

(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
2017年1月19日(19.01.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/010356 A1

- (51) 国際特許分類:
C03B 18/02 (2006.01) C03C 23/00 (2006.01)
C03C 17/245 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/069915
- (22) 国際出願日: 2016年7月5日(05.07.2016)
- (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 2015-140555 2015年7月14日(14.07.2015) 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: 安部 朋美 (ABE Tomomi); 〒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). 林 英明 (HAYASHI Hideaki); 〒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). 小池 章夫 (KOIKE Akio); 〒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: 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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).

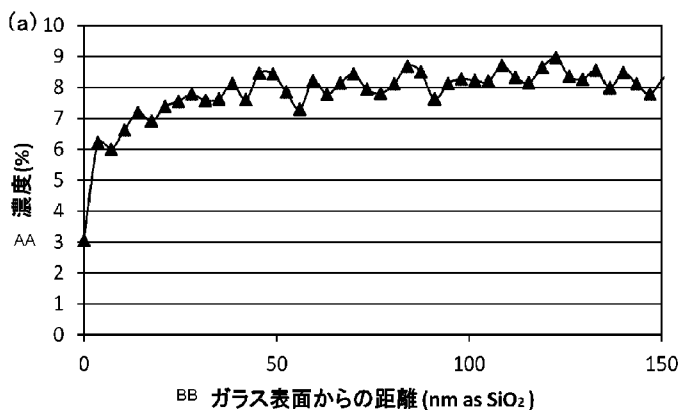
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: GLASS SUBSTRATE

(54) 発明の名称: ガラス基板

【図1】



AA Concentration (%)
BB Distance from glass surface (nm as SiO₂)

(57) Abstract: The present invention relates to a glass substrate having a bottom face that is in contact with molten metal during molding using the float process, and a top face that is on the reverse side of the bottom face, wherein X as found in the following formula is more than 0.15 and less than 0.38. $X = \frac{(\text{integral value corresponding to sodium concentration in bulk at 50nm}) - (\text{integral value of sodium concentration from surface of top face to depth of 50nm})}{(\text{integral value corresponding to sodium concentration in bulk at 50nm})}$

(57) 要約: 本発明はフロート法による成形時に熔融金属と接する面であるボトム面と、該ボトム面の反対側の面であるトップ面とを有し、下記式により求められるXが0.15超0.38未満であるガラス基板に関する。 $X = \frac{(\text{バルクにおけるナトリウム濃度の50nm分の積分値}) - (\text{トップ面の表面から深さ50nmまでのナトリウム濃度の積分値})}{(\text{バルクにおけるナトリウム濃度の50nm分の積分値})}$

明 細 書

発明の名称： ガラス基板

技術分野

[0001] 本発明は、プラズマディスプレイ、液晶ディスプレイ等のフラットパネルディスプレイ（FPD）、タッチパネルおよび太陽電池等に用いられるガラス基板に関する。

背景技術

[0002] プラズマディスプレイ、液晶ディスプレイ等のフラットパネルディスプレイ（FPD）用のガラス基板、タッチパネル用ガラス基板および薄膜太陽電池用ガラス基板等の各種のガラス板は、その一例として、フロート法により製造される。

[0003] フロート法を用いてガラス板を製造する際には、熔融金属が貯留されたフロートバスの下流側に、複数のローラを有する搬送経路を配備し、該ローラによって、フロートバスで成形されたガラスリボンを連続的に搬送しつつ徐々に冷却することが行われる。フロートバスで成形されたガラスリボンは、搬送経路を構成する複数のローラによって連続的に搬送されつつ徐々に冷却されて固化されていき、所定長さに切断されることにより、ガラス基板が得られる。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] このようにして得られたガラス基板にスパッタリング法でITO（スズ添加酸化インジウム）、AZO（アルミニウム添加酸化亜鉛）等の膜を成膜すると、成膜裏面に白濁が生じるという問題がある。

[0005] ガラス表面に析出した白濁は洗浄することで解消することができるが、工程数が増え、生産効率が悪い。また、ガラス基板の両面にスパッタリング法で膜を成膜する際には、このような白濁が生じると洗浄できず、白濁の生成を防止できる技術の出現が望まれる。

[0006] したがって、本発明は、スパッタリング法で成膜時に成膜裏面における白濁の生成を防止することのできるガラス基板を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記の白濁は何らかの成分の析出であると考え、種々検討を行った。フロート法によりガラスを製造する際に、搬送経路においては、ガラスリボンと複数のローラとの接触に起因してガラスリボンに傷が付くという問題があるため、傷防止のためにガラスリボンの熔融金属と接する面であるボトム面に SO_2 ガスを噴霧して脱アルカリし、ガラスの成分と反応させて硫酸塩の膜が形成された状態とする処理（以下 SO_2 処理ともいう）がなされることが知られているが（例えば、日本国特開平02-14841号公報）、かかる SO_2 処理が上記の白濁生成に関与している可能性を検討した。

