

(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
2013年1月17日(17.01.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/008897 A1

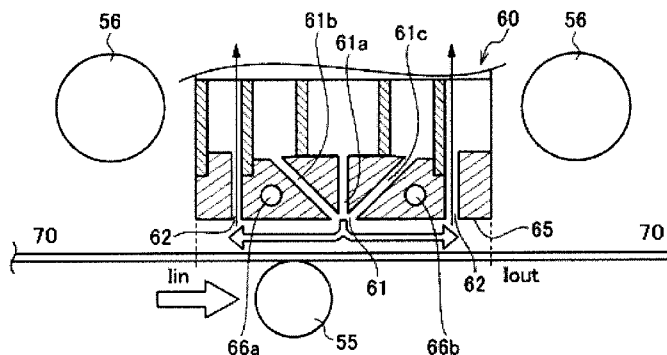
- (51) 国際特許分類:
C03C 17/34 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/067868
- (22) 国際出願日: 2012年7月12日(12.07.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-154316 2011年7月12日(12.07.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社(Asahi Glass Company, Limited) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5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): 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). 白井 正信(SHIRAI Masanobu) [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). 宮下 純一(MIYASHITA Junichi) [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: 濱田 百合子, 外(HAMADA Yuriko et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13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.

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING GLASS SUBSTRATE WITH LAYERED FILM

(54) 発明の名称: 積層膜付きガラス基板の製造方法

[図2]



(57) Abstract: In the present invention, the area (S, in m²) of the facing surface of each of a plurality of injectors facing a glass ribbon is set so as to satisfy the relation $S \leq (0.0116 \times P \times C_g \times T) / \{\varepsilon \times F \times \sigma (T_{gla}^4 - T_{inj}^4)\}$, where P is the flow rate of the glass ribbon in ton/day; C_g is the specific heat of the glass in J/(kg·°C); T is the permitted temperature drop of the glass ribbon as the glass ribbon is cooled from the entrance to one injector to the exit therefrom, in °C; ε is the radiation factor; F is the surface-to-surface shape factor; σ is the Boltzmann constant (5.67×10⁻⁸(W/m²·K⁴)); T_{gla} is the temperature of the glass ribbon in K as represented by (T_{in}+T_{out})/2, with T_{in} being the temperature of the glass ribbon at the entrance to the injector as measured by contact with a type K thermocouple and T_{out} being the temperature of the glass ribbon at the exit from the injector as measured by contact with a type K thermocouple; and T_{inj} is the temperature of the facing surface of the injector in K.

(57) 要約: ガラスリボンと対向する各インジェクターの対向面の面積 S (m²) を、 $S \leq (0.0116 \times P \times C_g \times T) / \{\varepsilon \times F \times \sigma (T_{gla}^4 - T_{inj}^4)\}$ を満たすように設定する。ただし、P はガラスリボンの流量 (ton/day)、C_g はガラスの比熱 (J/(kg·°C))、T は1つのインジェクターの入口から出口までに冷却されるガラスリボンの許容降下温度 (°C)、ε は輻射率、F は面対面の形態係数、σ はボルツマン定数 (5.67×10⁻⁸(W/m²·K⁴))、T_{gla} はインジェクター入口のガラスリボン温度を K 型熱電対を接触させて測定した測定値 T_{in} と、インジェクター出口のガラスリボン温度を K 型熱電対を接触させて測定した測定値 T_{out} を用いて $K = (T_{in} + T_{out}) / 2$ で表わされるガラスリボンの温度 (K)、T_{inj} はインジェクターの対向面温度 (K)。

WO 2013/008897 A1



(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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：積層膜付きガラス基板の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、積層膜付きガラス基板の製造方法、特にオンラインCVD (Chemical Vapor Deposition) 法により徐冷炉内でガラスリボン上に積層膜を形成する積層膜付きガラス基板の製造方法に関する。

背景技術

[0002] オンラインCVD法によりガラスリボン上に膜を形成する方法として、例えば特許文献1～3に記載の方法が知られている。

特許文献1には、フロートバス内のガラスリボン上にケイ素及び酸素を含有する酸化物をCVD法で成膜することが開示されている。この際にフロートバスの溶融金属の酸素ガスによる酸化を防止するために、不飽和炭化水素化合物と二酸化炭素を酸素源として使用することが開示されている。

特許文献2には、フロートバスに配置した被覆ステーション（インジェクター）と徐冷炉に配置した被覆ステーションでガラスリボン上に二酸化ケイ素被膜、酸化錫被膜を順次形成する方法が開示されている。

特許文献3には、フロートバスの出口と徐冷炉入口との間の領域にノズル（インジェクター）を設けて、ガラスリボン上に成膜する方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：日本国特開平1－201046号公報

特許文献2：日本国特開平3－33036号公報

特許文献3：日本国特公平4－35558号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] フロートバス内では、溶融金属の周りは、溶融金属の酸化を防ぐために非

酸化雰囲気とされるのが通常である。また、フロートバス内ではガラスリボンは柔らかい状態であり、フロートバス内の柔らかいガラスリボンにCVD法で成膜する場合は、温度差に起因するガラスリボンの反りや割れは起こりにくい。

特許文献1には、フロートバスの溶融金属の酸化防止のために不飽和炭化水素化合物と二酸化炭素を酸素ガス源として使用することが開示されている。非酸化雰囲気では酸化物を成膜する場合は酸素ガスを使用することができず、酸素分子を含んだ反応ガスを用いる必要があるためである。しかしこの方法でケイ素及び酸素を含有する酸化物を成膜した場合、酸化物膜に炭化水素や二酸化炭素由来のカーボン(C)が混入される。その結果、膜の吸収が増え、カーボンを含まない膜に比べて透過率が悪化した膜になる。

このために、フロートバス内ではCVD法で酸化物を成膜する場合には膜質が劣化する問題があり、フロートバス外での成膜が望まれている。

[0005] 特許文献2には、徐冷炉内に被覆ステーションを備えた場合に、成膜するための温度条件とガラスリボンを徐冷するための温度条件が異なるために問題が生ずること、多層被覆を形成する場合は更に問題が複雑になることを指摘している。そのため、特許文献2では、予備混合した酸素及び被覆プレカーサーをフロートバス内でガラスリボン上に接触させることを推奨している。しかし、この方法では酸素ガスを密閉するためにシールが必要で装置が複雑になる。また、徐冷炉内に被覆ステーションを備え、ガラスリボン上に金属酸化物被膜を形成しようとする、ガラスリボンとインジェクターとの熱交換により、被覆ステーションを備えない場合に比べてガラスリボンから急激な脱熱が生じ、ガラスリボンが変形したり、傷及び割れが発生したりするおそれがある。これは特に、被覆ステーションの数が多くなればなるほど傷及び割れが発生するおそれが高くなり、反ったガラスリボンが被覆ステーションに接触することにより、ガラスとの傷及び割れが発生することがある。

