

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5083704号
(P5083704)

(45) 発行日 平成24年11月28日(2012.11.28)

(24) 登録日 平成24年9月14日(2012.9.14)

(51) Int.Cl.		F I	
CO3C	8/24	(2006.01)	CO3C 8/24
HO1J	11/48	(2012.01)	HO1J 11/48
HO1J	9/26	(2006.01)	HO1J 9/26 A

請求項の数 10 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2006-289098 (P2006-289098)	(73) 特許権者	000232243
(22) 出願日	平成18年10月24日(2006.10.24)		日本電気硝子株式会社
(65) 公開番号	特開2008-105880 (P2008-105880A)		滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号
(43) 公開日	平成20年5月8日(2008.5.8)	(72) 発明者	益田 紀彰
審査請求日	平成21年9月11日(2009.9.11)		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
		(72) 発明者	山田 朋子
			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
		(72) 発明者	堀本 正幸
			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
		審査官	増山 淳子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ビスマス系封着材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ビスマス系ガラス粉末40～95重量%、耐火性フィラー粉末5～60重量%を含有するビスマス系封着材料であって、該ビスマス系ガラス粉末が、ガラス組成として、モル%で Bi_2O_3 30～50%、 B_2O_3 10～30%、 $ZnO + CuO$ 35～50%、 Fe_2O_3 0.1～10%を含有し、且つ実質的にPbOを含有しないことを特徴とするビスマス系封着材料。

【請求項2】

ビスマス系ガラス粉末40～95重量%、耐火性フィラー粉末5～60重量%を含有するビスマス系封着材料であって、該ビスマス系ガラス粉末が、ガラス組成として、モル%で Bi_2O_3 34～50%、 B_2O_3 10～30%、 $ZnO + CuO$ 35～50%、 Fe_2O_3 0.1～10%を含有し、且つ実質的にPbOを含有しないことを特徴とする請求項1に記載のビスマス系封着材料。

【請求項3】

ビスマス系ガラス粉末が、ガラス組成として、モル比率 $Bi_2O_3 / (ZnO + CuO)$ の値が0.7～1.1であることを特徴とする請求項1または2に記載のビスマス系封着材料。

【請求項4】

ビスマス系ガラス粉末が、ガラス組成として、モル%で、 $BaO + SrO + MgO + CaO$ 0～15%、 $SiO_2 + Al_2O_3$ 0～10%、 Sb_2O_3 0～5%、 WO_3

0 ~ 5 %、 $In_2O_3 + Ga_2O_3$ 0 ~ 5 %含有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のビスマス系封着材料。

【請求項 5】

ビスマス系ガラス粉末が、ガラス組成として、モル%で、 CuO 0.1 ~ 10 %含有することを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のビスマス系封着材料。

【請求項 6】

耐火性フィラー粉末が、実質的に ZnO を含有しないことを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のビスマス系封着材料。

【請求項 7】

耐火性フィラー粉末が、コーディエライト、 α -ユークリプタイト、石英ガラス、アルミナ、ムライト、アルミナ-シリカ系セラミックスから選ばれる一種または二種以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のビスマス系封着材料。

10

【請求項 8】

耐火性フィラー粉末が、コーディエライトであることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のビスマス系封着材料。

【請求項 9】

非結晶性であることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のビスマス系封着材料。

【請求項 10】

プラズマディスプレイパネルの封着に使用することを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載のビスマス系封着材料。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プラズマディスプレイパネル（以下、PDPと称する）、フィールドエミッションディスプレイ（以下、FEDと称する）、蛍光表示管（以下、VFDと称する）等の平面表示装置の封着および水晶振動子、ICパッケージ等の電子部品の封着に好適なビスマス系封着材料に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来から平面表示装置等の封着材料としてガラスが用いられている。ガラスは、樹脂系の接着剤に比べ、化学的耐久性および耐熱性が優れるとともに、平面表示装置等の気密性を確保するのに適している。

30

【0003】

これらのガラスは、用途によっては機械的強度、流動性、電気絶縁性等の種々の特性が要求されるが、少なくとも平面表示装置等に使用される蛍光体の蛍光特性を劣化させない温度で使用可能であることが要求される。それゆえ、上記特性を満足するガラスとして、ガラスの融点を下げる効果が極めて大きい PbO を多量に含有する鉛硼酸系ガラス（例えば、特許文献1参照）が広く用いられてきた。

【0004】

ところが、最近、鉛硼酸系ガラスに含まれる PbO に対して環境上の問題が指摘されており、鉛硼酸系ガラスから PbO を含まないガラスに置き換えることが望まれている。そのため、鉛硼酸系ガラスの代替品として、様々な低融点ガラスが開発されている。その中でも、特許文献2等に記載されているビスマス系ガラス（ $Bi_2O_3 - B_2O_3$ 系ガラスとも称される）は、化学耐久性、機械的強度等の諸特性において鉛硼酸系ガラスと同等の特性を有するため、その代替候補として期待されている。

40

【0005】

ところで、PDPに使用される封着材料は、以下のような工程を経る。まず、三本ロールミル等の混練装置を用いて、封着材料とビークルを均一に分散し、ペースト化する。一般的に、ビークルは、有機溶媒や樹脂等を含有しており、樹脂は、ガラスの軟化点以下の

