

(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
2014 年 1 月 30 日(30.01.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/017610 A1

- (51) 国際特許分類:
C03C 8/16 (2006.01) *C23D 5/02* (2006.01)
C23D 5/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/070237
- (22) 国際出願日: 2013 年 7 月 25 日(25.07.2013)
- (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 2012-167387 2012 年 7 月 27 日(27.07.2012) 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: 柏田 陽平 (KASHIWADA, Yohei); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 藤峰 哲 (FUJIMINE, Satoshi); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町 1 7 番地 S I A 神田スクエア 4 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

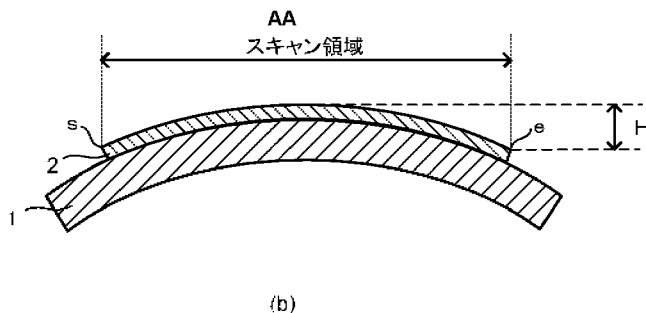
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: GLASS FOR COATING METAL SUBSTRATE AND METAL SUBSTRATE HAVING GLASS LAYER ATTACHED THERETO

(54) 発明の名称: 金属基板被覆用ガラスおよびガラス層付き金属基板

[図1]



AA Scan region

(57) Abstract: Provided is a glass for coating a metal substrate. The glass exhibits high heat resistance, crystallization and metal substrate warpage are suppressed during the formation of the glass into a glass layer, and an extremely flat upper surface can be imparted to the glass layer that is obtained. Also provided is a metal substrate having a glass layer attached thereto, the metal substrate being provided with the glass layer that exhibits high heat resistance and is extremely flat, and the entire substrate body exhibiting no warpage. The glass for coating a metal substrate contains, expressed as a mass percentage in terms of the oxides, 15-60% of SiO₂, 0-35% of B₂O₃, 0-15% of R₂O (R represents at least one element selected from the group consisting of Li, Na, and K), 25-55% of R'O (R' represents at least one element selected from the group consisting of Mg, Ca, Sr, Ba and Zn), and 0.1-7% of Al₂O₃, and satisfies (ZnO+MgO+CaO)/(SrO+BaO)≤0.3. The metal substrate having a glass layer attached thereto is formed using the glass for coating a metal substrate.

(57) 要約:

[続葉有]



高い耐熱性を有し、ガラス層形成時に結晶化が抑制され、金属基板の反りの発生を抑制するとともに、得られるガラス層の表面に高い平坦性を付与することが可能な金属基板被覆用ガラスを提供する。また、高い耐熱性と表面平坦性を有するガラス層を備え、かつ基板全体として反りのないガラス層付き金属基板を提供する。酸化物基準の質量百分率表示で、 SiO_2 を15～60%、 B_2O_3 を0～35%、 R_2O （RはLi、NaおよびKからなる群から選ばれる少なくとも1種）を0～15%、 $\text{R}'\text{O}$ （R'はMg、Ca、Sr、BaおよびZnからなる群から選ばれる少なくとも1種）を25～55%、 Al_2O_3 を0.1～7%含有し、 $(\text{ZnO} + \text{MgO} + \text{CaO}) / (\text{SrO} + \text{BaO}) \leq 0.3$ を満足する金属基板被覆用ガラスおよび該ガラス用いて得られたガラス層付き金属基板。

明 細 書

発明の名称： 金属基板被覆用ガラスおよびガラス層付き金属基板 技術分野

[0001] 本発明は、金属基板被覆用ガラスおよびガラス層付き金属基板に関し、特に電子部品に用いる金属基板の表面を絶縁被覆するためのガラスおよび該ガラスを用いて形成されたガラス層付き金属基板に関する。

背景技術

[0002] 電子回路を基板上に有する電子部品として、製造時の処理条件や高温使用等の使用環境、さらには用途に応じて、金属基板上にガラスで絶縁被膜を設け、その上に回路を形成した電子部品が用いられる場合がある。

この場合、金属基板上に被膜形成されたガラス層は、通常そのガラス層上に各種素子を搭載することや回路を設けることから、表面に高い平坦性が求められるとともにガラス層付きの基板全体として反りがないことが求められている。

[0003] 金属基板上にガラス層を形成するには、ガラスとバインダ成分を含むガラスペースト層を金属基板上に形成し焼成する方法が一般的である。この際、金属とガラスの熱膨張係数が大きく異なると応力歪により反りやクラックが生じることが知られている。特に、多層電子回路基板の製造において、金属基板とガラス層の積層構造は下層から順次形成されるため、下層部分では繰り返し焼成温度に曝される。結果として、反りやクラックの問題はさらに悪化し、電子部品の信頼性を損なうことになる。さらに、耐熱性としては、例えば、特許文献1に記載された太陽電池のようにガラス層付き金属基板のガラス層上に特定の半導体層が形成される場合には、500℃以上の耐熱性が求められることもある。

[0004] 特許文献1には、特定の半導体層を形成するために500℃以上の熱処理を経ても高い絶縁耐性が得られるガラス層を有する金属基板、さらに該ガラス層を構成するために熱膨張係数を調整したガラスの組成が記載されている