[0008] その結果、本発明者らは、フロート法による成形時に熔融金属と接する面であるボトム面と、該ボトム面の反対側の面であるトップ面とを有するガラス基板において、トップ面におけるナトリウム濃度を特定の範囲にすることにより、スパッタリング法による膜の成膜時に成膜裏面に白濁が生成するのを抑制できることを見出し、本発明を完成させた。

[0009] すなわち、本発明は以下の通りである。

1. フロート法による成形時に熔融金属と接する面であるボトム面と、該ボトム面の反対側の面であるトップ面とを有し、下記式により求められる X が $0.15 > X > 0.38$ であるガラス基板。下記式においてナトリウム濃度は、 X 線光電子分光装置により測定される。

$$X = \left[\left(\text{バルクにおけるナトリウム濃度の} 50 \text{ nm 分の積分値} \right) - \left(\text{トップ面の表面から深さ} 50 \text{ nm までのナトリウム濃度の積分値} \right) \right] / \left(\text{バルクにおけるナトリウム濃度の} 50 \text{ nm 分の積分値} \right)$$

2. 酸化物基準の質量百分率表示で、 Al_2O_3 を3～6%含有する前項1に記載のガラス基板。

3. ITO膜成膜用のガラス基板である前項1または2に記載のガラス基板。

4. スパッタリング法により成膜された膜を含む前項1～3のいずれか1項に記載のガラス基板。

5. 前記膜がITO膜である前項4に記載のガラス基板。

6. 前項1～5のいずれか1項に記載のガラス基板を含むタッチパネル。

発明の効果

[0010] フロート法を用いてガラス板を製造する際に SO_2 処理するためにガラスリボンのボトム面に SO_2 ガスを噴霧すると、トップ面にも SO_2 ガスが回り込み、その SO_2 ガスによりナトリウムイオン濃度が減少し、トップ面におけるナトリウムイオンの移動度が高くなる。そのため、 SO_2 処理後に、スパッタリング法によりボトム面に成膜すると、スパッタ粒子がトップ面に裏回りした部分における電界が変化し、 SO_2 処理により移動度が高くなっているナトリウムイオンがガラス表面に析出し、 NaCO_3 が形成されて白濁が形成されるものと考えられる。

[0011] 本発明のガラス基板は、トップ面におけるナトリウム濃度を特定の範囲にすることにより、ガラス表面におけるナトリウムイオンの移動度を低くすることができ、スパッタリング法による膜の成膜時に NaCO_3 が析出して白濁するのを抑制することができる。したがって、本発明のガラス基板をスパッタリング法による成膜用のガラス基材として用いることにより、該白濁を洗浄する工程が不要となり、低コストかつ高生産性で、スパッタリング法によるガラス基板への成膜工程を経て生産されるフラットパネルディスプレイ、タッチセンサーまたは薄膜太陽電池等を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図1(a)～(c)は、ガラス基板の表層におけるナトリウムの濃度分布を示す。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明のガラス基板は、フロート法による成形時に熔融金属と接する面であるボトム面と、該ボトム面の反対側の面であるトップ面とを有し、下記式により求められる X が $0.15 < X < 0.38$ 未満であるガラス基板である。

$$X = [(\text{バルクにおけるナトリウム濃度の } 50 \text{ nm 分の積分値}) - (\text{トップ面の表面から深さ } 50 \text{ nm までのナトリウム濃度の積分値})] / (\text{バルクにおけるナトリウム濃度の } 50 \text{ nm 分の積分値})$$

[0014] 上記式におけるナトリウム濃度は、Na 原子量（原子%）をX線光電子分光装置により測定することにより得られる。X線光電子分光装置としては、アルバック・ファイ社製、ESCA 5500が挙げられる。

[0015] 具体的には、ガラス基板のトップ面の表面から10 μmまでのナトリウム濃度は、8000 nmまで酸化セリウムの水スラリーでガラス基板を研削した後、C₆₀イオンビームにより10 μmまでスパッタエッチングして、X線光電子分光装置によりNa 原子量（%）を測定する。

[0016] また、ガラス基板のトップ面の表面から深さ50 nmまでのナトリウム濃度の積分量は、C₆₀イオンビームによりガラス基板をスパッタエッチングして、X線光電子分光装置により1.5 nmないしは3 nmごとにNa 原子量（%）測定し、積分量を算出する。

[0017] 前記式において、「バルク」とは、脱アルカリ等の表面処理による影響がない部分をいい、本発明においては、ガラスの表面から深さ10 μm以上の部分をいう。また、「バルクにおけるナトリウム濃度の50 nm分の積分値」とは、ガラスのトップ面における表面から深さ10 μmの位置におけるナトリウム濃度から、深さ50 nm分のナトリウム濃度の積分値を算出した値をいう。

