

(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
2016 年 2 月 4 日(04.02.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/017435 A1

- (51) 国際特許分類:
C03C 10/12 (2006.01) C03C 3/085 (2006.01)
C03C 3/062 (2006.01) C03C 3/097 (2006.01)
C03C 3/083 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/070369
- (22) 国際出願日: 2015 年 7 月 16 日(16.07.2015)
- (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 2014-154646 2014 年 7 月 30 日(30.07.2014) JP
- (71) 出願人: 日本電気硝子株式会社(NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐二丁目 7 番 1 号 Shiga (JP).
- (72) 発明者: 岡 卓司(OKA Takuji); 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐二丁目 7 番 1 号 日本電気硝子株式会社内 Shiga (JP). 三戸 貴之(Mito Takayuki); 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐二丁目 7 番 1 号 日本電気硝子株式会社内 Shiga (JP). 寺井 秀孝(TERAJI Hidetaka); 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐二丁目 7 番 1 号 日本電気硝子株式会社内 Shiga (JP). 小林 正宏(KOBAYASHI Masahiro); 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐二丁目 7 番 1 号 日本電気硝子株式会社内 Shiga (JP). 坂本 明彦(SAKAMOTO Akihiko); 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐二丁目 7 番 1 号 日本電気硝子株式会社内

Shiga (JP). 姫井 裕助(HIMEI Yusuke); 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐二丁目 7 番 1 号 日本電気硝子株式会社内 Shiga (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, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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: CRYSTALLIZED GLASS

(54) 発明の名称: 結晶化ガラス

(57) Abstract: Provided is a crystallized glass that makes it possible to minimize changes in size even when heat treatment is performed at a temperature that is equal to or less than the glass transition point temperature thereof and the crystallized glass is subsequently left in an environment in which the temperature is liable to change. This crystallized glass is characterized in that: the difference ($\Delta\alpha$) in the thermal expansion coefficient before and after heat treatment is within $0\pm0.20\times10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ when heat treatment is performed for 24 hours at a temperature from 300 $^{\circ}\text{C}$ to the glass transition point temperature; and the thermal expansion coefficient at -40 to 80 $^{\circ}\text{C}$ after the heat treatment is within $0\pm0.3\times10^{-7}/^{\circ}\text{C}$.

(57) 要約: ガラス転移点以下の温度で熱処理がなされ、その後、温度が変化するような環境に曝されたとしても、寸法変化を抑えることが可能な結晶化ガラスを提供することである。本発明の結晶化ガラスは、300 $^{\circ}\text{C}$ ~ガラス転移点の温度で24時間熱処理を行い、熱処理前後での熱膨張係数の差($\Delta\alpha$)が $0\pm0.20\times10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以内であり、且つ、前記熱処理後の-40 $^{\circ}\text{C}$ ~80 $^{\circ}\text{C}$ における熱膨張係数が $0\pm0.3\times10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以内であることを特徴とする。



WO 2016/017435 A1

明 細 書

発明の名称：結晶化ガラス

技術分野

[0001] 本発明は、結晶化ガラスに関する。

背景技術

[0002] 光の干渉を用いた共振器は狭帯域の波長フィルタとして機能するため、波長多重光通信システムにおいて多くのデバイスに利用されている。中でもエタロンは半導体レーザーの波長安定化のための波長ロッカや、光信号の利得等化器などに用いられる重要な共振器である。エタロンとは、高い平面度と平行度をもつ一對の平行平面ハーフミラーから構成され、これに入射した光がハーフミラー間で多重干渉することにより、干渉次数に応じた波長の光が周期的に透過する性質を有する。

[0003] なお、ハーフミラーとハーフミラーの間をキャビティという。キャビティにおいては、使用中における温度変化によって透過波長が変化しないことが求められる。具体的には、温度変化によって光路長が変化しないように、温度が変化しても屈折率やハーフミラーどうしの間隔が変化しないことが求められている。

[0004] そのため、キャビティ内は、温度に対する屈折率の変化が極めて小さい空気で満たされている。なお、キャビティ内を空気で満たす場合、ハーフミラーとハーフミラーの間にスペーサーを配してエアギャップを形成している。

[0005] また、温度が変化しても、ハーフミラーどうしの間隔が変化しないようにするために、スペーサーとしては特許文献1に示すような熱膨張係数の小さい結晶化ガラスが用いられている。

[0006] なお、スペーサーとハーフミラーを接合するにあたっては、使用中の温度変化によってハーフミラーどうしの間隔を大きく変化させる原因となる接着剤を用いなくてすむオプティカルコンタクト法で接合される。また、オプティカルコンタクト法では、スペーサーとハーフミラーを短時間でその接合強

度を高めるために、スペーサーとハーフミラーを突き合わせた後、ガラス転移点以下の温度まで加熱して接合することがある。

特許文献1：特開2004-29723号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、スペーサーとハーフミラーとを加熱しながら接合した場合、接合時における熱処理でスペーサーの寸法に変化はないものの、熱処理を行った後の使用中における温度変化によってスペーサーの寸法が変化し、ハーフミラーどうしの間隔を一定に維持できず所望の光学特性が得られないという問題があった。

[0008] 本発明の目的は、ガラス転移点以下の温度で熱処理がなされ、その後、温度が変化するような環境に曝されたとしても、寸法変化を抑えることが可能な結晶化ガラスを提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] すなわち、本発明の結晶化ガラスは、300℃～ガラス転移点の温度で24時間熱処理を行い、熱処理前後における熱膨張係数の差($\Delta\alpha$)が $\pm 0.20 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以内であり、且つ、前記熱処理後の-40～80℃における熱膨張係数が $0 \pm 0.3 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以内であることを特徴とする。

発明の効果

[0010] 本発明の結晶化ガラスは、ガラス転移点以下の温度で熱処理がなされ、その後、温度が変化するような環境に曝されたとしても、温度変化による寸法変化を抑えることができる。それ故、特に、温度変化による寸法安定性が求められるエタロン用のスペーサーとして好適に用いることができる。

