

(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
2020年8月27日(27.08.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/171091 A1

(51) 国際特許分類:

C03C 17/42 (2006.01) C03C 3/091 (2006.01)
C03C 3/083 (2006.01) C03C 3/093 (2006.01)
C03C 3/085 (2006.01) C03C 21/00 (2006.01)
C03C 3/087 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/006363

(22) 国際出願日: 2020年2月18日(18.02.2020)

(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 2019-030975 2019年2月22日(22.02.2019) JP

(71) 出願人: A G C 株式会社 (AGC INC.) [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: 箕輪 明久 (MINOWA Akihisa);
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 齊

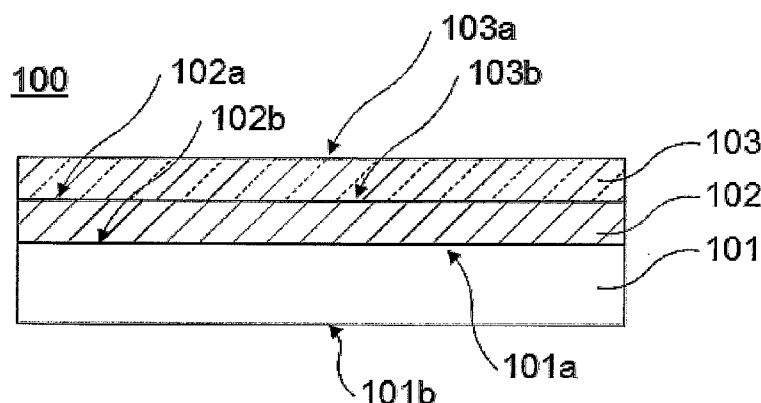
木 仁 (SAIKI Hitoshi); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 和智 俊司 (WACHI Shunji); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 荒井 雄介 (ARAI Yusuke); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 眞下 尚洋 (MASHIMO Takahiro); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所 (EIKOH PATENT FIRM, P.C.); 〒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 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,

(54) Title: CONTAMINATION PREVENTION LAYER-ATTACHED GLASS SUBSTRATE AND METHOD FOR MANUFACTURING CONTAMINATION PREVENTION LAYER-ATTACHED GLASS SUBSTRATE

(54) 発明の名称: 防汚層付きガラス基体および防汚層付きガラス基体の製造方法



(57) Abstract: The present invention pertains to a contamination prevention layer-attached glass substrate provided with a glass substrate having a pair of main surfaces facing each other and a contamination prevention layer formed on the main surface of the glass substrate, wherein when measuring the absorbance of the inside of the contamination prevention layer-attached glass substrate by using a Fourier transform-type infrared spectrometer according to the Attenuated Total Reflection (ATR) method from the surface on the side on which the contamination prevention layer is formed, and when the absorbance value is set to 0.10 at 3,955 cm⁻¹, the value (absorbance of H₂O) obtained by subtracting, as base, the absorbance value at 3,955 cm⁻¹ from the peak value of absorbance peaks occurring around 3,400 cm⁻¹ is at least 0.010.

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,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, 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).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：相互に対向する一対の主面を有するガラス基体と、前記ガラス基体の主面上に形成された防汚層を備えた、防汚層付きガラス基体であって、前記防汚層付きガラス基体の内部の吸光度を、フーリエ変換型赤外分光光度計により、前記防汚層が形成された側の表面からATR法（Attenuated Total Reflection）で測定する時、 3955 cm^{-1} における吸光度の値を0.10に設定した場合、 3400 cm^{-1} 付近に発生する吸光度ピークのピーク値から、 3955 cm^{-1} における吸光度の値をベースとして差し引いた値（ H_2O 吸光度）が、0.010以上である、防汚層付きガラス基体に関する。

明 細 書

発明の名称：

防汚層付きガラス基体および防汚層付きガラス基体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、防汚層付きガラス基体と防汚層付きガラス基体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、スマートフォン、タブレットＰＣ、カーナビゲーション装置の表示装置等に用いられるタッチパネルや表示パネルの前面板として、カバーガラスが用いられている。これらタッチパネルや表示パネルは使用時に人間の指等が触れるため、指紋、皮脂、汗等による汚れが付着しやすい。そして、これらの汚れは付着すると落ちにくく、汚れが付着した部分とそうでない部分との光の散乱や反射の違いによって目立つため、視認性や美観を損ねるといった問題があった。そのため、これらのカバーガラスとして、人間の指等が触れる部分に含フッ素有機化合物からなる防汚層を形成したガラス基体を用いる方法が知られている（特許文献１）。防汚層には、汚れの付着を抑制するために、高い撥水・撥油性が求められるとともに、付着した汚れの繰り返しを拭き取るための耐摩耗性が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献１：日本国特開２０００－１４４０９７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、従来のカバーガラスでは防汚層の耐久性が不十分であった。

[0005] 本発明は、上記課題を解決するためになされたものであって、防汚層の耐摩耗性に優れる防汚層付きガラス基体とその製造方法の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、下記防汚層付きガラス基体とその製造方法に関する。

相互に対向する一対の主面を有するガラス基体と、

前記ガラス基体の少なくとも一方の主面上に形成された防汚層を備えた、
防汚層付きガラス基体であって、

前記防汚層付きガラス基体の内部の吸光度を、フーリエ変換型赤外分光光度計により、前記防汚層が形成された側の表面からATR法（Attenuated Total Reflection）で測定する時、 3955 cm^{-1} における吸光度の値を0.10に設定した場合、 3400 cm^{-1} 付近に発生する吸光度ピークのピーク値から、 3955 cm^{-1} における吸光度の値をベースとして差し引いた値（ H_2O 吸光度）が、0.010以上である、防汚層付きガラス基体。

[0007] 相互に対向する一対の主面を有するガラス基体を準備する工程と、

前記ガラス基体を、Kイオンを含有する溶融塩に浸漬することで化学強化する工程と、

前記ガラス基体の主面を酸処理する工程と、

前記ガラス基体の少なくとも一方の主面上に防汚層を形成する工程を有する、防汚層付きガラス基体の製造方法であって

前記化学強化工程における前記溶融塩は、さらに、 10 ppm 以上のLiイオンまたは 100 ppm 以上の NO_2^- イオンを含むか、Liイオン及び NO_2^- イオンを含み、Liイオンの含有量が 10 ppm 以上または NO_2^- イオンの含有量が 100 ppm 以上である、製造方法。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、防汚層の耐摩耗性に優れる防汚層付きガラス基体を提供できる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図1は本発明の防汚層付きガラス基体の実施形態1における模式断面図である。

[図2]図2は本発明の防汚層付きガラス基体の実施形態2における模式断面図である。

[図3]図3は本発明の防汚層付きガラス基体の変形例における模式断面図である。

[図4]図4は本発明の防汚層付きガラス基体製造方法の実施形態1における製造フローである。

[図5]図5は本発明の防汚層付きガラス基体製造方法の実施形態2における製造フローである。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明の防汚層付きガラス基体は、フーリエ変換型赤外分光光度計 (Fourier transform infrared spectrometer: 以下FTIR) を用いて防汚層付きガラス基体内部の吸光度を測定する方法において、防汚層付きガラス基体の防汚層が形成された側の表面をATR法 (Attenuated Total Reflection) で測定し、 3955 cm^{-1} における吸光度の値を0.10に設定した場合に、観測される 3400 cm^{-1} 付近に存在する吸光度ピークのピーク値から、 3955 cm^{-1} における吸光度の値をベースとして差し引いた値 (H_2O 吸光度) が、0.010以上であることを特徴とする。

[0011] 赤外分光法 (infrared spectroscopy、略称IR法) は対象物の特性を知るために用いられる測定方法で、本発明では、中でも特に、フーリエ変換型赤外分光光度計 (Fourier transform infrared spectroscopy、略称FTIR) を用いて測定を行う。FTIRを用いた測定方法のなかでも、ATR法 (Attenuated Total Reflection) と呼ばれる接触方法で測定法を行う。ATR法は、試料とプリズムを接触させ、赤外光をプリズム側から入射させた時に、赤外光がプリズム内で全反射する際に試料側へ光のもぐり込みが発生する事を利用した反射測定法である。ATR法では、試料表面から数 μm までのFTIRスペクトルを取得できる。

F T I Rを用いた測定では、波長 3400 cm^{-1} 付近に H_2O に起因した吸光度のピークが現れ、波長 3600 cm^{-1} 付近に $\text{Si}-\text{OH}$ に起因した吸光度のピークが現れる。

ここで、吸光度とは、入射光強度 I_0 と透過光強度 I の比、つまり透過率の常用対数を取り、下記式で表される値である。

$$- \log_{10} (I / I_0)$$

[0012] 本発明では、防汚層付きガラス基体の、防汚層を形成した面の最外面にプリズムを接触させることで測定を行う。防汚層や、形成する場合は密着層、反射防止層の厚さは、それぞれ数十 nm ～数百 nm であるため、この測定により防汚層からガラス基体までのすべての層における合計の H_2O 量、 $\text{Si}-\text{OH}$ 量を知ることができる。

[0013] 従って、本発明では、防汚層付きガラス基体の H_2O 量、 $\text{Si}-\text{OH}$ 量を表す指標として、上記方法で測定した、波長 3400 cm^{-1} 付近に存在する H_2O に起因した吸光度のピーク、波長 3600 cm^{-1} 付近に存在する $\text{Si}-\text{OH}$ に起因した吸光度のピークから、それぞれ波長 3955 cm^{-1} における吸光度をベースとして差し引いた値を用いている。なお、測定のばらつきを抑制するため、波長 3955 cm^{-1} における吸光度が 0.10 となる測定条件下で、各波長における吸光度の測定を行うこととする。以下では、波長 3400 cm^{-1} 付近に存在する吸光度ピークのピーク値から、波長 3955 cm^{-1} における吸光度の値をベースとして差し引いた値を、「 H_2O 吸光度」、波長 3600 cm^{-1} 付近に存在する吸光度ピークのピーク値から、波長 3955 cm^{-1} における吸光度の値をベースとして差し引いた値を、「 $\text{Si}-\text{OH}$ 吸光度」、等と称する。

[0014] 本発明の防汚層付きガラス基体は、 H_2O 吸光度が 0.010 以上であることを特徴とする。すなわち、防汚層付きガラス基体の表面から数 μm の深さにおいて、 H_2O 含有量が一定量以上であることを意味する。本発明は、鋭意検討の結果、防汚層付きガラス基体がこのような構成を備えることにより、防汚層の耐摩耗性が改善することを発見したことに基づく。

[0015] 本発明の防汚層付きガラス基体の、 H_2O 吸光度は0.010以上であり、好ましくは0.014以上であり、より好ましくは0.018以上であり、更に好ましくは0.020以上である。 H_2O 吸光度がこのような範囲にあることで、防汚層付きガラス基体の H_2O 含有量を増加させ、防汚層の耐摩耗性を改善できる。一方、 H_2O 吸光度は一般的には0.1以下である。

[0016] 防汚層付きガラス基体の H_2O 含有量が増加することにより、防汚層の耐摩耗性が改善する理由として、以下が考えられる。

防汚層は、通常、有機ケイ素化合物を含み、防汚層表面には $Si-X$ 構造（ X としては、例えばアルコキシ基、アシロキシ基、ケトオキシム基、アルケニルオキシ基、アミノ基、アミノキシ基、アミド基、イソシアネート基、ハロゲン原子等の加水分解性基等が挙げられる。）が存在する。ガラス基体や、密着層の表面に防汚層を形成する際、 $Si-X$ は、加水分解を受けてシラノール（ $Si-OH$ ）を生成し、このシラノールが、ガラス基体やガラス基体上に形成された密着層の表面に存在する $Si-OH$ と反応し、 $Si-O-Si$ 結合を形成することで、防汚層と、防汚層と接する面との密着性が向上する。

