

(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
2018年3月8日(08.03.2018)



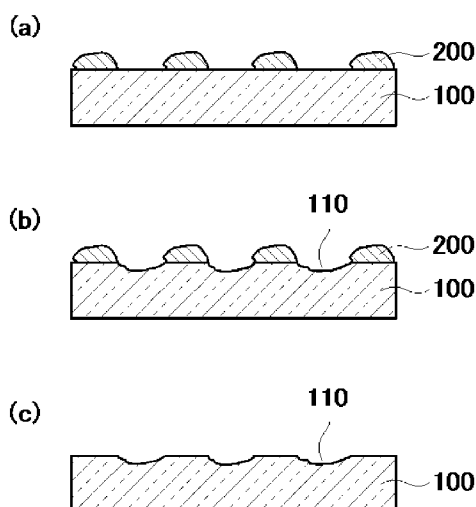
(10) 国際公開番号

WO 2018/043253 A1

- (51) 国際特許分類:
C03C 15/00 (2006.01) G09F 9/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/030171
- (22) 国際出願日: 2017年8月23日(23.08.2017)
- (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 2016-167046 2016年8月29日(29.08.2016) 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: 入江 匡彦 (IRIE Masahiko); 〒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). 岡畑 直樹 (OKAHATA Naoki); 〒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). 高田 傑 (TAKATA Suguru); 〒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). 種田 直樹 (TANEDA Naoki); 〒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.); 〒1010048 東京都千代田区神田司町二丁目8番地1 PMO 神田司町3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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, 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).

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ANTI-GLARE PLATE GLASS

(54) 発明の名称: 防眩性板ガラスの製造方法



(57) Abstract: Improvement of the throughput of an anti-glare treatment for a plate glass surface. A method for producing a plate glass, one surface of which has been subjected to an anti-glare treatment. This method for producing a plate glass is characterized by sequentially performing, in the following order: a first treatment wherein a first gas containing hydrogen chloride (HCl) is brought into contact with one surface of a plate glass that is formed of an alkali-containing glass; and a second treatment wherein a second gas containing hydrogen fluoride (HF) is brought into contact with the one surface of the plate glass, while setting the volume ratio of water vapor (H₂O) to HF, namely H₂O/HF to 0.5 or less. This method for producing a plate glass is also characterized in that the temperature of the plate glass during the first treatment and the second treatment is 500°C or higher.

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：板ガラス表面の防眩処理のスループットの向上。 アルカリ含有ガラスからなる板ガラスの一方の表面に対し、塩化水素（HCl）を含有する第一のガスを接触させる第一の処理と、フッ化水素（HF）を含有する第二のガスを、水蒸気（H₂O）とHFとの体積比（H₂O／HF）が0．5以下で接触させる第二の処理とを、前記第一の処理および前記第二の処理実施時の板ガラスの温度が500℃以上で、この順に実施することを特徴とする、一方の表面が防眩処理された板ガラスの製造方法。

明 細 書

発明の名称：防眩性板ガラスの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、防眩性板ガラスの製造方法に関する。本発明により製造される防眩性板ガラスは、太陽電池用カバーガラス、画像表示装置用カバーガラスなどとして好適である。

背景技術

[0002] 各種機器（テレビ、パーソナルコンピュータ、スマートフォン、携帯電話等）に備え付けられた画像表示装置（液晶ディスプレイ、有機ＥＬディスプレイ、プラズマディスプレイ等）においては、室内照明（蛍光灯等）、太陽光等の外光が表示面に映り込むと、反射像によって視認性が低下する。そこで、外光の映り込みを抑制するために、画像表示装置用カバーガラスの表面に、防眩処理を施すことが行われている。

また、近年は、太陽電池用カバーガラスの表面で反射した反射光による光害を防止するために防眩処理を施すことも行われている。

[0003] 防眩処理は、カバーガラスとして使用される板ガラスのような基材表面に凹凸を設け、該凹凸によって入射光を散乱させることで反射像を不鮮明にする処理である。防眩処理としては、従来、基材の表面をフッ酸等に浸漬して粗面化する方法、サンドブラスト等により粗面化する方法が知られている（特許文献１）。

上述した防眩処理は、処理に要する時間が比較的長くスループットが低いことが難点であり、防眩処理に要する短縮が求められている。

[0004] 一方、搬送型常圧ＣＶＤ装置を使用したガラスの表面処理方法が知られている（特許文献２～６）。これらの表面処理方法では、搬送型常圧ＣＶＤ装置内を所定速度で搬送される板ガラス若しくはガラスリボンに対し、装置に設けられた原料ガス供給ノズルから、塩化水素（ＨＣｌ）ガス、フッ化水素（ＨＦ）ガス、および水蒸気を混合したガス、若しくは、これらのガスを別

