

(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3月1日(01.03.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/037760 A1

(51) 国際特許分類:

C03C 3/064 (2006.01) C03C 3/093 (2006.01)
C03C 3/066 (2006.01) C03C 3/095 (2006.01)
C03C 3/068 (2006.01) C03C 4/12 (2006.01)
C03C 3/089 (2006.01) C03C 14/00 (2006.01)
C03C 3/091 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/025719

(22) 国際出願日: 2017年7月14日(14.07.2017)

(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 2016-164227 2016年8月25日(25.08.2016) JP
特願 2017-123817 2017年6月26日(26.06.2017) 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
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).

(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.

(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: WAVELENGTH CONVERSION MEMBER

(54) 発明の名称: 波長変換部材

(57) Abstract: Provided is a wavelength conversion member having phosphor powder in a glass layer of SiO₂-B₂O₃-RO glass, the wavelength conversion member being characterized in that the composition of the glass layer includes, in mol%, 10 to 70 of SiO₂, 6 to 35 of B₂O₃, 0 to 48 of ZnO, and a total of 1 to 45 of RO (RO is at least one selected from the group consisting of BaO, CaO, MgO, and SrO), and is substantially free of Li₂O, Na₂O, and K₂O, and in that in the composition, B₂O₃/(ZnO+RO) is 0.2 to 0.8. According to the present invention, a glass sealing material can be obtained in which reduction of emission intensity over time is suppressed.

(57) 要約: 蛍光体粉末を、S i O₂-B₂O₃-R O系ガラスのガラス層内に有する波長変換部材において、該ガラス層の組成は、モル%で、S i O₂を10~70、B₂O₃を6~35、Z n Oを0~48、及びR O (R OはB a O、C a O、M g O、及びS r Oからなる群から選ばれる少なくとも1つ)を合計で1~45含むものであり、L i₂O、N a₂O、及びK₂Oを実質的に含まず、B₂O₃/(Z n O + R O)が0.2~0.8であることを特徴とする波長変換部材である。本発明によれば、発光強度の経時的な低下を抑制したガラス封止材を得ることが可能である。



WO 2018/037760 A1

明 細 書

発明の名称： 波長変換部材

技術分野

[0001] 本発明は、蛍光体粉末をガラス層で封止した波長変換部材に関する。

発明の背景

[0002] 発光ダイオード（LED）やレーザーダイオード（LD）等を光源として、該光源から発する光を蛍光体粉末によって波長変換し、所望の色や波長の光を発光させる波長変換部材が広く知られている。

[0003] 上記のような波長変換部材の1つとして、例えばLEDを光源として用いて白色光を得る開発がなされており、省電力かつ高演色性な白色光源が実現されている。現在、市販されている白色光源は、青色GaN系LEDを光源とし、該LEDから発せられた励起光である青色光と、該励起光の一部を蛍光体粉末によって黄色に変換した変換光とを発して、擬似白色光である合成光を得ている。

[0004] また、上記の白色光源の他には、プロジェクター用の波長変換部材や車両用のヘッドランプ等、様々な出射光を得る目的で検討が行われている。当該用途で用いる場合は、白色光源のような合成光だけではなく、励起光を全変換した変換光を用いることもある。

[0005] 蛍光体粉末をLED光源やLD光源と用いる場合、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂、又はガラスなどを封止材として用いて、蛍光体粉末を上記封止材内に混合し、混合物が光源の上を覆うような構造としていた。近年、上記の封止材の中でも、特に熱や光への耐久性が高く、水バリア性の高いガラスを用いる方法が検討されている。

[0006] 例えば、特許文献1には、機械強度及び耐候性に優れた波長変換部材を得る為に、質量%で、 SiO_2 を40～70%、 B_2O_3 を0～25%、 Al_2O_3 を0.1～20%、 Li_2O を0～10%、 Na_2O を0～15%、 K_2O を0～15%、 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ を0.1～25%、 BaO を0.1～20%及

びZnOを0～20%を含有し、かつ、軟化点が700℃未満であるガラスを用いて、蛍光体粉末を封止した波長変換部材が提案されている。また、当該文献には、ガラスの軟化点が高いと焼成温度が高温になり、焼成時に蛍光体粉末が劣化する問題が開示されている。

[0007] また、特許文献2には、LEDやLDの光を照射した場合に、経時的な発光強度の低下の少ない波長変換部材を得ることを目的として、モル%で、SiO₂を40～60%、B₂O₃を0.1～35%、Al₂O₃を0.1～10%、Li₂Oを0～10%、Na₂Oを0～10%、K₂Oを0～10%、Li₂O+Na₂O+K₂Oを0.1～10%、MgOを0～45%、CaOを0～45%、SrOを0～45%、BaOを0～45%、MgO+CaO+SrO+BaOを0.1～45%、及びZnO 0～15%を含有するガラスマトリクスを用いた波長変換部材が提案されている。

[0008] 特許文献2には、アルカリ金属成分やSiO₂成分の含有量が多いと発光強度が経時的に低下し、また一方でアルカリ土類酸化物を含むと発光強度の経時的な低下を抑制可能であると開示されている。また、SiO₂成分の含有量が低いと耐光性や機械的強度が低下する傾向にあると開示されている。また、当該文献ではアルカリ金属成分を必須成分としているが、これはガラスの軟化点を下げることによって焼成温度を低くし、焼成時の熱で蛍光体粉末が劣化するのを抑制する為である。一般的に、焼成時に蛍光体粉末の劣化が生じると、波長変換部材の初期発光強度が損なわれるとされている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2014-144906号公報