そこで、防汚層の耐摩耗性を改善する手段として、防汚層形成前に、あらかじめ、ガラス基体や密着層表面の $Si-OH$ を増加させることが考えられる。

しかしながら、エネルギーバランスの問題により、防汚層形成前のガラス基体や密着層において、ガラス基体や密着層表面に増加させられる $Si-OH$ の面積密度には上限がある。従って、これらの層の表面には常に、 $Si-OH$ と、 $Si-Y$ （ Y は組成に起因してとりうる OH 基以外の基）が混在している状態にある。

そこで、防汚層付きガラス基体全体の H_2O 含有量を増加させることで、防汚層を形成する際、ガラス基体や密着層表面の $Si-OH$ の OH 基が、防汚層中のシラノールとの反応結合に消費されると、その近傍に存在する $Si-Y$ において、 Y と H_2O の交換反応が生じ、 $Si-Y$ が $Si-OH$ へと変化する。

と考えられる。この現象により生じた新たな $\text{Si}-\text{OH}$ と、防汚層中のシラノールが反応し、新たに $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合を形成できる。

従って、防汚層付きガラス基体全体の H_2O 含有量を増加させることで、防汚層とガラス基体、または防汚層と密着層表面の密着層を高め、耐摩耗性を改善することができると考えられる。

なお、本発明の防汚層付きガラス基体において、耐摩耗性が向上する原理としては、これに限られない。

[0017] 一方、本発明の防汚層付きガラス基体の、 $\text{Si}-\text{OH}$ 吸光度は0.0070以上であることが好ましく、より好ましくは、0.0080以上であり、更に好ましくは0.0090以上である。 $\text{Si}-\text{OH}$ 吸光度がこのような範囲にあることで、防汚層付きガラス基体の帯電量が減り、防汚層とガラス基体の密着力が向上する。

[0018] 本発明において、 H_2O 含有量の高い防汚層付きガラス基体を製造する方法として、例えば以下の2通りの方法が挙げられる。

[0019] 1つめに、ガラス基体と防汚層の間に密着層を形成する製造方法が挙げられる。密着層の組成は特に限られないが、例えば二酸化ケイ素を主体とする成分が用いられる。

[0020] 本発明の防汚層付きガラス基体において、密着層を分析すると、密着層上部の充填密度が低く、密着層が疎になっていることが判明した。そのため、密着層上部に空隙が通常より多く存在し、空隙に H_2O が吸着することで、防汚層付きガラス基体の H_2O 含有量を高めることができると考えられる。

[0021] 2つめに、ガラス基体を Li イオン、 NO_2^- イオンから選ばれる1または2のイオンを含む K イオンを主体とする溶融塩に浸漬し、イオン交換処理した後に酸処理する製造方法が挙げられる。本発明の防汚層付きガラス基体の製造方法において、 K イオンを主体とする溶融塩は、 Li イオンを10ppm以上、または NO_2^- イオンを100ppm以上含むか、 Li イオンと NO_2^- イオンの両方を含み、 Li が10ppm以上または、 NO_2^- イオンが100ppm以上であることを特徴とする。このようにすることで、密着層を設け

ずに、防汚層付きガラス基体の H_2O 含有量を高めることができる。

[0022] このようにすることで、防汚層付きガラス基体の H_2O 含有量を高めることができ、 H_2O 吸光度を0.010以上にできるため、防汚層の耐摩耗性を改善できる。なお、 H_2O 吸光度を0.010以上にする方法は、これに限られず、その他の手段で実現されても良い。

[0023] 以下、図面を参照して、本発明の実施形態を詳細に説明する。

[0024] (防汚層付きガラス基体の実施形態1)

図1は、本発明の実施形態1における防汚層付きガラス基体の概略図である。図1に示すように、実施形態1における防汚層付きガラス基体100は、ガラス基体101と、密着層102と、防汚層103を有する。

[0025] ガラス基体101は、相互に対向する第1の主面101a、第2の主面101bを有する。第1の主面101a上には、密着層102が形成される。密着層102は、ガラス基体101から遠い第1の面102aとガラス基体101と近い第2の面102bとを有する。密着層の第1の面102a上には、防汚層103が形成される。防汚層103は、ガラス基体101から遠い第1の面103aとガラス基体101と近い第2の面103bとを有する。なお、密着層102および防汚層103は第2の主面101bの側に形成されても良く、ガラス基体の両面（第1の主面101a、第2の主面101b）に形成されても良い。

以下では、防汚層付きガラス基体100の各構成について詳細を説明する。

[0026] (ガラス基体)

本実施形態で用いられるガラス基体101は、特に限定されず、二酸化ケイ素を主成分とする一般的なガラス、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、ホウ珪酸ガラス、無アルカリガラス、石英ガラス等のガラス基体を使用できる。

[0027] 本発明の防汚層付きガラス基体100は、例えばスマートフォン、タブレットPC、カーナビゲーション装置の表示装置等に用いられるタッチパネル

や表示パネルのカバーガラスとして使用される。この場合、ガラス基体 101 に強化処理が施されていることが好ましい。強化処理は物理強化もしくは化学強化であり、特に、化学強化処理が施されることが好ましい。

[0028] 本実施形態で用いられるガラス基体 101 の組成は、従って、化学強化処理による強化が可能な組成であることが好ましく、例えばナトリウム、リチウムなどのイオン半径の小さいアルカリ金属を含むことが好ましい。このようなガラスとして、例えば、アルミノシリケートガラス、ソーダライムシリケートガラス、ホウ珪酸ガラス、鉛ガラス、アルカリバリウムガラス、アルミノホウ珪酸ガラス等が挙げられる。

[0029] ここで、本明細書において、化学強化を施した後のガラスを「化学強化ガラス」と称する。化学強化ガラスの母組成は、化学強化前のガラスと同じであり、化学強化ガラスの母組成とは、ガラス表面のイオン交換がなされた層を除いた、ガラス内部の組成の事である。

[0030] 具体的なガラス組成（すなわち、化学強化ガラスにおける母組成）としては、例えば、以下のガラス組成であると、化学強化処理によって好ましい応力プロファイルを形成しやすい。

（１）酸化物基準の質量百分率表示で、 SiO_2 を 50～80%、 Al_2O_3 を 10～25%、 B_2O_3 を 0～10%、 Li_2O を 2～10%、 Na_2O を 0～11%、 K_2O を 0～10%、を含有し、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO の含有量の合計 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ が 0～10%、 ZrO_2 と TiO_2 の含有量の合計 $\text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2$ が 0～5%であることが好ましい。

（２）酸化物基準の質量百分率表示で、 SiO_2 を 55～80%、 Al_2O_3 を 10～28%、 B_2O_3 を 0～10%、 Li_2O を 2～10%、 Na_2O を 0.5～11% 及び K_2O を 0～10% を含有し、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO の含有量の合計（ $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ ）が 0～10% かつ ZrO_2 と TiO_2 の含有量の合計（ $\text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2$ ）が 0～5% であることがより好ましい。

（３）酸化物基準の質量百分率表示で SiO_2 が 55～75%、 Al_2O_3 が

10～25%、 B_2O_3 が0～10%、 Li_2O が2～10%、 Na_2O が1～11%、 K_2O が0.5～10%、 $(MgO + CaO + SrO + BaO)$ が0～10%及び $(ZrO_2 + TiO_2)$ が0～5%であるとさらに好ましい。

以下、ガラス組成の各成分について詳細を説明する。以下では、%表記は特に記載のない限り質量百分率を意味する。

[0031] SiO_2 はガラスの骨格を構成する成分である。また、化学的耐久性を上げる成分であり、ガラス表面に傷がついた時のクラックの発生を低減させる成分である。 SiO_2 の含有量は50%以上が好ましく、55%以上がより好ましく、58%以上がさらに好ましい。

また、ガラスの溶融性を高くするために SiO_2 の含有量は80%以下が好ましく、75%以下がより好ましく、70%以下がさらに好ましい。

[0032] Al_2O_3 は化学強化の際のイオン交換性を向上させ、強化後の表面圧縮応力を大きくするために有効な成分であり、ガラス転移温度(T_g)を高くし、ヤング率を高くする成分でもあり、10%以上が好ましく、13%以上がより好ましく、15%以上がさらに好ましい。

また、 Al_2O_3 の含有量は、溶融性を高くするために好ましくは28%以下、より好ましくは26%以下、さらに好ましくは25%以下である。

[0033] B_2O_3 は、必須ではないが、ガラス製造時の溶融性を向上させる等のために加えることができる。 B_2O_3 を含有させる場合の含有量は、好ましくは0.5%以上であり、より好ましくは1%以上、さらに好ましくは2%以上である。

また、 B_2O_3 の含有量は、好ましくは10%以下、より好ましくは8%以下、さらに好ましくは5%以下、特に好ましくは3%以下、最も好ましくは1%以下である。それによって、溶融時に脈理が発生し化学強化用ガラスの品質が低下するのを防ぐことができる。なお、耐酸性を高くするためには B_2O_3 を実質的に含有しないことが好ましい。

[0034] Li_2O は、イオン交換により表面圧縮応力を形成させる成分である。 Li_2O の含有量は、圧縮応力層深さDOLを大きくするために、好ましくは2%

以上、より好ましくは3%以上、さらに好ましくは4%以上、である。

また、ガラスの化学的耐久性を高くするために Li_2O の含有量は10%以下が好ましく、8%以下がより好ましく、7%以下がさらに好ましい。本発明の製造方法における一実施形態では、酸処理を行う事で H_2O 吸光度を増加させる。 Li_2O がこの範囲であると化学的耐久性が良く、酸処理を行う事が出来る。

[0035] Na_2O は必須ではないが、 Na_2O はカリウムを含有する溶融塩を利用したイオン交換により表面圧縮応力層を形成する成分であり、またガラスの溶融性を向上させる成分である。 Na_2O の含有量は0.5%以上が好ましく、1%以上がより好ましく、1.5%以上がさらに好ましい。

また、 Na_2O の含有量は、好ましくは11%以下であり、より好ましくは10%以下、さらに好ましくは8%以下、特に好ましくは6%以下である。

[0036] K_2O は必須ではないが、ガラスの溶融性を向上し、失透を抑制するために含有してもよい。 K_2O の含有量は、好ましくは0.5%以上、より好ましくは1%以上である。

また、 K_2O の含有量はイオン交換による圧縮応力値を大きくするために、好ましくは10%以下、より好ましくは9%以下、さらに好ましくは8%以下である。

[0037] Li_2O 、 Na_2O および K_2O 等のアルカリ金属酸化物は、いずれもガラスの溶解温度を低下させる成分であり、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O の含有量の合計($\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$)は、2%以上が好ましく、5%以上がより好ましく、7%以上が更に好ましく、8%以上が更に好ましい。

($\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$)は、ガラスの強度を維持するために20%以下が好ましく、18%以下がより好ましい。

[0038] MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 等のアルカリ土類金属酸化物は、いずれもガラスの溶融性を高める成分であるが、イオン交換性能を低下させる傾向がある。

そのため、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO の含有量の合計($\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$)は、好ましくは10%以下であり、より好ましくは8%以下である。

a O + S r O + B a O) は 10%以下が好ましく、5%以下がより好ましい。

[0039] MgO、CaO、SrO、BaOのいずれかを含有する場合は、化学強化ガラスの強度を高くするためにMgOを含有することが好ましい。

MgOを含有する場合の含有量は0.1%以上が好ましく0.5%以上がより好ましい。

またイオン交換性能を高くするために10%以下が好ましく、5%以下がより好ましい。

[0040] CaOを含有させる場合の含有量は、好ましくは0.5%以上であり、より好ましくは1%以上である。イオン交換性能を高くするためには5%以下が好ましく、1%以下がより好ましく、実質的に含有しないことがさらに好ましい。

[0041] SrOを含有させる場合の含有量は、好ましくは0.5%以上であり、より好ましくは1%以上である。イオン交換性能を高くするためには5%以下が好ましく、1%以下がより好ましく、実質的に含有しないことがさらに好ましい。

