

(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2009-221027

(P2009-221027A)

(43) 公開日 平成21年10月1日(2009.10.1)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C03C	8/02	(2006.01)	C O 3 C 8/02
C03C	8/04	(2006.01)	4 G 0 6 2
H01J	29/90	(2006.01)	C O 3 C
			5 C 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2008-64187 (P2008-64187)	(71) 出願人	000002200
(22) 出願日	平成20年3月13日 (2008.3.13)		セントラル硝子株式会社
			山口県宇部市大字沖宇部5253番地
		(74) 代理人	100123401
			弁理士 花田 吉秋
		(72) 発明者	濱田 潤
			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
		(72) 発明者	富永 耕治
			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
		(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
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐酸性を有する無鉛低融点ガラス組成物

(57) 【要約】

【課題】 電界放出型ディスプレイに代表される電子材料基板開発で、金属ゲート電極をケミカルエッチングする際に、そのエッチャント（例えば硝酸など）によって侵食されない耐酸性を有する無鉛絶縁性ガラス材料が求められている。

【解決手段】 実質的にPbOを含まず、質量%で表して、SiO₂ 12～35、B₂O₃ 3～20、Bi₂O₃ 35～75、Li₂O、Na₂O、K₂Oのうちから選択される少なくとも一種 0～8、からなることを特徴とする、耐酸性を有する無鉛低融点ガラス。または該ガラス粉末とセラミックス粉末のフィラーからなることを特徴とする無鉛低融点ガラス組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

質量%で表して、

SiO_2 12～35

B_2O_3 3～20

Bi_2O_3 35～75

Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O のうちから選択される少なくとも一種 0～8
からなることを特徴とする、耐酸性を有する無鉛低融点ガラス。

【請求項2】

質量%で、 ZnO を0～2含むことを特徴とする請求項1に記載の耐酸性を有する無鉛低融点ガラス。 10

【請求項3】

質量%で、 ZrO_2 を0～5含むことを特徴とする請求項1または2に記載の耐酸性を有する無鉛低融点ガラス。

【請求項4】

請求項1乃至3のいずれか1項に記載のガラス材料の粉末とセラミックス粉末のフィラーからなることを特徴とする無鉛低融点ガラス組成物。

【請求項5】

ガラス材料の粉末が60～99質量%でセラミックス粉末のフィラーが1～40質量%であることを特徴とする請求項4に記載の無鉛低融点ガラス組成物。 20

【請求項6】

30℃～300℃における熱膨張係数が $(65\sim95)\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 、軟化点が500℃以上600℃以下であることを特徴とする請求項4または5に記載の、耐酸性を有する無鉛低融点ガラス組成物。

【請求項7】

請求項4乃至6のいずれか1項の無鉛低融点ガラス組成物を使用することを特徴とする電界放出型ディスプレイ用パネル。

【請求項8】

請求項4乃至6のいずれかの1項の無鉛低融点ガラス組成物を使用することを特徴とするプラズマディスプレイ用パネル。 30

【請求項9】

請求項4乃至6のいずれか1項の無鉛低融点ガラス組成物を使用することを特徴とする電子材料用基板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電界放出型ディスプレイパネル、プラズマディスプレイパネル、液晶表示パネル、エレクトロルミネッセンスパネル、蛍光表示パネル、エレクトロクロミック表示パネル、発光ダイオード表示パネル、ガス放電式表示パネル等に代表される電子材料基板用の絶縁性被膜材料及び封着材料として用いられる低融点ガラスに関する。 40

【背景技術】

【0002】

従来から電子部品の接着や封着材料として、或いは電子部品に形成された電極や抵抗体の保護や絶縁のための被服材料としてガラスが用いられている。特に近年の電子部品の発達に伴い、電界放出型ディスプレイパネル、プラズマディスプレイパネル、液晶表示パネル、エレクトロルミネッセンスパネル、蛍光表示パネル、エレクトロクロミック表示パネル、発光ダイオード表示パネル、ガス放電式表示パネル等、多くの種類の表示パネルが開発されている。その中でも、電界放出型ディスプレイパネルは高輝度、高精細な薄型かつ大型の平板型カラー表示装置として注目を集めている（例えば特許文献1参照）。