50

温度で良好に熱分解するニトロセルロースまたはアクリル樹脂等が使用される。次に、PDPの背面基板の外周縁部に作製されたペーストを塗布し、高温でビークル成分を熱分解または焼却して、一次焼成（グレース焼成、仮焼成）を行う。一次焼成は、ビークルに使用する樹脂が完全に熱分解する温度条件で行われる。さらに、封着材料の二次焼成（本焼成）が行なわれ、PDPの前面基板と背面基板を封着する。最後に、排気管を通してPDP内部を真空排気した後、希ガスを必要量注入して排気管を封止する。このようにしてPDPは作製される。

【特許文献1】特開昭63-315536号公報

【特許文献2】特開平6-24797号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

近年、PDPの製造効率の向上を目的として、封着材料の一次焼成と蛍光体材料の一次焼成を同時に行う場合がある。

【0007】

蛍光体材料は、蛍光体粉末を有機溶媒や樹脂からなるビークルに均一に分散され、ペースト状に加工された後、使用に供される。一般的に、このビークルに使用される樹脂は、粘度特性等が良好なエチルセルロース等が使用されている。なお、エチルセルロースは、ニトロセルロースやアクリル樹脂等と比較して、分解温度が高く、熱分解性が劣っている。

【0008】

蛍光体材料の一次焼成は、エチルセルロースの熱分解が短時間で完了する条件で行われ、具体的には、500程度で行われる。したがって、エチルセルロースの分解温度がニトロセルロースの分解温度より高いため、封着材料の一次焼成と蛍光体材料の一次焼成を同時に行う場合、その焼成温度は500程度となる。

【0009】

なお、蛍光体材料を分散するビークルに使用する樹脂として、熱分解性が良好な樹脂を用いる方法も考えられるが、そのような樹脂は粘性が十分ではなく、蛍光体材料の塗布作業性が悪化するため、逆にPDPの製造効率の低下させる虞がある。

【0010】

また、封着材料の一次焼成後に供される二次焼成は、蛍光体の蛍光特性を劣化させない温度で行われ、エネルギー効率等を考慮して、できるだけ低温で行われる。具体的には、封着材料の二次焼成は、450～500程度の温度で行われる。

【0011】

ところで、特許文献2には、電子部品の封着等に使用可能なビスマス系封着材料が記載されている。しかし、このビスマス系封着材料は、鉛硼酸系ガラスと比較して、耐失透性が乏しく、特に、耐火性フィラー粉末を含有させた場合、失透性が顕著である。したがって、特許文献2に記載のビスマス系封着材料を使用すると、封着材料と蛍光体材料の一次焼成を同時に行った場合、つまり、500程度で焼成した場合、ビスマス系ガラスが失透し、その後の二次焼成で封着材料が流動し難くなり、その結果、PDPの気密信頼性を確保することができなくなる。

【0012】

上記事情に鑑み、本発明は、500で一次焼成しても失透せず、しかも450～500の二次焼成で良好に流動するビスマス系封着材料を提供し、PDP等の平面表示装置の製造効率向上に貢献することを技術的課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者は、鋭意努力の結果、ビスマス系ガラス粉末40～95重量%、耐火性フィラー粉末5～60重量%を含有するビスマス系封着材料であって、該ビスマス系ガラス粉末のガラス組成を、モル%で Bi_2O_3 30～50%、 B_2O_3 10～30%、 ZnO

10

20

30

40

50

+ CuO (ZnO と CuO の含量) 35 ~ 50 %、Fe₂O₃ 0.1 ~ 10 % に規制するとともに、実質的に PbO を含有させないことで上記課題を解決できることを見出し、本発明として提案するものである。ここで、本発明でいう「実質的に PbO を含有しない」とは、ガラス組成中の PbO 含有量が 1000 ppm 以下の場合を指す。

【0014】

本発明のビスマス系封着材料は、耐火性フィラー粉末 5 ~ 60 重量 % を含有している。このようにすれば、封着材料と被封着物の熱膨張係数をマッチングさせることができ、焼成後の封着層に不当な応力が残留し難くなり、封着層が衝撃破壊し難くなる。

【0015】

本発明のビスマス系封着材料は、ビスマス系ガラスのガラス組成を上記のように規制している。すなわち、ビスマス系ガラスに Bi₂O₃ を一定量以上含有させることでビスマス系ガラスの軟化点を低下させ、ビスマス系封着材料の流動性を向上させている。また、ZnO + CuO の含有量を 35 モル % 以上とすることでビスマス系封着材料の熱的安定性を向上させている。このように、ビスマス系ガラスのガラス組成を上記のように規制すれば、封着材料の一次焼成と蛍光体の一次焼成を同時に行っても、ビスマス系封着材料が失透することなく、その後の二次焼成でビスマス系封着材料が良好に流動し、PDP 等の製造効率を高めることができる。

【0016】

本発明に係るビスマス系ガラスは、実質的に PbO を含有しない。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。

【0017】

第二に、本発明のビスマス系封着材料は、ビスマス系ガラス粉末 40 ~ 95 重量 %、耐火性フィラー粉末 5 ~ 60 重量 % を含有し、且つ該ビスマス系ガラス粉末が、ガラス組成として、モル % で Bi₂O₃ 34 ~ 50 %、B₂O₃ 10 ~ 30 %、ZnO + CuO 35 ~ 50 %、Fe₂O₃ 0.1 ~ 10 % を含有し、実質的に PbO を含有しないことが好ましい。