[0042] BaOを含有させる場合の含有量は、好ましくは0.5%以上であり、より好ましくは1%以上である。イオン交換性能を高くするためには5%以下が好ましく、1%以下がより好ましく、実質的に含有しないことがさらに好ましい。

[0043] ZnOはガラスの溶融性を向上させる成分であり、含有させてもよい。ZnOを含有させる場合の含有量は、好ましくは0.2%以上であり、より好ましくは0.5%以上である。ガラスの耐候性を高くするために、ZnOの含有量は5%以下が好ましく、1%以下がより好ましく、実質的に含有しないことがさらに好ましい。

[0044] TiO₂は、化学強化ガラスの破碎性を改善する成分であり、含有させてもよい。TiO₂を含有させる場合の含有量は、好ましくは0.1%以上である。TiO₂の含有量は、溶融時の失透を抑制するために5%以下が好ましく、

1%以下がより好ましく、実質的に含有しないことがさらに好ましい。

[0045] ZrO_2 は、イオン交換による表面圧縮応力を増大させる成分であり、含有させてもよい。 ZrO_2 を含有させる場合の含有量は、好ましくは0.5%以上であり、より好ましくは1%以上である。また熔融時の失透を抑制するために5%以下が好ましく、3%以下がより好ましい。

[0046] また、 TiO_2 と ZrO_2 の含有量($TiO_2 + ZrO_2$)は、5%以下が好ましく、3%以下がより好ましい。

[0047] Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Nb_2O_5 は、化学強化ガラスの破砕性を改善する成分であり、含有させてもよい。これらの成分を含有させる場合のそれぞれの含有量は、好ましくは0.5%以上であり、より好ましくは1%以上、さらに好ましくは1.5%以上であり、特に好ましくは2%以上、最も好ましくは2.5%以上である。

[0048] また、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Nb_2O_5 の含有量は合計で9%以下が好ましく、8%以下がより好ましい。かかる範囲であると熔融時にガラスが失透しにくくなり化学強化ガラスの品質が低下するのを防ぐことができる。また Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Nb_2O_5 の含有量はそれぞれ、3%以下が好ましく、より好ましくは2%以下、さらに好ましくは1%以下であり、特に好ましくは0.7%以下であり、最も好ましくは0.3%以下である。

[0049] Ta_2O_5 、 Gd_2O_3 は、化学強化ガラスの破砕性を改善するために少量含有してもよいが、屈折率や反射率が高くなるのでそれぞれ1%以下が好ましく、0.5%以下がより好ましく、実質的に含有しないことがさらに好ましい。

[0050] P_2O_5 は、イオン交換性能を向上させるために含有してもよい。 P_2O_5 を含有させる場合の含有量は、好ましくは0.5%以上であり、より好ましくは1%以上である。化学的耐久性を高くするためには P_2O_5 の含有量は2%以下が好ましく、実質的に含有しないことがより好ましい。

[0051] ガラスに着色を行い使用する際は、所望の化学強化特性の達成を阻害しない範囲において着色成分を添加してもよい。着色成分としては、例えば、C

Co_3O_4 、 MnO_2 、 Fe_2O_3 、 NiO 、 CuO 、 Cr_2O_3 、 V_2O_5 、 Bi_2O_3 、 SeO_2 、 TiO_2 、 CeO_2 、 Er_2O_3 、 Nd_2O_3 が好適なものとして挙げられる。これらは単独で用いてもよく、組み合わせて用いてもよい。

[0052] 着色成分の含有量は、合計で7%以下が好ましい。これによって、ガラスの失透を抑制できる。着色成分の含有量は、より好ましくは5%以下であり、さらに好ましくは3%以下であり、特に好ましくは1%以下である。ガラスの可視光透過率を高くしたい場合は、これらの成分は実質的に含有しないことが好ましい。

[0053] また、ガラス溶融の際の清澄剤として、 SO_3 、塩化物、フッ化物などを適宜含有してもよい。 As_2O_3 は実質的に含有しないことが好ましい。 Sb_2O_3 を含有する場合は、0.3%以下が好ましく、0.1%以下がより好ましく、実質的に含有しないことが最も好ましい。

[0054] 次に、ガラス基体101の性質について説明する。

[0055] ガラス基体101の形状は、図1に示したような平坦な形状のみでなく、一か所以上の屈曲部を有する曲面形状であってもよい。また、正面図としては、例えば、矩形、台形、円形、楕円形などが挙げられる。

[0056] ガラス基体101の厚さは、特に限られない。例えばモバイル機器用カバーガラスの場合、0.1mm～2.5mmであることが好ましく、より好ましくは0.2mm～1.5mmであり、更に好ましくは0.5mm～1mmである。例えばディスプレイ装置、カーナビゲーション、コンソールパネル、計器盤などの画像表示装置の場合、ガラス基体101の厚さは、0.1mm～2.1mmであることが好ましい。尚、上記のガラスの厚みとは複数のガラスをラミネート材、接着剤等の方法で貼り合わせた場合、接着する前の単体の厚みを示すものとする。

[0057] (密着層)

密着層102は、少なくとも、ガラス基体101の第1の主面101a上に形成される。密着層102の組成は特に限られないが、例えば二酸化ケイ素、アルミナなどが挙げられる。好ましくは、二酸化ケイ素を主体する組成

で構成される。

[0058] 密着層 102 の一部は、密着層 102 の他の部分に比べ充填密度が低くなっていることが好ましい。充填密度が低い部分は、結晶構造に空隙が多く存在し、空隙に H_2O が吸着することによって、ガラス基体 101 全体の H_2O 含有量を増加させることができる。特に、密着層 102 は密度の異なる二層に分離していることが好ましい。密着層 102 の一部の充填密度を低くするためには、例えば密着層を下記製造方法の実施形態 1 で説明するような真空蒸着法等で形成する方法が挙げられる。

[0059] 密着層 102 が二層に分離している場合、ガラス基体 101 に遠い側の層の密度が、ガラス基体 101 に近い側の層の密度より低くなっていることが好ましい。この時、密着層 102 が二酸化ケイ素であれば、ガラス基体 101 に近い側の層の膜密度は、好ましくは 2.25 g/cm^3 以下、より好ましくは 2.00 g/cm^3 以下である。一方、 1.75 g/cm^3 以上であると、密着層 102 の強度が確保されるため、好ましい。ガラス基体 101 に遠い側の層の膜密度は、好ましくは 2.00 g/cm^3 以下、より好ましくは 1.85 g/cm^3 以下であると、二酸化ケイ素を主体とした結晶構造が空隙を多く含み、空隙に H_2O を吸着しやすい。

また、ガラス基体 101 に近い側の層の厚さは、好ましくは 19 nm 以上であり、より好ましくは 48 nm 以上であると、密着層の強度を確保しやすい。ガラス基体 101 に遠い側の層の厚さは、好ましくは 1.0 nm 以上であり、より好ましくは 2.0 nm 以上であると、空隙がある結晶構造を十分に確保でき、吸着する H_2O 量を増やすことができる。

密着層 102 の膜密度や二層分離を知る手段として、例えば X 線反射法 (X-Ray Reflectometry、略称 XRR) を用いることができる。XRR による測定では、膜密度や、膜内で密度が変化する点を知ることができる。ここで言う膜内で密度が変化する点とは、XRR スペクトルから膜厚、膜密度、表面ラフネスをパラメータとして計算フィッティングを行う際に、密着層 102 を密度の異なる複数層のモデルとして算出する値をい

う。

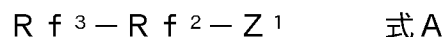
[0060] 密着層102の厚さは、好ましくは20nm以上であり、より好ましくは30nm以上であり、特に好ましくは50nm以上である。密着層の厚さをこのような範囲にすることにより、密着層102の第1の面102aに近い領域に低密度領域が形成されやすく、構造に空隙に水が吸着しやすい。一方、密着層の厚さは好ましくは100nm以下であり、より好ましくは80nm以下であると、密着層の表面の充填密度が下がりすぎ、膜の擦り耐性が低下することを防ぐため、好ましい。

[0061] (防汚層)

防汚層103は、含フッ素有機化合物を含む。含フッ素有機化合物は、防汚性、撥水性、撥油性、親水性または親油性のいずれか1つ以上の特性を有するものであれば特に制限されない。防汚層103は、指紋跡のみならず汗や埃など様々な汚れの付着を抑える、汚れを拭き取りやすくする、汚れを目立ちにくくする等の機能を有し得る。

[0062] 含フッ素有機化合物としては、例えばパーフルオロアルキル基含有化合物、パーフルオロポリエーテル基含有化合物等が挙げられ、好ましくはパーフルオロポリエーテル基を有するシラン化合物が用いられる。

[0063] パーフルオロポリエーテル基を有するシラン化合物としては、例えば、下式Aで表される化合物及び／又はその部分加水分解縮合物を含む材料が挙げられる。



式A中、 Rf^3 は、基： C_mF_{2m+1} （ここで、 m は、1～6の整数である。）であり、

Rf^2 は、基： $-O-(C_aF_{2a}O)_n-$ （ここで、 a は、1～6の整数であり、 n は、1以上の整数であり、 n が2以上である場合、各 $-C_aF_{2a}O-$ 単位は、同一であっても、異なってもよい。）であり、

Z^1 は、基： $-Q^2-\{CH_2CH(SiR^{2q}X^{23-q})\}_r-H$ （ここで、 Q^2 は、 $-(CH_2)_s-$ （ここで、 s は、0～12の整数である。）であるか、

又はエステル結合、エーテル結合、アミド結合、ウレタン結合及びフェニレン基から選ばれる1種以上を含有する $-(CH_2)_s-$ であり、 $-CH_2-$ 単位の一部又は全部は、 $-CF_2-$ 単位及び／又は $-CF(CF_3)-$ 単位によって置き換えられていてもよく、 R^2 は、水素原子、又は炭素原子数1～6の1価の炭化水素基であって、該炭化水素基は置換基を含有していてもよく、 X^2 は、それぞれ独立して、水酸基又は加水分解性基であり、 q は、0～2の整数であり、 r は、1～20の整数である。)である。

X^2 における加水分解性基としては、例えば、アルコキシ基、アシロキシ基、ケトオキシム基、アルケニルオキシ基、アミノ基、アミノキシ基、アミド基、イソシアネート基、ハロゲン原子等が挙げられる。これらの中では、安定性と加水分解のしやすさとのバランスの点から、アルコキシ基、イソシアネート基およびハロゲン原子（特に塩素原子）が好ましい。アルコキシ基としては、炭素数1～3のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基またはエトキシ基がより好ましい。

[0064] 防汚層103を構成し得る材料としては、例えば、市販されている「Affluide（登録商標）S-550」（商品名、AGC社製）、「KP-801」（商品名、信越化学工業株式会社製）、「X-71」（商品名、信越化学工業株式会社製）、「KY-130」（商品名、信越化学工業株式会社製）、「KY-178」（商品名、信越化学工業株式会社製）、「KY-185」（商品名、信越化学工業株式会社製）、「KY-195」（商品名、信越化学工業株式会社製）、「オブツール（登録商標）DSX（商品名、ダイキン工業株式会社製）等を使用できる。さらに、市販品にオイル添加、帯電防止剤等を添加したものを使用することもできる。

[0065] 防汚層103の厚さは、特に制限されないが、8nm以上であることが好ましく、10nm以上であることがより好ましく、12nm以上であることが更に好ましい。一方、防汚層103の厚さは、30nm以下であることが好ましく、20nm以下であることがより好ましく、19nm以下であることが更に好ましい。防汚層103の厚さが8nm以上であれば、防汚層10

3の第2の面103bと接する層を均一に覆うことができ、耐摩耗性が向上する。また、防汚層103の厚さが30nm以下であれば、防汚層103が積層された状態での視感反射率やヘイズ値等の光学特性が良好である。