特許文献2：特開2015-199640号公報

発明の概要

[0010] 前述したように、蛍光体粉末の封止材としてガラス封止材を使用する際、ガラス焼成時の熱によって蛍光体粉末が劣化するのを抑制するために、アルカリ金属成分を組成中に含有させ軟化点を下げたガラスが検討されてきた。

しかし一方で、特許文献2に開示されたように、アルカリ金属成分を組成中に含むと発光強度が経時的に低下するという問題があった。

[0011] 従って、本発明は、発光強度の経時的な低下を抑制したガラス封止材を得ることを目的とした。

[0012] アルカリ金属成分を含有させずに、 SiO_2 、 B_2O_3 、 ZnO 、及び RO （ RO は BaO 、 CaO 、 MgO 、及び SrO からなる群から選ばれる少なくとも1つ）を必須成分とするガラス材料を用いて蛍光体粉末を封止した波長変換部材を作成し、発光強度の経時的な低下を実測したところ、アルカリ金属成分を含有しないことで経時的な発光強度の低下が抑制可能であることが確認出来た。また、上記の他に、耐湿性の向上が可能であることも確認出来た。しかし、ガラス材料の軟化点が上昇してしまう事も同時に確認された。

[0013] 通常であれば、ガラス材料の軟化点が高くなるに伴って焼成時の加熱温度も高くなる為、蛍光体粉末の初期の発光強度が低下する。この問題に対してさらなる検討を行ったところ、 ZnO 、 B_2O_3 や RO の含有量にある特定の組成の範囲内にすると、アルカリ金属成分を含まないことに由来して軟化点が高くなってしまった場合でも、初期の発光強度の低下が抑制出来ることが新たにわかった。

[0014] すなわち本発明の第1の発明は、蛍光体粉末を、 SiO_2 — B_2O_3 — RO 系ガラスのガラス層内に有する波長変換部材において、該ガラス層の組成は、モル％で、 SiO_2 を10～70、 B_2O_3 を6～35、 ZnO を0～48、及び RO （ RO は BaO 、 CaO 、 MgO 、及び SrO からなる群から選ばれる少なくとも1つ）を合計で1～45含むものであり、 Li_2O 、 Na_2O 、及び K_2O を実質的に含まず、 $\text{B}_2\text{O}_3 / (\text{ZnO} + \text{RO})$ が0.2～0.8であることを特徴とする波長変換部材である。

[0015] また、本発明の第2の発明は、蛍光体粉末を、 SiO_2 — B_2O_3 — RO 系ガラスのガラス層内に有する波長変換部材において、該ガラス層の組成は、モル％で、 SiO_2 を45～70、 B_2O_3 を3～35、及び RO （ RO は BaO 、 CaO 、 MgO 、及び SrO からなる群から選ばれる少なくとも1つ）を合計

で1～45含むものであり、 Li_2O 、 Na_2O 、及び K_2O を実質的に含まず、 $\text{B}_2\text{O}_3 / (\text{ZnO} + \text{RO})$ が0.2～0.8であることを特徴とする波長変換部材である。

発明の効果

[0016] 本発明により、発光強度の経時的な低下を抑制したガラス封止材を得ることが可能となった。また、本発明により、波長変換部材の耐湿性を向上可能であることがわかった。さらに、本発明はガラス封止材の軟化点が高い場合でも、初期の発光強度の低下を抑制可能である。

詳細な説明

[0017] 1：各部材の説明

(蛍光体粉末)

蛍光体粉末（以下、単に「蛍光体」と記載することもある）は光源からの光の波長を、他の波長に変換するものであり、ガラス層中に含有される。また、光源からの光の波長を効率よく変換する為に、ガラス層内では分散しているのが好ましい。また、蛍光体粉末の粒子径は特に限定するものではなく、一般的に使用される1～100 μm 程度としてもよい。

[0018] 使用する蛍光体粉末の種類は特に限定されるものではないが、例えば酸化物、酸窒化物、窒化物、酸硫化合物、硫化物、アルミン酸塩化合物、ハロリン酸塩化合物、フッ化合物及びYAG系化合物等が挙げられ、特に酸化物や窒化物、酸窒化物の蛍光体粉末は多く検討がなされている。

[0019] 上記の窒化物蛍光体としては、例えば赤色蛍光体として、 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ 蛍光体、 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$ 蛍光体、黄色蛍光体として、 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}$ 蛍光体が挙げられる。

[0020] また、酸窒化物蛍光体としては、例えば赤色蛍光体として、 $\text{CaAlSi}(\text{ON})_3:\text{Eu}$ 蛍光体、 $\alpha\text{-SiAlON}:\text{Eu}$ 蛍光体、緑色蛍光体として、 $\beta\text{-SiAlON}:\text{Eu}$ 蛍光体、 $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 蛍光体、 $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2:\text{Eu}$ 蛍光体が挙げられる。

[0021] また、酸化物蛍光体としては、例えば、黄色蛍光体として、 $(\text{Y}, \text{Gd})_3$

$\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 蛍光体、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 蛍光体、 $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 蛍光体、 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 蛍光体、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ 蛍光体、緑色蛍光体として、 $\text{Y}_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 蛍光体、 $(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ 蛍光体、 $\text{CaSc}_2\text{O}_4:\text{Ce}$ 蛍光体、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、 Mn 蛍光体、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 蛍光体、赤色蛍光体として、 $(\text{Sr}, \text{Ba})_3\text{SiO}_5:\text{Eu}$ 蛍光体等が挙げられる。

[0022] 蛍光体粉末の含有量は発光強度、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、封止材を焼成しにくくなったり、励起光が効率良く蛍光体粉末に照射されない等の問題が生じる。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蛍光体粉末とガラス材料との合計値に対して0.01～95体積%となるように混合することが好ましい。より好ましくは0.5～95体積%としてもよい。

