

(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
2012年2月2日(02.02.2012)

PCT

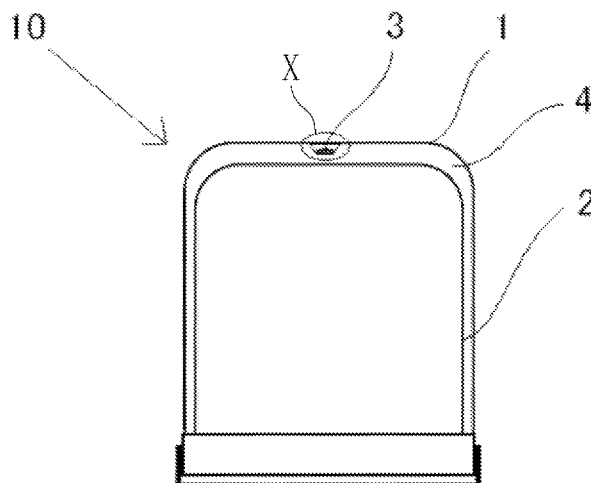
(10) 国際公開番号
WO 2012/014619 A1

- (51) 国際特許分類:
C03C 8/24 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/064957
- (22) 国際出願日: 2011年6月29日(29.06.2011)
- (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 2010-168820 2010年7月28日(28.07.2010) JP
特願 2010-168811 2010年7月28日(28.07.2010) 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).
- (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).
- (74) 代理人: 城村 邦彦, 外(SHIROMURA Kunihiko 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, 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 (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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: SEALING GLASS AND SEALING COMPOSITE MATERIAL

(54) 発明の名称: 封止用ガラス及び封止用複合材料

[図1]



(57) Abstract: This sealing glass is for sealing a metal object to be sealed, characterized by comprising, by mol%, 15 to (but not including) 30% SnO, 20 to 40% P₂O₅, 5 (but not including 5) to 20% WO₃, and 3.4 to (but not including) 30% ZnO, as a glass composition, wherein the mol ratio SnO/ZnO is 1 to 4.5.

(57) 要約: 本発明の封止用ガラスは、金属製被封止物を封止するための封止用ガラスであって、ガラス組成として、モル％表示で、SnO 15～30％（但し、30％を含まず）、P₂O₅ 20～40％、WO₃ 5～20％（但し、5％を含まず）、ZnO 3.4～30％（但し、30％を含まず）を含有し、モル比SnO/ZnOが1以上4.5以下であることを特徴とする。

WO 2012/014619 A1

明 細 書

発明の名称：封止用ガラス及び封止用複合材料

技術分野

[0001] 本発明は、金属製被封止物を封止するために用いられる封止用ガラスに関する。なお、以下の説明において、「封止」は部材同士を気密接合する「封着」の概念を含み、また「封止用ガラス」は「封着用ガラス」の概念を含むものとする。

背景技術

[0002] 図1に示すように、電気ポットなど、保温機能を備えた金属製二重容器10は、外容器1と内容器2が重なり合うように配置された状態で、外容器1と内容器2の間に形成される中空部4と外部雰囲気との連通部が封止材3で封止された構造を有している。そして、このように封止材3で封止された金属製二重容器10の中空部4は、真空状態に保たれている（例えば、特許文献1参照）。

[0003] 中空部4は、次のような工程を経て真空状態に保たれる。すなわち、まず、図2に示すように、封止する前に、封止材3が金属製二重容器10に形成された凹部5に收容される。そして、凹部5の底部に設けられた排気口6を介して、中空部4を真空引きした後、凹部5内で封止材3を溶融し、排気口6を封止する。このような金属製二重容器10などの金属製被封止物の封止（金属と金属、金属とセラミック、金属とガラス等の封着を含む）は、通常、金属の酸化を防止するために、減圧雰囲気、不活性雰囲気等の非酸化雰囲気下で行われる。

[0004] ここで、金属製二重容器に用いられる金属材質は、製造工程における熱処理や酸処理等に対する耐久性（耐熱性、耐酸性）、鋼材価値等によって選定される。これらの事項を総合的に勘案して、金属製二重容器の金属材質には、一般的なオーステナイト系（18%Cr・8%Ni）のSUS304ではなく、フェライト系（18%Cr）のSUS436やSUS403が用いら

れる場合がある。

[0005] 一方、封止材3には、アルミニウムや、錫、ニッケルなどの金属材料の他に、ガラスが用いられる場合がある。封止材3としてガラス（以下、封止ガラスという）を用いると、封止温度の低温化によって、工程時間の短縮化や、鋼材の厚みの減少による材料コストの節約を図ることができ、結果として金属製二重容器の製造コストを低廉化することができる。

[0006] 詳細には、封止ガラスとしては、鉛を多量に含む $PbO-B_2O_3$ 系ガラスが広く使用されている（例えば、特許文献2～5参照）。しかしながら、環境面への配慮等により、 $Bi_2O_3-B_2O_3$ 系ガラスや、 $SnO-P_2O_5$ 系ガラスなど、鉛を含有しないガラスを封止ガラスとして用いることも提案されている（例えば、特許文献6～10参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2000-166777号公報
特許文献2：特開2002-345655号公報
特許文献3：実公平6-16897号公報
特許文献4：特開昭62-209712号公報
特許文献5：特開平5-47322号公報
特許文献6：特開2005-350314号公報
特許文献7：特許第2628007号公報
特許文献8：特開2000-72479号公報
特許文献9：特開2001-139344号公報
特許文献10：特開2008-30972号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] ところで、金属製二重容器、例えば電気ポットの場合、例えば、500～800℃の中温度域で封止が行われる。また、封止ガラスは、シーズヒータ

