(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 7 月 24 日(24.07.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/112552 A1

(51) 国際特許分類:
C03C 10/12 (2006.01) *H05B 33/02* (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/050659

(22) 国際出願日: 2014 年 1 月 16 日(16.01.2014)

(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 2013-006861 2013 年 1 月 18 日(18.01.2013) JP
特願 2013-007215 2013 年 1 月 18 日(18.01.2013) JP

(71) 出願人: 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: 虫明 篤(MUSHIAKE Atsushi); 〒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). 藤澤 泰(FUJISAWA Tai); 〒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). 細田 洋平(HOSODA Yohei); 〒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, 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, IR, IS, 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, 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, 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).

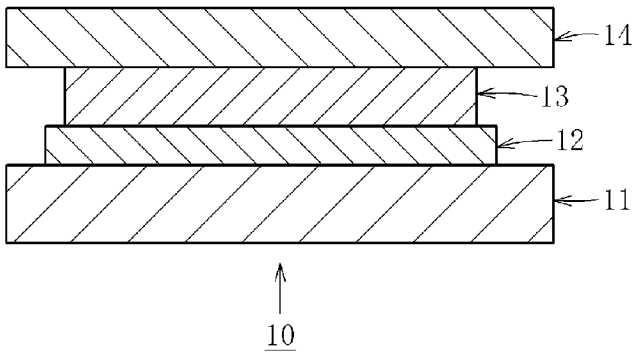
添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: CRYSTALLINE GLASS SUBSTRATE, CRYSTALLIZED GLASS SUBSTRATE, DIFFUSION PLATE, AND ILLUMINATION DEVICE PROVIDED WITH SAME

(54) 発明の名称 : 結晶性ガラス基板及び結晶化ガラス基板並びに拡散板及びそれを備えた照明装置

[図3]



(57) **Abstract**: This invention addresses the problem of devising a substrate material in which the light extraction efficiency of an organic EL element can be increased even when a light extraction layer made from a sintered body is not formed, and in which the productivity is excellent. A crystalline glass substrate (1) is used as the substrate material and applied to organic EL illumination.

(57) 要約: 焼結体からなる光取り出し層を形成しなくても、有機ＥＬ素子の光取り出し効率を高めることができ、しかも生産性に優れる基板材料を創案することを課題とするものであって、基板材料として、結晶性ガラス基板１を用い、これを有機ＥＬ照明に適用する。

WO 2014/112552 A1

明　細　書

発明の名称 ：

結晶性ガラス基板及び結晶化ガラス基板並びに拡散板及びそれを備えた照明装置

技術分野

[0001] 本発明は、光散乱機能を付与し得る結晶性ガラス基板及び結晶化ガラス基板並びに拡散板及びそれを備えた照明装置に関する。

背景技術

[0002] 近年、家電製品の普及、大型化、多機能化等の理由から、家庭等の生活空間で消費されるエネルギーが増えている。特に、照明機器のエネルギー消費が多くなっている。このため、高効率の照明が活発に検討されている。

[0003] 照明用光源は、限られた範囲を照らす「指向性光源」と、広範囲を照らす「拡散光源」とに分けられる。ＬＥＤ照明は、「指向性光源」に相当し、白熱球の代替として採用されつつある。その一方で、「拡散光源」に相当する蛍光灯の代替光源が望まれており、その候補として、有機ＥＬ（エレクトロルミネッセンス）照明が有力である。

[0004] 図３は、有機ＥＬ照明１０の断面概念図である。有機ＥＬ照明１０は、ガラス板１１と、陽極１２である透明導電膜と、電流の注入によって発光するエレクトロルミネッセンスを呈する有機化合物からなる一層又は複数層の発光層を含む有機ＥＬ層１３と、陰極とを備えた素子である。有機ＥＬ照明１０に用いられる有機ＥＬ層１３として、低分子色素系材料、共役高分子系材料等が用いられており、発光層を形成する場合、ホール注入層、ホール輸送層、電子輸送層、電子注入層等との積層構造が形成される。このような積層構造を有する有機ＥＬ層１３を、陽極１２と陰極１４の間に配置し、陽極１２と陰極１４に電界を印加すると、陽極１２である透明電極から注入された正孔と、陰極１４から注入された電子とが、発光層内で再結合し、その再結合エネルギーによって発光中心が励起されて、発光する。

[0005] 有機ＥＬ素子は、携帯電話、ディスプレイ用途として検討が進められており、一部では既に実用化されている。

[0006] また、有機ＥＬ素子は、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ等の薄型テレビと同等の発光効率を有している。しかし、照明用光源に適用するためには、輝度が未だ実用レベルに到達しておらず、更なる発光効率の改善が必要である。

[0007] 輝度が低い原因の一つとして、屈折率の不整合が挙げられる。具体的には、有機ＥＬ層の屈折率ｎｄは１．８～１．９であり、透明導電膜の屈折率ｎｄは１．９～２．０である。これに対して、ガラス基板の屈折率ｎｄは、通常、１．５程度になる。よって、従来の有機ＥＬデバイスは、透明導電膜とガラス基板の屈折率差が大きいことに起因して、有機ＥＬ層から放射した光が透明導電膜とガラス基板の界面で反射し、光取り出し効率が低下するという問題があった。

[0008] また、ガラス基板と空気の屈折率差に起因して、ガラス基板内に光が閉じ込められることも輝度が低い原因の一つである。例えば、屈折率ｎｄ１．５のガラス基板を用いた場合、空気の屈折率ｎｄは１．０であるため、臨界角はスネルの法則より４２°と計算される。よって、この臨界角以上の入射角の光は、全反射を起こし、ガラス基板内に閉じ込められて、空気中に取り出されないことになる。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開２０１２－２５６３４号公報

特許文献2：特開２０１０－１９８７９７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 上記問題を解決するために、透明導電膜とガラス基板の間に、光取り出し層を形成することが検討されている。例えば、特許文献１には、光取り出し

効率を高めるために、ソーダガラス基板の表面に、高屈折率のガラスフリットを焼結させた光取り出し層を形成することが記載されている。更に、特許文献１には、光取り出し層内に散乱物質を分散させることにより、光取り出し効率を更に高めることも記載されている。また、特許文献２には、ガラス板の表面に凹凸を形成した上で、その凹凸部分について、高屈折率のガラスフリットを焼結させた光取り出し層を形成することが記載されている。

[0011] しかし、特許文献１に記載のガラスフリットは、Nb_2O_5等を多量に含むため、原料コストが高価である。また、ガラス基板の表面に光取り出し層を形成するためには、ガラス基板の表面にガラスペーストを塗布する印刷工程が必要になり、この工程は生産コストの高騰を招く。更に、ガラスフリット中に散乱粒子を分散させる場合、散乱粒子自体の吸収により光取り出し層の透過率が低くなる。

[0012] また、特許文献２に記載のガラス板を作製するためには、ガラス板の表面に凹凸を形成する工程が必要になると共に、その凹凸部分にガラスペーストを塗布する印刷工程も必要になる。これらの工程は、製造コストの高騰を招く。

[0013] 本発明は、上記事情に鑑み成されたものであり、その技術的課題は、焼結体からなる光取り出し層を形成しなくても、有機ＥＬ素子の光取り出し効率を高めることができ、しかも生産性に優れる基板材料を創案することである。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明者等は、鋭意検討の結果、結晶性ガラス基板を結晶化し、得られた結晶化ガラスを有機ＥＬ照明に適用すると、焼結体からなる光取り出し層を形成しなくても、有機ＥＬ層から放射した光がガラスマトリクス／析出結晶界面で散乱して、光取り出し効率が向上することを見出し、本発明として提案するものである。すなわち、本発明は、基板材料として、結晶性ガラス基板を用い、これを有機ＥＬ照明に適用することを特徴とする。ここで、「結晶性」とは、熱処理により結晶が析出する性質を指す。

[0015] この場合、本発明の結晶性ガラス基板は、ガラス組成として、質量％で、SiO_2 ４０～８０％、Al_2O_3 １０～３５％、Li_2O １～１０％を含有することが好ましい。このようにすれば、熱処理により、主結晶として$Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$系結晶（ＬＡＳ系結晶：例えば、β－石英固溶体、β－スポジュメン固溶体）を析出させることが可能になる。結果として、光散乱機能を確保し得ると共に、３０～７５０℃の温度範囲における熱膨張係数が-10×10^{-7}～30×10^{-7}／℃になって、耐熱衝撃性を高めることができる。

[0016] また、本発明の結晶性ガラス基板は、ガラス組成として、質量％で、SiO_2 ５５～７３％、Al_2O_3 １７～２７％、Li_2O ２～５％、ＭｇＯ ０～１．５％、ＺｎＯ ０～１．５％、Na_2O ０～１％、K_2O ０～１％、TiO_2 ０～３．８％、ZrO_2 ０～２．５％、SnO_2 ０～０．６％を含有することが好ましい。

[0017] さらに、本発明の結晶性ガラス基板は、実質的にAs_2O_3及びSb_2O_3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As_2O_3を含まない」とは、ガラス組成中のAs_2O_3の含有量が０．１質量％未満の場合を指す。「実質的にSb_2O_3を含まない」とは、ガラス組成中のSb_2O_3の含有量が０．１質量％未満の場合を指す。

