(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2010-52990
(P2010-52990A)
(43)公開日　平成22年3月11日(2010.3.11)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C03C 8/08	**(2006.01)**	C03C	8/08		3K107
H05B 33/04	**(2006.01)**	H05B	33/04		4G062
H01L 51/50	**(2006.01)**	H05B	33/14	A	

審査請求 未請求　請求項の数 5　OL　（全 15 頁）

(21)出願番号　特願2008-220211 (P2008-220211)
(22)出願日　平成20年8月28日 (2008.8.28)

(71)出願人　000114927
ヤマト電子株式会社
鹿児島県出水郡高尾野町大久保３８１６番地２３
(71)出願人　597084696
幡手　泰雄
鹿児島県鹿児島市星ケ峯４－２０－１１
(71)出願人　501493510
吉田　昌弘
鹿児島県鹿児島市星ケ峯６－３４－１
(74)代理人　100069578
弁理士　藤川　忠司
(74)代理人　100154014
弁理士　正木　裕士

最終頁に続く

(54)【発明の名称】封着用無鉛ガラス材とこれを用いた有機ＥＬディスプレイパネル

(57)【要約】　（修正有）
【課題】低融性で鉛系ガラスのような毒性がなく、熱膨張係数が低く、熱的安定性がよく封着加工を行い易く、耐水性に優れて湿式粉砕による超微粒化が可能であり、有機ＥＬディスプレイパネル用のシール材として高い適性を備える封着用無鉛ガラス材を提供する。
【解決手段】１８～８０モル％のV_2O_5と、１０～５０モル％のP_2O_5と、３～３５モル％のFe_2O_3と、０～６０モル％のTeO_2とを含有してなる封着用無鉛ガラス材。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
　１８～８０モル％のV_2O_5と、１０～５０モル％のP_2O_5と、３～３５モル％のFe_2O_3と、０～６０モル％のTeO_2とを含有してなる融着用無鉛ガラス材。
【請求項２】
　２５～６０モル％のV_2O_5と、１０～３０モル％のP_2O_5と、３～１０モル％のFe_2O_3と、１０～５５モル％のTeO_2とを含有してなる融着用無鉛ガラス材。
【請求項３】
　３０～５０モル％のV_2O_5と、１０～２５モル％のP_2O_5と、３～１０モル％のFe_2O_3と、２０～５０モル％のTeO_2とを含有してなる融着用無鉛ガラス材。
【請求項４】
　１８～８０モル％のV_2O_5粉末と、１０～５０モル％のP_2O_5粉末と、３～３５モル％のFe_2O_3粉末と、０～６０モル％のTeO_2粉末とを含有するガラス粉末混合物を溶融し、得られたガラス溶融物を湿式粉砕することを特徴とする融着用無鉛ガラス材の製造方法。
【請求項５】
　請求項１～３のいずれかに記載の融着用無鉛ガラス材により、ＥＬ素子基板と封止ガラス板との周辺部間が封着されてなる有機ＥＬディスプレイパネル。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
　本発明は、各種の発光表示装置の封着部に使用される無鉛ガラス材と、この無鉛ガラス材によってパネル周辺部を封着した有機ＥＬディスプレイパネルに関する。
【背景技術】
【０００２】
　一般的に、ディスプレイパネル等の発光表示装置の封着部に用いる封着用ガラス材は、所要の構成成分の粉末混合物を加熱溶融してガラス化したのち、これを微粉砕してガラスフリットとし、通常は揮発性溶剤にてペースト化した状態で封着部位に塗着し、炉内加熱やレーザー加熱等で再溶融させて封着ガラス層を形成するものである。しかして、このような封着用ガラス材としては、従来より多種多様なガラス組成物が提案され、実用に供されているものも多いが、被加工物に対する熱影響を少なくして且つ熱エネルギー消費を抑えるために、低温加工を可能にする低融性であることが望ましく、また加工条件を緩和して安定した加工を行うために加工温度幅を広くとれること、加熱溶融によって封着用としての良好なガラス状態になること、封着部での熱伸縮差による割れ防止のために熱膨脹性が小さいこと、鉛系ガラスのような毒性がないこと、ガラス化の際の収率が高いこと等も必要とされ、これらの要望に対処する上でまだ多分に改良の余地を残している。
【０００３】
　ところで、近年において、液晶ディスプレイパネルに代わるフラットディスプレイパネルとして、有機ＥＬ（エレクトロルミネッセンス）ディスプレイパネルが脚光を浴びている。この有機ＥＬディスプレイパネルは、自発光型でバックライトが不要であるため、パネル全体を非常に薄型に構成できるという利点があり、例えばケイタイ（携帯電話）やデジタルカメラ等の小型デバイス用として総厚１ｍｍ以下といった超薄型ディスプレイも可能になる。
【０００４】
　このような有機ＥＬディスプレイパネルでは、ガラス板上に陰極と有機発光体層及び陽極を順次形成してなるＥＬ素子基板と、これに対向配置する封止ガラス板との周辺部間を、エポキシ樹脂や紫外線硬化型樹脂からなる有機接着剤（特許文献１～３）、もしくは低融性ガラス組成物の粉末であるガラスフリット（特許文献４，５）、あるいは両者を組み合わせたシール材（特許文献６）によって封着した構造になっている。しかして、有機ＥＬ素子は水分による特性劣化を生じ易いことが難点であるが、前記シール材として有機接

