

(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 4 月 6 日(06.04.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/057375 A1

- (51) 国際特許分類:
C03C 3/093 (2006.01) *C03C 4/08* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/078482
- (22) 国際出願日: 2016 年 9 月 27 日(27.09.2016)
- (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 2015-193598 2015 年 9 月 30 日(30.09.2015) 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: 坂上 貴尋 (SAKAGAMI Takahiro); 〒4210302 静岡県榛原郡吉田町川尻 3 5 8 3 番地の 5 A G C テクノグラス株式会社内 Shizuoka (JP). 白鳥 誠 (SHIRATORI Makoto); 〒4210302 静岡県榛原郡吉田町川尻 3 5 8 3 番地の 5 A G C テクノグラス株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人サクラ国際特許事務所 (SAKURA PATENT OFFICE, P.C.); 〒1010048 東京都千代田区神田司町二丁目 8 番 1 号 P M O 神田司町 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, JP, KE, KG, 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.
- (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: ULTRAVIOLET RADIATION-TRANSMITTING GLASS

(54) 発明の名称: 紫外線透過ガラス

(57) Abstract: Provided is an ultraviolet radiation-transmitting glass which contains, in terms of molar percentage on an oxide basis, 55-80% of SiO₂, 12-27% of B₂O₃, a total of 4-20% of R₂O (R denotes at least one type of alkali metal selected from the group consisting of Li, Na and K), 0-5% of Al₂O₃, a total of 0-5% of R'O (R' denotes at least one type of alkaline earth metal selected from the group consisting of Mg, Ca, Sr and Ba), 0-5% of ZnO and 1.5-20% of ZrO₂, and in which the spectral transmittance at a glass thickness of 0.5 mm is such that transmittance of light having a wavelength of 254 nm is 70% or more.

(57) 要約: 酸化物基準のモル百分率表示で、SiO₂を55%以上80%以下、B₂O₃を12%以上27%以下、R₂O (Rは、Li、Na、およびKからなる群より選択される少なくとも1種のアルカリ金属を示す。)を合計で4%以上20%以下、Al₂O₃を0%以上5%以下、R'O (R'は、Mg、Ca、Sr、およびBaからなる群より選択される少なくとも1種のアルカリ土類金属を示す。)を合計で0%以上5%以下、ZnOを0%以上5%以下、ZrO₂を1.5%以上20%以下含有し、厚さ0.5mmにおける分光透過率において、波長254nmの透過率が70%以上である紫外線透過ガラス。



WO 2017/057375 A1

明 細 書

発明の名称：紫外線透過ガラス

技術分野

[0001] 本発明は、紫外領域の波長の光の透過率が高い紫外線透過ガラスに関する。

背景技術

[0002] 紫外線の発光光源として、低圧水銀ランプや高圧水銀ランプが従来から知られている。近年、小型で低コストの紫外線ＬＥＤ（紫外線発光ダイオード）が普及し、水殺菌装置、紫外線硬化型樹脂の硬化装置、紫外線センサー等の様々な用途の利用が増えている。

[0003] このような紫外線光源を備える装置に用いられるガラスとして、従来、紫外線を効率よく透過させる石英ガラスがある。しかしながら、石英ガラスは、製造コストが高いという問題がある。

[0004] 他方、石英ガラス以外の紫外線を効率よく透過させるガラスとして、リン酸塩ガラスやホウケイ酸ガラスが知られている（例えば、特許文献１，２参照）。しかしながら、これらのガラスは、波長４００ｎｍ以下の光、特に波長２００ｎｍ以上２８０ｎｍ以下の光（以下、深紫外線ということがある。）の透過率が低く、改善が望まれていた。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献１：特開昭６２－２７３４６号公報

特許文献２：特開昭６０－４６９４６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、紫外線、特に深紫外線の透過率が高く、紫外線照射による着色が抑制された紫外線透過ガラス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] 本発明者は、鋭意検討を重ねた結果、ガラス組成を特定の範囲とすることで、深紫外線の透過率が高く、紫外線照射による着色が抑制された紫外線透過ガラスが得られることを見出した。

[0008] すなわち、本発明の紫外線透過ガラスは、酸化物基準のモル百分率表示で、 SiO_2 を55%以上80%以下、 B_2O_3 を12%以上27%以下、 R_2O （Rは、Li、Na、およびKからなる群より選択される少なくとも1種のアルカリ金属を示す。）を合計で4%以上20%以下、 Al_2O_3 を0%以上5%以下、 $\text{R}'\text{O}$ （R'は、Mg、Ca、Sr、およびBaからなる群より選択される少なくとも1種のアルカリ土類金属を示す。）を合計で0%以上5%以下、 ZnO を0%以上5%以下、 ZrO_2 を1.5%以上20%以下含有し、厚さ0.5mmにおける分光透過率において、波長254nmの透過率が70%以上であることを特徴とする。

[0009] 本発明の紫外線透過ガラスは、 Al_2O_3 を実質的に含有しないことが好ましい。

[0010] 本発明の紫外線透過ガラスは、 Al_2O_3 を0.5%以上5%以下含有することが好ましい。

[0011] また、本発明の紫外線透過ガラスは、 $\text{R}'\text{O}$ を実質的に含有しないことが好ましい。

[0012] また、本発明の紫外線透過ガラスは、 Fe_2O_3 を0.00005%以上0.01%以下および／または TiO_2 を0.0001%以上0.02%以下さらに含有してもよい。