[0006] このため、特許文献2は、多層被覆を形成する際に一つ以上の被覆ステーションを徐冷炉内に備えた場合、異なる温度制御を確立しなければならない

という問題があることを開示している。一方で、徐冷炉内に複数の被覆ステーションを配置した場合の適切な温度管理方法を具体的には何ら開示していない。

[0007] 特許文献3には、フロートバスの出口と徐冷炉入口との間の領域にガラス全体の幅を被覆するようにノズル（インジェクター）を設けることが開示されている。しかし、従来のフロート製造装置をそのまま利用しようとしても、フロートバスと徐冷炉との間にノズルを配置する十分なスペースはない。また、フロートバスと徐冷炉の間の空間では、ガラスリボンの温度制御を行っておらず、フロートバスと徐冷炉の間の空間で成膜すると、ノズルとガラスリボンとの熱交換によりガラスリボンに急激な脱熱が生ずる問題がある。

[0008] 本発明は、以上の問題点に着目してなされたものであり、オンラインCVD法において、ガラスリボンを適切な温度管理を行い、徐冷炉内に設けられた複数のインジェクターを用いて、ガラスリボン上へ積層膜を形成する積層膜付きガラス基板の製造方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は、以下の態様を提供するものである。

(1)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、CVD法により前記徐冷炉内に設けられた複数のインジェクターで前記ガラスリボン上に積層膜を形成し、前記ガラスリボンを切断する積層膜付きガラス基板の製造方法であって、

ガラス転位温度を T_g とした場合に、前記積層膜は $T_g + 50^\circ\text{C}$ 以下で形成され、

前記ガラスリボンと対向する各インジェクターの対向面の面積 S (m^2)は以下の式で表されることを特徴とする積層膜付きガラス基板の製造方法。

$$S \leq (0.0116 \times P \times C_g \times T) / \{ \varepsilon \times F \times \sigma (T_{gla}^4 - T_{inj}^4) \}$$

ただし、 P はガラスリボンの流量 (ton/day)、 C_g はガラスの比

熱 ($J / (kg \cdot ^\circ C)$)、 T は1つのインジェクターの入口から出口までに冷却されるガラスリボンの許容降下温度 ($^\circ C$)、 ε は輻射率、 F は面对面の形態係数、 σ はボルツマン定数 ($5.67 \times 10^{-8} (W / m^2 \cdot K^4)$)、 T_{g_i} はインジェクター入口のガラスリボン温度をK型熱電対を接触させて測定した測定値 T_{i_n} と、インジェクター出口のガラスリボン温度をK型熱電対を接触させて測定した測定値 T_{o_t} を用いて $K = (T_{i_n} + T_{o_t}) / 2$ で表わされるガラスリボンの温度 (K)、 $T_{i_n_j}$ はインジェクターの対向面温度 (K)。

(2)前記インジェクターの下面とガラスリボンとの距離が、30mm以下であることを特徴する(1)に記載の積層膜付きガラス基板の製造方法。

(3)前記ガラスリボンの搬送方向に沿って隣り合うインジェクター間にはヒーターが設けられていることを特徴とする(1)又は(2)のいずれかに記載の積層膜付きガラス基板の製造方法。

発明の効果

[0010] 本発明の積層膜付きガラス基板の製造方法によれば、オンラインCVD法において、ガラスリボンを適切な温度管理を行い、徐冷炉内に設けられた複数のインジェクターを用いて、ガラスリボン上へ積層膜を形成する積層膜付きガラス基板の製造方法を実現した。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]ガラス製造装置の概略図である。
[図2]インジェクターの断面図である。
[図3]本発明の積層膜付ガラス基板の製造方法で製造される太陽電池用透明導電性基板の一実施形態の断面図である。
[図4]徐冷炉内のガラスリボンの温度制御を説明するグラフである。

発明を実施するための形態

[0012] 先ず、図1を参照して本発明の積層膜付きガラス基板の製造方法に使用されるガラス製造装置の一態様について説明する。なお、以下の説明において、積層膜の少なくとも1つの層を形成することを含めて成膜と呼ぶことがある。

図1に示すように、ガラス製造装置50は、ガラスの原料を溶解する溶解炉51と、溶解された溶融ガラスを溶融錫上に浮かせて平坦なガラスリボン成形するフロートバス52と、リフトアウトロール53によってガラスリボンをフロートバス52から引き出した後に、ガラスリボンの温度を徐々に下げることによって徐冷する徐冷炉54と、を備えて構成される。

[0013] 徐冷炉54は、例えば、燃焼ガス又は電気ヒーターにより、その出力が制御された熱量を炉内の必要位置に供給して搬送ローラー55で搬送されるガラスリボンを常温に近い温度域までゆっくり冷却することで、ガラスリボンに内在する残留応力をなくし、ガラスリボンに反りや割れが発生するのを抑制する作用を有する。徐冷炉54内には、複数のインジェクター60が設けられ、ガラスリボン上にCVD法により積層膜を形成する。なお、徐冷炉54に入る際のガラスリボンの温度は、ソーダライムシリケートガラスの場合610℃(T_g+50℃)前後であることが多い。

[0014] インジェクター60は、6個のインジェクター60a~60fからなり、搬送されるガラスリボン上に積層膜を形成する。各インジェクター間には、電気ヒーター56が設けられている。なお、インジェクター60の数は、これに限定されず、好ましくは2~9個の範囲内であり、電気ヒーターも必要に応じて増減することができる。これらの電気ヒーターにより、徐冷炉内の入口から出口までにガラスリボンの温度が低下しすぎることを防止する。一方でインジェクター間に設置されヒーターは、インジェクター間のガラスリボンを加熱できるが、インジェクター下面のガラスリボンを加熱することはないために、このヒーターの設置によって、インジェクターの入口から出口までに冷却されるガラスリボンの温度変化への影響はない。

[0015] インジェクター60(60a~60f)は、図2に示すように、ガラスリボン70を挟んで搬送ローラー55と反対側であるガラスリボン70の上方に配置される。各インジェクターは、ガラスリボンの搬送方向に対して直角方向に細長いスリット状の吹出口61が下面65の略中央部に設けられ、吹出口61の前後方向両側にそれぞれ吹出口61と平行に延びる排気口62が