[0018] また、本発明の結晶性ガラス基板は、板厚が２．０ｍｍ以下であることが好ましい。このようにすれば、有機ＥＬ照明の軽量化を図り易くなる。

[0019] さらに、本発明の結晶性ガラス基板は、屈折率ｎｄが１．５００超であることが好ましい。このようにすれば、有機ＥＬ層と結晶化ガラス基板界面での屈折率差が小さくなり、有機ＥＬ層から放射した光が透明導電膜と結晶化ガラス基板の界面で反射し難くなる。ここで、「屈折率ｎｄ」は、屈折率測定器で測定可能であり、例えば、２５ｍｍ×２５ｍｍ×約３ｍｍの直方体試料を作製した後、（徐冷点Ｔａ＋３０℃）から（歪点Ｐｓ－５０℃）までの温度域を０．１℃／ｍｉｎの冷却速度でアニール処理し、続いて屈折率ｎｄ

が整合する浸液をガラス間に浸透させながら、カルニュー製の屈折率測定器ＫＰＲ－２０００を用いることにより測定可能である。

[0020] また、本発明の結晶性ガラス基板は、ロールアウト法により成形されてなることが好ましい。このようにすれば、大型の結晶性ガラス基板を大量に作製することができる。ここで、「ロールアウト法」は、溶融ガラスを一対の成形ロールの間に通して挟み込み、溶融ガラスを急冷しながら圧延成形して、ガラス基板を成形する方法である。

[0021] さらに、本発明の結晶性ガラス基板は、フロート法により成形されてなることが好ましい。このようにすれば、結晶性ガラス基板の表面平滑性（特に、溶融金属錫浴に接していない側のガラス表面の表面平滑性）を高めることができる。ここで、「フロート法」は、溶融金属錫浴（フロートバス）上に溶融ガラスを浮かべて、ガラス基板を成形する方法である。

[0022] また、本発明の結晶化ガラス基板は、結晶性ガラス基板を熱処理してなる結晶化ガラス基板であって、結晶性ガラス基板が、上記の結晶性ガラス基板であることを特徴とする。

[0023] さらに、本発明の結晶化ガラス基板は、主結晶がβ－石英固溶体又はβ－スポジュメン固溶体であることが好ましい。このようにすれば、光散乱機能を確保し得ると共に、３０～７５０℃の温度範囲における熱膨張係数が－１０×10^{-7}～３０×10^{-7}／℃になって、耐熱衝撃性を高めることができる。ここで、「主結晶」とは、析出量が最も多い結晶を指す。

[0024] また、本発明の結晶化ガラス基板は、平均結晶粒子径が１０～２０００ｎｍであることが好ましい。このようにすれば、可視光域における光散乱機能を高め易くなる。

[0025] さらに、本発明の結晶化ガラス基板は、ヘイズ値が０．２％以上であることが好ましい。このようにすれば、有機ＥＬ層から放射した光が結晶化ガラス基板内で散乱し易くなる。ここで、「ヘイズ値」は、例えば、両表面が鏡面研磨された試料（板厚１．１ｍｍ）を評価試料とし、スガ試験機製ＴＭダブルビーム式自動ヘーズコンピュータにより測定することができる。

[0026] また、本発明の結晶化ガラス基板は、一方の表面から臨界角以上の光を入射した際に、他方の表面から光が取り出される性質を有することが好ましい。このようにすれば、結晶化ガラス基板内に閉じ込められる光が低減されて、光取り出し効率が向上する。

[0027] さらに、本発明の結晶化ガラス基板は、（一方の表面から入射角６０°の光を照射して、他方の表面から得られる放射束値）／（一方の表面から入射角０°の光を照射して、他方の表面から得られる放射束値）の値が０．００５以上であることが好ましい。このようにすれば、結晶化ガラス基板内に閉じ込められる光が低減されて、光取り出し効率が向上する。

[0028] また、本発明の結晶化ガラス基板の製造方法は、上記の結晶性ガラス基板を熱処理して、結晶化ガラス基板を得る結晶化ガラス基板の製造方法であって、熱処理の際に、結晶性ガラス基板の結晶核成長温度域（例えば、８００～１１００℃）で３０分間以上保持すると共に、結晶核形成温度域（例えば、６００～８００℃未満）で３０分間以上保持しないことを特徴とする。このようにすれば、結晶核がガラスマトリクス中に多量に析出することなく、１個当たりの平均結晶粒子径が大きくなり易い。結果として、可視光域で光散乱機能を発揮する程度まで結晶粒子を粗大化させることができる。

[0029] 加えて、本発明者等は、鋭意検討の結果、熱処理により、Al_2O_3及び／又はSiO_2を含むガラス基板中に微細結晶を多数析出させて、これを拡散板として用いると、発光した光がマトリックスガラスと微細結晶の界面で散乱して、有機ＥＬ照明等の光取り出し効率を高め得ることを見出し、本発明として、提案するものである。すなわち、本発明の拡散板は、上述の結晶性ガラス基板を加熱処理してなる結晶化ガラス基板であって、且つ、組成として、少なくともAl_2O_3及び／又はSiO_2を含む結晶化ガラス基板を、その結晶化度を１０～９０％としたことを特徴とする。ここで、「結晶化ガラス基板」には、平板形状のみならず、屈曲部、段付き部等を有する略板形状を含むものとする。「結晶化度」は、粉末法によりＸＲＤを測定することにより、非晶質の質量に相当するハローの面積と、結晶の質量に相当するピークの面積

とをそれぞれ算出した後、［ピークの面積］×１００／［ピークの面積＋ハローの面積］（％）の式により求めた値を指す。

[0030] この場合、本発明の拡散板は、少なくともＡｌ$_2$Ｏ$_3$及び／又はＳｉＯ$_2$を含む結晶化ガラス基板である。このようにすれば、耐候性を高めることができる。また、本発明の拡散板は、結晶化ガラス基板の結晶化度が１０～９０％である。このようにすれば、可視光の散乱機能を高めることができる。更に、本発明の拡散板は、熱処理により、ガラス板を結晶化することで作製可能である。よって、拡散板の製造コストを低廉化することができる。

[0031] また、本発明の拡散板は、主結晶がＡｌ－Ｓｉ－Ｏ系結晶であることが好ましい。ここで、「主結晶」とは、ＸＲＤパターンにおいて、析出割合が最も大きい結晶種を指す。「～系結晶」とは、明示の成分を必須成分とする結晶を意味し、明示の成分以外の成分を実質的に含まない結晶であることが好ましい。

[0032] さらに、本発明の拡散板は、主結晶がＲ－Ａｌ－Ｓｉ－Ｏ系結晶であることが好ましい。ここで、「Ｒ」は、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｚｎの何れかを指す。

[0033] また、本発明の拡散板は、組成として、質量％で、ＳｉＯ$_2$ ４５～７５％、Ａｌ$_2$Ｏ$_3$ １３～３０％、Ｌｉ$_2$Ｏ＋Ｎａ$_2$Ｏ＋Ｋ$_2$Ｏ＋ＭｇＯ＋ＣａＯ＋ＳｒＯ＋ＢａＯ＋ＺｎＯ ０～３０％を含有することが好ましい。ここで、「Ｌｉ$_2$Ｏ＋Ｎａ$_2$Ｏ＋Ｋ$_2$Ｏ＋ＭｇＯ＋ＣａＯ＋ＳｒＯ＋ＢａＯ＋ＺｎＯ」とは、Ｌｉ$_2$Ｏ、Ｎａ$_2$Ｏ、Ｋ$_2$Ｏ、ＭｇＯ、ＣａＯ、ＳｒＯ、ＢａＯ及びＺｎＯの合量を指す。

[0034] さらに、本発明の拡散板は、組成として、質量％で、ＳｉＯ$_2$ ４５～７０％、Ａｌ$_2$Ｏ$_3$ １３～３０％、Ｌｉ$_2$Ｏ＋Ｎａ$_2$Ｏ＋Ｋ$_2$Ｏ＋ＭｇＯ＋ＣａＯ＋ＳｒＯ＋ＢａＯ＋ＺｎＯ １～３５％を含有することが好ましい。

[0035] また、本発明の拡散板は、主結晶の平均結晶粒径が２０～３００００ｎｍであることが好ましい。

[0036] さらに、本発明の拡散板は、ヘイズ値が１０％以上であることが好ましい

。ここで、「ヘイズ値」は、全透過光の内、拡散透過光の割合を示すものであり、ヘイズ値が小さい程、透明性が高いことを意味する。ヘイズ値は、例えば、両表面が鏡面研磨された試料（板厚１ｍｍ）を評価試料とし、スガ試験機製ＴＭダブルビーム式自動ヘーズコンピュータにより測定することができる。

[0037] また、本発明の拡散板は、照明装置に用いることが好ましい。

[0038] さらに、本発明の照明装置は、上記の拡散板を具備してなることが好ましい。本発明の照明装置は、上記拡散板を具備してなるため、発光した光を散乱させて、光の取り出し効率を高めることができる。結果として、電流量が低減されるため、照明装置が長寿命化すると共に、省エネ効果を享受することができる。