一の口元の封止などにも用いられ、この場合にも同程度の中温度域（例えば、 $450\sim 800^{\circ}\text{C}$ ）で封止が行なわれる。

[0009] しかし、このような中温度域で、上記の $\text{SnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系ガラスを用いて金属製二重容器やシーズヒーターなどの金属製被封止物を封止すると、上記の $\text{SnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系ガラスが低融点ガラスであることに起因して、ガラス中に気泡が発生し易くなる。その結果、長期間の使用により気泡から気体のリークが生じて、封止部分の気密性が損なわれたり、封止部分が剥離する可能性が高くなる。

[0010] 一方、 $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスは、非酸化雰囲気下で行なわれる封止工程でビスマス成分が還元され易く、安定な状態を確保し難い問題がある（例えば、特許文献10参照）。

[0011] そこで、本発明は、非酸化雰囲気であっても、中温度域で金属製被封止物を良好に封止可能であると共に、長期間に亘って封止部分の気密性を確保し得る $\text{SnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系ガラスからなる封止用ガラスを提供することを技術的課題とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者は、種々の実験を行ったところ、 $\text{SnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系ガラスのガラス組成範囲を厳密に規制することにより、非酸化雰囲気であっても、中温度域（ $500\sim 800^{\circ}\text{C}$ の温度域、望ましくは $450\sim 800^{\circ}\text{C}$ の温度域）で金属製被封止物を良好に封止し得ると共に、封止時にガラスと金属製被封止物の反応を適正化できることを見出し、本発明として、提案するものである。すなわち、本発明の封止用ガラスは、金属製被封止物を封止するための封止用ガラスであって、ガラス組成として、モル％表示で、 SnO 15～30％（但し、30％を含まず）、 P_2O_5 20～40％、 WO_3 5～20％（但し、5％を含まず）、 ZnO 3.4～30％（但し、30％を含まず）を含有し、モル比 SnO/ZnO が1以上4.5以下であることを特徴とする。

[0013] 本発明の封止用ガラスは、上記のようにガラス組成範囲が規制されている

。このようにすれば、中温度域で適正に流動しつつ、ガラス中に多数の気泡が発生する事態を防止し得る。また、封止用ガラスが金属製被封止物と適正に反応して、強固な接着性を確保することができる。さらに、非酸化雰囲気中で封止する場合であっても、封止部分の表面が失透、変質する事態を防止することができる。したがって、これらの利点を享受し得ることから、結果として、長期間に亘って封止部分の気密性を確保でき、中温度域であっても良好な封止状態を実現可能となる。

[0014] 第二に、本発明の封止用ガラスは、実質的にPbOを含まないことが好ましい。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。ここで、「実質的にPbOを含まない」とは、ガラス組成中のPbOの含有量が1000ppm（質量）以下の場合を指す。

[0015] 第三に、本発明の封止用ガラスは、ガラス転移点が350～500℃であることが好ましい。なお、ガラス転移点は、押し棒式熱膨張計等で測定可能である。

[0016] 第四に、本発明の封止用ガラスは、 1.0×10^{-2} Torr以下の減圧雰囲気における封止に用いることが好ましい。

[0017] 第五に、本発明の封止用ガラスは、酸素濃度が5体積%以下の雰囲気における封止に用いることが好ましい。

[0018] 第六に、本発明の封止ガラスは、金属製二重容器の封止に特に好適に用いられる。

[0019] 第七に、本発明の封止ガラスは、封止温度が450～800℃であることが好ましい。

[0020] 第八に、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が好ましい。

[0021] 第九に、本発明の封止ガラスは、成形後に切断加工されてなることが好ましい。

[0022] 第十に、本発明の封止用複合材料は、ガラス粉末と耐火性フィラーを含有する封止用複合材料において、ガラス粉末が、上記の封止用ガラスからなる

ことを特徴とする。

- [0023] 第十一に、本発明の封止用複合材料は、ガラス粉末の含有量が45～100体積%、耐火性フィラーの含有量が0～55体積%であることが好ましい。

発明の効果

- [0024] 以上のような本発明によれば、 $\text{SnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系ガラスからなる封止ガラスのガラス組成範囲が厳密に調整されていることから、非酸化雰囲気であっても、中温度域で金属製被封止物を良好に封止可能であると共に、長期間に亘って封止部分の気密性を確保することが可能となる。

図面の簡単な説明

- [0025] [図1]金属製二重容器の構造を示す断面概略図である。
[図2]図1のXで示す領域における封止工程前の拡大断面概略図である。

発明を実施するための形態

- [0026] 本発明の一実施形態に係る封止用ガラスは、ガラス組成として、モル%表示で、 SnO 15～30%（但し、30%を含まず）、 P_2O_5 20～40%、 WO_3 5～20%（但し、5%を含まず）、 ZnO 3.4～30%（但し、30%を含まず）を含有し、モル比 SnO/ZnO が1以上4.5以下を呈する。
- [0027] 上記のように、 $\text{SnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系ガラスのガラス組成範囲を限定した理由を以下に説明する。なお、各成分の含有範囲の説明において、%表示はモル%を指す。
- [0028] SnO は、ガラスの融点を下げる成分であり、その含有量は15～30%（但し、30%を含まず）、好ましくは20～28%である。 SnO の含有量が15%より少ないと、ガラスの粘性が高くなって、中温度域で流動性が低下し易くなる。なお、 SnO の含有量が20%以上であると、中温度域で流動性が向上するため、高い気密性を確保し易くなる。一方、 SnO の含有量が30%より多いと、低温でガラスが軟化するため、作業温度が低くなり過ぎて、中温度域で使用し難くなる。すなわち、金属製二重容器の封止に用

