

(43) 国際公開日
2006年7月6日 (06.07.2006)

PCT

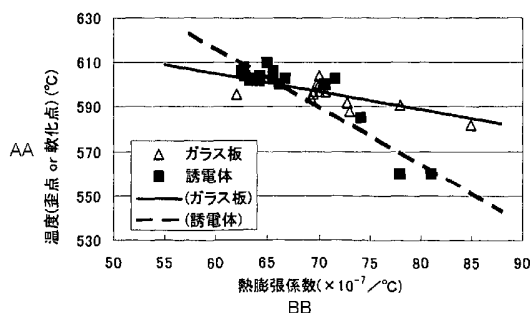
(10) 国際公開番号
WO 2006/070686 A1

- (51) 国際特許分類:
C03C 3/085 (2006.01) *C03C 3/087* (2006.01)
C03C 3/076 (2006.01) *C03C 8/04* (2006.01)
C03C 3/078 (2006.01) *H01J 11/02* (2006.01)
C03C 3/083 (2006.01) *H01J 9/24* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/023603
- (22) 国際出願日: 2005年12月22日 (22.12.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
 特願 2004-376107 2004年12月27日 (27.12.2004) JP
 特願 2005-362945 2005年12月16日 (16.12.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本電気硝子株式会社 (NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐二丁目7番1号 Shiga (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 長寿 研 (CHOJU, Ken) [JP/JP]; 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐二丁目7番1号 日本電気硝子株式会社内 Shiga (JP). 大島 洋 (OSHIMA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐二丁目7番1号 日本電気硝子株式会社内 Shiga (JP). 大下 浩之 (OSHITA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐二丁目7番1号 日本電気硝子株式会社内 Shiga (JP). 後藤 竜哉 (GOTO, Tatsuya) [JP/JP]; 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐二丁目7番1号 日本電気硝子株式会社内 Shiga (JP). 高瀬 寛典 (TAKASE, Hironori) [JP/JP]; 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐二丁目7番1号 日本電気硝子株式会社内 Shiga (JP).

[続葉有]

(54) Title: GLASS SET FOR PREPARATION OF FRONT SUBSTRATE OF PLASMA DISPLAY PANEL

(54) 発明の名称: プラズマディスプレイパネルの前面基板作製用ガラスセット



AA... TEMP. (STRAIN POINT OR SOFTENING POINT), (°C)

BB... COEFFICIENT OF THERMAL EXPANSION ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)

△ ... GLASS PLATE

■ ... DIELECTRIC MATERIAL

— ... (GLASS PLATE)

- - ... (DIELECTRIC MATERIAL)

(57) Abstract: This invention provides a proper combination (a glass set for front substrate preparation) of a front glass plate with a dielectric glass powder that is excellent in thermal shock resistance and, at the same time, can prepare a front substrate in a plasma display panel even when a low-permittivity glass plate is used. The glass set is characterized by comprising a front glass plate and a dielectric glass powder and satisfying the following requirements. $55 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C} \leq \alpha A \leq 80 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ $0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C} \leq (\alpha A - \alpha B) \leq 15 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ $TB \leq (TA + 20^{\circ}\text{C})$ wherein αA represents the coefficient of thermal expansion of the front glass plate; TA represents strain point of the front glass plate; αB represents the coefficient of thermal expansion of the dielectric glass powder; and TB represents the softening point of a dielectric glass powder.

(57) 要約: 耐熱衝撃性に優れ、しかも低誘電率であるガラス板を用いた場合でもプラズマディスプレイパネルの前面基板が作製できるように、前面ガラス板と誘電体ガラス粉末の適切な組み合わせ(前面基板作製用ガラスセット)を提案する。 前面ガラス板と誘電体ガラス粉

[続葉有]



(74) 代理人: 目次 誠, 外(METSUGI, Makoto et al.); 〒5400012 大阪府大阪市中央区谷町 1 丁目 5 番 4 号 大同生命ビル 6 階 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 *PCT* ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

末を含み、前面ガラス板の熱膨張係数を αA 、前面ガラス板の歪点を $T A$ 、誘電体ガラス粉末の熱膨張係数を αB 、誘電体ガラス粉末の軟化点を $T B$ としたときに、以下の条件を満たすことを特徴とする。

$$\begin{aligned} \alpha A \leq 8.0 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C} \quad 0 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C} \leq (\alpha A - \alpha B) \leq 1.5 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C} \quad T B \leq (T A + 2.0 ^\circ\text{C}) \end{aligned}$$

明 細 書

プラズマディスプレイパネルの前面基板作製用ガラスセット

技術分野

- [0001] 本発明は、プラズマディスプレイパネルの前面基板を作製するためのガラスセットに関する。

背景技術

- [0002] プラズマディスプレイパネルは、透明電極や誘電体層が形成された前面基板と、アドレス電極、隔壁等が形成された背面基板とが一定の間隔で対向しており、その周囲が封着ガラスで気密封止された構造を有している。またパネル内部はNe、Xe等の希ガスが充填されている。上記用途に供される前面基板は、透明電極が形成された前面ガラス板上に誘電体材料を塗布し、570～600℃程度の温度で焼成することによって作製される。
- [0003] 従来、ガラス板には、建築用または自動車用として広く用いられているソーダ石灰ガラス(熱膨張係数 約 $84 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$)が用いられ、この熱膨張係数に適合するように誘電体ガラス等その他の周辺材料が設計されてきた。ところが、ソーダ石灰ガラスは、歪点 500°C と低いため、 600°C 付近で熱処理を行うと、熱変形や熱収縮が起こる。このため、ソーダ石灰ガラスからなる前面ガラス板と背面ガラス板を対向させる際、電極の位置を精度よく合わせることが難しく、特に、大型で高精細のプラズマディスプレイ装置を作製するのは困難であった。
- [0004] そこで近年では、熱膨張係数がソーダ石灰ガラスと同等で、しかも歪点が $570 \sim 580^\circ\text{C}$ の高歪点ガラスが実用化され、使用されている。(特許文献1、2)。

特許文献1:特開平8-290938号公報

特許文献2:特開平8-290939号公報

発明の開示

- [0005] ところで、上記高歪点ガラスは耐熱衝撃性が低く、焼成後に急冷すると熱応力に起因する割れが生じることがある。そのため、熱処理工程での冷却速度を制限する必要が生じ、工程の所要時間を長くせざるを得ないという状況にある。プラズマディスプ

レイを安く市場に供給するためには、熱処理工程のスループットを上げることが重要となる。熱処理工程での冷却速度が遅いと、安価にパネルを生産することができない。

[0006] また、プラズマディスプレイパネルは消費電力が大きいため、低消費電力化することが望まれている。パネルの省電力化には、ガラス板の誘電率を低下させることが有効であると言われている。

しかしながら、上記要求を満足させるためにガラス板の組成を変更すれば、それに適合する誘電体ガラスを設計或いは選択する必要がある。

[0007] 例えば耐熱衝撃性を高めるには熱膨張係数を下げることが効果的である。そこで熱膨張係数を低下させたガラス板に適合するように周辺材料、例えば誘電体ガラス粉末を設計又は選択することになる。ところが誘電体ガラス粉末の熱膨張係数を低下させようとする軟化点が上昇する傾向があり、約570℃～600℃という焼成温度の制約の下で誘電体ガラスの熱膨張係数を自由に設計することは困難である。そこで焼成温度を高く設定すると、従来のガラス基板では耐熱性が不十分な場合がある。それゆえガラス板の熱膨張係数を決定するに当たっては、それに適合する誘電体ガラス粉末が設計可能かどうかを考慮する必要がある。また近年の環境保護の高まりや環境規制物質の使用削減の動きから、誘電体ガラス粉末においても非鉛ガラスを使用することが望まれる。

