

(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2004-284934

(P2004-284934A)

(43) 公開日 平成16年10月14日(2004.10.14)

| | | |
|----------------------------|------------|-------------|
| (51) Int. Cl. ⁷ | F I | テーマコード (参考) |
| C03C 8/04 | C03C 8/04 | 4G062 |
| H01J 11/02 | H01J 11/02 | 5C040 |
| | H01J 11/02 | B |
| | | D |

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 17 頁)

| | | | |
|--------------|------------------------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2003-103604 (P2003-103604) | (71) 出願人 | 000002200 セントラル硝子株式会社 |
| (22) 出願日 | 平成15年4月8日 (2003.4.8) | | 山口県宇部市大字沖宇部5253番地 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2002-122770 (P2002-122770) | (74) 代理人 | 100108671 弁理士 西 義之 |
| (32) 優先日 | 平成14年4月24日 (2002.4.24) | | |
| (33) 優先権主張国 | 日本国 (JP) | (72) 発明者 | 早川 直也 三重県松阪市大口町1510番地 セントラル硝子株式会社硝子研究所内 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2003-18830 (P2003-18830) | (72) 発明者 | 下岡 泰真 三重県松阪市大口町1510番地 セントラル硝子株式会社硝子研究所内 |
| (32) 優先日 | 平成15年1月28日 (2003.1.28) | | |
| (33) 優先権主張国 | 日本国 (JP) | (72) 発明者 | 松浦 幸浩 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1 (興和一橋ビル) セントラル硝子株式会社内 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無鉛低融点ガラス

(57) 【要約】

【課題】 ガラス基板を被覆、封着するための低融点ガラスであって、実質的にPbOを含まず、PDPパネル用ガラス基板被覆時に、該基板に配した電極線の抵抗が上昇することを抑制した低融点ガラスを提供する。

【解決手段】 ガラス基板表面を直に被覆し、又はガラス基板に配した導電体、半導体パターン上に被覆、隔壁形成、封着するための低融点ガラスであって、成分に電極構成成分を含み、30 ~ 300 における熱膨張係数が65 ~ 100 × 10⁻⁷ / 、軟化点が630 以下で、好ましくは550 以下である低融点ガラス、特に表示パネル用基板に配した透明電極線パターン上に被覆形成するための低融点ガラス。該ガラスに、透明電極成分および/またはバス電極成分を含有させることで、PDPパネル用ガラス基板被覆時に、該基板に配した電極線の抵抗が上昇することを抑制した。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板表面を直に被覆し、又は基板に配した導電体、半導体パターン上に被覆、隔壁形成、封着するための無鉛低融点ガラスであって、 $30 \sim 300$ における熱膨張係数が $65 \sim 100 \times 10^{-7} /$ 、軟化点が 630 以下であることを特徴とする低融点ガラス。

【請求項 2】

基板表面を直に被覆し、又は基板に配した導電体、半導体パターン上に被覆、隔壁形成、封着するための請求項 1 に記載の無鉛低融点ガラスであって、 $30 \sim 300$ における熱膨張係数が $65 \sim 100 \times 10^{-7} /$ 、軟化点が 630 以下であることを特徴とする $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{ZnO} - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ 系低融点ガラス。

10

【請求項 3】

PDP 用の表示パネル用基板に配した透明電極線パターン上に被覆、隔壁形成、封着するための請求項 2 に記載の無鉛低融点ガラスであって、そのガラスの成分組成が、質量百分率 (%) で、 SiO_2 $0.1 \sim 25\%$ 、 B_2O_3 $1 \sim 50\%$ 、 ZnO $1 \sim 45\%$ 、 Bi_2O_3 $20 \sim 90\%$ 、 V_2O_5 $0.1 \sim 40\%$ 、 Nb_2O_5 $0 \sim 5\%$ 、 R_2O ($\text{R} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) $0 \sim 20\%$ 、 RO ($\text{R} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) $0 \sim 20\%$ であり、実質的に PbO を含まないことを特徴とする透明絶縁性被膜形成用低融点ガラス。

【請求項 4】

PDP 用の表示パネル用基板に配した透明電極線パターン上に被覆、隔壁形成、封着するための請求項 2 に記載の無鉛低融点ガラスであって、そのガラスの成分組成が、質量百分率 (%) で、 SiO_2 $0.1 \sim 25\%$ 、 B_2O_3 $1 \sim 40\%$ 、 ZnO $1 \sim 45\%$ 、 Bi_2O_3 $20 \sim 90\%$ 、 V_2O_5 $0.1 \sim 5\%$ 、 Nb_2O_5 $0 \sim 5\%$ 、 R_2O ($\text{R} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) $0 \sim 20\%$ 、 RO ($\text{R} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) $0 \sim 20\%$ であり、実質的に PbO を含まないことを特徴とする透明絶縁性被膜形成用低融点ガラス。

20

【請求項 5】

基板表面を直に被覆し、又は基板に配した導電体、半導体パターン上に被覆、隔壁形成、封着するための無鉛低融点ガラスであって、 $30 \sim 300$ における熱膨張係数が $65 \sim 100 \times 10^{-7} /$ 、軟化点が 550 以下であることを特徴とする低融点ガラス。

30

【請求項 6】

PDP 等の表示パネル用基板に配した透明電極線パターン上に被膜、隔壁形成、封着するための請求項 5 に記載の無鉛低融点ガラスであって、 $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{ZnO}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$ 系であることを特徴とする透明絶縁性被膜形成用低融点ガラス。

【請求項 7】

PDP 等の表示パネル用基板に配した透明電極線パターン上に被膜、隔壁形成、封着するための請求項 5 または請求項 6 に記載の無鉛低融点ガラスであって、そのガラスの成分組成が、質量百分率 (%) で、 SiO_2 $0.1 \sim 10\%$ 、 B_2O_3 $5 \sim 25\%$ 、 ZnO $1 \sim 35\%$ 、 Bi_2O_3 $40 \sim 90\%$ 、 V_2O_5 $0.1 \sim 5\%$ 、 Al_2O_3 $0 \sim 5\%$ 、 Nb_2O_5 $0 \sim 5\%$ 、 R_2O ($\text{R} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) $0 \sim 20\%$ 、 RO ($\text{R} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) $0 \sim 20\%$ であり、実質的に PbO を含まないことを特徴とする透明絶縁性被膜形成用低融点ガラス。