いる場合には、封止時にガラスが流動し過ぎて、中温度域で金属製二重容器の排気口を封止し難くなる。

[0029] P_2O_5 は、ガラス形成酸化物であり、その含有量は20～40%、好ましくは25～35%である。 P_2O_5 の含有量が20%より少ないと、ガラスが不安定になる。一方、 P_2O_5 の含有量が40%より多いと、耐湿性が低下する。なお、 P_2O_5 の含有量が25%以上であれば、ガラスがより安定化し、35%以下であれば、耐候性を高めることができる。

[0030] WO_3 は、金属製被封止物との反応性を適正化して、接着強度や気密性を高める成分である。また、 WO_3 を添加すると、耐候性が向上するため、封止部分の長期信頼性を高めることができる。 WO_3 の含有量は5～20%（5%を含まず）、好ましくは10～15%である。 WO_3 の含有量が5%以下であると、上記効果を得ることができない。一方、 WO_3 の含有量が20%より多いと、熔融時に分相傾向が強くなり、ガラスが不安定になる。なお、 WO_3 の含有量が10～15%であると、中温度域において流動性が向上する。また、 WO_3 の含有量が5%より多いと、上記効果を享受できるが、大気雰囲気で封止する場合、封止時にガラスが失透し易くなる。このため、本実施形態の封止用ガラスは、 1.0×10^{-2} Torr以下の減圧雰囲気における封止、或いは酸素濃度が5体積%以下の雰囲気における封止に用いることが好ましい。

[0031] ZnO は、中間酸化物であり、またガラスを安定化させる効果が大きい成分であり、その含有量は3.4～30%（但し、30%を含まず）、好ましくは5～28%である。全体的なガラスの安定性（耐失透性、分相性等）を考慮すると、 ZnO の含有量は5%以上が好ましい。しかし、 ZnO の含有量が30%以上になると、ガラス組成の成分バランスが損なわれて、封止時にガラスの表面に失透が発生し易くなる。なお、 ZnO の含有量が28%以下になると、中温度域においてガラスの安定性が向上する。

[0032] モル比 SnO/ZnO は1以上4.5以下、好ましくは1以上4以下である。モル比 SnO/ZnO が1より小さいと、ガラスが不安定になり易い。

一方、モル比 SnO / ZnO が 4.5 より大きいと、封止時にガラスが流動し過ぎて、金属製被封止物を封止し難くなると共に、ガラス中に気泡が発生し易くなる。

[0033] 任意成分として、以下の成分を添加することができる。

[0034] MgO は、網目修飾酸化物であり、またガラスを安定化させる成分である。 MgO の含有量は 0～20%、特に 0～5% が好ましい。 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が発生し易くなる。

[0035] Al_2O_3 は、中間酸化物であり、またガラスを安定化させる成分であり、更に熱膨張係数を低下させる成分である。 Al_2O_3 の含有量は 0～10%、特にガラスの安定性、熱膨張係数、流動性等を考慮すると、0.5～5% が好ましい。 Al_2O_3 の含有量が 10% より多いと、軟化温度が上昇して、中温度域で流動性が低下し易くなる。

[0036] SiO_2 は、ガラス形成酸化物であり、また失透を抑制する成分である。 SiO_2 の含有量は 0～15%、特に 0～8% が好ましい。 SiO_2 の含有量が 15% より多いと、軟化温度が上昇して、中温度域で流動性が低下し易くなる。

[0037] B_2O_3 は、ガラス形成酸化物であり、またガラスを安定化させる成分である。 B_2O_3 の含有量は 0～25% である。 B_2O_3 の含有量が 25% より多いと、ガラスの粘性が高くなり過ぎて、封止時に流動性が著しく低下して、封止部分の気密性が損なわれるおそれがある。特に、本実施形態に係るガラス組成系において、 B_2O_3 の含有量が 25% より多いと、ガラスが分相し易くなる。なお、 B_2O_3 は、ガラスの粘性を高くする傾向が強い。このため、軟化温度を大幅に低下させたい場合は、実質的に B_2O_3 を含有しないこと、つまり 0.1% 以下が好ましい。

[0038] R_2O (R は Li 、 Na 、 K 、 Cs のいずれか) は、 R_2O 成分の内、少なくとも 1 種類を添加すると、ステンレス等の金属製被封止物との接着性が向上する。 R_2O の含有量は 0～20%、特に 0.1～10% が好ましい。 R_2O の含有量が 20% より多いと、封止時にガラスが失透し易くなる。また、

Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Cs_2O の含有量は、各々0～12%、特に0.1～10%が好ましい。なお、 R_2O 成分の内、 Li_2O は、金属製被封止物との接着性を高める効果大きい。

[0039] ランタノイド酸化物は、網目修飾酸化物であり、その含有量は0～25%、0.1～20%、特に0.5～15%が好ましい。ランタノイド酸化物の含有量が25%より多いと、封止温度が高くなって、中温度域で流動性が低下し易くなる。なお、ランタノイド酸化物として、 La_2O_3 、 CeO_2 、 Nd_2O_3 等が使用可能である。また、ランタノイド酸化物の含有量を0.1%以上にすれば、耐候性を高めることができる。

[0040] ランタノイド酸化物に加えて、他の希土類酸化物、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。ランタノイド酸化物を除く希土類酸化物の含有量は含量で0～5%が好ましい。