図面の簡単な説明

[0039] [図1]光散乱機能の評価方法を示す概略断面図である。

[図2]［表５］のデータをプロットしたチャートである。

[図3]有機ＥＬ照明の断面概念図である。

発明を実施するための形態

[0040] 本発明の結晶性ガラス基板において、ガラス組成として、質量％で、SiO_2 ４０～８０％、Al_2O_3 １０～３５％、Li_2O １～１０％を含有することが好ましい。上記のように各成分の含有量を規定した理由を以下に説明する。なお、本発明の結晶化ガラス基板は、本発明の結晶性ガラス基板と同様の組成を有することが好ましい。

[0041] SiO_2は、ガラスの骨格を形成すると共に、ＬＡＳ系結晶を構成する成分である。SiO_2の含有量が少なくなると、化学的耐久性が低下し易くなる。一方、SiO_2の含有量が多くなると、溶融性が低下し易くなったり、溶融ガラスの粘度が高くなり易く、結果として、結晶性ガラス基板への成形が困難になる。従って、SiO_2の好適な含有量は４０～８０％、５０～７５％、５５～７３％、５８～７０％、特に６０～６８％である。

[0042] Al_2O_3は、ガラスの骨格を形成すると共に、ＬＡＳ系結晶を構成する成分

である。Al_2O_3の含有量が少なくなると、化学的耐久性が低下し易くなる。一方、Al_2O_3の含有量が多くなると、溶融性が低下し易くなったり、溶融ガラスの粘度が高くなり易く、結果として、結晶性ガラス基板への成形が困難になる。また、成形時に、ムライトの結晶が析出して、ガラスが破損し易くなる。従って、Al_2O_3の好適な含有量は１０～３５％、１７～２７％または１９～２５％であり、特に好ましくは２０～２３％である。

[0043] Li_2Oは、ＬＡＳ系結晶を構成する成分であり、結晶性に大きな影響を与えると共に、ガラスの粘性を低下させて、溶融性及び成形性を高める成分である。Li_2Oの含有量が少なくなると、熱処理時に、ＬＡＳ系結晶が析出し難しくなる。更に、成形時に、ムライトの結晶が析出して、ガラスが破損し易くなる。一方、Li_2Oの含有量が多くなると、結晶性が強くなり過ぎて、成形時にガラスが失透して、ガラスが破損し易くなる。従って、Li_2Oの好適な含有量は１～１０％、２～５％または２．３～４．７％であり、特に好ましくは２．５～４．５％である。

[0044] 上記成分以外にも、例えば、以下の成分を添加してもよい。

[0045] ＭｇＯは、ＬＡＳ系結晶に固溶する成分である。ＭｇＯの含有量が多くなると、結晶性が強くなり過ぎて、成形時にガラスが失透して、ガラスが破損し易くなる。従って、ＭｇＯの好適な含有量は０～５％または０～１．５％であり、特に好ましくは０～１．２％である。

[0046] ＺｎＯは、屈折率を高める成分であると共に、ＭｇＯと同様にして、ＬＡＳ系結晶に固溶する成分である。ＺｎＯの含有量が多くなると、結晶性が強くなり過ぎて、成形時にガラスが失透して、ガラスが破損し易くなる。従って、ＺｎＯの好適な含有量は０～５％、０～３％または０～１．５％であり、特に好ましくは０～１．２％である。

[0047] Li_2O、ＭｇＯ及びＺｎＯの合量が少な過ぎる場合、成形時にムライトの結晶が析出して、ガラスが破損し易くなる。更に、結晶性ガラスを結晶化させる際に、ＬＡＳ系結晶が析出し難しくなり、結晶化ガラス基板の耐熱衝撃性が低下し易くなる。一方、Li_2O、ＭｇＯ及びＺｎＯの合量が多くなると

、結晶性が強くなり過ぎて、成形時にガラスが失透して、ガラスが破損し易くなる。従って、Li_2O、MgO及びZnOの好適な含有量は、合量で１～１０％または２～５．２％であり、特に好ましくは２．３～５％である。

[0048] Na_2Oは、ガラスの粘性を低下させて、溶融性及び成形性を高める成分である。Na_2Oの含有量が多くなると、成形時にβ－スポジュメン固溶体に取り込まれて、結晶成長が促進される。これにより、ガラスが失透して、ガラスが破損し易くなる。従って、Na_2Oの好適な含有量は０～３％、０～１％または０～０．６％であり、特に好ましくは０．０５～０．５％である。

[0049] K_2Oは、ガラスの粘性を低下させて、溶融性及び成形性を高める成分である。K_2Oの含有量が多くなると、熱膨張係数が高くなり易く、また耐クリープ性が低下し易くなり、結晶化ガラス基板を高温下で長時間使用すると、結晶化ガラス基板が変形し易くなる。従って、K_2Oの好適な含有量は０～３％、０～１％または０～０．６％であり、特に好ましくは０．０５～０．５％である。

[0050] β－スポジュメン固溶体を析出させた結晶化ガラス基板を作製したい場合、Na_2OとK_2Oを併用することが好ましい。その理由は、Na_2Oは、β－スポジュメン固溶体に取り込まれる成分であるため、K_2Oを導入せずに、溶融性及び成形性を高めようとすると、Na_2Oを過剰に導入しなければならず、成形時にガラスが失透し易くなるからである。成形時の失透を抑制しつつ、ガラスの粘性を低下させるには、Na_2Oと共に、β－スポジュメン固溶体に取り込まれず、溶融性及び成形性を高めるK_2Oを併用することが好ましい。Na_2OとK_2Oの合量が多くなると、成形時にガラスが失透し易くなる。一方、Na_2OとK_2Oの合量が少なくなると、溶融性及び成形性を高め難くなる。従って、Na_2OとK_2Oの好適な含有量は、合量で０．０５～５％、０．０５～３％または０．０５～１％であり、特に好ましくは０．３５～０．９％である。

[0051] TiO_2は、屈折率を高める成分であり、また結晶核形成成分である。TiO_2の含有量が多くなると、成形時にガラスが失透して、ガラスが破損し易く

なる。従って、TiO_2の好適な含有量は０～１０％、０～３．８％または０．１～３．８％であり、特に好ましくは０．５～３．６％である。

[0052] ZrO_2は、TiO_2と同様にして、屈折率を高める成分であり、また結晶核形成成分である。ZrO_2の含有量が多くなると、溶融時にガラスが失透し易くなり、結晶性ガラス基板への成形が困難になる。従って、ZrO_2の好適な含有量は０～５％、０～２．５％または０．１～２．５％であり、特に好ましくは０．５～２．３％である。

[0053] TiO_2及びZrO_2の合量が少なくなると、結晶性ガラスを結晶化させる際に、ＬＡＳ系結晶が析出し難くなって、光散乱機能を確保し難くなる。一方、TiO_2及びZrO_2の合量が多くなると、成形時にガラスが失透して、ガラスが破損し易くなる。従って、TiO_2及びZrO_2の好適な含有量は、合量で１～１５％、１～１０％、１～７％または２～６％であり、特に好ましくは２．７～４．５％である。

[0054] SnO_2は、清澄性を高める成分である。SnO_2の含有量が多くなると、溶融時にガラスが失透し易くなり、結晶性ガラス基板への成形が困難になる。従って、SnO_2の好適な含有量は０～２％、０～１％、０～０．６％または０～０．４５％であり、特に好ましくは０．０１～０．４％である。

[0055] Ｃｌ、SO_3は、清澄性を高める成分である。Ｃｌの好適な含有量は０～２％である。また、SO_3の好適な含有量は０～２％である。

[0056] As_2O_3及びSb_2O_3も清澄性を高める成分であるが、これらの成分は環境的負荷を高める成分であり、またフロート法で成形する場合、フロートバス中で還元されて金属異物になる成分である。従って、本発明では、実質的にAs_2O_3及びSb_2O_3を含有しないことが好ましい。

[0057] ガラスの骨格を形成する成分として、B_2O_3を導入することができる。しかし、B_2O_3の含有量が多くなると、耐熱性が低下し易くなる。従って、B_2O_3の好適な含有量は０～２％である。

[0058] P_2O_5は、成形時の失透を抑制しつつ、核形成を促進する成分である。P_2O_5の好適な含有量は０～５％または０～３％であり、特に好ましくは０～２％

である。

[0059] ＣａＯ、ＳｒＯ及びＢａＯは、溶融時の失透を助長する成分である。ＣａＯ、ＳｒＯ及びＢａＯの好適な含有量は、合量で０～５％または０～２％である。

[0060] ＮｉＯ、ＣｏＯ、Cr_2O_3、Fe_2O_3、V_2O_5、Nb_2O_3、Gd_2O_3は、着色剤として添加可能な成分である。これらの成分の好適な含有量は、合量で０～２％である。