40

【請求項 8】

PDP 用の表示パネル用ガラス基板に配した透明電極線パターン上に被覆、隔壁形成、封着するための請求項 1 に記載の無鉛低融点ガラスであって、成分組成が、質量百分率 (%) で、 SiO_2 $0 \sim 5\%$ 、 B_2O_3 $0 \sim 50\%$ 、 ZnO $5 \sim 50\%$ 、 P_2O_5 $10 \sim 85\%$ 、 CuO $0 \sim 50\%$ 、 SnO $0 \sim 30\%$ 、 TiO_2 $0.1 \sim 10\%$ 、 Nb_2O_5 $0 \sim 5\%$ 、 R_2O ($\text{R} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) $0 \sim 20\%$ 、 RO ($\text{R} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) $0 \sim 20\%$ 、 V_2O_5 $0 \sim 40\%$ であり、実質的に PbO を含まな

50

いことを特徴とする透明絶縁性被膜形成用低融点ガラス。

【請求項 9】

PDP用の表示パネル用ガラス基板に配した透明電極線パターン上に被覆、隔壁形成、封着するための請求項 1 に記載の無鉛低融点ガラスであって、成分組成が、質量百分率 (%) で、 SiO_2 0.1 ~ 15%、 B_2O_3 10 ~ 50%、 ZnO 5 ~ 50%、 R_2O (R = Li, Na, K) 0.1 ~ 20%、 Nb_2O_5 0 ~ 5%、 V_2O_5 0 ~ 40% であり、実質的に PbO を含まないことを特徴とする透明絶縁性被膜形成用低融点ガラス。

【請求項 10】

PDP用の表示パネル用ガラス基板に配した透明電極線パターン上に被覆、隔壁形成、封着するための請求項 1 に記載の無鉛低融点ガラスであって、そのガラスの成分組成が、質量百分率 (%) で、 SiO_2 0.1 ~ 15%、 B_2O_3 10 ~ 50%、 ZnO 5 ~ 50%、 R_2O (R = Li, Na, K) 0 ~ 20%、 Nb_2O_5 0 ~ 5%、 V_2O_5 0.1 ~ 60% であり、実質的に PbO を含まないことを特徴とする透明絶縁性被膜形成用低融点ガラス。 10

【請求項 11】

PDP用の表示パネル用ガラス基板に配した請求項 1 乃至請求項 10 のいずれか 1 項に記載の透明絶縁性被膜形成用低融点ガラスであって、ガラス中に透明電極成分酸化物、0.1 ~ 5 wt% および / またはバス電極線成分酸化物、0.1 ~ 1.5 wt% を含むことを特徴とする無鉛低融点ガラス。 20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ガラス基板表面を直に被覆し、又はガラス基板に配した導電体、半導体パターンを被覆、封着するための低融点ガラスであって、例えば各種表示パネル用基板、特にプラズマディスプレイパネル（以下、PDPと略称する）用の表示パネルガラス基板に配した透明電極線パターンおよびバス電極線パターン上に絶縁性被覆を形成するうえで好適な無鉛低融点ガラスに関する。尚、無鉛低融点ガラスとは、実質的に PbO を含まない低融点ガラスである。

【0002】

【従来の技術】

一般的に、電子材料用基板として、透明なガラス基板、特にソーダ石灰シリカ系ガラス又はそれに類似するガラス（高歪点ガラス）、もしくはアルカリ分の少ない（又は殆ど無い）アルミノ石灰ホウ珪酸系ガラスが多用されている。その熱膨張係数は $30 \sim 300$ においてほぼ $65 \sim 100 \times 10^{-7} /$ であり、この熱膨張係数の値と大きく異なると、形成した被膜の剥離、基板の反り等の弊害が発生する。 30

【0003】

一方、前記ガラスからなる基板の軟化点はほぼ $720 \sim 840$ と高温であるため、焼付け温度も 630 を越えることが多く、焼付け時における基板の変形や熱収縮の問題が発生していた。 40

【0004】

従来、低融点ガラス、例えば基板被覆用低融点ガラスには鉛系のガラスが採用されてきた。鉛成分はガラスを低融点とするうえで重要な成分ではあるものの、人体や環境に与える弊害が大きく、近年その採用を避ける趨勢にある。

【0005】

公知技術についてみれば、特許文献 1 には、 $30 \sim 300$ における熱膨張係数がほぼ $65 \sim 85 \times 10^{-7} /$ である PDP 用封着組成物が開示されている。

【0006】

特許文献 2 には、 Bi_2O_3 、 BaO 、 SrO 、 B_2O_3 等を含むピスマス系ガラス組成物が開示されているが、熱膨張係数が $100 \times 10^{-7} /$ よりも高いことにおいて本発 50

明と相違する。

【0007】

また、特許文献3には、 Bi_2O_3 、 B_2O_3 、 BaO 、 SrO を含むビスマス系ガラス組成物が、開示されているが熱膨張係数が $100 \times 10^{-7} /$ よりも高く焼成温度も500以下である点において本発明と相違する。

【0008】

また、本出願人は、特許文献4において、基板表面を直に被覆し、又は基板に配した導電体、半導体パターンを被覆するための透明かつ電気絶縁性を有する $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{ZnO}$ 系低融点ガラスであって、30 ~ 300における熱膨張係数が $65 \sim 95 \times 10^{-7} /$ 、軟化点が600以下、常温下周波数1MHzにおける誘電率が7.5以下である低融点ガラス、特に表示パネル用基板に配した透明電極線パターン上に被膜形成するための低融点ガラスを開示しているが、 V_2O_5 を必須としないことで本発明と異なる。

【0009】

【特許文献1】

特開平8-26770号公報

【特許文献2】

特開平9-278483号公報

【特許文献3】

特開2000-128574号公報

【特許文献4】

特開2002-12445号公報

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は前記の従来技術とは相違し、ガラス基板表面に直に被覆し、又はガラス基板に配した導電体、半導体パターンを被覆、封着するための低融点ガラスであって、熱膨張係数が基板のそれとほぼ整合し、軟化点が低く、被覆、封着を容易に形成することができる低融点ガラスを提供することを目的とする。