[0018] 前記Xの値が0.38以上であると、スパッタリング法で膜をガラス基板のボトム面に成膜すると、成膜裏面であるトップ面において、スパッタ粒子が裏回りした部分における電界が変化し、SO₂処理により脱アルカリされて移動度が高くなっているナトリウムイオンがガラス表面に析出し、NaCO₃が形成されて白濁する。前記Xはまた、0.35未満であることが好ましく、0.33未満であることがより好ましい。

[0019] また、前記Xが0.15以下であると表層Na濃度が高く、ヤケ易くなることにより、白濁が生成しやすくなる傾向がある。前記Xは、0.18超で

あることが好ましく、0.20超であることがより好ましい。

[0020] 本発明のガラス基板の製造方法としては、ガラス原料を溶解し、フロート法により成形する。フロート法においては、徐冷工程においてロール搬送する際、ロールによるキズを防止するために、温度の高いガラスリボンに SO_2 ガス（亜硫酸ガス）を大気中で吹き付けて、ガラスの成分と反応させてガラス表面に硫酸塩を析出させて保護する SO_2 処理がなされる。

[0021] SO_2 処理は、通常は、ガラスリボンの片側の表面、具体的には、搬送用ローラと接する側のガラスリボンの表面（ボトム面）に SO_2 ガスを吹き付けて、硫酸塩による保護膜を形成し、搬送によって表面キズがつくのを防止するために行われる。フロート法では、徐冷工程において、 SO_2 処理を同時に行うことができる。

[0022] 前記 SO_2 ガスは、 SO_2 と、空気、 N_2 、 Ar または He 等との混合気体である。硫酸塩としては、例えば、 Na 塩、 K 塩、 Ca 塩、 Sr 塩および Ba 塩等が挙げられ、通常、これらの塩の複合物として析出される。

[0023] 前記 SO_2 処理の条件を制御することで、上記Xを制御して所定の範囲にする調整することができる。具体的には、例えば、以下の（１）～（５）の方法により、ガラスリボンのボトム面に噴霧する SO_2 ガスがトップ面に回り込むのを防ぐ方法が有効である。

（１）ガラスリボンのボトム面に SO_2 ガスを吹き付ける際に、換気をして徐冷炉の密閉性を下げ、ガラスリボンのトップ面に SO_2 ガスが回り込まないようにする。具体的には、徐冷炉内において、ガラスリボンのトップ面の上部空間で、 SO_2 ガス濃度を1～200ppmとすることが好ましく、より好ましくは5～50ppmである。

（２） N_2 または乾燥空気等の代替ガスをトップ面に吹き付けることで、ガラスリボンのボトム面に吹き付けた SO_2 ガスがトップ面に回りこまないようにする。具体的には、徐冷炉内において、ガラスリボンのトップ面の上部空間で、 SO_2 ガス濃度を1～200ppmとすることが好ましく、より好ましくは5～50ppmである。

(3) ガラスリボンのボトム面に SO_2 ガスを吹き付ける際に、局所的にボトム面に SO_2 ガスを噴霧する。具体的には、ボトム面に近い距離から SO_2 ガスを噴霧することが好ましく、その距離は $1\text{ mm} \sim 200\text{ mm}$ とすることが好ましく、より好ましくは $5\text{ mm} \sim 50\text{ mm}$ である。

(4) ガラスリボンのボトム面に SO_2 ガスを吹き付ける際のガラス基板の温度を調整する。具体的には、該ガラス基板の温度を $400 \sim 700^\circ\text{C}$ とすることが好ましく、より好ましくは $450 \sim 650^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $500 \sim 600^\circ\text{C}$ である。

(5) ガラスリボンのボトム面に SO_2 ガスを吹き付ける際の処理時間を、ガラスリボンの速度によって調整する。具体的には、ガラスリボンの速度を $1 \sim 30\text{ m/min}$ とすることが好ましく、より好ましくは $5 \sim 20\text{ m/min}$ である。

[0024] SO_2 処理は、フロート法による成形工程において、成形炉（フロートバス）から取り出した後に、徐冷炉において室温状態まで徐冷する際に行うことが好ましい。例えば、ガラスリボンが徐冷炉に入る前に SO_2 ガスを吹き付けることができる。また、ガラスリボンが徐冷炉に入った後も継続して SO_2 ガスを吹き付けてもよい。また、ガラスリボンが徐冷炉に入った後で SO_2 ガスの吹き付けを開始してもよい。徐冷後は、ガラスリボンを所定の大きさに切断して、ガラス基板に成形することができる。