。しかしながら、特許文献 1 に記載のガラスは、失透化（結晶化）し易いことから平坦な表面を有するガラス層が得にくく、ガラス層上への細線パターンの形成が困難であった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本特開 2 0 0 6 － 8 0 3 7 0 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、高い耐熱性を有し、ガラス層形成時に結晶化が抑制され、金属基板の反りの発生を抑制するとともに、得られるガラス層の表面に高い平坦性を付与することが可能な金属基板被覆用ガラスを提供することを目的とする。また、高い耐熱性と表面平坦性を有するガラス層を備え、かつ基板全体として反りのほとんどないガラス層付き金属基板を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、酸化物基準の質量百分率表示で、 SiO_2 を15～60%、 B_2O_3 を0～35%、 R_2O （RはLi、NaおよびKからなる群から選ばれる少なくとも1種）を0～15%、 $\text{R}'\text{O}$ （ R' はMg、Ca、Sr、BaおよびZnからなる群から選ばれる少なくとも1種）を25～55%、 Al_2O_3 を0.1～7%含有し、 $(\text{ZnO} + \text{MgO} + \text{CaO}) / (\text{SrO} + \text{BaO}) \leq 0.3$ を満足する金属基板被覆用ガラスを提供する。

[0008] 本発明においては、上記組成の金属基板被覆用ガラスのうちでも、酸化物基準の質量百分率表示で、 SiO_2 を30～50%、 B_2O_3 を10～25%、 R_2O （RはLi、NaおよびKからなる群から選ばれる少なくとも1種）を0～13%含有するガラスが好ましい。

また、本発明の金属基板被覆用ガラスは、 $\text{R}_2\text{O} / (\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3)$ の含有量の比が、0.3以下であることが好ましい。

さらに、本発明の金属基板被覆用ガラスは、ガラス転移点が $520\sim 670^{\circ}\text{C}$ であり、ガラス軟化点が $650\sim 800^{\circ}\text{C}$ であり、 $50\sim 350^{\circ}\text{C}$ における平均熱膨張係数 α が $80\times 10^{-7}\sim 110\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ であることが好ましい。

[0009] 本発明は、また、金属基板と、前記金属基板の少なくとも一部の表面に上記本発明の金属基板被覆用ガラスを用いて形成されたガラス層を有するガラス層付き金属基板を提供する。本発明のガラス層付き金属基板においては、上記ガラス層の表面粗さが、 $0.10\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、上記金属と上記ガラスの $50\sim 350^{\circ}\text{C}$ における平均熱膨張係数 α の差は $30\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましい。

発明の効果

[0010] 本発明の金属基板被覆用ガラスは、高い耐熱性を有し、非晶質なガラスであって金属基板上にガラス層を形成する際に結晶化することがほとんどない。また、本発明の金属基板被覆用ガラスによれば、金属基板上にガラス層を形成する際に、金属基板の反りを誘発することがほとんどなく、得られるガラス層の表面については高い平坦性を有する。よって、金属基板上のガラス層の表面に繊細な電極パターンが形成できる。さらに、上記本発明の金属基板被覆用ガラスを用いることで、高い耐熱性と表面平坦性を有するガラス層を備え、かつ基板全体として反りがほとんどない本発明のガラス層付き金属基板が提供できる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]ガラス層付き金属基板の反りの測定方法を概略的に示す図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下に本発明の実施の形態を説明する。なお、本発明は、下記説明に限定して解釈されるものではない。

[金属基板被覆用ガラス]

本発明の金属基板被覆用ガラスの組成は、酸化物基準の質量百分率表示で、 SiO_2 を $15\sim 60\%$ 、 B_2O_3 を $0\sim 35\%$ 、 R_2O （RはLi、Naお

よびKからなる群から選ばれる少なくとも1種を示す。本明細書において、以下同様である。)を0~15%、R' O (R' はMg、Ca、Sr、Ba およびZnからなる群から選ばれる少なくとも1種を示す。本明細書において、以下同様である。)を25~55%、 Al_2O_3 を0.1~7%含有し、 $(ZnO + MgO + CaO) / (SrO + BaO) \leq 0.3$ を満足する。

[0013] 本発明のガラスは、金属基板の少なくとも一部の表面を被覆するために設けられるガラス層を形成するためのものである。上記組成とすることで、本発明のガラスは、十分な耐熱性を有するとともに、熱膨張係数については金属基板を構成する金属（具体的な金属については後述するとおりである。）の熱膨張係数との差を小さくするように調整できる。さらに、本発明のガラスは、非晶質なガラスであって、ガラス製造時の熔融工程において原料の熔融性もよく、金属基板上にガラス層を形成する際に結晶化することがほとんどない。

[0014] 本発明のガラスは、耐熱性の点では、ガラス転移点（以下、「 T_g 」と記す。）が520℃以上であり、ガラス軟化点（以下、「 T_s 」と記す。）が650℃以上であることが好ましい。さらに、金属基板の耐熱温度の観点から T_g は670℃以下が好ましく、 T_s は800℃以下が好ましい。また、本発明のガラスの熱膨張係数については、金属基板の反りの誘発を可能な限り抑制することを勘案して、50~350℃における平均熱膨張係数 α が $80 \times 10^{-7} \sim 110 \times 10^{-7} / ^\circ C$ であることが好ましい。

なお、 T_g とは、ガラスの構造が変化する温度であり、粘度が $10^{13.3}$ (dPa·s)になる温度である。 T_g および T_s は、示差熱分析(DTA)装置により測定することができる。また、本明細書においては、特に断りのない限り熱膨張係数とは、50~350℃における平均熱膨張係数をいう。