[0061] 上記成分以外にも、他の成分を例えば５％まで導入してもよい。

[0062] 本発明の結晶性ガラス基板（及び結晶化ガラス基板）において、板厚は、好ましくは２．０ｍｍ以下、１．５ｍｍ以下、１．３ｍｍ以下、１．１ｍｍ以下、０．８ｍｍ以下、０．６ｍｍ以下、０．５ｍｍ以下、０．３ｍｍ以下または０．２ｍｍ以下であり、特に好ましくは０．１ｍｍ以下である。板厚が小さい程、有機ＥＬ照明を軽量化し易くなるが、板厚が極端に小さくなると、機械的強度が低下し易くなる。従って、板厚は、好ましくは１０μｍ以上であり、特に好ましくは３０μｍ以上である。

[0063] 本発明の結晶性ガラス基板において、屈折率ｎｄは、好ましくは１．５００超、１．５８０以上または１．６００以上であり、特に好ましくは１．６３０以上である。屈折率ｎｄが１．５００以下になると、透明導電膜－結晶化ガラス基板界面の反射によって、光を外部に取り出し難くなる。一方、屈折率ｎｄが２．３より高くなると、空気－結晶化ガラス基板界面での反射率が高くなり、光を外部に取り出し難くなる。よって、屈折率ｎｄは、好ましくは２．３以下、２．２以下、２．１以下、２．０以下または１．９以下であり、特に好ましくは１．７５以下である。

[0064] 本発明の結晶化ガラスの製造方法を説明する。まず所定の組成になるようにガラス原料を調合し、得られたガラスバッチを１５５０～１７５０℃の温度で溶融した後、板状に成形し、結晶性ガラス基板を得る。なお、成形方法として、フロート法、ロールアウト法、プレス法等があるが、結晶性ガラス基板の表面平滑性を高めたい場合は、フロート法が好ましく、大型の結晶性

ガラス基板を作製したい場合は、ロールアウト法が好ましく、成形時の失透を抑制したい場合は、プレス法が好ましい。

[0065] 続いて、８００～１１００℃で０．５～３時間熱処理して、結晶を成長させることにより、結晶化ガラス基板を作製することができる。なお、必要に応じて、結晶を成長させる工程の前に、結晶性ガラス基板に結晶核を形成させる結晶核形成工程を設けることもできる。

[0066] 特に、熱処理の際に、結晶性ガラス基板の結晶核成長温度域で３０分間以上保持すると共に、結晶核形成温度域で３０分間以上保持しないことが好ましい。このようにすれば、結晶核がガラスマトリクス中に多量に析出する事態が防止されて、結晶粒子１個当たりの平均結晶粒子径が大きくなり易い。結果として、可視光域で光散乱機能を発揮する程度まで結晶粒子が粗大化し易くなる。

[0067] 本発明の結晶化ガラス基板は、主結晶としてＬＡＳ系結晶を析出していることが好ましい。このようにすれば、光散乱機能を確保しつつ、３０～７５０℃の温度範囲における熱膨張係数が－１０×10^{-7}～３０×10^{-7}／℃になって、耐熱衝撃性を高めることができる。

[0068] ＬＡＳ系結晶として、β－石英固溶体を析出させるためには、結晶核を形成した後、８００～９５０℃で０．５～３時間熱処理すればよく、β－スポジュメン固溶体を析出させるためには、結晶核を形成した後、１０００～１１００℃で０．５～３時間熱処理すればよい。

[0069] 本発明の結晶化ガラス基板において、平均結晶粒子径は、好ましくは１０～２０００ｎｍ、２０～１８００ｎｍ、１００～１５００ｎｍまたは２００～１５００ｎｍであり、特に好ましくは４００～１０００ｎｍである。このようにすれば、可視光域における光散乱機能を高め易くなる。

[0070] 本発明の結晶化ガラス基板において、ヘイズ値は、好ましくは０．２％以上、１％以上、１０％以上、２０％以上または３０％以上であり、特に好ましくは５０～９５％である。ヘイズ値が小さ過ぎると、結晶化ガラス基板内に閉じ込められる光が多くなり、光取り出し効率が低下し易くなる。

[0071] 本発明の結晶化ガラス基板において、全光線透過率は、好ましくは４０％以上、５０％以上または６０％以上である。このようにすれば、有機ＥＬ素子を組み立てた際に輝度を高めることができる。

[0072] 本発明の結晶化ガラス基板において、（一方の表面から入射角６０°の光を照射して、他方の表面から得られる放射束値）／（一方の表面から入射角０°の光を照射して、他方の表面から得られる放射束値）の値は、好ましくは０．００５以上、０．０１以上、０．０３以上、０．０５以上または０．０８以上であり、特に好ましくは０．１以上である。上記値が小さ過ぎると、結晶化ガラス基板内に閉じ込められる光が多くなり、光取り出し効率が低下し易くなる。

[0073] 加えて、本発明の拡散板は、組成として、少なくともAl_2O_3及び／又はSiO_2を含む結晶化ガラス基板であり、SiO_2とAl_2O_3の合量は、好ましくは７０質量％以上、特に７５質量％以上である。このようにすれば、耐候性を高めることができる。

[0074] 本発明の拡散板において、結晶化ガラス基板の結晶化度は１０～９０％であり、好ましくは４０～８５％または４５～８０％であり、特に好ましくは５０～７５％である。結晶化度が低過ぎると、光散乱性を確保し難くなる。一方、結晶化度が高過ぎると、光透過性が低下し易くなる。

[0075] 本発明の拡散板において、結晶化ガラス基板の主結晶は、Ａｌ－Ｓｉ－Ｏ系結晶、Ｒ－Ｓｉ－Ｏ系結晶、Ｒ－Ａｌ－Ｏ系結晶またはＲ－Ａｌ－Ｓｉ－Ｏ系結晶が好ましく、特にＡｌ－Ｓｉ－Ｏ系結晶またはＲ－Ａｌ－Ｓｉ－Ｏ系結晶が好ましい。Ａｌ－Ｓｉ－Ｏ系結晶は、針状結晶になり易いため、結晶化度が低い場合でも、マトリックスガラスと結晶の界面の面積が大きくなり、結果として、発光した光を散乱させ易くなる。また、Ｒ－Ａｌ－Ｓｉ－Ｏ系結晶は、密度が大きく、マトリックスガラスと結晶の屈折率差が大きくなり易いため、結晶化度が低い場合でも、マトリックスガラスと結晶の界面で反射率が向上し、結果として、発光した光を散乱させ易くなる。

[0076] 主結晶として、Ａｌ－Ｓｉ－Ｏ系結晶を析出させる場合、組成として、質

量%で、SiO_2 ４５～７５%、Al_2O_3 １３～３０%、$Li_2O+Na_2O+K_2O+MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO$ ０～３０%を含有することが好ましい。

[0077] SiO_2は、ガラスの骨格を形成すると共に、Ａｌ－Ｓｉ－Ｏ系結晶の構成成分である。SiO_2の含有量は、好ましくは４５～７５%または５０～７０%であり、特に好ましくは５３～６５%である。SiO_2の含有量が少な過ぎると、耐候性が低下し易くなる。一方、SiO_2の含有量が多過ぎると、ガラス化が困難になる。

[0078] Al_2O_3は、ガラスの骨格を形成すると共に、Ａｌ－Ｓｉ－Ｏ系結晶の構成成分である。Al_2O_3の含有量は、好ましくは１３～３０%または１５～２７%であり、特に好ましくは１７～２５%である。Al_2O_3の含有量が少な過ぎると、耐候性が低下し易くなる。一方、Al_2O_3の含有量が多過ぎると、ガラス化が困難になる。

[0079] $Li_2O+Na_2O+K_2O+MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO$は、溶融性や成形性を高める成分である。$Li_2O+Na_2O+K_2O+MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO$の含有量は、好ましくは０～３０%、１～２５%または５～２３%であり、特に好ましくは８～２０%である。$Li_2O+Na_2O+K_2O+MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO$の含有量が少な過ぎると、溶融性や成形性が低下し易くなる。一方、$Li_2O+Na_2O+K_2O+MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO$の含有量が多過ぎると、耐候性が低下し易くなる。なお、Li_2Oの含有量は、好ましくは０～５%であり、特に好ましくは０～１%である。Na_2Oの含有量は、好ましくは０～１０%であり、特に好ましくは０．５～６%である。K_2Oの含有量は、好ましくは０～１０%であり、特に好ましくは１～６%である。ＭｇＯの含有量は、好ましくは０～６%であり、特に好ましくは０．１～１%である。ＣａＯの含有量は、好ましくは０～６%であり、特に好ましくは０．１～１%である。ＳｒＯの含有量は、好ましくは０～６%であり、特に好ましくは０．１～３%である。ＢａＯの含有量は、好ましくは０～１０%または１～９%であり、特に

好ましくは２～７％である。ＺｎＯの含有量は、好ましくは０～８％であり、特に好ましくは０．１～７％である。

[0080] モル比Al_2O_3／（Li_2O＋Na_2O＋K_2O＋ＭｇＯ＋ＣａＯ＋ＳｒＯ＋ＢａＯ＋ＺｎＯ）は、好ましくは１．３以上であり、特に好ましくは１．４以上である。モル比Al_2O_3／（Li_2O＋Na_2O＋K_2O＋ＭｇＯ＋ＣａＯ＋ＳｒＯ＋ＢａＯ＋ＺｎＯ）が小さ過ぎると、熱処理時に、Ａｌ－Ｓｉ－Ｏ系結晶が析出し難くなる。