々に吹き付けてガラスを表面処理する。

しかしながら、これらの表面処理は、板ガラスの高ヘイズ化や板ガラス表面の緻密化を目的としており、搬送型常圧CVD装置を使用して板ガラスに防眩処理を施す試みはなされていない。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：国際公開WO2016／113970号
特許文献2：国際公開WO2015／093029号
特許文献3：国際公開WO2015／115100号
特許文献4：国際公開WO2015／029455号
特許文献5：国際公開WO2015／045405号
特許文献6：国際公開WO2012／141311号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明は、板ガラス表面の防眩処理のスループットの向上を目的とする。

課題を解決するための手段

- [0007] 上述した目的を達成するため、本発明は、アルカリ含有ガラスからなる板ガラスの一方の表面に対し、塩化水素（HCl）を含有する第一のガスを接触させる第一の処理と、フッ化水素（HF）を含有する第二のガスを、水蒸気（H₂O）とHFとの体積比（H₂O／HF）が0.5以下で接触させる第二の処理とを、前記第一の処理および前記第二の処理実施時の板ガラスの温度が500℃以上で、この順に実施することを特徴とする、一方の表面が防眩処理された板ガラスの製造方法を提供する。
- [0008] 本発明の防眩処理された板ガラスの製造方法において、前記第一の処理および前記第二の処理実施時の板ガラスの温度が500～800℃であることが好ましい。
- [0009] 本発明の防眩処理された板ガラスの製造方法において、前記第一のガスは

HCl濃度が1～30vol%であることが好ましい。

[0010] 本発明の防眩処理された板ガラスの製造方法において、前記第二のガスはHF濃度が1～20vol%であることが好ましい。

[0011] 本発明の防眩処理された板ガラスの製造方法において、前記第一の処理のガス接触時間が1～20秒であることが好ましい。

[0012] 本発明の防眩処理された板ガラスの製造方法において、前記第二の処理のガス接触時間が5～50秒であることが好ましい。

[0013] 本発明の防眩処理された板ガラスの製造方法において、前記第二の処理の実施後、板ガラス表面に存在するアルカリ塩化物を除去する第三の処理をさらに実施することが好ましい。

[0014] 本発明の防眩処理された板ガラスの製造方法において、前記第三の処理が、板ガラスの被処理面の洗浄であることが好ましい。

[0015] 本発明の防眩処理された板ガラスの製造方法において、前記第一の処理の実施前に、前記板ガラスの表面へのアルカリ成分の溶出量を調節するための前処理を実施することが好ましい。

[0016] 本発明の防眩処理された板ガラスの製造方法において、前記前処理が、板ガラス表面にSiO₂膜またはTiO₂膜を形成する処理であることが好ましい。

[0017] 本発明の防眩処理された板ガラスの製造方法において、前記板ガラスがフロート板ガラスであり、前記板ガラスの一方の表面がフロート板ガラスのボトム面であることが好ましい。

[0018] 本発明の防眩処理された板ガラスの製造方法において、前記第一の処理および前記第二の処理の少なくとも一方は常圧で行うことが好ましい。

[0019] 本発明の防眩処理された板ガラスの製造方法において、前記第一の処理および第二の処理を、搬送型CVD装置内で搬送しながら行うことが好ましい。

[0020] 本発明の防眩処理された板ガラスの製造方法において、第二のガスが、水蒸気(H₂O)を含まないことが好ましい。

[0021] 本発明の防眩処理された板ガラスの製造方法において、表面硬度が4 H以上の防眩処理された板ガラスを得ることが好ましい。

発明の効果

[0022] 本発明によれば、板ガラスの一方の表面に防眩性を付与するのに常圧CVD法を使用するため、フッ酸等に浸漬して板ガラスの表面を粗面化する方法、サンドブラストで板ガラスの表面を粗面化する方法などの従来方法に比べてスループットが高く、板ガラスの透過率が高く、かつ表面硬度の指標である鉛筆硬度の数値が大きい板ガラスの製造方法が提供される。

本発明により防眩性が付与された板ガラスは、光沢の指標であるGloss (unit)の数値が低く、太陽電池用カバーガラス、画像表示装置用カバーガラスとして好適である。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]図1は、搬送型常圧CVD装置の一構成例を示した模式図である。

[図2]図2(a)は、本発明の第一の処理実施後の板ガラスを示した模式断面図であり、図2(b)は本発明の第二の処理実施後の板ガラスを示した模式断面図であり、図2(c)は、後述する本発明の第三の処理実施後の板ガラスを示した模式断面図である。