設けられる。

[0016] 吹出口61では、中央に位置する第1のオリフィス61aと、第1のオリフィス61aを挟んで前後方向に位置しそれぞれ第1のオリフィス61aに向かって原料ガス供給源から流路が傾斜するように構成された第2及び第3のオリフィス61b、61cが開口する。これらの吹出口61と排気口62の幅は、ガラスリボン70の幅以上に設定される。また、符号66a、66bは冷却ダクトであり、冷却ガスやオイル等の冷却媒体を循環させて、インジェクター60を最適な温度、例えば100～220℃（インジェクター下面で測定）に保つ。インジェクター60の下面は、原料ガスと接触する面であり、温度が高過ぎるとインジェクター60の下面に接触した原料ガスが熱で反応を起こし付着して不要な膜が成膜される。このために上限は250℃以下が好ましい。また、温度が低すぎるとガラスリボンとの熱交換量が多くなり、ガラスリボンの急激な温度低下を起こす。このために下限は100℃以上が望ましい。

[0017] インジェクター60は、ガラスリボン70上に3mm～30mmの間隔を空けて上方に配置される。従って、インジェクター60の下面65が、徐冷炉54内に搬送されるガラスリボン70と3mm～30mmの隙間を介して対向配置されることとなる。隙間は小さいほど成膜時の膜厚、膜質、成膜速度に有利であるが、ガラスリボンの反りや振動で隙間が変動した場合には、膜厚、膜質への影響が大きくなる。また、隙間が大きい場合には、成膜時の原料の効率の低下が生じる。膜厚、膜質、成膜速度を考慮すると、隙間は好ましくは4～12mm、より好ましくは5～10mmである。

[0018] 第1のオリフィス61aからは酸化物膜を形成する化合物の主原料を含むガスを吹き出す。また、第2及び第3のオリフィス61b、61cからは酸化物膜を形成する際の反応ガス（酸素源になるガス）を吹き出す。また、排気口62は、CVD反応後の余分なガスを排気する。

[0019] ガラスリボンの組成はフロート法で成型可能であれば適宜選択可能であり、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、リチウムア

ルミノシリケートガラス、ホウケイ酸ガラス、無アルカリガラスが挙げられる。中でも、無色透明であり、安価であり、市場で面積、形状、板厚等の仕様を指定して入手することが容易である点で、ソーダライムシリケートガラスが好ましい。

[0020] ガラスリボンの厚さは、適宜選択可能であり、ガラス厚さ0.1~6.0 mmであることが好ましい。薄いガラスでは表と裏の温度差が起これにくいためにインジェクター側への反りの発生は少ないが、ガラス自身が軽いためインジェクター側に一度反ったガラスは自重で反りが戻らない。また、厚いガラスは表と裏の温度差が起これやすいが、自重があるために反りを減らす力が働く。このために、ガラスの厚さが0.1~6.0 mmの間で変化しても反り量自身はあまり大きく変化しない。

[0021] 成膜される積層膜の種類、構成等は特に限定されるものではなく適宜選択することができるが、以下の説明においては、太陽電池用透明導電膜を形成する例を用いて説明する。太陽電池用透明導電膜以外の用途として、例えば反射防止膜、熱線反射膜などが挙げられる。

[0022] 図3は、本発明の積層膜付きガラス基板の製造方法で製造される太陽電池用透明導電性基板の一実施形態の断面図である。図3の下側に太陽電池用透明導電性基板の入射光側が位置するように図示してある。

[0023] 図3に示されるように、太陽電池用透明導電性基板10は、基体12上に、基体12側から、積層膜13として、酸化チタン層14と、酸化ケイ素層16と、第1の酸化スズ層18と、第2の酸化スズ層20とをこの順に有する。

[0024] 基体12の材質は、特に限定されず、例えば、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、リチウムアルミノシリケートガラス、ホウケイ酸ガラス、無アルカリガラスが挙げられる。中でも、無色透明であり、安価であり、市場で面積、形状、板厚等の仕様を指定して入手することが容易である点で、ソーダライムシリケートガラスが好ましい。

[0025] 基体12の厚さは、0.2~6.0 mmであるのが好ましい。上記範囲で

あると、機械的強度および透光性のバランスに優れる。

[0026] 図3においては、基体12上に、酸化チタン層14が形成されている。本発明において、基体12と酸化ケイ素層16との間に酸化チタン層14を有する態様は、基体12と酸化スズ層18、20との屈折率の差異によって発生する基体12と酸化スズ層18、20との界面での反射を抑制することができるため、好適な態様の一つである。

[0027] この太陽電池用透明導電性基板10の積層膜13を図1に示すガラス製造装置50の徐冷炉54内で、CVD法により形成するためには、例えばガラスリボン上に第1のインジェクター60aで酸化チタン層14を形成し、第2のインジェクター60bで酸化ケイ素層16を形成し、第3のインジェクター60cで第1の酸化スズ層18を形成し、第4～第6のインジェクター60d～60fで第2の酸化スズ層20を形成する。

[0028] この場合、第1のインジェクター60aの吹出口61では、第1のオリフィス61aからは気化したテトライソプロポキシチタンが吹き付けられ、第2及び第3のオリフィス61b、61cからは窒素ガスが吹き付けられる。これにより、テトライソプロポキシチタンがガラスリボン上で熱分解反応をして、搬送されている状態のガラスリボンの表面に酸化チタン層14が形成される。

[0029] 第2のインジェクター60bの吹出口61では、第1のオリフィス61aからはシランガスが吹き付けられ、第2及び第3のオリフィス61b、61cからは酸素ガスが吹き付けられる。これにより、シランガスと酸素ガスとがガラスリボンの酸化チタン14層上で混合され反応して、搬送されている状態のガラスリボンの酸化チタン層14の表面に酸化ケイ素層16が形成される。

[0030] 第3のインジェクター60cの吹出口61では、第1のオリフィス61aからは四塩化スズが吹き付けられ、第2及び第3のオリフィス61b、61cからは水蒸気が吹き付けられる。これにより、四塩化スズと水とがガラスリボンの酸化ケイ素層16上で混合され反応して、搬送されている状態のガ

ラスリボンの酸化ケイ素層 16 の表面にフッ素がドーピングされていない第 1 の酸化スズ層 18 が形成される。

[0031] 第 4 ～第 6 のインジェクター 60 d ～60 f の吹出口 61 では、第 1 のオリフィス 61 a からは四塩化スズが吹き付けられ、第 2 及び第 3 のオリフィス 61 b、61 c からは水蒸気と気化させたフッ化水素が吹き付けられる。これにより、四塩化スズと水とフッ化水素とがラスリボンの第 1 の酸化スズ層 18 上で混合され反応して、搬送されている状態のラスリボンの第 1 の酸化スズ層 18 の表面にフッ素がドーピングされている第 2 の酸化スズ層 20 が形成される。