[0015] 以下、本発明のガラスの各成分について説明する。なお、以下の説明においてガラスの成分の含有量は、全て酸化物基準の質量百分率表示である。

SiO_2 はガラスを安定化させる成分であり、必須成分である。 SiO_2 の含有量が15%未満では、 T_s が低くなり過ぎ、得られるガラス層付き金属

基板におけるガラス層の耐熱温度を十分に高くすることが難しくなる。ガラス層の耐熱温度が十分に高いレベルにないと、ガラス層上への電気回路等の形成が困難になる。 SiO_2 の含有量が60%超では T_s が高くなりすぎる。 T_s が必要以上に高いと、 T_s 以上に設定されるガラス層形成時の焼成温度が、金属基板の耐熱温度を超え金属基板の変形が生じるおそれがある。 SiO_2 の含有量は上記範囲中、特に30~50%が好ましい。

[0016] $R'O$ で示される成分、すなわち、 ZnO 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、および BaO からなる群から選ばれる少なくとも1種は、熱膨張係数を調整する成分として必須の成分である。 $R'O$ の合計の含有量が25%未満では、熱膨張係数が低下してガラス層付き金属基板に反りを誘発する。 $R'O$ の合計の含有量が55%超ではガラスが不安定になり、部分的に結晶化して失透する。また、 $R'O$ で示される成分における各成分の関係として、 $(\text{ZnO} + \text{MgO} + \text{CaO}) / (\text{SrO} + \text{BaO})$ の含有量の比は、0.3以下であるのが好ましい。この比が0.3を超えると、熱膨張係数の低下を誘発する。 ZnO は0~3%が好ましい。 ZnO が3%を超えると、熱膨張係数が低下する傾向にあり、 $R'O$ 全体として熱膨張係数を所望の範囲に調整するのが困難となる。

[0017] B_2O_3 は、ガラスを安定化させる成分であり、含有することが好ましい任意成分である。 B_2O_3 の含有量が35%超では軟化点が高くなり過ぎ、上記同様に T_s が高いことで発生する問題を誘発する。 B_2O_3 の含有量は好ましくは10~25%である。

[0018] R_2O で示されるアルカリ金属酸化物は、ガラス化しやすくなる機能、 T_s を下げる機能、または熱膨張係数を上げる機能等を有する成分であり、含有することが好ましい任意成分である。 R_2O の合計の含有量が15%超では T_s が低くなり過ぎ、上記同様に T_s が低いことで発生する問題を誘発する。 R_2O の合計の含有量は好ましくは13%以下である。

また、 $R_2O / (\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3)$ の含有量の比は、0.3以下が好ましい。 $R_2O / (\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3)$ が0.3を超えると、 T_s が低下する傾向

にあり、上記同様に T_s が低いことで発生する問題を誘発し易いためである。なお、ここにおいて R_2O は、 R_2O の合計の含有量である。

[0019] Al_2O_3 は熱膨張係数を下げ、かつガラスの安定性、化学的耐久性を高める成分であり、必須である。 Al_2O_3 の含有量が 7% を超えると、ガラスの粘性が上がり、ガラス中に Al_2O_3 が未熔融物として残留する問題を誘発する。0.1% 未満だとガラスが不安定になり部分的に失透する。

[0020] 本発明のガラスは、基本的に上記成分を含有することが好ましいが、本発明の効果を損なわない限度において、上記成分以外の他の成分を含有できる。例えば、 TiO_2 、 ZrO_2 、 V_2O_5 、 CeO_2 、 La_2O_3 、 SnO_2 、 CuO 、 NiO 、 MnO 、 CoO 、 Fe_2O_3 、 Bi_2O_3 、 Cr_2O_3 、 In_2O_3 、 Ag_2O 、 MoO_3 、 Nb_2O_3 、 Ta_2O_5 、 Ga_2O_3 、および Sb_2O_3 等からなる群の少なくとも 1 種が挙げられる。その場合、当該その他の成分の含有量の合計は、好ましくは 10% 以下である。この中でも、 TiO_2 および ZrO_2 は、ガラスの安定化に寄与する成分であり、好ましく用いられる。ただし、 TiO_2 の含有量が 4% を超えたり、 ZrO_2 の含有量が 1.6% を超えたりすると、不安定になり部分的に失透しやすくなる。したがって、ガラス中に TiO_2 および／または ZrO_2 を含有する場合には、それぞれの上限值以下とする。

[0021] 本発明のガラスは、実質的に PbO 等の鉛化合物を含まない。これにより、環境に与える負荷が少ない。なお、本明細書において、鉛化合物を実質的に含まないガラスとは、ガラス組成中の PbO 等の鉛化合物の含有量が 1000 ppm（質量百万分率表示）以下のガラスを示す。

[0022] 本発明においては、このような組成のガラスのうちでも、酸化物基準のモル百分率表示で、 SiO_2 を 30～50%、 B_2O_3 を 10～25%、 R_2O を 0～13%、 $R'O$ を 25～55%、 Al_2O_3 を 0.1～7% 含有し、 $(ZnO + MgO + CaO) / (SrO + BaO) \leq 0.3$ を満足するガラスが特に好ましい。

[0023] 本発明のガラスは、上記組成とすることで上記好ましい特性、具体的には

、非晶質であり、 T_g が $520\sim 670^{\circ}\text{C}$ 、 T_s が $650\sim 800^{\circ}\text{C}$ であって、熱膨張係数が $80\times 10^{-7}\sim 110\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ である特性を達成できる。

[0024] 本発明のガラスは、通常のガラスの製造方法、例えば溶融法により製造できる。具体的には、上記のような組成となるようにガラス原料を配合、混合し、 $1300\sim 1600^{\circ}\text{C}$ 程度で溶融後、冷却固化することで製造できる。本発明のガラスの形態は特に限定されないが、上記で得られたガラスは、通常、粉砕してガラス粉末として金属基板の被覆に用いられる。粉砕は、例えばロールミル、ボールミル、ジェットミル等の粉砕機を用いて行うことができる。