【0011】

更に、PDPパネル基板の製造において、透明電極線およびバス電極線を配したPDPパネル用ガラス基板を被覆時に、ペースト状とした低融点ガラスを塗布後焼成して被覆形成するが、その際に電極線の抵抗が上昇するという従来の問題を解決することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明は、基板表面を直に被覆し、又は基板に配した導電体、半導体パターン上に被覆、隔壁形成、封着するための無鉛低融点ガラスであって、30 ~ 300における熱膨張係数が $65 \sim 100 \times 10^{-7} /$ 、軟化点が630以下であることを特徴とする低融点ガラスである。

【0013】

更に、本発明は、基板表面を直に被覆し、又は基板に配した導電体、半導体パターン上に被覆、隔壁形成、封着するための上記の無鉛低融点ガラスであって、30 ~ 300における熱膨張係数が $65 \sim 100 \times 10^{-7} /$ 、軟化点が630以下であることを特徴とする $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{ZnO} - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ 系低融点ガラスである。

【0014】

更に、本発明は、PDP用の表示パネル用基板に配した透明電極線パターン上に被覆、隔壁形成、封着するための上記の無鉛低融点ガラスであって、そのガラスの成分組成が、質量百分率(%)で、 SiO_2 0.1 ~ 25%、 B_2O_3 1 ~ 50%、 ZnO 1 ~ 45%、 Bi_2O_3 20 ~ 90%、 V_2O_5 0.1 ~ 40%、 Nb_2O_5 0 ~ 5%、 R_2O (R = Li, Na, K) 0 ~ 20%、 RO (R = Mg, Ca, Sr, Ba) 0

～20%であり、実質的にPbOを含まないことを特徴とする透明絶縁性被膜形成用低融点ガラスである。

【0015】

更に、本発明は、PDP用の表示パネル用基板に配した透明電極線パターン上に被覆、隔壁形成、封着するための上記の無鉛低融点ガラスであって、そのガラスの成分組成が、質量百分率(%)で、 SiO_2 0.1～25%、 B_2O_3 1～40%、 ZnO 1～45%、 Bi_2O_3 20～90%、 V_2O_5 0.1～5%、 Nb_2O_5 0～5%、 R_2O (R=Li, Na, K) 0～20%、 RO (R=Mg, Ca, Sr, Ba) 0～20%であり、実質的にPbOを含まないことを特徴とする透明絶縁性被膜形成用低融点ガラスである。

10

【0016】

更に、本発明は、基板表面を直に被覆し、又は基板に配した導電体、半導体パターン上に被覆、隔壁形成、封着するための無鉛低融点ガラスであって、30～300における熱膨張係数が $65 \sim 100 \times 10^{-7} /$ 、軟化点が550以下であることを特徴とする低融点ガラスである。

【0017】

更に、本発明は、PDP等の表示パネル用基板に配した透明電極線パターン上に被膜、隔壁形成、封着するための30～300における熱膨張係数が $65 \sim 100 \times 10^{-7} /$ 、軟化点が550以下である上記の無鉛低融点ガラスであって、 $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{ZnO}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$ 系であることを特徴とする透明絶縁性被膜形成用低融点ガラスである。

20

【0018】

更に、本発明は、PDP等の表示パネル用基板に配した透明電極線パターン上に被膜、隔壁形成、封着するための、30～300における熱膨張係数が $65 \sim 100 \times 10^{-7} /$ 、軟化点が550以下である上記の無鉛低融点ガラスであって、そのガラスの成分組成が、質量百分率(%)で、 SiO_2 0.1～10%、 B_2O_3 5～25%、 ZnO 1～35%、 Bi_2O_3 40～90%、 V_2O_5 0.1～5%、 Al_2O_3 0～5%、 Nb_2O_5 0～5%、 R_2O (R=Li, Na, K) 0～20%、 RO (R=Mg, Ca, Sr, Ba) 0～20%であり、実質的にPbOを含まないことを特徴とする透明絶縁性被膜形成用低融点ガラスである。

30

【0019】

更に、本発明は、PDP用の表示パネル用ガラス基板に配した透明電極線パターン上に被覆、隔壁形成、封着するための、30～300における熱膨張係数が $65 \sim 100 \times 10^{-7} /$ 、軟化点が630以下である無鉛低融点低融点ガラスであって、成分組成が、質量百分率(%)で、 SiO_2 0～5%、 B_2O_3 0～50%、 ZnO 5～50%、 P_2O_5 10～85%、 CuO 0～50%、 SnO 0～30%、 TiO_2 0.1～10%、 Nb_2O_5 0～5%、 R_2O (R=Li, Na, K) 0～20%、 RO (R=Mg, Ca, Sr, Ba) 0～20%、 V_2O_5 0～40%であり、実質的にPbOを含まないことを特徴とする透明絶縁性被膜形成用低融点ガラスである。

【0020】

更に、本発明は、PDP用の表示パネル用ガラス基板に配した透明電極線パターン上に被覆、隔壁形成、封着するための、30～300における熱膨張係数が $65 \sim 100 \times 10^{-7} /$ 、軟化点が630以下である無鉛低融点ガラスであって、成分組成が、質量百分率(%)で、 SiO_2 0.1～15%、 B_2O_3 10～50%、 ZnO 5～50%、 R_2O (R=Li, Na, K) 0.1～20%、 Nb_2O_5 0～5%、 V_2O_5 0～40%であり、実質的にPbOを含まないことを特徴とする透明絶縁性被膜形成用低融点ガラスである。

40

【0021】

更に、本発明は、PDP用の表示パネル用ガラス基板に配した透明電極線パターン上に被覆、隔壁形成、封着するための、30～300における熱膨張係数が $65 \sim 100 \times$

50

10^{-7} / 、軟化点が630 以下である無鉛低融点ガラスであって、そのガラスの成分組成が、質量百分率(%)で、 SiO_2 0.1~15%、 B_2O_3 10~50%、 ZnO 5~50%、 R_2O (R=Li, Na, K) 0~20%、 Nb_2O_5 0~5%、 V_2O_5 0.1~60%であり、実質的にPbOを含まないことを特徴とする透明絶縁性被膜形成用低融点ガラスである。

