

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3666054号  
(P3666054)

(45) 発行日 平成17年6月29日(2005.6.29)

(24) 登録日 平成17年4月15日(2005.4.15)

(51) Int.C1.<sup>7</sup>

F 1

C03C 3/085  
H01J 11/02C03C 3/085  
H01J 11/02

Z

請求項の数 2 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平7-113835  
 (22) 出願日 平成7年4月14日(1995.4.14)  
 (65) 公開番号 特開平8-290938  
 (43) 公開日 平成8年11月5日(1996.11.5)  
 審査請求日 平成13年10月23日(2001.10.23)

(73) 特許権者 000232243  
 日本電気硝子株式会社  
 滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号  
 (72) 発明者 三和 義治  
 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 若木 純造  
 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 旭 和彦  
 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 前田 仁志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】基板用ガラス

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

重量百分率で、 $\text{SiO}_2$  50 ~ 65 %、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  3 ~ 14 %、 $\text{MgO}$  0 ~ 4 %、 $\text{CaO}$  0 ~ 2.9 %、 $\text{SrO}$  2 ~ 13 %、 $\text{BaO}$  2 ~ 13 %、 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$  17 ~ 27 %、 $\text{Li}_2\text{O}$  0 ~ 1 %、 $\text{Na}_2\text{O}$  2 ~ 10 %、 $\text{K}_2\text{O}$  2 ~ 13 %、 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  7 ~ 15 %、 $\text{ZrO}_2$  1 ~ 9 %、 $\text{TiO}_2$  0 ~ 5 %、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  0 ~ 1 %、 $\text{As}_2\text{O}_3$  0 ~ 1 %の組成を有することを特徴とする基板用ガラス。

## 【請求項2】

重量百分率で、 $\text{SiO}_2$  51 ~ 64 %、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  3 ~ 14 %、 $\text{MgO}$  0 ~ 3.5 %、 $\text{CaO}$  0 ~ 2.8 %、 $\text{SrO}$  3 ~ 12 %、 $\text{BaO}$  3 ~ 12 %、 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$  17 ~ 27 %、 $\text{Li}_2\text{O}$  0 ~ 1 %、 $\text{Na}_2\text{O}$  2.5 ~ 9 %、 $\text{K}_2\text{O}$  3 ~ 12 %、 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  7 ~ 15 %、 $\text{ZrO}_2$  1.5 ~ 8 %、 $\text{TiO}_2$  0.1 ~ 4 %、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  0 ~ 1 %、 $\text{As}_2\text{O}_3$  0 ~ 1 %の組成を有することを特徴とする請求項1の基板用ガラス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【産業上の利用分野】

本発明は、基板用ガラスに関し、特にプラズマディスプレイパネルの基板材料として好適な基板用ガラスに関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

従来よりプラズマディスプレイパネルの基板としては、建築窓用ソーダライムガラス板が使用されており、この基板表面に、Al、Ni、Ag、ITO、ネサ膜等からなる電極や絶縁ペーストを500～600の温度で焼き付けることによって回路が形成される。その後、500～600の温度でフリットシールすることによってプラズマディスプレイが作製される。

## 【0003】

そのためこの種の基板用ガラスには、一般に次のような特性を満足することが要求される。

10

## 【0004】

1 500～600、特に570以上の温度で熱処理する際の熱収縮を小さくするため、歪点が570以上であること。

## 【0005】

2 熱膨張係数が、絶縁ペーストやシーリングフリットのそれと整合しているため反りが発生しないこと。つまり $75 \sim 95 \times 10^{-7}/$ の熱膨張係数を有すること。

## 【0006】

3 ネサ膜等の薄膜電極と、ガラス中のアルカリ成分が反応すると、電極材料の電気抵抗値が変化してしまうため、ガラスの体積抵抗率が、150で $10^{10} \cdot \text{cm}$ 以上と高く、アルカリ成分が薄膜電極と反応しないこと。