[0013] また、本発明の紫外線透過ガラスは、 Cr_2O_3 、 NiO 、 CuO 、 CeO_2 、 V_2O_5 、 WO_3 、 MoO_3 、 MnO_2 、 CoO のいずれも実質的に含有しないことが好ましい。

[0014] また、本発明の紫外線透過ガラスは、Clを実質的に含有しないことが好ましい。

[0015] また、本発明の紫外線透過ガラスは、紫外線照射試験において、下記式（1）で求められる波長254nmの透過率の劣化度が5%以下であることが

好ましい。

[0016] 劣化度 (%) = $[(T_0 - T_1) / T_0] \times 100$ ・・・式(1)

[0017] 式(1)中、 T_0 は、両面を光学研磨した厚さ0.5mmの前記紫外線透過ガラスの波長254nmにおける初期透過率であり、 T_1 は、前記紫外線透過ガラスに波長254nmの紫外線を5mW/cm²の強度で100時間照射した後の、前記紫外線透過ガラスの波長254nmにおける透過率である。

[0018] また、本発明の紫外線透過ガラスは、厚さ0.5mmにおける分光透過率において、波長365nmの透過率が80%以上であることが好ましい。

[0019] また、本発明の紫外線透過ガラスは、0℃以上300℃以下の温度範囲の平均熱膨張係数が $30 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以上 $90 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましい。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、紫外線、特に深紫外線の透過率が高く、紫外線照射による着色が抑制された紫外線透過ガラスを得ることができる。

発明を実施するための形態

[0021] 以下、本発明を実施するための形態について説明する。

[0022] 本発明の紫外線透過ガラスは、酸化物基準のモル百分率表示で、 SiO_2 を55%以上80%以下、 B_2O_3 を12%以上27%以下、 R_2O (Rは、Li、Na、およびKからなる群より選択される少なくとも1種のアルカリ金属を示す。)を合計で4%以上20%以下、 Al_2O_3 を0%以上5%以下、 $\text{R}'\text{O}$ (R' は、Mg、Ca、Sr、およびBaからなる群より選択される少なくとも1種のアルカリ土類金属を示す。)を合計で0%以上5%以下、ZnOを0%以上5%以下、 ZrO_2 を1.5%以上20%以下含有する。

[0023] SiO_2 は、ガラスの骨格を構成する成分であり必須である。 SiO_2 の含有量が55%未満では、ガラスとしての安定性が低下する、または耐候性が低下する。 SiO_2 の含有量は、好ましくは55.5%以上であり、より好ましくは56%以上である。 SiO_2 の含有量が80%超では、ガラスの融液の

粘性が増大し、溶融性が著しく低下する。 SiO_2 の含有量は、好ましくは77%以下、より好ましくは75%以下である。

[0024] Al_2O_3 は、ガラスの耐候性を向上させる成分である。 Al_2O_3 を含有する場合、 Al_2O_3 の含有量が5%超では、ガラスの融液の粘性が高くなり、均質な溶融が困難になる。ガラスの耐候性を向上させる効果を得る場合、 Al_2O_3 の含有量は、好ましくは4.5%以下、より好ましくは4.3%以下、さらに好ましくは4%以下であり、最も好ましくは Al_2O_3 を含有しない。

[0025] 本発明においては、 Al_2O_3 を実質的に含有しないことが良い理由を以下に述べる。

[0026] ガラスにおける深紫外線の透過率は、ガラスの非架橋酸素量に依存し、非架橋酸素量が多いと深紫外線の透過率が低くなると考えられる。そして、 Al_2O_3 は、ガラスの非架橋酸素量を減らす成分であり、 Al_2O_3 を含有することで深紫外線の透過率の高いガラスが得られると従来は考えられていた。しかしながら、本発明者らは、 Al_2O_3 やその他のガラス組成条件を変えて試験をしたところ、従来の技術常識に反して、 Al_2O_3 の含有量を極力少なくする、好ましくは Al_2O_3 を含有しないことで、深紫外線の透過率が高いガラスが得られるという、新たな知見を見出した。そのメカニズムは詳細にはわかっていないが、下記の理由だと考えられる。

[0027] Al_2O_3 は、ガラス中のアルカリ金属成分を伴ってガラスの網目構造を形成することで、結果的にガラス中の非架橋酸素を減らすと言われている。しかしながら、ガラスはアモルファス状態であるため、ガラス構造のゆらぎが生じると考えられる。すなわち、 Al_2O_3 の含有量を増加させることで平均的にガラス中の非架橋酸素量は減少する傾向にあるが、一方でアモルファス状態特有の構造のゆらぎにより、網目構造を形成しないAl成分が修飾酸化物（構造欠陥）として存在する割合が増加する可能性も、否定できない。このような網目構造を形成しないAl成分に起因する構造欠陥が、紫外域の光の吸収帯を形成し、ガラスの紫外線透過能が低下すると考えられる。

[0028] なお、本発明において、特定の成分を実質的に含有しないとは、意図して添加しないという意味であり、原料等から不可避免的に混入し、所期の特性に影響を与えない程度の含有を排除するものではない。

[0029] 一方、 Al_2O_3 は、ガラスの紫外線による着色を抑制する成分である。 Al_2O_3 の含有量が0.5%未満であると、その他の組成によっては、ガラスの紫外線による着色を抑制する効果が十分に得られないことがある。ガラスの紫外線による着色を抑制する効果を向上させる点では、 Al_2O_3 の含有量は、好ましくは0.5%以上5%以下である。

