(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
2010 年 2 月 11 日(11.02.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/016318 A1

(51) 国際特許分類:
C03C 8/08 (2006.01) *A47J 41/02* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/060080

(22) 国際出願日: 2009 年 6 月 2 日(02.06.2009)

(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 2008-202978 2008 年 8 月 6 日(06.08.2008) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本電気硝子株式会社(NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐２丁目７番１号 Shiga (JP). サーモス株式会社 (Thermos K.K.) [JP/JP]; 〒9590215 新潟県燕市吉田下中野１４３５番地 Niigata (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 菊谷 武民 (KIKUTANI Takemi) [JP/JP]; 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐２丁目７番１号 日本電気硝子株式会社内 Shiga (JP). 三浦 育男 (MIURA Ikuo) [JP/JP]; 〒9590215 新潟県燕市吉田下中野１４３５番地 サーモス株式会社内 Niigata (JP).

(74) 代理人: 田中 秀佳, 外 (TANAKA Hideyoshi et al.); 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀１丁目１５番２６号 江原特許事務所 Osaka (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, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

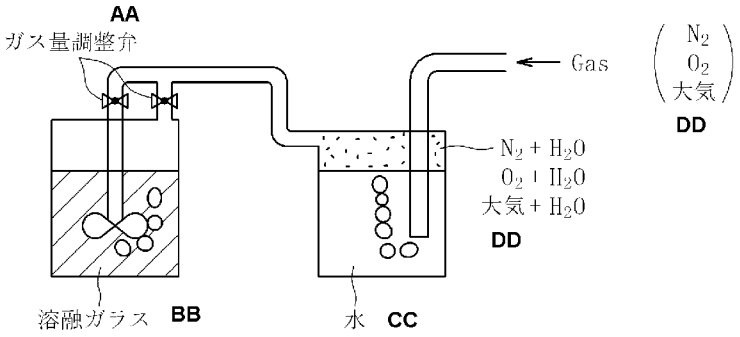
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) **Title**: SEALING GLASS

(54) 発明の名称: 封止ガラス

[図3]



AA GAS FLOW ADJUSTING VALVE
BB MOLTEN GLASS
CC WATER
DD AIR

(57) **Abstract**: Disclosed is a sealing glass for vacuum sealing an exhaust opening which is formed on a vacuum double-wall container made of a metal. The sealing glass is used for a vacuum double-wall container made of a metal, which has a structure wherein the sealing glass is placed in a position that is not vertically above the exhaust opening in the vacuum sealing process. The sealing glass is characterized in that the sealing glass substantially contains no Pb component, and the total gas amount generated during the heating from 30°C to 700°C at a rate of 15°C/min in a vacuum is 900-7000 μL/cm^3.

(57) 要約: 本発明の封止ガラスは、金属製真空二重容器に設けられた排気口を真空封止するための封止ガラスにおいて、真空封止工程で排気口の鉛直上方以外の位置に封止ガラスが載置される構造の金属製真空二重容器に用いられるとともに、実質的にＰｂ成分を含有せず、真空状態で３０℃から７００℃まで１５℃／分で昇温した時に発生する気体総量が９００～７０００μＬ／ｃｍ^{3}であることを特徴とする。

WO 2010/016318 A1

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 ： 封止ガラス

技術分野

[0001] 本発明は、携帯用魔法瓶、ポット、ジャー等の金属製真空二重容器の排気口を真空封止するための封止ガラスに関する。

背景技術

[0002] 金属製真空二重容器は、外容器と内容器が重なり合うように配置されており、外容器と内容器が封止ガラスで封止された構造を有している。また、金属製真空二重容器は、外容器と内容器の間に中空部が形成されており、中空部は真空状態に保たれている。

[0003] また、金属製真空二重容器を作製する方法として、外容器と内容器のいずれかに排気口を設け、その排気口を封止ガラスで真空封止する方法が提案されている。例えば、特許文献１には、「排気孔の鉛直上方となる位置に排気孔と隙間を保って固形状の封止溶材を配置し」と記載されている。つまり、特許文献１には、金属製真空二重容器の排気口の鉛直上方となる位置に、距離を保って、封止ガラスを載置し、次にその状態を保った上で真空焼成炉に投入し、封止ガラスを軟化変形させ、排気口を真空封止する方法が記載されている。

[0004] 近年、低価格で信頼性が高い金属製真空二重容器を作製するために、排気口の鉛直上方以外の位置に、封止ガラスを載置する部分（凹部、窪み、溝等）を設けた金属製真空二重容器が提案されている。例えば、特許文献２には、「外容器底部の所定位置に当該固形封孔材を嵌合する固形封孔材嵌合溝を形成し、該固形封孔材嵌合溝の所定底面位置に溶融流下する封孔材の停留によって封止される排気口を設けたことを特徴とする金属製真空保温容器」が記載されている。つまり、特許文献２に記載の金属製真空二重容器は、外容器の底部の所定位置に封止ガラスを嵌合する封止ガラス嵌合溝が形成されるとともに、その封止ガラス嵌合溝の底面の所定位置に排気口が設けられてい

る。そして封止ガラスは、排気口の鉛直上方以外の位置に載置された後、真空封止工程で封止ガラス嵌合溝に沿って、軟化流動し、排気口を覆う。このように排気口の鉛直上方以外の位置に封止ガラスを載置すれば、封止ガラスが排気口に到達するまで排気口の上方が開放されるため、排気効率が向上するとともに、封止ガラスが軟化流動すれば、封止ガラスで排気口を塞ぐことができる。

[0005] ところで、従来、金属製真空二重容器の排気口を真空封止するための封止ガラスとして、ＰｂＯ－B_2O_3系ガラスが使用されてきた。しかし、近年、Ｐｂ成分は環境負荷物質として規制対象になっており、このような事情から、実質的にＰｂ成分を含有しない封止ガラス（以下、無鉛封止ガラス）が開発されるに到っている（特許文献３、４参照）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平６－１４１９８９号公報

特許文献2：特開平７－２８９４４９号公報

特許文献3：特開２００５－３１９１５０号公報

特許文献4：特開２００５－３５０３１４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 無鉛封止ガラスは、ＰｂＯ－B_2O_3系ガラスを用いた封止ガラスに比べて、金属との濡れ性が劣っており、真空封止工程で流動し難い性質を有している。

[0008] 排気口の鉛直上方の位置に載置される場合、無鉛封止ガラスは、軟化変形すれば、鉛直下方に落下し、排気口を塞ぐことができる。この場合、無鉛封止ガラスは、流動性が要求されないため、良好に排気口を封止することができる。

[0009] しかし、排気口の鉛直上方以外の位置に載置される場合、無鉛封止ガラス

は、真空封止工程で流動し、排気口を塞ぐ必要がある。この場合、無鉛封止ガラスは、濡れ性が劣ることに起因して、所望の流動性を確保し難く、排気口を封止し難くなる。

[0010] そこで、本発明は、排気口の鉛直上方以外の位置に載置される場合であっても、良好に流動し、排気口を封止できる無鉛封止ガラスを作製し、信頼性が高い金属製真空二重容器を得ることを技術的課題とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者等は、種々の実験を行い、検討を重ねた結果、金属製真空二重容器において、封止ガラスが、真空封止工程で排気口の鉛直上方以外の位置に所定の距離を隔てて載置される場合、封止ガラス中に所定量の気体を溶存させると、真空封止工程で封止ガラスが軟化する際に、封止ガラスが発泡することにより、封止ガラスの流動性が促進され、排気口を封止しやすくなることを見出し、本発明として、提案するものである。すなわち、本発明の封止ガラスは、金属製真空二重容器に設けられた排気口を真空封止するための封止ガラスにおいて、真空封止工程で排気口の鉛直上方以外の位置に封止ガラスが載置される構造の金属製真空二重容器に用いられるとともに、実質的にＰｂ成分を含有せず、真空状態で３０℃から７００℃まで１５℃／分で昇温した時に発生する気体総量が９００～７０００μＬ／ｃｍ^{3}であることを特徴とする。ここで、「実質的にＰｂ成分を含有せず」とは、ガラス組成中のＰｂ成分の含有量が１０００ｐｐｍ（質量）以下の場合を指す。また、「発生する気体総量」は、真空ガス抽出装置（四重極型質量分析装置）で測定することができる。なお、本発明の封止ガラスは、ガラスの密度の影響を除くため、封止ガラスの単位体積に対して、発生する気体総量を規定した。

[0012] 本発明の封止ガラスは、真空封止工程で排気口の鉛直上方以外の位置に載置される構造の金属製真空二重容器に用いられる。このような構造であれば、軟化流動する前の封止ガラスが真空排気の障害になり難く、中空部の真空度を高めることができる。

[0013] 本発明の封止ガラスは、実質的にＰｂ成分を含有しない。このようにすれ

ば、近年の環境的要請を満たすことができる。

[0014] 本発明の封止ガラスは、真空状態で３０℃から７００℃まで１５℃／分で昇温した時に発生する気体総量を９００μＬ／ｃｍ^{3}以上に規制している。このようにすれば、真空封止工程で封止ガラスが発泡し、封止ガラスの流動性を促進させることができ、その結果、真空封止工程で排気口の鉛直上方以外の位置に所定の距離を隔てて載置される場合であっても、封止ガラスが排気口まで到達しやすくなり、排気口を封止しやすくなる。一方、本発明の封止ガラスは、真空状態で３０℃から７００℃まで１５℃／分で昇温した時に発生する気体総量を７０００μＬ／ｃｍ^{3}以下に規制している。このようにすれば、真空封止工程後、封止ガラスに残存する気泡部分からリークが発生し、金属製真空二重容器の気密性が損なわれる事態を防止しやすくなる。

[0015] 図１は、真空封止工程における本発明の封止ガラスの挙動を示す写真である。図１（ａ）は、軟化変形前の封止ガラスの写真である。図１（ｂ）は、軟化変形中の封止ガラスの状態を示す写真であり、気体を発生させながら、封止ガラスが流動していることが分かる。図１（ｃ）は、真空封止工程後の封止ガラスの写真であり、封止ガラスは良好に流動しており、封止ガラス中に気泡が残存していないことが分かる。

[0016] 第二に、本発明の封止ガラスは、真空状態で３０℃から７００℃まで１５℃／分で昇温した時に発生する気体総量が１５００～５０００μＬ／ｃｍ^{3}であることを特徴とする。