[0032] 第 2 の酸化スズ層 20 が形成されたラスリボンは、搬送されながら徐冷炉 54 から排出され室温付近まで冷却され、所望の大きさに切断され、太陽電池用透明導電性基板 10 となって搬出される。

このように、酸化チタン、酸化ケイ素、酸化スズのような酸化物材料を成膜することが、徐冷炉内の成膜において好ましい。徐冷炉内の雰囲気は空気であり、酸化物を作る際の酸素ガスなどの酸素分子を供給しやすいためである。

[0033] ここで、図 4 も参照して、成膜時のラスリボンの温度制御について説明する。

徐冷炉 54 の入口を通過する際のラスリボンの表面温度 T_{in} 、徐冷炉 54 の出口を通過する際のラスリボンの表面温度を T_{out} 、ガラス転位温度を T_g 、ガラス歪温度 T_s としたときに、成膜されるラスリボンの表面温度は、 $T_g + 50^\circ\text{C}$ 以下で T_s 以上である。ラスリボンの表面温度が、 $T_g + 50^\circ\text{C}$ より高いとラスリボンは「刻印きず」や平面欠陥が起きやすくなる。 T_s より低いと、原料ガスは熱で反応が不十分になる。

上述した酸化チタン層 14 と、酸化ケイ素層 16 と、第 1 の酸化スズ層 18 と、第 2 の酸化スズ層 20 からなる積層膜 13 は、 $T_g + 50^\circ\text{C}$ 以下で形成される。好ましくは $T_g + 50^\circ\text{C}$ から T_s の範囲内、より好ましくは $T_g + 50^\circ\text{C}$ から T_g の温度領域 (T_{in} が $T_g + 50^\circ\text{C}$ より低い場合には、 T

i_n から T_g の温度領域)で形成される。

[0034] ガラスリボンの温度が T_g より下がると、ガラスの粘性変化に伴う収縮によりガラスリボンのばたつきが大きく生じるおそれがあるため、 $T_g + 50^\circ\text{C}$ から T_g の温度領域で全ての層が形成されることが好ましい。これによりガラスの粘性に関わらず、ガラスリボンのばたつきを抑制することができる。なお、 T_g から T_s の温度領域でも成膜する場合には、 T_g から T_s の温度領域で成膜される層数は3層以下が好ましく、2層以下であることがより好ましい。

[0035] ところで、 $T_g + 50^\circ\text{C}$ 以上の温度ではガラスリボンは柔らかく、ガラスリボンへの成膜ではガラスリボンの反りや割れは起こりにくくなる。

[0036] インジェクター60は、ガラスリボンより低い温度に維持されているため、成膜中にインジェクター60との間で熱交換がなされガラスリボンの温度を低下させる。

[0037] ガラスリボンの流量を P (ton/day)、ガラスの比熱 C_g ($\text{J}/(\text{kg}\cdot^\circ\text{C})$)とすると、ガラスリボンの温度が 10°C 下がるまでに奪われるガラスの熱量 Q_g (W)は、以下の式で求められる。

$$\begin{aligned} Q_g \text{ (W)} &= P \times 1000 / 24 / 3600 \times C_g \times 10 \\ &= 0.116 \times P \times C_g \end{aligned}$$

[0038] ここで、ガラスの比熱 C_g を $C_g = 1000 \text{ J}/(\text{kg}\cdot^\circ\text{C})$ とすると、

$$Q_g \text{ (kW)} = 0.116 \times P \quad (1)$$

となる。

即ち、インジェクターの入口 i_n に進入したガラスリボンがインジェクターの出口 o_u tから搬出される間に、 $Q_g = 0.116 \times P$ (kW)以上脱熱すると、ガラスリボンが割れることとなる。

[0039] 一方、ガラスリボンとインジェクターの下面との輻射熱 Q (W)は、以下の輻射方程式から算出される。

$$Q = S \times \varepsilon \times F \times \sigma (T_{gla}^4 - T_{inj}^4) \quad (2)$$

S は、インジェクター下面の表面積 (m^2)、 ε は輻射率、 F は面對面の形

態係数、 σ はボルツマン定数 (5.67×10^{-8} (W/m² · K⁴)), T_{gla} はインジェクター入口のガラスリボン温度をK型熱電対を接触させて測定した測定値 T_{in} と、インジェクター出口のガラスリボン温度をK型熱電対を接触させて測定した測定値 T_{out} を用いて $K = (T_{in} + T_{out}) / 2$ で表わされるガラスリボンの温度 (K)、 T_{inj} はインジェクターの下面温度 (K) である。

[0040] 従って、ガラスリボンが割れないためには、輻射熱 Q (W) がガラスリボンの温度が T °C 下がるまでに奪われるガラスの熱量 Q_g (W) 以下であればよい。従って、(1)、(2) 式から

$$S \times \varepsilon \times F \times \sigma (T_{gla}^4 - T_{inj}^4) \leq 0.0116 \times P \times C_g \times T$$

となる。

[0041] 従って、ガラスリボンが1つのインジェクターの入口から出口まで通過するまでに割れが発生しないためには、以下の(3)式を満たせばよい。

$$S \leq (0.0116 \times P \times C_g \times T) / \{ \varepsilon \times F \times \sigma (T_{gla}^4 - T_{inj}^4) \} \quad (3)$$

[0042] 図2を参照して具体的に説明すると、ガラスリボン70の搬送方向に沿って、ガラスリボン70に対向するインジェクターの下面65のフロートバス52側がインジェクターの入口 I_{in} 、フロートバス52と反対側がインジェクターの出口 I_{out} であり、インジェクターの入口 I_{in} に進入したガラスリボンがインジェクターの出口 I_{out} から搬出される間に冷却される温度が好ましくは10°C以下、より好ましくは5°C以下となっている。各インジェクターの入口 I_{in} から出口 I_{out} までに冷却されるガラスリボンの温度が10°Cより高いと、ガラスリボンの上下面の温度差が大きくなるため、ガラスリボンが大きく変形し、インジェクターとガラスリボンの接触によるガラスリボンの傷及び割れが反りや割れが発生しやすいものと考えられる。なお、徐冷炉54内で、 T_s 以下の温度までガラスリボンを冷却することを考慮すれば、各インジェクター60a~60fにおいて、インジェクターの入口 I_{in} から出口 I_{out} までに冷却されるガラスリボンの温度

