

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02008/018357

発行日 平成21年12月24日 (2009.12.24)

(43) 国際公開日 平成20年2月14日 (2008.2.14)

| (51) Int.Cl.                | F I        | テーマコード (参考) |
|-----------------------------|------------|-------------|
| <b>C03C 8/12 (2006.01)</b>  | C03C 8/12  | 4G062       |
| <b>C03C 14/00 (2006.01)</b> | C03C 14/00 |             |
| <b>C23D 5/00 (2006.01)</b>  | C23D 5/00  | K           |
|                             | C23D 5/00  | J           |

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 17 頁)

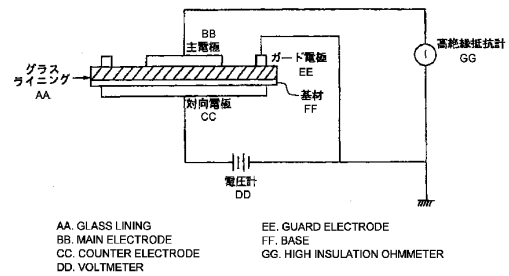
|   |   |
|---|---|
| 出願番号 特願2008-528794 (P2008-528794)         | (71) 出願人 000209773<br>池袋珪瑯工業株式会社<br>埼玉県所沢市大字下富735番地 |
| (21) 国際出願番号 PCT/JP2007/065163             |   |
| (22) 国際出願日 平成19年8月2日 (2007.8.2)           |   |
| (31) 優先権主張番号 特願2006-214613 (P2006-214613) | (74) 代理人 100110423<br>弁理士 曾我 道治                     |
| (32) 優先日 平成18年8月7日 (2006.8.7)             | (74) 代理人 100084010<br>弁理士 古川 秀利                     |
| (33) 優先権主張国 日本国 (JP)                      | (74) 代理人 100094695<br>弁理士 鈴木 憲七                     |
|   | (74) 代理人 100111648<br>弁理士 梶並 順                      |
|   | (74) 代理人 100122437<br>弁理士 大宅 一宏                     |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 グラスライニング用上ぐすり組成物

(57) 【要約】

本発明のガラスライニング用上ぐすり組成物は、該組成物を構成するフリットがSiO<sub>2</sub>65~75モル%、ZrO<sub>2</sub>2~8モル%、R<sub>2</sub>O(ただし、RはLi、K、Csを示す)10~22モル%、R'O(ただし、R'はMg、Ca、Sr、Baを示す)2~12モル%を主成分として含有してなり、Na<sub>2</sub>Oが不添加であることを特徴とし、更に、本発明のガラスライニング用上ぐすり組成物には、金属繊維を配合することもできる。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ガラスライニング用上ぐすり組成物を構成するフリットが  $\text{SiO}_2$  65 ~ 75 モル%、 $\text{ZrO}_2$  2 ~ 8 モル%、 $\text{R}_2\text{O}$  (ただし、R は Li、K、Cs を示す) 10 ~ 22 モル%、 $\text{R}'\text{O}$  (ただし、R' は Mg、Ca、Sr、Ba を示す) 2 ~ 12 モル% を主成分として含有してなり、 $\text{Na}_2\text{O}$  が不添加であることを特徴とするガラスライニング用上ぐすり組成物。

## 【請求項 2】

フリットが  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  及び  $\text{ZnO}$  からなる群から選択された 1 種または 2 種以上を含有してなる、請求項 1 記載のガラスライニング用上ぐすり組成物。

10

## 【請求項 3】

$\text{TiO}_2$  の含有量が 0.1 ~ 4 モル%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の含有量が 0.1 ~ 4 モル%、 $\text{La}_2\text{O}_3$  の含有量が 0.1 ~ 4 モル%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  の含有量が 0.1 ~ 4 モル%、 $\text{ZnO}$  の含有量が 0.1 ~ 4 モル% の範囲内にあり、2 種以上を併用する場合には、その合計量が 0.2 ~ 5 モル% の範囲内である、請求項 2 記載のガラスライニング用上ぐすり組成物。

## 【請求項 4】

$\text{CoO}$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$  及び  $\text{CeO}_2$  からなる群から選択される 1 種または 2 種以上の着色成分をフリット 100 質量% に対して  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  換算量で 3 質量% までの量で配合する、請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項記載のガラスライニング用上ぐすり組成物。

20

## 【請求項 5】

$\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  及び  $\text{CaO}$  成分のうち 5 モル% までをフッ化物の形態で使用する、請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項記載のガラスライニング用上ぐすり組成物。

## 【請求項 6】

線熱膨張係数 (100 ~ 400 ) が  $85 \sim 110 \times 10^{-7} \text{ } ^{-1}$  の範囲内にある、請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項記載のガラスライニング用上ぐすり組成物。

## 【請求項 7】

更に、直径 0.1 ~ 30 ミクロン、長さ 0.005 ~ 3 mm、長さ / 直径の形状比 50 以上の金属繊維をフリット 100 質量部に対して 0.01 ~ 1.5 質量部含有してなる、請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項記載のガラスライニング用上ぐすり組成物。