発明を実施するための形態

[0024] 以下、本発明について、図面を参照して説明する。

本発明の方法では、板ガラスの一方の表面に対し以下に述べる手順で防眩処理を施す。以下の説明では、防眩処理を、搬送型常圧CVD装置内を搬送しながら行う場合について説明する。

なお、本発明の方法を用いて防眩処理を施す板ガラスは、ソーダライムシリケートガラス、アルミナシリケートガラス、ボロシリケートガラス等のアルカリ含有ガラスである。

[0025] 図1は、本発明に用いる搬送型常圧CVD装置の一構成例を示した模式図である。

図1に示す搬送型常圧CVD装置は、コンベアベルト10のローラー12

a～12dにより、矢印y方向に搬送されるガラス基板100上に、ガス供給手段20、30から後述する第一のガス、および、第二のガスを供給する。

図1に示すガス供給手段20、30は、ガス供給部20a、30aに対し、板ガラス100の進行方向で上流側と下流側の両方に排気部20b、30bがそれぞれ設けられている。

ガス供給部20a、30aから板ガラス100上に供給された第一のガス、および、第二のガスは、破線の矢印で示す経路で排気部20b、30bに吸引除去される。

[0026] 本発明の方法では、第一の処理として、ガス供給手段20のガス供給部20aから塩化水素（HCl）を含有する第一のガスを供給して、板ガラス100の一方の表面に接触させる。

板ガラス100は、アルカリ含有ガラスであるため、第一の処理実施時における板ガラスの温度が500℃以上であることにより、板ガラス100中のアルカリ成分の一部がイオンとして板ガラスの表面に析出する。アルカリ含有ガラスがソーダライムシリケートガラスの場合、板ガラス100中のナトリウムの一部がナトリウムイオンとして板ガラス100の表面に析出する。

第一の処理実施時における板ガラスの温度は、500～800℃であることが好ましく、500～650℃であることがより好ましい。650℃以下にすることで第一の処理実施時に板ガラスの反りや歪みを抑制しやすいため好ましい。

[0027] 後述するとおり、本発明の方法を例えば、「オンライン処理」で実施する等のように、第一の処理前の板ガラス100が500℃以上である場合には、第一の処理実施時には、500℃以上の範囲になるように、板ガラス100を冷却する。一方で、本発明の方法を例えば、「オフライン処理」で実施する等のように、第一の処理前の板ガラス100が500℃未満である場合には、第一の処理実施時には、500℃以上の範囲になるように、板ガラス

100を加熱する。

[0028] この状態でHClを含有する第一のガスを板ガラス100の一方の表面に接触させると、第一のガス中のHClと板ガラス100表面に析出しているアルカリイオン（ソーダライムシリケートガラスの場合はナトリウムイオン）とが反応して、板ガラス100表面にアルカリ塩化物（ソーダライムシリケートガラスの場合はナトリウム塩化物）が析出する。

ガス供給部20aから供給された第一のガスのうち、余剰分は排気部20bに吸引除去される。

[0029] ガス供給部20aから供給する第一のガスは、HCl以外にキャリアガスとして、窒素、乾燥空気、希ガスを通常含有する。これらの中でも、窒素、乾燥空気が安価であることから好ましい。

板ガラス100表面におけるアルカリ塩化物の析出を調節する目的で、ガス供給部20aから供給する第一のガスに、HClおよびキャリアガス以外に水蒸気（H₂O）を含有させてもよい。

第一のガス中のHCl濃度は1～30vol%であることが好ましく、2～15vol%であることがより好ましい。

[0030] 第一の処理におけるガス接触時間は1～20秒であることが好ましく、2～12秒であることがより好ましい。

[0031] 本発明の方法では、第一の処理の実施前に、板ガラス100表面へのアルカリイオン（ソーダライムシリケートガラスの場合はナトリウムイオン）の析出量を調節するための前処理を実施してもよい。

この前処理の具体例としては、板ガラス100表面に水蒸気を接触させる処理、フッ化水素（HF）を含むガスを接触させる処理が挙げられる。また、前処理として、板ガラス100表面にSiO₂膜やTiO₂膜を下地膜として形成してもよい。これらの前処理は、図1に示す搬送型常圧CVD装置において、ガス供給手段20よりも板ガラス100の進行方向上流側にさらにガス供給手段を設けて、当該ガス供給手段から所定のガスを供給して、板ガラス100表面に接触させる。

[0032] 板ガラス100表面に水蒸気を接触させる処理の場合、当該ガス供給手段から水蒸気を供給する。板ガラス100表面にフッ化水素(HF)を含むガスを接触させる処理の場合、当該ガス供給手段からフッ化水素(HF)を含むガスを供給する。板ガラス100表面にSiO₂膜を下地膜として形成する場合、たとえば、当該ガス供給手段からモノシラン(SiH₄)を含むガスと、酸素(O₂)を含むガスを供給する。板ガラス100表面にTiO₂膜を下地膜として形成する場合、たとえば、当該ガス供給手段から塩化チタン(TiCl₄)やチタンテトライソプロピオキシド(TTIP)を供給する。