発明を実施するための最良の形態

[0011] 本発明の結晶化ガラスは、300℃～ガラス転移点の温度で24時間熱処理を行い、熱処理前後における熱膨張係数の差($\Delta\alpha$)を $\pm 0.20 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以内、すなわち $-0.20 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C} \sim +0.20 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ と小

さくすることで、熱処理による結晶化ガラスの熱膨張係数の変化を抑え、結晶化ガラスの寸法変化を抑えると共に、熱処理後の $-40 \sim 80^{\circ}\text{C}$ における熱膨張係数を $0 \pm 0.3 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以内、すなわち $-0.3 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C} \sim +0.3 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ とすることで、温度変化による結晶化ガラスの熱膨張係数の変化を抑え、結晶化ガラスの寸法変化を抑えている。そのため、ガラス転移点以下の温度で熱処理を行い、その後、温度が変化するような環境に曝したとしても、寸法変化の小さい結晶化ガラスを得ることができる。熱処理前後における熱膨張係数の差 ($\Delta \alpha$) の好ましい範囲は $\pm 0.15 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以内、すなわち $-0.15 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C} \sim +0.15 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ であり、熱処理後の $-40 \sim 80^{\circ}\text{C}$ における熱膨張係数の好ましい範囲は $0 \pm 0.25 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以内、すなわち $-0.25 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C} \sim +0.25 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ である。

[0012] 尚、熱処理前後における熱膨張係数の差 ($\Delta \alpha$) を小さくし、しかも、熱処理後の $-40 \sim 80^{\circ}\text{C}$ における熱膨張係数を $0 \pm 0.3 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以内とするには、結晶化ガラスにおいて、析出する結晶の種類、結晶化度（析出する結晶の割合）、結晶の組成、ガラス相の割合、ガラス相の組成等を調整すればよい。

[0013] 具体的には、主結晶の種類として、 β -石英固溶体又は β -ユークリプタイト固溶体を析出させ、しかも、結晶化度が、質量百分率で $72 \sim 80\%$ である結晶化ガラスとすることが好ましい。結晶化度のより好ましい範囲は、質量百分率で $73 \sim 79\%$ である。主結晶として、負の熱膨張係数を有する β -石英固溶体又は β -ユークリプタイト固溶体を析出させ、結晶化度を質量百分率で $73 \sim 79\%$ とすることで、結晶相の負の熱膨張係数とガラス相の正の熱膨張係数が相殺され、結晶化ガラスの熱膨張係数を $0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ （ゼロ）に近づけることができ、温度変化による寸法変化の小さい結晶化ガラスが得やすくなる。また、結晶化ガラスにおいて、熱処理によって構造変化を起こすガラス相の割合を少なくできるため、熱処理による熱膨張係数の変化を抑えることができ、熱処理による寸法変化の小さい結晶化ガラスが得

やすくなる。尚、結晶化度が低くなりすぎると、結晶相の熱膨張係数が負の方向へ大きくなる傾向にあり、しかも、ガラス相の SiO_2 の含有量が増加し、ガラス相の熱膨張係数が低下する傾向にある。そのため、結晶相の負の熱膨張係数とガラス相の正の熱膨張係数が相殺されず、結晶化ガラスの熱膨張係数が負の方向に大きくなる傾向にあり、温度変化による寸法変化が大きくなりやすい。一方、結晶化度が高くなりすぎると、結晶化ガラスの熱膨張係数が負から正の方向へ変化する傾向にあり、しかも、ガラス相の SiO_2 の含有量が低下し、ガラス相の熱膨張係数が大きくなる傾向にある。そのため、結晶相の熱膨張係数とガラス相の熱膨張係数が相殺されず、結晶化ガラスの熱膨張係数が正の方向に大きくなる傾向にあり、温度変化による寸法変化が大きくなりやすい。

[0014] また、本発明の結晶化ガラスは、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ で表わされる β -石英固溶体又は β -ユークリプタイト固溶体における SiO_2 の固溶度 n をモル比で6.9以上であることが好ましい。固溶度 n をモル比で6.9以上とすることで、 β -石英固溶体又は β -ユークリプタイト固溶体の熱膨張係数が負の方向に大きくなりすぎるのを抑えて熱処理後の $-40 \sim 80^\circ\text{C}$ における結晶化ガラスの熱膨張係数を $0 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ （ゼロ）に近づけることができる。固溶度 n が小さくなりすぎると、 β -石英固溶体又は β -ユークリプタイト固溶体の熱膨張係数が負の方向に大きくなりすぎる傾向にあり、熱処理前後における熱膨張係数の差（ $\Delta\alpha$ ）を小さくしながら、結晶化ガラスの熱膨張係数を $0 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ に近づけにくくなり、温度変化による寸法変化の小さい結晶化ガラスが得にくくなる。固溶度 n のより好ましい範囲はモル比で7.0以上である。

[0015] また、本発明の結晶化ガラスは、 $20 \sim 300^\circ\text{C}$ における結晶相の熱膨張係数は $-11 \times 10^{-7} \sim 0 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ であることが好ましい。結晶相の熱膨張係数が負の方向に大きくなりすぎると、熱処理前後における熱膨張係数の差（ $\Delta\alpha$ ）を小さくしながら、熱処理後の $-40 \sim 80^\circ\text{C}$ における結晶化ガラスの結晶化ガラスの熱膨張係数を $0 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ に近づけにくくなり、

温度変化による寸法変化の小さい結晶化ガラスが得にくくなる。結晶相の熱膨張係数のより好ましい範囲は $-10.5 \times 10^{-7} \sim 0 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ である。

[0016] また、本発明の結晶化ガラスは、結晶相が、質量百分率で、 SiO_2 65.0～80.0%、 Al_2O_3 10.0～18.0%、 Li_2O 3.0～6.0%、 MgO 0～2.0%、 ZnO 0～2.0%、 TiO_2 0.5～4.0%、 ZrO_2 0.5～4.0%、 P_2O_5 0～0.5%を含有することが好ましい。結晶相がこのような組成を有するものであれば、主結晶の種類として、 β -石英固溶体又は β -ユークリプタイト固溶体が析出し、また、結晶化度、固溶度 n 、結晶の熱膨張係数が上記範囲となりやすくなるため、熱処理や温度変化による寸法変化の小さい結晶化ガラスが得やすくなる。結晶相の組成範囲を上記のように決定した理由は以下の通りである。