30

## 【請求項 8】

金属繊維は、貴金属系金属、及び白金と白金族金属との合金からなる群から選択される 1 種または 2 種以上である、請求項 7 記載のガラスライニング用上ぐすり組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ガラスライニング用組成物に関し、更に詳細にはガラスライニング用上ぐすり組成物に関する。

## 【背景技術】

40

## 【0002】

半導体を製造する工程においては、シリコン基板上に金属酸化物等をドーピングし、例えば CVD (化学蒸着) 法により絶縁膜を付け、スパッタやメッキにより配線を行ない、この操作を反復して回路を構成するが、集積度の向上に伴い配線の線幅は 80 nm 以下にまで微細化されている。また、液晶や有機 EL によるディスプレイ製造においては、TF T (薄膜トランジスタ型) 型パネルが採用されており、この製造工程においても同様に幅の狭い配線が採用されている。

## 【0003】

半導体や TF T 型パネルを製造する工程においては、フッ酸、リン酸、塩酸、硫酸、アンモニアなどの薬液や、配線用のレジスト液などが使用されるが、これらの液にナトリウ

50

ム、リチウム、カリウム、ルビジウムなどのアルカリ金属イオンが混入していると、配線が破壊されたり、レジスト液に前記金属イオンが混入していると、レジストパターンに前記金属イオンが影を形成し、配線が分断されるといった問題点が発生する。前記アルカリ金属のうち、特に、ナトリウム成分は半導体製造の歩留まりに著しい影響を与えるため、半導体製造工程では厳格に避けるべき成分となっている。

#### 【0004】

従って、前記薬液を製造する工程においては、金属成分の溶出防止の点より四フッ化エチレン-パ-フルオロビニルエーテル樹脂(PFA)や四フッ化エチレン樹脂(PTFE)による反応缶、配管類が使用されるが、高温系では樹脂が軟化するので、無機材料、例えばナトリウム成分不在の石英ガラス等が使用されている。

10

#### 【0005】

ここで、従来の化学薬品を製造する工程においては、金属製の缶体の接触面をガラス質材料でコーティングした所謂グラスライニング製機器が大容量装置を容易に作製できる点により広く採用されている。このグラスライニング製機器に使用されているグラスライニングは、二酸化ケイ素( $SiO_2$ )を主成分とし、更に、素地金属と熱膨張率を合わせたり、ガラス溶融時の温度を低下させたり、複数成分の溶解性を確保するために、 $Na_2O$ が配合されている。即ち、 $Na_2O$ は、グラスライニングのガラス網目構造を修飾し、 $SiO_2$ 網目構造を切断し、(i)線熱膨張係数を大きくする；(ii)易溶性を大きくするために作用し、グラスライニングには必須の成分となっている。しかしながら、 $Na_2O$ が配合されたグラスライニングからはナトリウム成分が溶出し易く、このナトリウム成分は、薬液製造過程において、薬液等中に混入するため、半導体やTF型パネルの製造工程に使用される薬液等の製造には、従来のグラスライニング製機器を使用することはできない。

20

#### 【0006】

一方、石英ガラスはナトリウム成分の溶出は無いが、軟化点が1650と高温であり、金属製缶体などの接液面にコートすると金属が酸化・損傷したり、金属製缶体と石英ガラスの熱膨張の差が大きいため、冷却時に石英ガラスの損傷が発生し、石英ガラスのコーティングを大容量装置に適用することが極めて難しい。

#### 【0007】

そこで、グラスライニング製機器のグラスライニング層表面にシリカコーティング層を設けることが提唱されている。例えば、特許文献1には、ライニングガラス層(2)が母材(1)の表面に形成されたグラスライニング被覆製品を製造する方法において、前記ライニングガラス層(2)の表面に、ゾル-ゲル法により $SiO_2$ をコーティングすることにより、シリカコーティング層を形成して製造することを特徴とするグラスライニング製品の製造方法(請求項1)；ゾルゲル法により $SiO_2$ をコーティングする手段が、シリコンのアルコキシド類及びポリエチレングリコールを添加して得られた液をライニングガラス層(2)に噴霧した後、乾燥し焼成する手段である請求項1記載のグラスライニング製品の製造方法(請求項2)；ライニングガラス層(2)が母材(1)の表面に形成されたグラスライニング被覆製品を製造する方法において、前記ライニングガラス層(2)の表面に、 $SiO_2$ をと塗布することにより、シリカコーティング層(3)を形成して製造することを特徴とするグラスライニング製品の製造方法(請求項6)が開示されている。また、特許文献1の[0014]~[0015]段落には、シリカコーティング層の厚みは0.5~10 $\mu m$ であることも記載されている。

30

40

#### 【0008】

また、特許文献2には、フリットを含むグラスライニング組成物であって、直径0.5~30ミクロン、長さ1.5~10mm、長さ/直径の形状比50以上の金属繊維を前記フリット100質量部に対して0.05~1.5質量部含有してなることを特徴とする導電性グラスライニング組成物(請求項1)；金属繊維がステンレス系金属、貴金属系金属、及び白金と白金族金属との合金からなる群から選択される1種または2種以上である請求項1記載の導電性グラスライニング組成物(請求項2)が開示されている。また、特許