[0025] 本発明のガラス基板の組成としては、例えば、下記に示す範囲（酸化物基準の質量百分率表示）が挙げられる。

SiO_2 : $63 \sim 75\%$

Al_2O_3 : $3 \sim 6\%$

MgO : $3 \sim 10\%$

CaO : $0.5 \sim 10\%$

SrO : $0 \sim 3\%$

BaO : $0 \sim 3\%$

Na_2O : $10 \sim 18\%$

K_2O : 0 ~ 8 %

ZrO_2 : 0 ~ 3 %

Fe_2O_3 : 0.005 ~ 0.25 %

このようなガラス組成であると、高品質のガラス基板が得られやすく、かつイオン交換による強化（化学強化）をすることができる。以下、このガラス組成について説明する。

[0026] SiO_2 は、ガラス微細構造の中で網目構造を形成する成分として知られており、ガラスを構成する主要成分である。 SiO_2 の含有量は、63%以上であることが好ましく、より好ましくは64%以上、さらに好ましくは65%以上、特に好ましくは67%以上である。また、 SiO_2 の含有量は、75%以下であることが好ましく、より好ましくは73%以下、さらに好ましくは71%以下、特に好ましくは70%以下である。 SiO_2 の含有量が63%以上であるとガラスとしての安定性や耐候性の点で優位である。また、網目構造を形成することにより膨張の増大を抑制できる。一方、 SiO_2 の含有量が75%以下であると溶解性および成形性の点で優位である。

[0027] Al_2O_3 はガラスの耐候性を向上する成分として知られている。また、フロート法による成形時にボトム面からの錫の浸入を抑制する作用がある。さらに、 SO_2 処理を行った際に脱アルカリを促進させる作用がある。

[0028] Al_2O_3 の含有量は、3%以上であることが好ましく、より好ましくは4%以上、さらに好ましくは4.5%以上である。また、 Al_2O_3 の含有量は、6%以下であることが好ましく、より好ましくは5.5%以下、さらに好ましくは5%以下である。

[0029] Al_2O_3 の含有量が3%以上であると、ガラスの安定性が得られる。一方、 Al_2O_3 の含有量が6%以下であると、ガラスの粘性が高い場合でも失透温度が大きくは上昇しないため、一般的なソーダライムガラスの生産ラインでの溶解、成形の点で優位である。

[0030] MgO は、ガラスを安定化させ、溶解性を向上させることのできる成分である。

- [0031] MgO の含有量は、3%以上であることが好ましく、より好ましくは3.5%以上、さらに好ましくは4%以上であり、特に好ましくは4.5%以上である。また、 MgO の含有量は、10%以下であることが好ましく、より好ましくは9%以下、さらに好ましくは8%以下であり、より好ましくは6%以下、さらに好ましくは5.5%以下、特に好ましくは5%以下である。
- [0032] MgO の含有量が10%以下であると、失透の起こりにくさが維持され、または、化学強化処理する場合に十分なイオン交換速度が得られる。
- [0033] CaO は、ガラスを安定化させる成分であり、 MgO の存在による失透を防止し、かつ溶解性を向上する効果を有する。 CaO の含有量は、0.5%以上であることが好ましく、より好ましくは1%以上、さらに好ましくは3%以上、さらに好ましくは4%以上、特に好ましくは5%以上、最も好ましくは6%以上である。また、 CaO の含有量は、10%以下であることが好ましく、より好ましくは9%以下、さらに好ましくは8%以下である。
- [0034] CaO の含有量が0.5%以上であると、高温での溶解性が良好になり、失透が起こり難くなる。一方、 CaO の含有量が10%以下であると、ガラスの熱膨張係数が増大するのを抑制することができる。
- [0035] SrO は、ガラスの粘性および失透温度を下げるために有効な成分である。 SrO の含有量は、3%以下であることが好ましく、より好ましくは2%以下、さらに好ましくは1%以下である。
- [0036] BaO は、ガラスの粘性および失透温度を下げるために有効な成分である。 BaO の含有量は、3%以下であることが好ましく、より好ましくは2%以下、さらに好ましくは1%以下である。
- [0037] Na_2O はガラスの溶解温度と失透温度を下げ、ガラスの溶解性、成形性を向上させる成分である。また、化学強化する場合には、イオン交換により表面圧縮応力層を形成させる成分である。
- [0038] Na_2O の含有量は、10%以上であることが好ましく、より好ましくは11%以上、さらに好ましくは13%以上である。また、 Na_2O の含有量は、18%以下であることが好ましく、より好ましくは17%以下、さらに好ま

しくは16%以下である。

[0039] Na_2O の含有量が10%以上であると、水分量変化に対する変動が抑えられる。一方、 Na_2O の含有量が18%以下であると、十分な耐候性が得られ、フロート法による成形時にボトム面からの錫の浸入量が抑制できる。

[0040] K_2O はガラスの溶解温度を下げる効果があるため、8%以下の範囲で含有してもよい。8%以下であるとガラスの熱膨張係数を抑制しつつ溶解温度を下げるができる。 K_2O を含有する場合は5%以下が好ましく、より好ましくは4%以下、さらに好ましくは2%以下である。

[0041] 少量の K_2O は、フロート法による成形時にボトム面からの錫の浸入を抑える効果があるため、フロート法により成形する際には含有することが好ましい。この場合、 K_2O の含有量は0.01%以上が好ましく、より好ましくは0.1%以上である。