[0008] このように前面ガラス板と誘電体ガラス粉末の組み合わせを考える場合、プラズマディスプレイ特有の制約が存在する。本発明はこのような制約の下で、耐熱衝撃性に優れ、しかも低誘電率であるガラス板を用いた場合でもプラズマディスプレイパネルの前面基板が作製できるように、前面ガラス板と誘電体ガラス粉末の適切な組み合わせ(前面基板作製用ガラスセット)を提案することを目的とする。

[0009] 本発明者等が種々検討した結果、高歪点ガラスを低誘電率化すると、熱膨張係数が低下する傾向があることに気づいた。この傾向は耐熱衝撃性を高める場合と共通する。それゆえ、ガラス板と誘電体ガラスの熱膨張係数の関係を適切に規定することにより、上記2つの目的が両立可能であることを見だし、本発明として提案するものである。

[0010] 即ち、本発明のプラズマディスプレイパネルの前面基板作製用ガラスセットは、前面ガラス板と誘電体ガラス粉末を含み、前面ガラス板の熱膨張係数を αA 、前面ガラス板の歪点を TA 、誘電体ガラス粉末の熱膨張係数を αB 、誘電体ガラス粉末の軟化点を TB としたときに、以下の条件を満たすことを特徴とする。なお「前面基板作製用ガラスセット」とは、前面ガラス板と誘電体ガラス粉末とを含む前面基板作製のためのガラス材料の集合体を意味する。また「前面ガラス板と誘電体ガラス粉末を含む」とは、前面ガラス板と誘電体ガラス粉末の組み合わせに限られるのではなく、例えば前面ガラス板に電極等が形成されている場合、誘電体ガラス粉末がペースト、グリーンシート等の構成成分となっている場合等、各材料が加工されている場合についても該当することを意味している。

$$55 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C} \leq \alpha A \leq 80 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$$

$$0 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C} \leq (\alpha A - \alpha B) \leq 15 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$$

$$TB \leq (TA + 20^\circ\text{C})$$

[0011] ここで、前面ガラス板の熱膨張係数 αA は、ディラトメーターを用いて測定した30～380℃の範囲における平均線熱膨張係数であり、また誘電体ガラス粉末の熱膨張係数(αB は、TMA測定装置により測定した30～300℃の範囲における平均線熱膨張係数を意味する。ガラス板の歪点 TA は、ASTM C336-71に基づく方法により測定した値であり、誘電体ガラス粉末の軟化点 TB はマクロ型DTA測定装置によって得られるDTA曲線(図4)の第4番目の変曲点の値を求めることにより測定した値である。

[0012] 上記条件において、前面ガラス板の熱膨張係数 αA を高く設定するほど誘電体ガラス粉末の設計が容易になり、その一方で、ガラス板については、耐熱衝撃性が改善されず、また誘電率を低下させることが難しくなる。また前面ガラス板の熱膨張係数 αA を低く設定する場合は、その逆となる。そこで本発明においては、前面ガラス板の熱膨張係数 αA を $55 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以上、 $80 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以下に設定している。ガラス板の熱膨張係数 αA を $55 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以上に設定すれば、ガラス板の熱膨張係数に適合し、且つガラス板の熱変形や熱収縮が起こらない温度で焼成可能な誘電体ガラス粉末を容易に設計することができる。なお前面ガラス板の熱膨張係数 αA の下限

は $60 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以上、特に $65 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以上であることが好ましい。一方、前面ガラス板の熱膨張係数 αA を $80 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以下に設定すれば、耐熱衝撃性に優れ、また7.0以下の誘電率を有するガラス板を設計することが容易になる。なおガラス板の熱膨張係数 αA の上限は $75 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以下であることが好ましい。

[0013] またガラス板の熱膨張係数 αA と誘電体ガラス粉末の熱膨張係数 αB の差が小さいほど作製された基板が反りにくくなり、結果として基板にかかる応力が小さくなり割れにくくなる。このため膨張差は小さいほど好ましい。誘電体ガラス粉末の熱膨張係数 αB がガラス板の熱膨張係数 αA より大きい場合、ガラス板側に凸の反りが基板に発生し易く好ましくない。逆にガラス板の熱膨張係数 αA が誘電体ガラス粉末の熱膨張係数 αB より大きい場合、誘電体側に凸の反りが発生し易い。ただしこの場合、最終的に封着ガラスにて周囲を封止するため、ある程度の基板の反りは矯正可能である。ガラス板の熱膨張係数 αA が誘電体ガラス αB より大きくても、その差が $15 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以内、特に $2 \sim 15 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以内であれば、基板の誘電体側への反りが起こらないか、あるいは起こっても許容範囲内となる。

[0014] また誘電体ガラス粉末の軟化点 T_B が低いほど、焼成温度を低く設定することができるため、ガラス板に熱変形や熱収縮が起こりにくくなる。理想的にはガラス板の歪点 T_A よりも誘電体ガラス粉末の軟化点 T_B の方が低いことが望まれる。しかし誘電体ガラス粉末の軟化点 T_B がガラス板の歪点 T_A より高くても、その差が 20°C 以下、特に 15°C 以下、最適には 10°C 以下であれば、ガラス板の熱変形や熱収縮を起こさずに誘電体ガラス粉末を焼成することが可能である。

[0015] また本発明のプラズマディスプレイパネルの前面基板作製用ガラスセットは、前面ガラス板の歪点 T_A が 585°C 以上であることが望ましい。ガラス板を構成するガラスにおいても誘電体ガラスと同様に、熱膨張係数が下がると粘度が上昇し、歪点が高くなる傾向がある。歪点が高ければ、誘電体ガラス粉末の焼成温度を高くすることができ、誘電体ガラス粉末を設計する上で有利である。前面ガラス板の歪点 T_A の好ましい範囲は 590°C 以上である。

[0016] また本発明のプラズマディスプレイパネルの前面基板作製用ガラスセットは、前面ガラス板の 25°C 、 1MHz における誘電率が7.0以下であることが望ましい。ガラス板

の誘電率が高くなると、ディスプレイ装置の消費電力を低減させることが難しくなる。前面ガラス板の誘電率の好ましい値は6.9以下であり、より好ましくは6.8以下であり、更に好ましくは6.7以下である。

[0017] また本発明のプラズマディスプレイパネルの前面基板作製用ガラスセットは、前面ガラス板が、 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{RO}$ (Rはアルカリ土類金属) $- \text{R}'_2\text{O}$ (R'はアルカリ金属)系ガラス又は $\text{SiO}_2 - \text{RO}$ (Rはアルカリ土類金属) $- \text{R}'_2\text{O}$ (R'はアルカリ金属)系ガラスからなることが好ましい。あるいは質量百分率で SiO_2 60～75%、 Al_2O_3 0～10%、 MgO 0～15%、 CaO 0～10%、 SrO 0～20%、 BaO 0～10%、 ZrO_2 0～10%、 Na_2O 0～10%、 K_2O 0～15%の組成範囲にあるガラスを使用することが好ましい。これらの組成系において熱膨張係数を下げるには、 SiO_2 量を多くしたり、 $\text{R}'_2\text{O}$ 量を低下させたりすればよく、また歪点を上げるには、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 RO 、 ZrO_2 の含有量を多くすれば良い。また誘電率を下げるには SiO_2 量を多くすればよい。上記組成系は、従来のプラズマディスプレイパネル用基板と同じ組成系であり、既存の設備等を利用して安価に板ガラスを製造することができるというメリットがある。上記組成を有するガラスは、板ガラスの成型法として広く知られているフロート法によって成型が可能である。上記のように組成範囲を決定した理由は以下の通りである。

[0018] SiO_2 はガラスのネットワークフォーマーであり、またガラスの誘電率を低くする成分である。好適な含有量は60～72%、特に62～70%である。 SiO_2 が多くなるとガラスの誘電率は低くなるが、熔融性が悪化する。また少なくなるとガラスの歪点が低下して熱変形や熱収縮が大きくなる傾向がある。