50

文献2の請求項3によれば、フリットは8～22質量%の $\text{Na}_2\text{O}$ を含むことが記載されている。

【0009】

更に、特許文献3には、フリットを含むグラスライニング組成物であって、直径0.01ミクロン以上0.5ミクロン未満、長さ0.5～1500ミクロン、長さ/直径の形状比50以上の金属繊維を前記フリット100質量部に対して0.001～0.05質量部含有してなることを特徴とする導電性グラスライニング組成物(請求項1);金属繊維が貴金属系金属、及び白金と白金族金属との合金からなる群から選択される1種または2種以上である請求項1記載の導電性グラスライニング組成物(請求項2)」が開示されている。また、特許文献3の請求項3によれば、フリットは8～22質量%の $\text{Na}_2\text{O}$ を含むことが記載されている。

10

【0010】

【特許文献1】特開2002-131777号公報

【特許文献2】特開平10-81544号公報

【特許文献3】特開平11-116273号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

しかしながら、上記特許文献1に記載されているようなグラスライニング製品の製造方法で得られるグラスライニング製品は、その表面にシリカコーティング層(2)が設置されているために、ナトリウム成分等の溶出はないものの、シリカコーティング層(3)の厚さは0.5～10 $\mu\text{m}$ と非常に薄く、ピンホール等が発生し易く、更に、ライニングガラス層(2)へのシリカコーティング層(3)の付着力も十分なものではなく、剥離等が発生し易く、また、耐用性も問題があり、長期間にわたりグラスライニング製品からのナトリウム成分等の溶出を安定的に防止することができない。なお、上記シリカコーティング層(2)を厚くすると、応力により剥離が発生し易くなるために、コーティング厚を厚くすることによりピンホール等を防止することはできない。

20

【0012】

また、特許文献2及び3に記載されている導電性グラスライニング組成物においては、フリットに8～22質量%の $\text{Na}_2\text{O}$ が配合されており、ナトリウム成分等の溶出については何ら考慮されていない。

30

【0013】

従って、本発明の目的は、ナトリウム成分の溶出が無いグラスライニング製機器を提供することができるグラスライニング用上ぐすり組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を行なった結果、グラスライニング製機器を構成するグラスライニング用上ぐすり組成物にナトリウム成分を添加しなくても良好な特性を有するグラスライニングを施釉できることを見出し、本発明を完成したものである。

40

【0015】

即ち、本発明のグラスライニング用上ぐすり組成物は、該組成物を構成するフリットが $\text{SiO}_2$ 65～75モル%、 $\text{ZrO}_2$ 2～8モル%、 $\text{R}_2\text{O}$ (ただし、RはLi、K、Csを示す)10～22モル%、 $\text{R}'\text{O}$ (ただし、R'はMg、Ca、Sr、Baを示す)2～12モル%を主成分として含有してなり、 $\text{Na}_2\text{O}$ が不添加であることを特徴とする。

【0016】

また、本発明のグラスライニング用上ぐすり組成物は、フリットが $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 及び $\text{ZnO}$ からなる群から選択された1種または2種以上を含有してなることを特徴とする。

【0017】

50

更に、本発明のガラスライニング用上ぐすり組成物は、 $TiO_2$ の含有量が0.1~4モル%、 $Al_2O_3$ の含有量が0.1~4モル%、 $La_2O_3$ の含有量が0.1~4モル%、 $B_2O_3$ の含有量が0.1~4モル%、 $ZnO$ の含有量が0.1~4モル%の範囲内にあり、2種以上を併用する場合には、その合計量が0.2~5モル%の範囲内であることを特徴とする。

【0018】

また、本発明のガラスライニング用上ぐすり組成物は、 $CoO$ 、 $Sb_2O_3$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $SnO_2$ 及び $CeO_2$ からなる群から選択される1種または2種以上の着色成分をフリット100質量%に対して $Fe_2O_3$ 換算量で3質量%までの量で配合することを特徴とする。

10

【0019】

更に、本発明のガラスライニング用上ぐすり組成物は、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 及び $CaO$ 成分のうち5モル%までをフッ化物の形態で使用することを特徴とする。

【0020】

また、本発明のガラスライニング用上ぐすり組成物は、線熱膨張係数(100~400)が $85 \sim 110 \times 10^{-7} \text{ } ^{-1}$ の範囲内にあることを特徴とする。

【0021】

更に、本発明のガラスライニング用上ぐすり組成物は、直径0.1~30ミクロン、長さ0.005~3mm、長さ/直径の形状比50以上の金属繊維をフリット100質量部に対して0.01~1.5質量部含有してなることを特徴とする。

20

【0022】

また、本発明のガラスライニング用上ぐすり組成物は、金属繊維が貴金属系金属、及び白金と白金族金属との合金からなる群から選択される1種または2種以上であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0023】

本発明によれば、従来のナトリウム成分を添加したガラスライニング用上ぐすり組成物と同等またはそれ以上の諸特性を有し、ナトリウム成分の溶出がないガラスライニング層を施釉することができるガラスライニング用上ぐすり組成物を提供できるという効果を奏するものである。

30

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】本発明品の体積抵抗率を測定するための三端子法による抵抗測定法の概略図である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