[0066] (防汚層付きガラス基体の実施形態2)

図2は、本発明の実施形態2における防汚層付きガラス基体の概略図である。図2に示すように、実施形態2における防汚層付きガラス基体100は、ガラス基体101と、防汚層103を有する。

[0067] ガラス基体101は、相互に対向する第1の主面101a、第2の主面101bを有する。第1の主面101a上には、防汚層103が形成される。防汚層103は、ガラス基体101から遠い第1の面103aとガラス基体101と近い第2の面103bとを有する。なお、防汚層103は第2の主面101b上に形成されても良く、第1の主面101a、第2の主面101bの両面に形成されても良い。

[0068] 本発明の防汚層付きガラス基体の実施形態2を実現するためには、例えば使用するガラス原料の種類や粒度を制御する、溶解工程における雰囲気中の水分量や酸素量を制御する、成形工程における雰囲気中の水分量や酸素量を制御するという工夫が考えられる。また、ガラス基体の化学強化に用いる溶融塩に、特殊な塩を含ませる製造方法について、後述の（本発明の製造方法の実施形態2）において説明する。

[0069] (変形例)

次に、本発明における防汚層付きガラス基体の変形例について説明する。以下では、変形例として、反射防止層と防眩加工について説明するが、本発明における防汚層付きガラス基体はこれに限られず、ガラス基体の第1の主面101a上にその他の機能を持つ層が形成されても良く、ガラス基体の第1の主面101a自体にその他の処理が施されても良い。

[0070] (反射防止層)

図3に示すように、防汚層付きガラス基体100は、ガラス基体101と密着層102の間に、反射防止層104を有しても良い。なお、反射防止層

104の最表層もしくは、最表層の一部の充填密度を下げることにより、密着層102として機能させてもよい。反射防止層104は、例えば高屈折率層と低屈折率層とが交互に積層されてなり、外光による反射を抑え表示画像の表示品質を高めるために形成される層である。

[0071] 反射防止層104の構成としては、光の反射を所定範囲に抑制できる構成であれば特に限定されない。例えば、波長550nmの光の屈折率が1.6超の高屈折率層と、波長550nmの光の屈折率が1.6以下の低屈折率層とが交互に積層されることにより形成される。

[0072] 反射防止層104は、高屈折率層と低屈折率層を各一層ずつ含んでも良く、各2層以上含むことが好ましい。より好ましくは各2層～15層含み、更に好ましくは各4層～13層、更に好ましくは各4層～10層ずつ含む。これにより、良好な反射防止特性が得られる。

[0073] 高屈折率層および低屈折率層を構成する材料は、特に制限されず、要求される反射防止性の程度や生産性を考慮して任意に選択できる。高屈折率層を構成する材料としては、例えば、酸化ニオブ (Nb_2O_5)、酸化チタン (TiO_2)、酸化ジルコニウム (ZrO_2)、酸化タンタル (Ta_2O_5)、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、窒化ケイ素 (SiN) から1種以上を使用しても良い。低屈折率層を構成する材料としては、酸化ケイ素（特に、二酸化ケイ素 SiO_2 ）、SiとSnとの混合酸化物を含む材料、SiとZrとの混合酸化物を含む材料、SiとAlとの混合酸化物を含む材料から1種以上選択し使用しても良い。

[0074] 反射防止層104の厚さは、好ましくは150nm以上であると、効果的に外光の反射を抑制できる。より好ましくは250nm以上であり、更に好ましくは350nm以上である。一方、反射防止層104の厚さは、好ましくは1500nm以下であると、膜のスチールウールの擦り耐性を確保するために好ましく、より好ましくは1000nm以下、更に好ましくは800nm以下である。

[0075] (防眩加工)

ガラス基体101の第1の主面101aは、防眩性を付与するために凹凸形状を有していても良い。防眩加工された第1の主面101aは二乗平均粗さ(RMS)が10~1500nmであることが好ましく、15nm~1000nmであることがより好ましく、10nm~500nmであることがさらに好ましく、10nm~200nmであることがとくに好ましい。RMSが上記の範囲であることで、凹凸形状を有する第1の主面101aのヘイズ値を3~30%に調整でき、その結果、得られる防汚層付きガラス基体100に優れた防眩性を付与できる。

[0076] なお、二乗平均粗さ(RMS)はJIS B 0601:(2001)で規定される方法に準拠して測定できる。また、ヘイズ値は、JIS K 7136の規定により測定される値である。

[0077] また、凹凸形状を有する第1の主面101aを上方から観察すると、円形状の孔が観察される。このように観察される円形状の孔の大きさ(真円換算での直径)は5 μ m~50 μ mであることが好ましい。このような範囲にあることにより、防汚層付きガラス基体100のギラツキ防止性と防眩性を両立可能である。

[0078] (本発明の製造方法の実施形態1)

次に、本発明の製造方法における実施形態1について説明する。図4には製造方法の実施形態1におけるフローを示した。

[0079] 図4に示すように、本発明の防汚層付きガラス基体の第1の製造方法では、

(工程S401) 相互に対向する一对の主面を有するガラス基体を準備する工程(ガラス基体準備工程)と、

(工程S402) 前記ガラス基体の主面上に密着層を形成する工程(密着層形成工程)と、

(工程S403) 前記密着層の上に防汚層を形成する工程(防汚層形成工程)と

を有する。

以下で、図 1 と図 4 を用いて各工程についての詳細を説明する。

[0080] (工程 S 4 0 1)

はじめに、相互に対向する第 1 の主面 1 0 1 a と第 2 の主面 1 0 1 b を有するガラス基体 1 0 1 を準備する。ガラス基体 1 0 1 の表面に対して、研磨や洗浄、化学強化などの処理が任意になされても良い。

[0081] (化学強化処理)

ガラス基体 1 0 1 を、熔融塩に浸漬し、第 1 の主面 1 0 1 a および第 2 の主面 1 0 1 b の表面にイオン交換処理を施すことで、化学強化することができる。イオン交換処理では、ガラス基体 1 0 1 の主面付近に存在するイオン半径が小さな金属イオン（典型的には、L i イオンまたは N a イオン）を、イオン半径のより大きいイオン（典型的には、L i イオンに対しては N a イオンまたは K イオンであり、N a イオンに対しては K イオン）に置換する。熔融塩としては、特に限られないが、例えば K イオンを含有する含有塩が選択される。

[0082] 熔融塩の温度としては、ガラス転移点以下の温度が選択される。ガラスと熔融塩の組成によるが、具体的には 3 5 0 °C 以上、5 0 0 °C 以下の温度が選択される。

[0083] 浸漬時間は特に限られないが、通常 1 0 分以上、2 4 時間以下である。

[0084] このような化学強化処理を施すことで、ガラス基体 1 0 1 の表面硬度を向上させることができ、カバーガラスなどに適用した際、衝撃による割れを防ぐことができるため、好ましい。

[0085] (アルカリ処理)

ガラス基体 1 0 1 をアルカリ溶液に浸漬することにより、ガラス基体の第 1 の主面 1 0 1 a および第 2 の主面 1 0 1 b の表面に付着した有機物を除去することができる。

[0086] (プラズマ洗浄)

ガラス基体の第 1 の主面 1 0 1 a に、大気下でプラズマを照射することにより、第 1 の主面 1 0 1 a に付着した有機物を除去することができる。これ

により、第1の主面101a上に形成される層との密着性が高まり、平坦な層が形成できる。また、プラズマを照射することにより、主面101aの表面にOH基などが修飾されるため、水を吸着しやすくなる。従って、防汚層付きガラス基体100全体のH₂O量を増加させる効果が期待できる。

[0087] (工程S402)

次に、ガラス基体101の第1の主面101a上に密着層102を形成する。密着層102の形成方法は、特に限られないが、例えば、化学蒸着(CVD)法や物理蒸着(PVD)法により形成できる。物理蒸着法としては、真空蒸着法やスパッタ法が挙げられ、好ましくは真空蒸着法により形成される。密着層102が真空蒸着法によって形成されることにより、密着層102中のH₂O濃度を増加させやすい。

[0088] 真空蒸着法としては、例えば、抵抗加熱法、電子ビーム加熱法、高周波誘導加熱法、反応性蒸着法、分子線エピタキシー法、ホットウォール蒸着法、イオンプレーティング法、クラスターイオンビーム法等が挙げられる。好ましくは簡便でコストが安い電子ビーム加熱法が用いられる。

[0089] 電子ビーム加熱による真空蒸着法では、真空蒸着装置は、真空チャンバー内に蒸着源と、蒸着源と対向するガラス基体を有し、蒸着源では試料が電子ビームにより加熱される。加熱により蒸発した試料が蒸着源から発生し、ガラス基体の第1の主面101a上に積層することで膜が形成される。

[0090] ガラス基体101は、ガラス基体の第1の主面101aの法線が第1の主面101aの中心と蒸着源の中心を結ぶ基準線に対し平行であるように設置されても良い。このようにすることで、密着層102はガラス基体の第1の主面101a上に平坦に形成できる。一方、ガラス基体101は、ガラス基体の第1の主面101aの法線が主面101aの中心と蒸着源の中心を結ぶ基準線に対し所定の角度をなすように傾斜させ設置しても良く、蒸着中に傾斜角度を適宜変更しても良い。このようにすることで、密着層102中に空隙の多い構造を実現する事ができる。

[0091] 真空蒸着時のチャンバー内の圧力は、 5×10^{-3} Pa以下であることが好

ましい。チャンバー内の圧力がこの範囲であれば、真空蒸着を問題なく実施できる。一方、真空蒸着時のチャンバー内の圧力は、 $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 以上であると、密着層102の蒸着速度が安定するため好ましい。

[0092] 成膜時にチャンバー内に導入するガスとしては、例えばアルゴンもしくは酸素が挙げられる。酸素を使用すると、密着層102の酸素欠損を防ぐことができるため好ましい。酸素ガス流量は 10 sccm 以下であると、密着層102のガラス基体101との密着力を維持するため好ましい。

[0093] 真空蒸着の試料としては、二酸化ケイ素が好ましい。試料は加熱容器に入れられ、低真空下で加熱されることにより蒸発し、加熱容器に対向して設置されたガラス基体の第1の主面101a上に成膜される。

[0094] 成膜レートは、 5.0 Å/s 以下であると、密着層内に低密度層を形成しやすく、 H_2O 含有量を増加させやすいため、好ましい。より好ましくは 4.0 Å/s 以下であり、更に好ましくは 2.5 Å/s 以下である。一方、成膜レートは 0.5 Å/s 以上であることが好ましく、より好ましくは 1.0 Å/s 以上であると、蒸着速度が安定するため好ましい。

[0095] 密着層は、好ましくは 20 nm 以上になるまで蒸着され、より好ましくは 30 nm 以上になるまで、更に好ましくは 50 nm 以上になるまで蒸着される。密着層の厚さをこのような範囲することで、密着層内が密度の異なる二層に分離し、密着層内の一部に低密度層を形成しやすく、 H_2O 含有量を増加させやすいため、好ましい。密着層は好ましくは 100 nm 以下で蒸着され、より好ましくは 80 nm 以下になるまで蒸着される。このようにすることで、膜の充填密度が下がりすぎて、膜の機械的な擦り耐久性が低下することを防ぐため好ましい。

[0096] (工程S403)

次に、密着層102上に防汚層103を形成する。

防汚層を形成する方法としては、特に限られず、密着層103上にスピコート法、ディップコート法、キャスト法、スリットコート法、スプレーコート法等の湿式法や、真空蒸着法に代表される乾式法が挙げられる。密着性

が高く耐摩耗性が高い防汚層を形成するためには、真空蒸着法により形成することが好ましい。真空蒸着法としては、例えば、抵抗加熱法、電子ビーム加熱法、高周波誘導加熱法、反応性蒸着法、分子線エピタキシー法、ホットウオール蒸着法、イオンプレーティング法、クラスターイオンビーム法等が挙げられる。好ましくは抵抗加熱法が装置が簡便であり、低コストである。