[0017] SiO_2 は、結晶相において、結晶を構成する成分であり、その含有量は65.0～80.0%である。 SiO_2 の含有量が多くなると、結晶相の熱膨張係数が負から正の方向へ変化する傾向にあり、結晶相とガラス相の熱膨張係数が相殺されず、結晶化ガラスの熱膨張係数が正の方向に大きくなる傾向にあり、熱処理や温度変化による寸法変化の小さい結晶化ガラスが得にくくなる。一方、含有量が少なくなると、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ で表わされる β -石英固溶体又は β -ユークリプタイト固溶体における SiO_2 の固溶度 n が小さくなりやすく、結晶相の熱膨張係数が負の方向に大きくなりすぎる傾向にあり、熱処理前後における熱膨張係数の差($\Delta\alpha$)を小さくしながら、熱処理後の $-40 \sim 80^\circ\text{C}$ における結晶化ガラスの熱膨張係数を $0 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ に近づけにくくなり、温度変化による寸法変化の小さい結晶化ガラスが得にくくなる。 SiO_2 のより好ましい範囲は70.0～78.0%である。

[0018] Al_2O_3 は、結晶相において、結晶を構成する成分であり、その含有量は10.0～18.0%である。 Al_2O_3 の含有量が多くなると、結晶における SiO_2 の固溶度 n が小さくなりやすく、結晶相の熱膨張係数が負の方向に

大きくなりすぎる傾向にあり、熱処理前後における熱膨張係数の差 ($\Delta \alpha$) を小さくしながら、熱処理後の $-40 \sim 80^\circ\text{C}$ における結晶化ガラスの結晶化ガラスの熱膨張係数を $0 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ に近づけにくくなり、温度変化による寸法変化の小さい結晶化ガラスが得にくくなる。一方、含有量が少なくなると、結晶相の熱膨張係数が大きくなりやすく、結晶相とガラス相の熱膨張係数が相殺されず、結晶化ガラスの熱膨張係数が正の方向に大きくなる傾向にあり、熱処理や温度変化による寸法変化の小さい結晶化ガラスが得にくくなる。 Al_2O_3 のより好ましい範囲は $13.0 \sim 18.0\%$ である。

[0019] Li_2O は、結晶相において、結晶を構成する成分であり、その含有量は $3.0 \sim 6.0\%$ である。 Li_2O の含有量が多くなると、結晶における SiO_2 の固溶度 n が小さくなりやすく、結晶相の熱膨張係数が負の方向に大きくなりすぎる傾向にあり、熱処理前後における熱膨張係数の差 ($\Delta \alpha$) を小さくしながら、熱処理後の $-40 \sim 80^\circ\text{C}$ における結晶化ガラスの結晶化ガラスの熱膨張係数を $0 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ に近づけにくくなり、温度変化による寸法変化の小さい結晶化ガラスが得にくくなる。一方、含有量が少なくなると、結晶相の熱膨張係数が大きくなりやすく、結晶相とガラス相の熱膨張係数が相殺されず、結晶化ガラスの熱膨張係数が正の方向に大きくなる傾向にあり、熱処理や温度変化による寸法変化の小さい結晶化ガラスが得にくくなる。 Li_2O のより好ましい範囲は $3.0 \sim 5.5\%$ である。

[0020] MgO 及び ZnO は、結晶相において、結晶に固溶する成分であり、これら成分の含有量はそれぞれ $0 \sim 2.0\%$ である。これら成分の含有量が多くなると、 β -石英固溶体又は β -ユークリプタイト固溶体の他に、スピネルやガーナイト等の異種結晶も析出しやすくなり、結晶相の熱膨張係数が大きくなったり、熱処理や使用時の温度変化で結晶化ガラスが破損する恐れがある。 MgO 及び ZnO のより好ましい範囲は、それぞれ $0 \sim 1.5\%$ である。

[0021] TiO_2 及び ZrO_2 は、結晶相において、結晶核成分であり、これら成分の含有量はそれぞれ $0.5 \sim 4.0\%$ である。これら成分の含有量が多くな

ると、異種結晶が析出しやすくなり、結晶相の熱膨張係数が大きくなったり、熱処理や使用時の温度変化で結晶化ガラスが破損する恐れがある。一方、これら成分の含有量が少なくなると、所望の結晶化度が得にくくなったり、核形成が不十分となり、所望の粒径の結晶が得られず、結晶を析出させる際に析出した β -石英固溶体又は β -ユークリプタイト固溶体が正の熱膨張係数を有する β -スポジュメン固溶体に低温で転移しやすくなり、その結果、結晶化ガラスの熱膨張係数を $0 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ （ゼロ）に近づけにくくなり、温度変化による寸法変化の小さい結晶化ガラスが得にくくなる。 TiO_2 及び ZrO_2 のより好ましい範囲は、それぞれ0.5～3.5%である。

[0022] P_2O_5 は、結晶相において、結晶核となりうる成分であり、その含有量は0～0.5%である。 P_2O_5 の含有量が多くなると、異種結晶が析出しやすくなり、結晶相の熱膨張係数が大きくなったり、熱処理や使用時の温度変化で結晶化ガラスが破損する恐れがある。 P_2O_5 のより好ましい範囲は0～0.4%である。

[0023] また、本発明の結晶化ガラスは、ガラス相が、質量百分率で、 SiO_2 30.0～50.0%、 Al_2O_3 31.0～45.0%、 Li_2O 1.0～3.0%、 MgO 0～1.0%、 ZnO 0～1.0%、 TiO_2 0～5.0%、 ZrO_2 0～5.0%、 P_2O_5 0～9.0%、 BaO 0～8.0%、 Na_2O 0～4.0%、 K_2O 0～4.0%を含有することが好ましい。ガラス相がこのような組成を有するものであれば、熱処理によるガラス相の構造変化が生じにくくなり、熱処理による寸法変化の小さい結晶化ガラスが得やすくなる。ガラス相の組成範囲を上記のように決定した理由は以下の通りである。