[0081] 上記成分以外にも、例えば、以下の成分を導入してもよい。

[0082] TiO_2は、耐候性を高める成分であり、また結晶核として機能する成分である。TiO_2の含有量は、好ましくは０～７％または０～５％であり、特に好ましくは０．０１～３％である。TiO_2の含有量が多過ぎると、成形時にガラスが失透し易くなる。

[0083] ZrO_2は、耐候性を高める成分であり、また結晶核として機能する成分である。ZrO_2の含有量は、好ましくは０～７％または０～５％であり、特に好ましくは０．１～４％である。ZrO_2の含有量が多過ぎると、成形時にガラスが失透し易くなる。

[0084] B_2O_3は、ガラスの骨格を形成する成分である。B_2O_3の含有量は、好ましくは０～１０％であり、特に好ましくは０～７％である。B_2O_3の含有量が多過ぎると、耐候性が低下し易くなることに加えて、熱処理時に、Ａｌ－Ｓｉ－Ｏ系結晶が析出し難くなる。

[0085] P_2O_5は、ガラスの骨格を形成する成分である。P_2O_5の含有量は、好ましくは０～５％であり、特に好ましくは０．１～３％である。P_2O_5の含有量が多過ぎると、耐候性が低下し易くなることに加えて、熱処理時に、Ａｌ－Ｓｉ－Ｏ系結晶が析出し難くなる。

[0086] 遷移金属酸化物は、有色であるため、その含有量を１％以下、特に０．１％以下とすることが好ましい。

[0087] 清澄剤として、As_2O_3、Sb_2O_3、SnO_2、SO_3、Ｃｌ等を合量で３％まで導入してもよい。

[0088] 主結晶として、Ａｌ－Ｓｉ－Ｏ系結晶を析出させる場合、８５０～１１００℃の温度域で１０～６０分間保持することで結晶化させることが好ましく、必要に応じて、この結晶化工程前に、６５０～８００℃の温度域で１０～１００分程度保持して、結晶核を析出させる工程を設けてもよい。

[0089] 主結晶として、Ｒ－Ａｌ－Ｓｉ－Ｏ系結晶を析出させる場合、組成として、質量％で、SiO_2 ４５～７０％、Al_2O_3 １３～３０％、$Li_2O+Na_2O+K_2O+MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO$ １～３５％を含有することが好ましい。

[0090] SiO_2は、ガラスの骨格を形成すると共に、Ｒ－Ａｌ－Ｓｉ－Ｏ系結晶の構成成分である。SiO_2の含有量は、好ましくは４５～７０％または５０～６８％であり、特に好ましくは５３～６５％である。SiO_2の含有量が少な過ぎると、耐候性が低下し易くなる。一方、SiO_2の含有量が多過ぎると、ガラス化が困難になる。

[0091] Al_2O_3は、ガラスの骨格を形成すると共に、Ｒ－Ａｌ－Ｓｉ－Ｏ系結晶の構成成分である。Al_2O_3の含有量は、好ましくは１３～３０％または１５～２７％であり、特に好ましくは１７～２５％である。Al_2O_3の含有量が少な過ぎると、耐候性が低下し易くなる。一方、Al_2O_3の含有量が多過ぎると、ガラス化が困難になる。

[0092] $Li_2O+Na_2O+K_2O+MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO$は、Ｒ－Ａｌ－Ｓｉ－Ｏ系結晶の構成成分であると共に、溶融性や成形性を高める成分である。$Li_2O+Na_2O+K_2O+MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO$の含有量は、好ましくは１～３５％、２～２５％または５～２３％であり、特に好ましくは８～２０％である。$Li_2O+Na_2O+K_2O+MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO$の含有量が少な過ぎると、溶融性や成形性が低下し易くなる。一方、$Li_2O+Na_2O+K_2O+MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO$の含有量が多過ぎると、耐候性が低下し易くなる。なお、Li_2Oの含有量は、好ましくは０～５％であり、特に好ましくは０～１％である。Na_2Oの含有量は、好ましくは０～１０％であり、特に好ましくは０．

５～６％である。K_2Oの含有量は、好ましくは０～１０％であり、特に好ましくは１～６％である。ＭｇＯの含有量は、好ましくは０～６％であり、特に好ましくは０．１～１％である。ＣａＯの含有量は、好ましくは０～６％であり、特に好ましくは０．１～１％である。ＳｒＯの含有量は、好ましくは０～６％であり、特に好ましくは０．１～３％である。ＢａＯの含有量は、好ましくは０～１０％または１～９％であり、特に好ましくは２～７％である。ＺｎＯの含有量は、好ましくは０～１１％または１～１０％であり、特に好ましくは２～９％である。

[0093] モル比Al_2O_3／（Li_2O＋Na_2O＋K_2O＋ＭｇＯ＋ＣａＯ＋ＳｒＯ＋ＢａＯ＋ＺｎＯ）は、好ましくは１．３以下であり、特に好ましくは１．２５以下である。モル比Al_2O_3／（Li_2O＋Na_2O＋K_2O＋ＭｇＯ＋ＣａＯ＋ＳｒＯ＋ＢａＯ＋ＺｎＯ）が小さ過ぎると、熱処理時に、Ｒ－Ａｌ－Ｓｉ－Ｏ系結晶が析出し難くなる。

[0094] 上記成分以外にも、例えば、以下の成分を導入してもよい。

[0095] TiO_2は、耐候性を高める成分であり、また結晶核として機能する成分である。TiO_2の含有量は、好ましくは０～７％または０～５％であり、特に好ましくは０．０１～３％である。TiO_2の含有量が多過ぎると、成形時にガラスが失透し易くなる。

[0096] ZrO_2は、耐候性を高める成分であり、また結晶核として機能する成分である。ZrO_2の含有量は、好ましくは０～７％または０～５％であり、特に好ましくは０．１～４％である。ZrO_2の含有量が多過ぎると、成形時にガラスが失透し易くなる。

[0097] B_2O_3は、ガラスの骨格を形成する成分である。B_2O_3の含有量は、好ましくは０～１０％であり、特に好ましくは０～７％である。B_2O_3の含有量が多過ぎると、耐候性が低下し易くなることに加えて、熱処理時に、Ｒ－Ａｌ－Ｓｉ－Ｏ系結晶が析出し難くなる。

[0098] P_2O_5は、ガラスの骨格を形成する成分である。P_2O_5の含有量は、好ましくは０～５％であり、特に好ましくは０．１～３％である。P_2O_5の含有量が

多過ぎると、耐候性が低下し易くなることに加えて、熱処理時に、Ｒ－ＡＩ－Ｓｉ－Ｏ系結晶が析出し難くなる。

[0099] 遷移金属酸化物は、有色であるため、その含有量を１％以下、特に０．１％以下とすることが好ましい。

[0100] 清澄剤として、As_2O_3、Sb_2O_3、SnO_2、SO_3、Ｃｌ等を合量で３％まで導入してもよい。

[0101] 主結晶として、Ｒ－ＡＩ－Ｓｉ－Ｏ系結晶を析出させる場合、８５０～１１００℃の温度域で１０～６０分間保持することで結晶化させることが好ましく、必要に応じて、この結晶化工程前に、６５０～８００℃の温度域で１０～１００分程度保持して、結晶核を析出させる工程を設けてもよい。

[0102] 結晶粒径の制御は、熱処理温度と熱処理時間を調整することで行うことができる。特に、結晶化前に予め結晶核を形成すると、結晶粒径を制御し易くなる。結晶核が多い程、結晶粒径を小さくすることができる。

[0103] 本発明の拡散板において、主結晶の平均結晶粒径は２０～３００００ｎｍが好ましい。主結晶の平均結晶粒径が小さ過ぎると、光散乱性が不十分になり易い。一方、主結晶の平均結晶粒径が大き過ぎると、結晶が成長する際に破損の原因になり易い。

[0104] 本発明の拡散板において、ヘイズ値は、好ましくは１０％以上、２０％以上、３０％以上または４０％以上であり、特に好ましくは５０～９９％である。このようにすれば、光散乱性が向上し、照明装置の光取り出し効率を高めることができる。

[0105] 本発明の拡散板は、種々の方法により作製することができ、例えば、以下のようにして作製することができる。

[0106] まず所望の組成になるように、ガラス原料を調合した後、均一になるように溶融する。次に、各種の成形方法により板状に成形する。成形方法として、ロールアウト法、フロート法、ダウンドロー法（例えば、スロットダウンドロー法、オーバーフローダウンドロー法）、プレス法等が適用可能である。なお、成形後のガラス板に対して、曲げ板加工等を行なって、ガラス板の

一方の表面に凹面、凸面、波面を形成してもよい。

[0107] 続いて、必要に応じて、適当な寸法にガラス基板を切断した後、熱処理により結晶化する。熱処理条件は、軟化点等の粘度特性と結晶成長速度を考慮して決定される。

[0108] 最後に、必要に応じて、結晶化ガラス基板の表面を研磨したり、切断、穴あけ加工を行うことにより、拡散板を作製することができる。

[0109] このようにして作製した拡散板は、照明装置、特に有機ＥＬ照明に適用可能である。なお、本発明の拡散板は、点光源であるＬＥＤの光を拡散する用途にも適用可能である。

