

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年1月18日(18.01.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/012202 A1

(51) 国際特許分類:
C03B 19/06 (2006.01)

阪市大口町 1 5 1 0 番地 セントラル硝子
株式会社 硝子研究所内 Mie (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/022436

(22) 国際出願日: 2017年6月19日(19.06.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2016-139893 2016年7月15日(15.07.2016) JP

(71) 出願人: セントラル硝子株式会社
(CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/
JP]; 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部 5
2 5 3 番地 Yamaguchi (JP).

(72) 発明者: 木田 貴久(KIDA, Takahisa); 〒5150001
三重県松阪市大口町 1 5 1 0 番地 セントラ
ル硝子株式会社 硝子研究所内 Mie (JP). 中
野 雄貴(NAKANO, Yuki); 〒5150001 三重県松

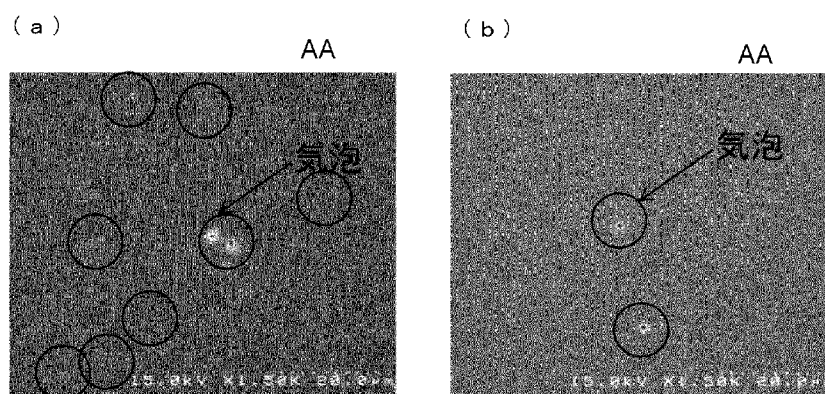
(74) 代理人: 小林 博通, 外(KOBAYASHI, Hiromichi
et al.); 〒1040044 東京都中央区明石町 1 番
2 9 号 掖済会ビル S H I G A 内外国
特許事務所内 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING GLASS MEMBER

(54) 発明の名称: ガラス部材の製造方法

[図2]



AA Air bubbles

(57) Abstract: Provided is a method for manufacturing a glass member by firing a glass powder characterized by including: a blending step of dry blending a filler powder, in which primary particles having a primary particle size of 50 nm or less are aggregated, with a glass powder, in which the average particle size D_{50} is larger than the primary particle size of the filler powder, to obtain a mixture; and a firing step of firing the mixture. The filler powder is contained in an amount of 0.01 to 10 wt% with respect to the total amount of the glass powder and the filler powder, and the blending step is carried out by blending while applying a force of 1 N/cm^2 or greater. In this method, the generation of air bubbles can be suppressed during firing.

[続葉有]



WO 2018/012202 A1

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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))

(57) 要約: 開示されているのは、ガラス粉末を焼成して得るガラス部材の製造方法であって、一次粒子径が 50 nm 以下の凝集したフィラー粉末と、該フィラー粉末の一次粒子径より平均粒子径 D_{50} が大きいガラス粉末と、を乾式混合し混合物を得る混合工程、及び該混合物を焼成する焼成工程を有し、該フィラー粉末は、該ガラス粉末と該フィラー粉末の合計量に対して $0.01 \sim 10\text{ wt}\%$ 含有されるものであり、該混合工程は、 1 N/cm^2 以上の力を加えながら混合を行うものであることを特徴とするガラス部材の製造方法である。この方法では、焼成時に気泡の発生を抑制できる。

明 細 書

発明の名称： ガラス部材の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、封止材料、封着材料、電極材料及び被覆材料等に用いられるガラス粉末を焼成して得るガラス部材に関するものであり、特に透明性を向上させたガラス部材に関する。

背景技術

[0002] 従来から接着材料や封着材料、及び電極材料や絶縁のための被覆等に用いられる材料として、化学的耐久性や耐熱性に優れたガラス粉末を加熱して焼成したガラス部材が使用されている。このようなガラス部品は、例えばガラス粉末を有機ビヒクルに混合してペースト状にしたガラスペーストを所望の形状に塗布した後に焼成することによって得たり、ガラス粉末をプレス成形等によって所望の形状とした後に焼成することによって得ることが可能である。

[0003] 上記のようにガラス粉末を焼成する場合、ガラスの融点温度より低く、かつガラスの軟化点より高い温度で加熱を行う。通常、このような温度でガラス粉末を加熱すると、加熱中のガラスの流動不足により、焼成後のガラス部材内に気泡が残留することが多い。気泡が残留するとガラス部材内で散乱が生じるようになる為、ガラス部材の透明性が低下する。ガラス部材に透明性が要求されないような、例えば電子デバイスの保護材や封着材、絶縁材等として用いる場合、気泡によって機械的強度の低下や、絶縁破壊が生じ易くなる等の問題がある。

[0004] ガラス粉末の焼成時に発生する気泡を抑制するためには、真空中で焼成するのが有効である事が知られているが、この方法は高コストであり、また、作業が煩雑になるという問題がある。そこで、例えば特許文献1では、ガラス粉末と蛍光体粉末の混合粉末を加熱した後に、プレスしながら成型型を用いて成型することによって、上記の気孔を解消している。

[0005] また、特許文献2には、ガラス粉末と蛍光体粉末を混合した混合粉末を、減圧雰囲気下に治具で加圧しながら加熱し、内部に気泡が発生するのを抑制する方法が開示されている。

[0006] また、特許文献3には、DTA曲線から算出される T_s と T_g との差(ΔT_{gs})が50～105℃であるガラス粉末を用いることによって、気泡を抑制する方法が開示されている。当該文献では、焼成温度域において急峻な粘性曲線を示すガラスを使用することで、焼成時のガラスの粘度を低下させている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2012-180488号公報

特許文献2：特開2010-083704号公報

特許文献3：国際公開WO2014/050684

発明の概要

[0008] 前述したように、ガラス粉末を焼成してガラス部材を得る場合、焼成時に気泡が発生することがある。このような気泡はガラス部材の透明性を低下させる為、例えば光学物品等に用いる場合、性能を低下させてしまうという問題があった。また、例えば封着材、絶縁材等として用いる場合、気泡によって機械的強度の低下や、絶縁破壊が生じ易くなる等の問題があった。