[0041] さらに、ガラスを安定化させるために、 MoO_3 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 CuO 、 MnO 、 In_2O_3 、 $\text{R}'\text{O}$ (R' は Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba のいずれか)等を含量で35%まで添加してもよい。なお、これらの成分の含有量が含量で35%より多いと、ガラス組成の成分バランスが損なわれて、逆にガラスが不安定になり、封止用ガラスの製造が困難になる。なお、これらの成分の含有量が含量で25%以下であれば、ガラスが不安定になり難い。

[0042] 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って、中温度域でガラスが流動し難くなる。

[0043] Nb_2O_5 、 TiO_2 、 ZrO_2 の含有量は各々0～15%、特に0～10%が好ましい。これらの成分が各々15%より多いと、ガラス組成の成分バランスが損なわれて、逆にガラスが不安定になり易い。

[0044] CuO 、 MnO の含有量は各々0～10%、特に0～5%が好ましい。これらの成分が各々10%より多いと、ガラス組成の成分バランスが損なわれて、逆にガラスが不安定になり易い。

- [0045] In_2O_3 は、コストを度外視した場合、高度な耐候性を得る目的で使用可能な成分である。 In_2O_3 の含有量は0～5%が好ましい。
- [0046] $\text{R}'\text{O}$ の含有量は含量で0～15%、特に0～5%が好ましい。 $\text{R}'\text{O}$ の含有量が含量で15%より多いと、ガラス組成の成分バランスが損なわれて、逆にガラスが不安定になり易い。
- [0047] なお、上記成分以外にも、他の成分を例えば5%まで添加することができる。また、上記の通り、環境的観点から、実質的に PbO を含まないことが好ましい。
- [0048] 以上のガラス組成を有する $\text{SnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系ガラスは、ガラス転移点が約350～500℃、屈伏点が約380～530℃、30～300℃の温度範囲における熱膨張係数が約 $60 \times 10^{-7} \sim 110 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ である。また、当該ガラスは、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ 以下の減圧雰囲気において、500～800℃の温度範囲で金属製被封印物を良好に封印可能であり、更に残存酸素濃度が5体積%以下の雰囲気、例えば窒素やアルゴン等の不活性雰囲気において、450～650℃の温度範囲で金属製被封印物を良好に封印可能である。
- [0049] 本実施形態の封印用ガラスにおいて、ガラス転移点は350～500℃、特に400～450℃が好ましい。ガラス転移点が350℃より低いと、中温度域でガラスが流動し過ぎて、金属製被封印物を封印し難くなると共に、ガラス中に気泡が発生し易くなる。一方、ガラス転移点が500℃より高いと、軟化温度が上昇して、中温度域で流動性が低下し易くなる。
- [0050] 本実施形態の封印用ガラスにおいて、屈伏点は380～530℃、特に440～480℃が好ましい。屈伏点が380℃より低いと、中温度域でガラスが流動し過ぎて、金属製被封印物を封印し難くなると共に、ガラス中に気泡が発生し易くなる。一方、屈伏点が530℃より高いと、軟化温度が上昇して、中温度域で封印し難くなる。なお、屈伏点は、押し棒式熱膨張計等で測定可能である。
- [0051] 本実施形態の封印用ガラスにおいて、30～300℃の温度範囲における

熱膨張係数は $60 \times 10^{-7} \sim 110 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 、特に $70 \times 10^{-7} \sim 85 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ が好ましい。このようにすれば、金属製被封印物の熱膨張係数に整合し易くなるため、封印部分にかかる応力を低減することができる。なお、 $30 \sim 300^\circ\text{C}$ の温度範囲における熱膨張係数は、押し棒式熱膨張計等で測定可能である。

[0052] 本実施形態の封印用ガラスは、種々の金属製被封印物に対して、良好に封印可能である。また、本実施形態の封印用ガラスは、封印時に金属の酸化を防止するために、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ 以下の減圧雰囲気、或いは酸素濃度が5体積%以下の雰囲気における封印に用いることが好ましい。

[0053] 本実施形態の封印用ガラスは、熱膨張係数の調整のために、耐火性フィラーを添加して、複合化して使用してもよい。耐火性フィラーを混合する場合、その混合量は封印用ガラス（ガラス粉末）45～100体積%、耐火性フィラー0～55体積%が好ましい。耐火性フィラーの含有量が55体積%より多いと、相対的にガラス粉末の割合が少なくなり、必要な流動性を確保し難くなる。

[0054] 耐火性フィラーとして、種々の材料が使用可能であり、例えば石英、コージエライト、ジルコン、酸化錫、酸化ニオブ、リン酸ジルコニウム、リン酸タングステン酸ジルコニウム、ウイレマイト、ムライト等が使用可能である。また $\text{NbZr}(\text{PO}_4)_3$ 系セラミック粉末は、成分中にリン酸を含有するため、 $\text{SnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系ガラスと適合性が良好である。なお、 $\text{NbZr}(\text{PO}_4)_3$ 系セラミック粉末は、焼結助剤として MgO が少量（例えば、0.1～2質量%）添加されていることが好ましい。

[0055] 以下、本実施形態の封印用ガラスの製造方法について詳述する。

[0056] 本実施形態の封印用ガラスおよびこれを用いた複合材料の作製には、まず上記のガラス組成になるように、ガラス原料を調合した後、 $850 \sim 1000^\circ\text{C}$ で溶融して、溶融ガラスを作製する。本実施形態に係るガラス組成範囲の場合、大気中で溶融しても支障はないが、溶融時にガラス組成中の SnO が SnO_2 に酸化されないように留意する必要がある。ガラス組成中の SnO

