガス流量とHFガス流量の両方が同じ場合は、ガラス基体を処理する時間が長いほど、400～1100 nmの平均透過率が増加する。例えばガラス基体を加熱した後に、その構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体もしくは液体を用いてガラス基体表面を処理する場合、ガラス基体の搬送速度が低いほど400～1100 nmの平均透過率が増加する。全ガス流量やHF流量をうまくコントロールできない設備でも、ガラス基体の搬送速度をコントロールすることによって、400～1100 nmの平均透過率の増加程度をコントロールすることができる。

[0035] 本発明のガラス基体は、フロート法に代表されるように通常ローラー搬送によりガラス基体を搬送させて製造することができる。フロート法では、ガラスの原料を溶解する溶融炉と、溶融ガラスを溶融金属（錫等）上に浮かせてガラスリボンを成形するフロートバスと、該ガラスリボンを徐冷する徐冷炉とを有するガラス製造装置を用いてガラス基体が製造される。溶融金属（錫）浴上でガラスが成形される際に、溶融金属浴上を搬送されるガラス基体に対して、金属面に触れていない側からその構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体もしくは液体を供給して当該ガラス基体表面を処理してもよい。溶融金属（錫）浴に続く徐冷領域では、ガラス基体はローラー搬送により搬送される。ここで、徐冷領域とは、徐冷炉内だけではなく、フロートバス内で上記溶融金属（錫）浴から搬出されてから徐冷炉内に搬送されるまでの部分も含むものである。徐冷領域においては溶融金属（錫）に触れていない側から当該ガスを供給してもよい。特にフロートバスから徐冷領域の範囲では、ガラス溶解時の温度からガラスが冷却されて400℃から $T_g +$

60℃の温度を取るために、この領域で処理すると、新たにガラスを加熱する必要がなく、よりコストが抑えられる。

[0036] インジェクタより供給される「その構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体もしくは液体」が気体である場合、インジェクタの気体吐出口とガラス基体との距離は50mm以下であることが好ましい。50mm以上であると気体が大気中に拡散するため、所望するガス量に対して、ガラス基体に到達するガスが少なくなる。逆にガラス基体との距離が短すぎる、例えばフロート法で生産されるガラス基体にオンラインで処理をする際に、ガラスリボンの変動により、ガラス基体とインジェクタが接触する恐れがある。またインジェクタより供給される「その構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体もしくは液体」が液体である場合、インジェクタの液体吐出口とガラス基体との距離には特段の制限がなく、ガラス基体が均一に処理できるような配置であればよい。

[0037] インジェクタは、両流し・片流しなど、いずれの態様で用いてもよく、ガラス基体の流れ方向に直列に2個以上並べて、ガラス基体表面を処理してもよい。両流しインジェクタとは、図1に示す通り、吐出から排気へのガスの流れがガラス基体の移動方向に対して、順方向と逆方向に均等に分かれるインジェクタである。片流しインジェクタとは、図2に示す通り、吐出から排気へのガスの流れがガラス基体の移動方向に対して順方向もしくは逆方向のいずれかに固定されるインジェクタである。片流しインジェクタを使用するときは、気流安定性の点でガラス基体上のガスの流れとガラス基体の移動方向が同じであることが好ましい。

[0038] また、本発明では、ローラーに触れていない側と、ローラーに触れている側の両方の側から当該ガスを供給して本発明の表面処理をしてもよい。例えば徐冷領域で両方の側からガスを供給する場合は、連続的に搬送されているガラスに対してインジェクタを、ガラス基体を挟んで向かい合うように配置して、ローラーに触れていない側とローラーに触れている側の両方の側から当該ガスを供給してもよい。またローラーに触れている側に配置されるイン

ジェクタと、ローラーに触れていない側に配置されるインジェクタは、ガラス基体の流れ方向に異なる位置に配置してもよい。異なる位置に配置するにあたっては、いずれがガラス基体の流れ方向に対して上流に配置されても、下流に配置されてもよい。