[0019] Al_2O_3 はガラスの歪点を高める成分である。好適な含有量は0～8%、特に0～6%である。 Al_2O_3 が多くなるとガラスの誘電率が高くなる傾向にあり、ディスプレイ装置の消費電力を低減させることが難しくなる。また高温粘度が高くなって、ガラスの成形が難しくなる傾向がある。

[0020] MgO はガラスの高温粘度を低下させてガラスの成形性や熔融性を高めたり、ガラスの歪点を高めたりする成分である。好適な含有量は0～12%、特に2～12%である。 MgO が多くなるとガラスの誘電率が高くなる傾向にあり、ディスプレイ装置の消費電力を低減させることが難しくなる。またガラスの失透温度が上昇する傾向がある。

- [0021] CaOは、MgOと同様にガラスの高温粘度を低下させてガラスの成形性や熔融性を高めたり、ガラスの歪点を高めたりする成分である。好適な含有量は0～8%、特に0～6%である。CaOが多くなるとガラスの誘電率が高くなる傾向にあり、ディスプレイ装置の消費電力を低減させることが難しくなる。またガラスの失透温度が上昇する傾向がある。
- [0022] SrOは、ガラスの高温粘度を低下させてガラスの成形性や熔融性を高めたり、ガラスの歪点を高めたりする成分である。好適な含有量は0～15%、特に2～13%である。SrOが多くなるとガラスの誘電率が高くなる傾向にあり、ディスプレイ装置の消費電力を低減させることが難しくなる。またガラスの密度が高くなったり、ガラスの失透温度が上昇したりする傾向がある。
- [0023] BaOは、SrOと同様、ガラスの高温粘度を低下させてガラスの成形性や熔融性を高める成分である。好適な含有量は0～8%、特に0～6%である。BaOが多くなるとガラスの誘電率が高くなる傾向にあり、ディスプレイ装置の消費電力を低減させることが難しくなる。またガラスの密度が高くなり、ガラスの失透温度が上昇する傾向がある。なおBaOは環境負荷物質であるため、特性を損なわない程度にできる限り少なくすることが望ましい。
- [0024] Na_2O はガラスの熱膨張係数を制御したり、ガラスの熔融性を高めたりする成分である。好適な含有量は0～8%、特に1～7%である。 Na_2O が多くなるとガラスの誘電率が高くなる傾向にあり、ディスプレイ装置の消費電力を低減させることが難しくなる。またガラスの歪点が低下する傾向がある。
- [0025] K_2O は、 Na_2O と同様、ガラスの熱膨張係数を制御したり、ガラスの熔融性を高めたりする成分である。好適な含有量は0～12%、特に2～12%である。 K_2O が多くなるとガラスの誘電率が高くなる傾向にあり、ディスプレイ装置の消費電力を低減させることが難しくなる。またガラスの歪点が低下する傾向がある。
- [0026] ZrO_2 はガラスの歪点を高める成分である。好適な範囲は0～8%、特に0～6%である。 ZrO_2 が多くなるとガラスの誘電率が高くなる傾向にあり、ディスプレイ装置の消費電力を低減させることが難しくなる。またガラスの密度が上昇する傾向がある。
- [0027] また上記成分以外にも、本発明において使用する板ガラスには種々の成分を添加

することができる。例えば、紫外線による着色を防止するために TiO_2 を5%まで、液相温度を下げて成形性を向上させる目的で Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Nb_2O_3 を各々3%まで、耐クラック性を向上させるために P_2O_5 を4%まで添加することができる。さらには Sb_2O_3 、 SO_3 、 Cl 等の清澄剤成分を含量で1%まで、 Fe_2O_3 、 CoO 、 NiO 、 Cr_2O_3 、 CeO_2 等の着色剤成分を各1%まで添加することが可能である。

[0028] また本発明のプラズマディスプレイパネルの前面基板作製用ガラスセットは、誘電体ガラス粉末として非鉛ガラスを採用することが好ましい。ただし非鉛ガラスは、従来広く使用されている鉛系ガラスと比べて低融点化させることが一般には難しいと言われている。また、非鉛ガラスとして種々のガラス系を選択することができるが、 SiO_2 — B_2O_3 — ZnO — $\text{R}'_2\text{O}$ (R' はアルカリ金属)系ガラスであれば、比較的容易に低融点化させることが可能である。特に誘電体ガラス粉末として質量百分率で ZnO 20～55%、 B_2O_3 10～45%、 K_2O 3～20%、 SiO_2 0～20%、 Nb_2O_3 + La_2O_3 + WO_3 0～30%の組成を有する無鉛ガラスを使用すれば、高い透明性を有し、しかも電極成分である Ag や Cu との反応による黄変現象が生じにくい誘電体層を形成することができる。上記のように組成範囲を決定した理由は以下の通りである。

[0029] ZnO はガラスを構成する主成分であると共に、軟化点を下げる成分であり、その含有量は20～55%、好ましくは25～53%である。 ZnO の含有量が少なくなると上記効果が得難くなる。一方、含有量が多くなるとガラスが結晶化し易くなる傾向にあり、透明な焼成膜が得難くなる。

[0030] B_2O_3 はガラスの骨格を形成するとともに、ガラス化範囲を広げる成分であり、その含有量は10～45%、好ましくは15～40%である。 B_2O_3 の含有量が少なくなるとガラスが結晶化し易くなる傾向にあり、透明な焼成膜が得難くなる。一方、含有量が多くなるとガラスの軟化点が高くなる傾向にあり、600℃以下の温度で焼成しにくくなる。また、熱膨張係数がガラス基板より大きくなる傾向にあり、ガラス基板の熱膨張係数と整合し難くなる。

[0031] K_2O はガラスの軟化点を低下させたり、熱膨張係数を調整したりする働きがあり、また電極成分である Ag や Cu との反応による黄変を抑制する成分であり、その含有量は3～20%、好ましくは5～15%である。 K_2O の含有量が少なくなると上記効果が得

難くなる。一方、含有量が多くなると熱膨張係数がガラス基板より大きくなる傾向にあり、ガラス基板の熱膨張係数と整合し難くなる。

[0032] SiO_2 はガラスの骨格を形成する成分であり、その含有量は0～20%、好ましくは3～15%である。 SiO_2 の含有量が多くなるとガラスの軟化点が高くなる傾向にあり、600℃以下の温度で焼成しにくくなる。

[0033] なお一般に非鉛ガラスの誘電率は、プラズマディスプレイ用途に用いられる鉛ガラスの誘電率(9～12)に比べて低くなりやすい。鉛ガラスと同等の誘電特性を得るには誘電体層の膜厚を薄くする必要があるが、その場合には絶縁性が低下しやすい。そこで誘電率を鉛ガラスに近づける、具体的には8以上にする目的で Nb_2O_5 、 La_2O_3 及び WO_3 を添加することができる。これらの成分は含量で0～30%、特に1～25%、さらに好ましくは3～20%である。それらの成分の含量が1%より少なくなると上記効果が得難くなる。一方、それらの成分の含量が30%より多くなると、ガラスが結晶化して透明な焼成膜が得られなくなったり、ガラスの軟化点が高くなり、600℃以下の温度で焼成できなくなったりする。

[0034] 上記以外にも、以下の成分を含有させることが可能である。

Al_2O_3 はガラスの分相性を抑制すると共に、耐候性を向上させる成分であり、その含有量は0～5%、好ましくは0～3%である。 Al_2O_3 の含有量が多くなるとガラスの軟化点が高くなる傾向にあり、600℃以下の温度で焼成しにくくなる。

[0035] Li_2O や Na_2O はガラスを低融点化させたり、熱膨張係数を調整したりするために添加する成分であり、それらの成分は含量で0～10%、好ましくは0～5%である。これらの成分の含量が多くなると、 K_2O を使用しても電極との反応による黄変を防止することが困難になる。また、結晶が析出しやすくなる傾向にあり、透明な焼成膜が得難くなる。