が SnO_2 に酸化する事態を防止するため、 N_2 中で溶融したり、溶融ガラス中に N_2 バブリングする等、非酸化性雰囲気中で溶融することが好ましい。また、実験室レベルの溶融の場合、溶融坩堝に蓋をして溶融することが、作業性の観点から好ましい。

[0057] 被封止物が金属の場合、耐火性フィラーを混合せずに、ガラス単独で使用する人が多い。この場合、（１）溶融ガラスを棒状に引き出して、所定長に切断したり、（２）溶融ガラスを滴下して、所定の大きさを有するチップ形状に成形したり、（３）塊状に成形後、固化することにより、封止用ガラスを作製することができる。なお、塊状の封止用ガラスは、所定の大きさに切り出された後に使用に供される。本実施形態の封止用ガラスは、ガラス単独で 사용되는場合、直方体、円柱、球、楕円球、半球、卵型、おはじき形状等の形状が好ましい。また、この場合、後述の脱バインダー等が不要になり、封止工程の簡略化を図ることができるが、ペースト化できないため、金属製被封止物の封止すべき部分に、封止用ガラスを設置するための凹部を設けることが好ましい。詳細には、金属製二重容器の場合は、排気口に凹部を設けることが好ましい。

[0058] 本実施形態の封止用ガラスは、滴下成形法（上記の（２）の方法）で成形されることが好ましい。この方法を用いると、切断等の機械加工を省略、或いは単純化できるため、封止用ガラスを安価に作製することができる。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。

[0059] 滴下成形法の場合、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、溶融炉材質およびノズル材質としては、白金及びその合金や、ジルコニウム及びその合金などが好適である。

[0060] 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、封止用ガラスの体積を制御することができる。金属製二重容器の排気口を封止する場合、封止用ガラスの体積は、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。封止用ガラスの体積が凹部の体積より大き過ぎると、封止用ガラスと金属（例えば、S U S 4 3 0系）の膨張差に起因して、ガラス部分に亀裂が入り易くなり、中空部の気密性を維持し難くなる。また、封止用ガラスの体積が、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おそれが生じる。以上の点を考慮すると、封止用ガラスの体積は、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。

[0061] 本実施形態の封止ガラスは、金属製二重容器を封止する場合、金属製二重容器に形成された凹部に收容された上で、封止工程に供されることが好ましい。このようにすれば、封止ガラスを安定して載置できると共に、排気口を効率良く封止することができる。

[0062] 本実施形態の封止ガラスは、電気ポット、ランチジャー、保温調理鍋の封止に用いることが好ましく、特に電気ポットの封止に用いることが好ましい。これらの金属製二重容器は500～700℃の中温度域で封止されるため、本実施形態の封止ガラスが好適である。

[0063] 本実施形態の封止ガラスは、金属材質がフェライト系（18%Cr）のS U S 4 3 0、或いはマルテンサイト系（12～14%Cr）のS U S 4 3 6やS U S 4 0 3である金属製二重容器に用いることが好ましい。これらの金属材質は500～700℃の中温度域で封止される場合が多いため、本実施形態の封止ガラスが好適である。

[0064] また、熔融ガラスをフィルム形状に成形した後、粉砕、分級することにより、粉末形状に加工することができる。得られたガラス粉末に対し、耐火性フィラーを混合すると、複合粉末を作製することができる。次に、得られたガラス粉末又は複合粉末（着色剤を含む場合が多い）とビークルを混練すると、ペースト材料を作製することができる。

[0065] ビークル中の樹脂として、脂肪族ポリオレフィン系カーボネート、特にポリエチレンカーボネート、ポリプロピレンカーボネートが好ましい。これらの樹脂は、封止時にS n O - P₂ O₅系ガラスを変質させ難い性質を有する。

一方、樹脂として、汎用のエチルセルロースを用いると、 $\text{SnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系ガラスが変質する可能性が高い。ビークル中の溶媒は、 N 、 N' -ジメチルホルムアミド、エチレングリコール、ジメチルスルホキサイド、炭酸ジメチル、プロピレンカーボネート、ブチロラクトン、カプロラクトン、 N -メチル-2-ピロリドンから選ばれる一種または二種以上が好ましい。これらの溶媒は、封止時に $\text{SnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系ガラスを変質させ難い性質を有する。

[0066] 続いて、金属製被封印物の表面にペースト材料を塗布して、乾燥する。ペースト材料の塗布は、ディスペンサー、スクリーン印刷機等を使用すればよい。次に、必要に応じて、脱バインダーのために焼成（一次焼成）を行った後、他方の被封印物と接触させながら焼成（二次焼成）して、被封印物同士を封止する。ガラス粉末又は複合材料が被封印物の接着表面を濡らすのに十分な条件で二次焼成を行う必要がある。

[0067] 一次焼成は、 $\text{SnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系ガラスの変質を防止するため、窒素、アルゴン等の不活性雰囲気、特に窒素雰囲気で行うことが好ましい。

[0068] 本実施形態の封止用ガラスは、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ 以下の減圧雰囲気における封止に用いることが好ましい。 $1.0 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ 以下の減圧雰囲気であれば、金属製被封印物の酸化を防止することができる。また、金属製被封印物の酸化を確実に防止するため、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ 以下の減圧雰囲気で封止することが更に好ましい。一方、圧力が $1.0 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ より大きいと、封止時にガラスが失透、変質し易くなる。なお、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ 以下の減圧であれば、一般的に使用されるロータリーポンプで到達可能である。

[0069] 金属製二重容器等の実生産において、容器中の真空度を高めるために、油拡散ポンプ（ディフュージョンポンプ）で封止雰囲気を減圧する場合が多い。この場合、封止雰囲気の真空度は $1.0 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ 以下となる。封止雰囲気の真空度の上限は特に制限されない。なお、ロータリーポンプとターボ分子ポンプを併用することにより、 $1.0 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ に減圧して、封止試験を行ったところ、本実施形態の封止用ガラスに失透、変質が認めら