[0025] 本発明のガラスが粉末である場合には、その50%粒径（以下、 D_{50} と記す。）は、 $0.1\sim 100\mu\text{m}$ であることが好ましい。ガラスの D_{50} が $0.1\mu\text{m}$ 未満になると、工業的に製造しづらく、また凝集しやすくなるため、取り扱いが難しい。ガラスの D_{50} はより好ましくは $0.3\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以上である。一方、 D_{50} が $100\mu\text{m}$ を超えると、ガラス全体での軟化が不十分になり、得られるガラス層付き金属基板においてガラス層の均一性が十分でない場合がある。そのため、ガラス粉末の D_{50} は $10\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $6\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。粒径の調整は、例えば粉砕後に必要に応じて分級することにより行うことができる。なお、本明細書における D_{50} は、レーザ回折散乱法で測定された値である。

[0026] 本発明のガラスを用いて、その少なくとも一部の表面にガラス層が形成される金属基板としては、特に制限されない。例えば、電子部品に使用される絶縁被覆が必要とされる金属基板等が挙げられる。金属基板を構成する金属としては、該金属と上記ガラスの熱膨張係数の差が $30\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下となるような金属が好ましい。より好ましくは、熱膨張係数が本発明のガラスの熱膨張係数と同じか上記差の範囲内で低い金属が好ましい。

[0027] このような金属として具体的には、フェライト系ステンレス鋼（ $100\sim 120$ ）、チタン合金（ $84\sim 88$ ）、ニッケル鋼（ $94\sim 100$ ）、炭素

鋼（１００～１３０）等が上げられる。なお、各金属の後の括弧内に示す数字は熱膨張係数であり単位は $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ である。

[0028] [ガラス層付き金属基板]

本発明のガラス層付き金属基板は、金属基板と、前記金属基板の少なくとも一部の表面に上記本発明の金属基板被覆用ガラスを用いて形成されたガラス層を有する。

金属基板としては、特に限定されないが、上に説明したのと同様の金属基板が好ましく挙げられる。金属基板の表面において、ガラス層を形成する領域としては、必要に応じて両主面の全部であってもよく、一方の主面の全部であってもよく、一方の主面的一部分であってもよい。また、一方の主面の全部または一部分と他方の主面的一部分であってもよい。ガラス層形成領域の形状についても特に制限されない。

[0029] 本発明のガラス層付き金属基板のガラス層の厚さは特に制限されない。電子部品等に通常、用いられるガラス層付き金属基板のガラス層の厚さと同様に設定できる。具体的には、 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度の厚さが挙げられる。ガラス層の厚さをこの範囲に設定することで、金属基板と電子部品等の絶縁が可能であり、好ましい。

[0030] 本発明のガラス層付き金属基板のガラス層の表面粗さは、 $0.10 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。なお、表面粗さは算術平均粗さ（ R_a ）のことであり、 R_a の値は、JIS B0601（１９９４年）の３「定義された算術平均粗さの定義及び表示」によって表される。ガラス層の表面は用途に応じて、例えば、ガラス層の少なくとも該ガラス層付き金属基板に搭載される素子の搭載領域や設けられる回路の形成領域において R_a が上記範囲であればよいが、ガラス層の全面について R_a が上記範囲にあることがより好ましい。

[0031] 本発明のガラス層付き金属基板においては、求められる形状に対してガラス層の形成に起因する反りによる形状の相違が生じていないことが好ましい。例えば、ガラス層付き金属基板全体亘って主面が水平となることが求めら

れる。この場合、ガラス層付き金属基板のサイズにもよるが、水平面からのガラス層付き金属基板の主面の高さの最大値と最小値の差が $400\mu\text{m}$ 以下というように反りが生じていないことが好ましい。

[0032] 本発明のガラス層付き金属基板は、上記本発明のガラスを用いて、常法により製造できる。例えば、本発明のガラスを含むガラスペーストを調製し、得られたガラスペーストを金属基板表面の所定の領域に塗布してガラスペースト層を形成した後、これを焼成してガラス層とする方法により製造できる。

[0033] ガラスペーストは、通常、本発明のガラスを上記のようなガラス粉末として準備し、該ガラス粉末にバインダ樹脂と有機溶剤とからなるビヒクルを加えてペースト状に調製することで得られる。ガラスペーストは、金属基板上でガラスペースト層とされ、その後、焼成によりガラス層となる。ビヒクルすなわちバインダ樹脂と有機溶剤の混合物は、ガラスペーストを金属基板上に層状に供給するのに適切な粘度に調整するための成分であり、供給方法、供給装置等により、バインダ樹脂および有機溶剤の種類や配合量が適宜選択される。ビヒクルとガラスの配合割合についても、ガラスペーストの金属基板上への供給方法、供給装置等に応じて適宜選択される。なお、ビヒクルを構成する成分は、ガラスペーストが金属基板上に層状に供給された後、仮焼成や焼成等の製造過程で消失しガラス層には残留しない成分である。

[0034] また、ガラスペーストにおいて焼成後に残存する成分、すなわち本発明のガラス層付き金属基板のガラス層を構成する成分は、ガラスのみで構成されてもよく、その他の成分として各種機能を有する添加剤等を含んでいてもよい。その他の成分としては、例えば、熱膨張係数調整等の機能を有する添加剤として無機酸化物粉末が挙げられる。無機酸化物粉末は、例えば、本発明のガラスと無機酸化物粉末の合計量 100 質量部に対して 15 質量部までの割合で配合することができる。

本発明のガラス層付き金属基板のガラス層が無機酸化物粉末を含む場合においても、ガラス層を構成する材料全体としての熱膨張係数は、上記本発明

のガラスの熱膨張係数の範囲と同様に、 $80 \times 10^{-7} \sim 110 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ の範囲が好ましい。