[0030] B_2O_3 は、深紫外線の透過率を向上させる成分、ガラスの紫外線による着色を抑制する成分であり、必須である。 B_2O_3 の含有量が12%未満では、深紫外線の透過率向上について有意な効果が得られないおそれがある。 B_2O_3 の含有量は、好ましくは13%以上であり、より好ましくは14%以上である。 B_2O_3 の含有量が27%超では、揮散による脈理が発生し、歩留まりが低下するおそれがある。 B_2O_3 の含有量は、好ましくは26%以下、より好ましくは25%以下である。

[0031] R_2O （Rは、Li、Na、およびKからなる群より選択される少なくとも1種のアルカリ金属を示す。）は、ガラスの溶融性を向上させる成分であり、必須である。 $\Sigma \text{R}_2\text{O}$ （ $\Sigma \text{R}_2\text{O}$ は、 Li_2O 、 Na_2O および K_2O の含有量の合計をいう。）が4%未満では、溶融性が悪い。 $\Sigma \text{R}_2\text{O}$ は、好ましくは4.5%以上、より好ましくは5%以上である。 $\Sigma \text{R}_2\text{O}$ が20%超では、耐候性が低下する。 $\Sigma \text{R}_2\text{O}$ は、好ましくは18%以下、より好ましくは16%以下である。

[0032] $\text{R}'\text{O}$ （ R' は、Mg、Ca、Sr、およびBaからなる群より選択される少なくとも1種のアルカリ土類金属を示す。）は、溶融性を向上させる成分であり、必須ではないが必要に応じて含有することができる。 $\text{R}'\text{O}$ を含有する場合、 $\Sigma \text{R}'\text{O}$ （ $\Sigma \text{R}'\text{O}$ は、 MgO 、 CaO 、 SrO および BaO の含有量の合計をいう。）が5%超では、耐候性が低下する。 $\Sigma \text{R}'\text{O}$ の含有量は、好ましくは4%以下、より好ましくは3%以下である。 $\text{R}'\text{O}$ は、

原料中に深紫外線の透過率低下の原因となる Fe_2O_3 や TiO_2 を比較的多く含有することから、実質的に含有しないことが好ましい。

[0033] ZnO は、ガラスの耐候性を向上させ、紫外線照射試験における劣化度を低減させる成分であり、必要に応じて含有することができる。 ZnO を含有する場合、 ZnO が 5 % 超では、ガラスの失透特性が悪化する。 ZnO の含有量は、好ましくは 4.5 % 以下、より好ましくは 4 % 以下である。

[0034] ZrO_2 は、ガラスの耐候性を向上させ、紫外線照射試験における劣化度を低減させる成分、すなわちガラスの紫外線による着色を抑制する成分であり、必須である。 ZrO_2 の含有量は、20 % 超では、ガラスの熔融性が悪化するおそれがある。また、 ZrO_2 の含有量は、1.5 % 未満では、ガラスの紫外線による着色を抑制する効果が十分に得られない。 ZrO_2 の含有量は、好ましくは 1.7 % 以上であり、より好ましくは 1.8 % 以上である。また、 ZrO_2 の含有量は、好ましくは 15 % 以下であり、より好ましくは 10 % 以下である。

[0035] Fe_2O_3 は、ガラス中に存在することで、深紫外線を吸収して透過率を低下させる成分である。しかしながら、ガラス原料や製造プロセスからの Fe_2O_3 の混入を完全に回避することは非常に難しい。よって、 Fe_2O_3 の含有量が 0.00005 % 未満であると、精製された高コストのガラス原料を用いるなど、ガラス製造のためのコストが高くなるため、好ましくない。 Fe_2O_3 の含有量は、好ましくは 0.0001 % 以上である。 Fe_2O_3 の含有量が 0.01 % 超であると、深紫外線の透過率が低くなりすぎて好ましくない。 Fe_2O_3 の含有量は、好ましくは 0.0065 % 以下、より好ましくは 0.005 % 以下である。

[0036] TiO_2 は、 Fe_2O_3 同様に、ガラス中に存在することで、深紫外線を吸収して透過率を低下させる成分である。しかしながら、ガラス原料や製造プロセスからの TiO_2 の混入を完全に回避することは非常に難しい。よって、 TiO_2 の含有量が 0.0001 % 未満であると、精製された高コストのガラス原料を用いるなど、ガラス製造のためのコストが高くなるため、好ましくない。

い。TiO₂の含有量は、好ましくは0.0003%以上である。TiO₂の含有量が0.02%超であると、深紫外線の透過率が低くなりすぎて好ましくない。TiO₂の含有量は、好ましくは0.015%以下、より好ましくは0.01%以下である。

[0037] Cr₂O₃、NiO、CuO、CeO₂、V₂O₅、WO₃、MoO₃、MnO₂ およびCoOは、いずれもガラス中に存在することで、深紫外線を吸収して透過率を低下させる成分である。よって、これらの成分は、実質的にガラス中に含有しないことが好ましい。

[0038] Clは、後述する紫外線照射試験の波長365nmにおける劣化度を、特に増大させるおそれがあるため、実質的にガラス中に含有しないことが好ましい。

[0039] Fは、ガラスを溶融する際に揮発する成分であり、ガラス中に脈理が発生するおそれがあるため、実質的にガラス中に含有しないことが好ましい。

[0040] 本発明の紫外線透過ガラスは、その他に、清澄を目的として、SO₃またはSnO₂を含有してもよい。

[0041] 本発明の紫外線透過ガラスは、板厚0.5mmにおける分光透過率において、波長254nmの透過率が70%以上である。深紫外線を活用する装置にこのような光学特性を備える紫外線透過ガラスを用いることで、装置を効率良く運用することができる。板厚0.5mmにおける分光透過率において、波長254nmの透過率が70%未満であると、装置を効率良く運用することができず、好ましくない。上記波長254nmの透過率は、好ましくは72%以上であり、より好ましくは75%以上であり、もっとも好ましくは80%以上である。