本発明においては、ガラスライニング用上ぐすり組成物を構成するフリットにナトリウム成分を添加・配合しないことにより、上ぐすり組成物中のナトリウム成分の含量を他の配合原料に付随する不可避不純物のみとし、それによってガラスライニング施釉層からのナトリウム成分の溶出を防止するものである。

40

【0026】

本発明において、フリットの基本組成は、 $SiO_2$ :65~75モル%、 $ZrO_2$ :2~8モル%、 $R_2O$ (RはLi、K、Csを示す):10~22モル%、 $R'O$ (R'はMg、Ca、Sr、Baを示す):2~12モル%の範囲内である。ここで、 $SiO_2$ の含有量が75モル%を超えると、高粘性となり、且つ線熱膨張係数が $85 \times 10^{-7} \text{ } ^{-1}$ より小さくなるため好ましくなく、また、65モル%未満であると、耐酸性及び耐水性が低下するため好ましくない。なお、 $SiO_2$ の好適な含有量は、68~71モル%の範囲内である。また、 $ZrO_2$ の含有量が8モル%を超えると、結晶化し易くなり、且つ高粘性となるため好ましくなく、また、2モル%未満であると、耐水性及び耐アルカリ性が低下するため好ましくない。なお、 $ZrO_2$ の好適な含有量は、3~6モル%の範囲内である。

50

更に、 $R_2O$ の含有量が22モル%を超えると、耐水性が低下するため好ましくなく、また、10モル%未満であると、高粘性となるため好ましくない。なお、 $R_2O$ の好適な含有量は、15~19モル%の範囲内である。また、 $R'O$ の含有量が12モル%を超えると、耐酸性が低下するため好ましくなく、また、2モル%未満であると、耐水性が低下するため好ましくない。なお、 $R'O$ の好適な含有量は、5~10モル%の範囲内である。

【0027】

また、本発明において、フリットは、 $TiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $La_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 及び $ZnO$ からなる群から選択された1種または2種以上を含有することができる。これらの成分は、ガラスライニング焼成中の分相、結晶化を防止し、ガラス網目構造内に強く固定され、網目を充填して引き締め、耐水性能を向上し、気泡の発生を抑制するために作用する。

10

【0028】

ここで、 $TiO_2$ の含有量は、0.1~4モル%、好ましくは1~4モル%、 $Al_2O_3$ の含有量は、0.1~4モル%、好ましくは1~4モル%、 $La_2O_3$ の含有量は、0.1~4モル%、好ましくは1~4モル%、 $B_2O_3$ の含有量は、0.1~4モル%、好ましくは1~4モル%、 $ZnO$ の含有量は、0.1~4モル%、好ましくは1~4モルの範囲内にあり、2種以上を併用する場合には、その合計量が0.2~5モル%、好ましくは1~5モル%の範囲内である。なお、これらの成分の含有量並びに合計含有量が上限を超えると、フリットの溶融点が高くなり、溶解性が悪化するために好ましくなく、また、下限を下回ると、添加効果が発現しないために好ましくない。

【0029】

20

更に、フリットには、 $CoO$ 、 $Sb_2O_3$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $SnO_2$ 及び $CeO_2$ からなる群から選択される1種または2種以上の着色成分をフリット100質量%に対して $Fe_2O_3$ 換算量で3質量%までの量で配合することができる。ここで、着色成分の配合量が $Fe_2O_3$ 換算量で3質量%を超えると、耐酸性が低下し、また、焼成時に発泡現象が起こるために好ましくない。

【0030】

なお、本発明においては、フリットの溶融を促進するために、上記 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 及び $CaO$ 成分のうち5モル%までをフッ化物の形態で使用することもできる。なお、フッ化物としては、例えば $K_2SiF_6$ 、 $K_3AlF_6$ 、 $CaF_2$ 等を用いることができる。

30

【0031】

また、本発明のガラスライニング用上ぐすり組成物に導電性を付与するために、金属繊維を配合することができる。使用可能な金属繊維の直径は0.1~30ミクロン、好ましくは0.2~10ミクロンの範囲内である。ここで、金属繊維の直径が0.1ミクロン未満では、金属繊維自体の加工が難しく、コストが上昇するために好ましくない。また、直径が30ミクロンを超えると、上ぐすり組成物としてのスリップ粘性が乏しくなり、スプレー施工性が著しく悪くなるために好ましくない。

【0032】

更に、金属繊維の長さは0.005~3mm、好ましくは0.01~2mmの範囲内である。ここで、金属繊維の長さが0.005mm未満では、金属繊維自体のチップが難しく、また、該長さが3mmを超えると、上ぐすり組成物としてのスリップ粘性が乏しくなり、スプレー施工性が著しく悪くなるために好ましくない。

40

【0033】

また、金属繊維の長さ/直径の形状比は、50以上である。金属繊維の長さ/直径の形状比が50未満であると、金属繊維を多量に配合しないと上ぐすり組成物の導電性を向上させることができないため好ましくない。

【0034】

本発明のガラスライニング用上ぐすり組成物において、配合可能な金属繊維の寸法は上述の範囲内であるが、フリットと混合する際に、金属繊維の粉碎・切断が生じ、上ぐすり組成物を施釉する時には上述の範囲内よりも小さい金属繊維が若干混入することがあるが