れなかったことが確認されている。但し、実生産上、封止雰囲気の真空度は、封止用ガラスや金属製被封印物からの放出ガスの影響により、 $1.0 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 以下とすることは困難である。

[0070] 本実施形態の封止用ガラスは、酸素濃度が5体積%以下の雰囲気、例えば窒素、アルゴン等の不活性雰囲気ににおける封止に用いることが好ましい。このようにすれば、封止時にガラスが失透、変質し難くなると共に、金属製被封印物の酸化を防止することができる。一方、封止雰囲気の酸素濃度が5体積%より多いと、ガラスが失透、変質し易くなると共に、金属製被封印物が酸化し易くなる。なお、真空ポンプ等を使用しなくても、単に窒素、アルゴン等の不活性ガスを封止雰囲気に流して、不活性ガスの雰囲気濃度を95体積%以上にすれば、封止雰囲気中の残存酸素濃度を5体積%以下にすることができる。

実施例 1

[0071] 以下、本発明の封止用ガラスの実施例を詳述する。なお、以下の実施例は単なる例示である。本発明は、以下の実施例に何ら限定されない。

[0072] 表1、2は本発明の実施例（No. 1～11）を示し、表3は比較例（No. 12～16）を示している。

[0073]

[表1]

	実施例						
	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7
ガラス組成 (モル%)	SnO	20.5	28	29	26	26	26
	P ₂ O ₅	32	24	28	30.7	30	29
	WO ₃	9.5	8	14	11	13	11
	ZnO	14.5	12	12	12.3	18	20.5
	MgO	—	—	—	—	—	1
	B ₂ O ₃	17	23	15	18	10	7
	MoO ₃	0.5	0.5	—	—	—	—
	CeO ₂	—	1	—	—	—	—
	Gd ₂ O ₃	1.5	—	—	—	—	—
	Al ₂ O ₃	2	1.5	2	2	1.5	1.5
SnO/ZnO	Li ₂ O	0.5	—	—	—	1	—
	K ₂ O	2	2	—	—	1	1
		1.41	2.33	2.42	2.11	1.44	1.27
		75.5	78.5	72.4	72.5	73.5	75.6
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /°C) [30-300°C]							76.5
ガラス転移点 (°C)		421	405	418	430	422	420
屈伏点 (°C)		457	440	458	472	458	440
減圧焼成	失透	なし	なし	なし	なし	なし	なし
	接着性	良好	良好	良好	良好	良好	良好
雰囲気焼成	雰囲気	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂	Ar	N ₂
	失透	なし	なし	なし	なし	なし	なし
	接着性	良好	良好	良好	良好	良好	良好

[0074]

[表2]

		実施例			
		No.8	No.9	No.10	No.11
ガラス組成 (モル%)	SnO	29.5	26.0	29.5	25.5
	P ₂ O ₅	36	30.5	25.5	30
	WO ₃	10	11.0	6.5	16
	ZnO	9.5	26.0	12.5	17
	MgO	—	—	0.5	—
	B ₂ O ₃	11	4.0	21	9
	MoO ₃	—	0.2	—	—
	CeO ₂	0.5	—	—	—
	Gd ₂ O ₃	—	—	1	—
	Al ₂ O ₃	2	1.5	2.5	2.5
	Li ₂ O	1.5	—	—	—
	K ₂ O	—	0.8	1	—
SnO/ZnO		3.11	1.00	2.36	1.50
熱膨張係数(×10 ⁻⁷ /°C) [30–300°C]		81.4	77.1	83.7	69.6
ガラス転移点(°C)		389	398	393	431
屈伏点(°C)		416	439	423	463
減圧焼成	失透	なし	なし	なし	なし
	接着性	良好	良好	良好	良好
雰囲気焼成	雰囲気	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂
	失透	なし	なし	なし	なし
	接着性	良好	良好	良好	良好

[0075]

[表3]

		比較例				
		No.12	No.13	No.14	No.15	No.16
ガラス組成 (モル%)	SnO	29	27	56	29	25.5
	P ₂ O ₅	24.5	31	29	25	27.5
	WO ₃	4	1.8	0.9	21.5	3
	ZnO	16.5	20	9.5	12	27
	MgO	0.5	–	–	–	–
	CaO	–	–	–	–	9
	B ₂ O ₃	21	16.7	1	10	6
	Al ₂ O ₃	2.5	1.3	1.1	1	2
	Li ₂ O	–	0.7	1	–	–
	Na ₂ O	–	–	1.5	–	–
	K ₂ O	2	1.5	–	1.5	–
SnO/ZnO		1.76	1.35	5.89	2.42	0.94
熱膨張係数(×10 ⁻⁷ /°C) [30–300°C]		81.5	84	118	64.3	71.5
ガラス転移点(°C)		407	398	288	445	414
屈伏点(°C)		440	435	315	481	448
減圧焼成	失透	なし	なし	なし	なし	なし
	接着性	不良	不良	評価不可 (流動過剰)	評価不可 (流動不足)	不良
雰囲気焼成	雰囲気	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂
	失透	なし	なし	なし	なし	なし
	接着性	不良	不良	評価不可 (流動過剰)	評価不可 (流動不足)	不良