[0009] 以上より、本発明は焼成時に気泡の発生を抑制可能なガラス部材の製造方法を得ることを目的とした。

[0010] 本発明者らが鋭意検討を行ったところ、ガラス粉末と、一次粒子径が50nm以下のフィラー粉末（以下、「ナノフィラー粉末」と記載することもある）とを、フィラー粉末を解すように乳鉢等で押圧を加えながら混合した混合物を焼成すると、気泡の発生が大幅に抑制出来ることがわかった。一方で、力を加えず単純に混合したり、有機ビヒクルと合わせて混練するだけでは上記の効果が得られなかった。

[0011] 上記のナノフィラー粉末は、粒子が小さいために通常は複数の粒子が凝集

した凝集物になっている。具体的なメカニズムは不明だが、所定値以上の押圧を加えることによって、この凝集物の粒子間にせん断力が加わり凝集物が解れ、該ナノフィラー粉末がガラス粉末表面に付着した結果、泡の発生が抑制可能になったと推測される。

[0012] すなわち、本発明は、ガラス粉末を焼成して得るガラス部材の製造方法において、一次粒子径が50nm以下の凝集したフィラー粉末と、該フィラー粉末の一次粒子径より平均粒子径 D_{50} が大きいガラス粉末と、を乾式混合し混合物を得る混合工程、及び該混合物を焼成する焼成工程を有し、該フィラー粉末は、該ガラス粉末と該フィラー粉末の合計量に対して0.01～10wt%含有されるものであり、該混合工程は、 1 N/cm^2 以上の力を加えながら混合を行うものであることを特徴とするガラス部材の製造方法である。

[0013] また、本発明は、ガラス粉末を焼成して得るガラス部材の製造方法において、一次粒子径が50nm以下の凝集したフィラー粉末と、該フィラー粉末の一次粒子径より平均粒子径 D_{50} が大きいガラス粉末と、を乾式混合し混合物を得る混合工程、及び該混合物を焼成する焼成工程を有し、該フィラー粉末は、該ガラス粉末と該フィラー粉末の合計量に対して0.01～10wt%含有されるものであり、該混合工程は、混合機を用いて前記混合物を混合するものであり、該混合機が、回転羽根、回転ロータ、材料を装置壁面に衝突させる装置、又は超音波発生装置を搭載した混合機であることを特徴とするガラス部材の製造方法である。

[0014] 本明細書の「一次粒子径」や「平均粒子径 D_{50} 」は、レーザー回折型粒子径測定装置（日機装株式会社製、マイクロトラック）を用いて測定した値を用いた。測定は水に測定サンプルを分散させた後、レーザー光を照射することで散乱・回折光を得て、その光強度分布から装置に設定されたプログラムに準じて測定サンプルの粒子の大きさを算出して求めた。

[0015] また、本明細書において、「泡の抑制」が可能か否かについては、可視光透過率を分光光度計（U4000、HITACHI社製）を用いて判断を行った。本実施例及び比較例において、ナノフィラー粉末を含有しなかったサ

ンプルを作成し、可視光線透過率を測定したところ55%であった為、本明細書においては可視光線透過率が60%以上となった時に、泡の抑制が出来ていると判断した。

発明の効果

[0016] 本発明により、焼成時に気泡の発生を抑制可能なガラス部材の製造方法を得ることが可能となった。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]本発明の実施例において、混合前のガラス粉末（a）、混合前のナノフィラー粉末（b）、乳鉢で混合した混合物（c）、及び回転羽根を有する混合機で混合した混合物（d）の表面を撮影した図面代用電子顕微鏡写真である。

[図2]本発明の実施例及び比較例において、比較例1（a）及び実施例1（b）の焼成後のサンプルの断面を撮影した図面代用電子顕微鏡写真である。

詳細な説明

[0018] 1：各種材料

以下に、本発明で用いる各種材料について説明する。

[0019] （混合物）

本明細書における「混合物」とは、少なくともガラス粉末とナノフィラー粉末を有するものである。また、後述するように、上記のガラス粉末とナノフィラー粉末との混合物の他に任意の材料を混合する場合は、ガラス粉末とナノフィラー粉末を乾式混合した混合物を混合物A、該混合物Aに他の材料を混合した混合物を混合物Bとする。また、ガラス粉末やナノフィラー粉末等は固体であり、以下、混合物中に含まれる固体を「固形分」と記載することもある。

[0020] 上記の混合物Aは粉末であり、後の焼成工程を行う前に、加圧成型等を行ってペレット状にしてもよい。また、用途に応じて粉末状のまま用いてもよい。

[0021] 上記の混合物Bが有機ビヒクルを混合する場合は、後の焼成工程を行う前

に、ガラスペーストや後述するグリーンシートとしてもよい。また、有機ビヒクルを混合しない場合は、混合物Aと同様にペレット状や粉末状としてもよい。

[0022] (ガラス粉末)

ガラス粉末の成分は特に限定するものではなく、求められる性質に応じて各種成分を好適に用いることが可能である。例えば、軟化点の低いものとしては、ビスマス系ガラス、リン酸系ガラス、フッ化物ガラス、バナジウム系ガラス、テルル系ガラス、バナジウム-テルル系ガラス等が挙げられる。また、ガラス部材が光学物品に用いられる場合は、着色が少ないものや可視光線透過率の高いガラスが求められ、例えば $\text{SiO}_2\text{-RO-R}_2\text{O}$ 系ガラス、 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-RO}$ 系ガラス、 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-RO-R}_2\text{O}$ 系ガラス、 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-RO-R}_2\text{O}$ 系ガラス、 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-RO}$ 系等が挙げられる。尚、「RO」とはアルカリ土類金属酸化物、「 R_2O 」とはアルカリ金属酸化物を示すものとする。