[0039] 両方の側から同じガスを供給して、ガラス基体の両面に同じ機能を付与してもよい。例えば両面にその構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体もしくは液体を供給してガラス基体表面を処理することで、片側を処理する場合には、未処理のガラス基体と比べて400nmから1100nmまでの平均透過率が1.0%以上増加させることができるのに対して、未処理のガラス基体と比べて、400nmから1100nmまでの平均透過率を2.0%以上増加させることができる。例えばフロート法の徐冷領域において、ガラス基体両面の各表面に対してその構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体もしくは液体を供給して、ガラス組成を変えることなく、かつ、1回のプロセスで、透過率の高いガラス基体を製造することができる。通常のガラス基体の製造方法に合わせて、1回のプロセスで透過率の高いガラス基体を製造できるので、低コストプロセスとして非常に有用である。

[0040] またガラス基体の両面に異なる機能を付与することも可能である。フロート法によるガラス製造技術とCVD技術を組み合わせて、オンラインで透明導電膜付きガラス基体が製造されていることは広く知られている。この場合透明導電膜及びその下地膜については、いずれも錫に触れていない面から、もしくは、ローラーに触れていない面からガスを供給して、ガラス基体上に製膜されることが知られている。例えばこのオンラインCVDによる透明導電膜付きガラス基体の製造において、ローラーに触れている面にインジェクタを配置して、そのインジェクタからガラス基体にその構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体もしくは液体を供給してガラス基体表面を処理してもよい。それにより透明導電膜が設けられている面と反対側のガラス基体表面が処理され、フロート法の一連のプロセスの中で、透過率の高いガラス基体に透明導電膜が設けられた、透明導電膜付き高透過ガラス基体を製

造することが可能である。

[0041] 本発明において化学強化処理を行う場合には、従来公知の方法により行うことができる。化学強化処理の前に、用途に応じた形状加工、例えば、切断、端面加工および穴あけ加工などの機械的加工を行うことが好ましい。

化学強化処理により、大きなイオン半径の金属イオン（典型的には、Kイオン）を含む金属塩（例えば、硝酸カリウム）融液への浸漬などによって、ガラス基板を接触させることにより、ガラス基板中の小さなイオン半径の金属イオン（典型的には、NaイオンまたはLiイオン）が大きなイオン半径の金属イオンと置換される。

[0042] 化学強化処理の処理条件は、特に限定されず、ガラスの特性および溶融塩等を考慮して最適な条件を選択すればよく、例えば300～550℃の硝酸カリウム溶液中にガラス板を5分～20時間浸漬することによって行うことができる。イオン交換条件は、ガラスの粘度特性や、用途、板厚、ガラス内部の引っ張り応力等を考慮して最適な条件を選択すればよい。イオン交換処理を行うための溶融塩としては、例えば、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、塩化ナトリウムおよび塩化カリウム等のアルカリ硝酸塩、アルカリ硫酸塩およびアルカリ塩酸塩などが挙げられる。これらの溶融塩は単独で用いてもよいし、複数種を組み合わせ用いてもよい。また化学強化の度合いを調整するために、溶融塩中に別の元素を添加してもよい。添加する別の元素としては、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、アルミニウムなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの添加物は単独で用いてもよいし、複数種を組み合わせ用いてもよい。

[0043] 本発明の化学強化用ガラス基板を化学強化することにより、化学強化ガラス基板の表面に機能性膜を有する化学強化ガラス製品を得ることができる。このような化学強化ガラス製品としては、例えば、デジタルカメラ、携帯電話およびPDAといったディスプレイ装置などのカバーガラス並びにディスプレイのガラス基板が挙げられる。

実施例

[0044] 以下に実施例を用いて、本発明を更に詳述するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

[0045] [実施例 A 1]

大気圧 CVD 法で用いる両流しインジェクタ 10 を用いて、図 1 に示す模式図のようにして、表 1 に示す素板 A のガラス基体の表面に、フッ化水素を含むガスを接触させた。フッ化水素を含むガスを接触させた面は、フロート法で製造したガラス基体の溶融金属浴非接触面とした。