[0042] ZrO_2 は必須ではないが、高温での粘性を低下させ、または耐酸性を向上させるため、3%までの範囲で含有してもよい。 ZrO_2 を含有させる場合は、 ZrO_2 の含有量は0.005%以上が好ましく、より好ましくは0.01%以上である。 ZrO_2 を過剰に添加すると逆に溶解温度が上昇するが、3%以下とすることにより粘性の増加と失透の発生を抑制できる。好ましくは2%以下、より好ましくは1%以下である。

[0043] Fe_2O_3 はガラスの溶解時に熱を吸収し溶解性を向上させる成分である。 Fe_2O_3 の含有量は、0.005%以上であることが好ましく、より好ましくは0.008%以上、さらに好ましくは0.01%以上である。また Fe_2O_3 の含有量は、0.25%以下であることが好ましく、より好ましくは0.2%以下、さらに好ましくは0.15%以下である。窯の敷温度上昇を防ぐためには、 Fe_2O_3 の含有量が0.06%以上であるとよい。一方、 Fe_2O_3 の含有量が0.25%以下であると、着色を抑えることができる。

[0044] この他、ガラスの溶融の清澄剤として、塩化物またはフッ化物などを適宜含有してもよい。本実施形態のガラスは本質的に以上で説明した成分からなるが、本発明の目的を損なわない範囲でその他の成分を含有してもよい。そ

のような成分を含有する場合、それら成分の含有量の合計は5%以下であることが好ましく、より好ましくは3%以下、典型的には1%以下である。以下、上記その他成分について例示的に説明する。

[0045] TiO_2 は必須ではないが、天然原料中に多く存在し、黄色の着色源となることが知られている。 TiO_2 を含有する場合は、0.2%以下であることが好ましい。

[0046] SO_3 は必須ではないが、ガラスの溶融の清澄剤として知られている。 SO_3 を含有する場合は、0.3%以下であることが好ましい。

[0047] ZnO はガラスの高温での溶融性を向上するために、たとえば2%まで含有してもよい。しかし、フロート法で製造する場合には、フロートバスで還元され製品欠点となるので実質的に含有しないことが好ましい。

[0048] B_2O_3 は高温での溶融性またはガラス強度の向上のために、4%以下の範囲で含有してもよい。好ましくは3%以下、より好ましくは2%以下、さらに好ましくは1%以下である。一般的には、 Na_2O または K_2O のアルカリ成分と B_2O_3 を同時に含有すると揮散が激しくなり、煉瓦を著しく浸食するので、 B_2O_3 は実質的に含有しないことが好ましい。

[0049] Li_2O は歪点を低くして応力緩和を起こりやすくし、その結果安定した表面圧縮応力層を得られなくする成分であるので含有しないことが好ましく、含有する場合であってもその含有量は1%未満であることが好ましく、より好ましくは0.05%以下、特に好ましくは0.01%未満である。

[0050] 本発明のガラス基板は、フロート法で成形可能な寸法を有し、最終的には使用目的に適した大きさに切断される。本発明のガラス基板は、一般的には矩形に切断されるが、円形または多角形などの他の形状でも問題なく、穴あけ加工を施したガラスも含む。

[0051] 本発明のガラス基材に成膜される膜としては、例えば、 SiO_2 膜、ITO膜、 ZnO 膜、Alドープ ZnO 膜、Gaドープ ZnO 膜、Bドープ ZnO 膜、Inドープ ZnO 膜、Fドープ ZnO 膜、Tiドープ Nb_xO_2 、IZO膜（Zn添加In膜）、 SrTiO_3 膜、 SnO_2 膜、Fドープ SnO_2 膜、S

b ドープ SnO_2 膜、 TiO_2 膜および ZrO_2 膜が挙げられる。膜の材料は特に限定されるものではなく、要求される機能および生産性等を考慮して選択できる。特に SiO_2 膜などの絶縁性を有する膜上に、ITO 膜などの導電性を有する膜が形成される場合に、本発明はより効果を発揮する。

[0052] 膜の材料としては、例えば、窒化ケイ素、インジウム酸化物、スズ酸化物、ニオブ酸化物、チタン酸化物、ジルコニウム酸化物、セリウム酸化物、タンタル酸化物、アルミニウム酸化物、亜鉛酸化物等の金属酸化物、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選択された 1 種以上を好ましく利用できる。

[0053] 本発明のガラス基板に成膜される膜の厚みは、特に限定されるものではないが、膜が SiO_2 膜などの絶縁性を有する膜である場合は、5 nm 以上であることが好ましく、より好ましくは 8 nm 以上である。また、50 nm 以下であることが好ましく、より好ましくは 40 nm 以下、特に好ましくは 25 nm 以下である。一方、膜が ITO 膜などの導電性を有する膜である場合は、50 nm 以上であることが好ましく、より好ましくは 100 nm 以上、さらに好ましくは 300 nm である。また、600 nm 以下であることが好ましく、より好ましくは 500 nm 以下である。300 nm 以上とすることにより抵抗値を充分小さく抑えられ、500 nm 以下とすることにより透過率の低下を充分小さく抑えられる。