[0023] ガラス粉末として、平均粒子径 D_{50} がナノフィラー粉末の一次粒子径より大きいものを用いる。ナノフィラー粉末は通常凝集しており、ナノフィラー粉末のみに力を加えて一旦凝集物を解して分散させたとしても、すぐに再凝集してしまう。この時、ナノフィラー粉末よりも粒子径の大きいガラス粉末が存在することによって、ナノフィラー粉末がガラス粉末表面に付着し、結果的に凝集を抑制することが可能となる。ガラス粉末の平均粒子径 D_{50} は、過度に大きいと気泡を低減する効果を得難くなるため、 $1\sim 30\mu\text{m}$ の範囲内とするのが好ましい。また、より好ましくは $15\mu\text{m}$ 以下としてもよい。

[0024] (フィラー粉末)

ナノフィラー粉末は通常、粒子同士が物理的に吸着し合うことによって凝集しているものであり、特に何も操作を施さない場合、上記の凝集した凝集物が解れることはない。本発明では、 $1\text{N}/\text{cm}^2$ 以上の力を加えながら乾式混合を行うことによって凝集物を解し、ガラス粉末の表面にナノフィラー粉末を付着させたものである。また、上記の「解す」とは、完全に粒子を1つ

1つに分離することのみを指すものではなく、ガラス粉末の表面に付着する程度の大きさまで凝集物が分離出来ればよいものとする。

[0025] ナノフィラー粉末は、ガラス粉末を焼成する際の加熱温度に耐えられる耐熱性を有していればよい。また、ガラス粉末に付着しやすいものが好ましく、例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、マグネシア等の無機粒子が挙げられ、複数種類を用いてもよい。

[0026] ナノフィラー粉末は一次粒子径が50nm以下のものを用いる。50nmを超えると、ガラス粉末に付着し難くなることがある。また、ガラス部材を光学物品に用いる場合は、ナノフィラー粉末によって散乱等が生じ、得られる光学特性を損なう可能性がある。下限値は特に限定するものではないが、例えば1nm以上としてもよい。

[0027] ナノフィラー粉末の含有量は、ガラス粉末とナノフィラー粉末の合計量に対して0.01～10wt%となるように混合する。0.01wt%未満だと得られる効果が小さく、10wt%を超えると可視光線透過率が低下したり、ガラス粉末の焼成が不十分になってしまうことがある。また、好ましくは5wt%以下としてもよい。

[0028] (蛍光体粉末)

本発明は気泡を低減するものであることから、可視光線透過率の低下や不必要な光散乱を抑制することが出来る為、特に光学物品として用いるのが好ましい。光学物品として使用する場合、ガラス部材内に蛍光体粉末を含有させ、波長変換部材として用いるのが好ましい。

[0029] 蛍光体粉末としては、例えば、酸化物、酸窒化物、窒化物、酸硫化物、硫化物、アルミン酸塩化物、ハロリン酸塩化物、フッ化物及びYAG系化合物からなる群から選ばれる少なくとも1つの蛍光体を用いるのが好適である。また、複数種類の蛍光体を用いてもよい。

[0030] 上記の窒化物蛍光体としては、例えば赤色蛍光体として、 $(Sr, Ca) AlSiN_3 : Eu$ 蛍光体、 $CaAlSiN_3 : Eu$ 蛍光体、 $(Ba, Sr)_2 Si_5 N_8 : Eu$ 蛍光体、黄色蛍光体として、 $La_3 Si_6 N_{11} : Ce$ 蛍光体、

酸窒化物蛍光体としては、例えば赤色蛍光体として、 $\text{CaAlSi}(\text{ON})_3$: Eu 蛍光体、 $\alpha\text{-SiAlON}$: Eu 蛍光体、緑色蛍光体として、 $\beta\text{-SiAlON}$: Eu 蛍光体、 $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$: Eu 蛍光体、 $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$: Eu 蛍光体が挙げられる。

[0031] また、酸化物蛍光体としては、例えば、黄色蛍光体として、 $(\text{Y}, \text{Gd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: Ce 蛍光体、 $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: Ce 蛍光体、 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: Ce 蛍光体、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})_2\text{SiO}_4$: Eu 蛍光体、緑色蛍光体として、 $\text{Y}_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}$: Ce^{3+} 蛍光体、 $(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{SiO}_4$: Eu 蛍光体、 CaSc_2O_4 : Ce 蛍光体、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$: Eu、Mn 蛍光体、 SrAl_2O_4 : Eu 蛍光体、赤色蛍光体として、 $(\text{Sr}, \text{Ba})_3\text{SiO}_5$: Eu 蛍光体等が挙げられる。

[0032] また、硫化物蛍光体としては、例えば緑色蛍光体として、 $\text{ZnS} : \text{Cu}$, Al 蛍光体、 $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{Ga}_2\text{S}_4$: Eu 蛍光体、赤色蛍光体として、 $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{S} : \text{Eu}$ 蛍光体、近赤外蛍光体として、 $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S} : \text{Cu}$ 蛍光体が挙げられる。酸硫化物蛍光体としては、例えば赤色蛍光体として、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}$ 蛍光体、 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}$ 蛍光体、 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}$ 蛍光体等が挙げられる。

[0033] 使用する蛍光体粉末の平均粒子径 D_{50} は、特に限定するものではないが、ガラス粉末と混合し易くする目的で、ガラス粉末と同程度としてもよい。例えば、 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 程度としてもよい。

[0034] 蛍光体粉末の含有量は発光効率や演色性が最適になるように調整すればよいが、蛍光体粉末が多くなりすぎると焼結しにくくなったり、励起光が効率良く蛍光体粉末に照射されないことがある。また、含有量が少なすぎると十分に発光させることが難しくなる。よって、蛍光体粉末の含有量が、混合物内の固形分の全質量に対して $0.01 \sim 95$ 体積%となるように混合することが好ましい。

[0035] (無機フィラー)

ガラス部材の線膨張係数を適した範囲に調整することを目的として、無機

フィラーを混合してもよい。無機フィラーとしては公知のものを用いればよく、例えばジルコン、ムライト、シリカ、チタニア、及びアルミナ等が使用できる。また、ここで言う無機フィラーは、従来より広く用いられている無機フィラーを指し、前述したナノフィラー粉末とは粒子径が異なっている。例えば、平均粒子径 D_{50} で $0.5 \sim 100 \mu m$ 程度としてもよい。