すなわち、図 1 に示す中央スリット 1 から、HF 0.56 SLM（標準状態での気体で毎分リットル）と窒素（N₂）9 SLM を混合したガスを 150℃ に加熱して流速 64 cm/s で、外スリット 2 から N₂ を 45.5 SLM をガラス基板に向けて吹きつけた。ガスは基板 20 上を流路 4 を通じて流れ、排気スリット 5 では吹きつけガス流量の 2 倍量を排気している。ガスの温度と流速の計測には、熱線風速計（カノマックス社製、クリモマスター 6543）を用いた。ガラス基体は旭硝子製ソーダライムガラス（厚み 1.8 mm）を使用した（ガラス転移点 560℃）。ガラス基体は 600℃ に加熱して、速度 2 m/min. で搬送した。ガラス基体の温度は、ガスを吹き付ける直前に放射温度計を設置して測定した。

[0046] [実施例 A 2、A 3 及び A 4]

実施例 A 1 において、ガラス基体温度を 560℃（実施例 A 2）、400℃（実施例 A 3）又は 620℃（実施例 A 4）とした以外は実施例 A 1 と同様にして、ガラス基体の表面処理を行った。

[0047] [実施例 A 5]

中央スリット 1 における HF の量を 1.12 SLM とした以外は実施例 1 A と同様にして、ガラス基体の表面処理を行った。

[0048] [比較例 A 1 及び A 2]

実施例 A 1 において、ガラス基体温度を 350℃（比較例 A 1）又は 650℃（比較例 A 2）とした以外は実施例 A 1 と同様にして、ガラス基体の表

面処理を行った。

[0049] [実施例 B 1 ～ B 4]

実施例 A 1 において、ガラス基板として素板 A の代わりに表 1 に示すガラス転移温度が 620℃である素板 B を用い、更に、ガラス基体温度及び中央スリット 1 における HF の量を、それぞれ表 2 に示すとおりとした以外は実施例 A 1 と同様にして（実施例 B 1 ～ B 4）、ガラス基体の表面処理を行った。

[0050] [実施例 C 1 及び C 2]

実施例 A 1 において、ガラス基板として素板 A の代わりに表 1 に示すガラス転移温度が 560℃である素板 C を用い、更にガラス基体温度をそれぞれ表 2 に示すと通りの温度とした以外は実施例 A 1 と同様にして、ガラス基体の表面処理を行った。

[0051] [表 1]

表 1

mol%	素板 A	素板 B	素板 C
SiO ₂	70.63	64.30	72.00
Al ₂ O ₃	1.07	5.98	1.10
B ₂ O ₃			
Na ₂ O	13.08	11.96	12.60
K ₂ O	0.03	3.99	0.20
MgO	7.25	10.97	5.50
CaO	7.93	0.10	8.60
SrO		0.10	
BaO		0.10	
ZrO ₂		2.49	
TiO ₂	0.01		

[0052] 上記のようにして得られたガラス基体について、純水で5分間超音波洗浄した後、透過率、AFMで測定した物性値、 Δ 反り、耐候性及び耐摩耗性を下記のとおりにして測定した。

[0053] <透過率>

装置： 分光光度計（島津製作所社製、型番UV-3100PC）

処理面から光を入射させて積分球透過率として測定した。未処理のガラスに対する透過率の増加分を得られたガラス基体の反射防止性能とし400～1100nm、400～700nm、600～900nmの各波長範囲での平均値で求めた。

[0054] <Ra, P-V, S-ratio>

走査型プローブ顕微鏡（エスアイアイ・ナノテクノロジー社製、型番SPI3800N）を用いて、観察領域を2 μ m角、取得データ数を1024×1024として、DFMモードで観察を行った時の表面粗さ（Ra）、最大高低差（P-V）、S-ratio（凹凸を含む面積を観察面積で除した値）とした。

[0055] <耐候性>

5wt%の食塩水を処理面表面に2時間噴霧し、その後60℃95%RHの炉に7日間放置した。これを1サイクルとして4サイクル繰り返した後に純水洗浄し、透過率を測定した。試験前の透過率と比較して、400～700nmの波長範囲における平均透過率の低下分を耐候性とした。

[0056] <耐摩耗性>

フェルト（10.3mm×15mm×49mm）を10.3mm×49mmの面がガラス基体に当たるように配置し、1kgの荷重をかけて速度10cm/sで基体上を往復させた。100回往復後の透過率を測定し、摩耗前の透過率と比較して、400～700nmの波長範囲における平均透過率の低下分を耐摩耗性とした。数値が大きいほど耐摩耗性が強く、数値が小さいほど耐摩耗性が小さいことを意味する。