【0003】 50

その電界放出型ディスプレイを製造するに際しては、カソード電極を配した基板（例えばソーダライムガラス基板など）の一面に、絶縁層として低融点ガラス層が設けられ、さらにその上一面に金属（例えばCr、Moなど）ゲート電極がスパッタリング法などで形成される。次に、エミッタホールを作製する目的で、前記ゲート電極上にフォトリジストを塗布し、所望の形状にパターニングする。さらに酸（例えば硝酸など）により前記ゲート電極をケミカルエッチングすることで所望の電極パターンを得る。次に、前記ケミカルエッチングにより露出した部分の低融点ガラス層を酸（例えば弗酸など）によりエッチングすることでエミッタホールが得られる。最後にエミッタホール内のカソード電極上にエミッタ（たとえばCr、Moやカーボンナノチューブなど）を形成してカソード基板が得られる。

10

【0004】

上記のようなケミカルエッチング法を用いたカソード基板の製造工程において、金属ゲート電極層をパターニングする際に、そのエッチャント（例えば硝酸など）によって下層の低融点ガラス層が侵食されず、高い絶縁性を保持することが重要である。すなわち使用される低融点ガラスには高い耐酸性が求められる。また従来は、これら電子材料では、ガラスの融点を下げる効果が極めて大きい鉛を多量に含有した低融点ガラスが広く用いられている（例えば、特許文献2参照）。

【0005】

また、鉛を含まない所謂無鉛ガラスも検討されている（例えば特許文献3，4参照）。

【特許文献1】特開2006-114494号公報

20

【特許文献2】特開2001-52621号公報

【特許文献3】特開2000-219536号公報

【特許文献4】特開平9-227214号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上記特開2006-114494号公報に記載されているような鉛を含有するガラスは、その融点を下げる効果が極めて大きいものの、鉛は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。しかし、この問題を考慮した無鉛ガラスにおいても、例えば上記特開2000-219536号公報や特開平9-227214号公報に記載のものは、鉛ガラスと比較して著しく耐酸性に劣り、金属ゲート電極層のケミカルエッチングによって低融点ガラス層までが侵食され、その機能が十分に発揮されない。また、無鉛ガラスは一般的に不安定なガラスが多く、高温で処理された場合、焼成途中で結晶化し、その機能が十分に発揮されないという問題があった。

30

【0007】

耐酸性の高い無鉛ガラスとしては、他にホウ素を多量に含むホウケイ酸ガラスが挙げられるが、軟化点が800℃以上であり、ソーダライムガラス基板を使用する場合には用い得ない。

【0008】

本発明は上記事情に鑑みて本発明者等が鋭意研究を進めた結果完成されたものであり、その目的は、無鉛低融点ガラス組成物からなる絶縁層を形成した電界放出型ディスプレイにおいて、金属ゲート電極をエッチングする酸（例えば硝酸など）による侵食を抑制した無鉛低融点ガラス組成物を提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、質量%で表して、 SiO_2 12～35、 B_2O_3 3～20、 Bi_2O_3 35～75、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O のうちから選択される少なくとも一種 0～8、からなることを特徴とする、耐酸性を有する無鉛低融点ガラスである。

【0010】

また、質量%で、ZnOを0～2含むことを特徴とする上記の耐酸性を有する無鉛低融

50

点ガラスである。

【0011】

また、質量%で、 ZrO_2 を0～5含むことを特徴とする上記の耐酸性を有する無鉛低融点ガラスである。

【0012】

また、上記のガラス材料の粉末とセラミックス粉末のフィラーからなることを特徴とする無鉛低融点ガラス組成物である。

【0013】

また、ガラス材料の粉末が60～99質量%でセラミックス粉末のフィラーが1～40質量%であることを特徴とする上記の無鉛低融点ガラス組成物である。

10

【0014】

また、30℃～300℃における熱膨張係数が $(65 \sim 95) \times 10^{-7} / ^\circ C$ 、軟化点が500℃以上600℃以下であることを特徴とする、上記の耐酸性を有する無鉛低融点ガラス組成物である。