50

、このような金属繊維が存在していても得られる上ぐすり組成物施釉層の導電性には何ら影響を及ぼすものではない。

【0035】

金属繊維は、貴金属系金属、及び白金と白金族金属との合金からなる群から選択される1種または2種以上である。貴金属系金属繊維としては、例えばAg繊維（体積抵抗率： $1.6 \times 10^{-6}$  cm）、Au繊維（体積抵抗率： $2.4 \times 10^{-6}$  cm）、Pt繊維（体積抵抗率： $10.6 \times 10^{-6}$  cm）等を使用することができる。更に、白金と白金族金属との合金繊維としては、例えばPtと、Pd、Ir、Rh、OsまたはRuとの合金からなるものを使用することができる。

【0036】

なお、金属繊維のフリットへの添加量は、フリット100質量部に対して0.01～1.5質量部、好ましくは0.05～1.0質量部である。金属繊維の添加量が0.01質量部未満であると、導電性の大幅な向上が望めず、また、該添加量が1.5質量部を超えると、スリップ粘性が乏しくなり、スプレー施工性が著しく悪くなるために好ましくない。なお、金属繊維の添加量が上記範囲内であれば、グラスライニング焼成面での発泡や、凹凸現象がなく、良好な品質のグラスライニングを得ることができる。

【0037】

上述のような組成を有するグラスライニング用上ぐすり組成物は、例えば、フリットに慣用の添加剤（例えば、粘土、カルボキシメチルセルロース、塩化バリウム）等及び所定量の水またはエチルアルコール等を添加してスリップを調製し、グラスライニング用上ぐすり組成物として施釉することができる。

【0038】

本発明のグラスライニング用上ぐすり組成物を用いて施釉したグラスライニング層の線熱膨張率100～400は、 $85 \sim 110 \times 10^{-7} \text{ } ^{-1}$ の範囲内にあり、母材上に下ぐすりを介して強固に施釉することができる。

【0039】

なお、本発明のグラスライニング用上ぐすり組成物は、ナトリウム成分の混入が嫌われる薬液等を製造するためのグラスライニング製機器の上ぐすり組成物として好適に使用することができる。

【実施例】

【0040】

以下、本発明のグラスライニング用上ぐすり組成物を実施例により更に説明する。

実施例1

以下の表1に示す配合割合にて、フリットを配合した。

【0041】

10

20

30

【表 1】

表1

|  |  | 本発明品 |      | 比較品  |
|--|--|------|------|------|
|  |  | (1)  | (2)  | (3)  |
| 配合<br>(モル%)  | SiO <sub>2</sub>   | 70   | 70   | 70   |
|  | ZrO <sub>2</sub>   | 5    | 5    | 5    |
|  | R <sub>2</sub> O   | 18   | 17   | 20   |
|  | (Na <sub>2</sub> O)  | (—)  | (—)  | (15) |
|  | (K <sub>2</sub> O+Li <sub>2</sub> O+Cs <sub>2</sub> O)   | (18) | (17) | (5)  |
|  | R' O   | 5    | 3    | 5    |
|  | (CaO+MgO+BaO)  |      |      |      |
|  | TiO <sub>2</sub>   |      | 2    | —    |
|  | (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 2    | 3    | —    |
| 質量減<br>耐食度<br>(g/m <sup>2</sup> /24時間)                     | 気相   | 0.25 | 0.18 | 0.30 |
|  | 液相   | 0.12 | 0.10 | 0.15 |
| 線熱膨張係数(100—400°C)<br>(×10 <sup>-7</sup> °C <sup>-1</sup> ) |  | 102  | 85   | 97   |

10

20

## 【0042】

次に、SiO<sub>2</sub>+TiO<sub>2</sub>+ZrO<sub>2</sub>:55モル%、Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O+Li<sub>2</sub>O:21モル%、CaO+BaO:6モル%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:15.5モル%、CoO+NiO+MnO<sub>2</sub>:2.5モル%の組成を有するフリットに、フリット100質量%に対して外割で7質量%の粘土、カルボキシメチルセルロース水溶液(濃度:1質量%)33質量%、亜硝酸ナトリウム水溶液(濃度:0.3質量%)5質量%並びに水を添加して下ぐすり組成物のスリップを調製し、母材105mm×1mm厚さの丸板(材質:SPCC炭素鋼板)に施釉して860で20分間焼成することにより、厚さ0.3~0.4mmの下ぐすり層を得た。

30

次に、表1に示す組成を有する本発明品及び比較品100質量%に対して外割で7質量%の粘土、カルボキシメチルセルロース水溶液(濃度:1質量%)33質量%、塩化バリウム水溶液(濃度:1質量%)0.1質量%並びに水を添加して上ぐすり組成物のスリップを調製し、上述のようにして作製した下ぐすり層の上に施釉して800で20分間焼成する操作を3回反復することにより厚さ0.6~0.7mmの上ぐすり層を形成した。なお、下ぐすり層と上ぐすり層の合計厚さは約1.0mmであった。