[0024] SiO_2 は、ガラス相において、ガラスの骨格を形成する成分であり、その含有量は30.0～50.0%である。 SiO_2 の含有量が多くなると、ガラス相の熱膨張係数が小さくなりやすく、結晶相とガラス相の熱膨張係数が相殺されず、結晶化ガラスの熱膨張係数が負の方向に大きくなる傾向にあり、熱処理や温度変化による寸法変化の小さい結晶化ガラスが得にくくなる。一

方、含有量が少なくなると、ガラス相の熱膨張係数が大きくなりやすく、熱処理の際にガラス相の構造変化によって熱膨張係数が変化したり、結晶化ガラスの熱膨張係数が正の方向に大きくなる傾向にあり、熱処理や温度変化による寸法変化の小さい結晶化ガラスが得にくくなる。 SiO_2 のより好ましい範囲は32.0～48.0%である。

[0025] Al_2O_3 は、 SiO_2 と同様に、ガラス相において、ガラスの骨格を形成する成分であり、その含有量は31.0～45.0%である。 Al_2O_3 の含有量が多くなると、ガラス相の熱膨張係数が小さくなりやすく、結晶相とガラス相の熱膨張係数が相殺されず、結晶化ガラスの熱膨張係数が負の方向に大きくなる傾向にあり、熱処理や温度変化による寸法変化の小さい結晶化ガラスが得にくくなる。一方、含有量が少なくなると、ガラス相の熱膨張係数が大きくなりやすく、熱処理の際にガラス相の構造変化によって熱膨張係数が変化したり、結晶化ガラスの熱膨張係数が正の方向に大きくなる傾向にあり、熱処理や温度変化による寸法変化の小さい結晶化ガラスが得にくくなる。 Al_2O_3 のより好ましい範囲は32.0～42.0%である。

[0026] Li_2O は、ガラス相において、ガラス修飾成分であり、その含有量は1.0～3.0%である。 Li_2O の含有量が多くなると、ガラス相の熱膨張係数が大きくなりやすく、熱処理の際にガラス相の構造変化によって熱膨張係数が変化したり、結晶化ガラスの熱膨張係数が正の方向に大きくなる傾向にあり、熱処理や温度変化による寸法変化の小さい結晶化ガラスが得にくくなる。一方、含有量が少なくなると、ガラス相の熱膨張係数が小さくなりやすく、結晶相とガラス相の熱膨張係数が相殺されず、結晶化ガラスの熱膨張係数が負の方向に大きくなる傾向にあり、熱処理や温度変化による寸法変化の小さい結晶化ガラスが得にくくなる。 Li_2O のより好ましい範囲は1.5～3.0%である。

[0027] MgO 及び ZnO は、ガラス相において、ガラス修飾成分であり、これら成分の含有量はそれぞれ0～1.0%である。これら成分の含有量が多くなると、ガラス相の熱膨張係数が大きくなりやすく、熱処理の際にガラス相の

構造変化によって熱膨張係数が変化したり、結晶化ガラスの熱膨張係数が正の方向に大きくなる傾向にあり、熱処理や温度変化による寸法変化の小さい結晶化ガラスが得にくくなる。また、失透しやすくなり、均質なガラスが得にくくなる。 MgO 及び ZnO のより好ましい範囲は、それぞれ $0 \sim 0.8\%$ である。

[0028] TiO_2 及び ZrO_2 は、ガラス相において、ガラス修飾成分であり、これら成分の含有量はそれぞれ $0 \sim 5.0\%$ である。これら成分の含有量が多くなると、失透しやすくなり、均質なガラスが得にくくなる。 TiO_2 及び ZrO_2 のより好ましい範囲は、それぞれ $0 \sim 4.0\%$ である。

[0029] P_2O_5 は、ガラス相において、ガラスの骨格を形成する成分であり、その含有量は $0 \sim 9.0\%$ である。 P_2O_5 の含有量が多くなると、結晶化ガラスの熱膨張係数が正の方向に著しく大きくなる傾向にあり、熱処理や温度変化による寸法変化の小さい結晶化ガラスが得にくくなる。また、失透しやすくなり、均質なガラスが得にくくなる。 P_2O_5 のより好ましい範囲は $0 \sim 7.0\%$ である。

[0030] BaO は、ガラス相において、ガラス修飾成分であり、その含有量は $0 \sim 8.0\%$ である。 BaO の含有量が多くなると、結晶化ガラスの熱膨張係数が正の方向に著しく大きくなる傾向にあり、熱処理や温度変化による寸法変化の小さい結晶化ガラスが得にくくなる。また、失透しやすくなり、均質なガラスが得にくくなる。 BaO のより好ましい範囲は $0 \sim 7.0\%$ である。

[0031] Na_2O 及び K_2O は、ガラス相において、ガラス修飾成分であり、これら成分の含有量はそれぞれ $0 \sim 4.0\%$ である。これら成分の含有量が多くなると、ガラス相の熱膨張係数が正の方向に大きくなり、熱処理の際にガラス相の構造変化によって熱膨張係数が変化したり、結晶化ガラスの熱膨張係数が正の方向に大きくなる傾向にあり、熱処理や温度変化による寸法変化の小さい結晶化ガラスが得にくくなる。 Na_2O 及び K_2O のより好ましい範囲は、それぞれ $0 \sim 3.0\%$ である。