20

## 【0007】

## 【発明が解決しようとする課題】

建築窓用ソーダライムガラスは、約 $89 \times 10^{-7}/$ の熱膨張係数を有しており、これをプラズマディスプレイパネルの基板として用いても反りは発生しないが、歪点が500程度と低いため、570～600の温度で熱処理する際の熱収縮が大きいという欠点を有している。

## 【0008】

またソーダライムガラスは、体積抵抗率が比較的低く、しかも化学的耐久性に乏しいため、長期間の保管、使用によって表面に焼けが発生し、プラズマディスプレイの表示画面が見づらくなるという欠点も有している。

30

## 【0009】

本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、その目的とするところは、570以上の温度で熱処理しても熱収縮が小さく、また $75 \sim 95 \times 10^{-7}/$ の熱膨張係数を有し、しかもソーダライムガラスに比べて体積抵抗率が高く、化学的耐久性に優れた基板用ガラスを提供することである。

## 【0010】

## 【課題を解決するための手段】

本発明の基板用ガラスは、重量百分率で、 $\text{SiO}_2$  50～65%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$   $\frac{3 \sim 1}{4 \sim 1}$  %、 $\text{MgO}$  0～4%、 $\text{CaO}$  0～2.9%、 $\text{SrO}$  2～13%、 $\text{BaO}$  2～13%、 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$  17～27%、 $\text{Li}_2\text{O}$  0～1%、 $\text{Na}_2\text{O}$  2～10%、 $\text{K}_2\text{O}$  2～13%、 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  7～15%、 $\text{ZrO}_2$  1～9%、 $\text{TiO}_2$  0～5%、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  0～1%、 $\text{As}_2\text{O}_3$  0～1%の組成を有することを特徴とし、好ましくは、重量百分率で、 $\text{SiO}_2$  51～64%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  3～14%、 $\text{MgO}$  0～3.5%、 $\text{CaO}$  0～2.8%、 $\text{SrO}$  3～12%、 $\text{BaO}$  3～12%、 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$  17～27%、 $\text{Li}_2\text{O}$  0～1%、 $\text{Na}_2\text{O}$  2.5～9%、 $\text{K}_2\text{O}$  3～12%、 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  7～15%、 $\text{ZrO}_2$  1.5～8%、 $\text{TiO}_2$  0.1～4%、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  0～1%、 $\text{As}_2\text{O}_3$  0～1%の組成を有することを特徴とする。

40

## 【0011】

## 【作用】

50

以下、本発明の基板用ガラスの各成分を上記のように限定した理由を説明する。

【0012】

$\text{SiO}_2$  は、ガラスのネットワークフォーマーであり、その含有量は 50 ~ 65 %、好ましくは 51 ~ 64 % である。50 % より小さいと、ガラスの歪点が低くなるため、熱収縮が大きくなり、一方、65 % より多いと、熱膨張係数が小さくなりすぎる。

【0013】

$\text{Al}_2\text{O}_3$  は、ガラスの歪点を高めるための成分であり、その含有量は 2 ~ 15 %、好ましくは 3 ~ 14 % である。2 % より小さいと、上記効果が得られず、一方、15 % より多いと、熱膨張係数が小さくなりすぎる。

【0014】

$\text{MgO}$  は、ガラスを溶融しやすくすると共に熱膨張係数を制御するための成分であり、その含有量は 0 ~ 4 %、好ましくは 0 ~ 3.5 % である。4 % より多いと、ガラスが失透しやすく、成形が困難となる。すなわちガラスが失透しやすいと、失透物の発生を抑えるため溶融温度を高くする必要があるが、溶融温度を高くすると、成形時のガラスが軟らかくなる。その結果、ガラス板の表面にうねりが発生したり、寸法精度が低下しやすくなり、高い表面精度や寸法精度が要求されるプラズマディスプレイパネルの基板として使用することが不可能となる。

【0015】

$\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$  及び  $\text{BaO}$  は、いずれも  $\text{MgO}$  と同様の作用を有する成分であり、 $\text{CaO}$  の含有量は、0 ~ 2.9 %、好ましくは 0 ~ 2.8 % である。2.9 % より多いと、ガラスが失透しやすく、成形が困難となる。