[0023] (ガラス層)

ガラス層は内部に蛍光体粉末を含有するものであり、ガラス材料を焼成して得る。また、ガラス層の形状は特に限定するものではなく、所望の位置に所望の形状で形成されればよい。なお、「ガラス材料」とは、焼成前のガラス層用の材料を指し、形状としてはガラス粉末やガラスペースト、ガラスグリーンシート、バルクガラス、板状ガラス等が挙げられ、特に限定するものではない。

[0024] また、本発明のガラス層は、前述したようにアルカリ金属酸化物を実質的に含有しないことを特徴とする。「実質的に含まない」とは、組成内に意図的に加えないことを指しており、原料成分や製造工程により不可避に微量が混入する場合はこの限りではない。また、例えば含有量が0.3モル%未満であるとしてもよい。アルカリ金属酸化物を含有しないことにより、蛍光体粉末の発光強度が経時的に低下するのを抑制することが可能となる。また、耐湿性を向上させることが可能となる。

[0025] また、本発明のガラス層は、 Bi_2O_3 を実質的に含有しないことが望ましい

。本発明者らが検討を行ったところ、 Bi_2O_3 を含有すると蛍光体粉末の発光強度が経時的に低下してしまうことがわかった。「実質的に含まない」とは、組成内に意図的に加えないことを指しており、原料成分や製造工程により不可避に微量が混入する場合はこの限りではない。また、例えば含有量が0.3モル%未満であるとしてもよい。

[0026] (無機フィラー)

本発明のガラス層は、無機フィラーを含有するものであってもよい。無機フィラーを含有することにより、ガラス材料を焼成する時の線膨張係数や軟化点等の熱的性質を調整することが可能である。また、無機フィラーの粒径によっては、蛍光体粉末の発光強度を向上させることが可能である。該無機フィラーとしては、例えば酸化マグネシウム、窒化アルミ、窒化ホウ素、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、該無機フィラーの含有量は適宜調整すれば良いが、例えば蛍光体粉末、ガラス層、及び無機フィラーの合計量に対して、無機フィラーを0.01~40質量%含有するのが好ましい。また無機フィラーの粒径としては、平均粒子径 D_{50} 又は一次粒子径が1nm~10 μm のものを用いてもよい。なお、「一次粒子径」とは、無機フィラーの粒子径が小さくなると凝集してしまい、平均粒子径を測定し難くなるために用いる値である。

[0027] なお、本明細書における平均粒径 D_{50} 及び一次粒子径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。測定は水に各種粉末を分散させた後、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粒子の大きさを算出して求めた。

[0028] (波長変換部材)

本発明の波長変換部材は、ガラス層の内部に蛍光体粉末を有するものである。当該波長変換部材は、LED又はLD等の光源からの光が入射可能な位置に設置され、入射した光の波長を変換した変換光を発光する。

[0029] また、蛍光体粉末とガラス層との屈折率の差が小さい方が、蛍光体粉末と

ガラス層との界面での反射が抑制されるため、初期の発光強度を向上させることが可能になると推測される。本発明の好適な形態としては、ガラス層の屈折率を1.54～1.80とし、蛍光体粉末として α -SiAlON:Eu蛍光体、 $(Y, Gd)_3Al_5O_{12}:Ce$ 蛍光体、 $Lu_3Al_5O_{12}:Ce$ 蛍光体、 $Y_3(Al, Ga)_5O_{12}:Ce^{3+}$ 蛍光体等を用いるのが好ましい。また、好ましくは屈折率を1.60～1.80、より好ましくは1.65～1.80としてもよい。

[0030] なお、本明細書における屈折率は、ガラス材料のバルク体を測定サンプルとして用い、波長588nmの光に対する屈折率 n を、カルニュー光学工業製KPR-200を用いて測定した。また、蛍光体粉末の屈折率については、使用した市販の蛍光体粉末のカタログ値を採用した。

[0031] (発光装置)

本発明の好適な実施形態のひとつは、上記波長変換部材と、LED又はLDとを有することを特徴とする発光装置である。該発光装置は、LED又はLDからの光が入射可能な位置に該波長変換部材が設置される。この時の波長変換部材の形状は特に限定するものではないが、例えばチップ形状やメタルパッケージ形状等を挙げることが可能である。また、当該発光装置としては、各種照明装置やレーザーポインタ、プロジェクターや車両用のヘッドランプ等が挙げられる。

[0032] 2：第1の発明

第1の発明（以下、「本発明1」と記載する）は、蛍光体粉末を、 $SiO_2-B_2O_3-RO$ 系ガラスのガラス層内に有する波長変換部材において、該ガラス層の組成は、モル%で、 SiO_2 を10～70、 B_2O_3 を6～35、 ZnO を0～48、及び RO （ RO は BaO 、 CaO 、 MgO 、及び SrO からなる群から選ばれる少なくとも1つ）を合計で1～45含むものであり、 Li_2O 、 Na_2O 、及び K_2O を実質的に含まず、 $B_2O_3/(ZnO+RO)$ が0.2～0.8であることを特徴とする波長変換部材である。

[0033] 本発明1の「 $SiO_2-B_2O_3-RO$ 系ガラス」とは、 SiO_2 、 B_2O_3 、及び

アルカリ土類金属酸化物を必須成分とするガラスであり、 $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{BaO} + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{SrO}$ が50モル%以上となるガラスとしてもよい。また、下限値を55モル%以上とするのが好ましい。