【0022】

更に、本発明は、PDP用の表示パネル用ガラス基板に配した上記の透明絶縁性被膜形成用低融点ガラスであって、ガラス中に透明電極成分酸化物、0.1~5wt%および/またはバス電極線成分酸化物、0.1~1.5wt%を含むことを特徴とする無鉛低融点ガラスである。

10

【0023】

【発明の実施の形態】

本発明の無鉛低融点ガラスを封着、被覆または隔壁形成に用いるときは、粉末化して使用される。この粉末化されたガラスは、通常、必要に応じて低膨張セラミックスフィラー、耐熱顔料等と混合され、次に有機オイルと混練してペースト化される。

【0024】

本発明におけるガラス基板としては透明なガラス基板、特にソーダ石灰シリカ系ガラス、または、それに類似するガラス(高歪点ガラス)、あるいは、アルカリ分の少ない(又は殆ど無い)アルミノ石灰ホウ珪酸系ガラスが多用されており、その熱膨張係数は30 ~ 300 において、ほぼ $65 \sim 100 \times 10^{-7}$ / であり、本発明の低融点ガラスも、それに近似させることにより、形成した被覆の剥離、基板の反り等の弊害を防ぐものである。

20

【0025】

また、前記ガラス基板の軟化点はほぼ720~840 であり、これに対し本発明の低融点ガラスは630 以下と充分低くすることにより、焼付け温度も630 以下とすることができ、焼付けに際する基板の軟化変形、熱収縮を抑制することができる。特に、本発明における軟化点550 以下の低融点ガラスは、焼付け温度を550 以下にまで下げることができ、前記基板の軟化変形、熱収縮を抑制する効果が大きい。

【0026】

本発明の低融点ガラスを用いることにより、上記物性を満足し得、実質的にPbOを含まないことにより、人体や環境に与える影響を皆無とすることができる。実質的にPbOを含まないとは、PbOがガラス原料中に不純物として混入する程度の量、即ち、低融点ガラス中における0.3wt%以下の範囲であれば、先述した弊害、すなわち人体、環境に対する影響、絶縁特性等に与える影響は殆どなく、実質的にPbOを含まないと称せられる。

30

【0027】

本発明の低融点ガラスは、基板表面に直接に被覆形成してガラス基板の光学特性を変更する等、各種機能性被覆を形成する場合にも適用できる。あるいは、ガラス基板に、低融点ガラス粉にシリカ微粉、アルミナ微粉等を適宜混入したものを膜付けすれば、日射や照明による眩光を緩和するフロスト調ガラスとすることもできる等、適用範囲は広い。

40

【0028】

低融点ガラスは、ガラス基板表面を直に被覆し、又はガラス基板に配した導電体、半導体パターンを被覆、封着するため使用される、ガラス基板に比べてかなり低い温度で軟化する軟化点の低いガラスである。軟化点を630 以下、好ましくは、550 以下に低くするためには、低融点ガラスにおける成分組成の範囲は以下の範囲とするのがよい。

【0029】

即ち、本発明に低融点ガラスにおける、30 ~ 300 における熱膨張係数が $65 \sim 100 \times 10^{-7}$ / 、軟化点を630 以下とする好ましい低融点ガラスは、その成分組成が、質量百分率(%)で、 SiO_2 0.1~25%、 B_2O_3 1~50%、 ZnO 1~45%、 Bi_2O_3 20~90%、 V_2O_5 0.1~40%、 Nb_2O_5 0

50

～ 5 %、 R_2O ($R = Li, Na, K$) 0 ~ 20 %、 RO ($R = Mg, Ca, Sr, Ba$) 0 ~ 20 % であり、実質的に PbO を含まないことを特徴とする。

【0030】

更に、本発明に低融点ガラスにおける、30 ~ 300 における熱膨張係数が $65 \sim 100 \times 10^{-7} /$ 、軟化点を 630 以下とする好ましい低融点ガラスは、その成分組成が、質量百分率 (%) で、 SiO_2 0.1 ~ 25 %、 B_2O_3 1 ~ 40 %、 ZnO 1 ~ 45 %、 Bi_2O_3 20 ~ 90 %、 V_2O_5 0.1 ~ 5 %、 Nb_2O_5 0 ~ 5 %、 R_2O ($R = Li, Na, K$) 0 ~ 20 %、 RO ($R = Mg, Ca, Sr, Ba$) 0 ~ 20 % であり、実質的に PbO を含まないことを特徴とする。

【0031】

SiO_2 はガラスの形成成分であり、安定したガラスを形成するうえで必須とし、ガラス中 0.1 ~ 25 % (質量百分率 (%))、以下においても同様である) の範囲で含有させる。0.1 % 未満では、ガラスが不安定となり、失透を生じ易い。他方、25 % を越えるとガラスの軟化点が上昇し、成形性、作業性を困難とする。

【0032】

また、PDP の製作においては、電極線パターン上に一旦絶縁性被膜を形成後、パネル周縁部の電極線取り出し部を形成すべく、該部に被覆した絶縁性被膜を酸により溶解除去する作業操作を行うが、 SiO_2 が過多であると必要以上に耐酸性が増大し、前記酸による溶解が困難になるので 25 % 以下とするのが好ましい。なお、 SiO_2 量の 1/2 重量以下、かつガラス中 5 % 以下の範囲で Al_2O_3 を置換導入してもよい。 Al_2O_3 が 5 % を超えると失透が生じる。また、 SiO_2 量の 1/2 重量を超えると必要以上に耐酸性が増大し、前記酸による溶解が困難になる。

【0033】

B_2O_3 は SiO_2 と同様、ガラス形成成分であり、添加することによって、ガラス溶融を容易とし、ガラスの熱膨張係数の過度の上昇を抑え、かつ、焼付け時にガラスに適度の流動性を与える効果があり、ガラス中 1 ~ 50 %、好ましくは 1 ~ 40 % の範囲で含有させる。1 % 未満ではガラスが不安定となり、失透が生じ易い。他方 40 %、特に 50 % を越えるとガラスの軟化点が上昇する。