40

## 【0043】

得られた試験体について、耐水性及び線熱膨張係数を下記の操作に従って測定した。得られた結果を表1に併記する。

## &lt;耐水性&gt;

耐水性は、JIS R 4301に規定される沸騰くえん酸試験装置を用いて行なった。まず、試験体を純粋を洗浄し、次いでエタノールで洗浄した。その後、試験体を110±5の乾燥器内で約2時間乾燥し、デシケータ内で2時間放冷した。得られた試験体を秤量して得られた質量をm<sub>1</sub>とした。次に、試験体を装置に装填してイオン交換水を用い、沸騰状態で7日間試験した後、試験体を装置から取り外し、水洗しながらソフトスポン

50



ジで3回こすり、試験体を  $110 \pm 5$  の乾燥器内で約2時間乾燥し、デシケータ内で2時間放冷した。得られた試験体を秤量して得られた質量を  $m_2$  とした。得られた結果から、質量減耐食度 (A) を下記の式より求めた。

$$A = [(m_1 - m_2) / B] / 7$$

A : 質量減耐食度 (g / m<sup>2</sup> / 24時間)

B : 試験体がイオン交換水に接触した面積 (m<sup>2</sup>)

$m_1$  : 試験体の試験前の質量 (g)

$m_2$  : 試験体の試験後の質量 (g)

< 線熱膨張係数 >

上述と同様にして作製した試験体から下ぐすり層 + 上ぐすり層を剥離して上ぐすり層片を採取し、上ぐすり層片を 800 × 20 分間にわたり再溶融して 2 ~ 4 mm × 12 mm の試験体を得、ブルカー・エイ・エックス・エス (株) 製の熱膨張計 (TD - 5000 S) を用いて測定した。

【0044】

次に、JIS R 4301 に規定される沸騰くえん酸試験装置を用い、80 の超純水 (比抵抗 : 2 M) × 30 日の溶出試験を行なった。試験後、溶出試験に用いた超純水について、原子吸光分析により Si<sup>4+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Li<sup>+</sup> の濃度を測定した。得られた結果を表 2 に示す。なお、Na<sup>+</sup> の欄の「< 0.01」は検出限界以下を示す。

【0045】

【表 2】

表 2

|                         | 本発明品  |       | 比較品  |
|-------------------------|-------|-------|------|
|                         | (1)   | (2)   | (3)  |
| Si <sup>4+</sup> (mg/L) | 0.18  | 0.15  | 0.29 |
| Na <sup>+</sup> (mg/L)  | <0.01 | <0.01 | 0.16 |
| K <sup>+</sup> (mg/L)   | 0.1   | 0.08  | 0.13 |
| Li <sup>+</sup> (mg/L)  | 0.04  | 0.03  | 0.05 |

【0046】

また、本発明品と比較品の ppb レベル溶出成分を比較するために、50 の超純水 (比抵抗 : 18 M) × 120 時間の溶出試験を行った。

試験体は、13 mm × 80 mm 長さの鉄素地丸棒 (低炭素鋼) 全面に上述と同様の工程にてグラスライニング施工したのを用い、試験容器はオール PTFE 製容器に超純水 200 ml を入れて 50 の温水バス中で溶出させた。

試験後、超純水について、ICP (誘導結合プラズマ質量分析法) により、Na、Ca、K、Ba、Li の濃度を測定した。得られた結果を表 3 に示す。なお、Ca 及び Ba の欄の「< 0.01」は検出限界以下を示す。

【0047】

10

20

30

40

【表 3】

表3

|                                | 本発明品  |       | 比較品   |
|--------------------------------|-------|-------|-------|
|                                | (1)   | (2)   | (3)   |
| Na ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ ) | 0.06  | 0.07  | 0.73  |
| Ca ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ ) | <0.01 | <0.01 | <0.01 |
| K ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )  | 0.02  | 0.02  | 0.05  |
| Ba ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ ) | <0.01 | <0.01 | <0.01 |
| Li ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ ) | 0.03  | 0.05  | 0.09  |

10

【0048】

本発明品は、比較品に比べて、Naの溶出量が1/10以下で、且つK、Liの溶出量も明らかに少ないことが判った。

【0049】

更に、上述と同様の試験体を用い、0.7質量%塩酸水溶液を用い、80℃温水バス中で溶出を行った以外は上述と同様の方法で溶出試験を行い、試験後の超純水について、ICPにより、Na、Ca、K、Li、Mg、Zn、Alの濃度を測定した。得られた結果を表4に示す。なお、Ca、Mg、Znの欄の「<0.01」並びにAlの欄の「<0.02」は検出限界以下を示す。

20

【0050】

【表 4】

表4

|                                | 本発明品  |       | 比較品   |
|--------------------------------|-------|-------|-------|
|                                | (1)   | (2)   | (3)   |
| Na ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ ) | 0.07  | 0.07  | 4.0   |
| Ca ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ ) | <0.01 | <0.01 | 0.20  |
| K ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )  | 0.03  | 0.04  | 0.20  |
| Li ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ ) | 0.04  | 0.03  | 0.10  |
| Mg ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ ) | <0.01 | <0.01 | <0.01 |
| Zn ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ ) | <0.01 | <0.01 | <0.01 |
| Al ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ ) | <0.02 | <0.02 | <0.02 |