[0035] 上記無機酸化物粉末としては無機フィラーや耐熱顔料が挙げられる。無機フィラーとしては、例えば、アルミナ、ムライト、ジルコン、ジルコニア、コージェライト、チタン酸アルミニウム、 β -スポジューメン、 α -石英、石英ガラス、 β -石英固溶体、 β -ユークリプタイト、リン酸ジルコニウム等の粉末が挙げられる。耐熱顔料としては、例えば、チタニア等の白色顔料、Fe-Mn複酸化物系、Fe-Co-Cr複合酸化物系、Fe-Mn-Al複合酸化物系等の黒色顔料が挙げられる。

[0036] 無機酸化物粉末の形状は特に限定されず、球状、板状、破碎状、ウィスカ状等が挙げられる。無機酸化物粉末の D_{50} は、 $0.3 \sim 20 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ がより好ましい。無機酸化物粉末の D_{50} を上記範囲とすれば取り扱いが容易である。さらに、ガラスペーストとした際の操作性、作業性等に優れるとともに、ガラスへの分散性にも有効になる。

[0037] ガラス層の形成に用いるガラスペーストには、さらに消泡剤や分散剤のように、通常ガラスペーストにおいて公知の添加物を加えてもよい。これらの添加物は、ビヒクルと同様、通常、焼成の過程で消失する成分である。ガラスペーストは、必須成分であるガラスおよびビヒクル（バインダ樹脂と有機溶剤）と、任意成分、例えば、無機酸化物粉末等の適量を合わせた混合物を攪拌、混合することで調整できる。攪拌および混合は、攪拌翼を備えた回転式の混合機やロールミル、ボールミル等を用いた公知の方法により行う。

[0038] ガラスペーストを用いて金属基板上にガラスペースト層を形成するには、例えばスクリーン印刷、グラビア印刷やメタルマスク印刷等の印刷法を適用して金属基板上に塗布する方法、あるいはディスペンサ等を用いて塗布する方法、ブレードコートする方法等の方法が適用される。ガラスペースト層の厚さ、形状は、最終的に得られるガラス層において、所定の厚さ、形状となるように調整される。

[0039] 次いで、ガラスペーストが含有するガラスの焼成温度領域での加熱処理が

行われるが、その前に、ガラスペースト層を乾燥させる工程を設けてもよい。この乾燥工程は、ガラスペースト層内の有機溶剤を除去するために行われ、設けることが好ましい工程である。ガラスペースト層内に有機溶剤が残留していると、加熱工程においてバインダ樹脂等の消失すべき成分を十分に除去できないおそれがある。

[0040] 次いで、ガラスペーストが含有するガラスの焼成温度領域での加熱処理が行われる。ここで、ガラスの焼成は、該ガラスの T_s 以上の温度で行うことが必要とされる。上記焼成温度領域としては、 $T_s + 0^\circ\text{C} \sim T_s + 30^\circ\text{C}$ の温度領域が好ましく、 $T_s + 10^\circ\text{C} \sim T_s + 20^\circ\text{C}$ の温度領域がより好ましい。なお、加熱処理は、通常、金属基板の耐熱温度以下で行われる。加熱処理の方法としては、少なくともガラスペースト層の温度が上記温度となる方法であれば特に制限されない。具体的には、熱放射加熱、赤外線加熱、レーザ光照射、および誘導加熱等が挙げられ、熱放射加熱、レーザ光照射が温度安定性、製造工程費の観点から好ましく用いられる。

[0041] 上記加熱処理を、電気炉等による熱放射加熱で行う場合、加熱処理は、主にバインダ樹脂等の消失すべき成分の焼失、除去を行うための脱バインダ加熱（すなわち、仮焼成）と、ガラスを焼成させるための本焼成の２段階で行ってもよい。このように加熱処理を２段階で行うことで、残留カーボン量が低減されてガラス層の気泡の成長が抑制されることにより、ガラス層表面の平滑性がより高められるので、上記した２段階の加熱処理がより好ましい。

[0042] 本発明のガラス層付き金属基板の用途は特に制限されないが、例えば、太陽電池、PDP (Plasma Display Panel)、VFD (Vacuum Fluorescent Display)、OLED (Organic Electroluminescence Display)、LCD (Liquid Crystal Display)、FED (Field Emission Display) などの表示素子や、MEMS (Micro Electro Mechanical Systems)、ICパッケージ、水晶振動子等の圧電振動子の電子部品等が好適に挙

げられる。

実施例

[0043] 以下に、本発明の実施例を説明する。なお、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。例 1 ～ 15 が実施例であり、例 16 ～ 18 が比較例である。

[0044] [例 1 ～ 例 18]

(ガラスの製造)

表 1 (例 1 ～ 10) および表 2 (例 11 ～ 18) に示すガラス組成となるようにガラス原料を調合して混合し、1400～1500℃の電気炉中で白金ルツボを用いて1時間溶融し、薄板状ガラスに成形した後、ボールミルで粉砕し、 D_{50} が1～3 μm のガラス粉末1～18を得た。得られたガラス粉末1～18について、 T_g (ガラス転移点)、 T_s (ガラス軟化点)、およびガラス結晶化ピーク温度 (以下、 T_c と記す。) (単位:℃)、ならびに、熱膨張係数 (単位: $10^{-7}/^{\circ}\text{C}$) を以下のようにして測定した。

[0045] (T_g 、 T_s および T_c)

T_g 、 T_s および T_c については、ガラス粉末の約50mgを白金セルに詰め、昇温速度10℃/minにて1000℃までの範囲で示差熱分析計を用いて測定し、第一変曲点を T_g 、第四変曲点を T_s とした。また、 T_c は、 T_s より高い温度域で観測される発熱のピークとした。なお、表1および表2において「なし」の記載は、1000℃までの範囲で T_c が存在しないことを意味する。