[0097] 真空蒸着時のチャンバー内の圧力は、 $5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 以下であることが好ましい。チャンバー内の圧力がこの範囲であれば、真空蒸着を問題なく実施できる。一方、真空蒸着時のチャンバー内の圧力は、 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以上であると、防汚層の蒸着速度を一定以上に維持できるため好ましい。

[0098] 蒸着出力は、電流密度換算で 200 kA/m^2 以上であれば、防汚層に水が吸着することを防ぐことができ、安定して成膜できるため好ましい。防汚層が密着層 102 上に形成される前に水が吸着すると、防汚剤が二量体化してしまい十分な摩耗耐久性を発現しないことが知られている。より好ましくは、 300 kA/m^2 以上、更に好ましくは 350 kA/m^2 以上である。一方蒸着出力は 1000 kA/m^2 以下であると、防汚層の原料を含浸させているスチールウールやルツボの成分が蒸発することを防ぐことができるため好ましい。

[0099] 蒸着試料は、含フッ素系有機化合物をペレット状の銅容器に含浸させる形で保持されることが好ましい。含浸作業は窒素雰囲気下で行われると良い。このようにすることで、含フッ素系有機化合物が単分子原子として蒸着される層を増やすことができ、防汚層 103 の耐摩耗性が向上する。

[0100] (本発明の製造方法の実施形態2)

次に、本発明の製造方法における実施形態2について説明する。図5には製造方法の実施形態2におけるフローを示した。

[0101] 図5に示すように、本発明の防汚層付きガラス基体の第1の製造方法では、

(工程S501) 相互に対向する一対の主面を有するガラス基体を準備する工程(ガラス基体準備工程)と、

(工程 S 5 0 2) 前記ガラス基体の前記主面を、K イオンを主体とし、L i イオンを 1 0 p p m 以上、または NO^{2-} イオンを 1 0 0 p p m 以上含むか、L i イオンと NO^{2-} イオンの両方を含み、L i が 1 0 p p m 以上または、 NO^{2-} イオンが 1 0 0 p p m 以上である溶融塩に浸漬することで化学強化する工程 (化学強化工程) と、

(工程 S 5 0 3) 前記ガラス基体の主面を酸処理する工程 (酸処理工程) と、

(工程 S 5 0 4) 前記密着層の上に防汚層を形成する工程 (防汚層形成工程) と、

を有する。

以下で、図 2 と図 5 を用いて各工程についての詳細を説明する。

[0102] (工程 S 5 0 1)

はじめに、相互に対向する第 1 の主面 1 0 1 a と第 2 の主面 1 0 1 b を有するガラス基体 1 0 1 を準備する。

[0103] (工程 S 5 0 2)

次に、ガラス基体 1 0 1 を、K イオンを主体とする溶融塩に浸漬し、第 1 の主面 1 0 1 a および第 2 の主面 1 0 1 b の表面にイオン交換処理を施すことで、化学強化する。K イオンを主体とする溶融塩は、重量百分率で L i イオンを 1 0 p p m 以上、または NO^{2-} イオンを 1 0 0 p p m 以上含むか、L i イオンと NO^{2-} イオンの両方を含み、L i イオンが 1 0 p p m 以上または、 NO^{2-} イオンが 1 0 0 p p m 以上であることを特徴とする。なお、溶融塩が L i イオン及び NO^{2-} イオンの両方を含有するとき、L i イオン濃度が 1 0 p p m 以上であるならば、 NO^{2-} イオンは 1 0 0 p p m 以下であっても良く、 NO^{2-} イオンが 1 0 0 p p m 以上であるならば、L i イオンは 1 0 p p m 以下であっても良い。

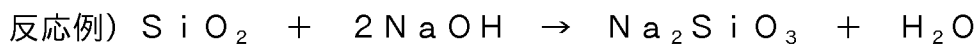
[0104] 溶融塩中の L i イオン濃度は、1 0 p p m 以上であり、5 0 p p m 以上がより好ましく、1 0 0 p p m 以上が更に好ましい。 NO^{2-} イオンの濃度は 1 0 0 p p m 以上であり、1 5 0 p p m 以上がより好ましく、2 0 0 p p m 以

上が更に好ましい。溶融塩がLi⁺やNO₂⁻イオンを含むことにより、強化中に高温でガラス表層がアルカリと反応することで構造が変化し、酸処理の効果を高められると考えられる。

一方、良好な化学強化特性を維持するためにはLi⁺イオン濃度は、6000 ppm以下が好ましく、5500 ppm以下がより好ましく、5000 ppm以下が更に好ましく、NO₂⁻イオンの濃度は10000 ppm以下が好ましく、8000 ppm以下がより好ましく、6000 ppm以下が更に好ましい。

なお、溶融塩中のLi⁺イオンの濃度は、原子吸光光度計によって測定でき、NO₂⁻イオンの濃度は、ナフチルエチレンジアミン比色法によって測定することができる。

[0105] 溶融塩のpHは、7以上であることが好ましく、好ましくは8.5以上であり、より好ましくは9以上であり、更に好ましくは9.5以上であり、特に好ましくは9.7以上である。溶融塩のpHを増加させることで、防汚層付きガラス基体100のH₂O吸光度を増加させられる。一方、溶融塩のpHは14以下であることが好ましく、13以下であることがより好ましく、12以下であることが更に好ましく、11以下であることが特に好ましい。溶融塩のpHは、例えば溶融塩の温度や露点等を制御することにより調節される。溶融塩を強アルカリにすることにより、ガラスの主成分であるSiO₂の一部が、例えば下記反応例により溶出し、ガラス表面の凹凸が増加するため、吸着するH₂O量や-OH量が増加すると考えられる。



[0106] 溶融塩の温度としては、ガラス転移点以下の温度が選択される。ガラスと溶融塩の組成によるが、具体的には350℃以上、500℃以下の温度が選択される。

[0107] 浸漬時間は特に限られないが、通常10分以上、24時間以下である。

[0108] (工程S503)

次に、ガラス基体101を、酸に浸漬し、ガラス基体の第1の主面101

aおよび第2の主面101bの表面を酸処理する。ガラスの酸処理とは、酸性の溶液中に、化学強化ガラスを浸漬させることによって行う。また、洗浄工程に酸を用いることで洗浄の効果と酸処理の効果を同時に得ることもできる。

[0109] 使用する酸は特に限られないが、例えば塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、酢酸、シュウ酸、炭酸及びクエン酸などが挙げられる。好ましくは硝酸が用いられる。これらの酸は単独で用いても、複数を組み合わせて用いてもよい。また、酸処理の効果を高めるために超音波やキレート剤を用いることもできる。

[0110] 使用する溶液は酸性であれば特に制限されず、pH7未満であればよく、酸処理の効果を高めるためにpH6以下が好ましく、pH5以下がより好ましく、pH4.5以下が最も好ましい。容器腐食などを考慮するとpH0.5以上が好ましい。

[0111] 酸処理を行う温度は、特に限られず、用いる酸の種類や濃度、時間によっても異なるが100℃以下であると好ましい。酸処理を行う時間は、特に限られないが、10秒～2時間であると好ましい。生産性の観点から、1時間以下が好ましく、40分間以下がより好ましく、20分間以下が最も好ましい。酸処理の効果を安定して得るためには10秒以上が好ましく、30秒以上がより好ましく、1分以上が最も好ましい。

[0112] 酸にはキレート剤が添加されることが好ましい。キレート剤としては、例えばクエン酸、EDTA（エチレンジアミン四酢酸）、NTA（ニトリロ三酢酸）、CyDTA（trans-1,2-シクロヘキサジアミン四酢酸）、DTPA（ジエチレントリアミン五酢酸）、GEDTA（グリコールエーテルジアミン四酢酸）があり、好ましくはクエン酸またはクエン酸金属塩が用いられる。キレート剤が添加されることにより、酸処理の過程でガラス表面がわずかにエッチングされ、H₂O量や-OH量を増やすことができる。

[0113] このようにすることで、防汚層付きガラス基体のH₂O含有量を高めることができ、H₂O吸光度を0.010以上にできるため、防汚層の耐摩耗性を改

善できる。

[0114] (変形例)

次に、本発明における製造方法の変形例について説明する。以下では、変形例として、反射防止層形成工程と防眩処理工程について説明するが、本発明における製造方法はこれに限られず、ガラス基体の第1の主面101a上にその他の機能を持つ層が形成されても良く、ガラス既知の第1の主面101a自体にその他の処理が施されても良い。

[0115] (反射防止層形成工程)

図3に示すように、防汚層付きガラス基体100は、ガラス基体101と密着層102の間に、反射防止層104を有しても良い。反射防止層104を形成する工程は、例えば図4の製造フローにおいて、工程S401と工程S402の間で実施される。なお、この時工程S402は実施されなくても良い。

[0116] 反射防止層104の形成方法は、特に限られないが、例えば、化学蒸着(CVD)法や物理蒸着(PVD)法により形成できる。物理蒸着法としては、真空蒸着法やスパッタ法が挙げられる。

[0117] (防眩処理工程)

ガラス基体101の第1の主面101aは、防眩性を付与するために凹凸形状を有していても良い。防眩処理としては、特に限られず、ガラス基体101の第1の主面101aに対し化学的方法や物理的方法により施される。化学的な方法による防眩処理として具体的には、フロスト処理を施す方法が挙げられる。フロスト処理は、例えば、フッ化水素とフッ化アンモニウムの混合溶液に、被処理体であるガラス基体101を浸漬することで行われる。物理的方法による防眩処理として例えば、結晶質二酸化ケイ素粉、炭化ケイ素粉等を加圧空気ですガラス基体5の表面に吹きつけるいわゆるサンドブラスト処理や、結晶質二酸化ケイ素粉、炭化ケイ素粉等を付着させたブラシを水で湿らせて、これを用いてガラス基体101表面を研磨する方法等で行われる。なかでも、化学的表面処理であるフロスト処理は、被処理体表面におけ

るマイクロクラックが生じ難く、ガラス基体101の強度の低下が生じ難いため、好ましく利用できる。

[0118] また、防眩処理の代わりに、ガラス基体101の第1の主面101a上に防眩層を形成しても良い。防眩層は、樹脂や金属等の微粒子を含む塗布液を、ウェットコート法（スプレーコート法、静電塗装法、スピンコート法、ディップコート法、ダイコート法、カーテンコート法、スクリーンコート法、インクジェット法、フローコート法、グラビアコート法、バーコート法、フレキシココート法、スリットコート法、ロールコート法等）等で塗布することにより形成される。

[0119] （測定・試験方法）

次に、本発明における防汚層付きガラス基体100の評価方法について説明する。

[0120] （吸光度測定）

フーリエ変換型赤外分光光度計（Fourier transform infrared spectrometer：以下FTIR）を用いて防汚層付きガラス基体内部の吸光度を測定する方法において、防汚層付きガラス基体の防汚層が形成された側の表面をATR法（Attenuated Total Reflection）で測定し、 3955 cm^{-1} における吸光度の値を0.10に設定した場合に、観測される 3400 cm^{-1} 付近に存在する吸光度ピークのピーク値から、 3955 cm^{-1} における吸光度の値をベースとして差し引いた値（ H_2O 吸光度）、および、観測される 3600 cm^{-1} 付近に存在する吸光度ピークのピーク値から、 3955 cm^{-1} における吸光度の値をベースとして差し引いた値（OH吸光度）を用いる。

[0121] （水接触角測定）

防汚層の防汚性を評価する方法として、水接触角を測定する。水接触角は大きいほど防汚性に優れていることを示す。防汚層付きガラス基体の防汚層の表面上に、約 $1\text{ }\mu\text{L}$ の純水の水滴を着滴させ、接触角計を用いて、水に対する接触角を測定する。

[0122] (帯電量測定)