[0034] また、本発明1は、アルカリ金属酸化物を含有しないために、アルカリ金属酸化物を含有する組成と比較するとガラス材料の軟化点が高くなる。通常であれば焼成時の熱により、蛍光体粉末の初期の発光強度が大きく劣化してしまうが、 ZnO 、 B_2O_3 、 RO を特定の組成範囲内とすることにより、初期の発光強度の劣化を抑制することが可能となった。

[0035] 本発明1のガラス層の成分について、以下各成分ごとに説明する。また、組成比はモル%で示し、「%」と記載することもある。

[0036] SiO_2 はガラス形成成分であり、別のガラス形成成分である B_2O_3 と共存させることにより、安定したガラス層とすることができ、10～70%の範囲で含有させる。また、本発明1のガラス層においては耐湿性を向上させ、屈折率を下げる。また、含有量を増加させるに伴ってガラス材料の軟化点が高くなる。含有量が10%未満だとガラス層が不安定になり易く、70%を超えると軟化点が高くなり過ぎることがある。好ましくは下限値を15%以上、より好ましくは17%以上としてもよく、また、好ましくは上限値を60%未満、より好ましくは50%未満、さらに好ましくは45%以下としてもよい。

[0037] B_2O_3 はガラス形成成分であり、ガラス熔融を容易とし、焼成時にガラス材料に適度の流動性を与えるものであり、組成中に6～35%の範囲で含有させる。6%未満では他の成分との関係によっては、ガラス材料の流動性が不十分となることがある。他方35%を越えると、化学的耐久性が低下する傾向にある。また、本発明1では、 ZnO 、 RO と併せて特定の含有量の範囲内とすることにより、組成中にアルカリ金属成分を含まないことに起因して軟化点が高くなった場合でも、初期の発光強度が低下するのを抑制することが可能である。好ましくは下限値を10%以上、より好ましくは15%以上としてもよく、また、好ましくは上限値を30%以下、より好ましくは28

%以下としてもよい。

[0038] RO (ROはBaO、CaO、MgO、及びSrOからなる群から選ばれる少なくとも1つ)は耐光性を損なうことなくガラスの軟化点を下げるものであり、ガラス中に1～45%含有させる。1%未満では上記の効果を発揮せず、一方で45%を越えるとガラスの線膨張係数が高くなりすぎることがある。好ましくは下限値を5%以上、より好ましくは10%以上としてもよく、また、好ましくは上限値を40%以下、より好ましくは35%以下としてもよい。

[0039] ZnOはガラス材料の軟化点を下げるもので、組成中に0～48%の範囲で含有させる。48%を越えるとガラス材料が不安定となり失透を生じ易い。好ましくは下限値を1%以上、5%以上、10%以上、18%以上、及び20%以上としてもよく、また、好ましくは上限値を45%以下、より好ましくは40%以下としてもよい。

[0040] また、本発明1のアルカリ金属成分を含有しない組成において、ZnOの含有量を少なくし、さらにB₂O₃とROと特定のバランスとすることによって、初期の発光強度の劣化を抑制する傾向にあることがわかった。すなわち、本発明1は、アルカリ金属を含まない特定の組成において、B₂O₃ / (ZnO + RO) が0.2～0.8とすることによって、初期の発光強度の低下を抑制したものである。

[0041] また、上記の他にも任意成分として、Al₂O₃、Nb₂O₅、TiO₂、ZrO₂、La₂O₃、Sb₂O₃、SnO₂、及びCeO₂からなる群から選ばれる少なくとも1つを、合計で0.1～15モル%含有するのが好ましい。また、特にSb₂O₃、SnO₂、及びCeO₂等の多価元素を含むことによって、焼成時の蛍光体粉末の失活を抑制したり、耐光性を向上させることが可能となるため好ましい。

[0042] 本発明1の好ましい実施形態のひとつは、前記ガラス層の組成が、モル%で、SiO₂を10～45、B₂O₃を6～35、ZnOを5～48、及びRO (ROはBaO、CaO、MgO、及びSrOからなる群から選ばれる少なく

とも1つ)を合計で1~45含むものであり、 Li_2O 、 Na_2O 、及び K_2O を実質的に含まず、 $\text{B}_2\text{O}_3 / (\text{ZnO} + \text{RO})$ が0.2~0.8であるものである。

[0043] 前述したようにアルカリ金属成分は通常軟化点を下げる成分としてガラス中に含有される。本発明1のガラス層はアルカリ金属成分を実質的に含まないため、軟化点が高くなり易い。よって、軟化点を上昇させる成分である SiO_2 の含有量を10~45%とするのが好ましい。また、より好ましくは、20%以上、40%以下、38%以下、及び36%以下としてもよい。

[0044] また、 SiO_2 の含有量が小さくなると、化学的耐久性が低下する場合がある。従って、本実施形態においては、前述した任意成分のうち特に Nb_2O_5 は屈折率を上昇させ、化学的耐久性を向上させる効果が高いことから、 Nb_2O_5 を0.1~15%含有するのが好ましい。より好ましくは、下限を1%以上、2%以上としてもよく、上限を10%以下、5%以下としてもよい。また、さらに CeO_2 を0~10%、より好ましくは0.1~10%含有してもよい。

[0045] また、本実施形態においては、 B_2O_3 を好ましくは23%以下、より好ましくは20%以下としてもよい。

[0046] また、本実施形態のガラス層は、後述する実施例において、屈折率を1.65以上とすることが可能となった。前述したように、蛍光体粉末の屈折率とガラス層の屈折率との差が小さい方が、初期の発光強度が向上することが明らかとなった。