[0057] < Δ 反り>

実施例 B 1 ～実施例 B 4、比較例 B 1、比較例 B 2、実施例 C 1 及び実施例 C 2 で得られた各ガラス基板を、硝酸カリウム溶融塩により、435℃にて4時間化学強化処理して化学強化ガラスを得、その50mm角サンプルにおいて、化学強化後の反り量（測定機器：三鷹光器株式会社製三次元形状測定器（NH-3MA））から化学強化前の反り量を減じた値を Δ 反りとした。尚、 Δ 反りが正の値である場合は、溶融金属浴非接触面が凸になるように反りが変化することを示しており、負の値である場合は溶融金属浴非接触面が凹になるように反りが変化することを示している。

[0058] 透過率、AFMで測定した物性値及び Δ 反りについての結果を表2に示す。

また、実施例 A 1 で得られたガラス基体の耐候性を測定したところ、-1.8%であり、十分な耐候性が得られた。

また、実施例 1、実施例 2 及び実施例 5 で得られた各ガラス基体の耐摩耗性を下記の通りにして測定したところ、それぞれ-0.3%、-0.7%及び-1.4%であり、十分な耐摩耗性が得られた。

[0059]

[表2]

表2

	温度 °C	HF Vol%	400-1100nm 透過率(平均)	400-700nm 透過率(平均)	Ra nm	P-V nm	Sratio	Δ 反り* μ m	化学強化後 400-1100nm 透過率(平均)	化学強化後 400-700nm 透過率(平均)
素板 A					0.3					
実施例 A 1	600	1.0	1.9%	2.6%	11.0	100.5	1.582			
実施例 A 2	560	1.0	2.0%	2.6%	18.4	161.6	1.661			
実施例 A 3	400	1.0	1.1%	1.6%	2.7	49.0	1.120			
実施例 A 4	620	1.0	1.1%	1.5%	8.7	82.3	1.290			
実施例 A 5	600	2.0	3.2%	3.6%	30.6	227.1	2.118			
比較例 A 1	350	1.0	0.4%	0.5%	1.9	32.7	1.083			
比較例 A 2	650	1.0	ガラスが変形							
素板 B					0.1					
実施例 B 1	500	0.9	1.6%	2.4%	16.5	116.0	1.535	27.2	0.4%	0.7%
実施例 B 2	500	1.8	2.6%	2.5%	13.7	123.9	1.336	23.2	0.9%	1.5%
実施例 B 3	600	0.9	0.9%	1.0%	16.6	209.7	1.391	0.4	0.6%	0.7%
実施例 B 4	600	1.8	1.8%	1.7%	33.8	244.8	1.564	-12.9	1.0%	1.1%
比較例 B 1	500	0.0	0	0	0.1	2.1	1.000	40.4	-0.2%	-0.2%
比較例 B 2	600	0.0	0	0	0.1	3.4	1.000	40.8	-0.2%	-0.3%
素板 C								5.3		
実施例 C 1	560	1.0	1.1%	1.8%				1.0	0.3%	0.7%
実施例 C 2	600	1.0	0.8%	1.4%				1.2	0.5%	1.0%

[0060] 表2に示すように、本発明の温度範囲でガラス表面にHFガスを接触させ

た実施例 A 1 ～ A 5 において、比較例 A 1 及び A 2 と比べて優れた低反射率を有するガラス基体が、2 m／分という高速度で、効率よく得られることが分かる。また、耐候性及び耐磨耗性も、十分であることが分かる。

[0061] また、他のガラス基体を用いた実施例 B 1 ～ B 4 並びに実施例 C 1 及び実施例 C 2 においても、同様に優れた低反射率を有するガラス基体を得られていることが分かる。更に、これらのガラス基体を化学強化した場合に、表面処理していない場合（比較例 B 1 及び比較例 B 2）と比べて化学強化前後の Δ 反りが格段に減少していることが分かる。

