

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6328566号
(P6328566)

(45) 発行日 平成30年5月23日(2018.5.23)

(24) 登録日 平成30年4月27日(2018.4.27)

(51) Int.Cl. F 1
C O 3 C 8/04 (2006.01) C O 3 C 8/04

請求項の数 7 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2014-554431 (P2014-554431)	(73) 特許権者	000178826 日本山村硝子株式会社 兵庫県尼崎市西向島町15番1
(86) (22) 出願日	平成25年12月23日(2013.12.23)	(74) 代理人	100104639 弁理士 早坂 巧
(86) 国際出願番号	PCT/JP2013/084389	(72) 発明者	前田 浩三 兵庫県尼崎市西向島町15番1 日本山村硝子株式会社内
(87) 国際公開番号	W02014/103973	(72) 発明者	真弓 禎隆 兵庫県尼崎市西向島町15番1 日本山村硝子株式会社内
(87) 国際公開日	平成26年7月3日(2014.7.3)	(72) 発明者	小倉 尚也 兵庫県尼崎市西向島町15番1 日本山村硝子株式会社内
審査請求日	平成28年12月1日(2016.12.1)		
(31) 優先権主張番号	特願2012-280842 (P2012-280842)		
(32) 優先日	平成24年12月25日(2012.12.25)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 封着用ガラス組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

実質的に酸化ホウ素を含まず、mol%表示で、下記の成分、

SiO₂ 40 ~ 50 %

ZnO 13 % 以上 20 未満 %

BaO 5 ~ 25 %

CaO 0 ~ 25 %

Al₂O₃ 0 ~ 2 % ,

RO 44 % 以上

(Rは、Mg、Ca、Sr、Ba、及びZnのうち1種又は2種以上を表す。)、及び 10
5 % 未満のMgOを含み、但しZrO₂を含まないものである、封着用ガラス組成物。

【請求項2】

実質的に酸化ホウ素を含まず、mol%表示で、下記の成分、

SiO₂ 45 ~ 50 %

ZnO 13 % 以上 20 未満 %

BaO 8 ~ 20 %

CaO 5 ~ 22 %

Al₂O₃ 0 ~ 2 % ,

RO 44 % 以上

(Rは、Mg、Ca、Sr、Ba、及びZnのうち1種又は2種以上を表す。)、及び 20

5%未満のMgOを含み、但しZrO₂を含まないものである、請求項1の封着用ガラス組成物。

【請求項3】

実質的に酸化ホウ素を含まず、mol%表示で、下記の成分、

SiO₂ 45～50%

ZnO 13%以上20未満%

BaO 8～16%

CaO 10～22%

Al₂O₃ 0～2%

RO 44%以上

(Rは、Mg、Ca、Sr、Ba、及びZnのうち1種又は2種以上を表す。)、及び
5%未満のMgOを含み、但しZrO₂を含まないものである、請求項2の封着用ガラス組成物。

10

【請求項4】

mol%表示で、SrOを5%以下で更に含んでなる、請求項1～3の何れかの封着用ガラス組成物。

【請求項5】

mol%表示で、La₂O₃を4%以下で更に含んでなる、請求項1～4の何れかの封着用ガラス組成物。

【請求項6】

mol%表示で、TiO₂を6%以下で又はNb₂O₅を2%以下で更に含んでなる、請求項1～5の何れかの封着用ガラス組成物。

20

【請求項7】

mol%表示で、CeO₂又はYb₂O₃を2%以下で更に含んでなる、請求項1～6の何れかの封着用ガラス組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属とセラミックとの封着に用いられるガラス組成物に関し、より具体的には、封着材、例えば、固体酸化物燃料電池(SOFC)のセルとこれを取り付ける金属との間の接合部や金属と金属との接合部をシールするための封着材、あるいは排ガスセンサー等のシール部のための封着材として用いられる、封着用ガラス組成物に関する。

30

【背景技術】

【0002】

固体酸化物型燃料電池(SOFC)用の封着材が求められているが、長期に渡って600～800の高温に曝されるため、長時間高温に曝されても変質、融解が起こらないことが条件であり、結晶化ガラスが提案されている。また、金属とセラミックとの封着のため、焼成過程でのガラスの流動性も求められている。

【0003】

一方、これまで開発されてきたSOFCシール用結晶化ガラス組成物は、B₂O₃やアルカリ金属酸化物を含有するものが多い(特許文献1,2)。しかし高温で保持されている間にガラス成分のB₂O₃等が揮発することによる電極への汚染が問題となっており、揮発成分、特に、B₂O₃を含まないガラス組成物の開発が望まれている。