[0042] 本発明の紫外線透過ガラスは、板厚0.5mmにおける分光透過率において、波長365nmの透過率が80%以上であってもよい。このような光学特性を備える紫外線透過ガラスを、波長365nmの紫外線を活用する装置に用いることで、装置を効率良く運用することができる。板厚0.5mmにおける分光透過率において、波長365nmの透過率が80%未満であると

、上記装置を効率良く運用することができず、好ましくない。上記波長 365 nm の透過率は、好ましくは 82 % 以上であり、より好ましくは 85 % 以上であり、もっとも好ましくは 90 % 以上である。

[0043] 本発明の紫外線透過ガラスは、紫外線ソラリゼーション（紫外線の暴露に起因するガラスの着色）が抑制されたものである。具体的には、以下の紫外線照射試験において、波長 254 nm の透過率の劣化度が 5 % 以下であることが好ましい。

[0044] 紫外線照射試験においては、紫外線透過ガラスを一辺 30 mm 角の板状にカットし、厚さが 0.5 mm となるよう両面を光学研磨加工した紫外線透過ガラス試料（以下、ガラス試料ともいう）を製造する。ガラス試料の波長 254 nm における初期透過率（T0）を測定する。続いて、理化学用高圧水銀ランプを用いて、波長 254 nm における紫外線照射強度が約 5 mW/cm² の条件で、紫外線をガラス試料に 100 時間照射する。紫外線を 100 時間照射した後のガラス試料の波長 254 nm における透過率（T1）を測定する。そして、紫外線照射前である初期透過率（T0）からの劣化の率として、以下の式（1）から、波長 254 nm の透過率の劣化度が求められる。

[0045] 劣化度（%）＝ $[(T0 - T1) / T0] \times 100$ ・・・式（1）

[0046] また、本発明の紫外線透過ガラスは、前述の紫外線照射試験と同様の条件でガラス試料に紫外線を照射した場合の、波長 365 nm の透過率の劣化度が、5 % 以下であることが好ましい。なお、波長 365 nm の透過率の劣化度は、以下の式（2）で求められる値である。

[0047] 劣化度（%）＝ $[(T2 - T3) / T2] \times 100$ ・・・式（2）

[0048] なお、式（2）において、T3 は、紫外線照射後のガラス試料の波長 365 nm における透過率であり、T2 は、紫外線照射前のガラス試料の波長 365 nm における初期透過率である。

[0049] 本発明の紫外線透過ガラスは、0℃以上 300℃以下の温度範囲の平均熱膨張係数が $30 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以上 $90 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以下であることが好ましい。紫外線透過ガラスを、例えば紫外線光源装置に用いる場合、光源を気密

に封止するため、パッケージ材に紫外線透過ガラスを貼り付ける。紫外線光源は発光に伴い温度が上昇するため、紫外線透過ガラスとパッケージ材との熱膨張係数の差が大きいと、剥離や破損が生じ、光源の気密状態を維持できないおそれがある。パッケージ材は、耐熱性を考慮して、ガラス、結晶化ガラス、セラミックス、アルミナ等の材質からなるものが用いられている。そして、パッケージ材と紫外線透過ガラスとの熱膨張係数の差を小さくするため、紫外線透過ガラスは、 0°C 以上 300°C 以下の温度範囲の平均熱膨張係数が $30 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以上 $90 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましい。紫外線透過ガラスの平均熱膨張係数が前述の温度範囲外である場合、パッケージ材と紫外線透過ガラスとの熱膨張係数の差が大きく、紫外線光源装置の使用に際して前述の懸念がある。

[0050] また、紫外線透過ガラスと、当該紫外線透過ガラスと接合する部材との、 0°C 以上 300°C 以下の温度範囲の平均熱膨張係数の差は、 $20 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましく、 $10 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることがより好ましく、 $5 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることが最も好ましい。

[0051] 次に、本発明の紫外線透過ガラスの製造方法について説明する。

[0052] まず、所望の組成の各成分を構成するためのガラス原料を準備する。本発明で利用するガラス原料は、酸化物、水酸化物、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、フッ化物、塩化物等、いずれの形態の化合物も用いることができる。

[0053] 次いで、これらのガラス原料を、所望の組成を有するガラスとなるように調合し、溶融槽に投入する。溶融槽は、白金、白金合金、耐火物から選択される材料の容器である。本発明において、白金または白金合金の容器とは、白金（Pt）、イリジウム（Ir）、パラジウム（Pd）、ロジウム（Rh）、金（Au）およびそれらの合金からなる群から選択される金属または合金からなる容器であり、高温溶融に耐用できるものである。

[0054] 前記溶融槽で溶解されたガラスを、下流側に配置された脱泡槽や攪拌槽で泡と脈理の除去を行うことで、ガラス欠点の少ない、均質化された高品質のガラスを得ることができる。上述のガラスは、ノズル等を介して金型に流出

させ、鋳込成型を行ったり、ロールアウトし、板状に引き出して、所定の形状に成形する。徐冷したガラスに、スライス加工、研磨加工等を施し、所定の形状のガラスが得られる。