[0062] また、実施例 A 1 で得られた A F M 画像（走査型プローブ顕微鏡（エスアイ・ナノテクノロジー社製、型番 S P I 3 8 0 0 N）を用いて、観察領域を $2 \mu\text{m}$ 〇、取得データ数を 1024×1024 として、D F M モードで観察を行ったもの）を図 3 に示す。

[0063] 本出願は、2011 年 4 月 15 日出願の日本特許出願（特願 2011-091437）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0064] 本発明の方法に従えば、優れた低反射率層を有するガラス基体を効率よく連続的に製造することが可能である。また、得られる低反射率層の性能も十分に優れたものである。したがって、本発明に従い得られた表面処理されたガラス基体は、建材用ガラス、自動車用ガラス、ディスプレイ用ガラス、光学素子、太陽電池用ガラス基体、ショーウィンドウガラス、光学ガラス、メガネレンズなどの光線透過性が要求される用途に幅広く用いられ、特に薄膜シリコン太陽電池用 T C O 基板、結晶シリコン太陽電池用カバーガラス、ディスプレイ等の分野に用いることができる。薄膜シリコン太陽電池用 T C O 基板は、太陽光を効率的に利用するために電池のタンデム化が進んでいる。波長範囲 400-700 nm の光は、特にアモルファスシリコン層での量子効率が高く、また波長範囲 600-900 nm の光は、特に微結晶シリコン層での量子効率が高いため、本発明のガラス基体を使うことにより、効率的

な太陽光発電を行うことが可能になる。加えて低反射層を有する化学強化ガラスが製造可能となるため、厚み2 mm以下で、かつ、透過率の高い太陽電池カバーガラスが製造可能となり、発電効率や軽量化などにも貢献できる。また化学強化による反りが低減できることにより、低反射層を有する大型ディスプレイや、ディスプレイ一体型製品にも利用することができる。

符号の説明

- [0065] 1 中央スリット (HF 及び N_2)
2 外スリット (N_2)
4 流路
5 排気スリット
10 処理装置
20 ガラス基体
21 ガラス基体の移動方向