40

【0004】

B₂O₃を含有しないガラス組成物も一部で開発されてはいるが(特許文献3,4)、それらは、ZnO量が少ないため流動性が悪いという欠点を有している。B₂O₃やアルカリ金属酸化物を含有しないガラス組成物の開発例もあるが(特許文献5)、そのガラス組成物は、修飾酸化物としてのアルカリ土類酸化物であるRO(R:Mg, Ca, Sr, Ba, Zn)の量が43mol%以下であり、それに対応してガラス形成酸化物(SiO

50

2)の量が多いため、焼成時の結晶化が不十分である上、ZnOが少ないために流動性も悪いという欠点も有している。また、SiO₂-MgO系のガラス組成が開示されているが(特許文献6)、B₂O₃を含有しないその組成にも、ZnO量が少ないため流動性が悪いという欠点がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特表2012-519149号公報

【特許文献2】特開2006-056769号公報

【特許文献3】特表2009-533310号公報

【特許文献4】特表2009-533311号公報

【特許文献5】特表2011-522361号公報

【特許文献6】特開2012-162445号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上記の背景において、本発明は、850 以上で焼成することで、950 以上の高温で使用できる高強度、高膨張性の結晶化ガラス組成物であってB₂O₃を含有しない組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく研究を重ねた結果、SiO₂-ZnO-BaO-CaO-Al₂O₃系のガラス組成物が、ある特定の成分範囲内に入るものであるとき、このガラス組成物からなるガラス粉末を850~1050 で焼成したとき、金属やセラミックに適合する熱膨張係数である80~130×10⁻⁷(50~850)を有し、熱膨張曲線の直線性が高い高強度のガラスセラミックを形成できることを見出し、この知見に基づき更に検討を重ねて本発明を完成させるに至った。すなわち、本発明は以下の組成物を提供する。

【0008】

1. 実質的に酸化ホウ素を含まず、mol%表示で、下記の成分、

SiO₂ 40~50%

ZnO 16~30%

BaO 5~25%

CaO 0~25%

Al₂O₃ 0~5%、及び

RO 44%以上

(Rは、Mg、Ca、Sr、Ba、及びZnのうち1種又は2種以上を表す。)を含んでなる封着用ガラス組成物。

2. 実質的に酸化ホウ素を含まず、mol%表示で、下記の成分、

SiO₂ 45~50%

ZnO 16~26%

BaO 8~20%

CaO 5~22%

Al₂O₃ 0~3%、及び

RO 44%以上

(Rは、Mg、Ca、Sr、Ba、及びZnのうち1種又は2種以上を表す。)を含んでなる、上記1の封着用ガラス組成物。

3. 実質的に酸化ホウ素を含まず、mol%表示で、下記の成分、

SiO₂ 45~50%

ZnO 16~26%

10

20

30

40

50

B a O 8 ~ 1 6 %
 C a O 1 0 ~ 2 2 %
 A l ₂ O ₃ 0 ~ 2 % , 及び
 R O 4 4 % 以上

(R は , M g , C a , S r , B a , 及び Z n のうち 1 種又は 2 種以上を表す。) を含んでなる , 上記 2 の封着用ガラス組成物。

4 . m o l % 表示で , M g O を 5 % 未満で , 又は S r O を 5 % 以下で , 更に含んでなる , 上記 1 ~ 3 の何れかの封着用ガラス組成物。

5 . m o l % 表示で , L a ₂ O ₃ を 4 % 以下で更に含んでなる , 上記 1 ~ 4 の何れかの封着用ガラス組成物。

6 . m o l % 表示で , T i O ₂ を 6 % 以下で , Z r O ₂ を 5 % 以下で , 又は N b ₂ O ₅ を 2 % 以下で更に含んでなる , 上記 1 ~ 5 の何れかの封着用ガラス組成物。

7 . m o l % 表示で , C e O ₂ 又は Y b ₂ O ₃ を 2 % 以下で更に含んでなる , 上記 1 ~ 6 の何れかの封着用ガラス組成物。

【発明の効果】

【 0 0 0 9 】

上記各構成になる本発明によれば , 焼成したときに結晶化し高強度 , 高膨張性の結晶化ガラスを与えるガラス組成物の粉末を , B ₂ O ₃ を実質的に含まない形で得ることができる。従って , 本発明のガラス組成物は , 粉末の形にして , 高温で使用される金属とセラミック , 金属と金属 , セラミックとセラミックとを封着する必要のある部位 (例えば , 固体酸化物型燃料電池や排気ガスセンサーのシール部) に , 封着材として使用することができる。本発明のガラス組成物を用いてそれらのシール部に形成したシールは , 7 0 0 ~ 1 0 0 0 という高温条件に長期間曝されても絶縁性が損なわれるおそれがなく , また , そのような高温で封着材が粘性低下を起こすおそれもない。従って , 本発明のガラス組成物は , 絶縁性や耐久性の高いシールを与える封着剤として好適に使用することができる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 0 】