[0033] 次に、第二の処理として、ガス供給手段30のガス供給部30aからフッ化水素(HF)を含有する第二のガスを供給して、板ガラス100の一方の表面に接触させる。HFを含有する第二のガスを板ガラス100の一方の表面に接触させると、第二のガス中のHFにより板ガラス100表面がエッチングされる。

但し、第一の処理で板ガラス100表面にアルカリ塩化物が析出した部位は、アルカリ塩化物がマスクとなりエッチングされない。その結果、第二の処理により、板ガラス100表面に凹凸が形成され、板ガラス100表面に防眩処理が施される。

[0034] なお、第二の処理は気相でのエッチング処理であるため、第二の処理実施時における板ガラスの温度は500℃以上であることが求められる。

第二の処理実施時における板ガラスの温度は、500～800℃であることが好ましく、500～650℃であることがより好ましい。650℃以下にすることで第二の処理実施時に板ガラスの反りや歪みを抑制しやすいため好ましい。

[0035] 本発明において、第二の処理前の板ガラス100が500℃以上である場合には、第二の処理実施時には、500℃以上の範囲になるように、板ガラス100を冷却し、第二の処理前の板ガラス100が500℃未満である場合には、第二の処理実施時には、500℃以上の範囲になるように、板ガラス100を加熱する。

[0036] 図2(a)は、第一の処理実施後の板ガラスを示した図であり、板ガラス100表面には、アルカリ塩化物200が析出している。図2(b)は、第二の処理実施後の板ガラス面を示した模式断面図であり、アルカリ塩化物200がマスクとなるため、アルカリ塩化物200が存在しない部位のみがエッチングされ、凹部110が形成されている。

図2(c)は、第三の処理実施後の板ガラスを示した模式断面図であり、板ガラス100の一方の表面に存在するアルカリ塩化物を洗浄により除去した状態を示した図である。図2(c)では、凹部110の存在により、板ガラス100表面に凹凸が形成されている。この凹凸の存在により、板ガラス100表面に防眩処理が施される。

[0037] 但し、ガス供給部30aから供給される第二のガスが水蒸気(H_2O)を含有していると、後述する比較例1～4に示すように、板ガラス100表面に防眩処理を施すことができない。これは、第二のガスが水蒸気(H_2O)を含有し、その比率が高くなると、板ガラス100表面に析出しているアルカリ塩化物200の形状が変化してしまい、エッチングマスクとして機能できないためと考えられる。

そのため、ガス供給部30aから供給される第二のガスは、 H_2O と HF との体積比($\text{H}_2\text{O}/\text{HF}$)が0.5以下であることが求められる。ガス供給部30aから供給される第二のガスは、 H_2O と HF との体積比($\text{H}_2\text{O}/\text{HF}$)が0.1以下であることが好ましい。そして、前記体積比($\text{H}_2\text{O}/\text{HF}$)が0で、第二のガスは水蒸気(H_2O)を含まないことがさらに好ましい。

なお、前記体積比が0、すなわち、水蒸気(H_2O)の体積が0とは、実質的に体積が0であることを意味する。そして、本実施形態においては、第二のガスに積極的に水蒸気(H_2O)を含まない場合および水蒸気(H_2O)を不可避免的な量で含有する場合は、体積を0とみなす。

[0038] ガス供給部30aから供給する第二のガスは、 HF 以外にキャリアガスとして、窒素、乾燥空気、希ガスを通常含有する。これらの中でも、窒素、乾燥空気が安価であることから好ましい。第二のガス中の HF 濃度は1～20

v o l %であることが好ましく、2～15 v o l %であることがより好ましい。

第二の処理におけるガス接触時間は5～50秒であることが好ましく、10～30秒であることがより好ましい。

[0039] 第一の処理と第二の処理における板ガラスの温度の差は0～50℃が好ましく、0～30℃がより好ましい。第一の処理と第二の処理における板ガラスの温度が異なる場合、第一の処理と第二の処理のどちらが高くてもよい。第一の処理と第二の処理の板ガラスの温度の差が小さくすることで、ガラス板の反り歪みを抑制できる。

[0040] 図2(a)～(c)を用いて説明したように、第一の処理、および、第二の処理の実施後、板ガラス100表面に存在するアルカリ塩化物200を除去することが好ましい。そのため、本発明では、第二の処理後、板ガラス100の被処理面におけるアルカリ塩化物を除去するための洗浄処理などの第三の処理を実施することが好ましい。