[0036] 無機フィラーの含有量は適宜調整すれば良いが、例えば混合物中のガラス粉末と無機フィラーの合計量に対して、 0.1 質量%以上、 40 質量%以下となるように混合してもよい。

[0037] (有機ビヒクル)

ガラス部材を封止材や接着材、電極材等として用いる場合、一般的に、ガラス粉末を液体中に分散させてガラスペーストとし、所望の位置に塗布後焼成を行うことによってガラス部材を得る方法が知られている。この時、ガラス粉末を分散させる液体として有機ビヒクルが広く用いられており、本発明においても使用することが可能である。

[0038] 有機ビヒクルは、有機溶剤と有機バインダーとからなるものであり、ガラスペーストを焼成させた後に燃焼、分解、又は揮発等により消失するものである。尚、有機バインダーとはガラス粉末をガラスペースト中に分散・担持させるものである。有機溶剤及び有機バインダーは適宜選択されればよく、焼成時にガラスペーストから除去できれば特に限定するものではない。

[0039] 有機溶剤は、 N 、 N' -ジメチルホルムアミド (DMF)、 α -テルピネオール、 γ -ブチルラクトン (γ -BL)、テトラリン、ブチルカルビトールアセテート、酢酸エチル、酢酸イソアミル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、 $2,2,4$ -トリメチルー $1,3$ -ペンタンジオールモノ (2 -メチルプロパノアート)、ベンジルアルコール、トルエン、 3 -メトキシ- 3 -メチルブタノール、 n -ペンタノール、 4 -メチルペンタノール、シクロヘキサノール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレ

ングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレンカーボネート、ジメチルスルホキシド（DMSO）、N-メチル-2-ピロリドン等が使用可能である。特に、 α -テルピネオールは、樹脂等の溶解性が良好であるため、好ましい。

[0040] 有機バインダーは、例えば、アクリル酸エステル（アクリル樹脂）、エチルセルロース、ポリエチレングリコール誘導体、ニトロセルロース、ポリメチルスチレン、ポリエチレンカーボネート、メタクリル酸エステル等が使用可能である。特に、アクリル酸エステル、ニトロセルロース、エチルセルロースは、熱分解性が良好であるため、好ましい。

[0041] 混合物に対する有機ビヒクルの含有量は、ガラスペーストとした際の塗布や有機ビヒクルの揮発が良好であれば特に限定するものではない。

[0042] 2：ガラス部材の製造方法

以下に本発明のガラス部材の製造方法について記載する。第1の発明は、ガラス粉末を焼成して得るガラス部材の製造方法において、一次粒子径が50 nm以下の凝集したフィラー粉末と、該フィラー粉末の一次粒子径より平均粒子径 D_{50} が大きいガラス粉末と、を乾式混合し混合物を得る混合工程、及び該混合物を焼成する焼成工程を有し、該フィラー粉末は、該ガラス粉末と該フィラー粉末の合計量に対して0.01～10 wt %含有されるものであり、該混合工程は、 1 N/cm^2 以上の力を加えながら混合を行うものであることを特徴とするガラス部材の製造方法である。

[0043] 第2の発明は、ガラス粉末を焼成して得るガラス部材の製造方法において、一次粒子径が50 nm以下の凝集したフィラー粉末と、該フィラー粉末の一次粒子径より平均粒子径 D_{50} が大きいガラス粉末と、を乾式混合し混合物を得る混合工程、及び該混合物を焼成する焼成工程を有し、該フィラー粉末は、該ガラス粉末と該フィラー粉末の合計量に対して0.01～10 wt %含有されるものであり、該混合工程は、混合機を用いて前記混合物を混合するものであり、該混合機が、回転羽根、回転ロータ、材料を装置壁面に衝突さ

せる装置、又は超音波発生装置を搭載した混合機であることを特徴とするガラス部材の製造方法である。

[0044] また、本発明の好適な実施形態の1つは、前記混合工程が、前記フィラー粉末と前記ガラス粉とを乾式混合して混合物Aを得る1次混合工程、及び該混合物Aと、ガラス粉末、蛍光体粉末、無機フィラー、及び有機ビヒクルからなる群から選ばれる少なくとも1つとを混合して混合物Bを得る2次混合工程、を有し、該第1次混合工程が、 1 N/cm^2 以上の力を加えながら混合を行う、又は回転羽根、回転ロータ、材料を装置壁面に衝突させる装置、若しくは超音波発生装置を搭載した混合機を用いて混合を行うものであることを特徴とするガラス部材の製造方法である。

[0045] (混合工程)

第1の発明における混合工程は、一次粒子径が 50 nm 以下の凝集したフィラー粉末と、該フィラー粉末の一次粒子径より平均粒子径 D_{50} が大きいガラス粉末と、を混合し混合物を得るものである。その際、 1 N/cm^2 以上の力を加えながら乾式で混合を行うことによって、ガラス粉末の表面にフィラー粉末を付着させる。好ましくは 1.2 N/cm^2 以上としてもよい。また、上限値は特に限定するものではなく、装置や器具を破壊しない程度であればよい。なお、上記の「力を加える」とは、混合されているガラス粉末やナノフィラー粉末に力を加えることを指すものであり、直接力を加えるものでも、間接的に力を加えるものでもよい。例えば、ナノフィラー粉末の凝集物はガラス粉末を介して力が加えられる場合があると考えられる。

[0046] また、ガラス粉末とフィラー粉末の他に材料を混合する場合は、ガラス粉末とフィラー粉末とを乾式混合した混合物Aを得た後（1次混合）に、該混合物Aに他の材料を混合して（2次混合）混合物Bを得るのが好ましい。このようにすることによって、ガラス粉末の表面に効率よくフィラー粉末を付着させることが可能となる。

[0047] 乾式混合の混合方法は、ナノフィラー粉末とガラス粉末が混合中に接触可能であれば特に限定するものではないが、例えば、乳鉢を用いて前記混合物

を押圧しながら混合するのが簡便であり好ましい。また、乳鉢を用いる場合、押圧を加えることが可能な任意のミキサーと組み合わせて混合を行ってもよい。

[0048] また、量産化や作業時間の短縮化等を目的として混合機を用いてもよい。この時使用する混合機としては、該混合物に衝撃力、せん断力、遠心力、及び圧縮力からなる群から選ばれる少なくとも1つを加えながら混合を行うものを用いるのが好ましい。上記のような力を加える混合機として、回転羽根、回転ロータ、材料を装置壁面に衝突させる装置、又は超音波発生装置を搭載した混合機を用いるのが好ましい。また、上記の各種装置を複合して用いてもよい。上記のような混合機のうち公知のものとしては、例えば、ヘンシェルミキサー、メカノフュージョン型混合機、ハイブリダイゼーションシステムを搭載した混合機等が挙げられる。