[0032] また、本発明の結晶化ガラスは、質量百分率で、 SiO_2 $55.0 \sim 70$

. 0%、 Al_2O_3 15. 0~30. 0%、 Li_2O 2. 0~6. 0%、 MgO 0~2. 0%、 ZnO 0~2. 0%、 TiO_2 0~4. 0%、 ZrO_2 0~4. 0%、 P_2O_5 0~4. 0%、 BaO 0~2. 0%、 Na_2O 0~4. 0%、 K_2O 0~4. 0%の組成を有することが好ましい。結晶化ガラスがこのような組成を有するものであれば、上記のような結晶相及びガラス相となりやすく、熱処理や温度変化による寸法変化の小さい結晶化ガラスが得やすくなる。結晶化ガラスの組成範囲を上記のように決定した理由は以下の通りである。

[0033] SiO_2 はガラスの骨格を形成する成分であると共に結晶を構成する成分であり、その含有量は55. 0~70. 0%である。 SiO_2 の含有量が少なくなると、所定の結晶の析出が難しくなる共に、ガラス相中の SiO_2 の含有量が少なくなってガラス相の熱膨張係数が正の方向に大きくなり、熱処理の際にガラス相の構造変化によって熱膨張係数が変化したり、結晶化ガラスの熱膨張係数が正の方向に大きくなる傾向にあり、熱処理や温度変化による寸法変化の小さい結晶化ガラスが得にくくなる。一方、含有量が多くなると、ガラスの熔融性が悪化しやすく、均質なガラスが得にくくなる。 SiO_2 のより好ましい範囲は60. 0~70. 0%である。

[0034] Al_2O_3 は、 SiO_2 と同様にガラスの骨格を形成する成分であると共に結晶を構成する成分であり、その含有量は15. 0~30. 0%である。 Al_2O_3 の含有量が少なくなると、所定の結晶の析出が難しくなる共に、ガラス相中の Al_2O_3 の含有量が少なくなってガラス相の熱膨張係数が正の方向に大きくなり、熱処理の際にガラス相の構造変化によって熱膨張係数が変化したり、結晶化ガラスの熱膨張係数が正の方向に大きくなる傾向にあり、熱処理や温度変化による寸法変化の小さい結晶化ガラスが得にくくなる。一方、含有量が多くなると、ガラスの熔融性が悪化しやすく、均質なガラスが得にくくなる。 Al_2O_3 のより好ましい範囲は17. 0~28. 0%である。

[0035] Li_2O は、結晶を構成する成分であると共に、ガラス修飾成分であり、その含有量は2. 0~6. 0%である。 Li_2O の含有量が少なくなると、所望

の結晶の析出が難しくなる。一方、含有量が多くなると、ガラス相中の Li_2O の含有量が多くなってガラス相の熱膨張係数が正の方向に大きくなり、熱処理の際にガラス相の構造変化によって熱膨張係数が変化したり、結晶化ガラスの熱膨張係数が正の方向に大きくなる傾向にあり、熱処理や温度変化による寸法変化の小さい結晶化ガラスが得にくくなる。 Li_2O のより好ましい範囲は2.0～5.5%である。

[0036] MgO 及び ZnO は、結晶に固溶する成分であり、これら成分の含有量はそれぞれ0～2.0%である。これら成分の含有量が多くなると、 β -石英固溶体又は β -ユークリプタイト固溶体の他に、スピネルやガーナイト等の異種結晶も析出しやすくなり、熱処理や使用時の温度変化で破損する恐れがある。 MgO 及び ZnO のより好ましい範囲は、それぞれ0～1.5%である。

[0037] TiO_2 及び ZrO_2 は結晶化工程で結晶を析出させるための核形成成分であり、これら成分の含有量はそれぞれ0～4.0%である。これら成分の含有量が多くなると、ガラスを熔融、成形する際に失透しやすくなり、均質なガラスが得にくくなる。 TiO_2 及び ZrO_2 のより好ましい範囲は、それぞれ0～3.5%である。尚、 TiO_2 と ZrO_2 の合計量が少なすぎると、所望の結晶化度が得にくくなったり、核形成作用が不十分となり、所望の粒径の結晶が得られず、結晶を析出させる際に析出した β -石英固溶体又は β -ユークリプタイト固溶体が低温で β -スポジューメン固溶体に転移しやすくなり、その結果、結晶化ガラスの熱膨張係数を $0 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ （ゼロ）に近づけにくくなり、温度変化による寸法変化の小さい結晶化ガラスが得にくくなる。また、一方、 TiO_2 と ZrO_2 の合計量が多くなりすぎると、ガラスを熔融、成形する際に失透しやすくなり、均質なガラスが得にくくなる。 TiO_2 と ZrO_2 の合計量は1.5～6.0%であることがより好ましい。

[0038] P_2O_5 は、ガラスの核形成を容易にする成分であり、その含有量は0～4.0%である。 P_2O_5 の含有量が多くなると、ガラスが分相しやすくなり、均質なガラスが得にくくなる。 P_2O_5 の好ましい範囲は0～3.0%である。

。

[0039] BaOは、ガラスの粘性を低下させて、ガラス溶融性及び成形性を向上させる成分であり、その含有量は、0～2.0%である。BaOの含有量が多くなると、ガラスを溶融、成形する際に失透しやすくなり、均質なガラスが得にくくなる。BaOのより好ましい範囲は0～1.8%である。

[0040] Na₂O及びK₂Oは、ガラスの粘性を低下させて、ガラス溶融性及び成形性を向上させる成分であり、これら成分の含有量はそれぞれ0～4.0%である。これら成分の含有量が多くなると、ガラス相の熱膨張係数が正の方向に大きくなり、熱処理の際にガラス相の構造変化によって熱膨張係数が変化したり、結晶化ガラスの熱膨張係数が正の方向に大きくなる傾向にあり、熱処理や温度変化による寸法変化の小さい結晶化ガラスが得にくくなる。Na₂O及びK₂Oのより好ましい範囲は、それぞれ0～2.0%である。

[0041] また、所定の特性を損なわない範囲で、ガラスの粘性を低下させて、ガラス溶融性及び成形性を向上させる成分であるSrO、CaO、B₂O₃等や、清澄剤であるSnO₂、Cl、Sb₂O₃、As₂O₃等を含量で10%まで含有させることができる。これら成分の含有量が多くなると、ガラス相の熱膨張係数が正の方向に大きくなり、熱処理の際にガラス相の構造変化によって熱膨張係数が変化したり、結晶化ガラスの熱膨張係数が正の方向に大きくなる傾向にあり、熱処理や温度変化による寸法変化の小さい結晶化ガラスが得にくくなる。また、所望の結晶が析出しにくくなる。