[0047] 3：第2の発明

第2の発明（以下、「本発明2」と記載する）は、蛍光体粉末を、 $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{RO}$ 系ガラスのガラス層内に有する波長変換部材において、該ガラス層の組成は、モル%で、 SiO_2 を45~70、 B_2O_3 を3~35、及び RO （ RO は BaO 、 CaO 、 MgO 、及び SrO からなる群から選ばれる少なくとも1つ）を合計で1~45含むものであり、 Li_2O 、 Na_2O 、及び K_2O を実質的に含まず、 $\text{B}_2\text{O}_3 / (\text{ZnO} + \text{RO})$ が0.2~0.8であることを

特徴とする波長変換部材である。

[0048] 本発明2の「 $\text{SiO}_2\text{—B}_2\text{O}_3\text{—RO}$ 系ガラス」とは、 SiO_2 、 B_2O_3 、及びアルカリ土類金属酸化物を必須成分とするガラスであり、 $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{BaO} + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{SrO}$ が80モル%以上となるガラスとしてもよい。また、下限値を90モル%以上とするのが好ましい。

[0049] また、本発明2は、アルカリ金属酸化物を含有しないために、アルカリ金属酸化物を含有する組成と比較するとガラス材料の軟化点が高くなる。通常であれば焼成時の熱により、蛍光体粉末の初期の発光強度が大きく劣化してしまうが、 B_2O_3 、 RO 、 ZnO を特定の組成範囲内とすることにより、初期の発光強度の劣化を抑制することが可能となった。

[0050] 本発明2のガラス層の成分について、以下各成分ごとに説明する。また、組成比はモル%で示し、「%」と記載することもある。

[0051] SiO_2 はガラス形成成分であり、別のガラス形成成分である B_2O_3 と共存させることにより、安定したガラス層とすることができ、45～70%の範囲で含有させる。また、本発明2のガラス層においては耐湿性を向上させる。含有量が45%未満だとガラス層の耐湿性の向上効果が不足する場合があります、70%を超えると軟化点が高くなり過ぎることがある。好ましくは下限値を48%以上、より好ましくは51%以上としてもよく、また、好ましくは上限値を68%以下、より好ましくは65%以下としてもよい。

[0052] B_2O_3 はガラス形成成分であり、ガラス熔融を容易とし、焼成時にガラス材料に適度の流動性を与えるものであり、組成中に3～35%の範囲で含有させる。3%未満では他の成分との関係によっては、ガラス材料の流動性が不十分となることがある。他方35%を越えると、化学的耐久性が低下する傾向にある。また、本発明2では RO や ZnO と併せて特定の含有量の範囲内とすることにより、組成中にアルカリ金属成分を含まないことに起因して軟化点が高くなった場合でも、初期の発光強度が低下するのを抑制することが可能である。好ましくは下限値を4%以上、より好ましくは5%以上としてもよく、また、好ましくは上限値を20%以下、より好ましくは15%以下

としてもよい。

[0053] RO (ROはBaO、CaO、MgO、及びSrOからなる群から選ばれる少なくとも1つ)は耐光性を損なうことなくガラスの軟化点を下げるものであり、ガラス中に1～45%含有させる。1%未満では上記の効果を発揮せず、一方で45%を越えるとガラスの線膨張係数が高くなりすぎることもある。特に本発明2では、軟化点を下げることを目的として、好ましくは下限値を15%以上、より好ましくは21%以上としてもよく、また、好ましくは上限値を40%以下、より好ましくは38%以下としてもよい。

[0054] また、本発明2のアルカリ金属成分を含有しない組成において、ZnO、B₂O₃、ROと特定のバランスとすることによって、初期の発光強度の劣化を抑制する傾向にあることがわかった。すなわち、本発明2は、アルカリ金属を含まない特定の組成において、B₂O₃/(ZnO+RO)が0.2～0.8とすることによって、初期の発光強度の低下を抑制したものである。

[0055] また、上記の他にも任意成分として、Al₂O₃、Nb₂O₅、TiO₂、ZrO₂、La₂O₃、Sb₂O₃、SnO₂、及びCeO₂からなる群から選ばれる少なくとも1つを、合計で0.1～15モル%含有するのが好ましい。また、Al₂O₃を1～10モル%含むのが好ましい。また、特にSb₂O₃、SnO₂、及びCeO₂等の多価元素を含むことによって、焼成時の蛍光体粉末の失活を抑制したり、耐光性を向上させることが可能となるため好ましい。

[0056] また、軟化点を下げる目的で、任意成分としてZnOを0～48%の範囲で含有させてもよい。48%を越えるとガラス材料が不安定となり失透を生じ易くなることがある。

[0057] 本発明2は、後述する実施例において、発光強度の経時的な劣化を大きく抑制することが可能となることがわかった。また、実施例ではガラスの軟化点が700℃以上であり、初期の発光強度の低下が懸念されるが、初期発光強度の著しい低下は見られなかった。従って、本発明2は初期発光強度の著しい低下を抑制可能であることがわかった。

実施例

[0058] 以下に本発明の実施例及び比較例を記載する。

[0059] 1 : ガラス粉末の製造

まず、表 1、2 に記載した A ～ S の組成となるように各種無機原料を秤量、混合して原料バッチを作製した。この原料バッチを白金ルツボに投入し、電気加熱炉内で 1000 ～ 1400℃、1 ～ 2 時間で加熱溶融して表 1、2 のガラスを得た。得られたガラスの一部は型に流し込み、ブロック状にして軟化点測定用に供した。残余のガラスは急冷双ロール成形機にてフレーク状とし、粉碎装置で平均粒径 D_{50} 1 ～ 30 μm のガラス粉末に整粒した。なお、表 1、2 においては各成分の含有量を、小数点以下第 1 位を四捨五入した値を記載したため、見かけ上の合計値が 100 にならないこともある。