[0049] 第2の発明の発明における混合方法は、混合機を用いて前記混合物を混合するものであり、該混合機が、回転羽根、回転ロータ、材料を装置壁面に衝突させる装置、又は超音波発生装置を搭載した混合機であることを特徴とする。前述したように、上記混合機を用いることによって、混合物に衝撃力、せん断力、遠心力、及び圧縮力等を加えることが可能になる。

[0050] また、前述した混合機を用いて混合を行う場合、混合工程中に混合物に加えられる力を測定することは困難である。本実施例で回転羽根を回転させて遠心力を加えながら混合する多目的混合装置（日本コークス製）を用いて混合を行ったところ、乳鉢で押圧を加えながら混合を行った場合に相当する可視光線透過率を示すことがわかった。また、当該実施例では、回転羽根の回転速度を速くすると可視光線透過率が上昇し、遅くすると可視光線透過率が低くなったことから、遠心力の強さが可視光線透過率に影響を及ぼしたと考えられる。従って、前述したような混合機を用いた場合でも、泡の抑制が可能であることがわかった。

[0051] 混合物に力を加えない混合手段としては、V型混合機、2重円錐型混合機、揺動回転型混合機、リボン型混合機等が挙げられる。2次混合工程を行う

場合は上記のような手段を用いる必要はなく、既存の乾式混合手段や湿式混合手段を用いればよい。また、1次混合工程と同様の混合手段を用いてもよい。

[0052] また、前記2次混合工程が、少なくとも有機ビヒクルを混合し、湿式混合を行うものであるのが好ましい。湿式混合を行い、ペースト状にすることによって、得られるガラス部材を所望の形状に成型し易くなる。本明細書における湿式混合の混合手段としては、前述した有機ビヒクルとガラス粉末、ナノフィラー粉末を混ぜ合わせるものであり、混合機を用いてもよい。また、本明細書では湿式混合を行う場合を「混練」と記載することもある。後述する実施例及び比較例ではセラミック3本ロールミルを用いて機械混練を行い、当該機械混練を混合工程に用いても本発明の効果が得られないことがわかった。

[0053] 混合工程の時間は使用する混合手段によって異なり、特に限定するものではない。本実施例においては、手段によらず5～30分程度混合するとナノフィラー粉末がガラス粉末に付着した。

[0054] (焼成工程)

焼成工程は、得られた混合物を焼成しガラス層を得るものである。この時の加熱温度は、通常ガラス粉末の軟化点以上、熔融温度未満で行われ、好ましくは軟化点+200℃以下としてもよい。

[0055] 焼成前の混合物の形態は特に限定するものではないが、各種粉末を混合した混合物の場合は、加圧等の非加熱の方法によってペレット状に成型し、該ペレットを焼成してもよい。

[0056] また、前述した有機ビヒクルと各種粉末とを混合したガラスペーストとしてもよい。ガラスペーストを用いる場合は、該ガラスペーストを基材等に塗布した後に焼成工程を行うことによって、ガラス層を得ることが可能となる。尚、上記の有機ビヒクルは焼成時に揮発するため、最終的に得られるガラス層内にはほぼ残留しない。

[0057] また、特に蛍光体粉末を混合して混合物Bを得る場合は、グリーンシート

を成型してもよい。グリーンシートは、ガラス粉末、蛍光体粉末、及び有機ビヒクルを混練してガラスペースト状とし、該ガラスペーストをドクターブレード法によってポリエチレンテレフタレート（PET）等のフィルム上に成型し、乾燥させることで得る事が出来る。該グリーンシートを焼成することによって蛍光体粉末がガラス層に分散した波長変換部材を得ることが可能となる。

[0058] （ガラス部材）

ガラス部材は、ガラス粉末を焼成することによって得られるガラス層を有するものであり、一般的な封止材や封着材、電極材や被覆材として用いることが可能である。また、ガラス層内部の気泡が抑制されていることから、特に光の透過性が従来より優れており、光学物品として用いるのが好ましい。

[0059] 光学物品としては、例えばLED又はLDを光源とした発光装置が挙げられる。特にガラス部材の内部に蛍光体粉末を含有する波長変換部材とし、上記光源の光の波長を変換させた発光装置として好適に用いることが可能である。当該発光装置としては照明等の白色光源や、プロジェクターやセンサー、レーザー用の光源等が挙げられる。

実施例

[0060] 本発明の実施例及び比較例を以下に記載する。

[0061] 実施例及び比較例では、ガラス粉末としてモル%で $34\text{SiO}_2-21\text{B}_2\text{O}_3-12\text{ZnO}-6\text{Al}_2\text{O}_3-4\text{BaO}-4\text{Na}_2\text{O}-17\text{K}_2\text{O}-0.5\text{Sb}_2\text{O}_3-1.5\text{SnO}_2$ の組成のガラス（軟化点 580°C ）を使用した。また、使用した該ガラス粉末の平均粒子径 D_{50} は $4\mu\text{m}$ であった。また、ナノフィラー粉末として、一次粒子径が 12nm のナノフィラー粉末（ナノ SiO_2 粒子、アエロジル200（日本アエロジル株式会社製））を用いた。

[0062] 実施例1

まず、ガラス粉末とナノフィラー粉末を、ガラス粉末：ナノフィラー粉末＝ $98\text{wt}\%:2\text{wt}\%$ となるように乾式混合し、混合物を得た。この時、まず容器に秤量したガラス粉末とナノフィラー粉末を入れ、自転・公転ミキ

サーにて2分間混合した。なお、この混合はナノフィラー粉末をガラス粉末内に均一に混ぜる為に行ったものであり、押圧等はしていない。その後、容器内の混合物を乳鉢に移し、乳鉢と乳棒を電子天秤上に置き、目盛りを0にした。次に、該乳棒を押し下げて電子天秤が約150g（約1.5N/cm²）になる位置まで押圧して、乳棒を固定した。次に20分間乳棒を手動で動かして混合を行い混合物を作製した。