[0042] 本発明の結晶化ガラスは、以下のようにして製造することができる。

[0043] まず、質量百分率で、SiO₂ 55.0～70.0%、Al₂O₃ 15.0～30.0%、Li₂O 2.0～6.0%、MgO 0～2.0%、ZnO 0～2.0%、TiO₂ 0～4.0%、ZrO₂ 0～4.0%、P₂O₅ 0～4.0%、BaO 0～2.0%、Na₂O 0～4.0%、K₂O 0～4.0%の組成を有するようにガラス原料を調合する。尚、必要に応じて、ガラスの溶融性及び成形性を向上させるための成分及び清澄剤等を添加してもよい。

- [0044] 次に、調合したガラス原料を1550～1750℃の温度で熔融した後、成形し、結晶性ガラスを得る。尚、成形方法としては、フロート法、プレス法、ロールアウト法等の様々な成形方法で成形することができる。
- [0045] 続いて、成形した結晶性ガラスを600～800℃で1～10時間熱処理して結晶核を形成させた後、さらに、800～1000℃で0.5～5時間熱処理を行い主結晶として $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ 系の結晶を析出させることで、本発明の結晶化ガラスとすることができる。
- [0046] 尚、核形成温度が高すぎたり、低すぎる、若しくは、核形成時間が短すぎると、核形成作用が不十分となり、所望の粒径の結晶が得られず、結晶を析出させる際に析出する β -石英固溶体又は β -ユークリプタイト固溶体が、低温で β -スポジュメン固溶体に転移しやすくなり、その結果、結晶化ガラスの熱膨張係数を $0 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ （ゼロ）に近づけにくくなり、温度変化による寸法変化の小さい結晶化ガラスが得にくくなる。また、核形成時間が長すぎる場合、核形成の効果は変わらないため、製造コストの上昇を招くことになる。
- [0047] また、結晶化温度が高すぎると、析出した β -石英固溶体又は β -ユークリプタイト固溶体が、 β -スポジュメン固溶体に転移しやすくなり、その結果、結晶化ガラスの熱膨張係数を $0 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ （ゼロ）に近づけにくくなり、温度変化による寸法変化の小さい結晶化ガラスが得にくくなる。一方、結晶化温度が低すぎたり、結晶化時間が短すぎると、結晶化度が低くなりすぎ、結晶化ガラスの熱膨張係数が負の方向に大きくなる傾向にあり、温度変化による寸法変化が大きくなりやすい。また、結晶化時間が長すぎる場合、結晶化の効果は変わらないため、製造コストの上昇を招くことになる。
- [0048] また、本発明の結晶化ガラスは、上述したように、析出する結晶の種類、結晶化度（析出する結晶の割合）、結晶の組成、ガラス相の割合、ガラス相の組成等を調整することで、熱処理前後における熱膨張係数の差（ $\Delta\alpha$ ）を小さくし、しかも、熱処理後の-40～80℃における結晶化ガラスの熱処理後の熱膨張係数を0に近づけているため、熱処理や温度変化による寸法変

化を抑えることができる。

[0049] また、得られた結晶化ガラスは、切断、研磨、成膜等の後加工を施してもよい。

実施例

[0050] 以下、本発明の結晶化ガラスを実施例に基づいて詳細に説明する。

[0051] 表1は、本発明の実施例及び比較例を示すものである。

[0052] [表1]

組成（質量％）	実施例			比較例		
	結晶相	ガラス相	結晶化ガラス	結晶相	ガラス相	結晶化ガラス
SiO ₂	74.1	40.9	65.9	72.4	—	55.4
Al ₂ O ₃	16.7	37.3	21.9	18.0	42.1	23.8
Li ₂ O	4.2	2.4	3.7	4.1	2.9	4.0
MgO	1.0	—	0.7	1.2	—	1.0
ZnO	—	—	—	0.6	—	0.5
TiO ₂	1.6	3.2	2.0	1.5	5.4	2.4
ZrO ₂	2.4	1.7	2.2	2.2	0.1	1.8
P ₂ O ₅	—	5.5	1.4	—	37.1	8.3
BaO	—	4.9	1.2	—	4.4	1.0
Na ₂ O	—	1.6	0.4	—	0.5	0.1
K ₂ O	—	1.2	0.3	—	—	—
CaO	—	—	—	—	3.6	0.8
SnO ₂	—	1.3	0.3	—	—	—
As ₂ O ₃	—	—	—	—	3.9	0.9
析出結晶	β-石英固溶体			β-石英固溶体		
結晶化度	75%			80%		
固溶度n	7.6			6.8		
結晶相の熱膨張係数	−10.4×10 ^{−7} /°C			−12.0×10 ^{−7} /°C		
熱処理前後による寸法変化						
熱処理前後における熱膨張係数の差(Δα)	0.09×10 ^{−7} /°C			0.35×10 ^{−7} /°C		
熱処理前後における寸法変化	0mm			0mm		
熱処理後の温度変化による寸法変化						
熱処理後 −40〜80°Cにおける熱膨張係数	−0.09×10 ^{−7} /°C			0.48×10 ^{−7} /°C		
熱処理後 −40〜80°Cにおける寸法変化	−2.2×10 ^{−5} mm			11.5×10 ^{−5} mm		

[0053] 表中の各試料は、次のようにして作製した。

[0054] まず、質量％で表に示すガラス組成と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°C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厚の板状体に成形した後、徐冷炉を用いて700°Cから室温まで100°C/時間の降温速度で冷却して結晶性ガラス板を作製した。

[0055] 次に、得られた結晶性ガラス板に対し、780°C、1時間の核形成処理を施した後、925°Cの結晶化温度で1時間の結晶化処理し、室温まで冷却して、結晶化ガラスを作製し、各試料とした。