[0017] 第三に、本発明の封止ガラスは、昇温前に、真空ポンプを用いて１．０×１０$^{-5}$から３．０×１０$^{-5}$Ｐａの圧力に減圧した後、真空ポンプの動作条件を維持した上で、７００℃まで昇温した時に発生する気体総量が９００～７０００μＬ／ｃｍ^{3}であることを特徴とする。

[0018] 第四に、本発明の封止ガラスは、昇温前に、真空ポンプを用いて１．０×１０$^{-5}$から３．０×１０$^{-5}$Ｐａの圧力に減圧した後、真空ポンプの動作条件を維持した上で、７００℃まで昇温した時に発生する気体総量が１５００～５０００μＬ／ｃｍ^{3}であることを特徴とする。

[0019] 第五に、本発明の封止ガラスは、滴下成形法で成形されてなることを特徴とする。滴下成形法は所定体積の溶融ガラスを成形型に滴下して封止ガラスを成形する方法である。この方法を用いると、切断等の機械加工を省略、或いは簡略化できるため、封止ガラスを安価に作製することができる。また、ガラスの溶融に引き続き、滴下成形を行うと、ガラス中に気体が多く溶存する状態を維持することができる。なお、溶融ガラスの滴下後に、成形型等で溶融ガラスを加圧すれば、封止ガラスの高さ等を所望の範囲に調整することができる。

[0020] 第六に、本発明の封止ガラスは、溶融ガラスを成形型に流し出すことで作製されてなることを特徴とする。このようにすれば、封止ガラスの作製に際し、後工程を簡略化することができる。

[0021] 第七に、本発明の封止ガラスは、ガラス組成として、モル%表示で、ＳｎＯ ３０～７０%、P_2O_5 １５～４０%、ＺｎＯ ０～２０%、ＭｇＯ ０～２０%、Al_2O_3 ０～１０%、SiO_2 ０～１５%、B_2O_3 ０～３０%、WO_3 ０～２０%、$Li_2O+Na_2O+K_2O+Cs_2O$（Li_2O、Na_2O、K_2O、Cs_2Oの合量） ０～２０%含有することを特徴とする。ガラス組成範囲を上記のように規制すれば、６００℃以下の温度で封止できるとともに、金属製真空二重容器の金属を変質させ難く、しかも真空封止工程後、表面が失透したり、変質することがなく、結果として、長期に亘って、金属製真空二重容器の気密性を維持することができる。

[0022] 第八に、本発明の封止ガラスは、ガラス組成として、モル%表示で、Bi_2O_3 ２０～５５%、B_2O_3 １０～４０%、ＺｎＯ ０～３０%、ＢａＯ＋ＳｒＯ（ＢａＯ、ＳｒＯの合量） ０～１５%、ＣｕＯ ０～２０%、Al_2O_3 ０～１０%含有することを特徴とする。ガラス組成範囲を上記のように規制すれば、６００℃以下の温度で封止できるとともに、金属製真空二重容器の金属を変質させ難く、しかも真空封止工程後、表面が失透したり、変質することがなく、結果として、長期に亘って、金属製真空二重容器の気密性を確保することができる。

[0023] 第九に、本発明の封止ガラスは、ガラス組成として、モル%表示で、V_2O_5 ２０～６０%、P_2O_5 １０～４０%、Bi_2O_3 ０～３０%、TeO_2 ０～４０%、Sb_2O_3 ０～２５%、$Li_2O+Na_2O+K_2O+Cs_2O$ ０～２０%、MgO＋CaO＋SrO＋BaO（MgO、CaO、SrO、BaOの合量） ０～３０%含有することを特徴とする。ガラス組成範囲を上記のように規制すれば、６００℃以下の温度で封止できるとともに、金属製真空二重容器の金属を変質させ難く、しかも真空封止工程後、表面が失透したり、変質することがなく、結果として、長期に亘って、金属製真空二重容器の気密性を確保することができる。

[0024] 第十に、本発明の金属製真空二重容器の封止方法は、金属製真空二重容器に設けられた排気口を真空封止する金属製真空二重容器の封止方法において、実質的にPb成分を含有しない封止ガラスを用いるとともに、封止ガラスを排気口の鉛直上方以外の位置に載置した後、真空封止工程で、封止ガラスから気体を発生させつつ、封止ガラスを排気口に到達させて、排気口を真空封止することを特徴とする。このようにすれば、金属との濡れ性に劣る無鉛封止ガラスであっても、流動性を促進できるため、排気口を封止しやすくなる。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]真空封止工程における本発明の封止ガラスの挙動を示す写真である。

[図2]真空封止工程における本発明の封止ガラスの気体発生挙動を示すデータである。

[図3]溶融ガラス中において、H_2Oを多く含有する気体をバブリングする方法を示す概念図である。

[図4]金属製真空二重容器の構造を示す説明図である。

[図5]真空封止工程で封止ガラスが流動する前の状態を示す概略図である。

[図6]真空封止工程で封止ガラスが流動する前の状態を示す断面概略図である。

[図7]真空封止工程で封止ガラスが流動した後の状態を示す断面概略図である

。

[図8]封止ガラスに生じる突出部を図示した概略図である。

発明を実施するための形態

[0026] 本発明の封止ガラスにおいて、真空状態（好ましくは昇温前に、真空ポンプを用いて１．０×１０$^{-5}$から３．０×１０$^{-5}$Ｐａの圧力に減圧した後、真空ポンプの動作条件を維持した状態）で３０℃から７００℃まで１５℃／分で昇温した時に発生する気体総量は９００～７０００μＬ／ｃｍ^3、好ましくは１２００～６０００μＬ／ｃｍ^3、流動性および真空封止工程後の気体の残存を総合的に考慮すれば、１５００～５５００μＬ／ｃｍ^3、特に２５００～５０００μＬ／ｃｍ^{3}である。発生する気体総量が少な過ぎると、封止ガラスが排気口まで流動し難く、金属製真空二重容器の気密性を確保し難くなる。さらに、発生する気体総量が少な過ぎると、真空封止工程で、封止ガラス中に溶存した気体を泡として浮上除去し難くなり、結果として、真空封止工程後、封止ガラス中に気泡が残存し、封止ガラスの気泡部分からリークが発生して、金属製真空二重容器の気密性を維持し難くなる。一方、発生する気体総量が多過ぎると、真空封止工程で封止ガラスが発泡し過ぎて、真空封止工程後、封止ガラス中に気泡が残存し、封止ガラスの気泡部分からリークが発生して、金属製真空二重容器の気密性を維持し難くなる。なお、１．０×１０$^{-5}$から３．０×１０$^{-5}$Ｐａの圧力は、実際の金属製真空二重容器の真空封止工程より減圧状態である。しかし、昇温する前に、真空ポンプを用いて１．０×１０$^{-5}$から３．０×１０$^{-5}$Ｐａの圧力に減圧すると、真空焼成炉内の吸着ガスを排除できるとともに、封止ガラス中の大部分の溶存気体を放出させることができ、結果として、信頼性および再現性が良好な測定値を得ることができる。

[0027] 真空封止工程で、封止ガラスから気体が発生する温度域は、封止ガラスの熱物性に依存し、封止ガラスの屈伏点付近以上、具体的には２００～６００℃、特に３５０～６００℃である。また、真空封止工程で金属製真空二重容器に用いられる金属（例えばステンレス）の変質を防止するためには、封止

温度の上限を６００℃以下に規制する必要がある。上記を考慮すれば、封止ガラスに残存する気体は、上記温度域でその大部分が放出されていることになる。

[0028] 封止ガラスは、真空封止工程で３５０℃付近から溶存気体を放出し、流動し始めるが、封止ガラスと排気口が距離を隔てて配置されていると、この温度域ですぐに排気口に到達しないため、中空部は、排気口を通じて、十分な真空状態となる。その後、封止ガラスは、完全に流動して、排気口を塞いだ上で、室温まで冷却される。封止ガラスが流動する過程で、中空部の真空状態は維持される。そして金属製真空二重容器は、中空部の真空度が高い程、保温性に優れるが、封止ガラスと排気口が隙間を隔てて配置されていると、排気効率が高まるので有利である。本発明の封止ガラスは、流動性に優れるため、本構造に好適に適用可能である。

[0029] 発生する気体は、主としてH_2O、O_2、N_2、CO_2、N_2、CO、特にH_2Oである。図２は、真空封止工程における本発明の封止ガラスの気体発生挙動を示すデータであり、室温から７００℃まで１５℃／分で昇温した時に発生する気体の発生速度を示している。図２（ａ）から、発生する気体の主成分がH_2Oであり、H_2Oは３５０℃付近から７００℃の温度範囲で発生することが分かる。図２（ｂ）は、H_2O以外の気体の発生を明確にするために、図２（ａ）の縦軸のスケールを変更したものである。図２（ｂ）から、H_2O以外の気体も３５０℃付近から発生し始めるが、その発生量は少ないことが分かる。

[0030] 本発明の封止ガラスは、滴下成形法で成形されてなることが好ましい。滴下成形法で溶融ガラスを直接成形すれば、リドロー法（溶融ガラスを棒状にドローした後、アニール処理し、所定寸法に切断加工する方法）よりも、封止ガラス中に気体を多く残存させることができるとともに、熱履歴を少なくでき、ガラス中に失透が生じ難くなる。また、滴下成形法で成形する場合、直接、ガラスバッチから溶融ガラスを作製することが好ましい。このようにすれば、封止ガラス中に溶存する気体総量が低下し難くなる。

[0031] 滴下成形法の場合、ノズル外径と溶融ガラスの粘度を調整すれば、封止ガラスの体積を制御することができる。封止ガラスの体積は、金属製真空二重容器の排気口の周辺に形成された凹部の体積と同等以下であることが好ましい。封止ガラスの体積が凹部の体積より大き過ぎると、封止ガラスと金属（例えば、ＳＵＳ３０４系）の膨張差に起因して、封止ガラス部分に亀裂が入りやすくなり、中空部の気密性を維持し難くなる。また、封止ガラスの体積が、排気口に到達する最小限の体積であると、排気口を確実に封止できない虞が生じる。したがって、封止ガラスの体積は、排気口の周辺に形成された凹部の体積の５０～１２０%が好ましい。

[0032] 本発明の封止ガラスは、溶融ガラスを成形型に流し出すことで作製することができる。この方法で封止ガラスを作製すれば、封止ガラス中に溶存した気体総量が低下し難く、またガラスの失透性が高く、滴下成形が困難な場合に有効である。