[0063] 次に、金型で該混合物を加圧成型し、直径30mm、厚み2mmのボタン状予備成型体を作製した。次に、得られたボタン状予備成型体を、大気中で30分間、630℃で加熱することによって焼成し、サンプルを得た。

[0064] 比較例1

まず、ガラス粉末のみを金型で該混合物を加圧成型し、直径30mm、厚み2mmのボタン状予備成型体を作製した。次に、得られたボタン状予備成型体を、大気中で30分間、630℃で加熱することによって焼成し、サンプルを得た。

[0065] 比較例2

ガラス粉末：ナノフィラー粉末＝89wt%：11wt%となるように乾式混合した他は、実施例1と同様の方法でサンプルを得た。

[0066] 比較例3

乾式混合時に電子天秤が約50g（約0.5N/cm²）になるように押圧しながら乾式混合した他は、実施例1と同様の方法でサンプルを得た。

[0067] 実施例2

まず、ガラス粉末とナノフィラー粉末を、ガラス粉末：ナノフィラー粉末＝99wt%：1wt%となるように混合し、混合物を得た。この時、混合方法としては多目的混合装置（日本コークス製）を用いて、回転羽根を先端周速度65m/sで回転させて遠心力を加えながら、10分間混合して混合物を得た。

[0068] 次に、金型で該混合物を加圧成型し、直径30mm、厚み2mmのボタン状予備成型体を作製した。次に、得られたボタン状予備成型体を、大気中で

30分間、630℃で加熱することによって焼成し、サンプルを得た。

[0069] 実施例3

ガラス粉末：ナノフィラー粉末＝98wt%：2wt%となるように混合した他は、実施例2と同様の方法でサンプルを得た。

[0070] 実施例4

混合時間を3分とした他は、実施例3と同様の方法でサンプルを得た。

[0071] 実施例5

先端周速度を40m/sとした他は、実施例4と同様の方法でサンプルを得た。

[0072] 実施例6

先端周速度を98m/sとした他は、実施例4と同様の方法でサンプルを得た。

[0073] (可視光線透過率)

実施例及び比較例で得られたサンプルを厚み1mmまで研磨した後、550nmにおける可視光透過率を分光光度計(U4000、HITACHI社製)を用いて測定した。結果を表1に示す。

[0074] [表1]

	混合手段			ナノフィラー粉末		可視光線 透過率(%)
	装置等	混合時間(分)	先端周速度(m/s)	粒径(nm)	含有量(wt%)	
実施例1	乳鉢+150g重/cm ²	20	—	20	2	72
実施例2	多目的混合装置	10	65	20	1	65
実施例3	多目的混合装置	10	65	20	2	72
実施例4	多目的混合装置	3	65	20	2	70
実施例5	多目的混合装置	3	40	20	2	64
実施例6	多目的混合装置	3	98	20	2	72
比較例1	—	—	—	—	なし	55
比較例2	乳鉢+150g重/cm ²	20	—	20	11	22
比較例3	乳鉢+50g重/cm ²	20	—	20	2	57

[0075] (表面状態の観察)

実施例1の混合直後の混合物と、実施例2の混合直後の混合物、使用したガラス粉末、使用したナノフィラー粉末(混合前)について、走査型電子顕微鏡(SEM)(日立社製S-4500)を用いてそれぞれ観察した。得られた結果を図1((a)ガラス粉末、(b)ナノフィラー粉末(c)実施例1、(d)実施例2)にそれぞれ示した。

[0076] また、実施例1で得られたサンプルと、比較例1で得られたサンプルの断面を、同様に走査型電子顕微鏡を用いた観察した。得られた結果を図2((a)比較例1、(b)実施例1)にそれぞれ示した。

[0077] 以上より、実施例1は比較例1と比べて、可視光線透過率が向上したものとなった。また、ナノフィラー粉末の含有量が多い比較例2は可視光線透過率が低下してしまった為、ナノフィラー粉末が多いとナノフィラー粉末を加えなかった比較例1と比較しても、可視光線透過率を大きく損なうことがわかった。さらに、実施例1より弱い力を加えながら混合した比較例3は、可視光線透過率は損なわなかったものの、泡を抑制する効果の程は小さいものとなった。また、図2より、比較例1と比較すると、実施例1では気泡が大幅に減少することが示された。

[0078] また、実施例2～6はいずれも比較例1～3と比較して、可視光線透過率の高いものとなることがわかった。また、先端周速度が他の実施例より遅い実施例5は、他の実施例より可視光線透過率の低いものとなった。これは、先端周速度が遅い方が混合物に加えられる遠心力は弱く、ナノフィラー粉末の凝集物を解す力が小さくなるためだと考えられる。

[0079] また、図1より、実施例1はガラス粉末表面にナノフィラー粉末が付着していることが明らかとなった。また、実施例2についてもガラス粉末表面にナノフィラー粉末が付着していることがわかった。また、いずれの実施例においても、ナノフィラー粉末の凝集物が混合前より解れていることがわかった。

[0080] 実施例7

まず、ガラス粉末とナノフィラー粉末を、ガラス粉末：ナノフィラー粉末＝98wt%：2wt%となるように1次混合し、混合物Aを得た。この時、混合方法としては多目的混合装置（日本コークス製）を用いて、回転羽根を先端周速度65m/sで回転させて遠心力を加えながら、10分間混合して混合物Aを得た。

[0081] 次に、混合物Aに α -SiAlON蛍光体粉末（平均粒子径15 μ m）を混合物A：蛍光体粉末＝80：20（体積比）で、及び有機ビヒクル（有機バインダー：アクリル酸エステル、有機溶媒： α -テルピネオール及びトルエン）を固形分が10wt%になるように、それぞれ2次混合し、混合物Bとしてガラスペーストを得た。この時、混合方法としては、公転自転攪拌脱泡装置及びセラミック3本ロールミルを用いて約20分間混合及び混練を行った。なお、上記のセラミック3本ロールミルはガラスペーストを混練する装置であり、混合物に強い力を加えるものではない。