請求の範囲

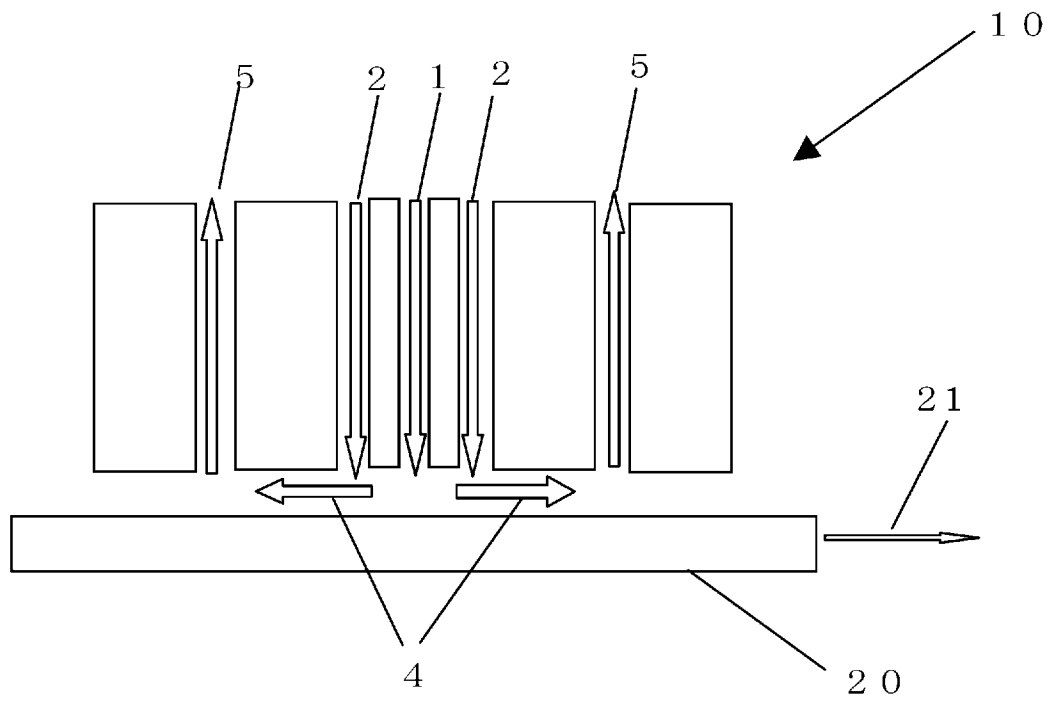
- [請求項1] ガラス基体の少なくとも一面を表面処理するガラス基体の製造方法であって、該表面処理を、該ガラス基体のガラス転移温度を T_g とした場合に、該ガラス基体の温度が $400^{\circ}\text{C} \sim T_g + 60^{\circ}\text{C}$ の範囲で搬送中のガラス基体に対して、その構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体もしくは液体を接触させることにより行うことを特徴とする、表面処理されたガラス基体の製造方法。
- [請求項2] ガラス基体の少なくとも一面を表面処理して、該表面にガラスよりも屈折率の低い層を形成するガラス基体の製造方法であって、該表面処理を、該ガラス基体のガラス転移温度を T_g とした場合に、該ガラス基体の温度が $400^{\circ}\text{C} \sim T_g + 60^{\circ}\text{C}$ の範囲で搬送中のガラス基体に対して、その構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体もしくは液体を接触させることにより行うことを特徴とする、表面処理されたガラス基体の製造方法。
- [請求項3] 上記表面処理を、フッ化水素またはフッ化水素酸を含有する気体もしくは液体を接触させることにより行うことを特徴とする、請求項1又は2記載の表面処理されたガラス基体の製造方法。
- [請求項4] 上記ガラス基体が、ガラスの原料を溶解する溶解炉と、熔融ガラスを熔融金属上に浮かせてガラスリボンを成形するフロートバスと、前記ガラスリボンを徐冷する徐冷炉と、を備えたガラス製造装置を用いて製造されていることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のガラス基体の製造方法。
- [請求項5] 上記表面処理を、徐冷領域を搬送中の該ガラスリボンの少なくとも一面に対して、該徐冷領域に配置されたインジェクタによりその構造中にフッ素原子が存在する分子を含有する気体もしくは液体を吹き出すことにより行うことを特徴とする請求項4記載のガラス基体の製造方法。
- [請求項6] 請求項1又は2に記載の方法により製造された、表面にガラスより

も屈折率の低い層を有するガラス基体。

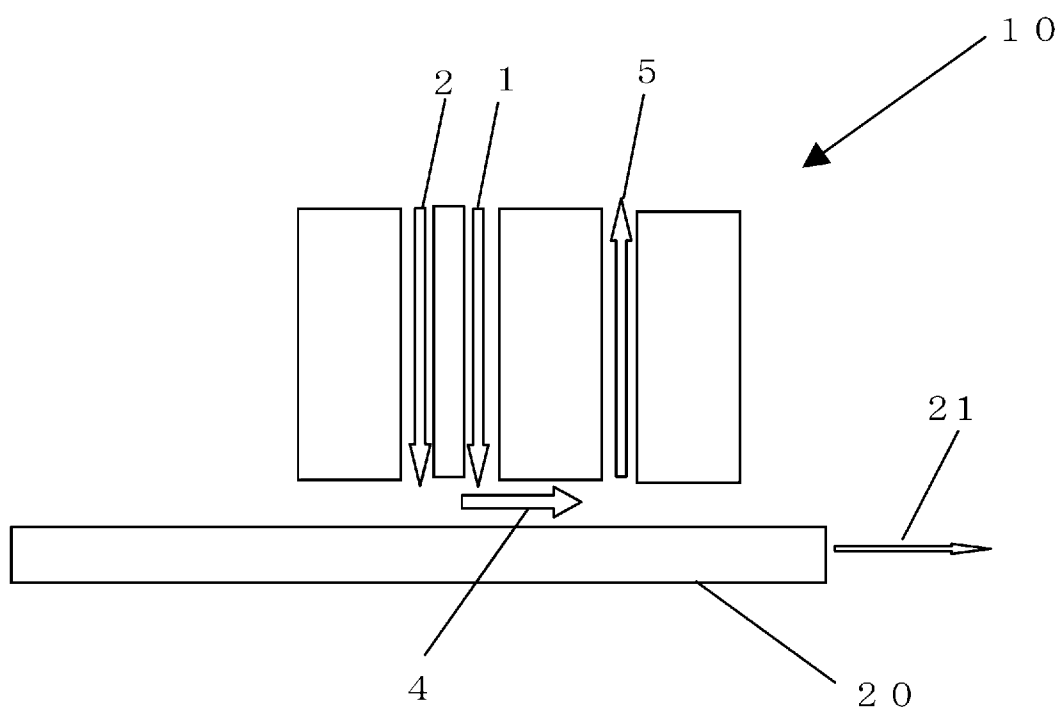
[請求項7] 請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の方法により製造されたガラス基体を化学強化する、化学強化ガラスの製造方法。