[0033] 封止ガラス中に気体を導入する方法には、（１）ガラス原料から気体を導入する方法、（２）溶融時に気体を導入する方法、（３）成形時に気体を導入する方法がある。（１）の方法として、水分含有率が高い原料、例えば水酸化物原料を使用し、真空封止工程でH_2Oの放出を多くする方法、或いは炭酸化合物原料を使用し、真空封止工程でCO_2の放出を多くする方法が挙げられる。（２）の方法として、溶融温度を極力低温化する方法、具体的には溶融温度を１０００℃以下にする方法、或いは溶融時間を短くする方法、具体的にはガラスバッチを溶融炉に投入した後、ガラスバッチの溶解に要する時間を５時間以下にする方法、溶融雰囲気または溶融ガラス中において、H_2Oを多く含有する気体を導入する方法が挙げられる。特に、溶融ガラス中において、H_2Oを多く含有する気体を直接バブリングする方法（例えば、図３に示すように、大気、N_2、O_2等の気体を水中でバブリングさせて、気体中にH_2Oを多く含ませた後に、この気体を溶融ガラス中で直接バブリングする方法）は、溶融雰囲気中にH_2Oを多く含有する気体を導入する方法に比べて、封止ガラス中に気体を多量に導入することができる。（３）の方法として、

溶融ガラスを成形型に流し出さずに、滴下成形法により、溶融ガラスを液滴状に成形する方法が挙げられる。

[0034] 次に、ＳｎＯ－P_2O_5系ガラスの場合、封止ガラス中に気体を導入する方法について説明する。

[0035] 真空封止工程でH_2Oを多く放出させるために、P_2O_5の導入原料として、リン酸化合物原料ではなく、オルソリン酸（８５％）を使用することが好ましく、ＺｎＯの導入原料として、メタリン酸亜鉛ではなく、酸化亜鉛を使用することが好ましい。また、真空封止工程でCO_2を多く放出させるために、ガラス原料として、炭酸化合物原料を使用することが好ましい。

[0036] また、溶融方法として、ガラス中に気体を導入するために、溶融温度を極力低温化、具体的には９００℃以下にすること、或いは溶融時間を５時間以下にすることが好ましく、錫の価数が２価から４価に変化することを防止するために、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性雰囲気で溶融することがより好ましい。ガラス中の錫の価数を安定化させるために、溶融ガラス中に不活性ガスをバブリングする方法も想定できるが、この場合、封止ガラス中に気体を多く残存させるために、バブリングしない、或いは水分を多く含む不活性ガスを使用することが好ましい。また、溶融ガラス中に溶存する気体総量の減少を防止するために、減圧環境下でガラスバッチを溶融しないことが好ましい。

[0037] このガラス系の溶融炉（溶融坩堝）材質として、白金およびその合金、ジルコニウムおよびその合金、石英ガラス、アルミナ、ジルコニア等の耐火物を使用することができる。封止ガラスを滴下成形する場合には、滴下用のノズルが必要になり、溶融炉とノズルを溶接する必要がある。溶融炉とノズルの溶接性を考慮すれば、溶融炉材質として、白金およびその合金、ジルコニウムおよびその合金が好適である。

[0038] 次に、Bi_2O_3－B_2O_3系ガラスの場合、封止ガラス中に気体を導入する方法について説明する。

[0039] 真空封止工程でH_2Oを多く放出させるために、水和物原料、例えば水酸化

アルミニウムを使用することが好ましく、真空封止工程でCO_2を多く放出させるために、炭酸化合物原料を使用することが好ましい。

[0040] また、溶融方法として、ガラス中に気体を導入するために、溶融温度を極力低温化、具体的には１０００℃以下、好ましくは９５０℃以下にすることが好ましい。Bi_2O_3－B_2O_3系ガラスは、溶融コストを下げるため、大気中で溶融することが好ましい。

[0041] このガラス系の溶融炉（溶融坩堝）材質として、白金およびその合金、アルミナ、ジルコニア等の耐火物を使用することができる。封止ガラスを滴下成形する場合には、滴下用のノズルが必要になり、溶融炉とノズルを溶接する必要がある。溶融炉とノズルの溶接性を考慮すれば、溶融炉材質として、白金およびその合金が好適である。

[0042] 次に、V_2O_5－P_2O_5系ガラスの場合、封止ガラス中に気体を導入する方法について説明する。

[0043] 真空封止工程でH_2Oを多く放出させるために、P_2O_5の導入原料として、リン酸化合物原料ではなく、オルソリン酸（８５%）を使用することが好ましく、ＺｎＯの導入原料として、メタリン酸亜鉛ではなく、酸化亜鉛を使用することが好ましい。また、真空封止工程でCO_2を多く放出させるために、ガラス原料として、炭酸化合物原料を使用することが好ましい。

[0044] また、溶融方法として、ガラス中に気体を導入するために、溶融温度を極力低温化、具体的には１０００℃以下、好ましくは９５０℃以下にすることが好ましい。V_2O_5－P_2O_5系ガラスは、溶融コストを下げるため、大気中で溶融することが好ましい。

[0045] このガラス系の溶融炉（溶融坩堝）材質として、白金およびその合金、アルミナ、ジルコニア等の耐火物を使用することができる。封止ガラスを滴下成形する場合には、滴下用のノズルが必要になり、溶融炉とノズルを溶接する必要がある。溶融炉とノズルの溶接性を考慮すれば、溶融炉材質として、白金およびその合金が好適である。

[0046] ＳｎＯ－P_2O_5系ガラスのガラス組成範囲を上記のように限定した理由を

以下に説明する。

[0047] ＳｎＯは、ガラスの融点を低くする成分である。ＳｎＯの含有量が３０％より少ないと、ガラスの粘性が高くなって、封止温度が高くなりやすく、７０％より多いと、ガラス化し難くなる。特に、ＳｎＯの含有量を６５％以下にすれば、封止時のガラスの失透を防止しやすくなり、４０％以上にすれば、ガラスの流動性を高めることができ、気密信頼性を高めることができる。

[0048] P_2O_5は、ガラス形成酸化物である。P_2O_5の含有量が１５％より少ないと、熱的に安定なガラスを得難くなる。P_2O_5の含有量が１５～４０％の範囲では、熱的に安定なガラスを得ることができるが、P_2O_5の含有量が４０％より多いと、耐湿性が低下しやすくなる。一方、P_2O_5の含有量が２０％以上であれば、ガラスの熱的安定性が向上するが、３５％より多いと、封止ガラスの耐候性がやや低下する傾向が現れる。したがって、P_2O_5の含有量は１５～４０％、好ましくは２０～３５％である。

[0049] ＺｎＯは、中間酸化物であり、必須成分ではないが、少量添加でガラスを安定化させる効果が大きい成分であり、その含有量を０．５％以上にすることが望ましい。しかし、ＺｎＯの含有量が２０％より多いと、封止時にガラスの表面に失透結晶が発生しやすくなる。したがって、ＺｎＯの含有量は０～２０％、好ましくは０．５～１５％である。

[0050] ＭｇＯは、網目修飾酸化物であり、必須成分ではないが、ガラスを安定化させる効果があるため、ガラス組成中に２０％まで添加することができる。ＭｇＯの含有量が２０％より多いと、封止時にガラスの表面に失透結晶が発生しやすくなる。

[0051] Al_2O_3は、中間酸化物であり、必須成分ではないが、ガラスを安定化させる効果があり、また熱膨張係数を低下させる効果があるため、ガラス組成中に１０％まで添加することができる。但し、Al_2O_3の含有量が１０％より多いと、軟化温度が上昇し、封止温度が高くなる傾向がある。したがって、Al_2O_3の含有量は０～１０％、安定性、熱膨張係数および流動性等を考慮すると、０．５～５％が好ましい。

[0052] SiO_2はガラス形成酸化物であり、必須成分ではないが、失透を抑制する効果があるため、ガラス組成中に１５％まで添加することができる。但し、SiO_2の含有量が１０％より多いと、軟化温度が上昇し、封止温度が高くなりやすい。したがって、SiO_2の含有量は０～１５％、好ましくは０～１０％である。

[0053] B_2O_3は、ガラス形成酸化物であり、必須成分ではないが、少量添加でガラスを安定化できる成分である。但し、B_2O_3の含有量が３０％より多いと、ガラスの粘性が高くなり過ぎ、真空封止工程で封止ガラスの流動性が顕著に低下し、金属製真空二重容器の気密性が損なわれるおそれがある。B_2O_3の含有量は０～３０％であり、流動性を向上させる必要性がある場合には、B_2O_3の含有量を２５％以下、特に０．５～２５％に規制することが好ましい。

[0054] WO_3は、必須成分ではないが、ステンレス等の金属に対する濡れ性を向上させる成分であり、その効果によって封止ガラスの流動性が高まるので、ガラス組成中に積極的に添加することが好ましい。また、WO_3は熱膨張係数を低下させる効果もある。但し、WO_3の含有量が２０％より多いと、封止温度が高くなる傾向がある。したがって、WO_3の含有量は０～２０％、流動性を考慮すれば３～１０％である。

[0055] $Li_2O+Na_2O+K_2O+Cs_2O$は、必須成分ではないが、アルカリ金属酸化物の内、少なくとも１種類をガラス組成中に添加すれば、ステンレス等の金属に対する接着力を高めることができる。しかし、$Li_2O+Na_2O+K_2O+Cs_2O$の含有量が２０％より多いと、封止時にガラスが失透しやすくなる。なお、表面失透性と流動性を考慮した場合、$Li_2O+Na_2O+K_2O+Cs_2O$の含有量は１０％以下が望ましい。

[0056] 本発明に係る$SnO-P_2O_5$系ガラスは、上記成分以外にも、４０％まで他の成分を含有することができる。

[0057] ランタノイド酸化物は、必須成分ではないが、ガラス組成中に０．１％以上添加すれば、耐候性を向上できる成分である。一方、ランタノイド酸化物

の含有量が２５％より多いと、封止温度が高くなりやすい。ランタノイド酸化物の含有量は０～１５％、特に０．１～１５％が好ましい。ランタノイド酸化物としては、La_2O_3、CeO_2、Nd_2O_3等が使用可能である。

[0058] ランタノイド酸化物に加えて、希土類酸化物、例えば、Y_2O_3を添加すると、耐候性を更に高めることができる。希土類酸化物の含有量は０～５％が好ましい。

[0059] さらに、MoO_3、Nb_2O_5、TiO_2、ZrO_2、CuO、MnO、In_2O_3、MgO、CaO、SrO、BaO等の安定化成分を合量で３５％まで含有させることができる。これらの安定化成分の含有量が合量で３５％より多いと、ガラス組成の成分バランスが損なわれて、逆にガラスが熱的に不安定になり、ガラスを成形し難くなる。