【0016】

また  $\text{SrO}$  と  $\text{BaO}$  の含有量は、各々 2 ~ 13 %、好ましくは 3 ~ 12 % である。これらの成分が、各々 2 % より少ないと、歪点が低くなりすぎ、一方、13 % より多いと、ガラスが失透しやすく、成形が困難となる。

【0017】

ただし  $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$  および  $\text{BaO}$  の含量が、17 % より少ないと、熱膨張係数が小さくなりやすく、一方、27 % より多いと、ガラスが失透しやすくなる。

【0018】

$\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  および  $\text{K}_2\text{O}$  は、いずれも熱膨張係数を制御するための成分であり、 $\text{Li}_2\text{O}$  の含有量は、0 ~ 1 % である。 $\text{Li}_2\text{O}$  が 1 % より多いと、歪点が低くなりすぎる。

【0019】

また  $\text{Na}_2\text{O}$  の含有量は、2 ~ 10 %、好ましくは 2.5 ~ 9 % である。2 % より少ないと、熱膨張係数が小さくなりすぎ、一方、10 % より多いと、歪点が低くなりすぎる。

【0020】

$\text{K}_2\text{O}$  の含有量は、2 ~ 13 %、好ましくは 3 ~ 12 % である。2 % より少ないと、熱膨張係数が小さくなりすぎ、一方、13 % より多いと、歪点が低くなりすぎる。

【0021】

ただし  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  および  $\text{K}_2\text{O}$  の含量が 7 % より少ないと、熱膨張係数が小さくなりやすく、一方、15 % より多いと、歪点が低くなりやすくなる。

【0022】

$\text{ZrO}_2$  は、ガラスの化学的耐久性を向上させるのに効果のある成分であり、その含有量は、1 ~ 9 %、好ましくは 1.5 ~ 8 % である。1 % より少ないと、化学的耐久性を向上させる効果に乏しくなると共に歪点が低くなりすぎ、一方、9 % より多いと、熱膨張係数が小さくなりすぎると共に、ガラスの溶融時に失透物が生成しやすく成形が困難となる。

【0023】

$\text{TiO}_2$  は、ガラスの紫外線による着色を防止する成分であり、その含有量は 0 ~ 5 %、好ましくは 0.1 ~ 4 % である。プラズマディスプレイの場合、放電時に紫外線が発生するが、基板が紫外線によって着色すると、長期間使用している間に徐々に表示画面が見づ

10

20

30

40

50

らくなる。従って本発明においては、 $TiO_2$  を 0.1 % 以上含有させることが望ましい。しかしながら 5 % より多いと、ガラスが失透しやすく、成形が困難となるため好ましくない。

【0024】

$SiO_2$  と  $As_2O_3$  は、いずれも清澄剤として使用する成分であり、その含有量は、各々 0 ~ 1 % である。1 % より多いと、ガラスが失透しやすくなり、成形が困難となる。

【0025】

【実施例】

以下、本発明の基板用ガラスを実施例に基づいて詳細に説明する。

【0026】

表 1 は、実施例の基板用ガラス（試料 No. 1 ~ 6 ）と、比較例の基板用ガラス（試料 No. 7、8 ）を示すものである。因に試料 No. 8 は、一般の建築窓用ソーダライムガラスである。

【0027】

【表 1】

(重量%)