[0054] 本発明のガラス基材は、上記 X が上記所定の範囲となっていることから、スパッタリング法による膜の成膜後に NaCO_3 が析出するのを抑制できる。スパッタリング法としては、例えば、高周波マグネトロンスパッタ法、直流マグネトロンスパッタ法、パルススパッタ法、AC スパッタ法およびデジタルスパッタリング法等が挙げられる。特に、 SiO_2 膜などの絶縁性を有する膜が高周波マグネトロンスパッタ法で形成され、その上に、ITO 膜などの導電性を有する膜が直流マグネトロンスパッタ法で形成される場合に、本発明はより効果を発揮する。

[0055] 本発明のガラス基板の厚みは、特に限定されるものではないが、0.1 mm以上であることが好ましく、より好ましくは0.3 mm以上である。また、4 mm以下であることが好ましく、より好ましくは2 mm以下、さらに好ましくは1.3 mm以下である。

[0056] 本発明のガラス基板の用途としては、特に限定されないが、例えば、プラズマディスプレイ、液晶ディスプレイおよび有機ELディスプレイ等のフラットパネルディスプレイ（FPD）、タッチパネル、並びに太陽電池が挙げられる。

[0057] 両面にITOを形成する場合、例えば、DITOタッチセンサーを搭載したタッチパネルでは、成膜裏面における白濁を洗浄で除去できないため、本発明のガラス基板が特に効果を発揮する。

実施例

[0058] 以下、本発明を実施例および比較例によりさらに詳しく説明するが、本発明は下記例に制限されない。

[0059] 表1に酸化物基準の質量百分率表示で示す組成の原料粉末を所定温度で熔融し、フロート法により厚さ0.7 mm（実施例1、実施例3、比較例1および比較例2）または1.1 mm（実施例2）の板状に成形した後、連続式徐冷炉によって冷却した。徐冷炉内において、ガラス表面の傷防止のためにガラス転移点+100℃～ガラス転移点-100℃でガラスリボンのボトム面にSO₂ガスを噴霧して脱アルカリした。

[0060] 得られたガラス基板の表面から深さ10 μmにおけるナトリウム濃度、ガラス基板のトップ面またはボトム面の表面から深さ50 nmまでのナトリウム濃度の積分量を線光電子分光装置（アルバック・ファイ社製、ESCA5500）を用いて測定した。

[0061] ガラス基板のトップ面の表面から10 μmまでのナトリウム濃度は、8000 nmまで酸化セリウムの水スラリーでガラス基板を研削した後、C₆₀イオンビームにより10 μmまでスパッタエッチングして、X線光電子分光装置によりNa原子量（%）を測定した。

[0062] また、ガラス基板のトップ面またはボトム面の表面から深さ50nmまでのナトリウム濃度の積分量は、 C_{60} イオンビームによりガラス基板をスパッタエッチングして、X線光電子分光装置により1.5nmないしは3nmごとにNa原子量(%)測定し、積分量を算出した。

[0063] 下記式により、得られた測定値からXおよびYを算出した。結果を表2に示す。

$$X = \left[(\text{バルクにおけるナトリウム濃度の50nm分の積分値}) - (\text{トップ面の表面から深さ50nmまでのナトリウム濃度の積分値}) \right] / (\text{バルクにおけるナトリウム濃度の50nm分の積分値})$$
$$Y = \left[(\text{バルクにおけるナトリウム濃度の50nm分の積分値}) - (\text{ボトム面の表面から深さ50nmまでのナトリウム濃度の積分値}) \right] / (\text{バルクにおけるナトリウム濃度の50nm分の積分値})$$

[0064] ガラス基板をスパッタ装置にセットし、ガラス基板のボトム面に高周波マグネトロンスパッタ法により、300℃にて SiO_2 層を30nm形成し、続けてITO(In_2O_3 と SnO_2 との総量に対して SnO_2 10質量%含有)ターゲットを用い、直流マグネトロンスパッタ法により、350℃にて厚さ450nmのITO層を形成して、ITO層付きガラス基板(単に基板とも称す)を得た。

[0065] ガラス基板にITO膜を成膜後、大気中で24時間放置し、成膜裏面(トップ面)における白濁の有無を観察した。成膜裏面における白濁の有無は、暗室にて蛍光灯下において目視で白濁が確認できた場合は白濁有り、白濁が確認できない場合は白濁無し、と評価した。結果を表2に示す。

[0066] 次に得られたガラス基板の表層におけるナトリウムの濃度分布を求めた結果を図1(a)～(c)に示す。図1(a)に実施例1、図1(b)は実施例1のガラスを鏡面研磨したサンプル、図1(c)は比較例1の結果を示す。

[0067] また、実施例1および実施例3のガラス基板について、耐候性を温度60℃、相対湿度95%の恒温恒湿槽で14日間保持し、洗浄前の基板のC光源

ヘーズ率をヘーズメータ（スガ試験機製HZ-2）により評価した。

[0068] [表1]