[0055] 本発明の紫外線透過ガラスは、紫外線光源を用いる装置（例えば、UV-LED、UVレーザー等）、UV剥離を前提とした半導体ウエハ製造用のサポート基板、および発光管等に好適に用いることができる。前記装置としては、例えば、紫外線硬化型樹脂組成物の硬化装置や紫外線センサーの光源カバーガラス、水殺菌装置などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、本発明の紫外線透過ガラスは、板状に限らず、管状や成形体など、用途に応じて適宜の形状で用いることができる。

[0056] 例えば、UV-LEDデバイスは、光源となるUV-LEDチップが、樹脂や金属、セラミックス等の基材で構成されたパッケージの、凹部あるいは平面上に設置され、電氣的に接続されている。そして、光出射側窓材として、UV透過性のある透明材料が用いられ、光出射側窓材と基材とは、気密に封止された構造になっている。UV-LEDデバイスは、UV発光とともに発熱も同時に起こしている。ここで、基材と透明材料との熱膨張係数に大きな差異がある場合、基材と透明材料との接合部分で割れやクラックが発生してしまい、製品信頼性を著しく低下させてしまう。

[0057] しかし、透明材料として、本発明の熱膨張係数が制御された紫外線高透過ガラスを用いることで、基材と透明材料との熱膨張係数の差異を改善することができ、かつ良好な耐候性も有していることから、長期間使用しても可視域の透過率を低下させることがなく、製品の割れやクラック発生も少ないUV-LEDデバイスを提供することができる。

[0058] 例えば、UVセンサーは、UV波長に感度のある光センサーチップが、樹脂や金属、セラミックス等の基材で構成されたパッケージの、凹部あるいは平面上に設置され、電氣的に接続されている。そして、光入射側窓材として、UV透過性のある透明材料が用いられ、光入射側窓材と基材とは、気密に封止された構造になっている。ここで、基材と透明材料との熱膨張係数に大

きな差異があると、各部材に割れやクラックの発生を引き起こしてしまい、製品信頼性を著しく低下させてしまう。

[0059] しかし、透明材料として、本発明の熱膨張係数が制御された紫外線高透過ガラスを用いることで、基材と透明材料との熱膨張係数の差異を改善することができ、良好な耐候性も有していることから、長期間使用しても可視域の透過率を低下させることがなく、製品の割れやクラック発生も少ないUVセンサーを提供することができる。

[0060] 例えば、UVレーザデバイスは、光源となるUVレーザが、金属やAlN等のセラミックスなどの基材で構成されたパッケージの、凹部あるいは平面上に設置され、電氣的に接続されている。そして、光出射側窓材として、UV透過性のある透明材料が用いられ、光出射側窓材と基材とは、気密に封止された構造になっている。UVレーザデバイスでは、UV発光と同時に発熱も起きている。ここで、基材と透明材料との熱膨張係数に大きな差異があると、基材と透明材料との接合部分で割れやクラックが発生してしまい、製品信頼性を著しく低下させてしまう。

[0061] しかし、透明材料として、本発明の熱膨張係数が制御された紫外線高透過ガラスを用いることで、基材と透明材料との熱膨張係数の差異を改善することができ、良好な耐候性も有していることから、長期間使用しても可視域の透過率を低下させることがなく、製品の割れやクラック発生も少ないUVレーザデバイスを提供することができる。

[0062] 例えば、水殺菌には、UV-LEDがライン状に配列された基板を、UV透過性があるガラス管の中に封入した光源が用いられる。ここで、ガラス管として本発明の紫外線透過ガラスを管成形したものをを用いることで、深紫外線の透過率が高く、殺菌性の高い管状UV-LED光源を提供することができる。

[0063] なお、水殺菌に使用される光源は、水中に浸漬された状態または水に触れる状態で使用されるため、光源から発せられる熱によって加熱されるガラス管の内表面と、水に接するガラス管の外表面との温度差が大きくなることが

ある。そのため、ヒートショックによるガラス管の破損を防止する観点から、ガラス管を構成するガラスは熱膨張係数が低いことが望ましく、本発明の紫外線透過ガラスはこの点でも好適である。

[0064] 本発明の紫外線透過ガラスをこの用途に用いる場合、 0°C 以上 300°C 以下の温度範囲の平均熱膨張係数が、 $70 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましく、 $60 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることがより好ましく、 $50 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることがさらに好ましい。

[0065] また、水殺菌には、UV-LEDがライン状に配列されたUV-LEDアレイを、複数のガラス板の間に取り付けた光源が用いられる。ここで、ガラス板として本発明の紫外線透過ガラスを板成形したものをを用いることで、深紫外線の透過率が高く、殺菌性の高い板状UV-LEDアレイを提供することができる。

[0066] 例えば、紫外線の発光管には、ガラス管中に紫外線光源を取り付けたものが用いられる。ここで、ガラス管として本発明の紫外線透過ガラスを管成形したものをを用いることで、深紫外線の透過率が高い発光管を提供することができる。

[0067] 例えば、半導体ウエハの製造工程では、シリコン(Si)のバックグラインド用途などにサポート基板が利用されている。サポート基板を用いてシリコン基板をより薄膜化することで、携帯電話やデジタルAV機器およびICカード等において、チップの小型化および薄型化の要求に貢献している。現状、半導体ウエハのバックグラインド用途などに用いられるサポート基板には、再生Si基板が多く採用されているが、バックグラインド後の剥離方法が熱処理や物理処理に限定されるため、処理時間が長くなり、歩留まりも悪いなどの課題を抱えている。