着剤を用いた場合、概してその気密保持力が不充分であるため、内部に捕水剤や乾燥剤を装填する必要がある。これに対し、シール材にガラスフリットを用いた場合、その高い気密保持力によって捕水剤や乾燥剤を不要にでき、それだけパネル構成が簡素になり、パネルの組立製作を容易に低コストで行える上、有機接着剤に比較してシール幅を狭くできることから、特に小型デバイス用のディスプレイとして同じ外寸でも有効表示面積を大きく取れるという利点がある。

【特許文献１】特開２０００－１２３９７１号公報
【特許文献２】特開２００４－２６５７７６号公報
【特許文献３】特開２００６－２２８５１９号公報
【特許文献４】特開平１０－７４５８３号公報
【特許文献５】特開２００７－２００８４３号公報
【特許文献６】特開２００７－７３３２９号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

有機ＥＬディスプレイパネルのシール材に使用されているガラスフリットは、現状ではジェットミルで粉砕された最大粒子径６μｍ程度のものが主流であるが、近年では更に粒度の細かいものが要望されている。これは、前記の総厚１ｍｍ以下という超薄型ディスプレイでは、シール部の厚みも例えば１０μｍ以下といった極薄に設定せねばならず、それだけガラスフリットとして粒度の細かいものが必要になることによる。しかるに、ジェットミルは原料粉末の粒子同士を高圧ガス中で衝突させて微粒子化する気流式粉砕機であるが、その機構上から微粒子化に限界があるため、上記要望に対処する上で、今後はより微粒子化が可能な湿式粉砕に移行せざるを得なくなっている。

【０００６】

ところが、湿式粉砕では、水媒体中で微細化することになるため、ガラス材の耐水性が不充分であると、粉砕中にガラス成分が水媒体中に溶け出し、それだけ収率が低下するばかりか、組成変化を生じて封着用ガラス材としての必要性能が得られなくなる。また、耐水性に劣る封着用ガラス材では、それ自体に空気中の水分が吸着し易いため、封着加工時の加熱溶融に伴ってアウトガスとして水蒸気が発生し、この水蒸気がパッケージ内に入り込むことにより、水分に弱い有機ＥＬ素子が劣化して著しい輝度低下を生じる懸念がある。従って、有機ＥＬディスプレイパネルのシール材に用いる封着用ガラス材としては、封着用として必要な熱的特性や各種性状に加え、耐水性にも優れることが要求されるが、従来では当該要求に充分に応え得る封着用ガラス組成物が見出されていなかった。

【０００７】

本発明は、上述の情況に鑑み、低融性で鉛系ガラスのような毒性がなく、且つ熱膨張係数が低い上、熱的安定性がよく封着加工を行い易く、しかも耐水性に優れて湿式粉砕による超微粒化が可能であり、特に有機ＥＬディスプレイパネル用のシール材として高い適性を備える封着用無鉛ガラス材と、その製造方法と、該封着用無鉛ガラス材を用いた有機ＥＬディスプレイパネルを提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【０００８】

上記目的を達成するために、本発明の請求項１に係る封着用無鉛ガラス材は、１８～８０モル％のV_2O_5と、１０～５０モル％のP_2O_5と、３～３５モル％のFe_2O_3と、０～６０モル％のTeO_2とを含有してなるものとしている。

【０００９】

また、請求項２に係る封着用無鉛ガラス材は、２５～６０モル％のV_2O_5と、１０～３０モル％のP_2O_5と、３～１０モル％のFe_2O_3と、１０～５５モル％のTeO_2とを含有してなるものとしている。

【００１０】

更に、請求項３に係る封着用無鉛ガラス材は、３０～５０モル％のV_2O_5と、１０～２

５モル％のP_2O_5と、３～１０モル％のFe_2O_3と、２０～５０モル％のTeO_2とを含有してなるものとしている。

【００１１】

一方、請求項４に係る封着用無鉛ガラス材の製造方法は、１８～８０モル％のV_2O_5粉末と、１０～５０モル％のP_2O_5粉末と、３～３５モル％のFe_2O_3粉末と、０～６０モル％のTeO_2粉末とを含有するガラス粉末混合物を溶融し、得られたガラス溶融物を湿式粉砕することを特徴としている。

【００１２】

また、請求項５に係る有機ＥＬディスプレイパネルは、上記請求項１～３のいずれかの融着用無鉛ガラス材により、ＥＬ素子基板と封止ガラス板との周辺部間が封着されてなる構成としている。

【発明の効果】

【００１３】

請求項１の発明によれば、封着用無鉛ガラス材として、$V_2O_5-P_2O_5-Fe_2O_3$の３成分系、又は$V_2O_5-P_2O_5-Fe_2O_3-TeO_2$の４成分系で、且つ各成分が特定比率であることから、ガラス転移点及び軟化点が低く、低温加工性に優れる上、加工可能な温度幅が大きくて加工が容易であり、且つ熱膨張性が小さく良好な封着性が得られ、原料粉末からの溶融によるガラス材の回収率が高く、特に４成分系では高い耐水性を付与し得るものが提供される。