【0018】

第三に、本発明のビスマス系封着材料は、ビスマス系ガラス粉末が、ガラス組成として、モル比率 Bi₂O₃ / (ZnO + CuO) の値が 0.7 ~ 1.1 であることが好ましい。本発明に係るビスマス系ガラスにおいて、Bi₂O₃ はガラスの軟化点を低下させ、ビスマス系封着材料の流動性を高める成分であるが、その含有量が多いと、ビスマス系封着材料の熱的安定性が低下する。一方、ZnO + CuO は、ビスマス系封着材料の熱的安定性を高める成分であるが、その含有量が多いと、ガラスの軟化点が上昇し、ビスマス系封着材料の流動性が低下する。そこで、上記のようにモル比率 Bi₂O₃ / (ZnO + CuO) の値を規制すれば、ビスマス系封着材料の熱的安定性と流動性を高いレベルで両立させることができる。

【0019】

第四に、本発明のビスマス系封着材料は、ビスマス系ガラス粉末が、ガラス組成として、モル % で、BaO + SrO + MgO + CaO 0 ~ 15 %、SiO₂ + Al₂O₃ 0 ~ 10 %、Sb₂O₃ 0 ~ 5 %、WO₃ 0 ~ 5 %、In₂O₃ + Ga₂O₃ 0 ~ 5 % 含有することが好ましい。

【0020】

第五に、本発明のビスマス系封着材料は、ビスマス系ガラス粉末が、ガラス組成として、モル % で、CuO 0.1 ~ 10 % 含有することが好ましい。

【0021】

第六に、本発明のビスマス系封着材料は、耐火性フィラー粉末が、実質的に ZnO を含有しないことが好ましい。ここで、本発明でいう「実質的に ZnO を含有しない」とは、耐火性フィラー中の ZnO 含有量が 1000 ppm 以下の場合を指す。このようにすれば、ビスマス系ガラスが結晶性であっても、ビスマス系封着材料の一次焼成時に耐火性フィラーの一部がビスマス系ガラスに溶け込み、その溶け込んだ耐火性フィラーがビスマス系

10

20

30

40

50

ガラスの失透を抑制し、一次焼成温度が高い場合、例えば一次焼成温度が500以上であっても、ビスマス系封着材料に失透が生じにくくなる。つまり、このようにすれば、ビスマス系ガラスが結晶性であっても、焼成時に、ビスマス系封着材料は非結晶性の挙動を示すことができる。

【0022】

第七に、本発明のビスマス系封着材料は、耐火性フィラー粉末が、コーディエライト、
- ユークリプタイト、石英ガラス、アルミナ、ムライト、アルミナ-シリカ系セラミックスから選ばれる一種または二種以上であることが好ましい。

【0023】

第八に、本発明のビスマス系封着材料は、耐火性フィラー粉末が、コーディエライトであることが好ましい。このようにすれば、ビスマス系ガラスが結晶性であっても、ビスマス系封着材料の一次焼成時にコーディエライトの一部がビスマス系ガラスに溶け込み、その溶け込んだコーディエライトがビスマス系ガラスの失透を抑制し、一次焼成温度が高い場合、例えば一次焼成温度が500以上であっても、ビスマス系封着材料に失透が生じにくくなる。つまり、このようにすれば、ビスマス系ガラスが結晶性であっても、焼成時に、ビスマス系封着材料は非結晶性の挙動を示すことができる。

【0024】

第九に、本発明のビスマス系封着材料は、非結晶性（非晶質）であることが好ましい。本発明でいう「非結晶性」とは、DTA（空气中、昇温速度10 /分、室温から測定開始）で600以下の温度で結晶化ピークが認められないものを指す。ビスマス系封着材料を非結晶性とするれば、500で焼成した後に450~500で焼成しても、ビスマス系封着材料が失透し難く、しかも流動性を確実に維持することができる。

【0025】

第十に、本発明のビスマス系封着材料は、PDPの封着に使用することが好ましい。本発明のビスマス系封着材料は、封着材料の一次焼成と蛍光体の一次焼成を同時に行うことができることから、PDPの製造工程を簡略化することができ、その結果、PDPの製造効率を飛躍的に高めることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

本発明に係るビスマス系ガラスのガラス組成を上記のように限定した理由を下記に述べる。なお、以下の%表示は、特に限定がある場合を除き、モル%を指す。

【0027】

Bi_2O_3 は、ガラスの軟化点を低くするための主要成分であり、その含有量は、30~50%、好ましくは32~45%、より好ましくは34~40%、更に好ましくは34~37%である。 Bi_2O_3 の含有量が30%より少ないと、ガラスの軟化点が高くなり過ぎて、500以下の温度で焼成し難くなる。一方、 Bi_2O_3 の含有量が50%より多いと、ビスマス系封着材料の熱的安定性が低下しやすくなるとともに、ガラスの原料コストが高騰する。

【0028】

B_2O_3 は、ガラス形成成分として必須の成分であり、その含有量は10~30%、好ましくは15~30%、より好ましくは15~28%、更に好ましくは18~23%である。 B_2O_3 の含有量が10%より少ないと、ガラスネットワークが十分に形成されにくいため、ガラスが失透しやすくなる。一方、 B_2O_3 の含有量が30%より多いと、ガラスの粘性が高くなる傾向があり、500以下の温度で焼成し難くなる。