30

40

【0051】

本発明品は、0.7質量%塩酸水溶液、80℃以下の厳しい条件下でもNa、Ca、K及びLiの溶出量が少ないことが判る。

【0052】

実施例 2

50

上述の本発明品(1)及び(2)並びに下ぐすり100質量部に対して直径0.6ミクロン、長さ2mmの白金繊維を表5に記載する割合で添加して上ぐすり組成物を作成した。

次に、実施例1と同様の施工方法にて下ぐすり層を施釉した丸板に、上記白金繊維含有上ぐすり組成物を下記の表5に記載する条件にて施釉して上ぐすり層を形成した。

得られたガラスライニングについて、図1に示す三端子法による抵抗測定法で、体積抵抗率を求め、得られた結果を表5に併記する。なお、比較のため、比較品(3)の上ぐすり組成物を表5に示す条件にて施釉して得られたガラスライニングについて、同様に体積抵抗率を測定した。

【0053】

【表5】

10

表5

|                                      | 本発明品              |                   | 比較品                  |
|--------------------------------------|-------------------|-------------------|----------------------|
|                                      | (4)               | (5)               | (3)                  |
| 下ぐすり+Pt繊維質量部<br>施工1回掛<br>焼成850°C×15分 | 0.2               | 0.2               | なし                   |
| 上ぐすり+Pt繊維質量部<br>施工3回掛<br>焼成800°C×15分 | 0.4               | 0.6               | なし                   |
| 下ぐすり厚(mm)                            | 0.30              | 0.35              | 0.35                 |
| 上ぐすり厚(mm)                            | 1.10              | 1.25              | 1.15                 |
| 総厚(mm)                               | 1.40              | 1.60              | 1.50                 |
| 体積抵抗率( $\Omega$ cm)                  | $1.3 \times 10^6$ | $1.9 \times 10^4$ | $2.3 \times 10^{13}$ |
| 導電性                                  | ○                 | ◎                 | ×                    |

20

30

【0054】

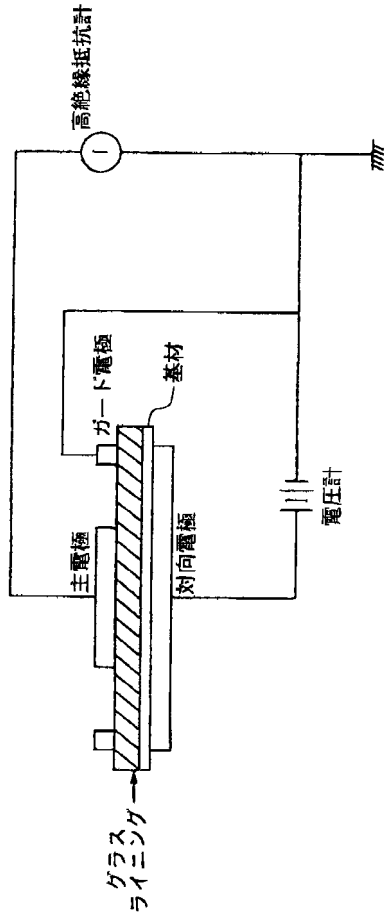
表中、導電性の ○ は、極めて良好、 ◎ は、良好、 × は、劣るをそれぞれ示す。

【0055】

なお、本発明品4及び5について、実施例1と同様に沸騰くえん酸試験、超純水溶出試験並びに塩酸水溶液溶出試験を行ったところ、実施例1と同等の結果が得られ、ナトリウム成分の溶出量が極めて少ないことを確認した。

40

【 図 1 】



## 【 国際調査報告 】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT  |   | International application No.<br>PCT/JP2007/065163                                |
|--|---|---|
| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>C03C8/02(2006.01)i, C03C8/04(2006.01)i, C03C8/06(2006.01)i, C23D5/00<br>(2006.01)i<br><br>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC  |   |   |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>C03C1/00-14/00, C23D5/00<br><br>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br>Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2007<br>Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007<br><br>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)<br>INTERGLAD   |   |   |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>  |   |   |
| Category*  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No.   |
| A  | JP 2002-53339 A (Ivoclar Vivadent AG.),<br>19 February, 2002 (19.02.02),<br>Full text<br>& US 2002/35025 A1 & EP 1170261 A1<br>& DE 10031431 A & CA 2351154 A | 1-8   |
| A  | JP 6-144963 A (NGK Spark Plug Co., Ltd.),<br>24 May, 1994 (24.05.94),<br>Full text<br>(Family: none)  | 1-8   |
| A  | JP 2001-288027 A (Tec Ventures, Inc.),<br>16 October, 2001 (16.10.01),<br>Full text<br>& EP 1127564 A2 & US 2001/31446 A1<br>& CA 2359284 A                   | 1-8   |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.   |   |   |
| * Special categories of cited documents:<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date<br>"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)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"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<br>"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<br>"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<br>"&" document member of the same patent family |   |   |
| Date of the actual completion of the international search<br>12 October, 2007 (12.10.07)   |   | Date of mailing of the international search report<br>23 October, 2007 (23.10.07) |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japanese Patent Office   |   | Authorized officer  |
| Facsimile No.  |   | Telephone No.   |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2007/065163