【００１４】

請求項２の発明によれば、封着用無鉛ガラス材として、$V_2O_5-P_2O_5-Fe_2O_3-TeO_2$の４成分系で、且つ各成分が特定比率であることから、ガラス転移点及び軟化点が低く、低温加工性に優れる上、加工可能な温度幅が大きくて加工が容易であり、且つ熱膨張性が小さく、溶融状態での流動性も良好で優れた封着性が得られ、原料粉末からの溶融によるガラス材の回収率が高く、また耐水性により優れるものが提供される。

【００１５】

請求項３の発明によれば、$V_2O_5-P_2O_5-Fe_2O_3-TeO_2$の４成分系で、且つ各成分が特定比率であることから、ガラス転移点及び軟化点が低く、低温加工性に優れる上、加工可能な温度幅が大きくて加工が容易であり、且つ熱膨張性がより小さく優れた封着性が得られ、原料粉末からの溶融によるガラス材の回収率が高く、しかも特に耐水性に非常に優れることから、湿式粉砕を適用して極めて微細なガラスフリットとすることが可能であり、もって小型デバイス用の超薄型ディスプレイパネルのシール材、とりわけ有機ＥＬディスプレイパネルのシール材として最適なものが提供される。

【００１６】

請求項４の発明に係る低融性無鉛ガラス材の製造方法によれば、小型デバイス用の超薄型ディスプレイパネルの封着用ガラス材として好適な、極めて微細なガラスフリットを確実に得ることができる。

【００１７】

請求項５の発明に係る有機ＥＬディスプレイパネルは、ＥＬ素子基板と封止ガラス板との周辺部間が耐水性に優れた無鉛ガラス材によって封着されているため、内部に捕水剤や乾燥剤を配置する必要がなく、それだけ発光表示の有効面積を広く確保できると共に、内部構成の簡素化によって組立製作が容易になる上、封着時にアウトガスとして水蒸気が発生しにくいため、この水蒸気の内部侵入による有機ＥＬ素子の劣化が回避され、良好な発光特性が得られる。また、該無鉛ガラス材として、湿式粉砕によって極めて微細化したガラスフリットを利用でき、これによって小型デバイス用の超薄型ディスプレイを構成できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１８】

本発明に係る封着用無鉛ガラス材は、基本的には$V_2O_5-P_2O_5-Fe_2O_3-TeO_2$の４成分系のガラス組成であるが、$TeO_2$を省略した$V_2O_5-P_2O_5-Fe_2O_3$の３成

分系のガラス組成も包含し、いずれの組成でも鉛系ガラスのような毒性を有しない。そして、上記４成分系及び３成分系共に、ガラス転移点〔Ｔｇ〕及び軟化点〔Ｔｆ〕が低いために封着加工を低温で行え、それだけ被加工物に対する熱影響を少なくして且つ熱エネルギー消費を低減でき、しかも熱的安定性つまり結晶化開始温度〔Ｔｘ〕とガラス転移点〔Ｔｇ〕との差ΔＴが大きいことから、封着加工の温度幅が広くなり、もって加工条件が緩和されて安定した封着加工を容易に行うことができ、また熱膨脹性が小さく、被加工部との熱膨張特性を適合させることが容易である上、被加工物のガラス、セラミック、金属等よりなる表面に対する良好な接着性及び密着性が得られるから、被加工部での剥離やクラックが発生しにくく、加工後のガラス層の化学的安定性及び強度にも優れるため、被加工部の耐久性が良好となり、加えてガラス化の際の回収率つまり原料とする酸化物粉末からの溶融によるガラスの収率も高いため、原料の無駄が少なく資源の有効利用に貢献できる、という多くの優れた特徴を備えている。そして，特に前記４成分系のガラス組成では、これらの特徴に加えて、良好な耐水性が得られるという利点がある。

【００１９】

前記のV_2O_5－P_2O_5－Fe_2O_3－TeO_2系の無鉛ガラス材の各成分の比率は、V_2O_5が１８～８０モル％、P_2O_5が１０～５０モル％、Fe_2O_3が３～３５モル％、TeO_2が０～６０モル％とする。このようなガラス組成では、後述する実施例の封着試験で示されるように、溶融によって良好なガラス状態が得られ、軟化点〔Ｔｆ〕は３００～３６０℃程度、ガラス転移点〔Ｔｇ〕は２８０～３３０℃程度となるため、低い温度での封着加工が可能であり、且つ熱的安定性ΔＴが１２０～３００℃超と大きく、ガラス回収率も８５％以上になる。

【００２０】

上記ガラス組成において、V_2O_5の割合が多過ぎてはガラス化が困難になり、逆に少な過ぎてはガラス転移点〔Ｔｇ〕及び軟化点〔Ｔｆ〕の上昇によって低温加工性が悪化する。また、P_2O_5の割合が多過ぎてはガラスの耐水性が低下し、逆に少な過ぎてはガラス化が困難になる。更に、Fe_2O_3の割合が多過ぎては、溶融時のガラスの粘度が増大して坩堝等の溶融容器から取り出しにくくなり、回収率が大幅に低下し、著しい場合は回収不能になる。一方、Fe_2O_3の割合が少な過ぎては、耐水性が低下すると共に、熱膨脹係数が増大する。TeO_2については、その割合が多過ぎると、溶融時に結晶化し易くなると共に、熱膨脹係数が大幅に増大する。なお、TeO_2を含まない前記３成分系では、TeO_2を含む前記４成分系に比較して、耐水性に劣ると共に、溶融時の流動性やガラスの安定性も低下する傾向がある。