【0029】

$\text{ZnO} + \text{CuO}$ は、溶融時にガラスの失透を抑制する効果があり、且つビスマス系封着材料の失透を抑制する効果がある。 ZnO と CuO は、少なくとも一種が含有されていれば良く、 $\text{ZnO} + \text{CuO}$ の含有量は35~50%、好ましくは35~45%である。 $\text{ZnO} + \text{CuO}$ の含有量が35%より少ないと、上記効果が得られ難くなる。 $\text{ZnO} + \text{CuO}$ の含有量が50%より多いと、ガラスの軟化点が高くなり、500以下の温度で焼成し

10

20

30

40

50

難くなる。

【0030】

ZnOは、ビスマス系封着材料の失透を抑制する効果があり、その含有量は25～48%が好ましく、30～42%がより好ましい。ZnOの含有量が25%より少ないと、ビスマス系封着材料の失透を抑制する効果が得られにくくなる。一方、ZnOの含有量が48%より多いと、ガラスの軟化点が高くなり、500以下の温度で焼成し難くなる。

【0031】

CuOは、ガラスの失透を抑制する効果がある成分であり、その含有量は0～10%が好ましく、0.1～10%がより好ましい。CuOの含有量が10%より多いと、他の成分とのバランスを欠き、逆に結晶の析出速度が大きくなって、即ち失透傾向が増大して、10ビスマス系封着材料の流動性が悪くなる傾向がある

さらに、モル比率 $Bi_2O_3 / (ZnO + CuO)$ を0.7～1.1、好ましくは0.8～1.1に規制すれば、ビスマス系封着材料の失透をより一層抑制する効果が得られる。モル比率 $Bi_2O_3 / (ZnO + CuO)$ が0.7未満であると、ガラスの軟化点が高くなり、500以下の温度で焼成し難くなる。モル比率 $Bi_2O_3 / (ZnO + CuO)$ が1.1より大きいと、上記ビスマス系封着材料の失透抑制効果が得られ難くなる。

【0032】

本発明に係るビスマス系ガラスは、上記成分以外にも下記の成分を含有させても良い。BaO、SrO、MgOおよびCaOは、熔融時にガラスの失透を抑制する効果がある成分であり、これらの成分の含量(BaO+SrO+MgO+CaO)は0～15%とする20のが好ましく、0～10%とするのがより好ましい。BaO+SrO+MgO+CaOの含有量が15%より多くなると、ガラス転移点が高くなる傾向がある。なお、BaOの含有量は0～10%とするのが好ましい。BaOの含有量が10%より多いと、熔融時にガラスの失透を抑制する効果が得られ難くなる。SrO、MgOおよびCaOの含有量は、それぞれ0～5%とするのが好ましい。SrO、MgOおよびCaOの含有量がそれぞれ5%より多いと、他の成分とのバランスを欠き、かえって結晶の析出速度が大きくなって、即ち失透傾向が増大して、ビスマス系封着材料の流動性が悪くなる傾向がある。

【0033】

Fe_2O_3 は、熔融時にガラスの失透を抑制する成分であり、その含有量は0.1～10%であり、好ましくは0.1～5%、より好ましくは0.1～2%である。 Fe_2O_3 30の含有量が10%より多いと、熔融時にガラスが分相しやすくなる。

【0034】

$SiO_2 + Al_2O_3$ は、ビスマス系封着材料の焼成の際、ガラスの結晶析出を抑制するとともに、ガラスの耐水性を向上させる成分であり、それらの含有量は0～10%とするのが好ましい。 $SiO_2 + Al_2O_3$ の含有量が10%より多いと、ガラスの軟化点が高くなり、500以下の温度で焼成し難くなる。特に、焼成温度を低下させる目的から、 SiO_2 の含有量を0～6%に規制するのが好ましい。また、同様の理由で Al_2O_3 の含有量を0～6%に規制するのが好ましい。

【0035】

WO_3 は、ガラスの失透を抑制するための成分であり、その含有量は0～5%、好ましくは0～2%である。ビスマス系ガラスの軟化点を下げるためには、主要成分の Bi_2O_3 の含有量を多くする必要があるが、 Bi_2O_3 の含有量を多くすると、ビスマス系封着材料の焼成時にビスマス系ガラスが失透しやすくなることに加えて、この失透に起因してビスマス系封着材料の流動性が阻害される傾向がある。特に、 Bi_2O_3 の含有量が40%以上であると、その傾向が顕著になる。そこで、 WO_3 を適量添加すれば、 Bi_2O_3 の含有量が40%以上であっても、ビスマス系封着材料の失透を抑制することができる。一方、 WO_3 の含有量が5%より多いと、他の成分とのバランスを欠き、逆にビスマス系封着材料の熱的安定性が悪化する傾向がある。40