[0076] 次のようにして、各試料を調製した。まず表中のガラス組成になるように、ガラス原料を調合した。また、リンの導入原料として、液体原料である正リン酸（オルトリン酸）を使用せず、ピロリン酸第一錫及びメタリン酸亜鉛を用いて、リンの導入原料をすべて固体原料とした。リンの導入原料をすべて固体原料にすると、他のガラス系と同様の製造設備を使用できるという利点がある。なお、リンの導入原料として、液体原料を直接溶融炉に入れて溶融すると、噴きこぼれの問題が発生し易くなる。そして、噴きこぼれの問題を回避するには、一旦、ガラス原料を乾燥しなければならない。

[0077] 次に、調合したガラス原料を950°Cで2時間溶融した。なお、溶融の際に、SnOの酸化を抑制するために、溶融炉内に窒素を流した。窒素流入時

の溶融炉内の残存酸素濃度は１％以下であった。

- [0078] 続いて、カーボン治具を用いて、溶融ガラスを直径５mm、長さ２０mmの円柱状に成形した。この成形試料をアニール処理し、押し棒式熱膨張計（TMA、リガク製）により、ガラス転移点、屈伏点、３０～３００℃の温度範囲における熱膨張係数を測定した。また、同様の円柱状の試料（アニール済み）を長さ３mmに加工して、接着性の評価に使用した。
- [0079] 次のようにして、接着性の有無を評価した。評価用金属として、低温域で一般的に使用されるオーステナイト系のＳＵＳ３０４ではなく、高耐熱性のフェライト系のＳＵＳ４３０を使用した。評価用金属の形状は４０mm×４０mmの平板形状とした。次に、この金属製被封印物上に、上記の評価用試料を載せて、表中の雰囲気で焼成した。
- [0080] 表中の「減圧焼成」は、絶えずロータリーポンプによって減圧しながら、焼成したものである。減圧焼成時には、封印用ガラスから発生した発泡ガスによる圧力の変動があったが、圧力ゲージにより、その圧力が 1.0×10^{-2} Torr以下であることを確認した。なお、焼成条件は、焼成温度６５０℃で１０分間保持、室温から焼成温度までの昇温速度２０℃／分、室温までの降温速度１５℃／分であった。
- [0081] 表中の「雰囲気焼成」は、絶えず表中に記載のガスを２．０Ｌ／分で流し続けながら、焼成したものである。焼成時に残存する酸素濃度は、酸素濃度計により５体積％以下であることを確認した。なお、焼成条件は、焼成温度５５０℃で１０分間保持、室温から焼成温度までの昇温速度１５℃／分、室温までの降温速度１０℃／分であった。
- [0082] 表１、２から明らかなように、試料No. １～１１は、３０～３００℃の温度範囲における熱膨張係数が $69.6 \times 10^{-7} \sim 83.7 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 、ガラス転移点が３８９～４６３℃、屈伏点が４１６～４７２℃であり、また減圧焼成、雰囲気焼成共に、焼成後に失透、変質がなく、金属製被封印物と良好な接着性を示していた。よって、試料No. １～１１は、中温度域の封印用ガラスとして好適であった。

[0083] 一方、試料N o. 1 2、1 3、1 6は、減圧焼成、雰囲気焼成共に、焼成後に失透、変質がなかったが、金属との接着性がなく、封止後に金属製被封印物から剥がれ落ちてしまった。試料N o. 1 4は、減圧焼成、雰囲気焼成共に、焼成後に失透、変質がなかったが、モル比S n O / Z n Oが5より大きいいため、金属製被封印物上で過剰に流動して、金属製被封印物からガラスがはみ出してしまい、接着性の評価を行うことができなかった。なお、試料N o. 1 4は、融点が低過ぎて、中温度域で使用できないものと考えられる。試料N o. 1 5は、減圧焼成、雰囲気焼成共に、焼成後に失透、変質がなかったが、金属製被封印物上で殆ど流動しなかったため、接着性の評価を行うことができなかった。

実施例 2

[0084] 以下、本発明の封止用複合材料の実施例を詳述する。なお、以下の実施例は単なる例示である。本発明は、以下の実施例に何ら限定されない。

[0085] 表4は本発明の実施例（N o. 1 7～2 0）を示している。

[0086] 表4に記載のガラス粉末と耐火性フィラーを所定比率で混合して、各試料を作製した。なお、ガラス粉末と耐火性フィラーの平均粒子径 D_{50} を $10\mu\text{m}$ とした。

[0087]

[表4]

	実施例			
	No.17	No.18	No.19	No.20
ガラス粉末	No.1	No.5	No.6	No.10
耐火性ファイバー	NbZr (PO ₄) ₃	コージ イライト	リン酸ジ ユルコウム	リン酸タンガ スチン酸 ジ ユルコウム
ガラスとファイバーの比率 (体積%)	80:20	75:25	85:15	90:10
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /°C)	ガラス	75.5	73.5	75.6
	複合材料	60.3	59.2	64.5
雰囲気焼成	雰囲気	N ₂	N ₂	N ₂
	失透	なし	なし	なし
	接着性	良好	良好	良好

[0088] 押し棒式熱膨張計（TMA、リガク製）により、30～300℃の温度範囲における熱膨張係数を測定した。なお、各試料を緻密に焼結させたものを測定試料とした。

[0089] 次のようにして、接着性の有無を評価した。まず各試料を焼結させて、直径20mm、1mm厚の焼結体を作製した。次に、この焼結体を40mm×

40 mmのSUS430の金属プレート上に載置し、更にこの焼結体の上に、40 mm×40 mmのアルミナプレート載せて、評価用試料を作製した。続いて、この評価用試料を表中の雰囲気中で焼成した。最後に、SUS430の金属プレートとアルミナプレートの接着の有無を評価した。