[0060] MoO_3の含有量は０～２０％、特に０～１０％が好ましい。MoO_3の含有量が２０％より多いと、ガラスの粘性が高くなりやすい。

[0061] Nb_2O_5の含有量は０～１５％、特に０～１０％が好ましい。Nb_2O_5の含有量が１５％より多いと、ガラスが熱的に不安定になりやすい。TiO_2の含有量は０～１５％、特に０～１０％が好ましい。TiO_2の含有量が１５％より多いと、ガラスが熱的に不安定になりやすい。ZrO_2の含有量は０～１５％、特に０～１０％が好ましい。ZrO_2の含有量が１５％より多いと、ガラスが熱的に不安定になりやすい。

[0062] CuOの含有量は０～１０％、特に０～５％が好ましい。CuOの含有量が１０％より多いと、ガラスが熱的に不安定になりやすい。MnOの含有量は０～１０％、特に０～５％が好ましい。MnOの含有量が１０％より多いと、ガラスが熱的に不安定になりやすい。

[0063] In_2O_3は、耐候性を顕著に高める成分であり、その含有量は０～５％が好ましい。In_2O_3の含有量が５％より多いと、バッチコストが高騰する。

[0064] MgO＋CaO＋SrO＋BaOの含有量は０～１５％、特に０～５％が好ましい。MgO＋CaO＋SrO＋BaOの含有量が１５％より多いと、ガラスが熱的に不安定になりやすい。

[0065] 上記のＳｎＯ－P_2O_5系ガラスは、ガラス転移点が約２７０～３５０℃、屈伏点が約３２０～３８０℃、熱膨張係数が３０～２５０℃の温度範囲で約１００～１３０×10^{-7}／℃であり、４００～６００℃の温度範囲で良好な流動性を示す。

[0066] Bi_2O_3－B_2O_3系ガラスのガラス組成範囲を上記のように限定した理由を以下に説明する。

[0067] Bi_2O_3は、軟化点を下げるための主要成分であり、その含有量は２０～５５％、好ましくは２５～５０％である。Bi_2O_3の含有量が２０％より少ないと、軟化点が高くなり過ぎて、真空中６００℃以下で流動し難くなる傾向があり、５５％より多いと、熱的に安定なガラスを得難くなる傾向がある。

[0068] B_2O_3は、ガラス形成成分として必須の成分であり、その含有量は１０～４０％、好ましくは１８～４０％である。B_2O_3の含有量が１０％より少ないと、ガラスが不安定になって失透しやすくなる。また、B_2O_3の含有量が１０％より少ないと、溶融時にガラスに失透結晶が生じない場合でも、真空封止工程で結晶の析出速度が極めて大きくなり、所望の流動性を確保し難くなる。一方、B_2O_3の含有量が４０％より多いと、ガラスの粘性が高くなり過ぎ、真空中６００℃以下で流動し難くなる。

[0069] ＺｎＯは、ガラスの安定化に寄与する成分であり、その含有量は０～３０％、好ましくは１５～２５％である。ＺｎＯの含有量が３０％より多いと、ガラスが失透しやすくなって、流動性が低下する傾向がある。

[0070] ＢａＯ＋ＳｒＯは、溶融時の失透を抑制する成分であり、その含有量は０～１５％である。ＢａＯ＋ＳｒＯの含有量が１５％より多いと、ガラス組成の成分バランスが損なわれて、ガラスが失透しやすくなり、流動性が低下する傾向がある。

[0071] ＣｕＯは、ガラスの安定化に寄与する成分であり、その含有量は０～２０％、好ましくは０．１～１５％である。ＣｕＯの含有量が２０％より多いと、ガラスが失透しやすくなって、流動性が低下する傾向がある。

[0072] Al_2O_3は、ガラスをより安定化させる成分であり、その含有量は１０％以下、好ましくは５％以下である。Al_2O_3の含有量が１０％より多いと、ガラスの粘性が高くなり過ぎ、真空中６００℃以下で流動し難くなる。

[0073] 本発明に係るBi_2O_3－B_2O_3系ガラスは、上記成分以外にも、３０％まで他の成分を含有することができる。

[0074] Fe_2O_3は、ガラスの安定化に寄与する成分であり、その含有量は０～５％、好ましくは０～２％である。Fe_2O_3の含有量が５％より多いと、ガラス組成の成分バランスが損なわれて、逆にガラスが熱的に不安定になる傾向がある。

[0075] SiO_2は、耐候性を高める成分であり、３％（好ましくは１％）まで添加することができる。SiO_2の含有量が１％より多いと、軟化点が高くなり過ぎ、真空中６００℃以下で流動し難くなる。

[0076] 本発明に係るBi_2O_3－B_2O_3系ガラスは、安定化のために、ガラス組成中にWO_3、Sb_2O_3、In_2O_5をそれぞれ５％まで含有することができる。

[0077] 本発明に係るBi_2O_3－B_2O_3系ガラスは、上記成分以外にも、ガラスの粘性や熱膨張係数を調整するために、MgO、La_2O_3、TiO_2、ZrO_2、V_2O_5、Nb_2O_5、MoO_3、TeO_2、Ag_2O、Na_2O、K_2O、Li_2Oをそれぞれ５％まで含有することができる。

[0078] 上記のBi_2O_3－B_2O_3系ガラスは、ガラス転移点が約３００～３８０℃、屈伏点が約３３０～３９０℃、熱膨張係数が３０～２５０℃の温度範囲で約１００～１３０×10^{-7}／℃であり、４００～６００℃の温度範囲で良好な流動性を示す。

[0079] V_2O_5－P_2O_5系ガラスのガラス組成範囲を上記のように限定した理由を以下に説明する。

[0080] V_2O_5は、網目形成酸化物であるとともに、軟化点を下げるための主要成分であり、その含有量は２０～６０％、好ましくは３５～５５％である。V_2O_5の含有量が２０％より少ないと、軟化点が高くなり過ぎて、真空中６００℃以下で流動し難くなる傾向があり、６０％より多いと、熱的に安定なガラ

スを得難くなる傾向がある。

[0081] P_2O_5は、ガラス形成酸化物である。P_2O_5の含有量が１０％未満の領域ではガラスの安定性が不十分になり、ガラスを低融点化する効果も乏しくなる。P_2O_5の含有量が１０～４０％の範囲では、高い熱的安定性が得られるが、４０％を超えると耐湿性が低下する。また、P_2O_5の含有量が２０％以上であれば、ガラスが熱的に安定化するが、３５％より多いと、耐候性が若干低下する傾向がある。よって、P_2O_5の含有量は２０～３５％が好ましい。

[0082] Bi_2O_3は、中間酸化物であり、軟化点を低下させる成分である。V_2O_5－P_2O_5系ガラスにおいて、Bi_2O_3は必ずしも必要な成分ではないが、V_2O_5－P_2O_5系ガラス中にBi_2O_3を１％以上含有させると、耐候性を高めることができ、３％以上含有させると、耐候性を更に高めることができる。一方、V_2O_5－P_2O_5系ガラスにおいて、Bi_2O_3の含有量が３０％より多いと、軟化点が高くなり過ぎ、流動性が損なわれる虞がある。よって、耐候性と流動性のバランスを考慮すると、Bi_2O_3の含有量は０～３０％が好ましい。

[0083] TeO_2は、中間酸化物であり、ガラスを低温化させる成分である。しかし、TeO_2の含有量が４０％より多いと、熱膨張係数が高くなり過ぎる虞がある。また、TeO_2は、高価な原料であるため、ガラス組成にTeO_2を多量に含有させると、封止ガラスのコストが高騰し、現実的ではない。これらを考慮すると、TeO_2の含有量は０～４０％が好ましい。特に、TeO_2の含有量が０～２５％であれば、低融点化の効果を阻害させずに、熱的安定化の効果を享受することができる。

[0084] Sb_2O_3は、網目形成酸化物であり、V_2O_5－P_2O_5系ガラスにおいて、バナジウムの価数変化のバランスを図り、ガラスを安定化する成分である。Sb_2O_3の含有量が２５％より多いと、ガラスが高融点化しやすくなる。よって、Sb_2O_3の含有量は０～２５％である。なお、Sb_2O_3は、「毒物及び劇物取締法」で医薬用外劇物に指定されている。よって、環境的な負荷を

考慮すれば、実質的にSb_2O_3を含有しないことが好ましい。ここで、「実質的にSb_2O_3を含有しない」とは、ガラス組成中のSb_2O_3の含有量が１０００ｐｐｍ（質量）以下の場合を指す。

[0085] $Li_2O+Na_2O+K_2O+Cs_2O$は必須成分ではないが、アルカリ金属酸化物の内、少なくとも１種類をガラス組成中に添加すると、被封着物との接着力を高めることができる。しかし、$Li_2O+Na_2O+K_2O+Cs_2O$の含有量が２０％より多いと、焼成時にガラスが失透しやすくなる。なお、失透性や流動性を考慮した場合、$Li_2O+Na_2O+K_2O+Cs_2O$の含有量は１５％以下が望ましい。また、アルカリ金属酸化物の内、Li_2OとNa_2Oは、ガラス基板との接着力を向上させる効果が高いため、なるべく使用することが望ましい。ただし、アルカリ金属酸化物は、それぞれ単独で１５％以上含有させると、ガラスが失透しやすくなる。そのため、アルカリ金属酸化物の含有量を１５％以上にする場合は、複数のアルカリ金属酸化物を併用することが好ましい。

[0086] ＭｇＯ＋ＣａＯ＋ＳｒＯ＋ＢａＯは、網目修飾酸化物であり、ガラスを安定化させる成分であり、その含有量は０～３０％である。なお、ＭｇＯ＋ＣａＯ＋ＳｒＯ＋ＢａＯの含有量が３０％より多いと、ガラス組成の成分バランスが損なわれて、逆にガラスが熱的に不安定になり、成形時にガラスが失透しやすくなる。熱的に安定なガラスを得るためには、ＭｇＯ＋ＣａＯ＋ＳｒＯ＋ＢａＯの含有量は２５％以下が好ましい。特に、アルカリ土類金属酸化物の内、ＢａＯは、熱的安定化の効果が最も高い成分であり、ＭｇＯも熱的安定化の効果が高い成分である。

[0087] 上記成分以外にも、ガラスを安定化させるために、ガラス組成中にＺｎＯ、SiO_2、B_2O_3、ＣｕＯ、Fe_2O_3、WO_3、MoO_3等を３５％まで添加することができる。