【0036】

Sb_2O_3 は、ガラスの失透を抑制するための成分であり、その含有量は0～5%、好ま50

しくは0～2%である。ビスマス系ガラスの軟化点を下げるためには、主要成分の Bi_2O_3 の含有量を多くする必要があるが、 Bi_2O_3 の含有量を多くすると、ビスマス系封着材料の焼成時に Bi_2O_3 を結晶構成成分とする結晶が析出しやすくなることに加えて、この結晶に起因してビスマス系封着材料の流動性が阻害される傾向がある。特に、 Bi_2O_3 の含有量が40%以上であると、その傾向が顕著になる。そこで、 Sb_2O_3 を適量添加すれば、 Bi_2O_3 の含有量が40%以上であっても、ビスマス系ガラスのガラスネットワークを安定化させ、ビスマス系封着材料の失透を抑制する効果が得られる。一方、 Sb_2O_3 の含有量が5%より多いと、他の成分とのバランスを欠き、逆にビスマス系封着材料の熱的安定性が悪化する傾向がある。

【0037】

10

$\text{In}_2\text{O}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3$ は、ガラスの失透を抑制するための成分であり、ビスマス系封着材料の焼成時にビスマス系ガラスに結晶が析出して、流動性が損なわれることを防止する目的で添加される成分である。 $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3$ の含有量は0～5%、好ましくは0～3%、より好ましくは0.1～3%である。ビスマス系ガラスの軟化点を下げるためには、主要成分の Bi_2O_3 の含有量を多くする必要があるが、 Bi_2O_3 の含有量を多くすると、ビスマス系封着材料の焼成時に Bi_2O_3 を結晶構成成分とする結晶が析出しやすくなることに加えて、この失透に起因してビスマス系封着材料の流動性が阻害される傾向がある。特に、 Bi_2O_3 の含有量が40%以上であると、その傾向が顕著になる。そこで、 $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3$ を適量添加すれば、 Bi_2O_3 の含有量が40%以上であっても、ビスマス系封着材料の失透を抑制する効果が得られる。一方、 $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3$ の含有量が5%より多いと、他の成分とのバランスを欠き、逆にビスマス系封着材料の熱的安定性が悪化する傾向がある。特に、ビスマス系封着材料の失透を抑制する目的から、 In_2O_3 の含有量を0～4%に規制するのが好ましい。また、同様の理由で Ga_2O_3 の含有量を0～4%に規制するのが好ましい。

20

【0038】

Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O および Cs_2O のアルカリ金属酸化物は、ガラスの軟化点を低くする成分であるが、溶融時にガラスの失透を促進する作用を有するため、これらの成分の含量は2%以下とするのが好ましい。

【0039】

P_2O_5 は、溶融時にガラスの失透を抑制する成分であるが、その含有量が多いと、溶融時にガラスが分相しやすくなる。それ故、 P_2O_5 の含有量は1%以下とするのが好ましい。

30

【0040】

$\text{MoO}_3 + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2$ (MoO_3 、 La_2O_3 、 Y_2O_3 および CeO_2 の含量)は、溶融時にガラスの分相を抑制する効果があるが、これらの成分の含量が多いと、ガラスの軟化点が高くなり、500以下の温度で焼成し難くなる。それ故、これらの成分の含量は3%以下とするのが好ましい。

【0041】

上述の通り、本発明に係るビスマス系ガラスは、環境上の要請から、実質的に PbO を含有しない。また、ビスマス系ガラスに PbO を含有させると、絶縁材料として使用した場合に、ガラス中に Pb^{2+} が拡散して、電気絶縁性が低下する虞がある。

40

【0042】

なお、本発明に係るビスマス系ガラスは、上記成分以外にも、他の成分を10%まで添加することが可能である。

【0043】

各成分の好適な含有範囲を適宜選択し、好ましいガラス組成範囲とすることができる。その中でも、モル%で Bi_2O_3 34～50%、 B_2O_3 10～30%、 $\text{ZnO} + \text{CuO}$ 35～50%、 CuO 0.1～10%、 Fe_2O_3 0.1～10%を含有し、実質的に PbO を含有しないガラス組成範囲が好ましい。このようにすれば、ビスマス系封着材料の熱的安定性を更に高めることができる。

【0044】

50

以上のガラス組成を有するビスマス系ガラスは、耐火性フィラーと混合した後、500以上で焼成した際の失透を抑制することができるとともに、450～500の温度に再加熱し、封着することが可能である。また、以上のガラス組成を有するビスマス系ガラスは、30～300における熱膨張係数が約 $90 \sim 110 \times 10^{-7}/$ である。

【0045】

また、本発明のビスマス系封着材料は、ビスマス系ガラスと熱膨張係数が適合しない材料、例えば高歪点ガラス($85 \times 10^{-7}/$)、ソーダ板ガラス($90 \times 10^{-7}/$)等の封着を行う場合、その熱膨張係数は、被封着物に対して $10 \sim 30 \times 10^{-7}/$ 程度低く設計することが重要である。これは、封着後にビスマス系封着材料にかかる歪をコンプレッション(圧縮)側にしてビスマス系封着材料の破壊を防ぐためである。また、熱膨張係数の調整以外にも、例えば機械的強度の向上のために耐火性フィラー粉末を添加することもできる。