は5℃以上であることが好ましい。5℃以上であれば、ガラスリボンの冷却が早くなり、また徐冷炉を短くできる。

[0043] 実際に、許容降下温度Tを10℃とし、ガラスの比熱C_gをC_g=1000 J/(kg・℃)とすると、上記(1)式は以下となる。

$$Q_g (W) = 116 \times P \quad (1)'$$

[0044] また、輻射率εを1、形態係数Fを1、最上流側のインジェクターを想定しガラスリボンの温度を600℃、インジェクターの下面温度を100℃とすると、上記(2)式は以下となる。

$$\begin{aligned} Q (W) &= S \times 1 \times 1 \times 5.67 \times 10^{-8} \times \{ (600 + 273.15)^4 \\ &- (100 + 273.15)^4 \} \\ &= S \times 31857 \quad (2)' \end{aligned}$$

となる。

[0045] 従って、ガラスリボンが割れないためには、上記(1)'、(2)'式から

$$\begin{aligned} S \times 31857 &\leq 116 \times P \\ S &\leq P \times 0.0036 \end{aligned}$$

[0046] 従って、インジェクターの下面の面積SをS ≤ P × 0.0036を満足するように設定することにより、インジェクターの入口I_{in}から出口I_{out}までに冷却されるガラスリボンの温度を10℃以下とすることができる。なお、インジェクターの下面は長方形型が好ましく、長辺は略ガラスリボンの幅以上であることが好ましく、短辺であるインジェクターの下面の搬送方向長さは600mm以下が好ましい。インジェクターのガラスリボン搬送方向の長さは、600mm以下が好ましく、500mm以下がより好ましい。インジェクターのガラスリボン搬送方向の長さを短くするほどガラスリボンからの脱熱量を抑えられる。しかし、インジェクター下面から噴出された原料ガスがインジェクター下面とガラスリボンとの間を流れるために、インジェクターのガラスリボン搬送方向の長さを短くしすぎると原料ガスがガラスリボンに沿って移動する時間が減少するため原料ガスとガラスリボンの接触

時間が減る。このために下限は100mm以上が好ましい。

[0047] ここで、インジェクターの下面の搬送方向長さとは、インジェクター60の排気口62の外側間の距離、即ち、図2のインジェクター60の入口*l i n*から出口*l o u t*までの距離である。また、吹出口61及び排気口62の長さは除くものとする。ガラスリボンの流量*P*は、100~700ton/dayであることが好ましい。

[0048] また、インジェクターの下面の面積*S*を $S \leq P \times 0.0018$ を満たすように設定することにより、インジェクターの入口*l i n*から出口*l o u t*までに冷却されるガラスリボンの温度を5℃以下とすることができる。

[0049] また、「全ての積層膜13を形成する温度領域におけるガラスリボンの単位長さ当たりの降下温度」を*K 1*（以下、単に降下温度*K 1*とも呼ぶ。）と呼ぶと、 $K 1$ を $0^\circ\text{C}/\text{m} < K 1 < 10^\circ\text{C}/\text{m}$ 、好ましくは $1^\circ\text{C}/\text{m} \leq K 1 \leq 5^\circ\text{C}/\text{m}$ 、より好ましくは $2^\circ\text{C}/\text{m} \leq K 1 \leq 3^\circ\text{C}/\text{m}$ に設定している。なお、降下温度*K 1*は、積層膜を形成する温度領域における「積層膜を形成する際の最初のインジェクターの入口のガラスリボン温度と最後のインジェクターの出口のガラスリボン温度の温度差」を「積層膜を形成する最初のインジェクターの入口位置をと最後のインジェクターの出口位置の距離の差」で割ったものである。降下温度*K 1*が $10^\circ\text{C}/\text{m}$ 以上だとガラスの反りや割れが発生するおそれがあり、降下温度*K 1*が $0^\circ\text{C}/\text{m}$ だと成膜時に徐冷炉54内でガラスリボンが徐冷されないこととなり、成膜後に徐冷することになるため徐冷炉54の長さが長くなってしまう。

[0050] 各インジェクターの入口*l i n*から出口*l o u t*までに冷却されるガラスリボンの温度が10℃以下であっても、全ての積層膜13を形成する温度領域におけるガラスリボンの降下温度*K 1*を $0^\circ\text{C}/\text{m} < K 1 < 10^\circ\text{C}/\text{m}$ を満たさない場合、ガラスリボンの搬送方向に沿って隣り合うインジェクター60間に設けられた電気ヒーター56等により加熱することで、全体としてのガラスリボンの降下温度*K 1*も満足することができる。

実施例

[0051] 以下、本発明の実施例について説明する。

以下で説明する実施例では、温度測定は接触式の熱電対（センサー、安立計器社製：213K1-TC1-ASP）で測定した。

[0052] <実施例1>

本実施例では、ソーダライムガラスの製造に際し、図2に示したように、徐冷炉内に6個のインジェクター60a~60fと各インジェクターの間に電気ヒーター56を配置し、図3のように、ガラスリボン上に第1のインジェクター60aで酸化チタン層14を形成し、第2のインジェクター60bで酸化ケイ素層16を形成し、第3のインジェクター60cで第1の酸化スズ層18を形成し、第4~第6のインジェクター60d~60fで第2の酸化スズ層20を形成し、その後切断して太陽電池用透明導電膜10付き基板を形成した。各インジェクター60a~60fから吹き出されるガスは上述した通りである。また、インジェクターの下面からガラスリボンまでの隙間を7mm±1mmとした。6個のインジェクターは2m間隔で等間隔に配置した。ガラスリボンの流量Pは500ton/day、インジェクターの下面の面積Sは1.76m²であった。

ガラス転位温度T_gが560℃、ガラス歪温度T_sが510℃、板厚3.2~3.9mmのソーダライムガラスを用いた。ガラスリボン温度はガラスリボンの上面温度を接触式のK型熱電対で測定した。

[0053] ガラスリボンの温度は、インジェクターの前後で測定した。測定点間は2mであった。インジェクター中心の下面のガラスリボンの温度は計算で求めた。ガラスリボンの温度の低下は、インジェクターへの放射冷却が主要な因子であることから、インジェクター前後の温度の平均をインジェクター中心の下面のガラスリボンの温度とした。6個のインジェクターを用いて透明導電膜成膜を作成した際の温度測定位置及びインジェクター中心のガラスリボンの温度を表1に示す。

[0054]

[表1]