[0068] 本発明の熱膨張係数を制御できる紫外線高透過ガラスをサポート基板として用いることで、前記課題を解決できる。すなわち、熱膨張係数をシリコンと合わせた紫外線透過ガラスの基板を、サポート基板として用い、紫外線硬化樹脂(紫外線吸収性の構造を有する化合物)等によりシリコン基板と貼り

合わせてから、バックグラインド加工をする。そして、バックグラインド後は、高強度の紫外線に暴露して、前記紫外線硬化樹脂の接着性を低下させることで、サポート基板の容易かつ迅速な剥離が可能になる。さらに、処理時間も短くなり、歩留まり向上にも貢献できる。

[0069] さらに、本発明の紫外線透過ガラスは、細胞培養容器や、細胞を観察、測定するための部材（生体分析用器具）に好適に用いることができる。細胞培養分野において、細胞を観察する手法として、蛍光タンパク質を所望の細胞に発現させたり、蛍光色素を導入して、その蛍光を観察する手法が用いられている。本発明の紫外線透過ガラスは、ガラス自体の発する蛍光が小さいため、容器や部材として用いる場合に発する蛍光が小さく、細胞から発せられる微弱な蛍光を高い精度で測定することができる。このような容器や部材としては、カバーガラス、スライドガラス、細胞培養用ディッシュ、ウェルプレート、マイクロプレート、細胞培養容器、分析チップ（バイオチップ、マイクロ化学チップ）、マイクロ流路デバイス等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

実施例

[0070] 以下、実施例に基づいて本発明を説明する。例１～例１３は本発明の実施例であり、例１４、例１５は比較例である。各例に用いる試料は、次のようにして作製した。

[0071] まず、表１に記載のガラス組成となるようにガラス原料を調合し、このガラス原料調合物を、白金坩堝を用いてモリブデンシリサイドを発熱体とした電気炉で、１３００℃以上１６５０℃以下の温度で５時間熔融・攪拌・清澄を行った。この熔融物を鋳鉄の金型に鋳込み成形し、徐冷を行い、８００ｇのガラス試料（ガラスブロック）を得た。また、このガラスブロックにスライス加工、研磨加工等を行い、所定形状（３０ｍｍ×３０ｍｍ×０．５ｍｍ）のガラス板を得た。

[0072] 得られたガラスブロックおよびガラス板について、板厚０．５ｍｍにおける波長２５４ｎｍの光の透過率、板厚０．５ｍｍにおける波長３６５ｎｍの

光の透過率、紫外線照射試験における波長 254 nm、波長 365 nm の透過率の劣化度、0℃以上 300℃以下の温度範囲の平均熱膨張係数の各測定を行った。これらの結果を、表 1 の下欄に示す。

[0073] [表1]

ガラス組成(mol%)	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
SiO ₂	86.87	83.43	83.17	81.59	82.81	82.19	81.59	80.99	81.29	81.59	59.54	59.84	58.74	64.08	65.08
B ₂ O ₃	18.87	21.72	21.63	21.09	21.51	21.30	21.09	20.89	20.99	21.09	20.39	20.49	20.11	21.94	22.29
Li ₂ O	0.00	0.00	0.73	0.48	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na ₂ O	12.37	12.11	12.06	11.78	11.98	11.87	11.78	11.64	11.22	10.79	10.43	11.42	11.21	12.23	12.43
K ₂ O	0.00	0.57	0.24	1.07	0.56	0.56	0.55	0.55	0.55	0.55	0.53	0.54	0.53	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.89	3.70	1.55	0.00
ZrO ₂	2.08	1.90	1.90	3.81	2.93	3.88	4.82	5.73	5.76	5.79	8.92	5.82	5.52	0.00	0.00
Fe ₂ O ₃	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0009	0.0009	0.0009	0.0010	0.0010
TiO ₂	0.0005	0.0004	0.0004	0.0005	0.0006	0.0006	0.0005	0.0005	0.0004	0.0005	0.0004	0.0004	0.0005	0.0004	0.0005
SnO ₂	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
SO ₂	0.21	0.20	0.20	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.18	0.18	0.18	0.20	0.20
計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	12.37	12.60	13.04	13.30	12.55	12.43	12.81	12.19	11.77	11.34	10.98	11.96	11.74	12.23	12.43
透過率[%] (@波長254nm) 紫外線照射前	79.82	84.44	83.13	83.06	82.04	81.86	82.29	82.40	82.86	82.61	81.25	81.02	81.13	76.5	80.15
透過率[%] (@波長254nm) 紫外線照射後	76.43	80.96	80.11	80.27	80.29	80.30	80.89	81.23	81.52	81.62	80.71	80.37	80.09	71.9	75.40
波長254nmの 劣化度[%]	4.25	4.11	3.64	3.35	2.13	1.90	1.71	1.41	1.62	1.20	0.67	0.80	1.29	5.98	5.92
透過率[%] (@波長365nm) 紫外線照射前	91.08	91.29	90.91	90.72	91.18	90.86	90.83	91.06	91.06	91.05	90.67	90.85	90.81	91.9	91.85
透過率[%] (@波長365nm) 紫外線照射後	87.73	88.27	88.16	88.18	89.04	89.03	89.22	89.32	89.03	89.37	89.82	89.08	89.21	88.8	88.33
波長365nmの 劣化度[%]	3.80	3.31	3.02	2.80	2.34	1.79	1.70	1.90	2.23	1.84	0.94	1.73	1.54	5.55	5.80
平均熱膨張係数 (0-300℃)[×10 ⁻⁷ /℃]	64.2	67.8	68.0	68.8	67.2	68.2	66.6	64.8	63.2	61.9	59.8	65.2	68.0	64.7	62.8