10

【0046】

耐火性フィラー粉末を混合する場合、その混合割合は、ビスマス系ガラス粉末が40～95重量%、耐火性フィラー粉末が5～60重量%、好ましくはビスマス系ガラス粉末が50～92重量%、耐火性フィラー粉末が8～50重量%、より好ましくはビスマス系ガラス粉末が60～90重量%、耐火性フィラー粉末が10～40重量%である。両者の割合をこのように規定した理由は、耐火性フィラー粉末が5重量%よりも少ないと、被封着物と熱膨張係数がマッチングし難くなり、残留応力によりビスマス系封着材料が破壊しやすくなり、55重量%より多いと、ビスマス系封着材料の流動性が悪くなり、平面表示装置等の気密性を維持し難くなる。

20

【0047】

耐火性フィラー粉末は、ビスマス系ガラス粉末に添加しても熱的安定性を低下させない程度に反応性が低いことが要求され、用途によっては熱膨張係数が低く、機械的強度が高いことが要求される。また、耐火性フィラー粉末としては、環境上の要請から、実質的にPbOを含有しない耐火性フィラー粉末を使用するのが好ましい。耐火性フィラー粉末は、ZnOを含有しない耐火性フィラー粉末が好ましく、コーディエライト、 α -ユークリタイト、石英ガラス、アルミナ、ムライト、アルミナ-シリカ系セラミックスから選ばれる一種または二種以上であることが好ましい。これらの耐火性フィラー粉末は、ビスマス系ガラスと相性が良く、ビスマス系封着材料の熱的安定性を低下させ難い性質を有している。特に、コーディエライトは、ビスマス系封着材料の一次焼成時にコーディエライトの一部がビスマス系ガラスに溶け込み、その溶け込んだコーディエライトがビスマス系ガラスの失透を抑制し、一次焼成温度が高い場合、例えば一次焼成温度が500以上であってもビスマス系封着材料に失透が生じにくくなる。さらに、コーディエライトは、低膨張であり、機械的強度にも優れる特徴を有している。

30

【0048】

また、耐火性フィラー粉末は、アルミナ、酸化亜鉛、ジルコン、チタニア、ジルコニア等によって被覆すると、ビスマス系ガラス粉末と耐火性フィラー粉末との間での反応を調整できるため好ましい。

【0049】

以上の構成を有するビスマス系封着材料は、500で一次焼成しても失透せず、その後には供される二次焼成で結晶が成長する事態を有効に回避でき、二次焼成で要求される流動性を確保することができる。したがって、本発明のビスマス系封着材料は、熱的安定性が高く、複数回の熱処理で失透が生じ難い非結晶性(非晶質)のガラスといえる。

40

【0050】

本発明のビスマス系封着材料は、PDP用途を中心に説明してきたが、複数の熱処理工程を経る他の用途に好適に使用可能であることは言うまでもない。具体的な用途としては、(I)PDPの絶縁層や誘電体層の形成材料、(II)VFDの絶縁層の形成材料、(III)磁気ヘッド-コア同士またはコアとスライダの封着等が挙げられる。

【0051】

50

本発明のビスマス系封着材料は、粉末の状態で使用しても良いが、ビスマス系封着材料とピークルとを均一に混練してペーストとして使用すると取り扱いやすい。ピークルは、主に有機溶媒と樹脂とからなり、樹脂はペーストの粘性を調整する目的で添加される。また、必要に応じて、界面活性剤、増粘剤等を添加することもできる。作製されたペーストは、ディスペンサーやスクリーン印刷機等の塗布機を用いて塗布される。

【0052】

有機溶媒としては、N、N'-ジメチルホルムアミド(DMF)、 γ -ターピネオール、高級アルコール、 γ -ブチラクトン(γ -BL)、テトラリン、ブチルカルビトールアセテート、酢酸エチル、酢酸イソアミル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ベンジルアルコール、トルエン、3-メトキシ-3-メチルブタノール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレンカーボネート、ジメチルスルホキシド(DMSO)、N-メチル-2-ピロリドン等が使用可能である。特に、 γ -ターピネオールは、高粘性であり、樹脂等の溶解性も良好であるため、好ましい。

【0053】

樹脂としては、アクリル樹脂、エチルセルロース、ポリエチレングリコール誘導体、ニトロセルロース、ポリメチルスチレン、ポリエチレンカーボネート、メタクリル酸エステル等が使用可能である。特に、アクリル樹脂、ニトロセルロースは、熱分解性が良好であるため、好ましい。

【実施例】

【0054】

以下、実施例に基づいて本発明を詳細に説明する。

【0055】

表1~3は、本発明の実施例に係るビスマス系ガラス組成物(試料A~H、J)、本発明の比較例に係るビスマス系ガラス組成物(試料K~M)を示している。なお、試料Iは参考例である。

【0056】

【表1】

		A	B	C	D	E
ガラス組成 (mol%)	Bi_2O_3	35.2	35.7	36.5	35.5	36.6
	B_2O_3	21.6	21.9	22.4	20.2	22.2
	ZnO	37.2	34.7	30.4	37.0	31.4
	CuO	5.4	5.5	5.6	5.4	8.3
	BaO	—	1.5	3.4	0.7	0.7
	SrO	—	—	0.5	—	—
	MgO	—	—	0.5	—	—
	Fe_2O_3	0.6	0.7	0.7	0.7	0.8
	Al_2O_3	—	—	—	0.5	—
$\text{Bi}_2\text{O}_3 / (\text{ZnO} + \text{CuO})$		0.83	0.89	1.01	0.84	0.92
ガラス転移点(°C)		355	350	345	345	345
軟化点(°C)		435	430	425	425	420
熱膨張係数($\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$)		100	104	110	105	108