本発明の封着用ガラス組成物は , 実質的に酸化ホウ素を含まず , 成分として , m o l % 表示で , S i O ₂ : 4 0 ~ 5 0 % , Z n O : 1 6 ~ 3 0 % , B a O : 5 ~ 2 5 % , C a O : 0 ~ 2 5 % , A l ₂ O ₃ : 0 ~ 5 % , 及び R O (R は , M g , C a , S r , B a , 及び Z n のうち 1 種又は 2 種以上を表す。) : 4 4 % 以上を含んでなり , 且つこのガラス組成物からなる粉末を 8 5 0 ~ 1 0 5 0 で焼成することにより形成される結晶化ガラスの 5 0 ~ 8 5 0 における熱膨張係数が $8 0 \sim 1 3 0 \times 1 0^{-7} /$ であることを , 第 1 の特徴とする。

【 0 0 1 1 】

また本発明の封着用ガラス組成物は , 上記第 1 の特徴の範囲内において , 特に , 成分として , m o l % 表示で , S i O ₂ : 4 5 ~ 5 0 % , Z n O : 1 6 ~ 2 6 % , B a O : 8 ~ 2 0 % , C a O : 5 ~ 2 2 % , A l ₂ O ₃ : 0 ~ 3 % , 及び R O (R は , M g , C a , S r , B a , 及び Z n のうち 1 種又は 2 種以上を表す。) : 4 4 % 以上を含んでなり , 且つこのガラス組成物からなる粉末を 8 5 0 ~ 1 0 5 0 で焼成することにより形成される結晶化ガラスの 5 0 ~ 8 5 0 における熱膨張係数が $8 0 \sim 1 3 0 \times 1 0^{-7} /$ であることを第 2 の特徴とするものを含む。

【 0 0 1 2 】

また本発明の封着用ガラス組成物は , 上記第 2 の特徴の範囲内において , 特に , 成分として , m o l % 表示で , S i O ₂ : 4 5 ~ 5 0 % , Z n O : 1 6 ~ 2 6 % , B a O : 8 ~ 1 6 % , C a O : 1 0 ~ 2 2 % , A l ₂ O ₃ : 0 ~ 2 % , 及び R O (R は , M g , C a , S r , B a , 及び Z n のうち 1 種又は 2 種以上を表す。) : 4 4 % 以上を含んでなり , 且つこのガラス組成物からなる粉末を 8 5 0 ~ 1 0 5 0 で焼成することにより形成される結晶化ガラスの 5 0 ~ 8 5 0 における熱膨張係数が $8 0 \sim 1 3 0 \times 1 0^{-7} /$ であることを第 3 の特徴とするものを含む。

10

20

30

40

50

【0013】

また本発明の封着用ガラス組成物は、上記第1～3の何れかの特徴に加えて、特に、成分として、mol%表示で、MgOを5%未満で、又はSrOを5%以下で、含んでなることを第4の特徴とするものを含む。

【0014】

また本発明の封着用ガラス組成物は、上記第1～4の何れかの特徴に加えて、特に、成分として、mol%表示で、La₂O₃を4%以下で更に含んでなることを第5の特徴とするものを含む。

【0015】

また本発明の封着用ガラス組成物は、上記第1～5の何れかの特徴に加えて、特に、成分として、mol%表示で、TiO₂を6%以下で、ZrO₂を5%以下で、又はNb₂O₅を2%以下で、更に含んでなることを第6の特徴とするものを含む。

10

【0016】

また本発明の封着用ガラス組成物は、上記第1～6の何れかの特徴に加えて、特に、成分として、mol%表示で、CeO₂又はYb₂O₃を2%以下で更に含んでなることを第7の特徴とするものを含む。

【0017】

また本発明の封着用ガラスは上記第1～7の何れかの特徴に加え、平均粒径が2～10μmであることを第8の特徴とするものを含む。

【0018】

20

本発明の組成物において、SiO₂はガラスの網目を形成する成分である。SiO₂の含有量が40mol%未満の場合、ガラスが得られないおそれがあり、また得られたとしても成形性の悪いガラスとなるおそれがある。またSiO₂の含有量が50mol%を超える場合、軟化点が高くなり低温での封着が不可能となるおそれがある。ガラスの成形性、軟化温度等を考慮すると、SiO₂の含有量は、40～50mol%であることが好ましく、45～50mol%であることがより好ましい。

【0019】

ZnOは軟化点を下げ、流動性を上げる効果がある成分である。ZnOの含有量が16mol%未満の場合、流動性を上げる効果がない。またZnOの含有量が30mol%を超える場合、ガラスが得られることはあるが、結晶化後の熱膨張係数が上がらないおそれがある。ZnOの含有量は、流動性、軟化点、結晶化後の膨張係数を考慮すると16～30mol%であることが好ましく、16～26mol%であることがより好ましい。