[請求項8] 請求項 6 に記載のガラス基体を化学強化することによって製造される化学強化ガラス。

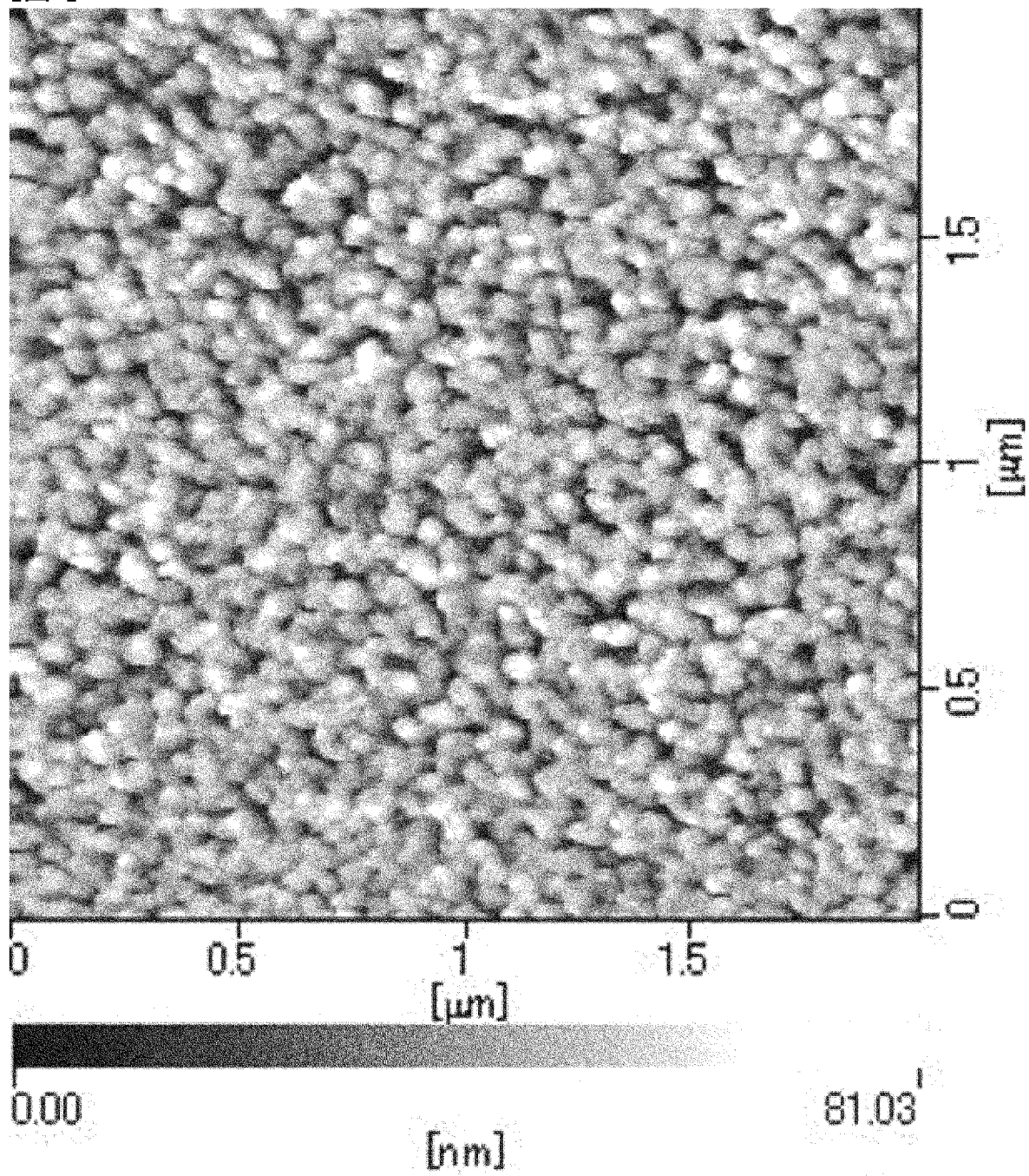
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/060178