[0110] 有機ＥＬ照明に用いる場合、例えば、本発明の拡散板を図３に示すガラス板１１の代替とすることが好ましく、本発明の拡散板をガラス板１１の外表面に貼着してもよい。

実施例 1

[0111] 以下、実施例１に基づいて、上述の結晶性ガラス及び結晶化ガラスに係る本発明を詳細に説明する。なお、以下の実施例１は、単なる例示である。本発明は、以下の実施例１に何ら限定されない。

[0112] 表１～４は、本発明の実施例１（試料Ｎｏ．１～２３）を示している。

[0113]

[表1]

	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6
ガラス組成（質量%）						
SiO_2	67.8	66.7	67.9	67.55	67.75	65.1
Al_2O_3	23.0	22.9	22.1	22.1	22.1	22.0
Li_2O	2.5	3.8	3.5	3.4	3.5	4.4
MgO	1.0	0.1	0.3	0.5	0.4	1.0
ZnO	1.3	1.2	1.0	1.0	0.9	－
Na_2O	－	0.3	0.1	0.1	0.1	0.4
K_2O	0.7	0.5	0.6	0.6	0.6	0.3
CaO	－	－	－	－	－	－
BaO	－	－	－	－	－	1.2
TiO_2	1.4	1.2	1.5	1.5	1.6	2.0
ZrO_2	2.3	1.3	1.8	1.9	1.6	2.2
P_2O_5	－	1.7	1.0	1.2	1.2	1.4
B_2O_3	－	－	－	－	－	－
SnO_2	－	0.3	0.2	0.15	0.25	－
熱処理条件（１） 主結晶	β－Q	β－Q	β－Q	β－Q	β－Q	β－Q
熱処理条件（２） 主結晶	β－S	β－S	β－S	β－S	β－S	β－S
熱処理条件（３） 主結晶	β－Q	β－Q	β－Q	β－Q	β－Q	β－Q

[0114]

[表2]

	No.7	No.8	No.9	No.10	No.11	No.12
ガラス組成（質量%）						
SiO_2	65.8	67.6	68.5	67.0	67.8	66.7
Al_2O_3	22.0	22.0	20.0	21.2	23.0	22.5
Li_2O	4.4	3.7	4.0	4.0	2.5	3.3
MgO	0.7	0.5	0.7	0.5	1.0	0.6
ZnO	－	0.5	0.7	0.7	1.3	0.8
Na_2O	0.4	0.2	0.8	0.6	0.1	0.6
K_2O	0.4	0.6	－	0.2	0.6	0.1
CaO	－	－	－	－	－	－
BaO	1.5	－	－	1.0	－	－
TiO_2	1.5	1.7	1.9	1.8	1.4	1.6
ZrO_2	2.2	1.8	1.9	1.9	2.3	2.0
P_2O_5	1.0	1.0	1.0	0.5	－	0.7
B_2O_3	－	－	－	－	－	1.0
SnO_2	0.1	0.4	0.5	0.6	－	0.1
熱処理条件（１） 主結晶	β－Q	β－Q	β－Q	β－Q	β－Q	β－Q
熱処理条件（２） 主結晶	β－S	β－S	β－S	β－S	β－S	β－S
熱処理条件（３） 主結晶	β－Q	β－Q	β－Q	β－Q	β－Q	β－Q

[0115]

[表3]

	No.13	No.14	No.15	No.16	No.17	No.18
ガラス組成（質量%）						
SiO_2	65.6	66.1	68.0	66.1	67.0	65.6
Al_2O_3	22.0	22.5	22.0	22.6	23.0	22.0
Li_2O	4.4	3.9	4.0	3.6	4.0	4.4
MgO	1.0	1.0	1.0	0.8	—	0.7
ZnO	—	—	0.5	0.5	0.5	—
Na_2O	0.4	0.4	0.5	0.2	0.5	0.4
K_2O	0.4	0.4	0.5	0.5	0.5	0.4
CaO	—	—	—	—	—	—
BaO	1.5	1.2	—	1.2	1.0	1.5
TiO_2	1.5	1.5	3.5	1.3	2.1	1.5
ZrO_2	2.2	2.1	—	2.0	0.9	2.2
P_2O_5	1.0	0.9	—	1.2	0.5	1.0
B_2O_3	—	—	—	—	0.5	—
SnO_2	—	—	—	—	—	0.3
熱処理条件（１） 主結晶	β－Q	β－Q	β－Q	β－Q	β－Q	β－Q
熱処理条件（２） 主結晶	β－S	β－S	β－S	β－S	β－S	β－S
熱処理条件（３） 主結晶	β－Q	β－Q	β－Q	β－Q	β－Q	β－Q

[0116]

[表4]

	No.19	No.20	No.21	No.22	No.23
ガラス組成（質量%）					
SiO_2	65.5	65.3	66.0	66.1	65.6
Al_2O_3	22.2	22.5	22.4	22.9	22.2
Li_2O	3.8	3.9	4.4	4.1	3.7
MgO	0.9	1.0	0.8	0.55	0.7
ZnO	－	－	－	－	－
Na_2O	0.7	0.5	0.5	0.4	0.4
K_2O	－	0.3	0.5	0.3	0.3
CaO	0.5	－	0.6	－	－
BaO	1.0	1.2	1.5	－	1.2
TiO_2	2.3	1.6	1.1	2.1	2.0
ZrO_2	1.9	2.1	1.0	2.05	2.2
P_2O_5	1.0	0.9	1.2	1.35	1.4
B_2O_3	－	－	－	－	－
SnO_2	－	0.7	－	0.15	0.3
熱処理条件（１） 主結晶	β－Q	β－Q	β－Q	β－Q	β－Q
熱処理条件（２） 主結晶	β－S	β－S	β－S	β－S	β－S
熱処理条件（３） 主結晶	β－Q	β－Q	β－Q	β－Q	β－Q

[0117] 各試料は、次のようにして調製した。まず表中のガラス組成になるように原料を調合し、均一に混合した後、白金ルツボに入れて１６００℃で２０時間溶融した。次いで、溶融ガラスをカーボン定盤上に流し出し、ローラーを用いて５ｍｍの厚さに成形した後、徐冷炉を用いて７００℃から室温まで１００℃／時間の降温速度で冷却して、結晶性ガラスを作製した。

[0118] 次に、下記の熱処理条件（１）～（３）により、結晶性ガラスを熱処理して、結晶化ガラスを作製した。なお、室温から核形成温度までの昇温速度を３００℃／時間、核形成温度から結晶成長温度までの昇温速度を１５０℃／時間とし、結晶成長温度から室温までの降温速度を１００℃／時間とした。

[0119] 熱処理条件（１） 核形成：７８０℃－２時間 → 結晶成長：９００℃－１時間

熱処理条件（２） 核形成：７８０℃－２時間 → 結晶成長：１１６０

℃－１時間

熱処理条件（３）　核形成：保持なし　→　結晶成長：９００℃－１時間

[0120] 各結晶化ガラスについて、Ｘ線回折装置（リガク製　ＲＩＮＴ－２１００）を用いて、主結晶を評価した。なお、測定範囲を２θ＝１０～６０°とした。なお、表中の「β－Ｑ」はβ－石英固溶体を指し、「β－Ｓ」はβ－スポジュメン固溶体を指す。

[0121] 表から明らかなように、熱処理条件（１）、（３）により、主結晶としてβ－石英固溶体を析出してなる結晶化ガラスを得ることができた。更に、熱処理条件（２）により、主結晶としてβ－スポジュメンを析出してなる結晶化ガラスを得ることができた。

[0122] ＜光散乱機能の評価＞

続いて、熱処理前の試料Ｎｏ．２３に対して、以下の熱処理条件（Ａ）～（Ｃ）で熱処理を行い、図１に示す測定装置により、光散乱機能を評価した。

[0123] （Ａ）炉内温度９００℃に維持された徐冷炉内に投入し、１時間保持した後、炉内から試料を取り出し、室温にて静置する。

（Ｂ）炉内温度９４０℃に維持された徐冷炉内に投入し、１時間保持した後、炉内から試料を取り出し、室温にて静置する。

（Ｃ）電気炉で室温から７６０℃まで２０℃／分で昇温し、７６０℃で１分間保持した上で、９４０℃まで２０℃／分で昇温し、９４０℃で１時間保持した後に、炉内から試料を取り出し、室温にて静置する。

[0124] 同様にして、日本電気硝子製ＳＳ－１についても、光散乱機能を評価した。その結果を表５に示す。なお、評価試料の板厚は、何れも１．１ｍｍである。

[0125] 光散乱機能の評価方法を詳細に説明する。まず一方の基板の表面上に浸液を用いて屈折率ｎｄ１．７４の半球レンズを設置し、半球レンズの中心に向かって、光源を入射させた。次に、基板の内部を通って、他方の基板の表面から取り出される光を積分球により検出した。更に、入射角θを変化させて