【0015】

また、上記の無鉛低融点ガラス組成物を使用することを特徴とする電界放出型ディスプレイ用パネルである。

【0016】

さらに、上記の無鉛低融点ガラス組成物を使用することを特徴とするプラズマディスプレイ用パネルである。

20

【0017】

さらにまた、上記の無鉛低融点ガラス組成物を使用することを特徴とする電子材料用基板である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

本発明は、電界放出型ディスプレイ等に代表される電子材料基板用の絶縁性ガラス材料において、該ガラス材料の組成が、質量%で SiO_2 を12～35、 B_2O_3 を3～20、 R_2O (Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O から選択される少なくとも1種)を0～8、 Bi_2O_3 を35～75含み、実質的に鉛成分を含まないことを特徴とする耐酸性を有する無鉛低融点ガラスである。

30

【0019】

SiO_2 はガラス形成成分であり、高い耐酸性を得るために必須の成分である。また、別のガラス形成成分である B_2O_3 と共存させることにより、安定したガラスを形成することができるもので、12～35% (質量%、以下においても同様である) の範囲で含有させる。35%を越えると、ガラスの軟化点が上昇し、成形性、作業性が困難となる。他方10%未満では耐酸性が低くなる。より好ましくは、14～33%の範囲である。

【0020】

B_2O_3 はガラス形成成分であり、ガラス溶融を容易とし、ガラスの熱膨張係数において過度の上昇を抑え、かつ、焼付け時にガラスに適度の流動性を与え、ガラスの誘電率を低下させるものである。ガラス中に3～20%の範囲で含有させるのが好ましい。3%未満ではガラスの流動性が不十分となり、焼結性が損なわれる。他方20%を越えると耐酸性が不十分となり、またガラスの安定性が低下する。より好ましくは4～18%の範囲である。

40

【0021】

R_2O (Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O) はガラス熔融時において溶解性を向上させ、また軟化点を下げるもので、これらから得られる少なくとも1種を合計でガラス中に0～8%の範囲で含有させるのが好ましい。8%を超えると耐酸性が不十分となり、また熱膨張係数を過度に上昇させる。より好ましくは、0～6%の範囲である。

【0022】

Bi_2O_3 はガラスの軟化点を下げ、適度に流動性を与え、熱膨張係数を適宜範囲に調

50

整するもので、35～75%の範囲で含有させることが望ましい。35%未満では上記作用を発揮しえず、75%を超えると耐酸性が不十分になると共に熱膨張係数が高くなり過ぎる。より好ましくは40～70%の範囲である。

【0023】

また、ZnOはガラスの軟化点を下げ、熱膨張係数を適宜範囲に調整するもので、ガラス中に0～12%の範囲で含有させるのが好ましい。12%を超えると耐酸性が不十分となる。また、ガラスが不安定となり失透を生じ易い。より好ましくは1～10%の範囲である。

【0024】

ZrO₂はガラスの耐酸性を向上させるもので、0～5%の範囲で含有させることが好ましい。5%を超えるとガラスが不安定となり失透を生じ易い。より好ましくは0～3%の範囲である。

【0025】

この他にも、耐酸性を向上させる目的でRO (MgO、CaO、SrO、BaO)、Al₂O₃、Nb₂O₅、TiO₂、La₂O₃などを、上記作用を損なわない範囲で加えてもよい。

【0026】

また、その他に一般的な酸化物で表すCuO、MnO₂、In₂O₃、CeO₂、SnO₂、TeO₂などを、上記作用を損なわない範囲で加えてもよい。

【0027】

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。ここで、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を意味する。例えば、低融点ガラス中における0.3%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の影響を受けないことになる。