[0046] (熱膨張係数)

熱膨張係数 α については、ガラス粉末を加圧成形後、 T_s より30℃高い温度で10分間焼成して得た焼成体を、直径5mm、長さ2cmの円柱状に加工し、熱膨張計で熱膨張係数を測定した。

[0047] (ガラス層付き金属基板の作製)

上記で得られた各ガラス粉末の60gをそれぞれ、ビヒクル (ブチルカルビトールアセテートとエチルセルロース樹脂の質量比9:1の混合物) の2

0 g に添加、混合してガラスペーストを作製した。これを、ブレードコートでステンレス基板（SUS430：50×50 mm、厚さ0.3 mm、平均線膨張係数： $110 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ ）の主面に、基板の4辺の端から5 mmのスペースを空けて10～50 μm の膜厚に塗布した。

ペースト塗布後、これを乾燥し、さらに、ガラス粉末の $T_s + (0 \sim 30 ^\circ\text{C})$ の温度にそれぞれ調整された加熱炉内に30分間保持した後、冷却してガラス層付き金属基板1～18を得た。得られたガラス層付き金属基板1～18について以下の評価を行った。

[0048] [評価]

（ガラス層の厚さ）

得られたガラス層付き金属基板についてガラス層の厚さは、表面粗さ形状測定機（株式会社東京精密社製、サーフコム1400D）を用いて測定した。測定に当たっては、ガラス層が付いている面において、ガラス層が付いていない金属基板の部位から、基板の中心に向かって10 mmスキャンし、最大値と最小値の差をガラス層の厚さとした。

（表面粗さ、 R_a ）

得られたガラス層付き金属基板のガラス層の中央部分（30×30 mmの範囲）において、 R_a として、表面粗さ形状測定機（株式会社東京精密社製、サーフコム1400D）を用いて、JIS B0601（1994年）の3「定義された算術平均粗さの定義及び表示」に基づいて R_a を測定した。

[0049] （ガラス層付き金属基板の反り）

得られたガラス層付き金属基板のガラス層が付いている領域についてのガラス層付き金属基板の反りの測定には、表面粗さ形状測定機（株式会社東京精密社製、サーフコム1400D）を用いた。反りを求めるに当たっては、ガラス層が付いている領域の2本の対角線上をそれぞれスキャンして、それぞれについて変位量の最大値と最小値の差を求め、ガラス層付き金属基板の反りの指標とした。

図1に反りの測定方法の概略図を示す。図1（a）は、上記で得られたガ

ラス層付き金属基板の平面図である。1は金属基板であり、2はガラス層を示す。図1（b）は、図1（a）に示すガラス層付き金属基板の対角線における断面図（X-X線断面図）を示す。図1（b）に示す断面図においてガラス層2の形成領域の一方の端部sから他方の端部eまでが表面粗さ形状測定機によるスキャン領域であり、その変位量の最大値と最小値の差を、図1（b）にHで示す。

2本の対角線上の測定において、上記変位量の差（図1（b）のH）がいずれも400 μ m以内である場合を「○」、上記変位量の差がいずれか一方でまたは両方とも400 μ mを超えたものを「×」として評価した。

評価結果を、ガラス組成とともに表1および表2に示す。

[0050]

[表1]

	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9	例10
SiO ₂	37.0	36.7	36.6	33.2	37.1	33.0	45.9	40.5	33.0	37.3
B ₂ O ₃	15.2	15.1	15.0	13.6	17.2	15.3	8.9	4.7	15.3	8.6
Li ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
R ₂ O	2.4	1.2	2.4	1.1	2.3	1.0	3.2	0.6	0.7	0.6
K ₂ O	9.7	11.4	9.6	10.3	3.5	1.6	4.8	1.9	2.1	5.3
R ₂ O合計	12.0	12.6	11.9	11.4	5.8	2.6	8.0	2.5	2.7	5.8
(R ₂ O)/(Si ₂ O+B ₂ O ₃)	0.23	0.24	0.23	0.24	0.11	0.05	0.15	0.06	0.06	0.13
ZnO	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-
MgO	1.6	1.5	1.5	1.4	-	-	-	2.7	-	2.5
CaO	2.9	2.9	2.8	2.6	-	-	-	6.0	-	5.6
BaO	27.5	27.3	27.2	21.2	22.7	33.7	19.5	24.8	33.7	22.8
SrO	-	-	-	13.1	15.4	13.7	15.8	16.7	13.6	15.4
R'O合計	32	32	33	38	38	47	35	50	47	46
(ZnO+MgO+CaO)/(SrO+BaO)	0.16	0.16	0.20	0.12	0.00	0.00	0.00	0.21	0.00	0.21
Al ₂ O ₃	3.9	3.9	3.9	3.5	1.9	1.7	2.0	2.1	1.7	1.9
TiO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ZrO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ガラス組成 (質量%)										
ガラス評価	熱膨張係数 [$\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$]									
	ガラス転移点 [$^{\circ}\text{C}$]									
	ガラス軟化点 [$^{\circ}\text{C}$]									
	ガラス結晶化ピーク温度 [$^{\circ}\text{C}$]									
ガラス層付き金属基板評価	ガラス層厚さ [μm]									
	表面粗さRa [μm]									
	ガラス層付き金属基板の反り									

[0051]

[表2]