【0057】

【表 2】

		F	G	H	I	J
ガラス組成 (mol%)	Bi ₂ O ₃	38.0	38.5	41.0	34.0	37.0
	B ₂ O ₃	21.5	22.3	20.3	23.0	19.5
	ZnO	33.8	28.1	23.1	34.9	25.0
	CuO	5.5	10.0	15.0	6.1	10.0
	BaO	0.2	—	—	—	3.5
	MgO	0.1	—	—	—	—
	Fe ₂ O ₃	0.3	0.6	0.6	—	1.0
	SiO ₂	0.3	—	—	—	1.0
	Al ₂ O ₃	0.2	—	—	—	—
	Sb ₂ O ₃	—	0.5	—	0.5	1.0
	WO ₃	0.1	—	—	0.5	1.0
	In ₂ O ₃	—	—	—	1.0	—
Ga ₂ O ₃	—	—	—	—	1.0	
Bi ₂ O ₃ / (ZnO+CuO)		0.97	1.01	1.08	0.83	1.06
ガラス転移点 (°C)		345	350	332	347	332
軟化点 (°C)		425	430	418	435	423
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /°C)		105	102	108	102	112

10

20

【0058】

【表 3】

		K	L	M
ガラス組成 (mol%)	Bi ₂ O ₃	39.2	38.5	33.0
	B ₂ O ₃	23.6	26.8	16.9
	ZnO	24.5	27.5	40.0
	CuO	5.9	—	10.1
	BaO	6.1	7.2	—
	Fe ₂ O ₃	0.7	—	—
Bi ₂ O ₃ / (ZnO+CuO)		1.29	1.40	0.66
ガラス転移点 (°C)		350	363	347
軟化点 (°C)		420	425	418
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /°C)		112	109	96

30

【0059】

表 1 ~ 3 に記載の各試料は次のようにして調製した。

【0060】

まず、表中に示したガラス組成となるように各種酸化物、炭酸塩等の原料を調合したガラスバッチを準備し、これを白金坩堝に入れて900~1100 で1~2時間溶融した。次に、溶融ガラスの一部を熱膨張係数測定用サンプルとしてステンレス製の金型に流し出し、その他の溶融ガラスは、水冷ローラーにより、薄片状に成形した。最後に、薄片状のガラスをボールミルにて粉碎後、目開き105メッシュの篩いを通過させて、平均粒径D₅₀10μmの各試料を得た。

【0061】

以上の試料を用いてガラス転移点、軟化点、熱膨張係数を評価した。

40

50

【 0 0 6 2 】

軟化点は、D T Aにより求めた。

【 0 0 6 3 】

ガラス転移点は、T M A装置により求めた。熱膨張係数は、T M A装置により30 ~ 380 の温度範囲で測定した。

【 0 0 6 4 】

表1 ~ 3から明らかなように、本発明の実施例に係る試料A ~ Jは、ガラス転移点が32 ~ 355、軟化点が418 ~ 435、30 ~ 380における熱膨張係数が $100 \sim 112 \times 10^{-7} /$ であり、本発明の比較例に係る試料K ~ Mは、ガラス転移点が347 ~ 363、軟化点が418 ~ 425、30 ~ 380における熱膨張係数が $96 \sim 112 \times 10^{-7} /$ であった。

10

【 0 0 6 5 】

表4 ~ 6に示す割合で試料A ~ Mと耐火性フィラー粉末を混合し、ビスマス系封着材料を作製した。表4 ~ 6は、本発明の実施例であるビスマス系封着材料(試料No. 1 ~ 9、11)、本発明の比較例であるビスマス系封着材料(試料No. 12 ~ 14)を示している。なお、試料No. 10は参考例である。

【 0 0 6 6 】

【表4】

		実施例				
		1	2	3	4	5
用途		VFD封着	VFD封着	VFD封着	VFD封着	PDP封着
混合割合 (重量%)	ガラス粉末	A(89.0)	B(89.0)	C(89.0)	D(89.0)	B(86.0)
	フィラー粉末	コーディエ ライト (11.0)	コーディエ ライト (11.0)	コーディエ ライト (11.0)	コーディエ ライト (11.0)	コーディエ ライト (14.0)
焼成条件						
焼成温度(°C)		480	475	470	475	480
保持時間(°C)		30	30	30	30	30
熱膨張係数($\times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$)		76.5	77.0	78.0	76.8	69.5
流動径(mm)		21.3	21.5	22.0	21.9	20.2
失透状態		○	○	○	○	○
再封着性		○	○	○	○	○

20

30

【 0 0 6 7 】

【表 5】

		実施例				
		6	7	8	9	10
用途		PDP封着	PDP封着	PDP封着	PDP封着	PDP封着
混合割合 (重量%)	ガラス粉末	E(85.0)	F(85.0)	G(85.0)	H(85.0)	I(84.0)
	フィラー粉末	コーディエ ライト (15.0)	コーディエ ライト (15.0)	コーディエ ライト (15.0)	コーディエ ライト (15.0)	コーディエ ライト (16.0)
焼成条件						
焼成温度 (°C)		480	480	480	480	480
保持時間 (°C)		30	30	30	30	30
熱膨張係数 ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)		70.1	69.9	68.8	69.2	68.7
流動径 (mm)		20.6	20.3	20.7	21.3	20.6
失透状態		○	○	○	○	○
再封着性		○	○	○	○	○