表 1

		実施例1 実施例2 比較例1 比較例2	実施例3
(質量%)	SiO ₂	68.9	71.5
	Al ₂ O ₃	4.9	1.8
	CaO	7.3	8.7
	MgO	4.1	4.2
	Na ₂ O	14.7	12.9
	K ₂ O	0.2	0.9
	合計	100	100

[0069]

[表2]

表 2	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
(1) トップ面の表面から深さ10 μ mにおけるNa濃度をバルク値とした時の50nm分の積分値	3.44E+16	3.44E+16	3.22E+16	3.44E+16	3.44E+16
(2) 表面から深さ50nmまでのNa濃度の積分値 (Na)	2.62E+16	2.52E+16	2.29E+16	2.13E+16	2.93E+16
トップ面					
ボトム面	2.42E+16	2.71E+16	2.53E+16	2.38E+16	
(1)-(2)	8.21E+15	9.13E+15	9.28E+15	1.30E+16	5.04E+15
	1.02E+16	7.31E+15	6.84E+15	1.06E+16	
X (トップ面)	0.24	0.27	0.29	0.38	0.15
Y (ボトム面)	0.39	0.29	0.30	0.50	
白濁	無し	無し	無し	有り	有り

(1)、(2)の単位は、(atoms/cm²*50nm)である。

[0070] 表2に示すように、前記Xが0.38以上である比較例1は、スパッタリング法による成膜により成膜裏面に白濁が生じたが、該Xが0.38未満である実施例1～3は成膜裏面に白濁が生じなかった。一方、Xが0.15である比較例2は大気雰囲気中でヤケによる白濁が発生した。この結果から、Xを0.15よりも大きく0.38未満とすることにより、スパッタリング法による膜の成膜時に成膜裏面にNaCO₃が析出して白濁するのを抑制できることがわかった。

[0071] また、耐候性を評価した結果、実施例1のガラスは、試験前のヘーズ率は

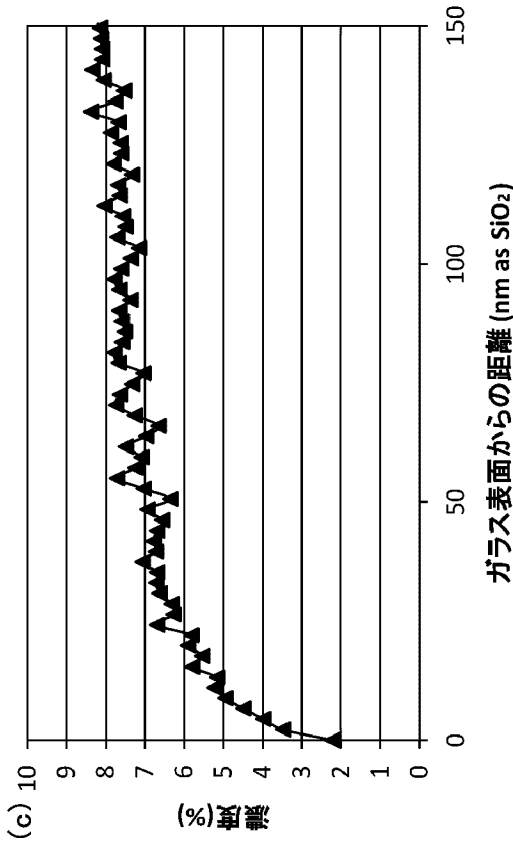
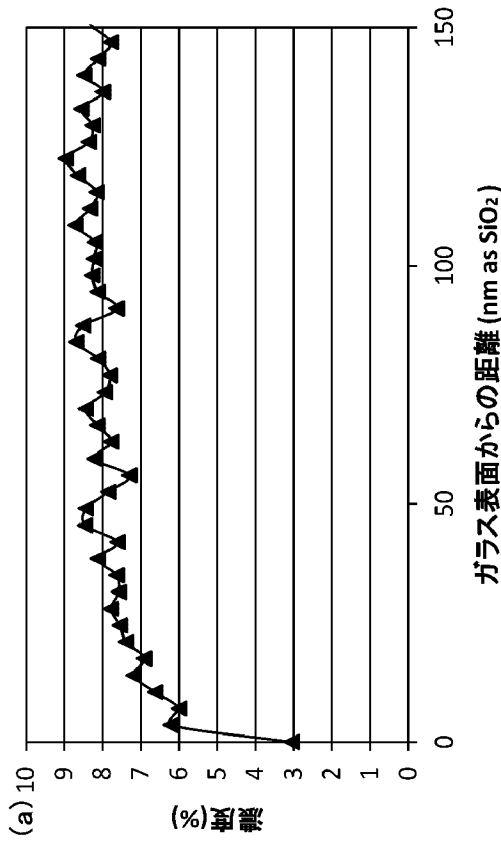
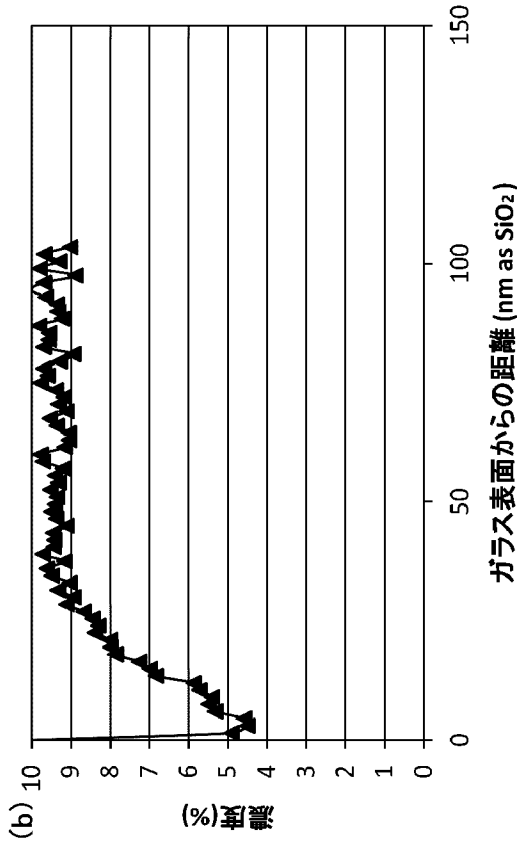
0.1%であり、14日後のヘーズ率は24%であった。また、実施例3のガラスは試験前のヘーズ率は0.1%であり、14日後のヘーズ率は3.9%であった。この結果から、ガラス基板における Al_2O_3 の含有量を3~6質量%とすることにより、耐候性が向上することがわかった。