	例11	例12	例13	例14	例15	例16	例17	例18
SiO ₂	30.7	18.7	22.1	15.1	35.7	49.7	20.6	35.3
B ₂ O ₃	10.4	22.4	26.5	34.1	10.3	10.8	24.7	4.1
Li ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-
R ₂ O	0.5	-	-	-	0.6	1.4	5.9	0.6
K ₂ O	4.5	-	9.6	9.5	5.3	2.2	10.0	1.7
R ₂ O合計	5.0	0.0	9.6	9.5	5.8	3.6	15.9	2.2
(R ₂ O)/(Si ₂ O+B ₂ O ₃)	0.12	0.00	0.20	0.19	0.13	0.06	0.35	0.06
ZnO	-	-	-	-	-	3.8	-	-
MgO	2.1	-	-	-	2.5	3.7	-	-
CaO	4.8	-	-	-	5.6	7.4	-	-
BaO	27.7	42.7	33.1	32.7	22.8	19.1	30.8	36.0
SrO	17.6	8.9	-	-	15.4	-	-	20.7
R'O合計	52	52	33	33	46	34	31	57
(ZnO+MgO+CaO)/(SrO+BaO)	0.15	0.00	0.00	0.00	0.21	0.78	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	1.6	4.4	5.2	5.1	1.9	1.9	4.8	1.8
TiO ₂	-	1.7	2.0	2.0	-	-	1.9	-
ZrO ₂	-	1.3	1.6	1.6	-	-	1.5	-
熱膨張係数 [$\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$]	102	84	87	84	95	70	111	113
ガラス転移点 [$^{\circ}\text{C}$]	600	632	583	632	616	631	503	645
ガラス軟化点 [$^{\circ}\text{C}$]	714	728	683	728	732	794	597	763
ガラス結晶化ピーク温度 [$^{\circ}\text{C}$]	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	782
ガラス層厚さ [μm]	29	18	19	25	29	30	43	23
表面粗さRa [μm]	0.02	0.05	0.04	0.03	0.03	0.03	0.06	0.15
ガラス層付き金属基板の反り	○	○	○	○	○	×	○	○

[0052] 表1および表2からわかるように、実施例に相当する例1～例15のガラス1～15は、比較例に相当する例16～例18のガラス16～18と異なる。例1～15のガラス1～15は、ガラス転移点が520～670℃であり、ガラス軟化点が650～800℃であり、熱膨張係数が $80 \times 10^{-7} \sim 110 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ のすべての条件を満たしている。

また、ガラス層付き金属基板1～15において、ガラス層表面のRaは0.10 μm 以下であり、反りもほとんどない。

産業上の利用可能性

[0053] 本発明によれば、高い耐熱性を有し、非晶質なガラスであって金属基板上にガラス層を形成する際に結晶化することがほとんどなく、また金属基板上にガラス層を形成する際に、金属基板の反りを誘発することがほとんどなく、得られるガラス層の表面については高い平坦性が得ることができる金属基板被覆用ガラスを提供することができ、また、本発明の金属基板被覆用ガラスを用いることで、高い耐熱性と表面平坦性を有するガラス層を備え、かつ基板全体として反りがほとんどない本発明のガラス層付き金属基板が提供でき、各種の電子部品用として有用である。

なお、2012年7月27日に出願された日本特許出願2012-167387号の明細書、特許請求の範囲、図面および要約書の全内容をここに引用し、本発明の開示として取り入れるものである。