【0034】

ZnO はガラスの軟化点を下げ、溶融時に適度の流動性を与え、形成するガラスの熱膨張係数を適宜範囲に調整する成分であり、ガラス中 1 ~ 45 % の範囲で含有させる。1 % 未満では上記作用を発揮し得ず、他方 45 % を超えるとガラス状態が不安定となり失透を生じ易い。

【0035】

Bi_2O_3 はガラスの軟化点を下げ、溶融時に適度に流動性を与え、形成するガラスの熱膨張係数を適宜範囲に調整する成分であり、ガラス中 20 ~ 90 % の範囲で含有させる。20 % 未満では上記作用を発揮し得ず、他方、90 % を越えると熱膨張係数が高くなりすぎ、所望の熱膨張係数が得られない。

【0036】

V_2O_5 はガラスの着色を抑制する成分であり、ガラス中 0.1 ~ 40 %、好ましくは 0.1 ~ 5 % の範囲で含有させる。0.1 % 未満では上記作用を発揮し得ず、他方 5 %、特に 40 % を越えるとガラスが黒色に着色する。

【0037】

更に、上記のガラス形成成分における、 SiO_2 0.1 ~ 10 %、 B_2O_3 5 ~ 25 %、 ZnO 1 ~ 35 %、 Bi_2O_3 40 ~ 90 %、 V_2O_5 0.1 ~ 5 %、 Al_2O_3 0 ~ 5 %、 Nb_2O_5 0 ~ 5 %、 R_2O ($R = Li, Na, K$) 0 ~ 20 %、 RO ($R = Mg, Ca, Sr, Ba$) 0 ~ 20 % の組成範囲において、30 ~ 300 における熱膨張係数が $65 \sim 100 \times 10^{-7} /$ 、軟化点が 550 以下である極めて軟化点の低い PDP 等の表示パネル用基板に配した透明電極線パターン上に被膜、隔壁形成、封着するための低融点ガラスを得ることが可能となる。

10

20

30

40

50

【0038】

なお、前述した様にPbOについては、ガラス原料やカレット中に不純物として混入する程度の量として、低融点ガラス中に0.3%以下の含有であれば、先述した弊害、すなわち人体、環境に対する影響、絶縁特性等に与える影響は殆どなく、実質的にPbOを有さない無鉛低融点ガラスと称せられる。

【0039】

表示パネル用基板に配した透明電極線パターンおよびバス電極線パターン上に絶縁被膜を形成するガラスの場合、上記熱膨張係数、軟化点を損なわない範囲で、透明電極線成分酸化物(例えば In_2O_3 および/または SnO_2)0.1~5%、および/またはCu、Ag、Cu-Agなどのバス電極線成分酸化物(例えばCuOおよび/または Ag_2O)0.1~1.5%の範囲で含むことが好ましい。

10

【0040】

本発明の無鉛低融点ガラスに透明電極成分酸化物、バス電極成分酸化物を前述の範囲で加えることで、透明電極線、バス電極線を配したPDPパネル用ガラス基板に、ペースト状とした低融点ガラスを塗布後焼成し低融点ガラス層を被覆形成した後に、前記透明電極線、バス電極線の抵抗が上昇するという問題を解決することができる。透明電極成分酸化物では、0.1%未満の添加率では、抵抗の上昇の抑制が小さく、5%を超えるとガラスに失透を生じる。バス電極成分酸化物では、0.1%未満では添加した効果が発揮されない。しかしながら、1.5%を超えるとガラスが着色する不具合が発生する。

【0041】

透明電極線成分酸化物、バス電極成分酸化物を上記範囲の下限、0.1%以上で含有させることにより、ガラスと透明電極線、および/またはバス電極線の相互浸食を効果的に抑制でき、他方それら電極線成分酸化物を上記範囲の上限を越えて含有させると、ガラスの熱物性を損じたり、形成したガラスが顕著な着色を呈する等の不都合が生ずる。特にCuOの前期範囲での含有はPDPにおける青色発光を顕示するフィルター作用があり、青色発光がやや劣るPDPにおいては格好の光選択透過材料でもある。

20

【0042】

また、ガラス基板表面に直接膜付けするケースにおいて、先述した特性を損なわない範囲でガラスを着色したり、紫外線吸収性能、赤外線遮断性能等を付与するうえで、 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、CoO、 CeO_2 、 Sb_2O_3 等を添加することができるが、それら添加成分の合計は、所望の熱物性を得、着色を抑制するために、1%以下とすべきである。

30

【0043】

更にPDPに代表されるような、基板に配した導電体、半導体パターンを被覆するために透明、電気絶縁性の低融点ガラスを適用するケースについては、以下にPDPの前面基板を被覆する例を代表例として具体的実施例を詳述する。

【0044】

【実施例】

〔PDP用前面ガラス基板〕

前面ガラス基板は、クリアーなソーダ石灰系ガラスあるいはそれに組成、熱物性等が類似したガラスからなる。前面ガラス基板の表面(片面)にはパターンニングされた透明電極線、例えば酸化インジウム-錫(ITO)系、または酸化錫(SnO_2)系の電極線をスパッタリング法やCVD法により施す。

40

【0045】

更に、透明電極線の一部を覆って、バス電極線としてクロム-銅-クロム(Cr-Cu-Cr)[もしくは銅に代わり銀、アルミニウムが使用される]が形成される。その上層に本発明にかかる低融点ガラスよりなる透明絶縁性被覆(以下絶縁性被覆という)を施す。絶縁性被覆は、予め製造、整粒した低融点ガラス粉とペーストオイルからなる混合物をスクリーン印刷等により前面基板および透明電極線上に塗布し、630以下で焼付けて厚み30 μm 程度の厚膜を形成する。前記30 μm 程度の厚みはガス放電による表示性能、長期安定性を発揮させるうえで必要かつ十分な厚みとされる。