30

【0020】

BaOは軟化点を下げ、熱膨張係数を上げる成分であり、またガラスの成形性を上げ成分でもある。BaOの含有量が5mol%未満の場合、ガラスが得られるが、軟化点が高くなり過ぎる、あるいは熱膨張係数が上がらないおそれがある。またBaOの含有量が25mol%を超える場合、ガラスを得られることはあるが、結晶化温度が低くなり過ぎるおそれがある。BaOの含有量は、軟化点、熱膨張係数等を考慮すると、5～25mol%であることが好ましく、8～20mol%であることがより好ましく、8～16mol%であることが更に好ましい。

40

【0021】

CaOはガラスの成形性を上げる成分であり、含有させなくても良いが、5～22mol%含有させることが好ましい。CaOの含有量が22mol%を超える場合、焼成後の結晶化度が高まらないおそれがある。CaOの含有量は、ガラスの成形性、焼成後の結晶化度等を考慮すると10～22mol%であることがより好ましい。

【0022】

Al₂O₃はガラスの成形性を向上させる、結晶化開始温度の調整する成分であり、含有させなくても良いが、5mol%以下の範囲で含有させることが好ましい。5mol%を超える場合、溶け残るおそれがある。Al₂O₃の含有量はガラスの成形性等を考慮すると0～3mol%であることがより好ましく、0～2mol%であることが更に好まし

50

い。

【0023】

MgOはガラスの成形性を上げる成分である。MgOの含有量が9mol%を超えるのは、ガラスが得られないか又は結晶化の温度を下降させ、好ましくない。特に、安定したガラスの製造と適切な結晶化温度との一層の確保のためには、MgOを含有させる場合もその含有量を5mol%未満とすることが好ましい。

【0024】

SrOはガラスの成形性を上げる成分であり、5mol%まで含有させることができる。SrOの含有量が5mol%を超えるのは、ガラスが得られないか又は結晶化の温度の下降をもたらす、好ましくない。

10

【0025】

RO (Rは、Mg、Ca、Sr、Ba、及びZnを包括的に表す。)は44mol%以上含有させることができる。ROが44mol%未満の場合、ガラス形成酸化物(SiO₂)の量が多くなり、焼成時の結晶化が不十分になるおそれがある。

【0026】

La₂O₃は、金属との接着力を保つために役立つ成分であり、また結晶化開始温度を調整できる成分でもある。La₂O₃は4mol%まで含有することができる。La₂O₃の含有量が4mol%を超えるのは、結晶化の開始温度の上昇をもたらす、その結果残存するガラス成分が多くなり過ぎるため、好ましくない。

20

【0027】

TiO₂は結晶析出の促進及びガラスの耐候性を向上させる成分であり、6mol%以下含有させることができる。TiO₂の含有量が6mol%を超えると、TiO₂が融液中で溶け残るおそれがあるため、好ましくない。

【0028】

ZrO₂は、結晶の析出を促進し、またガラスの耐候水性を向上させる成分であり、5mol%以下含有させることができる。ZrO₂の含有量が5mol%を超えると、ガラスが得られなくなるかと溶け残るおそれがあるため、好ましくない。

【0029】

Nb₂O₅はガラスの耐水性向上の成分であり、2mol%以下含有させることができる。含有量が2mol%を超えると、ガラスが得られなくなるおそれがあるため、好ましくない。

30

【0030】

上記成分に加えて、ガラス製造時の安定性の向上、金属との反応抑制、金属とガラス封着材の接着性の改善、析出する結晶の種類や比率を調整する目的で、Fe₂O₃、CuO、CoO、NiO、及びLn₂O₃ (La₂O₃以外のランタノイド酸化物、例えば、CeO₂、Yb₂O₃等)から選ばれる1種又は2種以上の酸化物を、合計で2mol%以下で加えることができる。

【0031】

上記の各種成分を本発明の封着用ガラス組成物に含有させることができるのに対し、B₂O₃は、ガラスを作製する工程においてガラス状態を安定化させ易くする反面、高温で保持されている間に揮発して電極を汚染するおそれがある成分であるため、実質的に含有させないことが好ましい。また、NaやKなどのアルカリ金属も、高温域においては金属との反応が促進される傾向があることから、実質的に含有させないことが好ましい。ここで、「実質的に含有させない」とは、本明細書において、不純物レベルで含有されるような場合までをも禁止するものではなく、例えば、ガラスを作製する原材料等に単に不純物として含まれているレベルであれば、その含有は許容される。より具体的には、上記のような成分は、その合計量が酸化物換算で1000ppm以下であれば、本発明の封着用ガラス組成物に含有されても問題になるおそれは殆ど無いから、「実質的に含有させない」場合に相当する。