[0082] 次に、ガラスペーストをバーコーターを用いてポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム上に塗布し、乾燥させることにより厚み0.2～0.5mmのグリーンシートを得た。

[0083] 得られたグリーンシートを離型剤を塗布した無機基板に載せて、大気中で30分間、630℃で加熱することによって焼成し、焼成後に表面を研磨してフィルムを除去しサンプルを得た。得られたサンプルを直径20mm、厚み0.20mmまで研磨した後、分光光度計（U4000、HITACHI社製）を用いて、JIS K7105に準拠する方法で全光線透過率を測定した。結果を表2に示す。

[0084] （発光効率測定）

まず、励起光である青色LEDの光（発光ピーク波長445nm）を校正した積分球内に入射させ、光ファイバーを通じて小型分光器（オーシャン光学製 HR-4000）に取り込み、発光スペクトル（エネルギー分布曲線）を得た。得られたスペクトルから、入力した青色LEDのエネルギー出力を計算した。

[0085] 次に、励起光を測定サンプルの片面に入射させ、該測定サンプルの反対側の面から射出した光を校正した積分球内に入射させ、光ファイバーを通じて小型分光器に取り込み、発光スペクトを得た。得られたスペクトルに標準比視感度を掛け合わせて全光束を計算し、得られた全光束を前述した青色LEDのエネルギー出力で除して発光効率（lm/W）を算出した。得られた結果を表2に示した。

[0086] [表2]

	ナノフィラー		全光線透過率(%)	発光効率(lm/W)
	粒径(nm)	含有量(wt%)		
実施例7	20	2	36.0	108
比較例4	—	—	32.8	100
比較例5	20	2	31.7	97

[0087] 比較例4

ナノフィラー粉末を使用せず、一次混合を行わなかった他は、実施例7と同様の方法でグリーンシートを得た。次に、得られたグリーンシートを大気中で30分間、630℃で加熱した他は、実施例7と同様の方法でサンプルを得た。

[0088] 比較例5

まず、ナノフィラー粉末、 α -SiAlON蛍光体粉末、有機ビヒクルを約20分間1次混練し、その後ガラス粉末を加えて約20分間2次混練し、ガラスペーストを得た。この時、1次混練、2次混合ともに、ナノフィラー粉末間にせん断力を加えないように、セラミック3本ロールミルを用いて混練及び混合を行った。得られたガラスペーストを用いて実施例7と同様の方法でグリーンシートを得た。次に、得られたグリーンシートを大気中で5時間、630℃で加熱した他は、実施例7と同様の方法でサンプルを得た。

[0089] 以上より、実施例7は比較例4、5よりも高い発光効率を示した。また、ナノフィラー粉末とガラス粉末を1次混合しなかった比較例5は、発光効率

も全光線透過率も実施例 7 と比べて低いものとなった。

請求の範囲

- [請求項1] ガラス粉末を焼成して得るガラス部材の製造方法において、
一次粒子径が50nm以下の凝集したフィラー粉末と、該フィラー粉末の一次粒子径より平均粒子径 D_{50} が大きいガラス粉末と、を乾式混合し混合物を得る混合工程、及び
該混合物を焼成する焼成工程を有し、
該フィラー粉末は、該ガラス粉末と該フィラー粉末の合計量に対して0.01～10wt%含有されるものであり、
該混合工程は、1N/cm²以上の力を加えながら混合を行うものであることを特徴とするガラス部材の製造方法。
- [請求項2] 前記混合工程が、乳鉢を用いて前記混合物を押圧しながら混合するものであることを特徴とする請求項1に記載のガラス部材の製造方法。
- [請求項3] ガラス粉末を焼成して得るガラス部材の製造方法において、
一次粒子径が50nm以下の凝集したフィラー粉末と、該フィラー粉末の一次粒子径より平均粒子径 D_{50} が大きいガラス粉末と、を乾式混合し混合物を得る混合工程、及び
該混合物を焼成する焼成工程を有し、
該フィラー粉末は、該ガラス粉末と該フィラー粉末の合計量に対して0.01～10wt%含有されるものであり、
該混合工程は、混合機を用いて前記混合物を混合するものであり、該混合機が、回転羽根、回転ロータ、材料を装置壁面に衝突させる装置、又は超音波発生装置を搭載した混合機であることを特徴とするガラス部材の製造方法。
- [請求項4] 前記ガラス粉末の平均粒子径 D_{50} が、1～30 μ mの範囲内であることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれかに記載のガラス部材の製造方法。
- [請求項5] 前記混合工程が、前記フィラー粉末と前記ガラス粉とを乾式混合して混合物Aを得る1次混合工程、及び

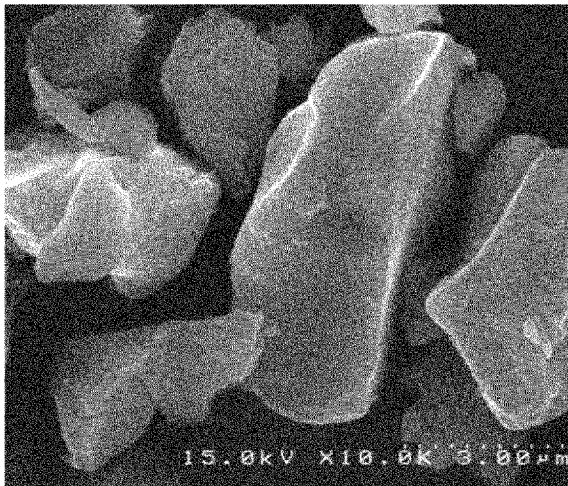
該混合物 A と、ガラス粉末、蛍光体粉末、無機フィラー、及び有機ビヒクルからなる群から選ばれる少なくとも 1 つとを混合して混合物 B を得る 2 次混合工程、を有し、

該第 1 次混合工程が、 $1 \text{ N} / \text{cm}^2$ 以上の力を加えながら混合を行う、又は回転羽根、回転ロータ、材料を装置壁面に衝突させる装置、若しくは超音波発生装置を搭載した混合機を用いて混合を行うものであることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 のいずれかに記載のガラス部材の製造方法。