第三の処理において、板ガラス100の被処理面を洗浄する方法は特に限定されず、例えば、水洗が挙げられる。水洗が、コストが低く、かつ、処理後の洗浄液を除去する操作が不要である等の理由から好ましい。第三の処理として、板ガラス100の被処理面の水洗を実施した場合、第三の処理後の板ガラス100を乾燥させればよい。

[0041] なお、本発明の方法はオンライン処理として実施してもよく、オフライン処理として実施してもよい。本明細書における「オンライン処理」とは、ガラスのフロート成形法においてフロートバス内を移動するガラスリボンに対して本発明の方法を適用する場合や、フロート法やダウンドロー法などで成形されたガラスリボンを徐冷する徐冷過程において、本発明の方法を適用する場合を指す。

一方、「オフライン処理」とは、成形され所望の大きさに切断された板ガラスに対して、上述した第一の処理、および、第二の処理を行うことを指す。したがって、本明細書における板ガラスは、成形され所望の大きさにカッ

トされた板ガラスに加えて、フロートバス内を移動するガラスリボン、および、フロート法やダウンドロー法などで成形されたガラスリボンを含む。

[0042] なお、フロート法で成形されたガラスリボンに対して、上述した第一の処理、および、第二の処理をオンライン処理で実施する場合、防眩処理が施されるのは、ガラスリボンのトップ面である。

一方、フロート法で成形された板ガラス（フロート板ガラス）に対して、上述した第一の処理、および、第二の処理をオフライン処理で実施する場合、フロート板ガラスのトップ面またはボトム面のいずれかに防眩処理を施すことも可能である。

[0043] 防眩処理が施された板ガラスを、画像表示装置用カバーガラスとして使用する場合、フロート板ガラスのボトム面に防眩処理を施すことが好ましい。本発明の方法により防眩処理が施されたフロート板ガラスは、防眩処理が施されていない側の表面のほうが強度が高い。フロート板ガラスのボトム面に防眩処理を施した場合、防眩処理が施されていないトップ面のほうが強度が高い。そのため、フロート板ガラスのボトム面に防眩処理を施した場合、より強度が高いトップ面を、画像表示装置用カバーガラスとして使用する際に、本体のガラスに面する側とすることができ、カバーガラスとして使用時の強度が向上する。

[0044] 上記の説明では、防眩処理を、搬送型常圧CVD装置内を搬送しながら行う場合について説明した。本発明の防眩処理は、この態様で行うことがより好ましいが、この態様に限定されない。

本発明の防眩処理は常圧以外の圧力下で行ってもよい。防眩処理の生産性を高くできる点で、本発明の第一の処理または第二の処理の少なくとも一方を常圧で行うことが好ましい。さらに、同様の理由から、本発明の第一の処理および第二の処理を常圧で行うことがより好ましい。

本発明の防眩処理は、搬送型以外の装置を使用して行ってもよい。防眩処理を効率よく行える点で、搬送型の装置内を搬送しながら行うことが好ましい。

[0045] 本発明の方法により防眩処理が施された板ガラスは防眩性が良好である。後述する実施例に記載の手順で測定される反射像拡散性指標値 R が 0.05 以上であることが好ましく、0.1 以上であることがより好ましい。

[0046] 本発明の方法により防眩処理が施された板ガラスは、防眩処理を施す前に比べて光線透過率が変化する。後述する実施例に記載の手順で測定される透過率 T の、防眩処理を施す前後の変化値 ΔT が 0.4 % 以上であることが好ましく、1.0 % 以上であることが好ましい。

本発明の方法により防眩処理が施された板ガラスは光沢度が低い。後述する実施例に記載の手順で測定される光沢度 (Gloss Unit (GU)) が 72 未満であることが好ましく、70 以下であることがより好ましい。

[0047] 本発明の方法により防眩処理が施された板ガラスは、表面全体が HF エッチングされた板ガラスに比べて表面硬度が高い。後述する実施例に記載の手順で測定される鉛筆硬度が 4 H 以上であることが好ましく、7 H 以上であることがより好ましく、8 H 以上であることがさらに好ましい。

実施例

[0048] 以下に、実施例を用いて本発明を詳細に説明する。ただし、本発明はこれに限定されるものではない。

(実施例 1 ~ 12)

以下に示す実施例では、フロート法で成形されたソーダライムシリケートガラス組成の板ガラス（以下の評価方法に基づく測定で透過率が 92.5 %）を使用し、搬送型常圧 CVD 装置を用いて、板ガラスのボトム面に対して、本発明の方法の第一の処理、および、第二の処理をこの順に実施した。搬送型常圧 CVD 装置は図 1 に示す構成である。第一の処理における、第一のガスの HCl 濃度、ガラス温度、ガス接触時間、および、第二の処理における、第二のガス HF 濃度、 H_2O/HF 、ガラス温度、ガス接触時間は下記表 1 に示す通りである。なお、第一のガスは HCl と窒素の混合ガスである。第二のガスは HF と窒素の混合ガスである。