[0060] 上記の軟化点は、熱分析装置 T G - D T A (リガク (株) 製) を用いて測定した。また、ガラスの屈折率は、ガラスのバルク体を測定サンプルとして作成し、波長 588 nm の光に対する屈折率 n を、カルニュー光学工業製 K P R - 200 を用いて測定した。なお、屈折率の測定は組成 A ～ O、R のガラスについて行い、また、組成 S はガラス化しなかった為、屈折率の測定を行わなかった。

[0061]

[表1]

(mol%)	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
SiO ₂	17.9	18.1	25.6	25.8	25.6	35.4	62.0	57.0	52.0	62.0	57.0	61.0
B ₂ O ₃	25.6	25.7	17.9	18.1	22.9	17.9	8.0	8.0	8.0	5.0	13.0	8.0
CaO							7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
BaO	17.1	17.3	17.1	17.3	17.1	17.2	18.0	23.0	28.0	18.0	18.0	17.0
ZnO	34.6	34.9	34.7	34.9	29.7	24.8						
Al ₂ O ₃							5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
Nb ₂ O ₅	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1				3.0		
Sb ₂ O ₃	0.5		0.5		0.5	0.5						0.4
SnO ₂	1.2		1.2		1.2	1.2						1.6
CeO ₂		1.0		1.0								
Li ₂ O												
Na ₂ O												
K ₂ O												
B ₂ O ₃ / (ZnO+RO)	0.49	0.49	0.35	0.35	0.49	0.43	0.32	0.27	0.23	0.20	0.52	0.33
軟化点 (°C)	633	633	648	645	647	673	790	770	760	800	760	795
屈折率	1.71	1.71	1.72	1.72	1.70	1.69	1.58	1.56	1.57	1.58	1.55	1.55

[0062]

[表2]

(mol%)	M	N	O	P	Q	R	S
SiO ₂	16.9	16.9	34.2	11.0	31.0	51.0	25.0
B ₂ O ₃	24.5	24.5	21.3	42.0	21.0	6.0	18.0
CaO				3.0			
BaO	6.3	16.1	4.1	12.0	22.0	11.5	4.0
ZnO	41.9	32.0	11.5	30.0	16.0	22.0	50.0
Al ₂ O ₃			5.9	2.0		5.0	
Nb ₂ O ₅	3.0	3.0					3.0
Sb ₂ O ₃	0.4	0.4	0.4				
SnO ₂	1.6	1.7	1.5				
CeO ₂							
Li ₂ O	2.9	2.9				1.5	
Na ₂ O	2.5	2.5	4.2		2.0	1.5	
K ₂ O			16.9		8.0	1.5	
B ₂ O ₃ / (ZnO+R0)	0.51	0.51	1.37	0.93	0.55	0.18	0.33
軟化点 (°C)	580	585	583	635	604	710	632
屈折率	1.71	1.71	1.55	—	—	1.57	ガラス 化×

[0063] 2：波長変換部材の作製

まず、得られたA～Rのガラス粉末と、蛍光体粉末（ α -SiAlON蛍光体；屈折率＝2.00）とをガラス粉末：蛍光体粉末＝74体積%：26体積%となるように混合した。次に、得られた混合粉末に結合剤、可塑剤、溶剤を混練することによりスラリーを得た。このスラリーをドクターブレード法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、波長変換部材用グリーンシートを作製した。ブレードのギャップを150 μ mとして、得られた波長変換部材用グリーンシート

の厚みは $75\ \mu\text{m}$ となった。

[0064] 次に、平均粒子径が $1\ \mu\text{m}$ のアルミナ粉末を用いて同様に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拘束層用グリーンシートを作製した。得られた拘束層用グリーンシートの厚みは $75\ \mu\text{m}$ であった。

[0065] 次に、作成した波長変換部材用グリーンシートと拘束層用グリーンシートを、拘束層用グリーンシート、波長変換部材用グリーンシート、拘束層用グリーンシートの順で重ね合わせ、 120°C で10分間熱圧着させることにより積層体を得た。

[0066] 次に、大気中において、作製した積層体を 430°C で2時間焼成し、脱脂処理した。次に、脱脂処理した積層体を各ガラス粉末の軟化点 $+15^\circ\text{C}$ で30分間焼成した後、拘束層を超音波洗浄機にて分離し、波長変換部材を得た。得られた波長変換部材の厚みは $270\ \mu\text{m}$ であった。その後上下面を研磨加工し、厚みが $200\ \mu\text{m}$ の波長変換部材を得た。

[0067] 3：各種特性の測定

得られた波長変換部材の初期発光強度（以下、「発光効率」と記載することもある）、及び耐光性をそれぞれ測定し、作製した波長変換部材及び得られた結果を表3に記載した。また、耐湿性についても評価を行った。

[0068] <初期発光強度（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 $445\ \text{nm}$ ）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。

[0069] 次に、励起光を波長変換部材の片面に入射させ、該波長変換部材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、発光スペクトルを得た。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

ＥＤのエネルギー出力で除して発光効率（lm/W）を算出した。

[0070] ＜耐光性試験＞

上記の発光効率を測定した後、以下の耐光性試験を行った。まず、青色ＬＥＤ（中心の波長４５０nm）を、常温、１５００mAの条件で点灯させ、該青色ＬＥＤ上にそれぞれ波長変換部材を設置した。次に、設置開始から１００時間経過時点と２００時間経過時点、及び５００時間経過時点における発光効率を、前述した方法と同様の方法で測定し、発光効率の低下率を求めた。