40

【0032】

50

次に、本発明の封着用ガラス組成物よりなるガラス粉末、及び該ガラス粉末を含有する封着材について説明する。

上述の封着用ガラス組成物よりなるガラス粉末を製造するには、例えば、原料である金属酸化物を調合、混合し、混合物を、例えば、1450～1500の温度で熔融した後、該熔融ガラスを結晶化させないようにして冷却させ、該冷却によって得られるガラスを乾式粉碎すればよい。

【0033】

本発明のガラス組成物からなるガラス粉末は、焼成時に一旦収縮し、軟化流動しながら金属、セラミックの表面を濡らすことが必要なため、焼成時の流動性が高いものであることが求められる。このためには、粉碎条件により粒径を調整し、平均粒径を2～10 μm 、最大粒径を150 μm 以下とすることが好ましい。なお、本明細書において、「平均粒径」は、体積基準（粒径分布において、各「粒径区間」に属する粒子の合計体積を「頻度」としてとったもの）による。

10

【0034】

ここで、粒子径が余り小さい微粉では結晶化開始が早くなり過ぎ、封着焼成時に不可欠な組成物の流れ性が低下して流動が阻害されてしまい、封止材の塗布・焼成回数を増加させる必要が生じて製造コストの増加をもたらすため、好ましくない。一方、粒子径が大き過ぎる粗粉は、粉末をペースト化する際、あるいは塗布、乾燥の際に、粉末粒子が沈降し分離するという問題と、結晶化が不均一、不十分となりやすく強度が低下するという問題がある。これら微粉、粗粉を分級等の操作により取り除くことによって粒径を調整することができる。平均粒径は、好ましくは2 μm 以上10 μm 以下であり、より好ましくは4 μm 以上8 μm 以下である。また最大粒径が150 μm 以下であることが好ましく、100 μm 以下であることがより好ましい。従って、例えば、平均粒径8 μm 、最大粒径150 μm 以下又は平均粒径4 μm 、最大粒径100 μm 、等とすることができる。

20

【0035】

本発明の封着用ガラス組成物はガラス粉末の形で、或いはこれをセラミック粉末と混合した形で、セラミックと金属の封着に使用することができる。封着においては、印刷等により対象物に塗布した後、850～1050で焼成することが可能である。また、成形助剤と混合後、乾式プレス成形を行い、ガラスの軟化点付近の温度で仮焼成を行った成形体を前記ペーストと組み合わせることもできる。

30

【0036】

また、熱膨張の微調整及びガラスの結晶化を促進させ強度を向上させる目的で、該ガラス粉末にセラミックフィラー（セラミック粉末）を、焼成時の組成物の流れ性を低下させない程度に添加することができる。添加量は、ガラス粉末の量に対し0.01wt%未満では効果がなく、20wt%を超えると封着焼成時に組成物の流れ性を低下させて流動を阻害するため、好ましくない。従って、0.01～20wt%とするのが好ましく、0.03～10wt%とすることがより好ましく、0.1～5wt%以下とすることがさらに好ましい。

【0037】

セラミックフィラーとしては、アルミナ、ジルコニア好ましくは部分安定化ジルコニア、マグネシア、フォルステライト、ステアタイト、ワラストナイトが挙げられる。平均粒径は、好ましくは20 μm 以下、より好ましくは5 μm 以下、更に好ましくは3 μm 以下であり、かつ最大粒径は、106 μm 以下、より好ましくは45 μm 以下、更に好ましくは22 μm 以下であることが望ましい。

40

【0038】

本発明の封着用ガラス組成物を含んでなる封着材は、上記ガラス粉末（又はこれとセラミックフィラーとの混合粉末）の形態だけでなく、それらの粉末をバインダーに分散させたペーストや溶媒に分散させたスラリーなどの形態であってもよい。特に、上述のガラス組成物を含んでなる封着材は、焼成後の焼成体の熱膨張係数の点でセラミック製部材等の封着に好適である。すなわち、封着材の焼成後の結晶化ガラスの50～850における

50

熱膨張係数が $80 \sim 130 \times 10^{-7} /$ の範囲にあることは、これと同等の熱膨張係数を有するセラミック製部材等の封着に特に好適である。

【実施例】

【0039】

以下、典型的な実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明がこれらの実施例により限定されることは意図しない。

[実施例及び比較例]

〔ガラス及びガラス粉末の製造〕

表1～6、8～10に示すガラス組成となるようにそれぞれ原料を調合、混合し、各調合原料を白金のつぼに入れて1400～1500 で2時間熔融後、ガラスフレークを得た。ポットミルにこれらのガラスフレークを入れ、平均粒径(体積基準)が3～10 μ mになるまで粉碎を行い、その後、目開きが106 μ mの篩にて粗粒を除去し、実施例1～49及び比較例1～2のガラス粉末とした。また、実施例30のガラス粉末とフィラー(フォルステタイト)とを表7に示すように混合して、それぞれ実施例41の混合粉末とした。