[0049] (比較例 1 ~ 5)

比較例 1 ～ 5 は、第二の処理における $\text{H}_2\text{O} / \text{HF}$ が 0.5 超である点を除いて実施例と同様の手順で実施した。

[0050] (比較例 6 ～ 10)

比較例 6 ～ 10 は、第一の処理を実施しなかった点を除いて実施例と同様の手順で実施した。

[0051] 第二の処理後の板ガラスについて、以下の物性評価を実施した。

「透過率 T」は、第一の処理および第二の処理でガスを接触させた側の表面に C 光源を載置し、反対側の表面に透過してくる光を受光器を用いて測定した。

なお、透過率 T は、JIS K 7136 : 2000 (ISO 14782 : 1999) に記載された方法によって測定され、ヘイズメーター (スガ試験機社製、HZ-1) を用いて測定した。

「Haze 率」は、JIS K 7105 : 1981 に記載された方法によって測定し、ヘイズメーター (スガ試験機社製、HZ-1) を用いて測定した。

「GU」は、光沢度 (Gloss Unit) であり、JIS Z 8741 : 1997 (ISO 2813) に記載された方法によって測定し、分光測色計 (コニカミノルタ社製、光沢計 GM-268 Plus) を用いて測定した。測定角度は 60° とした。

[0052] 「R」は、反射像拡散性指標値であり、第一の処理および第二の処理でガスを接触させた側の表面 (以下第 1 の表面とする) 側から、ガラス板の厚さに対して 45° の方向に光 (可視領域) を照射し、前記第 1 の表面で反射する正反射光 (45° 正反射光という) の輝度を測定し、第 1 の表面により反射される反射光の受光角度を $0^\circ \sim +90^\circ$ の範囲で変化させ、第 1 の表面で反射する全反射光の輝度を測定し、次の式 (1) から算定した。

反射像拡散性指標値 R =

$$\frac{(\text{全反射光の輝度} - 45^\circ \text{ 正反射光の輝度})}{(\text{全反射光の輝度})} \quad (1)$$

「鉛筆硬度」は、J I S K 5 4 0 0 による鉛筆硬度試験で測定した。なお、表中の記載「未」は、鉛筆硬度試験を実施しなかったものである。

[0053] [表1]

	第一の処理			第二の処理				処理後の物性				
	HCl (vol.%)	ガラス温度 (°C)	ガス接触 時間(秒)	HF (vol.%)	H ₂ O/ HF	ガラス温度 (°C)	ガス接触時 間(秒)	透過率 T(%)	Haze率 (%)	GU	R	鉛筆 硬度
実施例1	15	560	10	5	0	560	30	95.5	37.5	27.4	0.35	8H
実施例2	15	560	10	4	0	560	30	94.5	23.4	43.2	0.06	8H
実施例3	15	560	10	7	0	560	30	93.7	27	42.2	0.25	未
実施例4	5	560	10	5	0	560	30	94.7	18.5	65.4	0.25	8H
実施例5	5	560	10	4	0	560	30	94.2	19.5	60	0.16	8H
実施例6	5	560	10	7	0	560	30	92.9	18	58	0.25	未
実施例7	2.5	560	10	5	0	560	30	94.1	10	58	0.64	8H
実施例8	2.5	560	10	4	0	560	30	93.6	13.1	70	0.16	7H
実施例9	2.5	560	10	7	0	560	30	94.1	12.6	64.3	0.06	未
実施例10	10	560	10	5	0	560	10	93.2	10.8	58.4	0.16	未
実施例11	10	560	10	5	0.25	560	10	93.9	10.3	45.8	0.06	8H
実施例12	10	560	10	5	0.5	560	10	94	7	70.4	0.06	8H
比較例1	10	560	10	5	0.75	560	10	94.1	8.5	64.5	0.03	8H
比較例2	10	560	10	5	1	560	10	93.9	6.8	106.7	0.00	未
比較例3	10	560	10	5	2	560	30	94.1	8.8	108.0	0.00	未
比較例4	10	560	10	5	3.0	560	30	93.5	7.2	73.2	0.00	未
比較例5	10	560	10	5	7.5	560	30	94.1	8.3	72	0.00	未
比較例6	—	—	—	8	0	560	30	94.9	3.5	80	0.00	2H
比較例7	—	—	—	7	0	560	30	94.8	1.8	90	0.00	未
比較例8	—	—	—	5	0	560	30	94.7	1.3	93.9	0.00	4H
比較例9	—	—	—	3	0	560	30	94.6	1.1	94.7	0.00	未
比較例10	—	—	—	2	0	560	30	93.1	0.6	144	0.00	6H