[0036] なお、 Li_2O や Na_2O を用いる場合、電極との反応による黄変や結晶の析出を防止するために、モル比で $(\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}) / \text{K}_2\text{O} \leq 1$ になるようにすることが望ましい。

[0037] CaO 、 SrO 及び BaO はガラスの軟化点を低下させたり、熱膨張係数を調整したりするために添加する成分であり、これらの成分は含量で0～10%、好ましくは0～8%である。これらの成分の含量が多くなると熱膨張係数がガラス基板より大きくなる傾向に

あり、ガラス基板の熱膨張係数と整合し難くなる。

[0038] それ以外にも、ガラスの軟化点を低下させるために、 Cs_2O や Rb_2O 等を含量で10%まで、 Ag や Cu との反応による黄変をより一層抑制するために、 CuO 、 Bi_2O_3 、 Sb_2O_3 、 CeO_2 、 MnO 等を含量で10%まで、ガラスを安定化させたり、耐水性や耐薬品性を向上させたりするために、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 Ta_2O_5 、 P_2O_5 等を含量で10%まで添加することができる。

[0039] また本発明で使用する誘電体ガラス粉末は、平均粒径 D_{50} が $3.0\mu\text{m}$ 以下、最大粒径 D_{max} が $20\mu\text{m}$ 以下の粒度のものであることが望ましい。

本発明のプラズマディスプレイパネルの前面基板作製用ガラスセットは、前面ガラス板と誘電体ペーストからなり、誘電体ペースト中に誘電体ガラス粉末が含有された形態で提供することができる。誘電体ペーストは、上述した誘電体ガラス粉末と共に、熱可塑性樹脂、可塑剤、溶剤等を含む。ペースト全体に占める誘電体ガラス粉末の割合は、30～90質量%程度が一般的である。

[0040] 熱可塑性樹脂は、乾燥後の膜強度を高め、また柔軟性を付与する成分であり、その含有量は、0.1～20質量%程度が一般的である。熱可塑性樹脂としてはポリブチルメタアクリレート、ポリビニルブチラール、ポリメチルメタアクリレート、ポリエチルメタアクリレート、エチルセルロース等が使用可能であり、これらを単独あるいは混合して使用する。

[0041] 可塑剤は、乾燥速度をコントロールすると共に、乾燥膜に柔軟性を与える成分であり、その含有量は0～10質量%程度が一般的である。可塑剤としてはブチルベンジルフタレート、ジオクチルフタレート、ジイソオクチルフタレート、ジカプリルフタレート、ジブチルフタレート等が使用可能であり、これらを単独あるいは混合して使用する。

[0042] 溶剤は材料をペースト化するための成分であり、その含有量は10～30質量%程度が一般的である。溶剤としては、例えばターピネオール、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオールモノイソブチレート等を単独または混合して使用することができる。

ペーストの作製は、誘電体ガラス粉末、熱可塑性樹脂、可塑剤、溶剤等を用意し、これを所定の割合で混練することにより行うことができる。

- [0043] また本発明のプラズマディスプレイパネルの前面基板作製用ガラスセットは、前面ガラス板と誘電体グリーンシートからなり、誘電体グリーンシート中に誘電体ガラス粉末が含有された形態で提供することもできる。誘電体グリーンシートは、上記誘電体ガラス粉末と共に、熱可塑性樹脂、可塑剤等を含む。誘電体ガラス粉末のグリーンシート中に占める割合は、60～80質量％程度が一般的である。
- [0044] 熱可塑性樹脂及び可塑剤としては、上記ペーストの調製の際に用いられるのと同様の熱可塑性樹脂及び可塑剤を用いることができ、熱可塑性樹脂の混合割合としては、5～30質量％程度が一般的であり、可塑剤の混合割合としては、0～10質量％程度が一般的である。
- [0045] 誘電体グリーンシートを作製する一般的な方法としては、上記誘電体ガラス粉末、熱可塑性樹脂、可塑剤等とを用意し、これらにトルエン等の主溶媒や、イソプロピルアルコール等の補助溶媒を添加してスラリーとし、このスラリーをドクターブレード法によって、ポリエチレンテレフタレート(PET)等のフィルムの上にシート成形する。シート成形後、乾燥させることによって溶媒や溶剤を除去し、グリーンシートとすることができる。
- [0046] 本発明のプラズマディスプレイパネル用前面基板の製造方法は、上述した前面基板作製用ガラスセットを用意する。さらに前面ガラス板上に誘電体ガラス粉末を塗布した後、焼成することを特徴とする。なお誘電体ガラス粉末を塗布する面には、予め所定パターンの透明電極等が形成されている。
- [0047] 誘電体ガラス粉末をペーストの形態で使用する場合は、まずペーストをスクリーン印刷法や一括コート法等を用いて塗布し、所定の膜厚の塗布層を形成した後、乾燥させる。その後、焼成することで所定の誘電体層を得ることができる。グリーンシートの形態で使用する場合は、グリーンシートを、誘電体層を形成すべき箇所に熱圧着して塗布層を形成した後に、上述のペーストの場合と同様に焼成して誘電体層を得る。
- [0048] 焼成は、以下の条件を満たす温度で行うことが好ましい。

$$(TB - 30^{\circ}\text{C}) \leq \text{焼成温度} \leq (TB + 30^{\circ}\text{C})$$

$$\text{焼成温度} \leq (TA + 20^{\circ}\text{C})$$

焼成は、誘電体ガラス粉末が流動して平滑なガラス膜を形成できるように、誘電体ガラス粉末の軟化点TBに基づいて決定される。適切な温度範囲は、誘電体ガラス粉末の軟化点TBより30℃程度低い温度から、誘電体ガラス粉末の軟化点TBより30℃程度高い温度までの温度域である。特に誘電体ガラス粉末の軟化点TBより15℃程度低い温度から、誘電体ガラス粉末の軟化点TBより15℃程度高い温度域で行うことが好ましい。

[0049] また上記焼成温度が、ガラス板の歪点TAから見て高すぎるような場合、ガラス板が熱変形したり、熱収縮したりする恐れがあるため望ましくない。この観点から、適切な焼成温度は、ガラス板の歪点TAより20℃程度高い温度か、或いはそれ以下に抑えることが望まれる。特にガラス板の歪点TAより15℃程度高い温度か、或いはそれ以下の温度域で行うことが好ましい。

[0050] このようにして作製された誘電体層上に、さらにMgO等の保護膜を形成することができる。

本発明のプラズマディスプレイパネル用前面基板は、上述の方法で作製されてなることを特徴とする。

[0051] 本発明のプラズマディスプレイパネルの前面基板作製用ガラスセットは、前面ガラス板と誘電体ガラス粉末が適切に組み合わせられているため、耐熱衝撃性に優れた（或いはさらに誘電率の低い）ガラス板を使用した前面基板の作製材料として好適である。

[0052] また本発明の方法によれば、使用するガラス板の熱膨張係数が低いために、熱処理工程での冷却速度を制限しなくても熱応力に起因する割れが生じる可能性が低くなる。その結果、工程の所要時間を短縮することができ、生産性を向上させることができる。また誘電率の低いガラス板が使用可能となるため、省電力のプラズマディスプレイパネルが作製可能となる。しかも、ガラス板と誘電体ガラス粉末の組み合わせが適切であるため、得られる前面基板が反る、ガラス板に熱変形や熱収縮が起こる、といった問題が生じにくい。