[0056] 尚、室温から核形成温度までの昇温速度を250°C/時間、核形成温度が

ら結晶成長温度までの昇温速度を $5.4^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ とし、結晶成長温度から室温までの降温速度を $5.4^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ とした。

[0057] このようにして得られた各試料について、結晶相、ガラス相及び結晶化ガラスの組成、結晶の種類、結晶化度、固溶度 n 、結晶相の熱膨張係数、熱処理前後における熱膨張係数の差及び寸法変化、熱処理後の温度変化による熱膨張係数及び寸法変化を測定した。

[0058] 表 1 から明らかなように、実施例は、析出結晶として、負の熱膨張係数を有する β -石英固溶体が析出し、結晶化度は 75% であった。また、固溶度 n も 7.6 と高かった。また、熱処理前後における熱膨張係数の差 ($\Delta\alpha$) は $0.09 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ であり、熱処理による熱膨張係数の変化は小さく、熱処理による寸法変化も 0 mm と小さかった。さらに、熱処理後の $-40 \sim 80^{\circ}\text{C}$ における熱膨張係数は $-0.09 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ と小さく、熱処理後の温度変化による寸法変化も $-2.2 \times 10^{-5}\text{ mm}$ と小さいものであった。

[0059] これに対し、比較例は、負の熱膨張係数を有する β -石英固溶体が析出したものの、結晶化度は 80% と高く、固溶度 n は 6.8 と低かった。また、熱処理前後における熱膨張係数の差 ($\Delta\alpha$) は $0.35 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ であり、熱処理による熱膨張係数の変化は大きく、熱処理による寸法変化も 0 mm であった。さらに、熱処理後の $-40 \sim 80^{\circ}\text{C}$ における熱膨張係数は $0.48 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ と大きく、熱処理後の温度変化による寸法変化も $11.5 \times 10^{-5}\text{ mm}$ と大きいものであった。

[0060] 尚、結晶の種類及び結晶化度、固溶度 n については、X線回折法（株式会社リガク製 SmartLab）を用いて測定した。

[0061] 具体的には、結晶化度については、X線回折法により得られた結晶化ガラスの回折パターンを Rietveld 法で解析することによって、 β -石英固溶体又は β -ユークリプタイト固溶体の結晶量（質量%）、 ZrTiO_4 系結晶の結晶量（質量%）およびガラス相の含有量（質量%）を求め、各結晶相の結晶量の合計を結晶化度（質量%）として算出した。

[0062] また、固溶度 n については、次の手順により決定した。まず、X線回折法

によって β -石英固溶体又は β -ユークリプタイト固溶体の面間隔を測定する。次に、X線回折法によって測定した面間隔を用いて、式(1)より結晶相における SiO_2 含有量 x (モル%)を算出し、続いて、式(2)より固溶度 n (モル比)を算出した。

[0063] 式(1) : SiO_2 含有量 $x = (0.1004 - d(406)) / 6.752 \times 10^{-5}$

式(2) : 固溶度 $n = 2x / (100 - x)$

尚、日本化学会誌(1974年)の505-510頁に記載のように、 β -石英固溶体又は β -ユークリプタイト固溶体中の SiO_2 含有量と結晶格子における特定の面間隔との間には、比例関係が成立することから、面間隔を測定することにより結晶相における SiO_2 含有量 x (モル%)を求めることができる。式(1)において、 $d(406)$ は、 β -石英固溶体又は β -ユークリプタイト固溶体(六方晶)の結晶格子における(406)面の面間隔(nm)を表す。

[0064] 結晶化ガラスの組成については、 Li_2O 含有量を原子吸光分析法で、 B_2O_3 含有量を誘導結合プラズマ(ICP)発光分析法で、それ以外の成分含有量を蛍光X線分析法で測定した。

[0065] 結晶相の組成については、前記のX線回折法により算出した固溶度 n 及び ZrTiO_4 系結晶の結晶量から結晶相の各成分の含有量を算出することで求めた。尚、 MgO と ZnO については、それぞれ結晶化ガラスに含まれる全量が β -石英固溶体又は β -ユークリプタイト固溶体に固溶したものとして求めた。

[0066] ガラス相の組成については、前記の結晶化ガラスの各成分の含有量から前記の結晶相の各成分の含有量を差し引くことによって、残存ガラス相に含まれる各成分含有量を決定した。なお、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Li_2O 、 MgO 、 ZnO 、 TiO_2 、 ZrO_2 以外の成分は、全てガラス相に含まれるものとして求めた。

[0067] 結晶相の熱膨張係数については、X線回折法(株式会社リガク製Smar

t L a b) によって、 20°C から 300°C までの温度域で、 β -石英固溶体又は β -ユークリプタイト固溶体の格子定数（ a 軸長、 c 軸長）の温度依存性を測定し、 a 軸長と c 軸長から単位格子の体積を算出することで体積膨張係数を求め、体積膨張係数を3で除することにより熱膨張係数を算出した。

[0068] 熱処理による寸法変化については、熱処理前後における熱膨張係数の差（ $\Delta\alpha$ ）及び熱処理前後における寸法変化を、熱処理後の温度変化による寸法変化については、熱処理後の $-40\sim 80^{\circ}\text{C}$ における寸法変化を測定することで評価した。

[0069] 尚、熱処理前後における熱膨張係数の差（ $\Delta\alpha$ ）及び熱処理後の $-40\sim 80^{\circ}\text{C}$ における寸法変化については、直径 4.0 mm 、長さ 20 mm の円柱状に加工した試料を作製し、 $-40\sim 80^{\circ}\text{C}$ における平均熱膨張係数をディラトメーターを用いて測定した。続いて、試料を 400°C 、 24 時間の条件で熱処理した後、再度、 $-40\sim 80^{\circ}\text{C}$ における平均熱膨張係数及び膨張量を測定し、平均熱膨張係数の差を熱処理前後における熱膨張係数の差（ $\Delta\alpha$ ）として示し、 $-40\sim 80^{\circ}\text{C}$ における膨張量を熱処理後の $-40\sim 80^{\circ}\text{C}$ における寸法変化として示した。