【0028】

30℃～300℃における熱膨張係数が $(65\sim95)\times10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 、軟化点が500℃以上600℃以下である前記の無鉛低融点ガラスである。熱膨張係数が $(65\sim95)\times10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ を外れると厚膜形成時及び接着、封着時に剥離、基板の反り等の問題が発生する。好ましくは、 $(70\sim85)\times10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ の範囲である。また、軟化点が600℃を越えると基板の軟化変形などの問題が発生する。好ましくは、510℃以上590℃以下である。

【0029】

また、前記のガラスの粉末とセラミックス粉末のフィラーからなることを特徴とする無鉛低融点ガラス組成物である。セラミックス粉末をフィラーとして導入することによってさらに耐酸性を向上させた無鉛低融点ガラス組成物とすることができる。

【0030】

なお、ここでのフィラーとは、ガラス中に混合される微結晶及び多結晶の粒子の粉末であり、最終的な被膜の中に、その状態で溶融せずに残るものである。

【0031】

ガラス粉末とセラミックス粉末のフィラーの混合比は広く取ることができるが、セラミックス粉末フィラーが1%未満ではフィラーの効果が少ない。また、40%を超えると焼結性が損なわれ基板との剥離が起こる恐れがある。このため、好ましくは1～40%の範囲であるが、さらに好ましくは、4～35%の範囲である。セラミックス粉末としてはAl₂O₃、ZrO₂、TiO₂などに代表される無機フィラーが用いられる。

【0032】

本発明の無鉛低融点ガラスは、粉末化して使用されることが多い。この粉末を有機ビヒクル（例えばαテルピネオールにエチルセルロースを溶解したものなど）と混練してペースト化されるのが一般的である。

【0033】

10

20

30

40

50

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いる。

【0034】

また、本発明の無鉛低融点ガラス組成物は、耐酸性が高いことを特徴とするもので、ケミカルエッチングでリブを形成するPDP用白色誘電体や、蛍光表示管の絶縁層、その他の種々の電子材料用基板にも好適に用いられる。

【実施例】

【0035】

以下、実施例に基づき、説明する。

10

以下、実施例に基づき、説明する。

【0036】

(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、ZnO源として亜鉛華を、Bi₂O₃源として酸化ビスマス、Al₂O₃源として酸化アルミニウムを、Li₂O源として炭酸リチウムを、K₂O源として炭酸カリウムを、Na₂O源として炭酸ナトリウムを、ZrO₂源として酸化ジルコニウムを、BaO源として炭酸バリウムを、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使用した。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1000～1300℃、1～2時間で加熱溶融して表1の実施例1～8、表2の比較例1～6に示す組成のガラスを得た。

20

【0037】

【表1】

実施例		1	2	3	4	5	6	7	8
ガラス組成 (質量%)	SiO ₂	14.3	20.0	28.6	33.9	25.8	17.5	15.9	27.0
	B ₂ O ₃	4.2	7.7	11.9	12.6	18.8	6.8	6.2	15.4
	Al ₂ O ₃				0.6	1.0		1.5	
	ZnO	2.2	9.1	10.8			5.3		9.1
	Bi ₂ O ₃	73.5	51.8	37.2	43.5	46.4	60.5	68.6	44.5
	MgO			2.0			2.0		
	CaO	1.1				1.3			
	SrO		2.1	1.0					
	BaO	3.5	7.8				6.4	4.5	
	Li ₂ O					1.2			0.6
	Na ₂ O			2.0	7.5	4.2			1.1
	K ₂ O			2.5					1.2
	ZrO ₂			4.0		1.3	1.5	2.3	1.1
	Nb ₂ O ₅		1.5					1.0	
	TiO ₂				1.9				
	La ₂ O ₃	1.2							
混合比	セラミックスフィラー						Al ₂ O ₃	TiO ₂	ZrO ₂
	ガラス/フィラー						95/5	85/15	70/30
ガラス化		○	○	○	○	○	○	○	○
熱膨張係数	×10 ⁻⁷ /℃	87	75	77	79	80	77	78	76
軟化点	℃	515	585	579	590	562	545	540	543
耐酸性		○	○	○	○	○	○	○	○