摩擦帯電量は J I S L 1 0 9 4 : 2 0 1 4 に記載の D 法 (摩擦帯電減衰測定法) により求める。

[0123] (消しゴム摩擦摩耗試験)

平面摩耗試験器を用いて、荷重 1 k g f、ストローク幅 4 0 m m、速度 4 0 r p m、2 5 ° C 5 0 % R H の条件で防汚層表面を直径 6 m m の消しゴムにより 7 5 0 0 回摩耗させる。その後、防汚層表面の水接触角を測定する。

[0124] (スチールウール摩耗試験)

平面摩耗試験機を用いて、荷重 1 k g f、ストローク幅 2 0 m m、速度 8 0 r p m、2 5 ° C 5 0 % R H の条件で 1 c m ² の圧子に取り付けた # 0 0 0 0 のスチールウールにより防汚層表面を 7 5 0 0 回摩耗させる。その後、防汚層表面の水接触角を測定する。

実施例

[0125] (防汚層付きガラス基体の製造例 (密着層あり))

次に、本発明の防汚層付きガラス基体の製造例について説明する。本製造例では、上述の防汚層付きガラス基体の実施形態 1 に従い、ガラス基体と防汚層の間に密着層を形成した。ガラス基体の第 1 の主面上に密着層を形成した。各例の条件および評価結果は下記表 1 にまとめた。

なお、例 1 ~ 1 0 が実施例であり、例 1 1 ~ 1 5 が比較例である。

[0126] (例 1)

ガラス基体として、酸化物基準の質量百分率表示で以下の組成 (組成例 1) を有するガラスを準備した。

(組成例 1)

S i O ₂ 6 9 . 6 %

A l ₂ O ₃ 1 2 . 7 %

M g O 4 . 7 %

Z r O ₂ 2 . 0 %

L i ₂ O 4 . 0 %

Na_2O 5.4 %

K_2O 1.6 %

ガラス基体は $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ の寸法になるよう切断し、ガラス基体の第1の主面を研磨した。

ガラス基体は、温度 410°C 、 100 重量%の硝酸ナトリウム溶液に4時間浸漬することによって表面を1次強化した後、 99 重量%の硝酸カリウムと 1 重量%の硝酸ナトリウムからなる温度 440°C の混合溶液に、1時間浸漬することにより表面を2次強化した。化学強化の後、純水およびアルカリ性洗剤に浸漬することでガラス基体を洗浄した。その後、ガラス基体の第1の主面に対しプラズマを照射し、プラズマ洗浄を行った。

[0127] 次に、ガラス基体の第1の主面上に、密着層を形成した。密着層の材料としては二酸化ケイ素（MERCK社製、 SiO_2 蒸着源、 $1 \sim 2.5\text{ mm}$ 顆粒）を使用し、抵抗加熱による真空蒸着法により成膜した。成膜時の真空チャンバー内の圧力は $3.0 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ とし、蒸着出力は 0.85 kW 、成膜レートは $1.0\text{ \AA/s}$ で、密着層の厚さが 30 nm となるよう製膜した。

[0128] 次に、密着層の第1の面上に、防汚層を形成した。防汚層の材料としては含フッ素有機化合物（DAIKIN社製、UD-509）を使用し、抵抗加熱による真空蒸着法により成膜した。試料は、SW内包ペレット状銅容器を前日の夜に窒素雰囲気酸化で試料液に30分間含浸させたのち、真空引きすることで担持させた状態で使用した。試料は成膜時の真空チャンバー内の圧力は $3.0 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ とし、蒸着出力は 318.5 kA/m^2 で 300 sec 間蒸着した。防汚層の厚さは 15 nm であった。

[0129] 例2～15では、密着層の形成条件以外は例1と同様であった。

（例2）

例2では、成膜レートは $2.5\text{ \AA/s}$ で、密着層の厚さが 30 nm となるよう製膜した。

（例3）

例3では、成膜レートは $5.0\text{ \AA/s}$ で、密着層の厚さが 30 nm となる

よう製膜した。

(例 4)

例 4 では、成膜レートは $1.0 \text{ \AA/s}$ で、密着層の厚さが 50 nm となるよう製膜した。

(例 5)

例 5 では、成膜レートは $2.5 \text{ \AA/s}$ で、密着層の厚さが 50 nm となるよう製膜した。

(例 6)

例 6 では、成膜レートは $5.0 \text{ \AA/s}$ で、密着層の厚さが 50 nm となるよう製膜した。

(例 7)

例 7 では、成膜レートは $1.0 \text{ \AA/s}$ で、密着層の厚さが 100 nm となるよう製膜した。

(例 8)

例 8 では、成膜レートは $2.5 \text{ \AA/s}$ で、密着層の厚さが 100 nm となるよう製膜した。

(例 9)

例 9 では、成膜レートは $5.0 \text{ \AA/s}$ で、密着層の厚さが 100 nm となるよう製膜した。

(例 10)

例 10 では、成膜レートは $2.5 \text{ \AA/s}$ で、密着層の厚さが 20 nm となるよう製膜した。

[0130] (例 11)

例 11 では、成膜レートは $2.5 \text{ \AA/s}$ で、密着層の厚さが 10 nm となるよう製膜した。

[0131] (例 12)

例 12 ではゾルーゲル法により得られる前駆体を、ガラス基体の第 1 の主面上にスピコートで塗布し、加熱処理することで、ガラス基体の第 1 の主

面上にSiO₂密着層を形成した。

[0132] (例13)

例13では、密着層をスパッタ法により製膜した。スパッタターゲットには、多結晶Si（ケミストン社製、純度5N）を用いた。成膜時のチャンバー内の圧力は 2.6×10^{-3} Paとし、Arガスを15 sccm、O₂ガスを60 sccmの流量で導入した。蒸着時の出力は80W、成膜時間300 secで、密着層の厚さが10 nmとなるよう製膜した。

[0133] (例14)

例14では、例13と同様の条件のスパッタ法により密着層を形成した。例14では、成膜時間900 secで、密着層の厚さが30 nmとなるよう製膜した。

[0134] (例15)

例15では、例13と同様の条件のスパッタ法により密着層を形成した。例15では、成膜時間1500 secで、密着層の厚さが50 nmとなるよう製膜した。

[0135] (評価方法)

上記実施例および比較例で得られた防汚層付きガラス基体は、以下の方法で評価した。

(吸光度測定)

FTIR (Thermo Fisher Scientific社、Nicolet 6700) を用い、ATR法 (Czitek社、MicroATR) と呼ばれる接触方法で測定法を行った。波長 3400 cm^{-1} 付近に存在するH₂Oに起因した吸光度のピークから、波長 3955 cm^{-1} における吸光度をベースとして差して計算した。

[0136] (水接触角測定)

防汚層の防汚性を評価する方法として、水接触角を測定した。防汚層付きガラス基体100の防汚層の表面上に、約1 μLの純水の水滴を着滴させ、接触角計を用いて、水に対する接触角を測定した。

[0137] (帯電量測定)

摩擦帯電量は J I S L 1 0 9 4 : 2 0 1 4 に記載の D 法 (摩擦帯電減衰測定法) により求めた。

[0138] (消しゴム摩擦摩耗試験)

平面摩耗試験器 (3 連式) (大栄科学精器製作所製、装置名 : P A - 3 0 0 A) を用いて、荷重 1 k g f、ストローク幅 4 0 m m、速度 4 0 r p m、2 5 ° C 5 0 % R H の条件で防汚層表面を直径 6 m m の消しゴム (W O O J I N 社製 ピンクペンシル) により 7 5 0 0 回摩耗させた。その後、防汚層表面の水接触角を測定した。

[0139] (スチールウール摩耗試験)

平面摩耗試験機 (3 連式) (大栄科学精器製作所製、装置名 : P A - 3 0 0 A) を用いて、荷重 1 k g f、ストローク幅 2 0 m m、速度 8 0 r p m、2 5 ° C 5 0 % R H の条件で 1 c m ² の圧子に取り付けた # 0 0 0 0 のスチールウールにより防汚層表面を 7 5 0 0 回摩耗させた。その後、防汚層表面の水接触角を測定した。

[0140] 下記表 1 には、例 1 ~ 1 5 における実施条件と評価結果を示した。例 1 ~ 1 0 では、H₂O 吸光度が 0. 0 1 0 以上であるため、スチールウール摩耗試験後や、消しゴム摩耗試験後でも、水接触角が 9 0 ° 以上であり、耐摩耗性に優れていることが分かる。

[0141]

[表1]

表 1

密着層	蒸着条件	例1 例2 例3 例4 例5 例6 例7 例8 例9 例10 例11 例12 例13 例14 例15													
		成膜圧力 ($\times 10^{-3}$ Pa)													
		出力(kW)													
		成膜レート($\text{\AA}/\text{s}$)													
IR測定結果	2層分離		有												
	シリカ層厚さ(nm)		有												
	3400 cm^{-1} H ₂ O		有												
	3600 cm^{-1} -OH		有												
耐久試験結果	初期水接触角(°)		115	115	114	114	115	115	114	113	113	116	113	114	115
	スチールール摩耗試験後の水接触角(°)		102	103	101	103	102	101	101	102	103	103	103	100	100
	消しゴム摩耗試験後の水接触角(°)		110	100	107	107	104	105	108	108	101	90	81	81	70
	初期帯電量(kw)		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
帯電量測定結果	スチールール摩耗試験後の帯電量(kw)		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	消しゴム摩耗試験後の帯電量(kw)		-0.77	-0.99	-0.94	-0.57	-0.43	-0.97	-0.34	-0.57	-0.68	-0.75	-0.63	-0.81	-0.83

[0142] (防汚層付きガラス基体の製造例(密着層なし))

次に、密着層を形成しない場合の製造例について説明する。密着層を形成しない場合は、上述の製造方法の実施形態2に記載の製造方法に従って、防汚層付きガラス基体を製造した。各例の条件および評価結果は下記表2にまとめた。

なお、例16～18が実施例であり、例19～21が比較例である。

[0143] (例16)

ガラス基体として、酸化物基準の質量百分率表示で以下の組成(組成例4)を有するガラスを準備した。

(組成例4)

SiO_2 63.5 %

Al_2O_3 18.0 %

MgO 2.0 %

ZrO_2 2.5 %

Y_2O_3 1.5 %

Li_2O 4.5 %

Na_2O 5.5 %

K_2O 2.0 %

ガラス基体は10cm×10cmの寸法になるよう切断した後、ガラス基体の第1の主面を研磨した。ガラス基体は板厚0.55mmであった。

[0144] 次に、ガラス基体は、温度410℃の硝酸ナトリウム溶融塩に4時間浸漬することで表面を一次強化した。

[0145] 次に、ガラス基体を99重量%の硝酸カリウムと1重量%の硝酸ナトリウムからなる温度440℃の溶融塩に1時間浸漬することで表面を二次強化した。ここで、溶融塩はLiイオンを2000ppm、 NO_2^- イオンを100ppm含んでいた。また、この時溶融塩のpHは9.7であり、溶融塩のpHは、溶融塩にメタケイ酸ナトリウムを1.15質量%添加することにより調製した。学強化後のガラス基体は、 H_2O で超音波洗浄した。

[0146] 化学強化の後、温度40℃、濃度0.1mol%の硝酸溶液に2分間浸漬することによりガラス基体に酸処理を施した。硝酸溶液にはキレート剤としてクエン酸カリウムを添加した。酸処理後のガラス基体は、アルカリ溶液で洗浄された。

[0147] 次に、密着層の第1の面上に、防汚層を形成した。防汚層の材料としては含フッ素有機化合物（Dai-ichi社製、UD-509）を使用し、抵抗加熱による真空蒸着法により成膜した。試料は、窒素雰囲気下でペレット状の銅容器に含浸させることで使用した。試料は成膜時の真空チャンバー内の圧力は $5.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ とし、蒸着出力は 328.5 kA/m^2 で300sec間蒸着した。防汚層の厚さは15nmであった。

[0148] (例17、例18)