[0070] また、熱処理前後における寸法変化については、熱処理前後の試料の長さを差動トランス式変位センサーを用いて測定し、熱処理前後におけるその差を寸法変化として示した。

産業上の利用可能性

[0071] 本発明の結晶化ガラスは、エタロン用のスペーサー用途に限られるものではなく、例えば、光波長合分波器の基板、リニアエンコーダポジションスケール等の精密スケール用の部材、精密機器の構造部材、精密ミラーの基材として用いることも可能である。

請求の範囲

- [請求項1] 300℃～ガラス転移点の温度で24時間熱処理を行い、熱処理前後での熱膨張係数の差 ($\Delta\alpha$) が $\pm 0.20 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以内であり、且つ、前記熱処理後の-40～80℃における熱膨張係数が $0 \pm 0.3 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以内である結晶化ガラス。
- [請求項2] 主結晶として β -石英固溶体又は β -ユークリプタイト固溶体を析出してなり、且つ、結晶化度が質量百分率で72～80%であることを特徴とする請求項1に記載の結晶化ガラス。
- [請求項3] $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ で表わされる β -石英固溶体又は β -ユークリプタイト固溶体における SiO_2 の固溶度 n がモル比で6.9以上であることを特徴とする請求項1または2に記載の結晶化ガラス。
- [請求項4] 20～300℃における結晶相の熱膨張係数が $-11 \times 10^{-7} \sim 0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の結晶化ガラス。
- [請求項5] 結晶相が、質量百分率で、 SiO_2 65.0～80.0%、 Al_2O_3 10.0～18.0%、 Li_2O 3.0～6.0%、 MgO 0～2.0%、 ZnO 0～2.0%、 TiO_2 0.5～4.0%、 ZrO_2 0.5～4.0%、 P_2O_5 0～0.5%であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の結晶化ガラス。
- [請求項6] ガラス相が、質量百分率で、 SiO_2 30.0～50.0%、 Al_2O_3 31.0～45.0%、 Li_2O 1.0～3.0%、 MgO 0～1.0%、 ZnO 0～1.0%、 TiO_2 0～5.0%、 ZrO_2 0～5.0%、 P_2O_5 0～9.0%、 BaO 0～8.0%、 Na_2O 0～4.0%、 K_2O 0～4.0%であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の結晶化ガラス。
- [請求項7] 質量百分率で、 SiO_2 55.0～70.0%、 Al_2O_3 15.0～30.0%、 Li_2O 2.0～6.0%、 MgO 0～2.

0%、 ZnO 0～2.0%、 TiO_2 0～4.0%、 ZrO_2 0～4.0%、 P_2O_5 0～4.0%、 BaO 0～2.0%、 Na_2O 0～4.0%、 K_2O 0～4.0%の組成を有することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の結晶化ガラス。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/070369

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C10/12(2006.01)i, C03C3/062(2006.01)i, C03C3/083(2006.01)i, C03C3/085(2006.01)i, C03C3/097(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)

C03C10/10-10/14, C03C3/062-3/068, C03C3/076-3/097, G02B1/02, G02B5/28, H01S3/08, H01S5/10

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
P, A	WO 2014/129223 A1 (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 28 August 2014 (28.08.2014), paragraphs [0001], [0013] to [0036], [0039]; fig. 1, 2 & TW 201522250 A	1-7
A	JP 2006-193398 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 27 July 2006 (27.07.2006), paragraphs [0001], [0015] to [0016], [0028] to [0038]; table 1 (Family: none)	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
07 October 2015 (07.10.15)

Date of mailing of the international search report
20 October 2015 (20.10.15)

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/JP2015/070369

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-343702 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 15 December 2005 (15.12.2005), claims; paragraphs [0001], [0033] to [0046]; table 1 (Family: none)	1-7
A	JP 2004-029723 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 29 January 2004 (29.01.2004), claims; paragraphs [0015] to [0026]; table 1; fig. 1 (Family: none)	1-7
A	JP 2002-321940 A (Asahi Techno Glass Corp.), 08 November 2002 (08.11.2002), paragraphs [0021] to [0033], [0044] to [0047]; table 1 (Family: none)	1-7
A	US 4285728 A (OWENS-ILLINOIS, Inc.), 25 August 1981 (25.08.1981), column 25, line 20 to column 27, line 59; tables VIII to VIII B & US 4192688 A	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. C03C10/12(2006.01)i, C03C3/062(2006.01)i, C03C3/083(2006.01)i, C03C3/085(2006.01)i, C03C3/097(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. C03C10/10 - 10/14, C03C3/062 - 3/068, C03C3/076 - 3/097, G02B1/02, G02B5/28, H01S3/08, H01S5/10

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 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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
P, A	WO 2014/129223 A1（日本電気硝子株式会社）2014. 08. 28, [0001], [0013] - [0036], [0039], [図 1], [図 2] & TW 201522250 A	1 - 7
A	JP 2006-193398 A（独立行政法人産業技術総合研究所）2006. 07. 27, [0001], [0015] - [0016], [0028] - [0038], [表 1] （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

0 7 . 1 0 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 0 . 1 0 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

吉川 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
A	JP 2005-343702 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2005. 12. 15, 特許請求の範囲, [0001], [0033] - [0046], [表 1] (ファミリーなし)	1 - 7
A	JP 2004-029723 A (日本電気硝子株式会社) 2004. 01. 29, 特許請求の範囲, [0015] - [0026], [表 1], [図 1] (ファミリーなし)	1 - 7
A	JP 2002-321940 A (旭テクノグラス株式会社) 2002. 11. 08, [0021] - [0033], [0044] - [0047], [表 1] (ファミリーなし)	1 - 7
A	US 4285728 A (OWENS-ILLINOIS, Inc.,) 1981. 08. 25, 第 25 欄 20 行 - 第 27 欄 59 行, 表 VIII - 表 VIII B & US 4192688 A	1 - 7