[0074] ガラスの透過率は、紫外可視近赤外分光光度計（日本分光社製、型番：V-570）により測定した。

[0075] 紫外線照射試験における透過率の劣化度は、以下のようにして測定した。
まず、厚さが0.5mmとなるように両面を光学研磨加工した所定形状（30mm×30mm×0.5mm）のガラス板について、紫外可視近赤外分光光度計（日本分光社製、型番：V-570）により、波長254nmおよび波長365nmの光の透過率を測定した。次に、理化学用高圧水銀ランプ（東芝社製、型番：H-400P）を用いて、波長254nmにおける紫外線の照射強度が約5mW/cm²の条件で100時間紫外線をガラス板に照射した後、再度ガラス板の透過率を紫外可視近赤外分光光度計により測定した。そして、紫外線照射前後のガラス板の波長254nmおよび波長365nmにおける透過率の変化を比較した。

[0076] なお、それぞれの波長における劣化度（%）（＝〔（紫外線照射前の透過

率－紫外線照射後の透過率）／紫外線照射前の透過率］×１００）が、５％超の場合を透過率の「変化あり」、５％以下の場合を透過率の「変化なし」とした。実施例である例１～例１３のガラスは、いずれも紫外線照射前後の透過率の変化がなかった。一方、例１４、例１５のガラスは、紫外線照射前後の透過率の変化があり、紫外線照射前後の波長２５４ｎｍおよび波長３６５ｎｍにおける劣化度がいずれも５％超であった。

[0077] 熱膨張係数は、０℃と３００℃におけるガラスの伸びの差を測定し、これらの長さの変化量から０℃以上３００℃以下での平均線膨張係数を算出した。

[0078] 具体的な測定方法は以下のとおりである。測定対象のガラスを円形断面のガラス棒（長さ：１００ｍｍ、外径：４ｍｍ以上６ｍｍ以下）に加工する。次いで、ガラスを石英製のホルダに保持し、０℃で３０分間保持した後、マイクロゲージで長さを測定する。次いで、３００℃の電気炉にガラスを入れ、３０分間保持した後、マイクロゲージで長さを測定する。測定したガラスの０℃と３００℃との伸びの差から熱膨張係数を算出する。なお、白金製の棒（長さ：１００ｍｍ、外径：４．５ｍｍ、熱膨張係数： $92.6 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ ）についても同様に、０℃と３００℃の伸びの差を用いた熱膨張係数の測定を行い、白金製の棒の熱膨張係数が $92.6 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ からずれていた場合、ずれた量を用いてガラスの熱膨張係数の測定結果に対して補正を行う。

[0079] 例１～例１３の各ガラスは、板厚０．５ｍｍにおける波長２５４ｎｍの透過率が７０％以上で、かつ板厚０．５ｍｍにおける波長３６５ｎｍの透過率が８０％以上であり、高い紫外線透過率を有することがわかる。

[0080] 次に、実施例のガラスについて、温度変化が生じた場合にも、ガラスと接合部材との接着状態が維持できるか否かを確認した。表２に示すように、実施例１、２（例９のガラス）および比較例１、２（石英ガラスおよびソーダライムガラス）の各ガラスを、所定の熱膨張係数（０℃以上３００℃以下の温度範囲における平均線膨張係数）を備える接合部材を用いて接着した。次

いで、ガラスと接合部材とが接着された状態で500℃の電気炉に投入し、30分間加熱した後、電気炉から取り出し常温雰囲気にて急冷した。そして、ガラスと接合部材との接着状態を調べ、ガラスの割れの有無を確認した。ガラスに割れが発生したものは「B」、割れが発生していないものは「A」とした。なお、表2において、LTCCは、低温同時焼成セラミックス (Low temperature Co-fired Ceramics) である。

[0081] [表2]

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
ガラスの種類	例9のガラス	例9のガラス	石英ガラス	ソーダ石灰ガラス
ガラスの 0~300℃の温度範囲の 平均熱膨張係数 [$\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$]	63.2	63.2	5	85
接合部材の種類	ホウケイ酸ガラス	LTCC	LTCC	ホウケイ酸ガラス
接合部材の 0~300℃の温度範囲の 平均熱膨張係数 [$\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$]	63	60	60	48
ガラスと接合部材との 平均熱膨張係数の差 [$\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$]	0.2	3.2	55	37
ガラスの割れの有無	A	A	B	B

[0082] 表2に示すように、ガラスと接合部材との平均熱膨張係数の差異が大きいと、両者に温度変化が生じた際に、ガラスに割れが発生した。これに対して、ガラスの平均熱膨張係数が $30 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以上 $90 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下の範囲内であって、かつガラスと接合部材との平均熱膨張係数の差が $20 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下である場合には、両者に温度変化が生じた際に、ガラスに割れが発生しなかった。