30

40

【0038】

【表 2】

比較例		1	2	3	4	5	6
ガラス組成	SiO ₂	11.2	16.4	37.2	10.5	21.2	4.5
(質量%)	B ₂ O ₃	5.0	2.5	12.6	21.6	21.0	21.8
	Al ₂ O ₃	0.3			2.5		
	ZnO	13.1					14.0
	Bi ₂ O ₃	66.7	80.1	33.9	58.8	43.2	50.5
	MgO		1.0				2.1
	CaO			5.0		4.3	
	SrO			3.0			
	BaO	3.7		2.2	6.6		7.1
	Li ₂ O					1.2	
	Na ₂ O			4.2		4.2	
	K ₂ O					3.6	
	ZrO ₂					1.3	
	Nb ₂ O ₅						
	TiO ₂			1.9			
	La ₂ O ₃						
混合比	セラミックスフィラー						Al ₂ O ₃
	ガラス/フィラー						50/50
ガラス化		○	×	○	○	○	○
熱膨張係数	$\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$	82	-	68	78	93	76
軟化点	$^{\circ}\text{C}$	535	-	620	570	524	570
耐酸性		×	-	-	×	-	-
備考		耐酸性NG	ガラス化不可	軟化点高い	耐酸性NG	α 高い	膜剥離

【0039】

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1～3 μm 、最大粒径15 μm 未満の粉末状に整粒した。

【0040】

次いで、 α 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 $\pm$ 50ポイズ程度のペーストを調製した。また、一部は、前記ガラスペースト中にアルミナフィラーを含有させたペーストを調整した。

【0041】

厚み2～3mm、サイズ100mm角のソーダライムガラス基板に、焼付け後の膜厚が約20 μm となるべく勘案して、アプリケーションを用いて前記ペーストを塗布し、塗布層を形成した。次いで、乾燥後、550～580 $^{\circ}\text{C}$ で30分間焼成することにより、絶縁層を形成させた。

【0042】

耐酸性は、形成した絶縁層を7mol%硝酸に10分間浸漬したものを顕微鏡にて観察し、表面が変質していないものをOK、また変質しているものをNGとした。

【0043】

なお、軟化点は、リトルトン粘度計を用い、粘度係数 $\eta = 10^{7.6}$ に達したときの温度とした。また、熱膨張係数は、熱膨張計を用い、5 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温したときの30～300 $^{\circ}\text{C}$ での伸び量から求めた。

【0044】

(結果)

低融点ガラス組成および、各種試験結果を表に示す。

【0045】

表1における実施例1～8に示すように、本発明の組成範囲内においては、軟化点が500 $^{\circ}\text{C}$ ～600 $^{\circ}\text{C}$ であり、好適な熱膨張係数(65～95) $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ を有し、更には良好な耐酸性を有しており、電界放出型ディスプレイの絶縁性ガラス材料、及びPDP用白色誘電体用のガラスとして好適である。

【0046】

他方、本発明の組成範囲を外れる表2における比較例1～6は、耐酸性が低い、又は好ましい物性値を示さず、電界放出型ディスプレイの絶縁性ガラス材料、及びPDP用白色誘電体用のガラスとしては適用し得ない。

【手続補正書】

【提出日】平成20年3月24日(2008.3.24)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項2】

質量%で、ZnOを0～12含むことを特徴とする請求項1に記載の耐酸性を有する無鉛低融点ガラス。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0010】

また、質量%で、ZnOを0～12含むことを特徴とする上記の耐酸性を有する無鉛低融点ガラスである。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G062 AA09 BB01 DA04 DA05 DB01 DC03 DC04 DD01 DE01 DE02
DE03 DF01 EA01 EA02 EA03 EA10 EB01 EB02 EB03 EC01
EC02 EC03 ED01 ED02 ED03 EE01 EE02 EE03 EF01 EF02
EF03 EG01 EG02 EG03 FA01 FA10 FB01 FB02 FB03 FC01
FC02 FC03 FD01 FE01 FF01 FG01 FG02 FG03 FH01 FJ01
FK01 FK02 FK03 FL01 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 MM12 NN32 NN34
5C032 FF06