[0071] 発光効率の試験開始前からの低下率は、以下の式で算出した。なお、本明細書においては、５００時間経過時点の低下率が６％以下である場合、耐光性が良好とした。

$$\text{低下率（％）} = \{ 1 - (\text{試験後の発光効率} / \text{試験前の発光効率}) \} \times 100$$

[0072] ＜耐湿性試験＞

上記の発光効率を測定した後、以下の耐湿性試験を行った。まず、それぞれの波長変換部材をＨＡＳＴ（不飽和加圧蒸気試験）にて温度１３０℃、湿度８５％の条件下で３００時間放置した。次に、試験後の発光効率を前述した方法と同様の方法で測定して、耐湿性試験による発光効率の低下率を求めた。

[0073] 発光効率の試験開始前からの低下率は、以下の式で算出した。なお、本明細書においては、発光効率の低下率が１０％以下である場合、耐湿性が良好とした。

$$\text{低下率（％）} = \{ 1 - (\text{試験後の発光効率} / \text{試験前の発光効率}) \} \times 100$$

[0074]

[表3]

	ガラス粉末			初期発 光強度 (lm/W)	低下率(%)			
	種類	軟化点 (℃)	B ₂ O ₃ / (ZnO+R0)		耐光性試験			耐湿性 試験
					100h	200h	500h	
実施例 1	A	633	0.49	100	2	4	5	0
実施例 2	B	633	0.49	99	1.3	2.8	3.8	0
実施例 3	C	648	0.35	99	1.4	2.8	4	0
実施例 4	D	645	0.35	97	0.7	1.5	2.5	0
実施例 5	E	647	0.49	100	0.8	2	3	0
実施例 6	F	673	0.43	99	0.5	1.5	2.5	0
実施例 7	G	790	0.32	90	0.3	1	2	0
実施例 8	H	770	0.27	88	0.5	1	2	0
実施例 9	I	760	0.23	88	0.5	1	2	0
実施例 10	J	800	0.20	87	0.5	1	2	0
実施例 11	K	760	0.52	92	0.5	1	2	0
実施例 12	L	795	0.33	90	0	0.5	1.5	0
比較例 1	M	580	0.51	100	3	5	8	2
比較例 2	N	585	0.51	100	2.7	4.6	6.9	2
比較例 3	O	583	1.37	84	3.6	6	9.9	8
比較例 4	P	635	0.93	82	5	7	10	32
比較例 5	Q	604	0.55	92	5	6	8	6
比較例 6	R	710	0.18	50	2	3	4	0

[0075] 以上より、実施例 1～12 は良好な耐光性と耐湿性を有することがわかった。また、耐光性試験より、試験開始後 100 h 経過時の低下率は、実施例では 0～2 %、比較例では 2～5 % となったが、200 h、500 h と経過するに伴い、比較例の低下率が実施例の低下率よりも、より著しくなることがわかった。

[0076] また、実施例 1～6 は、ガラスの屈折率が 1.69～1.72 であり、初期発光強度が 97～100 lm/W と非常に高い値となった。また、実施例 7～12 は初期発光強度が他の実施例よりも低い、これはガラスの軟化点が 760～800 °C と高温である為だと考えられる。しかし、他の実施例と約 100 °C 以上の軟化点差がありながら初期発光強度が 87～92 lm/W 程度であり、ガラスの軟化点が 700 °C 以上の比較例 6（屈折率は実施例 7

～12と同程度)と比べても十分な値となっていることから、初期発光強度の低下が抑制されていると言える。

[0077] 比較例1、2は軟化点が580～585℃、屈折率が1.71のガラスを用いており、初期発光強度が実施例1～6相当に高いものだったが、アルカリ金属成分を組成中に含むために耐光性が不十分なものとなった。また、比較例3はアルカリ金属成分を組成中に多く含むガラスを用いており、軟化点は580℃程度と低いが、初期発光強度、及び耐光性が不十分なものとなり、耐湿性が実施例よりもやや劣るものとなった。また、比較例4はガラスの軟化点が実施例程度であり、 B_2O_3 の含有量が多くZnOやROとのバランスが本発明の範囲外となるものであり、初期発光強度、耐光性、及び耐湿性が不十分なものとなった。また、比較例5は軟化点が600℃程度でアルカリ金属成分を含有するガラスを用いたものだが、軟化点が比較例5より高い実施例1～6よりも初期発光強度が低く、耐湿性が劣るものとなった。また、比較例6はガラスの軟化点が710℃であり、実施例7～12よりも軟化点が低いものである。比較例6は、実施例程度の耐光性及び耐湿性を有していたが、初期発光強度が50%であり、初期発光強度が不十分なものとなった。また、軟化点が同程度の実施例7～12と比べると、耐光性がやや劣るものとなった。

[0078] 以上より、本発明の波長変換部材は耐光性と耐湿性を有し、さらにガラス組成中にアルカリ金属成分を含まないことによって軟化点が高くなっても、初期発光強度の低下を抑制可能であることがわかった。