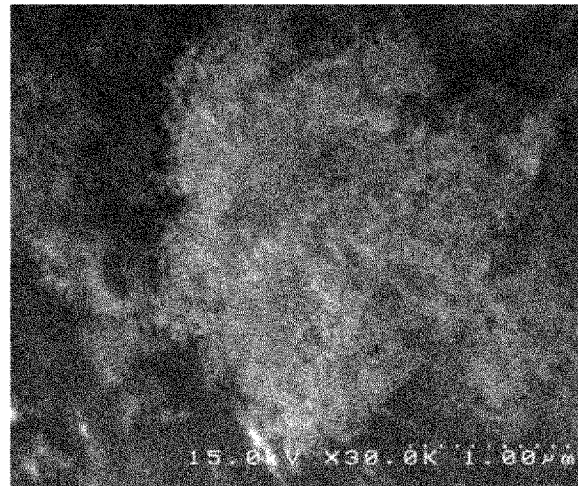
[請求項 6] 前記 2 次混合工程が、少なくとも有機ビヒクルを混合するものであり、湿式混合を行うものであることを特徴とする請求項 5 に記載のガラス部材の製造方法。

[図1]

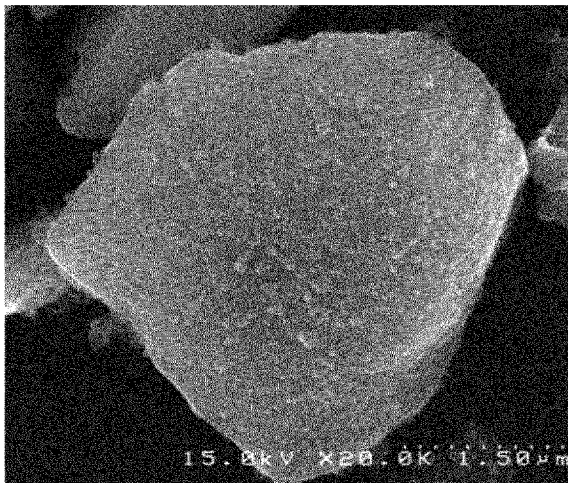
(a)



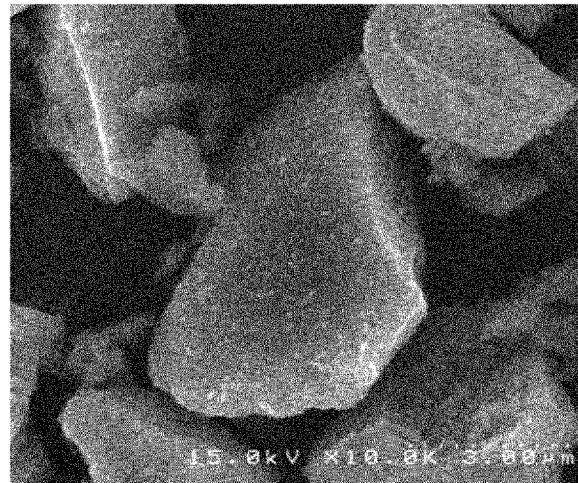
(b)



(c)

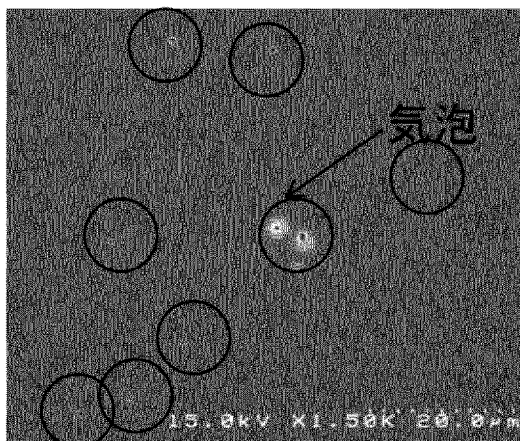


(d)

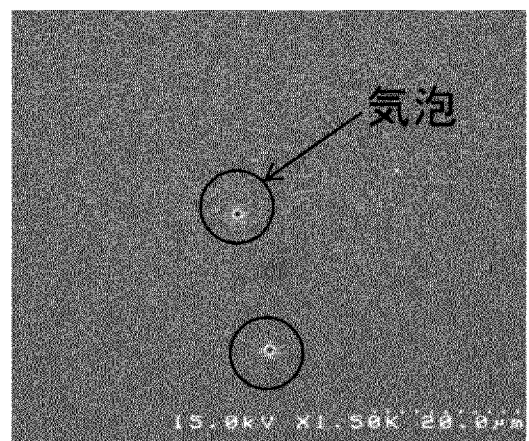


[図2]

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/022436

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03B19/06(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)

C03B19/06

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII), Japio-GPG/FX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-46579 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 12 March 2015 (12.03.2015), (Family: none)	1-6
A	JP 2008-39872 A (Toray Industries, Inc.), 21 February 2008 (21.02.2008), (Family: none)	1-6
A	JP 2007-182343 A (Toray Industries, Inc.), 19 July 2007 (19.07.2007), (Family: none)	1-6
A	JP 2008-247658 A (Hitachi Powdered Metals Co., Ltd.), 16 October 2008 (16.10.2008), (Family: none)	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
14 August 2017 (14.08.17)

Date of mailing of the international search report
22 August 2017 (22.08.17)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/022436

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-327434 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 19 November 2003 (19.11.2003), (Family: none)	1-6
A	JP 2003-115218 A (NGK Spark Plug Co., Ltd.), 18 April 2003 (18.04.2003), & US 2003/0216240 A1 & EP 1364920 A1 & CN 1459427 A	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C03B19/06 (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. C03B19/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)、Japio-GPG/FX

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 2015-46579 A (旭硝子株式会社) 2015.03.12, (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2008-39872 A (東レ株式会社) 2008.02.21, (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2007-182343 A (東レ株式会社) 2007.07.19, (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2008-247658 A (日立粉末冶金株式会社) 2008.10.16, (ファミリーなし)	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

14.08.2017

国際調査報告の発送日

22.08.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

吉野 涼

4 T

5 3 7 1

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	JP 2003-327434 A (日本電気硝子株式会社) 2003. 11. 19, (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2003-115218 A (日本特殊陶業株式会社) 2003. 04. 18, & US 2003/0216240 A1 & EP 1364920 A1 & CN 1459427 A	1-6