試料No. 組成	実施例						比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	8
S i O <sub>2</sub>	57.2	63.3	56.4	56.9	56.3	55.9	61.8	73.0
A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.0	6.0	11.0	7.0	8.0	8.0	6.0	2.0
M g O	2.0	1.0	1.0	1.5	2.0	2.5	2.0	4.0
C a O	2.0	1.0	2.0	2.0	2.0	2.5	4.0	7.0
S r O	7.0	9.0	4.0	7.0	6.5	5.5	6.0	—
B a O	9.0	6.0	10.0	8.5	9.0	8.5	6.0	—
L i <sub>2</sub> O	—	—	0.2	—	—	0.5	—	—
N a <sub>2</sub> O	4.0	3.0	7.0	4.5	4.3	2.5	4.0	13.0
K <sub>2</sub> O	5.0	6.0	4.0	7.0	6.8	8.0	5.0	1.0
Z r O <sub>2</sub>	4.0	3.0	2.0	4.5	4.2	5.0	4.0	—
T i O <sub>2</sub>	0.5	1.5	2.0	0.7	0.5	0.2	1.0	—
S b <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3	—	0.2	0.4	0.4	0.6	0.2	—
A s <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	0.2	0.2	—	—	0.3	—	—
歪点 (°C)	600	595	582	587	584	572	590	500
液相温度 (°C)	1000	980	1050	1030	970	1050	1200	940
熱膨張係数 ( $\times 10^{-7}/\text{°C}$ ) [30~380°C]	81	83	88	82	80	89	83	89
体積抵抗率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) [ $\log \rho 150^{\circ}\text{C}$ ]	12.5	12.8	11.4	11.9	11.7	13.2	12.6	8.5
紫外線による着色度合い (%) [ $\Delta T 400$ ]	6	4	3	5	6	7	5	12

10

20

30

40

## 【0028】

表1の各試料は、次のようにして調製した。

## 【0029】

まず表中のガラス組成となるように原料を調合し、これを白金坩堝に入れた後、電気炉で1450~1550の温度で4時間溶融し、この溶融ガラスをカーボン上に流し出して板状に成形した。次いで、このガラス板の両面を光学研磨することによってガラス基板を作製した。

## 【0030】

50

こうして得られた各試料について、歪点、液相温度、熱膨張係数、体積抵抗率および紫外線による着色の度合いを調べた。

#### 【0031】

表1から明らかなように、実施例であるNo. 1～6の各試料は、歪点が572以上であるため、熱収縮が小さく、液相温度が1050以下であるため、失透し難いことが明らかである。またこれらの試料は、熱膨張係数が $80 \sim 89 \times 10^{-7}/$ であり、150における体積抵抗率が $10^{11 \sim 4}$ 以上と高く、しかも紫外線による着色度合いが小さかった。

#### 【0032】

それに対し、比較例であるNo. 7の試料は、液相温度が1200と高いことから、失透しやすく、成形し難いものと考えられる。またNo. 8の試料は、歪点が500と低く、且つ、体積対抗率が低いため、アルカリ成分が薄膜電極と反応しやすいものと考えられ、しかも紫外線による着色の度合いも大きかった。

#### 【0033】

尚、表中の歪点は、ASTM C336-71の方法に基づいて測定し、液相温度は、白金ボートに $297 \sim 500 \mu\text{m}$ の粒径を有するガラス粉末を入れ、温度勾配炉に48時間保持した後の失透観察によって求めたものである。

#### 【0034】

また熱膨張係数は、ディラトメーターによって $30 \sim 380$ における平均熱膨張係数を測定したものであり、体積抵抗率は、ASTM C657-78に基づいて150における値を測定したものである。

#### 【0035】

さらに紫外線による着色の度合いは、各ガラス基板を400Wの水銀ランプで48時間照射し、照射前後の波長400nmにおける紫外線透過率を測定し、その透過率の差を示したものである。この値が大きいほど、紫外線によって着色しやすいということになる。

#### 【0036】

##### 【発明の効果】

以上のように本発明の基板用ガラスは、570以上の温度で熱処理しても熱収縮が小さく、 $75 \sim 95 \times 10^{-7}/$ の熱膨張係数を有し、また体積抵抗率が高く、しかも化学的耐久性に優れ、紫外線による着色も少ないため、プラズマディスプレイパネルの基板材料として好適である。

#### 【0037】

さらに本発明の基板用ガラスは、失透し難いため、一般にガラス板の成形方法として知られているフロート法、フュージュン法、ロールアウト法等のいずれの方法によっても製造することが可能である。

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平03-040933(JP, A)  
特開平03-170343(JP, A)  
特表平09-500491(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

C03C 1/00-14/00

H01J 11/02