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C23/00(2006.01)i, C03C15/00(2006.01)i, C03C17/22(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)

C03C23/00, C03C15/00

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 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

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 Y A	JP 2005-67974 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 17 March 2005 (17.03.2005), claims 1, 3, 5, 6; paragraphs [0014], [0020], [0021] (Family: none)	1-4, 6 7, 8 5
X Y A	WO 2008/156177 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 24 December 2008 (24.12.2008), claims 1 to 3; paragraphs [0002], [0029], [0030], [0059]; table 6 & JP 2009-23898 A & JP 2009-45925 A & US 2010/0089096 A1 & US 2010/0159227 A1 & EP 2167440 A & EP 2172433 A1 & WO 2008/155951 A2 & WO 2008/156176 A1 & CN 101679109 A & KR 10-2010-0024422 A & TW 200902458 A	1-4, 6 7, 8 5

☒ 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
27 April, 2012 (27.04.12)Date of mailing of the international search report
22 May, 2012 (22.05.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/060178

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2006/080188 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 03 August 2006 (03.08.2006), paragraphs [0002], [0067], [0070] & US 2008/0138612 A1	7, 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/060178

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The inventions of claims 1 and 2 cannot be considered to be novel in the light of the invention disclosed in the document 1 (JP 2005-67974 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 17 March 2005 (17.03.2005), claims 1, 3, 5, 6, paragraphs [0014], [0020], [0021]) and the document 2 (WO 2008/156177 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 24 December 2008 (24.12.2008), claims 1 to 3, paragraphs [0002], [0029], [0030], [0059], table 6), and have no special technical feature.

Consequently, the inventions of claims 1-8 do not comply with the requirement of unity of invention.

The inventions of claims 1-6 are relevant to a main invention group.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C03C23/00(2006.01)i, C03C15/00(2006.01)i, C03C17/22(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 (I P C))

Int.Cl. C03C23/00, C03C15/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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 Y A	JP 2005-67974 A (日本板硝子株式会社) 2005.03.17, 請求項 1, 3, 5, 6, 【0014】, 【0020】, 【0021】 (ファミリーなし)	1-4, 6 7, 8 5
X Y A	WO 2008/156177 A1 (旭硝子株式会社) 2008.12.24, 請求項 1 - 3, [0002], [0029], [0030], [0059], 表 6 & JP 2009-23898 A & JP 2009-45925 A & US 2010/0089096 A1 & US 2010/0159227 A1 & EP 2167440 A & EP 2172433 A1 & WO 2008/155951	1-4, 6 7, 8 5

☒ 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

2 7 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 2 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

櫻木 伸一郎

4 T

4 1 4 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 5

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
Y	A2 & WO 2008/156176 A1 & CN 101679109 A & KR 10-2010-0024422 A & TW 200902458 A WO 2006/080188 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2006.08.03, [0002], [0067], [0070] & US 2008/0138612 A1	7, 8

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1, 2に係る発明は、文献1（JP 2005-67974 A（日本板硝子株式会社）2005.03.17, 請求項1, 3, 5, 6, 【0014】, 【0020】, 【0021】）、文献2（WO 2008/156177 A1（旭硝子株式会社）2008.12.24, 請求項1-3, [0002], [0029], [0030], [0059], 表6）に記載された発明に対して新規性が認められず、特別な技術的な特徴を有さない。したがって、請求項1-8に係る発明は、事後的に発明の単一性の要件を満たさない。
請求項1-6に係る発明が主発明である。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。