距離 (m)	位置 位置名	ガラスリボン温度		インジェクター1つ での温度変化 (°C)
		実測温度 (°C)	計算値 (°C)	
0	温度測定位置-1	600		
	インジェクター1位置		595	10°C
2	温度測定位置-2	590		
	インジェクター2位置		586	8°C
4	温度測定位置-3	582		
	インジェクター3位置		578	8°C
6	温度測定位置-4	574		
	インジェクター4位置		569.5	9°C
8	温度測定位置-5	565		
	インジェクター5位置		561	8°C
10	温度測定位置-6	557		
	インジェクター6位置		553.5	7°C
12	温度測定位置-7	550		

[0055] 表1から明らかなように各インジェクターにおいて、インジェクターの入口から出口までに冷却されるガラスリボンの温度が10°C以下であった。

[0056] 表1より、最初のインジェクター入口温度と最後のインジェクター出口温度の温度差を求め、最初のインジェクター入口位置と最後のインジェクター出口位置の距離の差10.5mで割った全ての層を形成する温度領域の単位長さ当たりの降下温度K1を表2に示す。

[0057] [表2]

全ての層を形成する温度領域の単位長さ当たりの降下温度K1	4.8°C/m
------------------------------	---------

[0058] 表2より、全ての層を形成する温度領域での単位長さ当たりの降下温度K1は、4.8°C/mであった。

[0059] また、各インジェクターでの $(0.0116 \times P \times C_g \times T) / \{ \epsilon \times F \times \sigma (T_{gla}^4 - T_{inj}^4) \}$ で求まる計算上の面積S (m²) を表3に示す。なお、計算にあたり、 $C_g = 1000 \text{ J} / (\text{kg} \cdot \text{°C})$ 、輻射率 $\epsilon = 1$ 、形態係数 $F = 1$ 、ボルツマン定数 $\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ (W} / \text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$ 、許容

降下温度 $T = 10^{\circ}\text{C}$ 、インジェクターの下面温度 $T_{inj} = 100^{\circ}\text{C}$ とした。

[0060] [表3]

	計算上の面積
INJ-1	1.86
INJ-2	1.95
INJ-3	2.02
INJ-4	2.02
INJ-5	2.20
INJ-6	2.29

[0061] 表3より、計算で求めたインジェクターの対向面の面積は、実際の対向面の面積の 1.76 m^2 より大きく、 $S \leq (0.0116 \times P \times C_g \times T) / \{ \varepsilon \times F \times \sigma (T_{gla}^4 - T_{inj}^4) \}$ を満たしていた。

[0062] ガラスリボンは冷却後、所望の大きさに切断され、太陽電池用透明導電膜付き基板を得た。このようにして製造した太陽電池用透明導電性基板においても、インジェクターとガラスリボンの接触によりガラスリボンに傷及び割れが発生することはなかった。

[0063] <実施例2>

同様に、ソーダライムガラスを徐冷炉で、実施例1に対してガラスリボンの流量、板厚、ヒーターの加熱条件を変えて冷却しながら、インジェクター6個を用いて成膜を行った。ここで、ソーダライムガラスの T_g は 560°C 、 T_s は 510°C であった。ガラスリボンの流量 P は 640 ton/day 、板厚 2.2 mm 、インジェクターの下面の面積 S は 1.76 m^2 であった。

[0064] 実施例2同様に、6個のインジェクターを用いて透明導電膜成膜を作成した際の温度測定位置及びインジェクター中心のガラスリボンの温度を表4に示す。

[0065] [表4]

距離 (m)	位置 位置名	ガラスリボン温度		インジェクター1つ での温度変化 (°C)
		実測温度 (°C)	計算値 (°C)	
0	温度測定位置-1	577		
	インジェクター1位置		573.5	7°C
2	温度測定位置-2	570		
	インジェクター2位置		567	6°C
4	温度測定位置-3	564		
	インジェクター3位置		561	6°C
6	温度測定位置-4	558		
	インジェクター4位置		555	6°C
8	温度測定位置-5	552		
	インジェクター5位置		549	6°C
10	温度測定位置-6	546		
	インジェクター6位置		543.5	5°C
12	温度測定位置-7	541		

[0066] 表4から明らかなように各インジェクターにおいて、インジェクターの入口から出口までに冷却されるガラスリボンの温度が10°C以下であった。

[0067] 表4より、最初のインジェクター入口温度と最後のインジェクター出口温度の温度差を求め、最初のインジェクター入口位置と最後のインジェクター出口位置の距離の差10.5mで割った全ての層を形成する温度領域の単位長さ当たりの降下温度K1を表5に示す。

[0068] [表5]

全ての層を形成する温度領域の単位長さ当たりの降下温度K1	3.4°C/m
------------------------------	---------

[0069] 表5より、全ての層を形成する温度領域での単位長さ当たりの降下温度K1は、3.4°C/mであった。

[0070] また、各インジェクターでの $(0.0116 \times P \times C_g \times T) / \{ \epsilon \times F \times \sigma (T_{gla}^4 - T_{inj}^4) \}$ で求まる計算上の面積S (m²)を表6に示す。なお、計算にあたり、 $C_g = 1000 \text{ J} / (\text{kg} \cdot \text{°C})$ 、輻射率 $\epsilon = 1$ 、形態係数 $F = 1$ 、ボルツマン定数 $\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ (W} / \text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$ 、許容

降下温度 $T = 10^{\circ}\text{C}$ 、インジェクターの下面温度 $T_{inj} = 100^{\circ}\text{C}$ とした。

[0071] [表6]

	計算上の面積
INJ-1	2.07
INJ-2	2.14
INJ-3	2.20
INJ-4	2.27
INJ-5	2.34
INJ-6	2.40

[0072] 表6より、計算で求めたインジェクターの対向面の面積は、実際の対向面の面積の1.76m²より大きく、 $S \leq (0.0116 \times P \times C_g \times T) / \{ \varepsilon \times F \times \sigma (T_{gla}^4 - T_{inj}^4) \}$ を満たしていた。

[0073] ガラスリボンは冷却後、所望の大きさに切断され、太陽電池用透明導電膜付き基板を得た。このようにして製造した太陽電池用透明導電性基板においても、インジェクターとガラスリボンの接触によりガラスリボンに傷及び割れが発生することはなく、徐冷室で6個のインジェクターを用いた成膜が行えた。

[0074] <参考例>

また、本発明の製造方法において、太陽電池用透明導電性膜を成膜した際のガラスリボンの上面温度が590℃、560℃、550℃の位置におけるガラスリボンの下面温度も測定した。