請求の範囲

- [請求項1] 蛍光体粉末を、 $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--RO}$ 系ガラスのガラス層内に有する波長変換部材において、該ガラス層の組成は、モル％で、
 SiO_2 を10～70、
 B_2O_3 を6～35、
 ZnO を0～48、及び
 RO (RO は BaO 、 CaO 、 MgO 、及び SrO からなる群から選ばれる少なくとも1つ)を合計で1～45含むものであり、
 Li_2O 、 Na_2O 、及び K_2O を実質的に含まず、
 $\text{B}_2\text{O}_3 / (\text{ZnO} + \text{RO})$ が0.2～0.8であることを特徴とする波長変換部材。
- [請求項2] 前記ガラス層の組成が、モル％で、
 SiO_2 を10～45、
 B_2O_3 を6～35、
 ZnO を5～48、及び
 RO (RO は BaO 、 CaO 、 MgO 、及び SrO からなる群から選ばれる少なくとも1つ)を合計で1～45含むものであり、
 Li_2O 、 Na_2O 、及び K_2O を実質的に含まず、
 $\text{B}_2\text{O}_3 / (\text{ZnO} + \text{RO})$ が0.2～0.8であることを特徴とする請求項1記載の波長変換部材。
- [請求項3] 蛍光体粉末を、 $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--RO}$ 系ガラスのガラス層内に有する波長変換部材において、該ガラス層の組成は、モル％で、
 SiO_2 を45～70、
 B_2O_3 を3～35、及び
 RO (RO は BaO 、 CaO 、 MgO 、及び SrO からなる群から選ばれる少なくとも1つ)を合計で1～45含むものであり、
 Li_2O 、 Na_2O 、及び K_2O を実質的に含まず、
 $\text{B}_2\text{O}_3 / (\text{ZnO} + \text{RO})$ が0.2～0.8であることを特徴とする

波長変換部材。

- [請求項4] 前記ガラス層は、 Bi_2O_3 を実質的に含まない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波長変換部材。
- [請求項5] 前記ガラス層は、 Al_2O_3 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 La_2O_3 、 Sb_2O_3 、 SnO_2 、及び CeO_2 からなる群から選ばれる少なくとも1つを、合計で0.1～15モル%含有す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波長変換部材。
- [請求項6] 前記ガラス層は、蛍光体粉末、ガラス層、及び無機フィラーの合計量に対して、無機フィラーを0.01～40質量%含有するものであることを特徴とする請求項1乃至請求項5のいずれかに記載の波長変換部材。
- [請求項7] 前記蛍光体粉末が、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種であることを特徴とする請求項1乃至請求項6のいずれかに記載の波長変換部材。
- [請求項8] 請求項1乃至請求項7のいずれかに記載の波長変換部材と、LED又はLDとを有することを特徴とする発光装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/025719

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C3/064(2006.01)i, C03C3/066(2006.01)i, C03C3/068(2006.01)i, C03C3/089(2006.01)i, C03C3/091(2006.01)i, C03C3/093(2006.01)i, C03C3/095(2006.01)i, C03C4/12(2006.01)i, C03C14/00(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)

C03C3/064, C03C3/066, C03C3/068, C03C3/089, C03C3/091, C03C3/093, C03C3/095, C03C4/12, C03C14/00

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	1996-2017
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)

INTERGLAD

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2014-203852 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 27 October 2014 (27.10.2014), claims; paragraphs [0041], [0045] (Family: none)	1, 3, 4, 7 1-8

☒ 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
05 October 2017 (05.10.17)

Date of mailing of the international search report
17 October 2017 (17.10.17)

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/JP2017/025719

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 2007-182529 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 19 July 2007 (19.07.2007), claims; paragraphs [0001] to [0002], [0030]; paragraphs [0071] to [0078], example 1 & US 2009/0314989 A1 claims; paragraphs [0001] to [0002], [0028]; paragraphs [0069] to [0075], example 1 & US 2011/0198539 A1 & WO 2006/120827 A1 & EP 1880983 A1 & KR 10-2008-0005915 A & CN 101171205 A & TW 200704610 A & KR 10-1253381 B1	1-8
Y	JP 2002-104839 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 10 April 2002 (10.04.2002), claims; paragraphs [0041] to [0042], example 4 & US 2002/0060513 A1 claims; paragraph [0049], example 4 & FR 2814591 A1	1-8
Y	JP 2015-042606 A (Central Glass Co., Ltd.), 05 March 2015 (05.03.2015), claims; paragraphs [0062] to [0063], [0068] & WO 2015/012052 A1 & CN 105121375 A & KR 10-2016-0034968 A	6-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C03C3/064(2006.01)i, C03C3/066(2006.01)i, C03C3/068(2006.01)i, C03C3/089(2006.01)i,
C03C3/091(2006.01)i, C03C3/093(2006.01)i, C03C3/095(2006.01)i, C03C4/12(2006.01)i,
C03C14/00(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. C03C3/064, C03C3/066, C03C3/068, C03C3/089, C03C3/091, C03C3/093, C03C3/095, C03C4/12, C03C14/00

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	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)

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 Y	JP 2014-203852 A (日本電気硝子株式会社) 2014.10.27, 特許請求 の範囲、[0041]、[0045] (ファミリーなし)	1, 3, 4, 7 1-8
Y	JP 2007-182529 A (日本電気硝子株式会社) 2007.07.19, 特許請求 の範囲、[0001]-[0002]、[0030]、[0071]-[00 78]実施例1 & US 2009/0314989 A1, 請求の範囲、[0001]-[0002]、[0 028]、[0069]-[0075]実施例1 & US 2011/0198539 A1 & WO 2006/120827 A1 & EP 1880983 A1	1-8

☑ 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

05.10.2017

国際調査報告の発送日

17.10.2017

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)

有田 恭子

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

4 T

9540

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
	& KR 10-2008-0005915 A & CN 101171205 A & TW 200704610 A & KR 10-1253381 B1	
Y	JP 2002-104839 A (日本板硝子株式会社) 2002.04.10, 特許請求の 範囲、[0041]ー[0042]実施例4 & US 2002/0060513 A1, 請求の範囲、[0049]実施例4 & FR 2814591 A1	1-8
Y	JP 2015-042606 A (セントラル硝子株式会社) 2015.03.05, 特許請 求の範囲、[0062]ー[0063]、[0068] & WO 2015/012052 A1 & CN 105121375 A & KR 10-2016-0034968 A	6-8