【００２１】

しかして、より好適なガラス組成は、V_2O_5が２５～６０モル％、P_2O_5が１０～３０モル％、Fe_2O_3が３～１０モル％、TeO_2が１０～５５モル％の各範囲である。すなわち、このようなガラス組成の封着用無鉛ガラス材では、良好な耐水性が得られるから、湿式粉砕を適用して極めて微細なガラスフリットとすることが可能であり、小型デバイス用の超薄型ディスプレイパネルのシール材、とりわけ有機ＥＬディスプレイパネルのシール材として最適な性能を付与できる。また、溶融状態での流動性が良好であるため、封着時の対接面との濡れ性がよく、それだけ良好な封着性が得られる。

【００２２】

また、最も好適なガラス組成は、V_2O_5が３０～５０モル％、P_2O_5が１０～２０モル％、Fe_2O_3が３～１０モル％、TeO_2が３０～５５モル％の各範囲であり、特に優れた耐水性が得られることに加え、熱的安定性の更なる増大にって封着加工の容易性が増し、熱膨脹係数もより小さくなって優れた封着性が得られる。

【００２３】

本発明の無鉛ガラス材を製造するには、原料の粉末混合物を白金るつぼ等の容器に入れ、これを電気炉等の加熱炉内で所定時間焼成して溶融させてガラス化し、この溶融物をアルミナボート等の適当な型枠に流し込んで冷却し、得られたガラスブロックを粉砕機によって適当な粒度まで粉砕してガラスフリットとすればよい。そのガラスフリットの粒度は

、０．０５～１００μｍの範囲が好適であり、上記粉砕による粗粒分は分級して除去すればよい。ただし、小型デバイス用の超薄型ディスプレイパネルのシール材に用いるガラスフリットでは、前記粒度を１０μｍ以下、より好適には６μｍ以下とすることが推奨される。

【００２４】

上記の粉砕には、従来よりガラスフリット製造に汎用されているジェットミル等の各種粉砕機を使用できるが、特に３μｍ以下といった細かい粒度にするには湿式粉砕を利用するのがよい。この湿式粉砕は、水やアルコール水溶液の如き水性溶媒中で、５ｍｍ径以下のアルミナやジルコニアからなるメディア（ボール）もしくはビーズミルを用いて粉砕するものであり、ジェットミル粉砕よりも更に細かく粉砕することが可能であるが、水性溶媒を用いた微粉砕であるため、被粉砕物であるガラス組成物が高い耐水性を備えている必要がある。

【００２５】

なお、本発明の封着用無鉛ガラス材は、前記４成分又は３成分のガラス組成物のガラス粉末（ガラスフリット）を単独で使用する以外に、そのガラス粉末を焼結用母材として充填材や骨材の如きフィラーを混合した混合物形態で用いてもよい。このような混合物形態では、無鉛ガラス材がフィラーの粒子同士を結着するバインダーとして機能するから、加熱によって高強度で緻密なセラミック形態の焼結体が得られる。

【００２６】

上記のフィラーとしては、ガラス成分よりも高融点で、加工時の焼成温度では溶融しないものであればよく、特に種類は制約されないが、例えば珪酸ジルコニウム、コジェライト、リン酸ジルコニル、β・ユークリプタート、β・スポジュメン、ジルコン、アルミナ、ムライト、シリカ、β－石英固溶体、ケイ酸亜鉛、チタン酸アルミニウム等の粉末が好適である。しかして、これらフィラーの配合量は、ガラス成分／フィラーの重量比で９５／５～５５／４５程度の範囲とするのがよく、多過ぎては溶融時の流動性が悪化すると共にガラス組成物による結着力が不足して強固な焼結体を形成できない。

【００２７】

本発明の封着用無鉛ガラス材の粉末（ガラスフリット）、ならびに該粉末に前記フィラーを混合した混合粉末は、一般的には有機バインダー溶液に高濃度分散させたペーストとし、これを被封着加工物の所要部位に塗工して焼成に供するから、予めペースト形態として製品化してもよい。なお、ガラス材自体は黒ないし濃緑色を呈している。

【００２８】

上記ペーストに用いる有機バインダー溶液としては、特に制約はないが、例えばニトロセルロースやエチルセルロースの如きセルロース類のバインダーを、パインオイル、ブチルジグリコールアセテート、芳香族炭化水素系溶剤、シンナーの如き混合溶剤等の溶剤に溶解させたもの、アクリル系樹脂バインダーをケトン類、エステル類、低沸点芳香族等の溶剤に溶解させたものがある。しかして、ペーストの粘度は、塗工作業性面より、３０～３０００ｄＰａ・ｓの範囲とするのがよい。

【００２９】

封着加工では、上記のペーストを封着対象物品の被封着部に塗着し、この物品を電気炉等の加熱炉内で焼成するか、レーザ照射等で封着部を加熱することにより、ガラス粉末を溶融一体化して封着ガラス層を形成すればよい。なお、既述のようにガラス材自体は黒又は濃緑色であるため、レーザ照射による封着を行う場合に熱吸収が大きくなり、それだけ高い封着効率が得られるという利点がある。