本発明のプラズマディスプレイパネルの前面基板作製用誘電体ガラス粉末は、前面ガラス板の上に誘電体層が設けられたプラズマディスプレイパネル用前面基板に

における前記誘電体層を形成するための誘電体ガラス粉末であって、前面ガラス板の熱膨張係数を αA 、前面ガラス板の歪点を TA 、誘電体ガラス粉末の熱膨張係数を αB 、誘電体ガラス粉末の軟化点を TB としたときに、以下の条件を満たすことを特徴とする。

$$55 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C} \leq \alpha A \leq 80 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$$

$$0 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C} \leq (\alpha A - \alpha B) \leq 15 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$$

$$TB \leq (TA + 20^\circ\text{C})$$

本発明のプラズマディスプレイパネルの前面基板作製用前面ガラスは、前面ガラス板の上に誘電体ガラス粉末から形成された誘電体層が設けられたプラズマディスプレイパネル用前面基板に用いられる前面ガラス板であって、前面ガラス板の熱膨張係数を αA 、前面ガラス板の歪点を TA 、誘電体ガラス粉末の熱膨張係数を αB 、誘電体ガラス粉末の軟化点を TB としたときに、以下の条件を満たすことを特徴とする。

$$55 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C} \leq \alpha A \leq 80 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$$

$$0 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C} \leq (\alpha A - \alpha B) \leq 15 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$$

$$TB \leq (TA + 20^\circ\text{C})$$

図面の簡単な説明

[0053] [図1]図1は、ガラス板の熱膨張係数 αA と歪点 TA の関係を示すグラフである。

[図2]図2は、誘電体ガラスの熱膨張係数 αB と軟化点 TB の関係を示すグラフである。

[図3]図3は、図1及び図2のグラフを重ねて表示したグラフである。

[図4]図4は、マクロ型DTA測定装置によって得られる誘電体ガラスのDTA曲線を示す説明図である。

発明を実施するための最良の形態

[0054] (実施例1)

表1～3は、種々の熱膨張係数を有する前面ガラス板(試料A～Q)を示している。

[0055] [表1]

	A	B	C	D	E	F
ガラス組成(質量%)						
SiO ₂	54.7	67.3	69.0	68.4	67.9	67.8
Al ₂ O ₃	7.0	2.0	2.1	1.6	1.6	1.5
MgO	2.0	8.2	7.5	6.7	7.3	8.0
CaO	2.0	4.8	4.4	4.0	3.4	5.0
SrO	9.0	9.3	8.3	11.0	11.8	9.3
BaO	9.0	0.2	0.4	0.2	0.2	0.2
ZrO ₂	4.5		0.2			
Na ₂ O	4.5	2.1	2.1	2.0	1.9	2.1
K ₂ O	7.0	5.8	5.8	5.9	5.7	5.8
SO ₃	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2
Fe ₂ O ₃	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
密度(g/cm ³)	2.82	2.606	2.615	2.607	2.619	2.616
熱膨張係数($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	84.9	70.4	70.6	69.2	69.5	70.3
粘度特性($^{\circ}\text{C}$)						
歪点	582	599	597	594	596	600
徐冷点		646	644	642	644	647
軟化点		853	852	857	857	854
10 ⁴	1150	1157	1152	1168	1167	1154
10 ³		1313	1308	1333	1332	1311
10 ^{2.5}	1411	1419	1418	1442	1443	1418
液相温度($^{\circ}\text{C}$)	1010	1170	1190	1130	1120	1170
液相粘度 log η	5.2	3.9	3.7	4.3	4.4	3.9
ヤング率(Gpa)	77	77	78			
比ヤング率(Gpa/g $\cdot$ cm ⁻³)	27.3	29.5	29.7			
クラック抵抗(mN)	460	540	550			
電気抵抗150 $^{\circ}\text{C}$ (log Ω cm)	12.2	13.1	12.8	13.0	13.2	13.2
誘電率	7.6	6.7	6.8	6.6	6.7	6.8
誘電正接		0.0028	0.0033	0.0029	0.0028	0.0027

[0056] [表2]

	G	H	I	J	K	L
ガラス組成(質量%)						
SiO ₂	66.8	67.4	66.1	66.8	66.8	67.3
Al ₂ O ₃	1.0	1.0	2.0	2.9	2.0	6.5
MgO	8.2	8.2	7.4	6.8	6.7	4.6
CaO	4.3	3.5	4.0	3.0	3.0	2.8
SrO	9.8	9.3	8.5	12.2	12.1	6.5
BaO	0.7	1.5	2.8	0.2	0.2	0.1
ZrO ₂	1.0	0.8	1.0		1.0	0.5
Na ₂ O	2.1	2.2	2.1	2.0	2.2	3.6
K ₂ O	5.8	5.8	5.8	5.9	5.8	6.9
SO ₃	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1
Fe ₂ O ₃	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
P ₂ O ₅						1.0
密度(g/cm ³)	2.636	2.627	2.646	2.621	2.640	2.521
熱膨張係数($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	70.4	69.5	69.8	70.2	70.0	72.8
粘度特性($^{\circ}\text{C}$)						
歪点	601	597	600	599	597	592
徐冷点	648	645	648	647	645	642
軟化点	854	855	858	862	857	879
10 ⁴	1152	1161	1167	1177	1169	1244
10 ³	1306	1320	1326	1344	1338	1442
10 ^{2.5}	1408	1426	1434	1457	1449	1584
液相温度($^{\circ}\text{C}$)	1150	1135	1145	1115	1070	1135
液相粘度 log η	4.0	4.2	4.2	4.5	4.8	4.8
ヤング率(Gpa)						
比ヤング率(Gpa/g $\cdot$ cm ⁻³)						
クラック抵抗(mN)						2450
電気抵抗150 $^{\circ}\text{C}$ (log Ω cm)	13.4	13.1	13.2	12.8	12.9	11.6
誘電率	6.8	6.7	6.8	6.7	6.7	
誘電正接	0.0024	0.0025	0.0026	0.0031	0.0028	

[0057] [表3]

	M	N	O	P	Q
ガラス組成(質量%)					
SiO ₂	66.0	62.4	66.7	66.6	71.8
Al ₂ O ₃	3.7	8.2			6.0
MgO	6.8	4.8	8.2	9.5	4.0
CaO	0.1	0.3	1.8	2.2	1.5
SrO	13.4	12.0	12.3	10.6	7.5
BaO	0.1	0.2			
ZrO ₂	0.5	0.5	2.0	2.0	1.0
Na ₂ O	3.2	3.4	2.1	2.1	3.0
K ₂ O	6.0	8.0	6.6	6.7	5.0
SO ₃	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2
Fe ₂ O ₃	0.1	0.1	0.1	0.1	
密度(g/cm ³)	2.626	2.609	2.653	2.643	2.504
熱膨張係数($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	73.0	78.0	70.1	70.0	62.0
粘度特性($^{\circ}\text{C}$)					
歪点	588	591	600	604	596
徐冷点	635	639	647	651	653
軟化点	850	865	857	857	905
10 ⁴	1181	1215	1160	1152	1310
10 ³	1353	1400	1320	1306	
10 ^{2.5}	1487	1524	1426	1408	
液相温度($^{\circ}\text{C}$)	1050	1075	1070	1105	
液相粘度 log η	5.1		4.8	4.4	
ヤング率(Gpa)					
比ヤング率(Gpa/g $\cdot$ cm ⁻³)					
クラック抵抗(mN)					
電気抵抗150 $^{\circ}\text{C}$ (log Ω cm)	11.9		13.4	13.5	
誘電率			6.8	6.8	
誘電正接			0.0024	0.0026	

[0058] 各試料は次のようにして作製した。まず、表の組成となるようにガラス原料を調合し、白金ポットを用いて1450～1600 $^{\circ}\text{C}$ で4時間熔融した。その後、熔融ガラスをカーボン板の上に流し出して板上に成形し、徐冷後、板厚が2.8mmになるように両面研磨して、得られたガラス板を200mm角の大きさに切断加工することでガラス板試料を作製した。