例17では、二次強化工程における硝酸カリウム溶融塩のpHが9.5であり、例18では、二次強化工程における硝酸カリウム溶融塩のpHが7.0であった。また、酸処理工程では、硝酸塩にキレート剤を添加しなかった。その他は、例16と同様の条件で防汚層付きガラス基体を作製した。

[0149] (例19)

例19では、上述の組成例1の組成を有するガラス基体を用い、10cm×10cmの寸法になるよう切断した後、ガラス基体の第1の主面を研磨した。ガラス基体の板厚は0.55mmであった。化学強化工程においては、ガラス基体を、温度450℃の硝酸ナトリウム溶融塩に1.5時間浸漬することで表面を一次強化した。続けて、温度425℃、Liイオンを2000ppm、 NO_2^- イオンを100ppm含む硝酸カリウム溶融塩に1.5時間浸漬することで表面を二次強化した。化学強化後のガラス基体は、 H_2O で超音波洗浄した。なお、酸処理は行わず、防汚層の形成前にアルカリ処理を行った。防汚層の形成条件は、例16と同様であった。

[0150] (例20)

例20では、酸処理を行わなかったこと以外は、例16と同様の条件で防汚層付きガラス基体を作製した。

[0151] (例 2 1、例 2 2)

例 2 1、例 2 2 では、二次強化工程において、ガラス基体を温度 4 4 0℃ の硝酸カリウム溶融塩に 1 時間浸漬した。なお、溶融塩は Li^+ イオン、 NO_3^- イオンを含有せず、溶融塩の pH は 7. 0 であった。また、酸処理工程において、例 2 1 では硝酸の温度は 6 0℃ とし、例 2 2 では 4 0℃ とした。なお、例 2 1、例 2 2 では、硝酸にはキレート剤を添加しなかった。その他は、例 1 6 と同様の条件で防汚層付きガラス基体を作製した。

[0152] 下記表 2 に、例 1 6 ～例 2 2 の実施条件と評価結果を示した。なお、評価方法は上述の防汚層付きガラス基体の製造例（密着層あり）の場合と同様である。例 1 6 ～例 1 8 では、 Li^+ イオンを 2 0 0 0 p p m、 NO_3^- イオンを 1 0 0 p p m 含む、硝酸カリウム溶融塩で化学強化処理を行ない、さらに酸処理を実施する事により、 H_2O 吸光度が 0. 0 1 0 以上の防汚層付きガラス基体を作製でき、スチールウール摩耗試験後や、消しゴム摩耗試験後の水接触角を 9 0° 以上に保つことができた。特に、劣化塩がキレート剤を含む場合は、 H_2O 吸光度が最も高くなった。

[0153]

[表2]

表2	例19	例20	例16	例17	例18	例21	例22
ガラス基板組成	組成例1				組成例4		
溶融塩構成					Na ₂ O(1次強化) K ₂ O(2次強化)		
Li含有量(ppm)	2000	2000	2000	2000	2000	0	0
NO ²⁻ 含有量	100	100	100	100	100	0	0
化学強化条件	450°C(1次強化) 425°C(2次強化)				410°C(1次強化) 440°C(2次強化)		
処理温度(°C)							
処理時間(hour)	1.5hr(1次強化) 1.5hr(2次強化)				4hr(1次強化) 1hr(2次強化)		
表面処理条件	—	—	9.7	9.5	7	7	7
溶融塩pH					HNO ₃		
酸種類					1		
pH					0.1		
モル濃度[M]							
キレート剤							
処理時間(min)							
処理温度(°C)							
IR測定結果	3400cm ⁻¹ H ₂ O 3600cm ⁻¹ -OH	0.0071 0.0054	0.0043 0.0031	0.0155 0.0085	0.0125 0.0073	0.0097 0.0057	0.0095 0.0058
耐久試験結果	初期水接触角(°) ステールウル摩擦試験後の水接触角(°) 消しゴム摩擦試験後の水接触角(°) 消しゴム摩擦試験後の水接触角(°)	113 104 66 59	114 102 95 51	114 106 115 113	115 110 113 108	116 106 69 —	115 102 61 —
帯電量	初期帯電量(kV) 消しゴム摩擦試験1000回後の帯電量(kV)	0.00 -0.734	0.00 -0.947	0.00 0.04	0.00 -0.003	0.00 -0.500	0.00 -0.861

[0154] (ガラス基体の組成の例)

次に、本発明におけるガラス基体に好適に用いられるガラス組成の例を表

3に示した。組成は酸化物基準の質量百分率表示で示している。

[0155]

[表3]

表 3

(wt%)	組成例 1	組成例 2	組成例 3	組成例 4	組成例 5	組成例 6	組成例 7	組成例 8	組成例 9	組成例 10	組成例 11	組成例 12	組成例 13	組成例 14	組成例 15	組成例 16
SiO ₂	69.6	69	68	63.5	61	62.5	56.5	59.5	57.5	57	57	62.9	56.3	56	55.7	55
Al ₂ O ₃	12.7	20.5	21	18	19	18	25	19	24	24	24.5	18	25.5	23	24.5	23.5
B ₂ O ₃	0	1.5	2	0	0.5	0	0.5	0.5	7.5	0	7	0	0.2	2.5	0	2
P ₂ O ₅	0	0	0	0	0	0	5.5	0	0	5	0	0	6	5	5.3	5.5
MgO	4.7	1	2	2	0	2	0	0	0.5	0	1	2	0	0	0	0
CaO	0	0	0	0.5	0.5	0	0	1	1.5	0	1	0.2	0	0	0	0
SrO	0	0	0	0	0	0	0	0.5	2	0	1.5	0	0	0	0	0
ZnO	0	1.5	1	0	1	0	0	0.5	0	1	0	0	0	1.5	1.5	1
ZrO ₂	2	0	0	2.5	3	2.5	0	3	0	0	0.5	2.5	0	0	0	0
Y ₂ O ₃	0	0	0	1.5	0	2	0	0	0	0	0	1.8	0	0	0	0
Li ₂ O	4	3.5	4	4.5	5	5	3	5.5	3	3	3.5	4.9	3.5	2	2.5	2
Na ₂ O	5.4	2.5	2	5.5	10	5.5	8.5	10	4	10	3.5	5.5	8	10	10.5	10.5
K ₂ O	1.6	0.5	0	2	0	2.5	1	0.5	0	0	0.5	2.2	0.5	0	0	0.5

[0156] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。本出願は2019年2月22日出願の日本特許出願（特願2019-030975）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

- [0157] 100 防汚層付きガラス基体
101 ガラス基体
101a ガラス基体の第1の主面
101b ガラス基体の第2の主面
102 密着層
102a 密着層の第1の面
102b 密着層の第2の面
103 防汚層
103a 防汚層103の第1の面
103b 防汚層103の第2の面
104 反射防止層

請求の範囲

- [請求項1] 相互に対向する一対の主面を有するガラス基体と、
前記ガラス基体の少なくとも一方の主面上に形成された防汚層を備えた、防汚層付きガラス基体であって、
前記防汚層付きガラス基体の内部の吸光度を、フーリエ変換型赤外分光光度計により、前記防汚層が形成された側の表面からATR法（Attenuated Total Reflection）で測定する時、 3955 cm^{-1} における吸光度の値を0.10に設定した場合、 3400 cm^{-1} 付近に発生する吸光度ピークのピーク値から、 3955 cm^{-1} における吸光度の値をベースとして差し引いた値（ H_2O 吸光度）が、0.010以上である、防汚層付きガラス基体。
- [請求項2] 前記防汚層付きガラス基体の内部の吸光度を、フーリエ変換型赤外分光光度計により、前記防汚層が形成された側の表面からATR法（Attenuated Total Reflection）で測定する時、 3955 cm^{-1} における吸光度の値を0.10に設定した場合、 3600 cm^{-1} 付近に発生する吸光度ピークのピーク値から、 3955 cm^{-1} における吸光度の値をベースとして差し引いた値（ Si-OH 吸光度）が、0.0070以上である、請求項1に記載の防汚層付きガラス基体。
- [請求項3] 前記ガラス基体は化学強化ガラスである、請求項1または2に記載の防汚層付きガラス基体。
- [請求項4] 前記ガラス基体の組成は、酸化物基準の質量百分率表示で、
 SiO_2 を55～80%、
 Al_2O_3 を10～28%、
 B_2O_3 を0～10%、
 Li_2O を2～10%、
 Na_2O を0.5～11%、

K_2O を0～10%、

($MgO + CaO + SrO + BaO$)を0～10%、及び

($ZrO_2 + TiO_2$)を0～5%、

含有する、請求項1～3のいずれか1項に記載の防汚層付きガラス基体。

[請求項5] 前記ガラス基体の主面と、前記防汚層の間に、密着層が形成される、請求項1～4のいずれか1項に記載の防汚層付きガラス基体。

[請求項6] 前記密着層は二酸化ケイ素膜である、請求項5に記載の防汚層付きガラス基体。

[請求項7] 前記密着層の厚さは、20nm以上100nm以下である、請求項5または6に記載の防汚層付きガラス基体。

[請求項8] 前記密着層が、密度の異なる2層を有する、請求項5～7のいずれか1項に記載の防汚層付きガラス。

[請求項9] 相互に対向する一对の主面を有するガラス基体を準備する工程と、
前記ガラス基体を、Kイオンを含有する溶融塩に浸漬することで化学強化する工程と、

前記ガラス基体の主面を酸処理する工程と、

前記ガラス基体の少なくとも一方の主面上に防汚層を形成する工程を有する、防汚層付きガラス基体の製造方法であって、

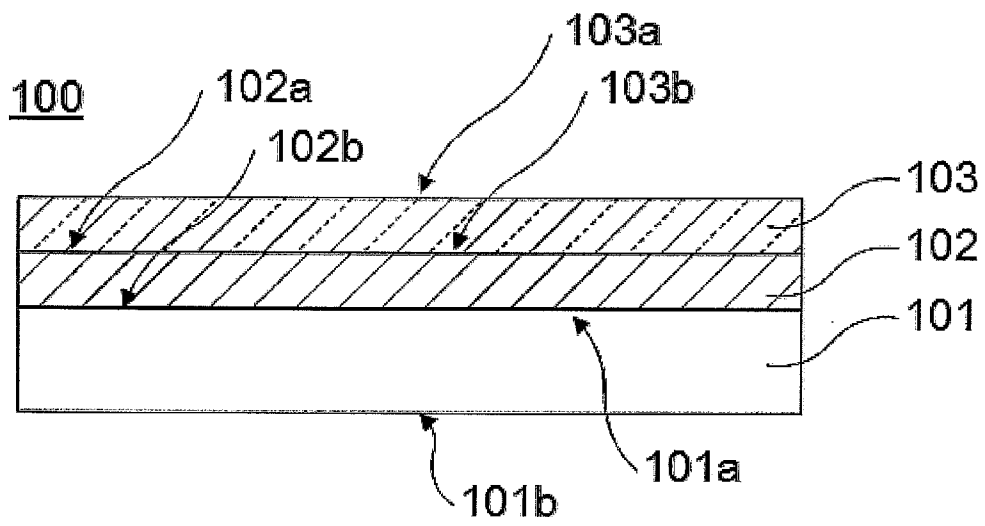
前記化学強化工程における前記溶融塩は、さらに、10ppm以上のLiイオンまたは100ppm以上の NO_2^- イオンを含むか、Liイオン及び NO_2^- イオンを含み、Liイオンの含有量が10ppm以上または NO_2^- イオンの含有量が100ppm以上である、製造方法。