【００３０】

しかして、この封着加工の熱処理は、一回で行うことも可能であるが、封着品質を高める上では２段階で行うのがよい。すなわち、まず１段目の熱処理で無鉛ガラスの軟化点〔Ｔｆ〕付近まで加熱することにより、ペーストのビークル成分（バインダーと溶媒）を揮散・熱分解させてガラス成分のみが残る状態とし、次いで２段目の熱処理によってガラス成分が完全に溶融一体化した封着ガラス層を形成する。

【００３１】
このような２段階の熱処理によれば、一段目でビークル成分が揮散除去され、２段目ではガラス成分同士が融着することになるから、封着ガラス層中に気泡や脱気によるピンホールが生じるのを防止でき、もって封止の信頼性及び封止部の強度を高めることができる。また、封着対象物品が真空パッケージのように複数の部材を封着にて接合したり封着部分に電極やリード線、排気管等を挟んで封着固定するものである場合は、組立前の部材単位で１段目の熱処理を行ったのち、これら部材を用いて製品形態に組み立て、この組立状態で２段目の熱処理を行うようにすればよい。

【００３２】
本発明の封着用無鉛ガラス材による封着加工対象は、特に制約はなく、例えば電子管、蛍光表示管、蛍光表示パネル、プラズマディスプレイパネル、有機ＥＬディスプレイパネル、液晶ディスプレイ用バックライトパネル、半導体パッケージ等の各種電子部品・電気製品の開口部や接合部が挙げられる。しかして、本発明の無鉛ガラス材は、特に内部を１０^{-6}Ｔｏｒｒ以上の高真空とする真空パッケージのように高度な封止性を要する被封着物品への適用性に優れる。また、とりわけ$Ｖ_2Ｏ_5$－$Ｐ_2Ｏ_5$－$Ｆｅ_2Ｏ_3$－$ＴｅＯ_2$の４成分系のガラス材では、その高い耐水性を利用して湿式粉砕で微細化したガラスフリットとすることにより、ケイタイ（携帯電話）やデジタルカメラ等の小型デバイス用の総厚１ｍｍ程度やそれ以下の超薄型ディスプレイパネル、特に有機ＥＬディスプレイパネルにおける厚さ１０μｍ程度といった極薄のシール層形成に最適である。

【００３３】
図１は有機ＥＬディスプレイパネルの概略構成を示す縦断側面図である。図において、１はガラス製のＥＬ素子基板であり、その片面（内面）側に平行ストライプ状の下部電極２が形成され、該下部電極２上に有機発光層３が設けられ、該有機発光層３上に下部電極２に対して直交方向に沿う平行ストライプ状の上部電極４が形成されている。そして、このＥＬ素子基板１と対向配置する封止ガラス板５との周辺部間が、前記の$Ｖ_2Ｏ_5$－$Ｐ_2Ｏ_5$－$Ｆｅ_2Ｏ_3$－$ＴｅＯ_2$の４成分系の封着用無鉛ガラス材からなるシール層６によって封着されている。

【００３４】
上記構成の有機ＥＬディスプレイパネルでは、ガラスフリットの溶融固化物であるシール層６が高い気密保持力を持つから、パッケージ内部に捕水剤や乾燥剤を配設する必要がなく、それだけパネル構成が簡素になって組立製作を容易に低コストで行える上、有機接着剤に比較してシール幅を狭くでき、もって同じ外寸でも有効表示面積を大きく設定できるから、小型デバイス用のディスプレイとして非常に有用である。また、特に該シール層６の無鉛ガラス材として前記４成分系で耐水性に優れたものを用いれば、当該ガラス材には水分が吸着しにくいため、封着加工の際にガラスフリットからアウトガスとして水蒸気が発生することがなく、該水蒸気がパッケージ内に入り込んで有機ＥＬ素子を劣化させる懸念がない。

【実施例】

【００３５】
以下に、本発明を実施例によって具体的に説明する。なお、以下において使用した原料酸化物はいずれも和光純薬社製の特級試薬であり、その他の分析試薬等についても同様に特級試薬を用いた。

【００３６】
実施例１
原料酸化物として$Ｖ_2Ｏ_5$粉末、$Ｐ_2Ｏ_5$ 粉末、$Ｆｅ_2Ｏ_3$粉末、$ＴｅＯ_2$粉末を後記表１に記載の比率（モル％）で混合したもの（全量１０ｇ）を白金るつぼに収容し、電気炉内で約１０００℃にて６０分間焼成したのち、その溶融物をアルミナポートに流し込んでガラスバーを作成し、大気中で冷却後に該ガラスバーを自動乳鉢にて粉砕し、この粉砕物を分級して粒径１００μｍ以下のものを採取し、無鉛ガラス材No.１～１１を製造した。

【００３７】

上記実施例で製造した無鉛ガラス材No.１～１１について、耐水性、ガラス転移点〔Ｔｇ〕、軟化点〔Ｔｆ〕、結晶化開始温度〔Ｔｘ〕、熱的安定性〔ΔＴ〕、熱膨張係数、ガラス化状態、ガラス回収率、溶融状態での流動性、色合いを調べた。その結果を後記表１に示す。なお、各項目の測定方法は次の通りである。