[0059] 得られた各試料について、種々の特性を評価した。なお全ての試料は、徐冷点より30 $^{\circ}\text{C}$ 高い温度で30分間アニールした後、評価に供した。

次に試料A～Qについて、歪点TAと熱膨張係数 α Aの関係をグラフ化した(図1)。図1より、板ガラスの熱膨張係数を下げると歪点が上昇する傾向が読みとれる。なお表中の直線は、最小二乗法により、熱膨張係数の変化量に対する歪点の変化量を

求めたものである。

なお密度はアルキメデス法により求めた。

- [0060] 熱膨張係数については、直径5.0mm、長さ20mmの大きさに成形した円柱状試料を用いてディラトメーターで測定し、得られた熱膨張曲線から30～380℃における平均線熱膨張係数を求めた。

歪点及び徐冷点はASTM C366-71に基づき、また軟化点はASTM C338-93に基づいて測定した。

- [0061] $10^{2.5} \sim 10^{4.0}$ dPa・sに相当する温度については白金球引き上げ法により測定した。

液相温度及び液相粘度は次のようにして求めた。まず各試料を300～500 μ mの大きさに粉砕し、これを白金製のボートに入れて900～1300℃の温度勾配炉に移して24時間保持した。その後、ボートからガラスを取り出し、偏光顕微鏡で観察し、結晶が析出し始めた温度を液相温度とした。液相粘度については、上記の方法で求めた粘度から粘度曲線を作成し、液相温度に相当するガラスの粘度を求め、これを液相粘度とした。

- [0062] ヤング率については共振法により求めた。

比ヤング率は、ヤング率を密度で除した値を用いた。

ガラスのクラック抵抗は、和田らが提案した方法(M. Wada et al. Proc., the Xth ICG, vol. 11, Ceram. Soc., Japan, Kyoto, 1974, p39)によって求めた。この方法は、ビッカース硬度計のステージに試料ガラスを置き、この試料ガラスの表面に菱形状のダイヤモンド圧子を種々の荷重で15秒間押し付けるものである。そして、ダイヤモンド圧子を取り除いて15秒後に圧痕の4隅から発生するクラックの数をカウントし、最大発生クラック数(4ヶ)に対する割合を求めクラック発生率とする。このクラック発生率が50%になるときの荷重を「クラック抵抗」とした。なお、クラック抵抗が大きいほどクラックが発生しにくく、ガラスに傷がつきにくいことを示す。なお、クラック発生率は、同一荷重で20回測定し、その平均値から求めた。また、クラック抵抗は、湿度の影響を受けるため、気温25℃、湿度30%の条件で測定を行った。

- [0063] 電気抵抗率については、ASTM C657-78に基づいて150℃における値を測定した。

誘電率及び誘電正接は、ASTM D150-87に基づいて、25℃、1MHzにおける値を測定した。

[0064] (実施例2)

表4～6は、種々の熱膨張係数を有する誘電体ガラス粉末(試料a～r)を示している。

。

[0065] [表4]

	a	b	c	d	e	f
ガラス組成(質量%)						
SiO ₂	12	12	12	8	12	8
B ₂ O ₃	37	36	36	30	37	27
Al ₂ O ₃	1	1	1	1	1	1
ZrO ₂					4	
ZnO	37	36	37	47	37	43
Li ₂ O		1				
Na ₂ O			5			
K ₂ O	13	13	8	13	9	8
CuO		1	1	1		
Nb ₂ O ₅						13
熱膨張係数($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	74.1	78.0	81.0	77.9	64.9	64.3
転移点($^{\circ}\text{C}$)	480	469	473	483	493	496
軟化点($^{\circ}\text{C}$)	585	560	560	560	610	602
誘電率	6.9	6.8	6.9	7.7	7.1	8.7

[0066] [表5]

	g	h	i	j	k	l
ガラス組成(質量%)						
SiO ₂	8	8	8	8	8	8
B ₂ O ₃	28	27	27	28	29	30
Al ₂ O ₃	1	1	1	1	1	1
ZnO	44	45	44	44	47	46
K ₂ O	8	8	8	9	8	8
WO ₃			1			
Nb ₂ O ₅	11	11	11	10	7	7
熱膨張係数($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	65.5	62.5	62.7	66.7	62.8	64.2
転移点($^{\circ}\text{C}$)	496	495	495	491	497	495
軟化点($^{\circ}\text{C}$)	606	606	608	603	604	604
誘電率	8.5	8.8	8.5	8.3	8.2	8.0

[0067] [表6]

	m	n	o	p	q	r
ガラス組成(質量%)						
SiO ₂	8	8	8	8	8	7
B ₂ O ₃	29	28	30	28	27	28
Al ₂ O ₃	1	1	1	1	1	1
ZnO	46	47	52	44	43	47
K ₂ O	8	8	9	8	9	9
MgO	1					
La ₂ O ₃		8			12	8
WO ₃				5		
Nb ₂ O ₅	7			6		
熱膨張係数($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	65.5	63.3	63.3	66.2	71.6	70.7
転移点($^{\circ}\text{C}$)	500	488	491	487	496	491
軟化点($^{\circ}\text{C}$)	603	603	602	600	603	600
誘電率	8.2	8.2	7.7	8.3	8.4	8.1

[0068] 各試料は次のようにして調整した。まず表に示す組成となるように各種酸化物、炭酸塩等のガラス原料を調合し、均一に混合した後、白金坩堝に入れて1250℃で2時間熔融した後、熔融ガラスを薄板状に成形した。次いでこれを粉砕し、分級して平均粒径 D_{50} が3.0 μm 以下、最大粒径 D_{MAX} が20 μm 以下のガラス粉末試料を得た。なお平均粒径 D_{50} 及び最大粒径 D_{MAX} は、レーザー回折式粒度分布計を用いて確認した。

[0069] 得られた各試料について種々の特性を評価した。

次に、試料a～rについて、軟化点TBと熱膨張係数 α Bの関係をグラフ化した(図2)。図2より、ガラスの熱膨張係数を下げると軟化点が大きく上昇する傾向が読みとれる。なお表中の直線は、最小二乗法により、熱膨張係数の変化量に対する軟化点の変化量を求めたものである。

[0070] 熱膨張係数と転移点については、JIS R3102に基づき、各試料を粉末プレス成型、焼成した後に、直径4mm、長さ20mmの円柱状試料を作製し、TMA測定装置にて30～300℃の範囲における平均線熱膨張係数と転移点の値を求めた。

[0071] 軟化点については、マクロ型示差熱分析装置を用いて測定し、図4に示すように、4番目の変曲点の値を軟化点とした。

誘電率については、薄板状に成形されたガラスから約2mmの厚みを有する円盤状試料を作製し、JIS C2141に基づいて求めた。

[0072] (実施例3)

実施例1のガラス板試料の熱膨張係数 αA と歪点TAの関係(図1)、及び実施例2の誘電体ガラス粉末試料の熱膨張係数 αB と軟化点TBの関係(図2)を検討するために、同一グラフ上にプロットした(図3)。なおグラフのY軸は、ガラス板試料に関しては歪点TAを、誘電体ガラス粉末試料に関しては軟化点TBをそれぞれ示している。

[0073] ガラス板の熱膨張係数 αA は、誘電体ガラス粉末の熱膨張係数 αB と同じか、それ以上であることが要求される。また誘電体ガラスの軟化点TBがガラス板の歪点TAから見て高すぎることは好ましくない。また図3から明らかなように、ガラス板の近似曲線と誘電体ガラス粉末の近似曲線は $65 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 付近で交差する。それより低膨張域になると、誘電体ガラス粉末の軟化点TBがガラス板の歪点TAより高くなる傾向が見られる。

[0074] 以上の条件を考慮すると、ガラス板の熱膨張係数が高いほど誘電体ガラス粉末の選択の幅が広くなり、逆にガラス板の熱膨張係数が低くなれば適合する誘電体ガラス粉末を設計することが非常に困難になることが理解できる。