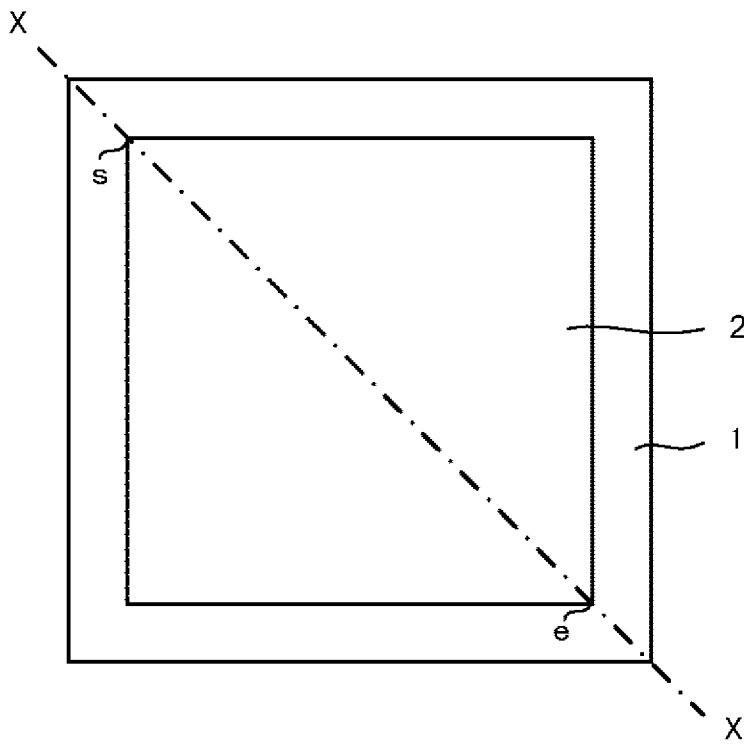
符号の説明

[0054] 1…金属基板、2…ガラス層

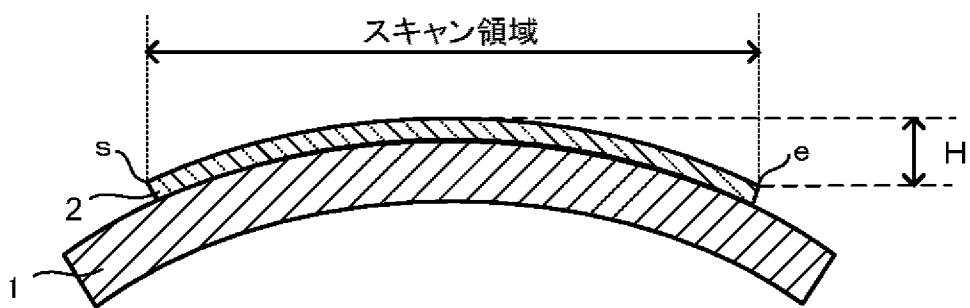
請求の範囲

- [請求項1] 酸化物基準の質量百分率表示で、 SiO_2 を15～60%、 B_2O_3 を0～35%、 R_2O （RはLi、NaおよびKからなる群から選ばれる少なくとも1種）を0～15%、 $\text{R}'\text{O}$ （ R' はMg、Ca、Sr、BaおよびZnからなる群から選ばれる少なくとも1種）を25～55%、 Al_2O_3 を0.1～7%含有し、 $(\text{ZnO} + \text{MgO} + \text{CaO}) / (\text{SrO} + \text{BaO}) \leq 0.3$ を満足する金属基板被覆用ガラス。
- [請求項2] 酸化物基準の質量百分率表示で、 SiO_2 を30～50%、 B_2O_3 を10～25%、 R_2O （RはLi、NaおよびKからなる群から選ばれる少なくとも1種）を0～13%含有する請求項1に記載の金属基板被覆用ガラス。
- [請求項3] $\text{R}_2\text{O} / (\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3)$ の含有量の比が、0.3以下である請求項1または2に記載の金属基板被覆用ガラス。
- [請求項4] ガラス転移点が520～670℃であり、ガラス軟化点が650～800℃であり、50～350℃における平均熱膨張係数が $80 \times 10^{-7} \sim 110 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ である請求項1～3のいずれか1項に記載の金属基板被覆用ガラス。
- [請求項5] 金属基板と、前記金属基板の少なくとも一部の表面に請求項1～4のいずれか1項に記載の金属基板被覆用ガラスを用いて形成されたガラス層を有するガラス層付き金属基板。
- [請求項6] 前記ガラス層の表面粗さ（Ra）が、0.10 μm 以下である請求項5に記載のガラス層付き金属基板。
- [請求項7] 前記金属と前記ガラスの50～350℃における平均熱膨張係数の差が $30 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以下である請求項5または6に記載のガラス層付き金属基板。

[図1]



(a)



(b)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/070237

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C8/16(2006.01)i, C23D5/00(2006.01)i, C23D5/02(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)

C03C8/16, C23D5/00, C23D5/02

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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 10-139477 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 26 May 1998 (26.05.1998), claims; paragraphs [0009] to [0016], [0020] to [0022], [0027] to [0029]; tables 1 to 2 (Family: none)	1-7
Y	JP 63-89435 A (Mobay Corp.), 20 April 1988 (20.04.1988), page 2, upper right column, lines 4 to 6; page 2, lower right column, lines 2 to 5; page 2, lower right column, line 17 to page 4, upper left column, line 11; page 4, lower left column, lines 8 to 12; table 1 & US 4732794 A & EP 262565 A1 & FI 874278 A & CA 1276947 A & MX 165766 B	1-7

☒ 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
11 October, 2013 (11.10.13)

Date of mailing of the international search report
29 October, 2013 (29.10.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/070237

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 59-88340 A (Nippon Frit Co., Ltd.), 22 May 1984 (22.05.1984), page 3, upper left column, lines 9 to 13; page 3, upper left column, line 20 to upper right column, line 19; page 3, lower left column, line 4 to lower right column, line 6; tables 1, 2 (Family: none)	1-7
A	JP 1-188443 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 27 July 1989 (27.07.1989), page 2, upper left column, line 6 to page 3, upper left column, line 5; tables (Family: none)	1-7
A	JP 58-41738 A (Narumi China Corp.), 11 March 1983 (11.03.1983), page 1, right column, line 12 to page 2, lower left column, line 13; tables (Family: none)	1-7
A	JP 4-46035 A (NGK Spark Plug Co., Ltd.), 17 February 1992 (17.02.1992), page 2, upper left column, line 1 to lower left column, line 5; tables 1, 2 (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C03C8/16(2006.01)i, C23D5/00(2006.01)i, C23D5/02(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（I P C））

Int.Cl. C03C8/16, C23D5/00, C23D5/02

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	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 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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 10-139477 A（日本電気硝子株式会社）1998.05.26, 特許請求の範囲,【0009】-【0016】,【0020】-【0022】, 【0027】-【0029】,【表1】-【表2】 (ファミリーなし)	1 - 7

☒ 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 1 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 9 . 1 0 . 2 0 1 3

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）

吉川 潤

4 T

9 6 5 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
Y	JP 63-89435 A (モバイ・コーポレーション) 1988.04.20, 第2頁右上欄4-6行, 第2頁右下欄2-5行, 第2頁右下欄17行-第4頁左上欄11行, 第4頁左下欄8-12行, 第1表 & US 4732794 A & EP 262565 A1 & FI 874278 A & CA 1276947 A & MX 165766 B	1 - 7
Y	JP 59-88340 A (日本フリット株式会社) 1984.05.22, 第3頁左上欄9-13行, 第3頁左上欄20行-同頁右上欄19行, 第3頁左下欄4行-同頁右下欄6行, 第1表, 第2表 (ファミリーなし)	1 - 7
A	JP 1-188443 A (日本電気硝子株式会社) 1989.07.27, 第2頁左上欄6行-第3頁左上欄5行, 表 (ファミリーなし)	1 - 7
A	JP 58-41738 A (鳴海製陶株式会社) 1983.03.11, 第1頁右欄12行-第2頁左下欄13行, 表 (ファミリーなし)	1 - 7
A	JP 4-46035 A (日本特殊陶業株式会社) 1992.02.17, 第2頁左上欄1行-同頁左下欄5行, 第1表, 第2表 (ファミリーなし)	1 - 7