【００３８】

〔耐水性〕

各無鉛ガラス材を型内で溶融・硬化させて約１ｇの角柱状試料（長さ約６．３ｍｍ）を作製し、この角柱状試料をそれぞれ５００ｍＬの水が入った容器内の水中に浸漬し、この容器を７０℃に設定した恒温槽に収容し、後記表１記載の各日数経過後に試料を取り出し、１００℃にて１時間乾燥し、自然冷却後の試料を重量を測定し、初期重量に対する重量減少率を算出した。なお、耐水性の評価は、◎…優良、○…良、△…やや不良、×…不良の４段階評価とした。

【００３９】

〔ガラス転移点、軟化点、結晶化開始温度、熱的安定性〕

示差熱分析装置（リガク社製ＴＧ－８１２０）により、リファレンス（標準サンプル）としてα－アルミナを用い、加熱速度１０℃／分、温度範囲２５℃（室温）～６００℃の測定条件でサンプルのガラス転移点〔Ｔｇ〕、軟化点〔Ｔｆ〕、結晶化開始温度〔Ｔｘ〕を測定すると共に、その結果から熱的安定性〔ΔＴ＝Ｔｘ－Ｔｇ〕を算出した。なお、無鉛ガラス材No.５については、結晶化したために測定しなかった。

【００４０】

〔ガラス化状態〕

粉末Ｘ線解析装置（リガク社製ガイガーフレックス　２０１３型）により、走査速度：２°／分、測定角度：２θ＝６０°→２０°の条件でガラス粉末の構造解析を行い、非晶質（完全な無定形ガラスの状態）を○、一部結晶化（ガラス状の部分と結晶部分に分相化した状態）を△、結晶化（殆どガラス化していない状態）を×として区分した。なお、封着や焼結造形等の加工のためには非晶質であることが望ましい。

【００４１】

〔ガラス回収率〕

前記の製造工程において、白金るつぼから溶融物をアルミナボートに流し込んだ際の収量より回収率を算定した。なお、回収率は、焼成後の全重量に対するアルミナボート流入量の重量％であり、残余は白金るつぼ内に残った量に相当する。

【００４２】

〔熱膨張係数〕

前記の粉末Ｘ線解析装置による構造解析で非晶質であった無鉛ガラス材の一部を対象として、熱機械分析装置（リガク社製ＴＭＡ８３１０）により、熱膨張係数を測定した。この測定は、無鉛ガラス材粉末を再度溶融し、これを５×５×２０ｍｍ（縦×横×高さ）の四角柱に成形し、上底面が平行に成形されたものを測定試料として用い、常温～２５０℃まで１０℃／分で昇温させ、平均熱膨張係数αを求めた。また、標準サンプルには石英ガラスを用いた。

【００４３】

〔流動性〕

各無鉛ガラス材を型内で溶融・硬化させて径８．８ｍｍ、厚さ２．０ｍｍのボタン状の成形試料を作製し、この成形試料をガラス基板上に静置し、所ウオーム速度１０℃／分で軟化点Ｔｆ＋１２０℃の温度で１０分間保持したのち、常温まで冷却後の成形試料の径を計測した。そして、計測径が初期に比べて２０％以上に拡大した場合（計測径１０．６ｍｍ以上）を◎、１０～２０％未満まで拡大した場合（計測径９．７～１０．６ｍｍ未満）を○、１～１０％未満まで拡大した場合（８．９～９．７ｍｍ未満）まで拡大した場合を△として流動性を評価した。

【００４４】

【表１】

無鉛ガラス材 No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
組成（モル%）	V_2O_5	65.5	58.5	43.4	44.9	37.8	31.7	68.0	16.9	54.7	41.8	53.0
	P_2O_5	23.9	21.4	27.8	16.4	24.2	11.6	−	54.2	−	−	20.6
	Fe_2O_3	10.6	9.5	8.2	7.3	7.2	5.2	32.0	28.9	10.4	−	−
	TeO_2	−	10.6	20.6	31.3	30.8	51.6	−	−	34.9	37.5	−
	ZnO	−	−	−	−	−	−	−	−	−	3.1	4.0
	BaO	−	−	−	−	−	−	−	−	−	17.6	22.4
耐水性〔重量減少率〕（%）	1日後	5.43	0.13	0.05	0.02	0.01	0.10	−	0.10	−	0.11	4.83
	3日後	56.08	2.66	1.13	0.43	0.25	0.29	−	0.65	−	0.41	55.66
	5日後	98.20	5.40	2.73	0.93	0.55	0.48	−	1.23	−	0.56	99.23
	評価	×	△	○	◎	◎	◎	−	○	−	◎	×
ガラス転移点 Tg（℃）		287	289	329	296	329	302	−	448	274	298	345
軟化点 Tf（℃）		308	316	359	320	357	326	−	485	292	310	372
結晶化開始温度Tx（℃）		468	471	600↑	600↑	600↑	424	−	−	338	420	−
熱膨張係数（$\times10^{-7}$／℃）		58.2	72.2	77.8	95.2	90.6	135.0	−	53.6	87.0	145	105
熱的安定性ΔT＝Tx-Tg(℃)		181	182	271↑	304↑	271↑	122	−	152↑	64	122	255↑
ガラス化状態		○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	○
回収率（%）		85	87	85	86	88	89	−	34	88	89	80
流動性		△	◎	◎	◎	◎	◎	−	○	×	◎	◎
色合い		濃緑色	濃緑色	濃緑色	濃緑色	濃緑色	濃緑色	−	濃緑色	茶色	濃緑色	濃緑色