| C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |  |                       |
|---|--|-----------------------|
| Category*   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                               | Relevant to claim No. |
| A   | JP 2003-26443 A (Ikebukuro Horo Kogyo Co., Ltd.),<br>29 January, 2003 (29.01.03),<br>Full text<br>(Family: none) | 1-8                   |

| 国際調査報告  |  | 国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 7 / 0 6 5 1 6 3   |          |           |            |             |            |             |            |             |            |
|---|--|--|----------|-----------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))<br>Int.Cl. C03C8/02(2006.01)i, C03C8/04(2006.01)i, C03C8/06(2006.01)i, C23D5/00(2006.01)i   |  |  |          |           |            |             |            |             |            |             |            |
| B. 調査を行った分野<br>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))<br>Int.Cl. C03C1/00-14/00, C23D5/00   |  |  |          |           |            |             |            |             |            |             |            |
| 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<br><table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2007年</td> </tr> </table> |  |  |          | 日本国実用新案公報 | 1922-1996年 | 日本国公開実用新案公報 | 1971-2007年 | 日本国実用新案登録公報 | 1996-2007年 | 日本国登録実用新案公報 | 1994-2007年 |
| 日本国実用新案公報   | 1922-1996年   |  |          |           |            |             |            |             |            |             |            |
| 日本国公開実用新案公報   | 1971-2007年   |  |          |           |            |             |            |             |            |             |            |
| 日本国実用新案登録公報   | 1996-2007年   |  |          |           |            |             |            |             |            |             |            |
| 日本国登録実用新案公報   | 1994-2007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)<br>INTERGLAD  |  |  |          |           |            |             |            |             |            |             |            |
| C. 関連すると認められる文献   |  |  |          |           |            |             |            |             |            |             |            |
| 引用文献の<br>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<br>請求の範囲の番号   |          |           |            |             |            |             |            |             |            |
| A   | JP 2002-53339 A (イフォクレール ヴィヴァデント アクチエンゲ<br>ゼルシャフト) 2002.02.19, 全文参照 & US 2002/35025 A1 & EP<br>1170261 A1 & DE 10031431 A & CA 2351154 A | 1-8  |          |           |            |             |            |             |            |             |            |
| A   | JP 6-144963 A (日本特殊陶業株式会社) 1994.05.24, 全文参照 (フ<br>ァミリーなし)  | 1-8  |          |           |            |             |            |             |            |             |            |
| ☑ 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<br>「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<br>「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<br>「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)<br>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>「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<br>「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<br>「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<br>「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<br>「&」同一パテントファミリー文献 |          |           |            |             |            |             |            |             |            |
| 国際調査を完了した日<br>12.10.2007  |  | 国際調査報告の発送日<br>23.10.2007   |          |           |            |             |            |             |            |             |            |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁 (ISA/J P)<br>郵便番号100-8915<br>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)<br>増山 淳子<br>電話番号 03-3581-1101 内線 3465   | 4 T 9830 |           |            |             |            |             |            |             |            |

| 国際調査報告                |  | 国際出願番号 PCT/JP2007/065163 |
|-----------------------|--|--------------------------|
| C (続き) . 関連すると認められる文献 |  |                          |
| 引用文献の<br>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<br>請求の範囲の番号         |
| A                     | JP 2001-288027 A (ティーイーシー、ヴェンチャーズ、インコーポレーテッド) 2001.10.16, 全文参照 & EP 1127564 A2 & US 2001/31446 A1 & CA 2359284 A | 1-8                      |
| A                     | JP 2003-26443 A (池袋珪瑯工業株式会社) 2003.01.29, 全文参照 (ファミリーなし)  | 1-8                      |



## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 飯沢 吉弘

埼玉県狭山市笹井1丁目11番14-103

(72)発明者 白崎 雅裕

埼玉県所沢市上新井753 サニークレストマンション105

(72)発明者 河島 崇

埼玉県所沢市小手指町2-20-11-210

(72)発明者 森 修

埼玉県所沢市大字下富735番地 池袋珪瑯工業株式会社内

Fターム(参考) 4G062 AA09 BB01 CC10 DA01 DA02 DA03 DA06 DA07 DA10 DB01  
DB02 DB03 DC01 DC02 DC03 DE01 DE02 DE03 EA01 EA04  
EA10 EB01 EC01 EC04 ED01 ED03 ED04 EE01 EE02 EE03  
EE04 EF01 EF03 EF04 EG01 EG03 EG04 FA01 FB01 FB02  
FB03 FC03 FD01 FE01 FE02 FE03 FF01 FG01 FH01 FJ01  
FK01 FK02 FK03 FL01 FL02 FL03 GA01 GA10 GB01 GC01  
GD01 GE01 GE02 GE03 HH01 HH02 HH03 HH05 HH07 HH08  
HH09 HH11 HH12 HH13 HH15 HH17 HH20 JJ01 JJ03 JJ04  
JJ05 JJ07 JJ10 KK01 KK03 KK05 KK07 KK10 MM05 NN24  
NN29 NN34 PP12

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。