10

【0040】

〔試験方法〕

実施例及び比較例のガラス粉末及び混合粉末について、それぞれ下記の方法により粉末の軟化点、結晶化ピーク温度、及び平均粒径を測定し、焼成して、圧粉体のフロー径、熱膨張係数を測定し評価した。

20

(1) 軟化点、結晶化ピーク温度

上記の各粉末約40mgを白金セルに充填し、DTA測定装置(リガク社製Thermo Plus TG8120)を用いて、室温から20 /分で昇温させて軟化点(Ts)、結晶化ピーク温度(Tp)を測定した。

【0041】

(2) ガラス粉末の平均粒径

上記の各粉末につき、レーザー散乱式粒度分布計を用いて、体積分布モードのD₅₀の値を求めた。

【0042】

(3) 圧粉体のフロー径

上記の各粉末を内径20mmの金型に入れ、20MPaで5～10秒間プレスして成形し、アルミナ基板上に載せて、時間当たり200 の速度で900 まで昇温し、その後900 に1時間保持することにより、焼成を行った。得られた焼成体の直径を測定し、フロー径とした。

30

【0043】

(4) 熱膨張係数

上記(3)で得られた焼成体を約5×5×15mmのサイズに切り出し、試験体を作製した。試験体につき、TMA測定装置を用いて、室温から10 /分で昇温したときに得られる熱膨張曲線から、50 と850 の2点に基づく熱膨張係数()を求めた。

【0044】

上記の各実施例及び比較例における粉末の組成と試験結果を以下の表1～10に纏めて示す。これらの表において、「熱膨張係数」欄の測定値は、「 $\times 10^{-7}$ 」単位で示されている。表に見られるとおり、実施例の粉末は、何れも、測定された特性の各々が相互に優れたバランスを示している。これに対し、組成が本発明のガラス組成物の範囲外にある各比較例の粉末では、比較例1ではフロー径がそれほど大きくなくという問題があり、比較例2では焼成しても結晶化しないという問題がある。

40

【0045】

【表 1】

表 1.

ガラス名	実施例 1		実施例 2		実施例 3		実施例 4		実施例 5	
	mol%	wt%	mol%	wt%	mol%	wt%	mol%	wt%	mol%	wt%
組成										
SiO ₂	40.00	29.75	45.00	30.37	47.00	35.55	50.00	36.13	47.00	38.07
ZnO	30.00	30.23	27.50	25.14	22.00	22.54	26.00	25.45	20.00	21.94
BaO	15.00	28.48	22.50	38.76	14.00	27.03	19.00	35.05	11.00	22.74
CaO	13.00	9.02			12.00	8.47	5.00	3.37	21.00	15.88
Al ₂ O ₃	2.00	2.52	5.00	5.73	5.00	6.42			1.00	1.37
MgO										
La ₂ O ₃										
TiO ₂										
ZrO ₂										
Nb ₂ O ₅										
SrO										
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
軟化点 / °C	724		749		747		739		727	
結晶化ピーク 温度 / °C	833		840		911		852		903	
熱膨張係数 (50-850 °C)	116		104		95		96		114	
フロン径	16.8		16.8		16.9		16.8		17.2	
平均粒径 D ₅₀	3.8		3.6		3.6		3.5		3.6	

【 0 0 4 6 】

10

20

30

40

【表 2】

表 2.

ガラス名	実施例6		実施例7		実施例8		実施例9		実施例10	
	mol%	wt%	mol%	wt%	mol%	wt%	mol%	wt%	mol%	wt%
組成										
SiO ₂	47.00	41.01	47.00	37.32	47.00	36.85	47.00	36.17	47.00	37.07
ZnO	22.00	26.01	22.00	23.67	22.00	23.37	22.00	22.94	24.00	25.65
BaO	5.00	11.14	12.00	24.32	13.00	26.02	14.00	27.50	12.00	24.16
CaO	25.00	20.36	18.00	13.34	17.00	12.44	15.00	10.78	16.00	11.78
Al ₂ O ₃	1.00	1.48	1.00	1.35	1.00	1.33	2.00	2.61	1.00	1.34
MgO										
La ₂ O ₃										
TiO ₂										
ZrO ₂										
Nb ₂ O ₅										
SrO										
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
軟化点 / °C	742		740		753		742		724	
結晶化ピーク 温度 / °C	905		885		877		878		867	
熱膨張係数 (50-850 °C)	81		91		108		107		105	
7口一径	17.2		17.1		16.8		16.9		17.0	
平均粒径 D ₅₀	4.3		4.2		4.6		5.9		4.3	