[0090] 表4から明らかなように、試料No. 17～20は、30～300℃の温度範囲における熱膨張係数が $59.2 \times 10^{-7} \sim 64.5 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ であり、また表中の雰囲気による焼成で失透、変質がなく、良好な接着性を示していた。

産業上の利用可能性

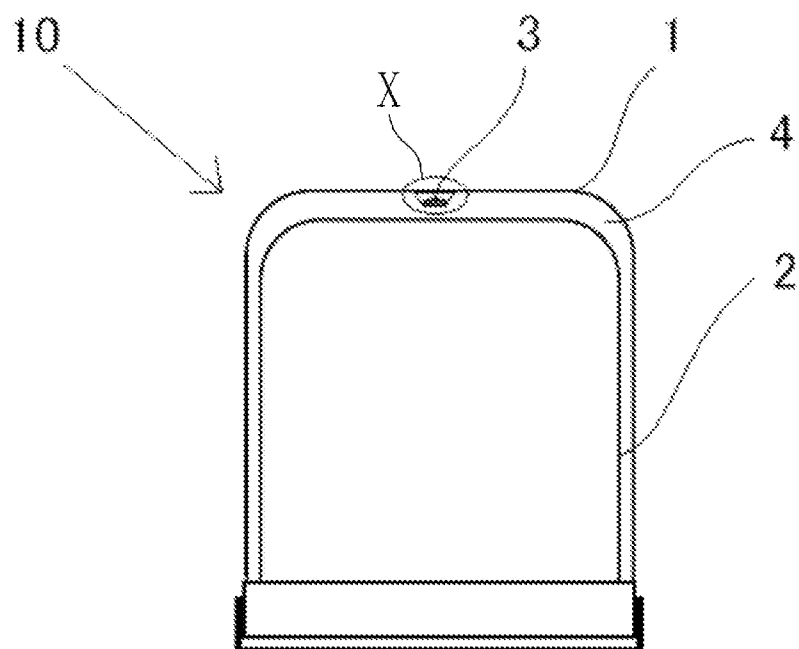
[0091] 本発明の封止用ガラスは、中温度域において、金属製被封止物を良好に封止可能であるため、例えばダイオードの封止、ガラスとジュメット線の封止、シーズヒーターの口元封止、磁気ヘッドの封止に好適であり、また耐火性フィラー等を添加して、金属製被封止物の熱膨張係数に整合させると、金属とセラミックの封止、例えばICパッケージの封止等にも好適に使用可能である。

請求の範囲

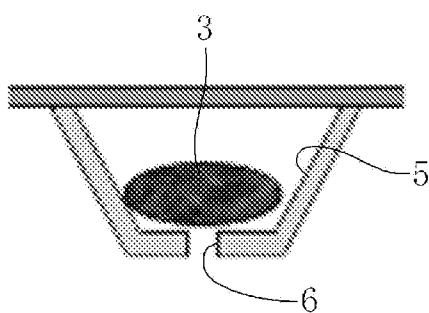
- [請求項1] 金属製被封印物を封印するための封印用ガラスであって、
ガラス組成として、モル％表示で、 SnO 15～30％（但し、30％を含まず）、 P_2O_5 20～40％、 WO_3 5～20％（但し、5％を含まず）、 ZnO 3.4～30％（但し、30％を含まず）を含有し、モル比 SnO/ZnO が1以上4.5以下であることを特徴とする封印用ガラス。
- [請求項2] 実質的に PbO を含まないことを特徴とする請求項1に記載の封印用ガラス。
- [請求項3] ガラス転移点が350～500℃であることを特徴とする請求項1又は2に記載の封印用ガラス。
- [請求項4] $1.0 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ 以下の減圧雰囲気における封印に用いることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の封印用ガラス。
- [請求項5] 酸素濃度が5体積％以下の雰囲気における封印に用いることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の封印用ガラス。
- [請求項6] 前記金属製被封印物が、金属製二重容器であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の封印用ガラス。
- [請求項7] 封印温度が、450～800℃であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の封印用ガラス。
- [請求項8] 滴下成形法で成形されてなることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の封印用ガラス
- [請求項9] 成形後に切断加工されてなることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載の封印用ガラス。
- [請求項10] ガラス粉末と耐火性フィラーを含有する封印用複合材料において、
ガラス粉末が、請求項1～9のいずれか1項に記載の封印用ガラスからなることを特徴とする封印用複合材料。
- [請求項11] ガラス粉末の含有量が45～100体積％、耐火性フィラーの含有

量が0～55体積％であることを特徴とする請求項10に記載の封止用複合材料。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/064957

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C8/24 (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

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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.
A	JP 2010-100485 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 06 May 2010 (06.05.2010), entire text (Family: none)	1-11
A	JP 2009-1433 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 08 January 2009 (08.01.2009), entire text (Family: none)	1-11
A	JP 2001-139344 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 22 May 2001 (22.05.2001), entire text (Family: none)	1-11



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
26 September, 2011 (26.09.11)

Date of mailing of the international search report
11 October, 2011 (11.10.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C03C8/24(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. C03C1/00-14/00

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	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 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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
A	JP 2010-100485 A（日本電気硝子株式会社）2010.05.06, 全文参照（ファミリーなし）	1-11
A	JP 2009-1433 A（日本電気硝子株式会社）2009.01.08, 全文参照（ファミリーなし）	1-11
A	JP 2001-139344 A（旭硝子株式会社）2001.05.22, 全文参照（ファミリーなし）	1-11

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

2 6 . 0 9 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 1 . 1 0 . 2 0 1 1

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）

増山 淳子

4 T

9 8 3 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 5