[0054] 表1から明らかなように、本発明の方法における第一の処理、および、第二の処理をこの順に実施した実施例1～12は、反射像拡散性指標値Rが0.05以上であり防眩性に優れている。また、光沢度(GU)が72未満である。鉛筆硬度が7H以上であり、表面硬度が高い。

一方、第二の処理におけるH₂O/HFが0.5超である比較例1～5は、反射像拡散性指標値Rが0.05未満であり防眩性に劣る。また、光沢度(GU)が72以上である。

第一の処理を実施しなかった比較例6～10は、反射像拡散性指標値Rが0.05未満であり防眩性に劣る。また、光沢度(GU)が72以上である。また、鉛筆硬度が6H以下である、表面硬度が低い。

[0055] なお、2016年8月29日に出願された日本特許出願2016-167046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。

符号の説明

[0056] 10：コンベアベルト、12a、12b、12c、12d：搬送ローラ、

20, 30 : ガス供給手段、20a, 30a : ガス供 : 凹部、200 : 塩化物マスク

請求の範囲

- [請求項1] アルカリ含有ガラスからなる板ガラスの一方の表面に対し、塩化水素（ HCl ）を含有する第一のガスを接触させる第一の処理と、フッ化水素（ HF ）を含有する第二のガスを、水蒸気（ H_2O ）と HF との体積比（ $\text{H}_2\text{O}/\text{HF}$ ）が0.5以下で接触させる第二の処理とを、前記第一の処理および前記第二の処理実施時の板ガラスの温度が500℃以上で、この順に実施することを特徴とする、一方の表面が防眩処理された板ガラスの製造方法。
- [請求項2] 前記第一の処理および前記第二の処理実施時の板ガラスの温度が500～800℃である、請求項1に記載の一方の表面が防眩処理された板ガラスの製造方法。
- [請求項3] 前記第一のガスは HCl 濃度が1～30vol%である、請求項1または2に記載の一方の表面が防眩処理された板ガラスの製造方法。
- [請求項4] 前記第二のガスは HF 濃度が1～20vol%である、請求項1～3のいずれかに記載の一方の表面が防眩処理された板ガラスの製造方法。
- [請求項5] 前記第一の処理のガス接触時間が1～20秒である、請求項1～4のいずれかに記載の防眩処理された板ガラスの製造方法。
- [請求項6] 前記第二の処理のガス接触時間が5～50秒である、請求項1～5のいずれかに記載の一方の表面が防眩処理された板ガラスの製造方法。
- [請求項7] 前記第二の処理の実施後、板ガラス表面に存在するアルカリ塩化物を除去する第三の処理をさらに実施する、請求項1～6のいずれかに記載の一方の表面が防眩処理された板ガラスの製造方法。
- [請求項8] 前記第三の処理が、板ガラスの被処理面の洗浄である、請求項7に記載の一方の表面が防眩処理された板ガラスの製造方法。
- [請求項9] 前記第一の処理の実施前に、前記板ガラスの表面へのアルカリ成分溶出量を調節するための前処理を実施する、請求項1～8のいずれか

に記載の一方の表面が防眩処理された板ガラスの製造方法。

[請求項10] 前記前処理が、板ガラス表面に SiO_2 膜または TiO_2 膜を形成する処理である、請求項9に記載の一方の表面が防眩処理された板ガラスの製造方法。

[請求項11] 前記板ガラスがフロート板ガラスであり、前記板ガラスの一方の表面がフロート板ガラスのボトム面である、請求項1～10のいずれかに記載の一方の表面が防眩処理された板ガラスの製造方法。