50

【0046】

更に、絶縁性被覆を覆って、スパッタリング法等により保護マグネシア層を被覆することによりPDP用前面ガラス基板の製作を完了するものである。

【0047】

なお、ディスプレイパネル形成後、電極線上に一旦形成された絶縁性被覆の局部、詳しくは、電極線と外部リード線を接続する電極線取り出し部を形成すべく、該部の絶縁性被覆を酸により溶解除去するケースもあり、この場合、絶縁性被覆の酸溶解性も考慮されねばならない。

【0048】

以下に、絶縁性被覆として本発明の低融点ガラスを採用した実施例を示す。

10

【0049】

〔低融点ガラス混合ペーストの作製〕

SiO₂源として微粉珪砂を、B₂O₃源としてほう酸を、Al₂O₃源として酸化アルミニウムを、ZnO源として亜鉛華を、BaO源として炭酸バリウムを、MgO源として炭酸マグネシウムを、CaO源として炭酸カルシウムを、SrO源として炭酸ストロンチウムを、Bi₂O₃源として酸化ビスマス、Li₂O源として炭酸リチウムを、Na₂O源として炭酸ナトリウムを、K₂O源として炭酸カリウムを、PbO源として鉛丹、P₂O₅源としてオルトリン酸を、In₂O₃源として酸化インジウムを、SnO源として酸化錫を、CuO源として酸化銅を、Ag₂O源として硝酸銀を使用し、これらを所望の低融点ガラス組成となるべく調合したうえで、白金ルツボに投入し、電気加熱炉内で1000～1100、1～2時間で加熱溶解して表1の実施例1～5、表2の比較例1～5、表3の実施例6～10、表4の比較例6～10、表5の実施例11～15、表6の比較例11～16に示す組成のガラスを得た。

20

【0050】

ガラスの一部は型に流し込み、ブロック状にして熱物性（熱膨張係数、軟化点）測定用に供した。残余のガラスは急冷双ロール成形機にてフレーク状とし、粉碎装置で平均粒径2～4μm、最大粒径15μm未満の粉末状に整粒した。

【0051】

次いで、テルピネオールとブチルカルビトールアセテートからなるペーストオイルにバインダーとしてのエチルセルロースと上記ガラス粉を混合し、粘度、300±50ポイズ程度のスクリーン印刷に適するペーストを調製した。

30

【0052】

〔絶縁性被覆の形成〕

厚み2～3mm、サイズ150mmのソーダ石灰系ガラス基板に、スパッタリング法によりITOパターン膜を成膜後、焼付け後の膜厚が約30μmとなるべく勘案して目の開き、メッシュサイズ250のスクリーンを用いて前記ペーストをスクリーン印刷により塗布した。

【0053】

次いで、乾燥後、630以下で60分間焼付けて、絶縁性被覆を形成した。

【0054】

得られた試料について以下の試験に供した。

40

【0055】

〔熱膨張係数の測定〕

前記熱物性測定用ガラスブロックを所定寸法に切断、研磨して熱膨張係数測定試料を作製し、これを熱膨張計にセットして5 / 分の速度で昇温して伸び量を測定、記録し、30～300の平均熱膨張係数 $\times 10^{-7} /$ を算出した。基板の熱膨張係数と近似させることが重要であり、が65～100の範囲において好適である。

【0056】

〔軟化点の測定〕

常法により、ガラスブロックからのガラスを加熱して所定太さ、寸法のガラスビームを作

50

製し、リトルトン粘度計にセットして昇温し、粘度係数 $= 10^7 \cdot 6$ に達したときの温度、すなわち軟化点を測定した。軟化点は 630 以下、好ましくは 550 以下とするものである。

【0057】

〔可視光透過率の測定〕

ITO膜、絶縁性被覆を形成したガラス基板（ガラス基板厚み 3 mm、可視光透過率 86%）について常法に基づき、分光光度計により透過率を測定し、可視域における平均透過率を算定した。可視光透過率は 70% 以上が良好とされる。

【0058】

〔ITO膜の抵抗上昇率の測定〕

前記ガラス基板にITO膜、絶縁性被覆を形成後、更に前項で絶縁性被覆を除去した後の、それぞれのITO膜の電気抵抗値を4探針法にて測定した。なお、ITO膜の電気抵抗値は絶縁性被覆形成に際して該被覆とITOとの成分相互侵食により増大する。

10

【0059】

絶縁性被覆除去後のITO膜抵抗値/当初のITO膜抵抗値より上昇率(%)を算定した。なお、抵抗上昇率は 250% 以下が良好とされる。

【0060】

〔バス電極との反応〕

30 × 30 mmサイズのガラス基板上で厚膜を焼成後、顕微鏡による外観検査でバス電極周辺に 30 μm 以上の泡が無いものを、有るものを × とした。

20

【0061】

〔結果〕

低融点ガラス組成および、各種試験結果を表に示す。

【0062】

表1における実施例1～5に示すように、本発明の組成範囲内においては、軟化点が 630 以下であり、好適な熱膨張係数 ($65 \sim 100 \times 10^{-7} /$) および可視光透過率 (70% 以上) を有し、またITO (スズとインジウムからなる透明導電酸化被膜) と絶縁性被覆との成分相互侵食によるITOの抵抗の上昇も低く (250% 以下)、バス電極との反応も抑制される等、全てにわたり優れており、透明な絶縁性被覆形成用低融点ガラス、特にPDP全面ガラス基板用の低融点ガラスとして好適である。

30

【0063】

〔表1〕

〔表 1〕

| 実施例 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | | |
|---------------|--------------------------------|------|------|------|------|------|----|
| | SiO ₂ | 21.5 | 3.5 | 6.2 | 1.0 | 19.6 | |
| | B ₂ O ₃ | 3.0 | 36.9 | 24.5 | 6.6 | 5.0 | |
| ガラス組成 | ZnO | 32.5 | 35.1 | 43.1 | 3.4 | 34.7 | 10 |
| (重量%) | Bi ₂ O ₃ | 42.0 | 22.5 | 24.5 | 86.1 | 40.3 | |
| | V ₂ O ₅ | 0.2 | 0.5 | 1.5 | 0.2 | 0.1 | |
| | Al ₂ O ₃ | 0.3 | — | — | 0.5 | — | |
| | SnO | 0.1 | — | — | — | 0.1 | |
| | In ₂ O ₃ | 0.2 | 1.5 | 0.1 | 2.0 | — | |
| | CuO | 0.2 | 0.5 | 0.1 | — | 0.2 | |
| | Ag ₂ O | — | — | — | 0.2 | — | 20 |
| 熱膨張係数 (α) | 65 | 79 | 72 | 100 | 66 | | |
| 軟化点 (℃) | 625 | 550 | 591 | 411 | 610 | | |
| 可視光透過率 (%) | 71 | 75 | 73 | 80 | 72 | | |
| ITOの抵抗上昇率 (%) | 200 | 210 | 200 | 250 | 200 | | |
| 赤褐色の着色 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | | |
| 安定性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | 30 | |