10

【0068】

【表 6】

		実施例	比較例		
		11	12	13	14
用途		PDP封着	PDP封着	PDP封着	VFD封着
混合割合 (重量%)	ガラス粉末	G(85.0)	K(83.5)	L(83.5)	M(89.0)
	フィラー粉末	コーディエ ライト (15.0)	コーディエ ライト (16.5)	コーディエ ライト (16.5)	コーディエ ライト (11.0)
焼成条件					
焼成温度 (°C)		480	475	475	475
保持時間 (°C)		30	30	30	30
熱膨張係数 ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)		69.4	70.3	70.1	73.5
流動径 (mm)		20.4	22.5	22.3	18.9
失透状態		○	×	×	×
再封着性		○	×	×	×

20

30

【0069】

試料No. 1~4、14は、VFD用ソーダガラス基板（熱膨張係数 $90 \times 10^{-7}/$ ）を封着するためのビスマス系封着材料である。試料No. 5~13は、PDP用高歪点ガラス基板（熱膨張係数 $85 \times 10^{-7}/$ ）を封着するためのビスマス系封着材料である。

40

【0070】

耐火性フィラー粉末として、平均粒子径 D_{50} が $10 \mu\text{m}$ のコーディエライト粉末を使用した。

【0071】

以上の試料を用いて、熱膨張係数、流動径、失透状態、再封着性を評価した。

【0072】

熱膨張係数は、TMA装置により $30 \sim 380$ の温度範囲で測定した。

【0073】

50

流動径は、ビスマス系封着材料の真比重に相当する重量の粉末を金型により外径20mmのボタン状に乾式プレスし、そのボタン試料を流気式電気炉に投入した後に空気中で10 /分の速度で昇温し、表中記載の温度で10分間保持し、その後10 /分の速度で室温まで降温し、得られた焼成ボタンの直径を測定することで評価した。なお、流動径が20mm以上であると、流動性が良好であることを意味している。

【0074】

失透状態、再封着性は、次のようにして評価した。

【0075】

まず、各試料とピークル（アクリル樹脂含有のターピネオール）を三本ロールミルで均一に混練し、ペースト化した後、各試料の被封着物である基板（縦40×横40×2.8mm厚）の端部に線状（長さ40×幅3×1.5mm厚）に塗布し、乾燥オーブンで130～15分間乾燥した。次に、室温から10 /分で昇温し、基板を500～30分間焼成した後、室温まで10 /分で降温した。続いて、150μm厚のガラスプレート（ガラスペースター）を上記基板の中央に載置した上で、同じ寸法の基板を上被せた後、両基板をクリップで固定し、表中の焼成条件で焼成した。なお、焼成は昇降温速度を10 /分で行った。

【0076】

失透状態は、得られた焼成体の表面を観察することで評価し、表面に結晶が認められなかったものを「○」とし、表面に結晶が認められたものを「×」とした。

【0077】

再封着性は、焼成によりビスマス系封着材料が流動し、基板間の間隔が150μmとなっているものを「○」とし、150μmより大きくなっているものを「×」として評価した。なお、「○」の評価の試料は、一回目の焼成（500～30分）で失透が生じなかったと考えられる。

【0078】

表4～6から明らかのように、試料No.1～11のビスマス系封着材料は、30～380における熱膨張係数が $68.7 \sim 78.0 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ であった。また、表中に記載の焼成条件で結晶が析出せず、しかも再封着性が良好であった。

【0079】

一方、試料No.12～14のビスマス系封着材料は、表中に記載の焼成条件で結晶が析出したことに加えて、再封着性が不良であった。試料No.12～14のビスマス系封着材料の再封着性が不良であった理由として、一回目の焼成で既に結晶が析出していたことが挙げられる。試料No.12、13に係るビスマス系ガラスは、ガラス組成として、ZnO+CuOの含量が35%より少ないため、500～30分の焼成でビスマス系封着材料が既に失透し、二回目の焼成でビスマス系ガラスに析出した結晶が更に成長し、ビスマス系封着材料の流動性が損なわれたものと考えられる。試料No.14に係るビスマス系ガラスは、ガラス組成として、ZnO+CuOの含量が50%より多いため、500～30分の焼成でビスマス系封着材料が既に失透し、二回目の焼成でビスマス系ガラスに析出した結晶が更に成長し、ビスマス系封着材料の流動性が損なわれたものと考えられる。

【産業上の利用可能性】

【0080】

以上説明した通り、本発明のビスマス系封着材料は、PDP、FED、VFD等の平面表示装置の封着および水晶振動子、ICパッケージ等の電子部品の封着に好適である。また、本発明のビスマス系封着材料は、(I)PDPの絶縁層や誘電体層の形成材料、(II)VFDの絶縁層の形成材料、(III)磁気ヘッド-コア同士またはコアとスライダの封着材料等に使用可能である。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平09 - 278483 (JP, A)
特開2003 - 095697 (JP, A)
特開2006 - 282501 (JP, A)
特開2006 - 143480 (JP, A)
特開2006 - 137637 (JP, A)
特開2008 - 088023 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C03C 1/00 - 14/00
INTERGLAD