【００４５】

表１の結果から、本発明に係るV_2O_5－P_2O_5－Fe_2O_3の３成分系の無鉛ガラス材No.１と、同じく本発明に係る V_2O_5－P_2O_5－Fe_2O_3－TeO_2の４成分系の無鉛ガラス材No.２～６は、いずれも溶融によって完全な非晶質のガラス状態となり、ガラス転移点〔Ｔｇ〕が２８７～３２９℃、軟化点〔Ｔｆ〕が３０８～３５９℃と低いため、非常に低温での封着加工が可能である上、熱的安定性ΔＴが１２２～３０４℃以上と大きいことから、封着加工可能な温度幅が広く、それだけ容易に安定した封着加工を行え、またガラス化した際の回収率も８５～８９％と高く、原料酸化物から効率よくガラス材を製出できることが判る。

【００４６】

これに対し、V_2O_5－P_2O_5の２成分系の無鉛ガラス材No.７は、非晶質のガラス状態にならないため、封着加工に使用できない。また、V_2O_5－P_2O_5－Fe_2O_3の３成分系でも、V_2O_5が過少でP_2O_5が過多である無鉛ガラス材No８ では、ガラス転移点及び軟化点が高いため、低温での封着加工を行えず、しかもガラス化した際の回収率も３４％と非常に低く、原料の有効利用率の面でも問題がある。更に、P_2O_5を含まない V_2O_5－Fe_2O_3－TeO_2の３成分系の無鉛ガラス材No.９では、ガラス転移点及び軟化点が共に低いが、熱的安定性が６４℃と小さいため、封着加工可能な温度幅が狭く、それだけ厳しい温度制御を必要として加工条件が制約される。

【００４７】

一方、V_2O_5－P_2O_5－Fe_2O_3の３成分系の無鉛ガラス材No.１に対し、V_2O_5－P_2O_5－Fe_2O_3－TeO_2の４成分系の無鉛ガラス材No.２～６は、耐水性が良好であり、微粒子化のために湿式粉砕を適用できることが判る。特に、V_2O_5が３０～５０モル％、P_2O_5が１０～２５モル％、Fe_2O_3が３～１０モル％、TeO_2 が２０～５０モル％の各好適範囲にある無鉛ガラス材No.３～５は、非常に優れた耐水性を備えており、湿式粉砕の適用性が高く、また水分吸着も生じにくいため、小型デバイス用の総厚１ｍｍ程度やそれ以下の超薄型ディスプレイパネル、特に有機ＥＬディスプレイパネルにおける厚さ１０μｍ程度といった極薄のシール層形成に最適であり、加えて熱膨脹係数が小さく非常に良好な封着性が得られると言える。

【００４８】

なお、V_2O_5－TeO_2－ＺｎＯ－ＢａＯ系の無鉛ガラス材No.１０は、ガラス転移点及び軟化点が共に低く、耐水性に優れて熱的安定性も大きいが、熱膨張係数が大きいため、封着部の応力（ストレス）の低減に困難をきたす懸念がある。また、V_2O_5－P_2O_5－ＺｎＯ－ＢａＯ系の無鉛ガラス材No.１１は、ガラス転移点及び軟化点がやや高く、本発明のガラス材に比して低温加工性に劣る上、耐水性に乏しいこと判る。

【００４９】

〔湿式粉砕試験〕

前記実施例１における無鉛ガラス材No.４の製造過程において、電気炉内で焼成した溶融物をアルミナポートに流し込んで作製したガラスバーを用い、湿式粉砕装置（マキノ社製、メディア：５ｍｍ径のアルミナボール、溶媒：エタノール）により、１８０分間の湿式粉砕を行ったのち、乾燥させることより、最大粒度が６μｍ、平均粒度が１．０μｍのガラスフリットが得られた。

【００５０】

〔封着試験１〕

前記湿式粉砕を経て得られた無鉛ガラス材No.４のガラスフリットにエチルセルロースのシンナー溶液を加え、十分に混練してガラスペーストを調製し、このガラスペーストをソーダライム板ガラスの片面に均一に塗布し、これを電気炉内で加熱速度１０℃／分で３２０℃まで昇温させ、この温度で６０分間保持したのち、更に加熱速度１０℃／分で軟化点〔Ｔｆ〕＋１３０℃である４５０℃まで昇温させ、この温度で２０分間保持する仮焼成を行った。その後、電気炉から取り出した板ガラスにガラスペーストを塗布していない板ガラスを重ねて、クリップで固定し、再度電気炉に入れ、加熱速度１０℃／分で４８０℃まで昇温し、この温度で２０分間保持する本焼成を行った。その結果、封着部には応力に