【 0 0 6 4 】

他方、本発明の組成範囲を外れる表 2 における比較例 1 ~ 5 は、好ましい物性値、PDP 等の基板被覆用低融点ガラスとしての好ましい特性を示さず、PDP 等の基板被覆用低融点ガラスとして適用し得ない。

【 0 0 6 5 】

【 表 2 】

〔表 2〕

| 比較例 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | |
|--------------------------------|----------|------|------|------|------|----|
| ガラス組成 (重量%) | | | | | | |
| SiO ₂ | 26.0 | — | 0.9 | 13.0 | 0.7 | |
| B ₂ O ₃ | 10.0 | 43.0 | 4.2 | 15.0 | 0.8 | |
| ZnO | 61.0 | 51.0 | 3.6 | 53.0 | — | 10 |
| Bi ₂ O ₃ | 3.0 | 6.0 | 91.3 | 18.0 | 92.5 | |
| V ₂ O ₅ | — | — | — | — | — | |
| In ₂ O ₃ | — | — | — | — | 5.5 | |
| CuO | — | — | — | 2.0 | — | |
| Ag ₂ O | — | — | — | — | — | |
| SnO | — | — | — | — | 0.5 | 20 |
| 熱膨張係数 | 43 | * | 102 | 51 | * | |
| 軟化点 (°C) | 672 | * | 438 | 640 | * | |
| 可視光透過率 (%) | 61 | * | 72 | 53 | * | |
| ITOの抵抗上昇率 (%) | 260 | * | 440 | 280 | * | |
| バス電極との反応 | ○ | * | × | ○ | * | |
| 赤褐色の着色 | 有 | * | 有 | 有 | * | 30 |
| 安定性 | ○ | * | × | ○ | * | |
| | In, V 不含 | | α 高い | | | |

比較例 4 はガラス化せず。

【 0 0 6 6 】

表 3 における実施例 6 ~ 10 に示すように、本発明の組成範囲内においては、軟化点が 550 以下であり、好適な熱膨張係数 ($65 \sim 100 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$) および可視光透過率 (70% 以上) を有し、また ITO と絶縁性被覆との成分相互侵食による ITO の抵抗の上昇も低く (250% 以下)、バス電極との反応も抑制される等、全てにわたり優れており、透明な絶縁性被覆形成用低融点ガラス、特に PDP 全面ガラス基板用の低融点ガラスとして好適である。

【 0 0 6 7 】

【 表 3 】

〔表 3〕

| 実施例 | | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | |
|---------------|--------------------------------|------|------|------|------|------|----|
| | SiO ₂ | 2.5 | 9.3 | 3.1 | 3.2 | 0.7 | |
| | B ₂ O ₃ | 24.3 | 10.5 | 14.2 | 12.2 | 6.2 | |
| ガラス組成 | ZnO | 32.0 | 26.7 | 14.2 | 10.2 | 3.0 | 10 |
| (重量%) | Bi ₂ O ₃ | 40.8 | 52.7 | 67.4 | 72.0 | 86.0 | |
| | V ₂ O ₅ | 0.1 | 0.2 | 0.5 | 0.5 | 1.1 | |
| | Al ₂ O ₃ | 0.0 | — | — | 0.2 | 0.5 | |
| | SnO | 0.1 | — | — | — | — | |
| | In ₂ O ₃ | 0.1 | 0.5 | 0.5 | 1.5 | 2.0 | |
| | CuO | 0.1 | 0.1 | 0.1 | — | 0.5 | |
| | Ag ₂ O | — | — | — | 0.2 | — | 20 |
| 熱膨張係数 (α) | | 65 | 70 | 79 | 90 | 100 | |
| 軟化点 (°C) | | 550 | 542 | 501 | 456 | 411 | |
| 可視光透過率 (%) | | 71 | 72 | 76 | 79 | 80 | |
| ITOの抵抗上昇率 (%) | | 180 | 180 | 200 | 220 | 250 | |
| 赤褐色の着色 | | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | |
| 安定性 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | 30 |

【 0 0 6 8 】

他方、本発明の組成範囲を外れる表 4 における比較例 6 ~ 10 は、好ましい物性値、PDP 等の基板被覆用低融点ガラスとしての好ましい特性を示さず、PDP 等の基板被覆用低融点ガラスとして適用し得ない。

【 0 0 6 9 】

【 表 4 】

〔表4〕

| 比較例 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|--------------------------------|------|------|------|------|------|
| ガラス組成 (重量%) | | | | | |
| SiO ₂ | 6.1 | 11.0 | 8.0 | 2.0 | 0.5 |
| B ₂ O ₃ | 23.6 | 15.1 | 12.2 | 29.5 | 1.0 |
| ZnO | 32.1 | 32.3 | 38.7 | 16.3 | -- |
| Bi ₂ O ₃ | 38.2 | 41.6 | 41.1 | 52.2 | 92.5 |
| V ₂ O ₅ | -- | -- | -- | -- | -- |
| In ₂ O ₃ | -- | -- | -- | -- | 5.5 |
| CuO | -- | -- | -- | -- | -- |
| Ag ₂ O | -- | -- | -- | -- | -- |
| SnO | -- | -- | -- | -- | 0.5 |
| 熱膨張係数 | 60 | 59 | 59 | 65 | * |
| 軟化点 (°C) | 557 | 567 | 556 | 555 | * |
| 可視光透過率 (%) | 70 | 65 | 71 | 72 | * |
| ITOの抵抗上昇率 (%) | 260 | 230 | 260 | 280 | * |
| バス電極との反応 | × | × | × | × | * |
| 赤褐色の着色 | 有 | 有 | 有 | 有 | * |
| 安定性 | ○ | ○ | × | ○ | * |