【 0 0 4 7 】

10

20

30

40

【表 3】

ガラス名	実施例18		実施例19		実施例20		実施例21		実施例23	
	mol%	wt%	mol%	wt%	mol%	wt%	mol%	wt%	mol%	wt%
組成										
SiO ₂	47.00	38.99	47.00	37.00	47.00	36.08	47.00	47.00	47.00	36.52
ZnO	22.00	24.72	22.00	23.46	22.00	22.88	24.00	24.00	26.00	27.36
BaO	9.00	19.06	13.00	26.12	15.00	29.39	11.00	11.00	13.00	25.78
CaO	19.00	14.71	15.00	11.02	13.00	9.32	15.00	15.00	11.00	7.98
Al ₂ O ₃	1.00	1.41	1.00	1.34	1.00	1.30	1.00	1.00	1.00	1.32
MgO	2.00	1.11	2.00	1.06	2.00	1.03	2.00	2.00	2.00	1.04
La ₂ O ₃										
TiO ₂										
ZrO ₂										
Nb ₂ O ₅										
SrO										
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
軟化点 / °C	733		734		731		729		728	
結晶化ピーク 温度 / °C	891		870		858		864		848	
熱膨張係数 (50-850 °C)	99		114		116		102		107	
フコ一径	16.8		16.8		16.8		16.8		16.8	
平均粒径 D ₅₀	4.3		4.1		5.0		4.0		3.7	

表 3.

【 0 0 4 8 】

10

20

30

40

【表 4】

表 4.

ガラス名	実施例24		実施例25		実施例26		実施例27		実施例28	
	mol%	wt%	mol%	wt%	mol%	wt%	mol%	wt%	mol%	wt%
組成										
SiO ₂	49.00	37.82	45.00	33.81	47.00	33.25	47.00	35.10	47.00	35.50
ZnO	20.00	20.91	18.00	18.32	16.00	15.33	16.00	16.19	16.00	16.37
BaO	15.00	29.55	12.00	23.01	12.00	21.67	12.00	22.87	12.00	23.14
CaO	13.00	9.37	22.00	15.43	20.00	13.21	20.00	13.94	22.00	15.51
Al ₂ O ₃	1.00	1.31	1.00	1.28	1.00	1.20	3.00	3.80	1.00	1.28
MgO	2.00	1.04								
La ₂ O ₃			2.00	8.15	4.00	15.34	2.00	8.10	2.00	8.19
TiO ₂										
ZrO ₂										
Nb ₂ O ₅										
SrO										
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
軟化点 / °C	735		748		766		758		769	
結晶化ピーク 温度 / °C	877		972		974		1039		999	
熱膨張係数 (50-850 °C)	100		105		112		105		111	
フロ一径	16.8		17.9		17.5		18.2		18.0	
平均粒径 D ₅₀	5.5		4.5		4.3		3.9		5.0	

【 0 0 4 9 】

10

20

30

40

【表 5】

ガラス名	実施例29		実施例30		実施例31		実施例32		実施例33	
	mol%	wt%	mol%	wt%	mol%	wt%	mol%	wt%	mol%	wt%
組成										
SiO ₂	47.00	35.71	47.00	35.28	47.00	36.39	47.00	34.64	47.00	34.77
ZnO	16.00	16.47	18.00	18.30	19.00	19.93	20.00	19.97	20.00	20.05
BaO	12.00	23.27	12.00	22.99	12.00	23.72	13.00	24.46	13.00	24.55
CaO	23.00	16.31	20.00	14.01	20.00	14.45	17.00	11.69	15.00	10.36
Al ₂ O ₃			1.00	1.27	1.00	1.31	1.00	1.25	1.00	1.26
MgO									2.00	0.99
La ₂ O ₃	2.00	8.24	2.00	8.14	1.00	4.20	2.00	7.99	2.00	8.02
TiO ₂										
ZrO ₂										
Nb ₂ O ₅										
SrO										
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
軟化点 / °C	753		747		739		757		757	
結晶化ピーク 温度 / °C	991		958		932		915		900	
熱膨張係数 (50-850 °C)	103		113		92		115		113	
フロン径	17.5		17.8		17.2		16.8		17.1	
平均粒径 D ₅₀	4.3		4.5		3.5		4.6		4.7	

表 5.

【 0 0 5 0 】

10

20

30

40

【表 6】

ガラス名	実施例34		実施例37		実施例38		実施例39	
	mol%	wt%	mol%	wt%	mol%	wt%	mol%	wt%
組成								
SiO ₂	47.00	34.78	47.00	37.16	47.00	36.20	47.00	35.82
ZnO	13.00	13.03	18.00	19.28	18.00	18.78	18.00	18.58
BaO	13.00	24.56	12.00	24.22	12.00	23.59	14.00	23.34
CaO	18.00	12.43	20.00	14.76	17.00	12.22	18.00	14.23
Al ₂ O ₃	1.00	1.26	1.00	1.34	1.00	1.31	1.00	1.29
MgO								
La ₂ O ₃	2.00	8.03						
TiO ₂	6.00	5.91						
ZrO ₂			2.00	3.24	5.00	7.90		
Nb ₂ O ₅							2.00	6.74
SrO								
合計	100	100	100	100	100	100	100	100
軟化点 / °C		757		759		767		755
結晶化ピーク 温度 / °C		946		1009		1033		966
熱膨張係数 (50-850 °C)		105		107		98		81
フコ一径		18.2		17.7		17.8		17.8
平均粒径 D ₅₀		10		4.5		2.9		3.0

表 6.