よる剥離やクラックは発生せず、封着加工用ガラス材として十分な機密性を確保できることが判明した。
【００５１】
実施例２
前記実施例における無鉛ガラス材No.４の無鉛ガラス粉末とジルコニア系フィラー（共立マテリアル製の商品名ＺＷＰ：リン酸タングステン酸ジルコニウム、最大粒子径６μｍ、平均粒子径約１μｍ）とを後記表２に記載の比率で混合し、耐火物フィラー入り無鉛ガラス材No.12～14を製造した。そして、これら無鉛ガラス材の熱膨張係数及び溶融状態での流動性を前記同様にして測定すると共に、焼成外観を評価し、これらの結果を表２に示す。なお、焼成外観は、前記の流動性の測定と同様にしてボタン状の成形試料を作製し、その外観を目視観察し、良好なガラス光沢が認められる場合を○、失透したりガラス化しない場合を×として評価した。
【００５２】
【表２】

フィラー入り無鉛ガラス材　No.		１２	１３	１４
配合割合（重量%）	無鉛ガラス材 No.４	７０	６０	５５
	ジルコニア系フィラー	３０	４０	４５
熱膨張係数（$\times 10^{-7}$／℃）		４８．１	３８．４	３３．５
流　動　性		◎	○	△
焼　成　外　観		○	○	○

【００５３】
この表２に示すように、耐火物フィラーの配合比率を高めるほど熱膨張係数が小さくなるから、被封着部が無鉛ガラス単独よりも小さい熱膨張性の材質であっても、当該材質に封着ガラス部の熱膨張性を適合させることができるが、耐火物フィラーの配合比率が高いほど流動性は低下する。
【００５４】
〔封着試験２〕
前記実施例２で得られた耐火物フィラー入り無鉛ガラス材No.13を前記同様にして湿式粉砕して得られたガラスフリットにエチルセルロースのシンナー溶液を加え、十分に混練してガラスペーストを調製し、このガラスペーストをソーダライム板ガラスの片面に、周辺部に沿ってライン状に正方形を描くように約１０μｍの厚さに塗布し、これを電気炉内で加熱速度１０℃／分で３２０℃まで昇温させ、この温度で６０分間保持したのち、更に加熱速度１０℃／分で軟化点〔Ｔｆ〕＋１３０℃である４５０℃まで昇温させ、この温度で２０分間保持する仮焼成を行った。ついで、この仮焼成後の板ガラスにガラスペーストを塗布していない板ガラスを重ねてクリップで固定し、ＹＡＧレーザーを用い、仮焼成側の板ガラスを上面として前記ガラスペーストの塗布ラインに沿い、後記表３記載の出力に設定した波長９８０ｎｍのレーザー光を照射速度２ｍｍ／秒で照射することにより、封着を行った。そして、封着部の状態を目視観察し、良好な封着状態でクラックもない場合を○、良好な封着状態でもクラックが認められる場合を△、封着不良を×として評価した。その結果を表３に示す。

【００５５】

【表３】

試験Ｎｏ．	レーザー出力（Ｗ）	封着性評価
1	2	×
2	3	△
3	4	△
4	5	○
5	１０	○

【００５６】
表３に示すように、本発明に係る無鉛ガラス材は、封着の加熱手段としてレーザー光の照射を採用しても良好な封着性が得られることが判る。ただし、試験No.１～３のようにレーザー光の出力が小さ過ぎては十分な封着を行えない。

【図面の簡単な説明】

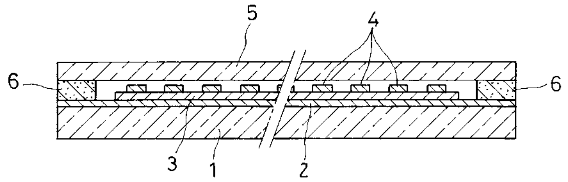
【００５７】
【図１】本発明の封着用無鉛ガラス材を用いた有機ＥＬディスプレイパネルの概略構成を示す縦断側面図である。

【符号の説明】

【００５８】

1　ＥＬ素子基板
2　下部電極
3　有機発光層
4　上部電極
5　封止ガラス板
6　シール層

【図１】



フロントページの続き

(74)代理人　100154520
弁理士　三上　祐子
(72)発明者　甲原　好浩
鹿児島県出水市高尾野町大久保３８１６番地２３　ヤマト電子株式会社内
(72)発明者　岩坪　千春
鹿児島県出水市高尾野町大久保３８１６番地２３　ヤマト電子株式会社内
(72)発明者　幡手　泰雄
鹿児島県鹿児島市星ケ峯４丁目２０－１１
(72)発明者　吉田　昌弘
鹿児島県鹿児島市星ヶ峯６丁目３４－１

Ｆターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC23 CC43 CC45 EE43 EE55
4G062 AA08 AA09 BB09 CC04 CC08 CC10 DA01 DB01 DC01 DD04
DD05 DE01 DF01 EA01 EA10 EB01 EC01 ED01 EE01 EF01
EG01 FA01 FB01 FC01 FD01 FE01 FF04 FF05 FF06 FF07
FG01 FH01 FJ01 FK01 FL01 GA01 GB01 GC01 GD01 GD02
GD03 GD04 GD05 GD06 GE01 HH01 HH03 HH05 HH07 HH09
HH11 HH12 HH13 HH15 HH17 JJ01 JJ03 JJ05 JJ07 JJ10
KK01 KK03 KK05 KK07 KK10 MM08 MM12 NN29 NN32 NN34
NN40