比較例10はガラス化せず。

【0070】

表5における実施例11~15に示すように、本発明の組成範囲内においては、軟化点が630以下であり、好適な熱膨張係数(65~100×10⁻⁷/°C)を有し、またITOと絶縁性被覆との成分相互侵食によるITOの抵抗の上昇も低く(250%以下)、バス電極との反応も抑制される等、全てにわたり優れており、透明な絶縁性被覆形成用低融点ガラス、特にPDP全面ガラス基板用の低融点ガラスとして好適である。

【0071】

【表5】

〔表 5〕

| 実施例 | 1 1 | 1 2 | 1 3 | 1 4 | 1 5 | |
|---------------|--------------------------------|------|------|------|------|------|
| | SiO ₂ | — | — | — | — | 1.6 |
| | B ₂ O ₃ | 2.7 | — | — | 2.0 | 45.2 |
| ガラス組成 | ZnO | 6.3 | 45.0 | 13.0 | — | 36.5 |
| (%) | P ₂ O ₅ | 49.1 | 48.5 | 81.0 | 51.3 | 10.1 |
| | V ₂ O ₅ | — | 0.5 | 0.5 | 0.2 | 0.1 |
| | Al ₂ O ₃ | 0.1 | — | — | 0.3 | — |
| | Nb ₂ O ₅ | 0.2 | — | — | 0.2 | — |
| | SnO | 26.1 | — | — | — | 0.1 |
| | CuO | 0.1 | 0.5 | 0.5 | 44.3 | 0.1 |
| | TiO ₂ | 0.5 | 3 | 1.0 | — | 0.2 |
| | Na ₂ O | — | — | 0.5 | — | 6.0 |
| | BaO | 13.9 | 0.5 | 1.5 | — | 0.0 |
| | In ₂ O ₃ | 1.0 | 2.0 | 2.0 | 1.5 | 0.1 |
| | Ag ₂ O | — | — | — | 0.2 | — |
| 熱膨張係数 (α) | 88 | 73 | 100 | 100 | 66 | |
| 軟化点 (°C) | 501 | 460 | 495 | 520 | 617 | |
| ITOの抵抗上昇率 (%) | 200 | 210 | 250 | 250 | 200 | |
| バス電極との反応 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | |
| 安定性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | |

10

20

30

40

【 0 0 7 2 】

他方、本発明の組成範囲を外れる表 6 における比較例 1 1 ~ 1 6 は、好ましい物性値、PDP 等の基板被覆用低融点ガラスとしての好ましい特性を示さず、PDP 等の基板被覆用低融点ガラスとして適用し得ない。

【 0 0 7 3 】

【 表 6 】

〔表6〕

| 比較例 | 1 1 | 1 2 | 1 3 | 1 4 | 1 5 | 1 6 |
|-------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| ガラス組成 (%) | | | | | | |
| SiO ₂ | — | — | 8.0 | — | — | — |
| B ₂ O ₃ | 1.4 | — | — | 2.0 | 55.2 | 19.0 |
| ZnO | 3.3 | 63.0 | 3.0 | 1.5 | 35.5 | 6.0 |
| P ₂ O ₅ | 44.2 | 33.0 | 88.0 | 40.0 | 7.1 | 8.0 |
| CuO | 0.1 | 0.5 | — | 55.0 | — | — |
| SnO | 36.0 | — | — | — | — | — |
| TiO ₂ | 15.0 | 3 | — | — | 0.2 | — |
| V ₂ O ₅ | — | — | — | — | — | 44.0 |
| Na ₂ O | — | 0.5 | 1.0 | 1.5 | 2.0 | 23.0 |
| 熱膨張係数 (α) | 90 | 84 | * | 116 | 62 | * |
| 軟化点 (°C) | 495 | 483 | * | 450 | 654 | * |
| ITOの抵抗上昇率 (%) | 260 | 280 | * | 350 | 200 | * |
| 安定性 | × | × | * | ○ | ○ | * |

注) 比較例 1 3、1 6 はガラス化せず。

【0074】

【発明の効果】

本発明の無鉛低融点ガラスは、着色がなく適度な熱膨張係数、低い軟化点、優れた電極との反応抑制効果を有し、実質的にPbOを含まないことにより、人体や環境に与える影響を皆無とすることができ、このガラスを用いることは、PDP、蛍光表示管等における封着、被覆、隔壁形成等に有用である。

【0075】

また、該無鉛低融点ガラスにガラスに、透明電極成分および/またはバス電極成分を含有させることで、透明電極線およびバス電極線を配したPDPパネル用ガラス基板被覆時に、該基板に配した電極線の抵抗が上昇することを抑制した。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4G062 AA08 AA09 BB05 BB09 CC08 DA02 DA03 DA04 DB01 DB02
DB03 DC03 DC04 DC05 DD01 DD02 DD03 DD04 DD05 DD06
DD07 DE02 DE03 DE04 DE05 DF01 EA01 EA02 EA03 EA04
EB01 EB02 EB03 EB04 EC01 EC02 EC03 EC04 ED01 ED02
ED03 ED04 EE01 EE02 EE03 EE04 EF01 EF02 EF03 EF04
EG01 EG02 EG03 EG04 FA01 FB01 FB02 FB03 FC01 FD01
FE01 FE02 FE03 FE04 FF02 FF03 FF04 FF05 FG01 FG02
FG03 FH01 FJ01 FK01 FL01 GA04 GA05 GA06 GA07 GB01
GC01 GD01 GE01 HH01 HH03 HH05 HH07 HH09 HH11 HH13
HH15 HH17 HH20 JJ01 JJ03 JJ05 JJ07 JJ10 KK01 KK03
KK05 KK07 KK10 MM06 MM07 MM08 MM09 MM10 NN26 NN29
NN32 NN33 NN34
5C040 GD07 GF18 HA02 KA08 KA09 KB02 KB11 KB19 KB28 KB29
MA10