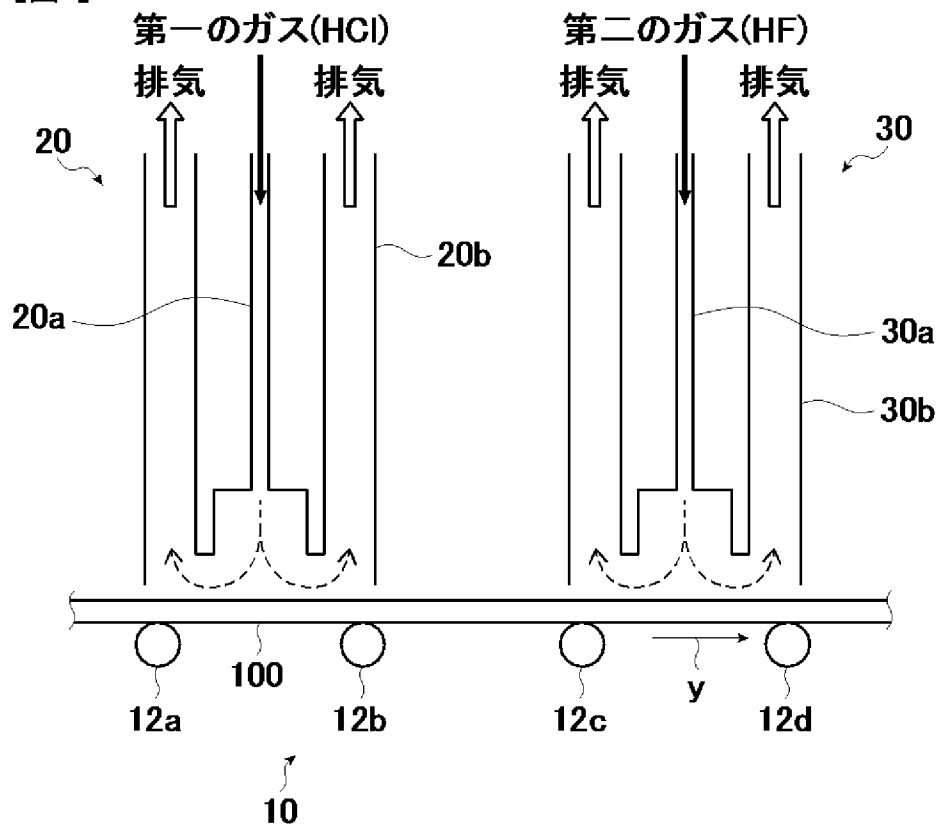
[請求項12] 前記第一の処理および前記第二の処理の少なくとも一方を常圧下で行う、請求項1～11のいずれかに記載の一方の表面が防眩処理された板ガラスの製造方法。

[請求項13] 前記第一の処理および第二の処理を、搬送型CVD装置内で搬送しながら行う、請求項1～12のいずれかに記載の一方の表面が防眩処理された板ガラスの製造方法。

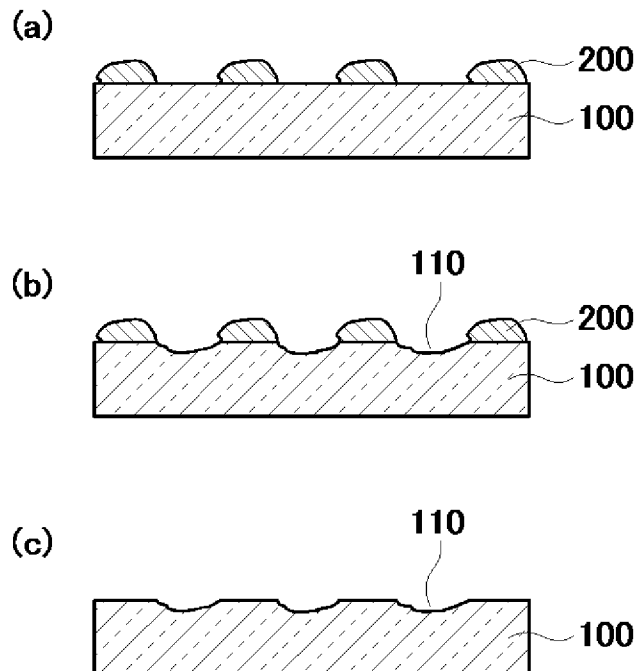
[請求項14] 第二のガスが、水蒸気 (H_2O) を含まない、請求項1～13のいずれかに記載の一方の表面が防眩処理された板ガラスの製造方法。

[請求項15] 表面硬度が4H以上の防眩処理された板ガラスを得る、請求項1～14のいずれか1項に記載の一方の表面が防眩処理された板ガラスの製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/030171

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C15/00(2006.01)i, G09F9/00(2006.01)n

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, G09F9/00

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/045405 A1 (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 02 April 2015 (02.04.2015), & US 2016/0244357 A1 & EP 3053888 A1	1-15
A	WO 2015/093029 A1 (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 25 June 2015 (25.06.2015), & US 2016/0318794 A1 & EP 3085672 A1	1-15

☐ 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
06 November 2017 (06.11.17)

Date of mailing of the international search report
21 November 2017 (21.11.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

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, G09F9/00(2006.01)n

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, G09F9/00

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

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
A	WO 2015/045405 A1（日本板硝子株式会社）2015.04.02, & US 2016/0244357 A1 & EP 3053888 A1	1-15
A	WO 2015/093029 A1（日本板硝子株式会社）2015.06.25, & US 2016/0318794 A1 & EP 3085672 A1	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

06.11.2017

国際調査報告の発送日

21.11.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

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）

原 和秀

4 T

4039

電話番号 03-3581-1101 内線 3465