上面温度590℃の上面温度の位置におけるガラスリボンの下面温度：580℃

上面温度560℃の上面温度の位置におけるガラスリボンの下面温度：560℃

上面温度550℃の上面温度の位置におけるガラスリボンの下面温度：5

50℃

であり、ガラスリボンの厚さ方向での温度差は10℃以下であった。

これより、本発明方法の製造方法では、ガラスリボンの厚さ方向の温度分布が少なく、ガラスリボンの反りが少ないことが予想される。

[0075] 以上説明したように、本実施形態のガラス基板の製造方法によれば、オンラインCVD法により徐冷炉内でガラスリボン上に積層膜を形成するに際し、ガラスリボンと対向する各インジェクターの対向面の面積 S (m^2) を、 $S \leq (0.0116 \times P \times C_g \times T) / \{\varepsilon \times F \times \sigma (T_{gla}^4 - T_{inj}^4)\}$ 、ただし、 P はガラスリボンの流量 (ton/day)、 C_g はガラスの比熱 ($J/(kg \cdot ^\circ C)$)、 T は1つのインジェクターの入口から出口までに冷却されるガラスリボンの許容降下温度 ($^\circ C$)、 ε は輻射率、 F は対向面の形態係数、 σ はボルツマン定数 ($5.67 \times 10^{-8} (W/m^2 \cdot K^4)$)、 T_{gla} はインジェクター入口のガラスリボン温度をK型熱電対を接触させて測定した測定値 T_{in} と、インジェクター出口のガラスリボン温度をK型熱電対を接触させて測定した測定値 T_{out} を用いて $K = (T_{in} + T_{out}) / 2$ で表わされるガラスリボンの温度 (K)、 T_{inj} はインジェクターの対向面温度 (K) を満たすように設定することにより、ガラス基板の反りや割れの発生を抑制することができる。また、上記式に基づいて、インジェクターの面積から、ガラスリボンの流量を調整することもできる。

[0076] なお、本発明は上述した実施形態に何ら限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲において種々の形態で実施し得るものである。

例えば、ヒーターとして電気ヒーターを例示したが、これに限らず任意の加熱手段を使用することができる。

[0077] 本出願は、2011年7月12日出願の日本特許出願2011-154316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。

符号の説明

[0078] 10 太陽電池用透明導電性基板
13 積層膜

- 5 0 ガラス製造装置
- 5 1 溶解炉
- 5 2 フロートバス
- 5 4 徐冷炉
- 5 6 電気ヒーター
- 6 0 インジェクター
- 7 0 ガラスリボン

請求の範囲

[請求項1] 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、CVD法により前記徐冷炉内に設けられた複数のインジェクターで前記ガラスリボン上に積層膜を形成し、前記ガラスリボンを切断する積層膜付きガラス基板の製造方法であって、

ガラス転位温度を T_g とした場合に、前記積層膜は $T_g + 50^\circ\text{C}$ 以下で形成され、

前記ガラスリボンと対向する各インジェクターの対向面の面積 S (m^2) は以下の式で表されることを特徴とする積層膜付きガラス基板の製造方法。

$$S \leq (0.0116 \times P \times C_g \times T) / \{ \varepsilon \times F \times \sigma (T_{g_{i_a}}^4 - T_{i_{n_j}}^4) \}$$

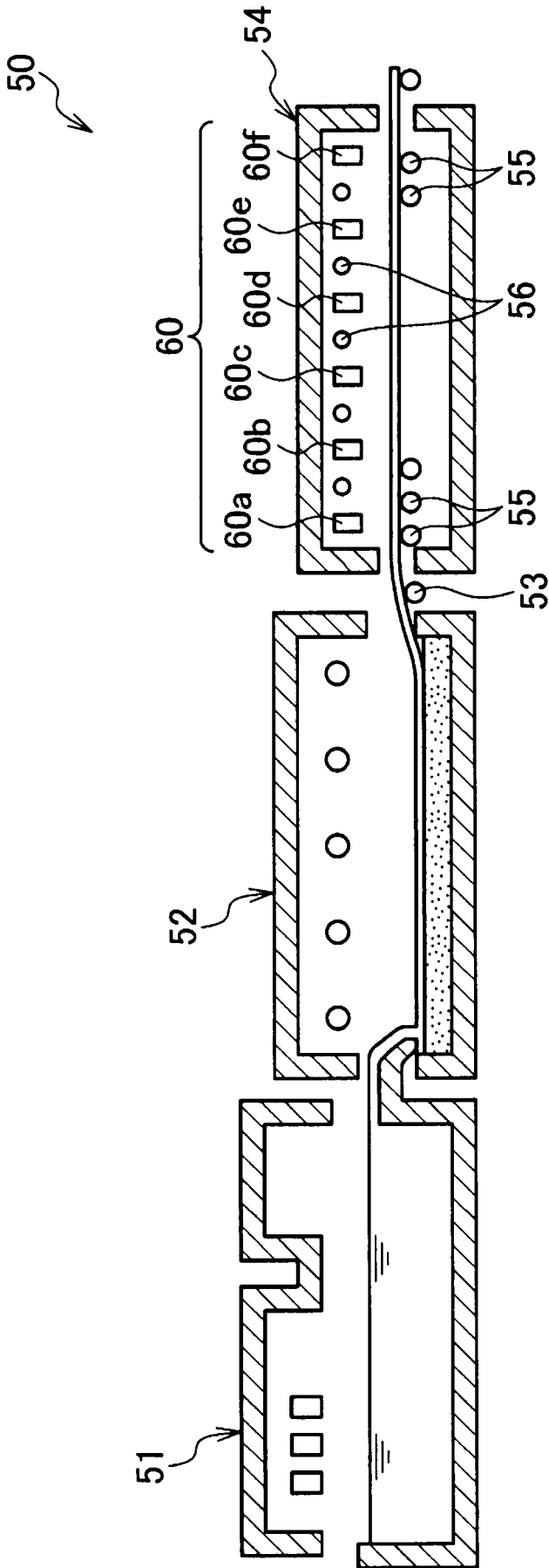
ただし、 P はガラスリボンの流量 (ton/day)、 C_g はガラスの比熱 ($\text{J}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})$)、 T は1つのインジェクターの入口から出口までに冷却されるガラスリボンの許容降下温度 ($^\circ\text{C}$)、 ε は輻射率、 F は対向面の形態係数、 σ はボルツマン定数 ($5.67 \times 10^{-8} (\text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$)、 $T_{g_{i_a}}$ はインジェクター入口のガラスリボン温度をK型熱電対を接触させて測定した測定値 T_{i_n} と、インジェクター出口のガラスリボン温度をK型熱電対を接触させて測定した測定値 $T_{o_u t}$ を用いて $K = (T_{i_n} + T_{o_u t}) / 2$ で表わされるガラスリボンの温度 (K)、 $T_{i_{n_j}}$ はインジェクターの対向面温度 (K)。