【 0 0 5 1 】

10

20

30

40

【表 7】
表 7.

	実施例41	
ガラス : フィラー (wt%)	90	10
ガラス	実施例30	
フィラー	フォルステタイト	
熱膨張係数 (50-850 °C)	118	
フロー径	17.0	

10

【 0 0 5 2 】
【表 8】

ガラス名	比較例1		比較例2	
	mol%	wt%	mol%	wt%
組成				
SiO ₂	40.00	32.16	56.00	45.52
ZnO	10.00	10.89	10.00	11.01
BaO	15.00	30.78	10.00	20.75
CaO	15.00	11.26	15.00	11.38
Al ₂ O ₃	5.00	6.82		
MgO	15.00	8.09		
La ₂ O ₃				
TiO ₂			4.00	4.32
ZrO ₂				
Nb ₂ O ₅				
SrO			5.00	7.01
合計	100	100	100	100
軟化点 / °C	758		772	
結晶化ピーク温度 / °C	875		検出せず	
熱膨張係数 (50-850 °C)	122		103	
フロー径	16.7		18.0	
平均粒径 D ₅₀	5.3		3.7	

20

30

40

【 0 0 5 3 】

【表 9】

ガラス名	実施例43		実施例44		実施例45		実施例46		実施例47	
	mol%	wt%	mol%	wt%	mol%	wt%	mol%	wt%	mol%	wt%
組成										
SiO ₂	49.00	37.56	49.00	38.28	49.00	37.86	49.00	38.20	49.00	37.46
ZnO	16.80	17.44	17.10	18.10	19.50	20.41	16.50	17.43	17.00	17.60
BaO	14.00	27.39	12.80	25.53	13.00	25.64	13.00	25.87	13.00	25.37
CaO	10.50	7.51	12.00	8.75	8.00	5.77	11.50	8.37	12.50	8.92
Al ₂ O ₃	1.00	1.30	1.00	1.33	1.00	1.31	1.00	1.32	1.00	1.30
MgO	4.50	2.31	4.50	2.36	4.50	2.33	4.50	2.35	4.50	2.31
La ₂ O ₃	0.70	2.91	0.60	2.54						
TiO ₂	3.50	3.57	3.00	3.11						
SrO					5.00	6.66			3.00	3.11
CeO ₂							1.50	3.35		
Yb ₂ O ₃									1.00	5.01
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
軟化点 / °C	762		753		752		754		768	
結晶化ピーク 温度 / °C	949		959		884		940		935	
熱膨張係数 (50-850 °C)	90		90		118		84		94	
フロン径	17.8		18.0		16.9		17.4		17.4	
平均粒径 D ₅₀	4.2		3.8		4.9		4.6		4.4	

表 9.

【 0 0 5 4 】

10

20

30

40

【表 10】

ガラス名	実施例48		実施例49	
	mol%	wt%	mol%	wt%
組成				
SiO ₂	49.00	36.02	49.00	38.73
ZnO	16.00	15.94	17.50	18.74
BaO	13.00	24.40	12.50	25.22
CaO	12.50	8.58	12.50	9.22
Al ₂ O ₃	1.00	1.25	1.00	1.34
MgO	4.50	2.22	4.50	2.39
La ₂ O ₃				
TiO ₂	2.00	1.96	2.00	2.10
SrO				
CeO ₂			1.00	2.26
Yb ₂ O ₃	2.00	9.64		
合計	100	100	100	100
軟化点 / °C	764		735	
結晶化ピーク温度 / °C	976		950	
熱膨張係数 (50-850 °C)	123		95	
フロン径	17.8		17.6	
平均粒径 D ₅₀	3.8		4.3	

表 10.

【産業上の利用可能性】

【0055】

本発明のガラス組成物は、金属とセラミックに接触させて850 ~ 1050 で焼成することにより金属とセラミックを封着するための、ホウ素を含まない、固体酸化物型燃料電池(SOFC)等の700 ~ 1000 に曝される環境で使用される封着材として利用することができる。

10

20

30

フロントページの続き

審査官 山田 貴之

- (56)参考文献 特開平05 - 097471 (JP, A)
特開平05 - 097472 (JP, A)
特開平03 - 197333 (JP, A)
特開2013 - 241323 (JP, A)
特開2004 - 296434 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C03C 1/00 - 14/00
H01M 8/00
INTERGLAD