[0088] 上記のV_2O_5－P_2O_5系ガラスは、ガラス転移点が約３００～３３０℃、屈伏点が約３３０～３５０℃、熱膨張係数が３０～２５０℃の温度範囲で約９０～１１０×10^{-7}／℃であり、４００～６００℃の温度範囲で良好な流

動性を示す。

[0089] 本発明の封止ガラスは、金属製真空二重容器に安定して載置できる限り、その形状は問わない。例えば、直方体、円柱、球、半球、楕円球、卵型、或いは前記に類似した形状が想定される。

[0090] 本発明の封止ガラスは、実質的に耐火性フィラー粉末を含有しないことが好ましい。このようにすれば、封止ガラスの製造コストを低廉化することができる。

[0091] 本発明の封止ガラスにおいて、金属製真空二重容器に用いる金属はステンレスが好ましく、ステンレスＳＵＳ３０４がより好ましい。これらの金属は、熱処理で酸化し難い性質を有し、結果として、これらの金属を用いると、金属製真空二重容器が劣化し難くなり、中空部の真空状態を維持しやすくなる。

[0092] 本発明の封止ガラスは、排気口から封止ガラスの半径以上、排気口の直径の６倍以下の距離を隔てて、載置されることが好ましい。このようにすれば、排気効率を高めつつ、排気口を効率良く封止することができる。

[0093] 本発明の金属製真空二重容器の封止方法は、金属製真空二重容器に設けられた排気口を真空封止する金属製真空二重容器の封止方法において、実質的にＰｂ成分を含有しない封止ガラスを用いるとともに、封止ガラスを排気口の鉛直上方以外の位置に載置した後、真空封止工程で、封止ガラスから気体を発生させつつ、封止ガラスを排気口に到達させて、排気口を真空封止することを特徴とする。なお、本発明の金属製真空二重容器の封止方法は、その技術的特徴（好適な態様、好適な数値範囲等）が本発明の封止ガラスの説明の欄に記載されているため、ここでは、便宜上、その記載を省略する。

[0094] 本発明の金属製真空二重容器の封止方法を説明する。図４は、金属製真空二重容器１０の構造を示す説明図であり、金属製真空二重容器１０の外容器１と内容器３の間には、中空部２が形成されている。図５は、真空封止工程で封止ガラス５が流動する前の外容器１の底面を示す説明図である。図６は、真空封止工程で封止ガラス５が流動する前の排気口６近傍の状態を示す断

面概略図である。図７は、真空封止工程で封止ガラス５が流動した後の排気口６近傍の状態を示す断面概略図である。ここで、金属製真空二重容器１０の中空部２を真空状態にするために、外容器１の底面には、排気口６が形成されている。そして外容器１の底面には、排気口６の水平方向に封止ガラス５を載置するために、凹部４が形成されている。

[0095] 金属製真空二重容器１０は、真空封止工程で、図１の金属製真空二重容器１０の排気口６が下方、つまり図５に図示された底面が上方になるように配置される。そして封止ガラス５は、排気口６の水平方向に載置される。

[0096] 本発明の金属製真空二重容器の封止方法を具体的に説明する。まず、金属製真空二重容器１０は、図１の金属製真空二重容器１０の排気口６が下方、つまり図５に図示された底面が上方になる状態で、真空焼成炉に投入されて、真空状態で封止ガラス５の屈伏点以下の温度に加熱される。その際に中空部２が真空状態になる。次に、金属製真空二重容器１０は、中空部２の真空状態を維持した上で、封止ガラス５の屈伏点以上の温度に加熱され、その過程で封止ガラス５は、発泡しつつ水平方向に軟化流動し、最終的には排気口に到達し、排気口を塞ぎ、図７に示すような状態になる。

実施例 1

[0097] 以下、実施例に基づいて、本発明を説明する。表１～６は、本発明の実施例（試料ａ～ｌ）および比較例（試料ｍ～ｖ）を示している。

[0098]

[表1]

		実施例				
		a	b	c	d	e
ガラス組成（mol%）	SnO	59	62.5	56	52	57
	P_2O_5	24.5	19	23.4	26.5	30
	ZnO	3.1	3.5	8.2	9.8	7.5
	MgO	—	—	0.5	—	—
	Al_2O_3	1.4	0.5	1.8	1.5	2
	SiO_2	—	—	5.5	1.5	—
	B_2O_3	—	6	—	4.5	—
	WO_3	9	5	1.5	—	—
	Li_2O	1.2	0.5	—	1.2	—
	Na_2O	—	0.4	1.3	—	3
	K_2O	1.8	2.1	1.8	1.5	0.5
	BaO	—	0.5	—	—	—
	CeO_2	—	—	—	1.5	—
溶融雰囲気		N_2 雰囲気	Ar 雰囲気	N_2 雰囲気	Ar 雰囲気	N_2 雰囲気（水蒸気）
溶融時の圧力		大気圧	大気圧	大気圧	大気圧	大気圧
バブリング		なし	なし	なし	なし	あり
成形方法		滴下	滴下	滴下	滴下	滴下
ガラス転移点（℃）		314	330	309	345	298
屈伏点（℃）		338	355	335	364	321
熱膨張係数（$\times 10^{-7}$/℃）		118	110	120	104	123
発生気体総量（$\mu L/cm^3$）		2781	3554	1989	3874	6156
流動性		○	○	○	○	○
残存泡		○	○	○	○	○
突出状の広がり		有	有	有	有	有

[0099]

[表2]

		実施例			
		f	g	h	i
ガラス組成（mol%）	Bi_2O_3	43.8	45.9	44.5	44
	B_2O_3	23.5	20	20.6	21.3
	ZnO	21.5	31.8	23.5	25
	BaO	4.9	—	5.1	4.5
	SrO	—	—	0.2	1
	CuO	5.1	0.3	5.1	1.5
	Al_2O_3	0.4	1.7	0.3	1.2
	MgO	—	—	0.2	—
	SiO_2	0.1	—	—	—
	Fe_2O_3	0.5	—	0.5	1.5
	CeO_2	0.2	0.3	—	—
溶融雰囲気		大気雰囲気	大気雰囲気	大気雰囲気	大気雰囲気
溶融時の圧力		大気圧	大気圧	大気圧	大気圧
バブリング		なし	なし	なし	あり（水蒸気）
成形方法		滴下	滴下	滴下	滴下
ガラス転移点（℃）		340	344	341	340
屈伏点（℃）		357	361	359	357
熱膨張係数（$\times 10^{-7}$/℃）		109	104	108	110
発生気体総量（$\mu L/cm^3$）		2567	1758	2633	5789
流動性		○	○	○	○
残存泡		○	○	○	○
突出状の広がり		有	有	有	有

[0100]

[表3]

		実施例		
		j	k	l
ガラス組成（mol%）	V_2O_5	28	29	47
	P_2O_5	25	24	32
	Bi_2O_3	3	5	6
	TeO_2	2	—	—
	Sb_2O_3	—	—	9
	Li_2O	1.5	2	—
	Na_2O	4.5	4	4.5
	MgO	—	1.5	—
	BaO	5	4.5	—
	ZnO	22	22	—
	SiO_2	—	—	0.5
	B_2O_3	3	2.5	—
	CuO	—	2.5	—
	Fe_2O_3	3	3	—
	WO_3	3	—	1
溶融雰囲気		大気雰囲気	大気雰囲気	大気雰囲気
溶融時の圧力		大気圧	大気圧	大気圧
バブリング		なし	なし	あり（水蒸気）
成形方法		滴下	滴下	滴下
ガラス転移点（℃）		326	316	313
屈伏点（℃）		345	338	335
熱膨張係数（$\times 10^{-7}$/℃）		101	106	104
発生気体総量（$\mu L/cm^3$）		5888	4899	6732
流動性		○	○	○
残存泡		○	○	○
突出状の広がり		有	有	有

[0101]

[表4]

		比較例			
		m	n	o	p
ガラス組成（mol%）	SnO	64	49	51.8	58
	P_2O_5	20	30.5	25	28
	ZnO	3	8.5	11	6
	MgO	—	0.5	—	—
	Al_2O_3	1	1	0.5	1.5
	SiO_2	—	5.5	1.5	—
	B_2O_3	8	—	4.5	3.5
	WO_3	1	—	2.5	—
	Li_2O	—	3	1.2	0.5
	Na_2O	—	—	—	2.5
	K_2O	3	—	2	—
	BaO	—	0.5	—	—
	CeO_2	—	1.5	—	—
溶融雰囲気		Ar 雰囲気	N_2 雰囲気	N_2 雰囲気	N_2 雰囲気
溶融時の圧力		大気圧	大気圧	減圧1時間	大気圧
バブリング		あり（乾燥）	あり（乾燥）	なし	あり（水蒸気）
成形方法		滴下	滴下	アニール切断	滴下
ガラス転移点（℃）		335	325	344	281
屈伏点（℃）		359	348	366	305
熱膨張係数（$\times 10^{-7}$/℃）		114	123	108	124
発生気体総量（$\mu L/cm^3$）		652	445	331	8111
流動性		×	×	×	○
残存泡		×	×	×	×
突出状の広がり		無	無	無	有

[0102]

[表5]

		比較例		
		q	r	s
ｶﾞﾗｽ組成（mol%）	Bi_2O_3	41.5	45	49
	B_2O_3	24.4	21.8	21
	ZnO	22.5	22.3	19.5
	BaO	6	4.6	5
	SrO	—	0.3	0.3
	CuO	5.3	5	4.5
	Al_2O_3	0.2	—	—
	MgO	—	0.2	—
	Fe_2O_3	0.1	0.5	0.5
	CeO_2	—	0.3	0.2
溶融時の条件		大気雰囲気	大気雰囲気	大気雰囲気
溶融時の圧力		大気圧	大気圧（再溶融時に減圧）	大気圧
ﾊﾞﾌﾞﾘﾝｸﾞ		なし	なし	あり（水蒸気）
成形方法		ｱﾆｰﾙ切断	滴下	滴下
ｶﾞﾗｽ転移点（℃）		345	340	325
屈伏点（℃）		361	357	351
熱膨張係数（$\times 10^{-7}$/℃）		106	110	120
発生気体総量（$\mu L/cm^3$）		754	552	7899
流動性		×	×	○
残存泡		×	×	×
突出状の広がり		無	無	有

[0103]

[表6]