産業上の利用可能性

[0083] 本発明によれば、紫外線、特に深紫外線の透過率が高く、紫外線照射による着色が抑制された紫外線透過ガラスを得ることができる。

請求の範囲

- [請求項1] 酸化物基準のモル百分率表示で、
 SiO_2 を55%以上80%以下、
 B_2O_3 を12%以上27%以下、
 R_2O （Rは、Li、Na、およびKからなる群より選択される少なくとも1種のアルカリ金属を示す。）を合計で4%以上20%以下、
、
 Al_2O_3 を0%以上5%以下、
 $\text{R}'\text{O}$ （R'は、Mg、Ca、Sr、およびBaからなる群より選択される少なくとも1種のアルカリ土類金属を示す。）を合計で0%以上5%以下、
 ZnO を0%以上5%以下、
 ZrO_2 を1.5%以上20%以下含有し、
厚さ0.5mmにおける分光透過率において、波長254nmの透過率が70%以上であることを特徴とする紫外線透過ガラス。
- [請求項2] Al_2O_3 を実質的に含有しないことを特徴とする、請求項1に記載の紫外線透過ガラス。
- [請求項3] Al_2O_3 を0.5%以上5%以下含有することを特徴とする、請求項1に記載の紫外線透過ガラス。
- [請求項4] $\text{R}'\text{O}$ を実質的に含有しないことを特徴とする、請求項1ないし3のいずれか1項に記載の紫外線透過ガラス。
- [請求項5] Fe_2O_3 を0.00005%以上0.01%以下および／または
 TiO_2 を0.0001%以上0.02%以下さらに含有することを特徴とする、請求項1ないし4のいずれか1項に記載の紫外線透過ガラス。
- [請求項6] Cr_2O_3 、NiO、CuO、 CeO_2 、 V_2O_5 、 WO_3 、 MoO_3 、 MnO_2 、CoOのいずれも実質的に含有しないことを特徴とする、請求項1ないし5のいずれか1項に記載の紫外線透過ガラス。

- [請求項7] C I を実質的に含有しないことを特徴とする、請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の紫外線透過ガラス。
- [請求項8] 紫外線照射試験において、下記式（1）で求められる、波長 254 nm の透過率の劣化度が 5 % 以下であることを特徴とする、請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 項に記載の紫外線透過ガラス。
- $$\text{劣化度 (\%)} = [(T_0 - T_1) / T_0] \times 100 \cdots \text{式 (1)}$$
- （式（1）中、 T_0 は、両面を光学研磨した厚さ 0.5 mm の前記紫外線透過ガラスの波長 254 nm における初期透過率であり、 T_1 は、前記紫外線透過ガラスに波長 254 nm の紫外線を 5 mW/cm^2 の強度で 100 時間照射した後の、前記紫外線透過ガラスの波長 254 nm における透過率である。）
- [請求項9] 厚さ 0.5 mm における分光透過率において、波長 365 nm の透過率が 80 % 以上であることを特徴とする、請求項 1 ないし 8 のいずれか 1 項に記載の紫外線透過ガラス。
- [請求項10] 0°C 以上 300°C 以下の温度範囲の平均熱膨張係数が、 $30 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以上 $90 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以下であることを特徴とする、請求項 1 ないし 9 のいずれか 1 項に記載の紫外線透過ガラス。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/078482

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C3/093(2006.01)i, C03C4/08(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)

C03C3/093, C03C4/08

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)

INTERGLAD

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 10-36134 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 10 February 1998 (10.02.1998), paragraphs [0001], [0018]; table 2; paragraph [0034] (Family: none)	1, 3-10 2
X A	GB 791374 A (CARL-ZEISS-STIFTUNG), 26 February 1958 (26.02.1958), page 1, lines 78 to 88; example 2 & FR 1153231 A	1, 3, 5-10 2, 4
X A	JOLLIVET, P., et al., An enhanced resolution of the structural environment of zirconium in borosilicate glasses, Journal of Non-Crystalline Solids, 2013.10.05, Vol.381, ISSN:0022-3093, P.40-47	1, 2, 6-10 3-5

☒ 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
17 November 2016 (17.11.16)

Date of mailing of the international search report
29 November 2016 (29.11.16)

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/JP2016/078482

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	DELAYE, J.-M., et al., Molecular dynamics simulation of $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{ZrO}_2$ glass, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol.195, ISSN:0022-3093, 1996, P.239-248	1, 2, 4, 6-10 3, 5
A	JP 45-17795 B1 (Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd.), 18 June 1970 (18.06.1970), (Family: none)	1-10
A	WO 2007/094373 A1 (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 23 August 2007 (23.08.2007), & US 2009/0088309 A1	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C03C3/093(2006.01)i, C03C4/08(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（I P C））

Int.Cl. C03C3/093, C03C4/08

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 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
X A	JP 10-36134 A（日本電気硝子株式会社）1998.02.10, [0001]、 [0018]、表2、[0034]（ファミリーなし）	1, 3-10 2
X A	GB 791374 A（CARL-ZEISS-STIFTUNG）1958.02.26, 第1頁第78－ 88行、EXAMPLE 2 & FR 1153231 A	1, 3, 5-10 2, 4

☑ 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

1 7 . 1 1 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

2 9 . 1 1 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 5

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
X A	JOLLIVET, P., et al., An enhanced resolution of the structural environment of zirconium in borosilicate glasses, Journal of Non-Crystalline Solids, 2013.10.05, Vol.381, ISSN:0022-3093, P.40-47	1, 2, 6-10 3-5
X A	DELAYE, J.-M., et al., Molecular dynamics simulation of SiO ₂ + B ₂ O ₃ + Na ₂ O + ZrO ₂ glass, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol.195, ISSN:0022-3093, 1996, P.239-248	1, 2, 4, 6-10 3, 5
A	JP 45-17795 B1 (東京芝浦電気株式会社) 1970.06.18, (ファミリーなし)	1-10
A	WO 2007/094373 A1 (日本板硝子株式会社) 2007.08.23, & US 2009/0088309 A1	1-10