同様の実験を繰り返し、それぞれの入射角において取り出される光を積分球により検出した。その測定結果を表２に示す。ここで、光源には、モリテックス製赤色レーザーＳＮＦ－６６０－５、分光器には、オーシャンフォトニクス製ファイバマルチチャンネル分光器ＵＳＢ４０００、ソフトウェアには、オーシャンフォトニクス製ＯＰＷａｖｅを用いた。また、積分球と分光器を接続する光ファイバには、オーシャンオプティクス製Ｐ５０－２－ＵＶ－ＶＩＳを用いた。

[0126] 図１は、光散乱機能の評価方法を示す概略断面図である。図１から分かるように、基板１の一方の表面上に半球レンズ２が配置されており、基板１の他方の表面に積分球３が配置されている。基板１の表面に垂直な面からの傾きをθとし、この角度から光源４の光が半球レンズ２の中心に向かって出射されると共に、基板１の内部を通って積分球３により検出される。

[0127] [表5]

		No. 23 熱処理なし	No. 23 熱処理（A）	No. 23 熱処理（B）	No. 23 熱処理（C）	SS-1
放射束値（μW）	0°	5552	4355	3391	5431	5224
	20°	5583	4310	3148	5436	5255
	40°	33	626	1331	49	76
	60°	33	625	885	79	16
	60°/0°	0.006	0.143	0.261	0.015	0.003
ヘイズ値（%）		0.16	31.07	80.8	1.06	-
全光線透過率（%）		91.6	75.1	67.0	87.6	-

[0128] 図２は、表５のデータをプロットしたチャートである。図２において、縦軸は放射束値（μW）、横軸は入射角θ（°）を示しており、「○」は熱処理前の試料Ｎｏ．２３のデータ、「□」は熱処理条件（Ａ）を行った後の試料Ｎｏ．２３のデータ、「＋」は熱処理条件（Ｂ）を行った後の試料Ｎｏ．２３のデータ、「×」は熱処理条件（Ｃ）を行った後の試料Ｎｏ．２３のデータ、「△」はＳＳ－１のデータである。

[0129] ヘイズ値及び全光線透過率は、両表面が鏡面研磨された試料（板厚１．１ｍｍ）を評価試料とし、スガ試験機製ＴＭダブルビーム式自動ヘーズコンピュータにより測定した値である。

[0130] 表５から明らかなように、試料Ｎｏ．２３に対して、熱処理条件（Ａ）～（Ｃ）を行ったところ、臨界角付近である４０°以上の入射角でも、高い放射束値が得られた。なお、熱処理条件（Ａ）～（Ｃ）により、主結晶としてβ－石英固溶体が析出していた。一方、日本電気硝子製ＳＳ－１は、入射角が４０°以上になると、放射束値が低くなった。

実施例 2

[0131] 以下、実施例２に基づいて、上述の拡散板及びそれを用いた照明装置に係る本発明を詳細に説明する。なお、以下の実施例２は、単なる例示である。本発明は、以下の実施例２に何ら限定されない。

[0132] 表６は、結晶化ガラス基板（ガラス板）の組成を示している。

[0133]

[表6]

	試料 A	試料 B	試料 C	試料 D	試料 E
SiO_2 (wt%)	58.7	61.6	57.2	58.7	59.3
Al_2O_3	22.8	20.3	21.4	16.8	20.4
B_2O_3	-	3.0	4.9	-	-
Li_2O	-	-	-	-	0.4
Na_2O	4.3	2.6	3.0	0.9	2.6
K_2O	4.6	4.0	4.1	3.2	3.0
CaO	-	0.6	-	-	-
SrO	-	1.2	1.3	2.1	-
BaO	4.3	4.4	4.3	5.3	6.4
ZnO	0.6	0.6	0.6	6.7	1.1
P_2O_5	3.0	-	-	2.9	3.9
TiO_2	-	-	0.6	-	-
ZrO_2	1.7	1.8	2.6	3.4	2.9
R 合量	13.8	13.4	13.3	18.2	13.5
SiO_2 (mol%)	70.0	72.0	68.0	71.0	71.5
Al_2O_3	16.0	14.0	15.0	12.0	14.5
B_2O_3	-	3.0	5.0	-	-
Li_2O	-	-	-	-	1.0
Na_2O	5.0	3.0	3.5	1.0	3.0
K_2O	3.5	3.0	3.1	2.5	2.3
CaO	-	0.7	-	-	-
SrO	-	0.8	0.9	1.5	-
BaO	2.0	2.0	2.0	2.5	3.0
ZnO	0.5	0.5	0.5	6.0	1.0
P_2O_5	1.5	-	-	1.5	2.0
TiO_2	-	-	0.5	-	-
ZrO_2	1.0	1.0	1.5	2.0	1.7
R 合量	11.0	10.0	10.0	13.5	10.3

[0134] 表６に記載の組成になるように原料を調合し、溶融ルツボで１２００～１７００℃で４～２４時間溶融した後、板状になるようにカーボン板上に流し出し、アニールすることにより、ガラス試料（試料Ａ～Ｅ）を作製した。

[0135] 次に、各ガラス試料について、電気炉により、表７に記載の熱処理条件で熱処理して、結晶化ガラス基板（試料Ｎｏ．２４～２９）を得た。試料Ｎｏ．２４を例にして、具体的に説明すると、まず５００℃に設定された電気炉

内に、試料Ａを投入した上で、６００℃／時の昇温速度で７８０℃まで昇温した後、７８０℃で１時間保持し、更に７８０℃から９００℃まで６００℃／時の昇温速度で９００℃まで昇温した後、９００℃で１時間保持し、最後に９００℃から２５℃まで１００℃／時の降温速度で降温した後、電気炉外に取り出した。なお、試料Ｎｏ．３０は、熱処理前の試料Ａである。

[0136] [表7]

	実施例２						比較例
	No. 24	No. 25	No. 26	No. 27	No. 28	No. 29	No. 30
ガラス試料	A	A	B	C	D	E	A
熱処理条件							
開始温度	500℃	500℃	500℃	500℃	500℃	500℃	－
昇温速度①	600℃/時	900℃/時	600℃/時	900℃/時	600℃/時	900℃/時	－
到達温度①	780℃	780℃	780℃	780℃	780℃	780℃	－
保持時間①	1時間	1時間	2時間	1時間	30分	1時間	－
昇温速度②	600℃/時	600℃/時	600℃/時	600℃/時	600℃/時	600℃/時	－
到達温度②	900℃	980℃	920℃	900℃	1000℃	950℃	－
保持時間②	1時間	1時間	30分	1時間	1時間	15分	－
降温速度①	100℃/時	100℃/時	100℃/時	100℃/時	100℃/時	100℃/時	－
到達温度③	25℃	25℃	25℃	25℃	25℃	25℃	－
主結晶種	Al-Si-O系	Al-Si-O系	Al-Si-O系	Al-Si-O系	R-Al-Si-O系	Al-Si-O系	－
結晶化度（%）	60	70	50	60	70	55	0
ヘイズ値（%）	50	70	30	90	95	40	0.2

[0137] 主結晶種と結晶化度は、各試料の一部を粉砕して、ＸＲＤ測定を行うことにより評価した。なお、測定に際し、測定範囲を１０～６０°、スキャン速度を４°／分とした。なお、結晶化度は、非晶質の質量に相当するハローの面積と、結晶の質量に相当するピークの面積とをそれぞれ算出した後、［ピークの面積］×１００／［ピークの面積＋ハローの面積］（%）の式により求めた。

[0138] ヘイズ値は、両表面が鏡面研磨された試料（板厚１ｍｍ）を評価試料とし、スガ試験機製ＴＭダブルビーム式自動ヘーズコンピュータにより測定した値である。

[0139] 表７から明らかなように、試料Ｎｏ．２４～２９は、ヘイズ値が高いため、光散乱性が良好である。よって、試料Ｎｏ．２４～２９を拡散板として用いると、照明装置の光取り出し効率を高め得ると考えられる。一方、試料Ｎｏ．３０は、ヘイズ値が低いため、光散乱性が不良であった。

産業上の利用可能性

[0140] 本発明の拡散板は、有機ＥＬ照明用途に好適であるが、ＬＥＤ照明用途、水銀灯用途、蛍光灯用途等にも適用可能である。

符号の説明

[0141] １ 基板（結晶化ガラス基板）

２ 半球レンズ

３ 積分球

４ レーザー

１０ 有機ＥＬ照明

１１ ガラス板

１２ 陽極

１３ 有機ＥＬ層

１４ 陰極

請求の範囲

[請求項1] 有機ＥＬ照明に用いることを特徴とする結晶性ガラス基板。

[請求項2] ガラス組成として、質量％で、SiO_2 ４０～８０％、Al_2O_3 １０～３５％、Li_2O １～１０％を含有することを特徴とする請求項１に記載の結晶性ガラス基板。

[請求項3] ガラス組成として、質量％で、SiO_2 ５５～７３％、Al_2O_3 １７～２７％、Li_2O ２～５％、ＭｇＯ ０～１．５％、ＺｎＯ ０～１．５％、Na_2O ０～１％、K_2O ０～１％、TiO_2 ０～３．８％、ZrO_2 ０～２．５％、SnO_2 ０～０．６％を含有することを特徴とする請求項１又は２に記載の結晶性ガラス基板。