		比較例		
		t	u	v
ｶﾞﾗｽ組成（mol%）	V_2O_5	28	58	55
	P_2O_5	26	31	28
	Bi_2O_3	4	1.5	1.5
	Sb_2O_3	－	6	8
	Li_2O	2	－	－
	Na_2O	4.5	－	－
	MgO	0.5	－	－
	CaO	0.5	－	－
	BaO	5	－	－
	ZnO	19.5	1	5
	SiO_2	－	0.5	1.5
	B_2O_3	3.5	－	－
	Al_2O_3	－	2	1
	Fe_2O_3	4	－	－
	MoO_3	2.5	－	－
溶融雰囲気		大気雰囲気	大気雰囲気	大気雰囲気
溶融時の圧力		大気圧	大気圧	大気圧
ﾊﾞﾌﾞﾘﾝｸﾞ		なし	なし	あり（水蒸気）
成形方法		滴下	滴下	滴下
ｶﾞﾗｽ転移点（℃）		330	309	294
屈伏点（℃）		355	331	317
熱膨張係数（$\times 10^{-7}$/℃）		99	107	115
発生気体総量（$\mu L/cm^3$）		569	876	8122
流動性		×	×	○
残存泡		×	×	×
突出状の広がり		無	無	有

[0104] 次のようにして、表１～６に記載の各試料を作製した。

[0105] 試料ａ～ｅは、次のようにして作製された。表中に記載のガラス組成になるように、一酸化錫、オルソリン酸（８５％リン酸）、酸化亜鉛等を用いて、ガラスバッチを作製し、これをジルコニウム製坩堝に入れ、表中の雰囲気、表中の圧力下で９００℃１時間溶融した。また、試料ｅは、N_2を水中でバブリングさせて、N_2に十分に水分を含ませた後に、この気体を溶融雰囲気中に導入した。なお、ガラスバッチが完全に溶融した後、滴下成形し、滴下直後に金型プレス機で円柱形状に成型した。

[0106] 試料ｆ～ｉは、次のようにして作製された。表中に記載のガラス組成にな

るように、酸化ビスマス、水分含有率が高い酸化ホウ素、水酸化アルミ等を用いて、ガラスバッチを作製し、これを白金－ロジウム合金製坩堝に入れ、表中の雰囲気、表中の圧力下で１０００℃１時間溶融した。また、試料ｉは、O_2を水中でバブリングさせて、O_2に十分に水分を含ませた後に、この気体を溶融ガラス中でバブリングした。なお、ガラスバッチが完全に溶融した後、滴下成形し、滴下直後に金型プレス機で円柱形状に成型した。

[0107] 試料ｊ～ｌは、次のようにして作製された。表中に記載のガラス組成になるように、五酸化バナジウム、オルソリン酸（８５％リン酸）、酸化亜鉛、水分含有率が高い酸化ホウ素、水酸化アルミ等を用いて、ガラスバッチを作製し、これを白金－ロジウム合金製坩堝に入れ、表中の雰囲気、表中の圧力下で１０００℃１時間溶融した。また、試料ｌは、大気を水中でバブリングさせて、大気に十分に水分を含ませた後に、この気体を溶融ガラス中でバブリングした。なお、ガラスバッチが完全に溶融した後、滴下成形し、滴下直後に金型プレス機で円柱形状に成型した。

[0108] 試料ｍは、次のようにして作製された。表中に記載のガラス組成になるように、調合したガラスバッチを石英坩堝に入れ、溶融炉内をＡｒ置換した後、乾燥させたN_2でバブリングしながら、表中の雰囲気、表中の圧力下で９５０℃１時間溶融した。次に、溶融ガラスを滴下成形した直後に金型プレス機で円柱形状に成型した。

[0109] 試料ｎは、次のようにして作製された。表中に記載のガラス組成になるように、調合したガラスバッチを石英坩堝に入れ、溶融炉内をN_2置換した後、乾燥させたN_2でバブリングしながら、表中の雰囲気、表中の圧力下で９５０℃１時間溶融した。次に、溶融ガラスを滴下成形した直後に金型プレス機で円柱形状に成型した。

[0110] 試料ｏは、次のようにして作製された。表中に記載のガラス組成になるように、調合したガラスバッチを石英坩堝に入れ、溶融炉内を窒素置換した後、５００Ｔｏｒｒの減圧状態にし、表中の雰囲気、表中の圧力下で９００℃２時間溶融した。次に、溶融ガラスを板状になるように流し出し、アニール

処理を行った後、所定体積に切断した。

[0111] 試料ｐは、次のようにして作製された。表中に記載のガラス組成になるように、調合したガラスバッチを石英坩堝に入れ、溶融炉内をN_2置換した後、N_2を水中でバブリングさせて、N_2に過剰に水分を含ませた後に、この気体でバブリングしながら、表中の雰囲気、表中の圧力下で９５０℃１時間溶融した。次に、溶融ガラスを滴下成形した直後に金型プレス機で円柱形状に成型した。

[0112] 試料ｑは、次のようにして作製された。表中に記載のガラス組成になるように、水分含有率が低いガラス原料を用いて、ガラスバッチを作製し、これを白金坩堝に入れ、表中の雰囲気、表中の圧力下で１０００℃２時間溶融した。次に、溶融ガラスを板状になるように流し出し、アニール処理を行った後、所定体積に切断した。

[0113] 試料ｑ、ｒは、次のようにして作製された。表中に記載のガラス組成になるように、水分含有率が低いガラス原料を用いて、ガラスバッチを作製し、これを白金坩堝に入れ、表中の雰囲気、表中の圧力下で１０００℃２時間溶融した。次に、溶融ガラスをカーボン型に流し出した後、ガラスブロックを得た。なお、成型後、アニール処理は行わなかった。さらに、得られたガラスブロックを減圧環境下で再溶融した後、滴下成形した。

[0114] 試料ｓは、次のようにして作製された。表中に記載のガラス組成になるように、水分含有率が高いガラス原料を用いて、ガラスバッチを作製し、これを白金坩堝に入れ、O_2を水中でバブリングさせて、O_2に十分に水分を過剰に含ませた後に、この気体でバブリングしながら、表中の雰囲気、表中の圧力下で１０００℃２時間溶融した。次に、溶融ガラスを板状になるように流し出し、アニール処理を行った後、所定体積に切断した。

[0115] 試料ｔ、ｕは、次のようにして作製された。表中に記載のガラス組成になるように、水分含有率が低いガラス原料で調合したガラスバッチをアルミナ坩堝に入れ、表中の雰囲気、表中の圧力下で９５０℃１時間溶融した。次に、溶融ガラスを滴下成形した直後に金型プレス機で円柱形状に成型した。

[0116] 試料ｖは、次のようにして作製された。表中に記載のガラス組成になるように、水分含有率が高いガラス原料を用いて、ガラスバッチを作製し、これを白金坩堝に入れ、大気を水中でバブリングさせて、大気に十分に水分を過剰に含ませた後に、この気体でバブリングしながら、表中の雰囲気、表中の圧力下で９５０℃２時間溶融した。次に、溶融ガラスを滴下成形した直後に金型プレス機で円柱形状に成型した。

[0117] 得られた各試料につき、ガラス転移点、屈伏点、熱膨張係数、発生気体総量、流動性、残存泡、突出上の広がりを評価した。

[0118] ガラス転移点、屈伏点および熱膨張係数は、押棒式熱膨張計（リガク製ＴＭＡ）で測定した値である。測定試料の寸法は、２０×５ｍｍφとした。なお、熱膨張係数は、３０～２５０℃の温度範囲で測定した値である。

[0119] 次のようにして、発生気体総量を評価した。各試料を粉末状にならないように破砕して、体積３５ｍｍ^{3}の破片とし、測定試料とした。測定試料を測定装置内に投入した後、測定装置内の大気を油回転ポンプ（ロータリーポンプ）で排気した上で、昇温脱離分析用回路に切り替え、ターボ分子ポンプで真空排気した。系内の圧力が安定する１．０×１０$^{-5}$Ｐａから３．０×１０$^{-5}$Ｐａの圧力下になるまで真空排気を続けた。この範囲の圧力に到達した時点で、ポンプの動作条件を維持した上で、測定試料を毎分１５℃で室温から７００℃まで加熱した。加熱の際、発生した気体を質量分析計に導入し、気体総量を測定した。なお、質量分析で得られたマススペクトルを解析すると、気体総量を算出することができる。

[0120] 次のようにして、流動性、残存泡、突出上の広がりを評価した。上記方法により、各試料を外径５．３ｍｍφ、高さ３．０ｍｍの円柱状に成形（成型）し、これを□４０ｍｍ×０．５ｍｍ厚のＳＵＳ３０４製ステンレス基板上に載置し、真空焼成炉で焼成した。焼成条件は、室温から４００℃まで２０℃／分で昇温し、４００℃で２０分間保持した上で、４００℃から５００℃まで２０℃／分で昇温し、５００℃で２０分間保持した後、室温まで２０℃／分で降温する条件とした。なお、金属製真空二重容器の実生産は、一般的

にバッチ移動式（個別に温度制御された真空焼成炉間を移動させる方法）であるため、昇温速度を２０℃／分に設定した。真空条件は、ロータリーポンプとターボ分子ポンプを併用し、昇温前に１×１０$^{-2}$Ｐａから１×１０$^{-3}$Ｐａの圧力に減圧した後、ポンプの動作条件を３００℃に降温するまで維持する条件とした。最後に、焼成後の各試料の外径を４点測定し、その平均値が９ｍｍ以上であれば「○」、９ｍｍ未満であれば「×」として、流動性を評価した。また、焼成後の各試料の断面を観察し、１ｍｍ以上の泡が残存していない場合を「○」、１ｍｍ以上の泡が残存している場合を「×」として、残存泡を評価した。さらに、焼成後の各試料について、泡の破裂に起因する突出状の広がり（図８参照）の有無を確認した。

[0121] 表１～６から明らかなように、試料ａ～ｌは、発生気体総量が所定範囲内であるため、流動性、残存泡の評価が良好であり、突出状の広がりを確認することができた。一方、試料ｍ～ｖは、発生気体総量が所定範囲外であるため、流動性および／または残存泡の評価が不良であった。そして試料ｍ～ｏ、ｑ、ｒ、ｔ、ｕは突出状の広がりを確認できなかった。

符号の説明

[0122] １ 外容器

２ 中空部

３ 内容器

４ 凹部（窪み）

５ 封止ガラス

６ 排気口

１０ 金属製真空二重容器

請求の範囲

[請求項1] 金属製真空二重容器に設けられた排気口を真空封止するための封止ガラスにおいて、

真空封止工程で排気口の鉛直上方以外の位置に封止ガラスが載置される構造の金属製真空二重容器に用いられるとともに、

実質的にＰｂ成分を含有せず、

真空状態で３０℃から７００℃まで１５℃／分で昇温した時に発生する気体総量が９００～７０００μＬ／ｃｍ^{3}であることを特徴とする封止ガラス。

[請求項2] 真空状態で３０℃から７００℃まで１５℃／分で昇温した時に発生する気体総量が１５００～５０００μＬ／ｃｍ^{3}であることを特徴とする請求項１に記載の封止ガラス。