[0075] (実施例4)

実施例1のガラス板及び実施例2の誘電体ガラス粉末を用いて前面基板が作製可能かどうか評価した。表7～8は、その評価結果を示している。なお試料No. 1は、従来品を示す参考例である。

[0076] [表7]

	1	2	3	4	5	6	7
ガラス板	A	E	B	B	B	D	E
誘電体	a	k	f	j	p	g	f
膨張差 ($\alpha A - \alpha B$)	10.8	6.7	6.1	3.7	4.2	3.7	5.2
温度差 (TA-TB)	-3	-8	-3	-4	-1	-12	-6
焼成温度	590	600	600	600	600	600	600
焼成状態	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
反り	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	+3.5 μm	+1.4 μm	+1.0 μm	反り無し	+0.6 μm	+0.5 μm	+0.8 μm

[0077] [表8]

	8	9	10	11	12	13
ガラス板	O	O	P	P	B	A
誘電体	g	j	h	m	a	j
膨張差 ($\alpha A - \alpha B$)	4.6	3.4	7.5	4.5	-3.7	18.2
温度差 (TA-TB)	-6	-3	-2	3	14	-21
焼成温度	600	600	600	600	600	600
焼成状態	良好	良好	良好	良好	良好	良好
反り	良好	良好	良好	良好	不良	不良
	+0.6 μm	+0.5 μm	+1.7 μm	+0.5 μm	-0.5 μm	+9.8 μm

[0078] 各試料は次のようにして調製した。まず $35 \times 35 \times 2.8$ mmの大きさに成形したガラス板試料を用意した。また平均粒径 D_{50} が $3.0 \mu m$ 以下、最大粒径 D_{MAX} が $20 \mu m$ 以下の誘電体ガラス粉末試料を含む誘電体ペーストを作製した。なおペーストは、ガラス粉末60重量%に対し、溶媒としてターピネオールを35重量%、熱可塑性樹脂としてエチルセルロースを4%、可塑剤としてジブチルフタレートを1%含有するものである。

[0079] 次に、ガラス板表面に誘電体ペーストをスクリーン印刷法にて塗布し、厚さ $20 \sim 30 \mu m$ の塗布膜を作製した。

さらに試料を $120^\circ C$ にて乾燥後、表中の温度でそれぞれ10分間焼成した後、基板の反りを評価した。

[0080] その結果、試料No. 2～11の反りは $0 \sim 1.7 \mu m$ であり、実用上使用可能であることが確認された。

なお焼成状態は、目視にて評価し、誘電体ガラス層に光沢があるものを「良好」とし、光沢が無いものを「不良」とした。

基板の反りは、試料を平坦なステージの上に置き、レーザー変位計にて評価し、誘電体側に凸に反る場合を正方向として、 $0 \leq \text{反り} \leq 6 \mu m$ であれば良好、それ以外を不良とした。

請求の範囲

- [1] 前面ガラス板と誘電体ガラス粉末とを含み、前面ガラス板の熱膨張係数を αA 、前面ガラス板の歪点をTA、誘電体ガラス粉末の熱膨張係数を αB 、誘電体ガラス粉末の軟化点をTBとしたときに、以下の条件を満たすことを特徴とするプラズマディスプレイパネルの前面基板作製用ガラスセット。

$$55 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C} \leq \alpha A \leq 80 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$$

$$0 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C} \leq (\alpha A - \alpha B) \leq 15 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$$

$$TB \leq (TA + 20^\circ\text{C})$$

- [2] 前面ガラス板と誘電体ガラス粉末とを含み、前面ガラス板の歪点TAが585℃以上であることを特徴とする請求項1のプラズマディスプレイパネルの前面基板作製用ガラスセット。
- [3] 前面ガラス板と誘電体ガラス粉末とを含み、前面ガラス板が、 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{RO}$ (Rはアルカリ土類金属) $-\text{R}'_2\text{O}$ (R'はアルカリ金属) 系ガラス又は $\text{SiO}_2 - \text{RO} - \text{R}'_2\text{O}$ 系ガラスからなることを特徴とする請求項1又は2のプラズマディスプレイパネルの前面基板作製用ガラスセット。
- [4] 前面ガラス板と誘電体ガラス粉末とを含み、前面ガラス板が、25℃、1MHzにおける誘電率が7.0以下のガラスからなることを特徴とする請求項1～3の何れかの前面基板作製用ガラスセット。
- [5] 前面ガラス板と誘電体ガラス粉末とを含み、前面ガラス板が、質量百分率で SiO_2 60～75%、 Al_2O_3 0～10%、 MgO 0～15%、 CaO 0～10%、 SrO 0～20%、 BaO 0～10%、 ZrO_2 0～10%、 Na_2O 0～10%、 K_2O 0～15%含有するガラスからなることを特徴とする請求項1～4の何れかのプラズマディスプレイパネルの前面基板作製用ガラスセット。
- [6] 前面ガラス板と誘電体ガラス粉末とを含み、誘電体ガラス粉末が、 $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{ZnO} - \text{R}'_2\text{O}$ (R'はアルカリ金属) 系ガラスからなることを特徴とする請求項1～5の何れかのプラズマディスプレイパネルの前面基板作製用ガラスセット。
- [7] 前面ガラス板と誘電体ガラス粉末とを含み、誘電体ガラス粉末が、質量百分率で ZnO 20～55%、 B_2O_3 10～45%、 K_2O 3～20%、 SiO_2 0～20%、 $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{La}_2\text{O}_3$

$O_3 + WO_3$ 0～30%含有するガラスからなることを特徴とする請求項1～6の何れかのプラズマディスプレイパネルの前面基板作製用ガラスセット。

[8] 前面ガラス板と誘電体ペーストからなり、誘電体ペースト中に誘電体ガラス粉末が含有されていることを特徴とする請求項1～7の何れかのプラズマディスプレイパネルの前面基板作製用ガラスセット。

[9] 前面ガラス板と誘電体グリーンシートからなり、誘電体グリーンシート中に誘電体ガラス粉末が含有されていることを特徴とする請求項1～7の何れかのプラズマディスプレイパネルの前面基板作製用ガラスセット。

[10] 請求項1～9の何れかの前面基板作製用ガラスセットを用意し、前面ガラス板上に誘電体ガラスを塗布した後、焼成することを特徴とするプラズマディスプレイパネル用前面基板の製造方法。

[11] 以下の条件を満たす温度で焼成することを特徴とする請求項10のプラズマディスプレイパネル用前面基板の製造方法。

$$(TB - 30^\circ C) \leq \text{焼成温度} \leq (TB + 30^\circ C)$$

$$\text{焼成温度} \leq (TA + 20^\circ C)$$

[12] 請求項10又は11の何れかの方法で作製されてなることを特徴とするプラズマディスプレイパネル用前面基板。

[13] 前面ガラス板の上に誘電体層が設けられたプラズマディスプレイパネル用前面基板における前記誘電体層を形成するための誘電体ガラス粉末であって、

前面ガラス板の熱膨張係数を αA 、前面ガラス板の歪点を TA 、誘電体ガラス粉末の熱膨張係数を αB 、誘電体ガラス粉末の軟化点を TB としたときに、以下の条件を満たすことを特徴とするプラズマディスプレイパネルの前面基板作製用誘電体ガラス粉末。

$$55 \times 10^{-7} / ^\circ C \leq \alpha A \leq 80 \times 10^{-7} / ^\circ C$$

$$0 \times 10^{-7} / ^\circ C \leq (\alpha A - \alpha B) \leq 15 \times 10^{-7} / ^\circ C$$

$$TB \leq (TA + 20^\circ C)$$

[14] 請求項2～9のいずれか1項に記載の前面ガラス板及び／または誘電体ガラス粉末の特徴を有する請求項13に記載のプラズマディスプレイパネルの前面基板作製

用誘電体ガラス粉末。

- [15] 前面ガラス板の上に誘電体ガラス粉末から形成された誘電体層が設けられたプラズマディスプレイパネル用前面基板に用いられる前面ガラス板であって、
- 前面ガラス板の熱膨張係数を αA 、前面ガラス板の歪点をTA、誘電体ガラス粉末の熱膨張係数を αB 、誘電体ガラス粉末の軟化点をTBとしたときに、以下の条件を満たすことを特徴とするプラズマディスプレイパネルの前面基板作製用前面ガラス板。