[請求項2] 前記インジェクターの下面とガラスリボンとの距離が、 30mm 以下であることを特徴する請求項1に記載の積層膜付きガラス基板の製造方法。

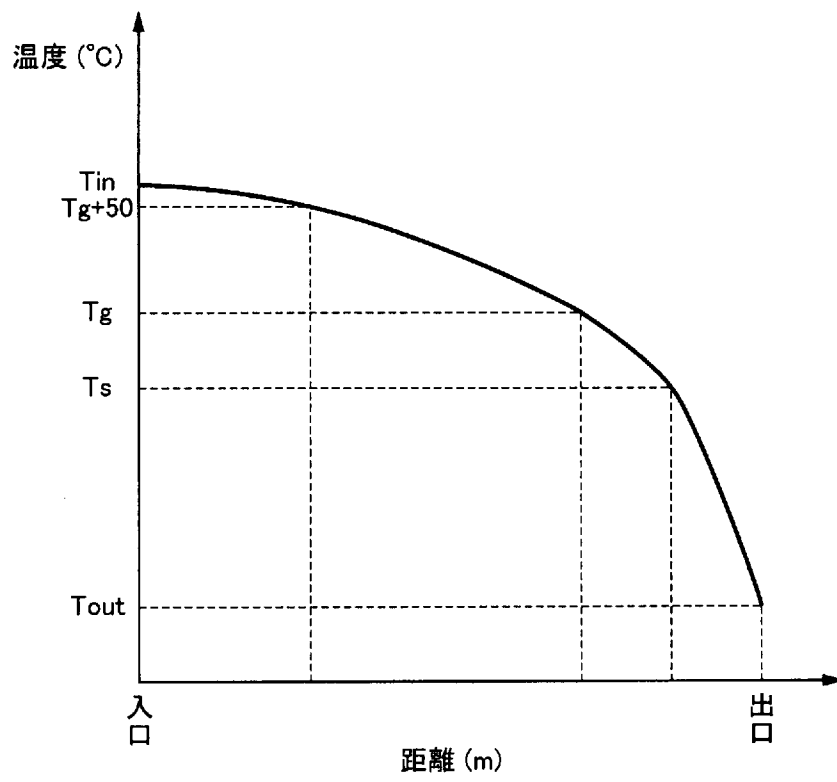
[請求項3] 前記ガラスリボンの搬送方向に沿って隣り合うインジェクター間にはヒーターが設けられていることを特徴とする請求項1又は2に記載

の積層膜付きガラス基板の製造方法。

[図1]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/067868

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 61-040844 A (PPG Industries, Inc.), 27 February 1986 (27.02.1986), claims; page 4, upper right column, line 11 to page 8, upper left column, line 14; examples; fig. 3 & US 4584206 A & US 4900110 A & EP 170216 A1 & DE 3572961 D & ES 545652 A & BR 8503600 A & CA 1275876 A & ZA 8505133 A & KR 10-1992-0004850 B & CN 85106614 A	1-3
A	JP 52-124427 A (BFG Glassgroup), 19 October 1977 (19.10.1977), claims; examples; fig. 1 & US 4125391 A & GB 1523991 A & DE 2716181 A & FR 2348167 A & BE 853200 A & NL 7703993 A & AU 2411877 A & SE 7703973 A & ES 457597 A & ES 457598 A & FI 771067 A & BR 7702329 A & CA 1092904 A & DK 151777 A & IL 51830 A & ZA 7702109 A & IT 1082731 B	1-3
A	JP 03-033036 A (Glaverbel), 13 February 1991 (13.02.1991), claims; page 4, upper left column, line 9 to upper right column, line 6; page 5, upper left column, line 14 to upper right column, line 13; drawings & US 5089039 A & US 5221352 A & GB 8914047 A & GB 2234264 A & GB 8914047 A0 & DE 4018996 A & FR 2648453 A & BE 1004216 A & CH 681804 A & NL 9001349 A & NO 902701 A & SE 9002132 A & IT 1241245 A & LU 87745 A & CA 2019191 A & ES 2020479 A	1-3
A	JP 54-066914 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 29 May 1979 (29.05.1979), claims; examples; fig. 1 (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C03C17/34(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 1971-2012年 日本国実用新案登録公報 1996-2012年 日本国登録実用新案公報 1994-2012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
A	WO 2010/067850 A1 (旭硝子株式会社) 2010.06.17, 請求項 11-18、【0043】-【0045】、実施例、図3 & EP 2377832 A1 & TW 201033148 A	1-3
A	JP 2001-192234 A (日本板硝子株式会社) 2001.07.17, 特許請求の範囲、【0010】-【0030】、実施例、図1 (ファミリーなし)	1-3
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 09.10.2012	国際調査報告の発送日 23.10.2012	
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) 大工原 大二 電話番号 03-3581-1101 内線 3465	4T 9343

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 61-040844 A (ピーピージー・インダストリーズ・インコーポレーテッド) 1986.02.27, 特許請求の範囲、第4頁右上欄第11行―第8頁左上欄第14行、 実施例、図3 & US 4584206 A & US 4900110 A & EP 170216 A1 & DE 3572961 D & ES 545652 A & BR 8503600 A & CA 1275876 A & ZA 8505133 A & KR 10-1992-0004850 B & CN 85106614 A	1-3
A	JP 52-124427 A (ベーエフジエ・グラスグループ) 1977.10.19, 特許請求の範囲、実施例、図1 & US 4125391 A & GB 1523991 A & DE 2716181 A & FR 2348167 A & BE 853200 A & NL 7703993 A & AU 2411877 A & SE 7703973 A & ES 457597 A & ES 457598 A & FI 771067 A & BR 7702329 A & CA 1092904 A & DK 151777 A & IL 51830 A & ZA 7702109 A & IT 1082731 B	1-3
A	JP 03-033036 A (グラヴルベル) 1991.02.13, 特許請求の範囲、第4頁左上欄第9行―同頁右上欄第6行、 第5頁左上欄第14行―同頁右上欄第13行、図面 & US 5089039 A & US 5221352 A & GB 8914047 A & GB 2234264 A & GB 8914047 A0 & DE 4018996 A & FR 2648453 A & BE 1004216 A & CH 681804 A & NL 9001349 A & NO 902701 A & SE 9002132 A & IT 1241245 A & LU 87745 A & CA 2019191 A & ES 2020479 A	1-3
A	JP 54-066914 A (旭硝子株式会社) 1979.05.29, 特許請求の範囲、実施例、図1 (ファミリーなし)	1-3