[請求項3] 昇温前に、真空ポンプを用いて１．０×１０$^{-5}$から３．０×１０$^{-5}$Ｐａの圧力に減圧した後、真空ポンプの動作条件を維持した上で、７００℃まで昇温した時に発生する気体総量が９００～７０００μＬ／ｃｍ^{3}であることを特徴とする請求項１に記載の封止ガラス。

[請求項4] 昇温前に、真空ポンプを用いて１．０×１０$^{-5}$から３．０×１０$^{-5}$Ｐａの圧力に減圧した後、真空ポンプの動作条件を維持した上で、７００℃まで昇温した時に発生する気体総量が１５００～５０００μＬ／ｃｍ^{3}であることを特徴とする請求項１に記載の封止ガラス。

[請求項5] 滴下成形法で成形されてなることを特徴とする請求項１～４のいずれかに記載の封止ガラス。

[請求項6] 溶融ガラスを成形型に流し出すことで作製されてなることを特徴とする請求項１～４のいずれかに記載の封止ガラス。

[請求項7] ガラス組成として、モル%表示で、ＳｎＯ　３０～７０%、P_2O_5　１５～４０%、ＺｎＯ　０～２０%、ＭｇＯ　０～２０%、Al_2O_3　０～１０%、SiO_2　０～１５%、B_2O_3　０～３０%、WO_3　０～２０%、$Li_2O+Na_2O+K_2O+Cs_2O$　０～２０%

含有することを特徴とする請求項１～６のいずれかに記載の封止ガラス。

[請求項8] ガラス組成として、モル%表示で、Bi_2O_3 ２０～５５%、B_2O_3 １０～４０%、ＺｎＯ ０～３０%、ＢａＯ＋ＳｒＯ ０～１５%、ＣｕＯ ０～２０%、Al_2O_3 ０～１０%含有することを特徴とする請求項１～６のいずれかに記載の封止ガラス。

[請求項9] ガラス組成として、モル%表示で、V_2O_5 ２０～６０%、P_2O_5 １０～４０%、Bi_2O_3 ０～３０%、TeO_2 ０～４０%、Sb_2O_3 ０～２５%、$Li_2O+Na_2O+K_2O+Cs_2O$ ０～２０%、ＭｇＯ＋ＣａＯ＋ＳｒＯ＋ＢａＯ ０～３０%含有することを特徴とする請求項１～６のいずれかに記載の封止ガラス。

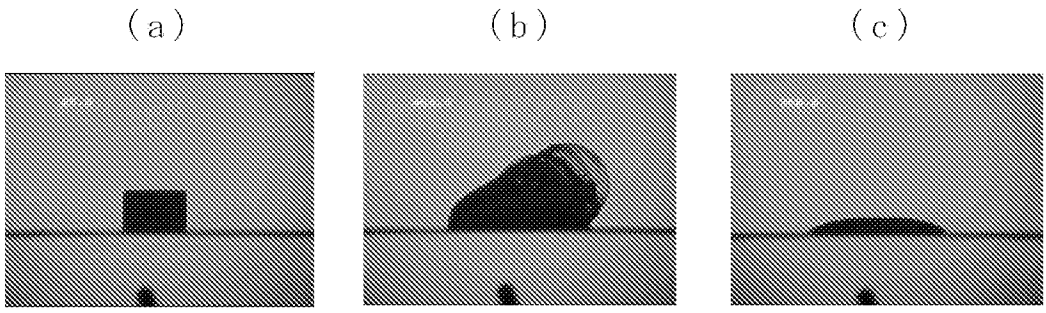
[請求項10] 金属製真空二重容器に設けられた排気口を真空封止する金属製真空二重容器の封止方法において、

実質的にＰｂ成分を含有しない封止ガラスを用いるとともに、

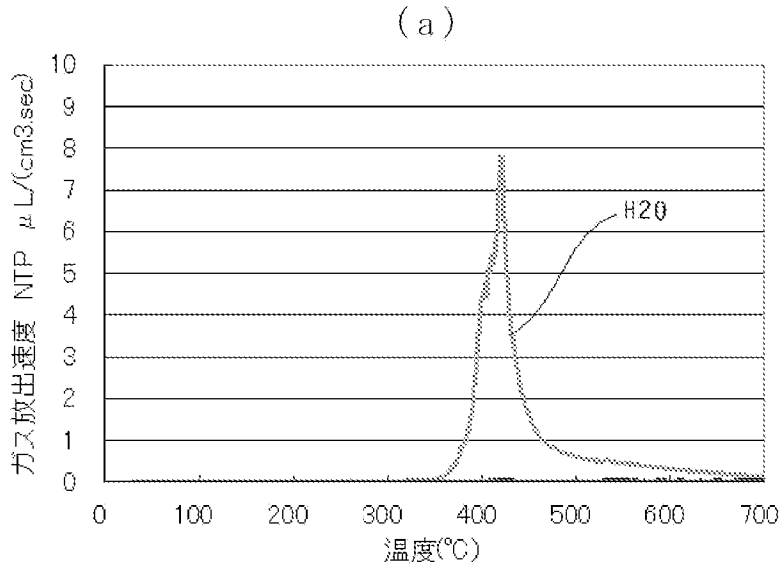
封止ガラスを排気口の鉛直上方以外の位置に載置した後、

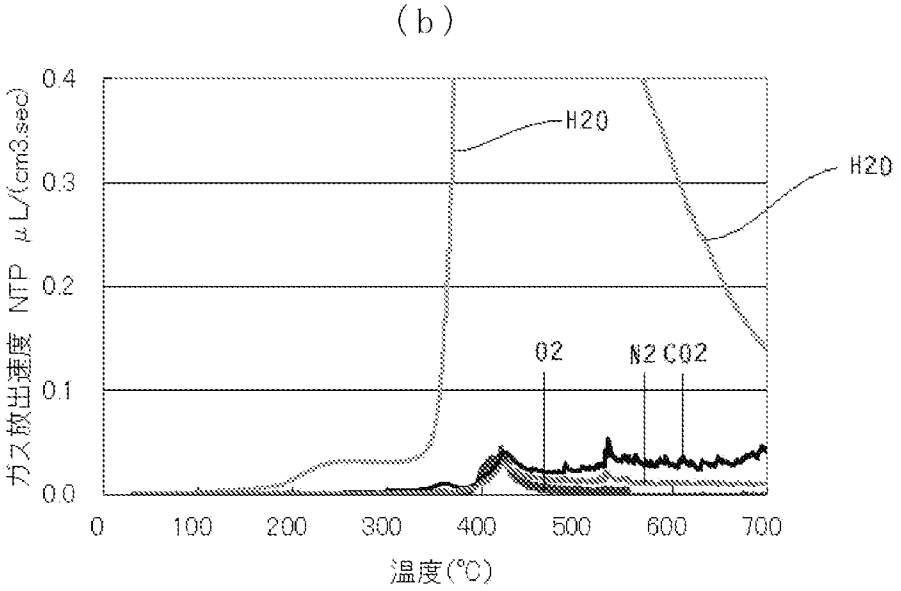
真空封止工程で、封止ガラスから気体を発生させつつ、封止ガラスを排気口に到達させて、排気口を真空封止することを特徴とする金属製真空二重容器の封止方法。

[図1]

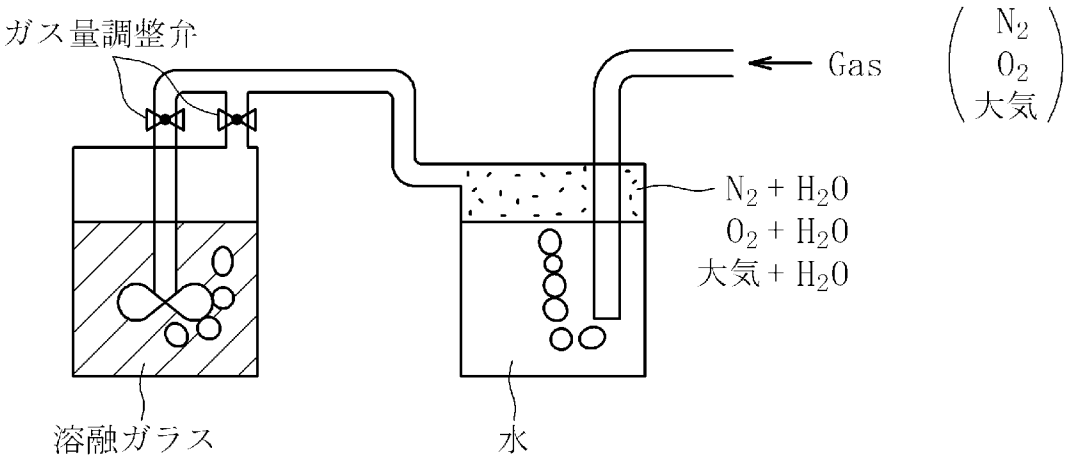

(a)
(b)
(c)

[図2]

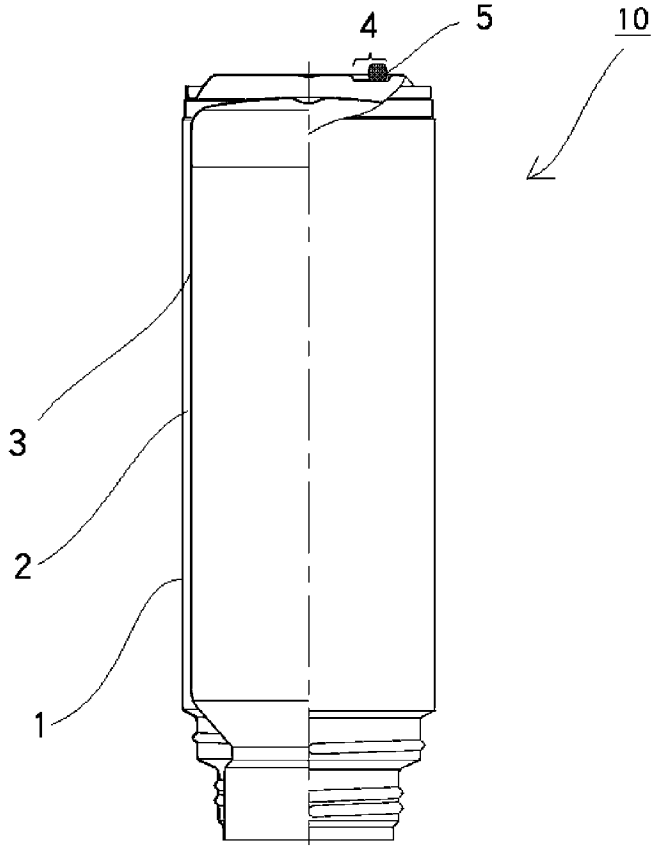

(a)
ガス放出速度 NTP μL/(cm3.sec)
H20
温度(℃)