[請求項10] 前記酸処理に用いられる酸のpHが4.5以下である、請求項9に記載の防汚層付きガラス基体の製造方法。

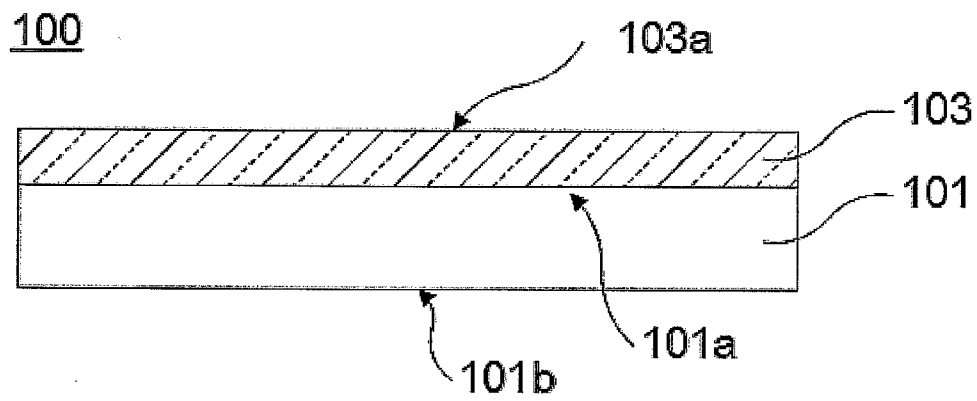
[請求項11] 前記酸処理には硝酸が用いられる、請求項9または10に記載の防汚層付きガラス基体の製造方法。

- [請求項12] 前記酸処理には、キレート剤が添加される、請求項9～11のいずれか1項に記載の防汚層付きガラス基体の製造方法。
- [請求項13] 前記溶融塩のpHが7以上である、請求項9～12のいずれか1項に記載の防汚層付きガラス基体の製造方法。

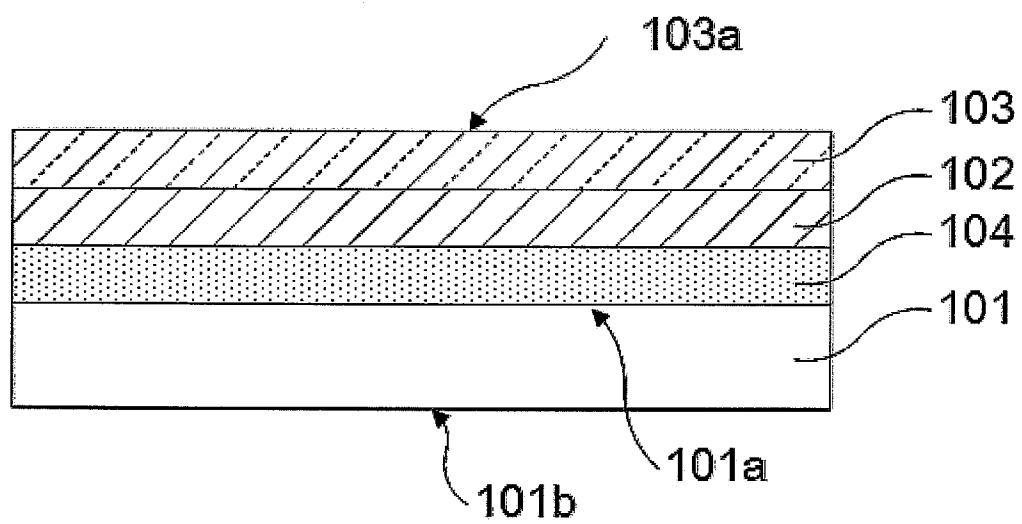
[図1]



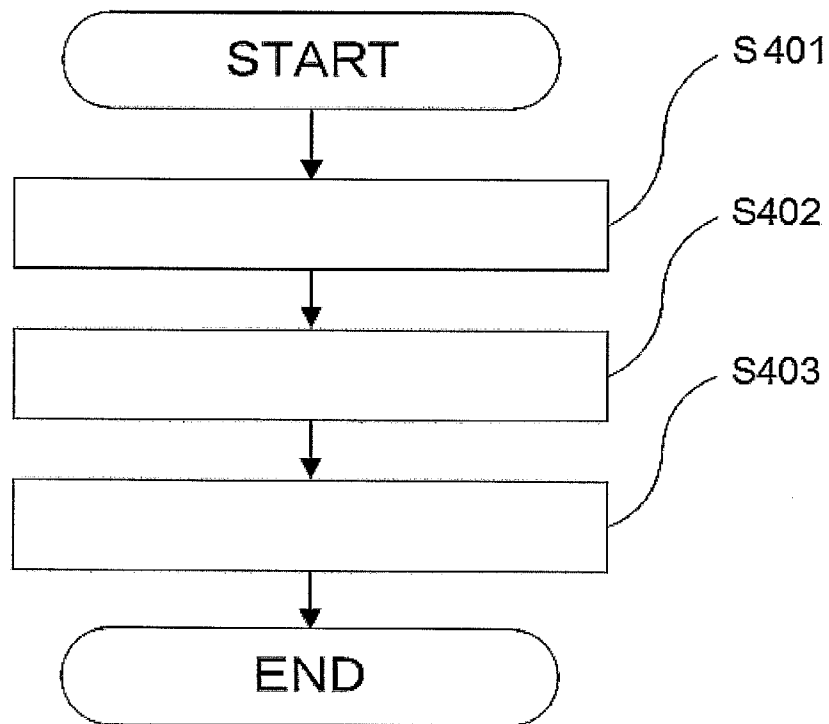
[図2]



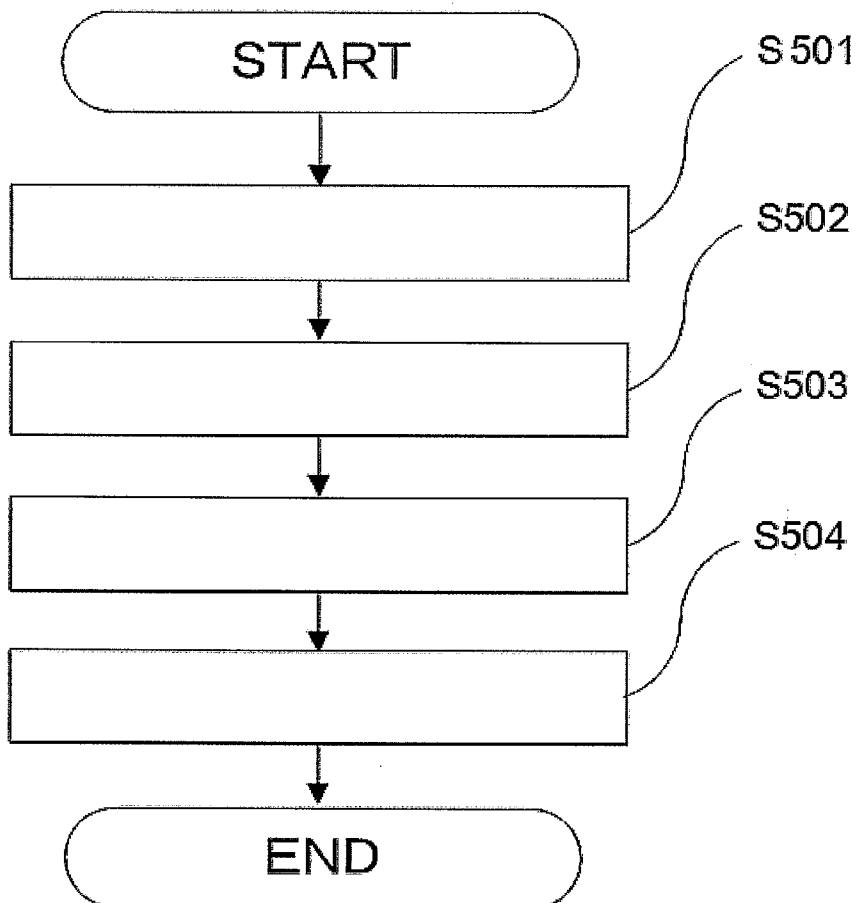
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/006363

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C 17/42(2006.01)i; C03C 3/083(2006.01)i; C03C 3/085(2006.01)i; C03C 3/087(2006.01)i; C03C 3/091(2006.01)i; C03C 3/093(2006.01)i; C03C 21/00(2006.01)i

FI: C03C17/42; C03C3/083; C03C3/085; C03C3/087; C03C3/091; C03C3/093; C03C21/00 101

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)

C03C17/00-17/44; C03C21/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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	WO 2016/190047 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.)	1-3, 5-7
Y	01.12.2016 (2016-12-01) claims, paragraphs [0014]-	4
A	[0015], [0020], [0026], [0035], [0213]-[0221]	8-13
Y	WO 2018/056168 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.)	4
	29.03.2018 (2018-03-29) paragraph [0080]	
X	JP 2012-31494 A (ULVAC, INC.) 16.02.2012 (2012-02-16) claims, paragraphs [0018]-[0033], [0072]-[0080]	1-2, 5-7
X	WO 2011/004873 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.)	1, 5
	13.01.2011 (2011-01-13) claims, paragraphs [0015], [0021]-[0023], [0028], [0083]	
A	JP 2011-510904 A (CORNING INCORPORATED) 07.04.2011 (2011-04-07) claims, paragraph [0010]	1-13

☐ 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
15 April 2020 (15.04.2020)

Date of mailing of the international search report
28 April 2020 (28.04.2020)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/006363

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2016/190047 A1	01 Dec. 2016	CN 107614257 A KR 10-2018-0001556 A	
WO 2018/056168 A1	29 Mar. 2018	CN 109715573 A	
JP 2012-31494 A	16 Feb. 2012	(Family: none)	
WO 2011/004873 A1	13 Jan. 2011	(Family: none)	
JP 2011-510904 A	07 Apr. 2011	WO 2009/099615 A1 claims, paragraph [0009] US 2009/0197048 A1 CN 101939266 A KR 10-2010-0125279 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C03C 17/42(2006.01)i; C03C 3/083(2006.01)i; C03C 3/085(2006.01)i; C03C 3/087(2006.01)i; C03C 3/091(2006.01)i; C03C 3/093(2006.01)i; C03C 21/00(2006.01)i FI: C03C17/42; C03C3/083; C03C3/085; C03C3/087; C03C3/091; C03C3/093; C03C21/00 101		
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）） C03C17/00-17/44; C03C21/00		
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 日本国公開実用新案公報 日本国実用新案登録公報 日本国登録実用新案公報 1922 - 1996年 1971 - 2020年 1996 - 2020年 1994 - 2020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	WO 2016/190047 A1（ダイキン工業株式会社）01.12.2016（2016 - 12 - 01） 特許請求の範囲, [0014]-[0015], [0020], [0026], [0035], [0213]-[0221]	1-3, 5-7 4 8-13
Y	WO 2018/056168 A1（旭硝子株式会社）29.03.2018（2018 - 03 - 29） [0080]	4
X	JP 2012-31494 A（株式会社アルバック）16.02.2012（2012 - 02 - 16） 特許請求の範囲, [0018]-[0033], [0072]-[0080]	1-2, 5-7
X	WO 2011/004873 A1（旭硝子株式会社）13.01.2011（2011 - 01 - 13） 特許請求の範囲, [0015], [0021]-[0023], [0028], [0083]	1, 5
A	JP 2011-510904 A（コーニング インコーポレイテッド）07.04.2011（2011 - 04 - 07） 特許請求の範囲, [0010]	1-13
☐ 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、一般的な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抵触するものではなく、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 15.04.2020		国際調査報告の発送日 28.04.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 永田 史泰 4T 3029 電話番号 03-3581-1101 内線 3465

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/006363

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2016/190047	A1	01.12.2016	CN	107614257	A	
				KR	10-2018-0001556	A	
WO	2018/056168	A1	29.03.2018	CN	109715573	A	
JP	2012-31494	A	16.02.2012	(ファミリーなし)			
WO	2011/004873	A1	13.01.2011	(ファミリーなし)			
JP	2011-510904	A	07.04.2011	WO	2009/099615	A1	
				特許請求の範囲, [0009]			
				US	2009/0197048	A1	
				CN	101939266	A	
				KR	10-2010-0125279	A	