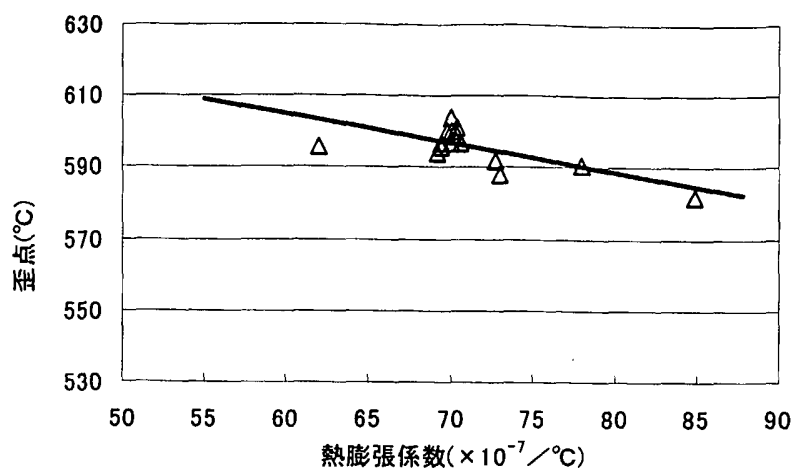
$$55 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C} \leq \alpha A \leq 80 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$$

$$0 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C} \leq (\alpha A - \alpha B) \leq 15 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$$

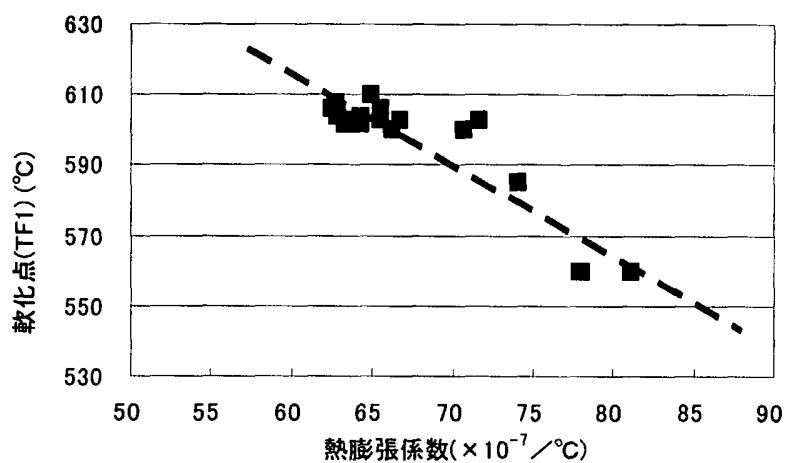
$$TB \leq (TA + 20^\circ\text{C})$$

- [16] 請求項2～9のいずれか1項に記載の前面ガラス板及び／または誘電体ガラス粉末の特徴を有する請求項15に記載のプラズマディスプレイパネルの前面基板作製用前面ガラス板。

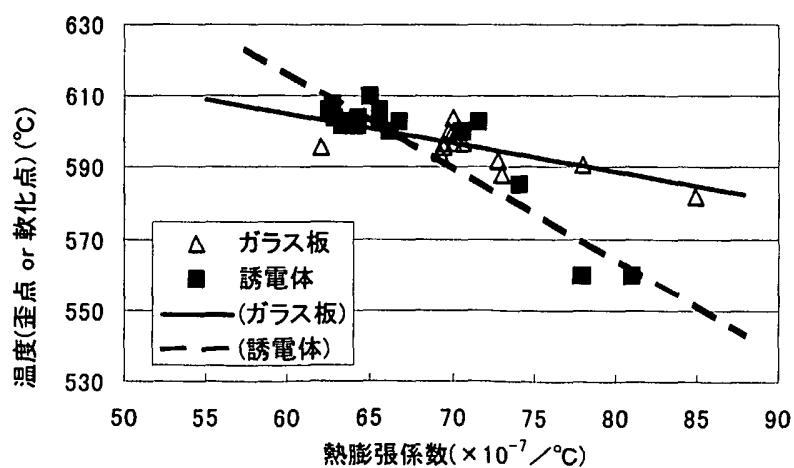
[図1]



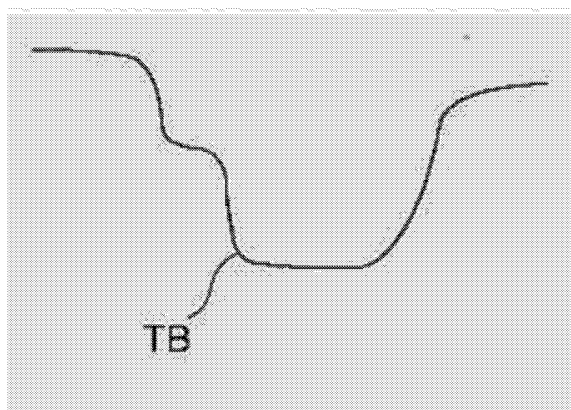
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/023603

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C3/085 (2006.01), **C03C3/076** (2006.01), **C03C3/078** (2006.01), **C03C3/083** (2006.01), **C03C3/087** (2006.01), **C03C8/04** (2006.01), **H01J11/02** (2006.01), **H01J9/24** (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C03C3/076-3/118, H01J9/02, H01J9/24, H01J11/00-17/64

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 10-152339 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 09 June, 1998 (09.06.98), Table 2; Par. No. [0051] & US 5925583 A & GB 2317611 A	15-16 1-12
X Y	JP 2001-089187 A (Okuno Seiyaku Kabushiki Kaisha), 03 April, 2001 (03.04.01), Tables 1 to 2; Par. No. [0005] (Family: none)	13-14 1-12
Y	JP 2003-128430 A (Asahi Techno Glass Kabushiki Kaisha), 08 May, 2003 (08.05.03), Par. Nos. [0023] to [0024] (Family: none)	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
30 March, 2006 (30.03.06)

Date of mailing of the international search report
11 April, 2006 (11.04.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/023603

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-352702 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 06 December, 2002 (06.12.02), Par. No. [0032] (Family: none)	11-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C03C3/085 (2006.01), C03C3/076 (2006.01), C03C3/078 (2006.01), C03C3/083 (2006.01), C03C3/087 (2006.01), C03C8/04 (2006.01), H01J11/02 (2006.01), H01J9/24 (2006.01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C03C 3/076-3/118, H01J 9/02, H01J 9/24, H01J 11/00-17/64

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 10-152339 A (日本板硝子株式会社) 1998.06.09, 【表2】、【0051】段落 & US 5925583 A & GB 2317611 A	15-16 1-12
X Y	JP 2001-089187 A (奥野製薬株式会社) 2001.04.03, 【表1】 - 【表2】、【0005】段落 (ファミリーなし)	13-14 1-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30.03.2006

国際調査報告の発送日

11.04.2006

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

松岡 智也

2G

3107

電話番号 03-3581-1101 内線 3226

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2003-128430 A (旭テクノグラス株式会社) 2003. 05. 08, 【 0 0 2 3 】 – 【 0 0 2 4 】 段落 (ファミリーなし)	1-12
Y	JP 2002-352702 A (松下電器産業株式会社) 2002. 12. 06, 【 0 0 3 2 】 段落 (ファミリーなし)	11-12