[請求項4] 実質的にAs_2O_3及びSb_2O_3を含まないことを特徴とする請求項１～３の何れかに記載の結晶性ガラス基板。

[請求項5] 板厚が２．０ｍｍ以下であることを特徴とする請求項１～４の何れかに記載の結晶性ガラス基板。

[請求項6] 屈折率ｎｄが１．５００超であることを特徴とする請求項１～５の何れかに記載の結晶性ガラス基板。

[請求項7] ロールアウト法により成形されてなることを特徴とする請求項１～６の何れかに記載の結晶性ガラス基板。

[請求項8] フロート法により成形されてなることを特徴とする請求項１～６の何れかに記載の結晶性ガラス基板。

[請求項9] 結晶性ガラス基板を熱処理してなる結晶化ガラス基板であって、

結晶性ガラス基板が、請求項１～８の何れかに記載の結晶性ガラス基板であることを特徴とする結晶化ガラス基板。

[請求項10] 主結晶がβ－石英固溶体又はβ－スポジュメン固溶体であることを特徴とする請求項９に記載の結晶化ガラス基板。

[請求項11] 平均結晶粒子径が１０～２０００ｎｍであることを特徴とする請求項９又は１０の結晶化ガラス基板。

[請求項12] ヘイズ値が０．２％以上であることを特徴とする請求項９～１１の

何れかに記載の結晶化ガラス基板。

[請求項13] 一方の表面から臨界角以上の光を入射した際に、他方の表面から光が取り出される性質を有することを特徴とする請求項９～１２の何れかに記載の結晶化ガラス基板。

[請求項14] （一方の表面から入射角６０°の光を照射して、他方の表面から得られる放射束値）／（一方の表面から入射角０°の光を照射して、他方の表面から得られる放射束値）の値が０．００５以上であることを特徴とする請求項９～１３の何れかに記載の結晶化ガラス基板。

[請求項15] 請求項１～８の何れかに記載の結晶性ガラス基板を熱処理して、結晶化ガラス基板を得る結晶化ガラス基板の製造方法であって、

熱処理の際に、結晶性ガラス基板の結晶核成長温度域で３０分間以上保持すると共に、結晶核形成温度域で３０分間以上保持しないことを特徴とする結晶化ガラス基板の製造方法。

[請求項16] 請求項１に記載の結晶性ガラス基板を熱処理してなる結晶化ガラス基板であって、且つ、組成として、少なくともAl_2O_3及び／又はSiO_2を含む結晶化ガラス基板を、その結晶化度を１０～９０％としたことを特徴とする拡散板。

[請求項17] 主結晶がＡｌ－Ｓｉ－Ｏ系結晶であることを特徴とする請求項１６に記載の拡散板。

[請求項18] 主結晶がＲ－Ａｌ－Ｓｉ－Ｏ系結晶であることを特徴とする請求項１６に記載の拡散板。

[請求項19] 組成として、質量％で、SiO_2 ４５～７５％、Al_2O_3 １３～３０％、$Li_2O+Na_2O+K_2O$＋ＭｇＯ＋ＣａＯ＋ＳｒＯ＋ＢａＯ＋ＺｎＯ ０～３０％を含有することを特徴とする請求項１６又は１７に記載の拡散板。

[請求項20] 組成として、質量％で、SiO_2 ４５～７０％、Al_2O_3 １３～３０％、$Li_2O+Na_2O+K_2O$＋ＭｇＯ＋ＣａＯ＋ＳｒＯ＋ＢａＯ＋ＺｎＯ １～３５％を含有することを特徴とする請求項１６又は１

８に記載の拡散板。

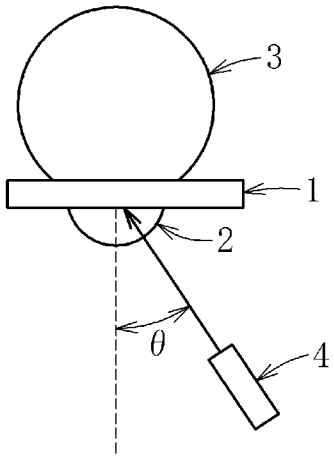
[請求項21] 主結晶の平均結晶粒径が２０～３００００ｎｍであることを特徴とする請求項１６～２０の何れかに記載の拡散板。

[請求項22] ヘイズ値が１０％以上であることを特徴とする請求項１６～２１の何れかに記載の拡散板。

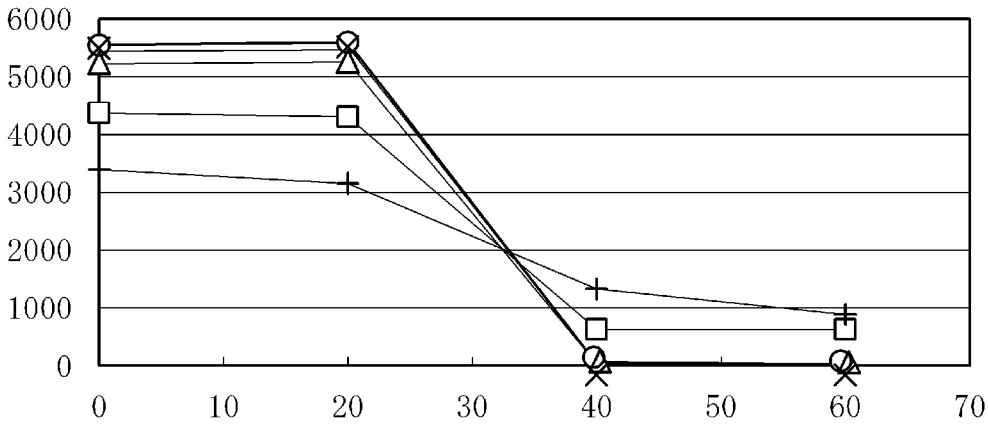
[請求項23] 照明装置に用いることを特徴とする請求項１６～２２の何れかに記載の拡散板。

[請求項24] 請求項１６～２２の何れかに記載の拡散板を具備してなることを特徴とする照明装置。

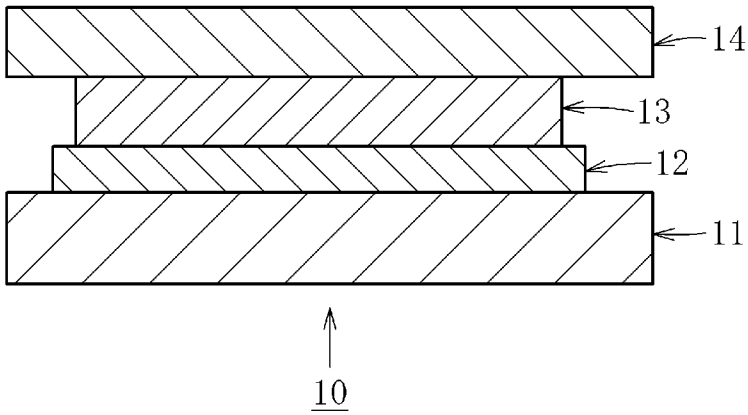
[図1]


3
1
2
θ
4

[図2]


6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
0
10
20
30
40
50
60
70

[図3]


14
13
12
11
10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/050659

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C03C10/12(2006.01)i, *H01L51/50*(2006.01)i, *H05B33/02*(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)
C03C10/12, H01L51/50, H05B33/02

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2007-59313 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 08 March 2007 (08.03.2007), claims 1, 14; paragraph [0105] (Family: none)	1,5,7-9
X	JP 2011-33714 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 17 February 2011 (17.02.2011), claims; paragraphs [0004], [0022], [0026], [0030], [0047] to [0059], [0070] (Family: none)	1-11,13, 16-21,23,24

☒ 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 06 February, 2014 (06.02.14)	Date of mailing of the international search report 18 February, 2014 (18.02.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/050659

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011/106489 A2 (CORNING INC.), 01 September 2011 (01.09.2011), paragraphs [0002], [0007], [0017], [0028] to [0043]; claims & JP 2013-521203 A & US 2011/0212824 A1 & EP 2364957 A1 & CN 102781862 A & KR 10-2013-0009796 A & TW 201139317 A	1,2,4-24

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０５０６５９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C03C10/12(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/02(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C03C10/12, H01L51/50, H05B33/02

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４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）

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	JP 2007-59313 A (昭和電工株式会社) 2007.03.08, 請求項 1,14,段落【0105】（ファミリーなし）	1,5,7-9
X	JP 2011-33714 A (日本電気硝子株式会社) 2011.02.17, 特許請求の範囲,段落【0004】,【0022】,【0026】,【0030】,【0047】-【0059】,【0070】（ファミリーなし）	1-11,13,16-21,23,24

☑　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	国際調査報告の発送日
０６．０２．２０１４	１８．０２．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｔ　９７３０
田中　則充
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４６５

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	WO 2011/106489 A2 (CORNING INCORPORATED) 2011.09.01, [0002],[0007],[0017],[0028]-[0043],請求の範囲 & JP 2013-521203 A & US 2011/0212824 A1 & EP 2364957 A1 & CN 102781862 A & KR 10-2013-0009796 A & TW 201139317 A	1,2,4-24