(b)
ガス放出速度 NTP μL/(cm3.sec)
H20
H20
02
N2 C02
温度(℃)

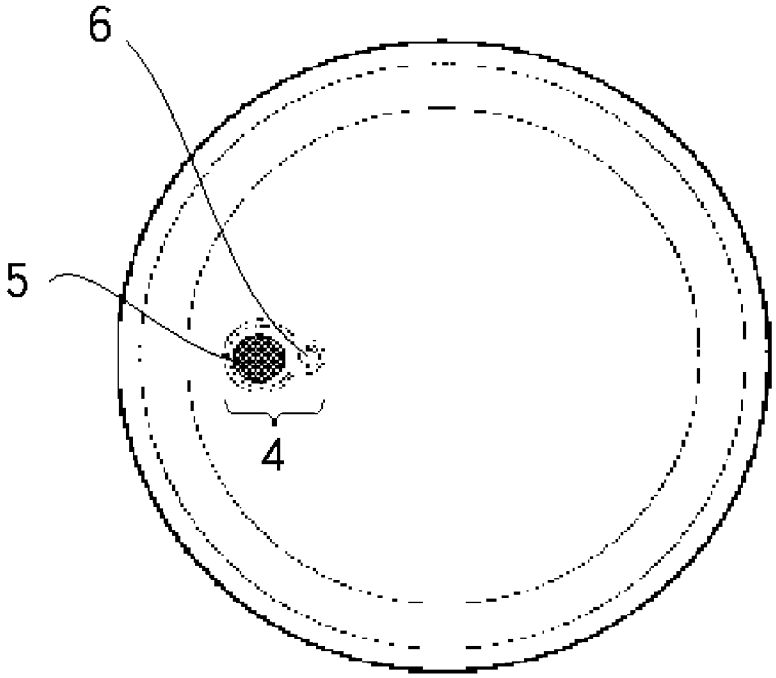
[図3]



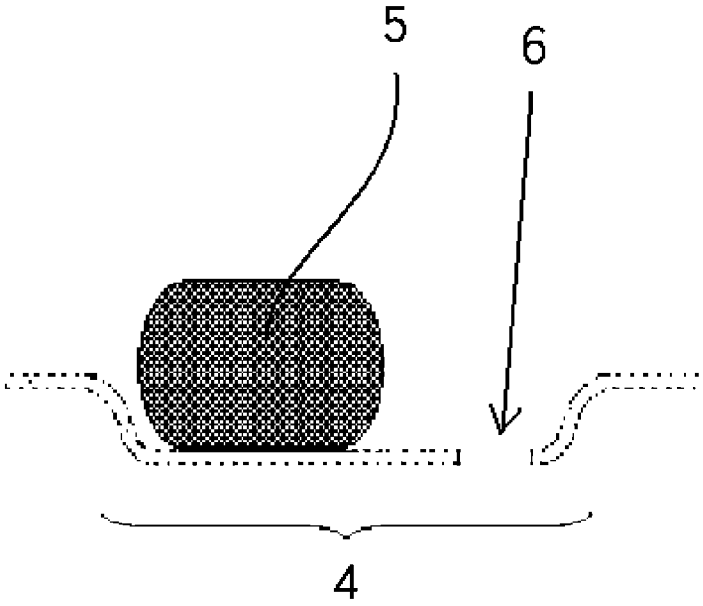
[図4]



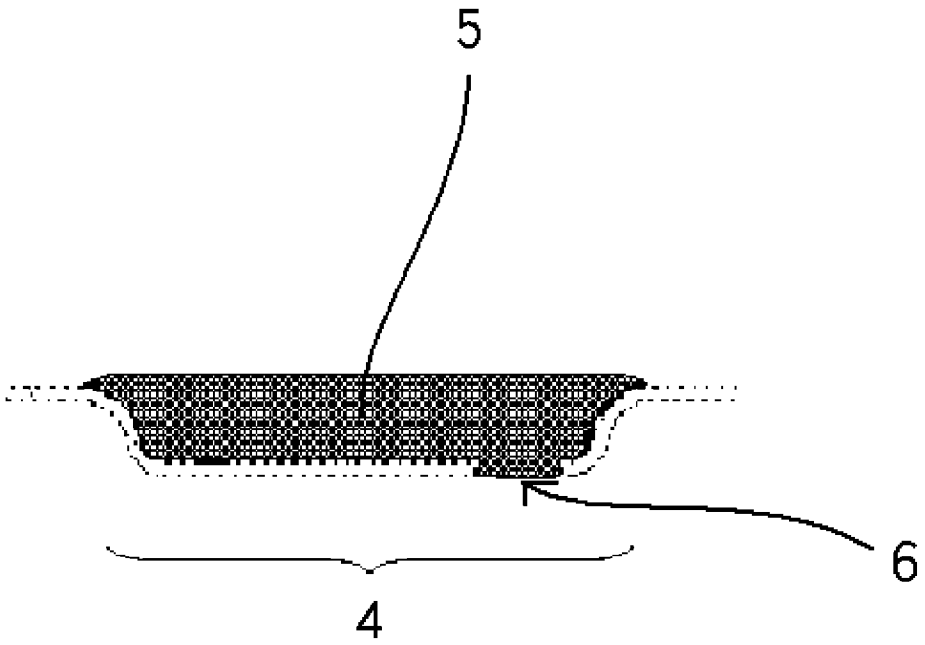
[図5]



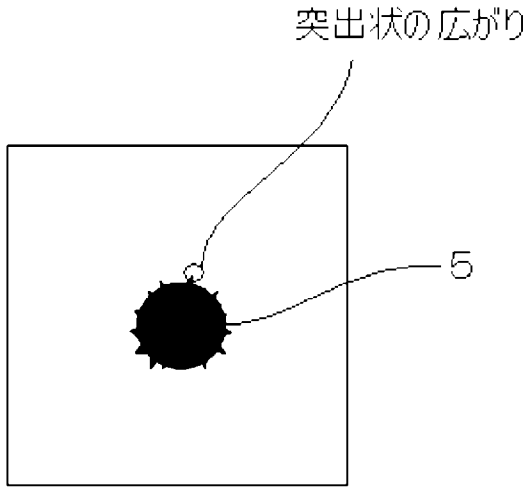
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/060080

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C03C8/08(2006.01)i, *A47J41/02*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C03C1/00-14/00, A47J41/02

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 1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-67406 A (Asahi Techno Glass Corp.), 04 March, 2004 (04.03.04), Claims 1 to 3; Par. No. [0001]; table 1 (Family: none)	1-7,10
Y	JP 2005-350314 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 22 December, 2005 (22.12.05), Claims 1, 2, 4; tables 1, 2, f-i (Family: none)	1-7,10
Y	JP 2008-24558 A (Nihon Yamamura Glass Co., Ltd.), 07 February, 2008 (07.02.08), Claims 1, 2; table 1, example 1 & WO 2008/013028 A1	1-6,8,10

☒ 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	Date of mailing of the international search report
17 August, 2009 (17.08.09)	25 August, 2009 (25.08.09)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/060080

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-348152 A (Tiger Corp.), 04 December, 2002 (04.12.02), Claims 7, 8; Par. No. [0001]; table 1, example 1 & KR 2002-0090921 A & CN 1387815 A	1-6,8,10
Y	JP 2006-290665 A (Kyoto Hoka Gishu Tuan Kofun Yugen Koshi), 26 October, 2006 (26.10.06), Claims 1, 2; table 1, first type (Family: none)	1-6,9
Y	JP 2001-106548 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 17 April, 2001 (17.04.01), Claim 1; Par. Nos. [0019], [0026], [0027]; table 2 (Family: none)	1-9
Y	JP 10-165 A (Tiger Corp.), 06 January, 1998 (06.01.98), Claim 1; Par. Nos. [0016] to [0037], [0049]; Figs. 1 to 12 (Family: none)	10

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００９／０６００８０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C03C8/08(2006.01)i, A47J41/02(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.　C03C1/00-14/00, A47J41/02

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	１９７１－２００９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００９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）

INTERGLAD

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
Ｙ	ＪＰ　２００４－６７４０６　Ａ（旭テクノグラス株式会社）２００４．０３．０４，請求項１－３，段落【０００１】，表１（ファミリーなし）	１－７，１０
Ｙ	ＪＰ　２００５－３５０３１４　Ａ（日本電気硝子株式会社）２００５．１２．２２，請求項１，２，４，表１，表２のｆ－ｉ（ファミリーなし）	１－７，１０

☑　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 １７．０８．２００９	国際調査報告の発送日 ２５．０８．２００９
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｔ　３９４８ 相田　悟 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
Ｙ	ＪＰ　２００８－２４５５８　Ａ（日本山村硝子株式会社）　２００８．０２．０７，請求項１，２，表１の実施例１ ＆　ＷＯ　２００８／０１３０２８　Ａ１	１－６，８，１０
Ｙ	ＪＰ　２００２－３４８１５２　Ａ（タイガー魔法瓶株式会社）　２００２．１２．０４，請求項７，８，段落【０００１】，表１の実施例１ ＆　ＫＲ　２００２－００９０９２１　Ａ ＆　ＣＮ　１３８７８１５　Ａ	１－６，８，１０
Ｙ	ＪＰ　２００６－２９０６６５　Ａ（京▲東▼方科技集▲とぅあん▼股▲分▼有限公司）２００６．１０．２６，請求項１，２，表１の第一種（ファミリーなし）	１－６，９
Ｙ	ＪＰ　２００１－１０６５４８　Ａ（日本電気硝子株式会社）　２００１．０４．１７，請求項１，段落【００１９】，【００２６】，【００２７】，表２（ファミリーなし）	１－９
Ｙ	ＪＰ　１０－１６５　Ａ（タイガー魔法瓶株式会社）１９９８．０１．０６，請求項１，段落【００１６】－【００３７】，【００４９】，図１－１２（ファミリーなし）	１０