[0072] 本発明を特定の態様を参照して詳細に説明したが、本発明の精神と範囲を離れることなく様々な変更および修正が可能であることは、当業者にとって明らかである。なお、本出願は、2015年7月14日付けで出願された日本特許出願（特願2015-140555）に基づいており、その全体が引用により援用される。また、ここに引用されるすべての参照は全体として取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] フロート法による成形時に熔融金属と接する面であるボトム面と、該ボトム面の反対側の面であるトップ面とを有し、下記式により求められる X が 0.15 超 0.38 未満であるガラス基板。下記式においてナトリウム濃度は、 X 線光電子分光装置により測定される。
- $$X = \left[\left(\text{バルクにおけるナトリウム濃度の} 50 \text{ nm 分の積分値} \right) - \left(\text{トップ面の表面から深さ} 50 \text{ nm までのナトリウム濃度の積分値} \right) \right] / \left(\text{バルクにおけるナトリウム濃度の} 50 \text{ nm 分の積分値} \right)$$
- [請求項2] 酸化物基準の質量百分率表示で、 Al_2O_3 を $3 \sim 6\%$ 含有する請求項1に記載のガラス基板。
- [請求項3] ITO膜成膜用のガラス基板である請求項1または2に記載のガラス基板。
- [請求項4] スパッタリング法により成膜された膜を含む請求項1～3のいずれか1項に記載のガラス基板。
- [請求項5] 前記膜がITO膜である請求項4に記載のガラス基板。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載のガラス基板を含むタッチパネル。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/069915

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03B18/02(2006.01)i, C03C17/245(2006.01)i, C03C23/00(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)

C03B18/02, C03C17/245, C03C23/00

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
A	JP 2013-86989 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 13 May 2013 (13.05.2013), entire text (Family: none)	1-6
A	WO 2013/011860 A1 (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 24 January 2013 (24.01.2013), entire text & JP 2013-42116 A & US 9133055 B2 & CN 103688368 A	1-6
A	JP 2012-236737 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 06 December 2012 (06.12.2012), entire text & CN 102775050 A & TW 201245060 A	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 September 2016 (27.09.16)

Date of mailing of the international search report
11 October 2016 (11.10.16)

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

International application No.

PCT/JP2016/069915

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/068225 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 09 June 2011 (09.06.2011), entire text & US 2012/0238435 A1 & EP 2508493 A1 & CN 102639457 A & KR 10-2012-0104972 A	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C03B18/02(2006.01)i, C03C17/245(2006.01)i, C03C23/00(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. C03B18/02, C03C17/245, C03C23/00

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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	JP 2013-86989 A（日本電気硝子株式会社）2013.05.13, 全文参照 （ファミリーなし）	1-6
A	WO 2013/011860 A1（日本電気硝子株式会社）2013.01.24, 全文参照 & JP 2013-42116 A & US 9133055 B2 & CN 103688368 A	1-6
A	JP 2012-236737 A（旭硝子株式会社）2012.12.06, 全文参照 & CN 102775050 A & TW 201245060 A	1-6

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

27.09.2016

国際調査報告の発送日

11.10.2016

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）

増山 淳子

4 T

9830

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2011/068225 A1 (旭硝子株式会社) 2011.06.09, 全文参照 & US 2012/0238435 A1 & EP 2508493 A1 & CN 102639457 A & KR 10-2012-0104972 A	1-6