

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5779922号
(P5779922)

(45) 発行日 平成27年9月16日(2015.9.16)

(24) 登録日 平成27年7月24日(2015.7.24)

(51) Int.Cl. F I
C03C 10/04 (2006.01) C O 3 C 10/04
C03C 10/02 (2006.01) C O 3 C 10/02
C03C 8/24 (2006.01) C O 3 C 8/24

請求項の数 5 (全 13 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2011-57320 (P2011-57320) (22) 出願日 平成23年3月16日(2011.3.16) (65) 公開番号 特開2012-193062 (P2012-193062A) (43) 公開日 平成24年10月11日(2012.10.11) 審査請求日 平成26年2月3日(2014.2.3)</p>	<p>(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 榎本 朋子 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 岡田 隆介</p>
---	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐火性フィラー及びこれを用いた封着材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

主結晶としてウイレマイトが析出している耐火性フィラーにおいて、
 組成として、モル%で、ZnO 50~80%、SiO₂ 10~40%、Al₂O₃ 0.1~10%を含有し、
 ウイレマイト：Al系結晶の割合が、モル比で、100：0~99：1（但し、ウイレマイト：ガーナイトの割合がモル比で99：1の場合を除く）であることを特徴とする耐火性フィラー。

【請求項2】

Al系結晶が析出している場合、そのAl系結晶がガーナイトであることを特徴とする請求項1に記載の耐火性フィラー。 10

【請求項3】

原料バッチを融解した後、得られた融液を冷却することで作製されてなることを特徴とする請求項1又は2に記載の耐火性フィラー。

【請求項4】

ウイレマイト：ガーナイトの割合が、モル比で、100：0~99.3：0.7であることを特徴とする請求項1~3のいずれか一項に記載の耐火性フィラー。

【請求項5】

ガラス粉末と耐火性フィラーを含む封着材料において、耐火性フィラーの全部又は一部が、請求項1~4のいずれか一項に記載の耐火性フィラ 20

ーであることを特徴とする封着材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐火性フィラーに関し、特にプラズマディスプレイパネル（以下、PDP）、有機ELディスプレイ、フィールドエミッションディスプレイ（以下、FED）、蛍光表示管（以下、VFD）等の表示装置の封着材料、圧電振動子パッケージ、ICパッケージ等の電子部品の封着材料に用いる耐火性フィラーに関する。

【背景技術】

【0002】

封着材料として、ガラス粉末と耐火性フィラーを含む複合粉末材料が用いられている。この封着材料は、樹脂系の接着剤に比べ、化学的耐久性や耐熱性に優れており、また気密性の確保に適している。

【0003】

従来、ガラス粉末として、 $PbO - B_2O_3$ 系ガラスが用いられていた（特許文献1等参照）。しかし、環境的観点から、ガラス組成から PbO を除くことが要求されており、 $Bi_2O_3 - B_2O_3$ 系ガラスが開発されるに至っている。特許文献2等によると、 $Bi_2O_3 - B_2O_3$ 系ガラスは、低融点であり、且つ $PbO - B_2O_3$ 系ガラスと同様の化学的耐久性を有している。

【0004】

耐火性フィラーを用いると、熱膨張係数の低下や機械的強度の向上を図ることができる。従来、耐火性フィラーとして、低膨張のチタン酸鉛等が使用されてきた。しかし、ガラス粉末と同様にして、耐火性フィラーの組成から PbO を除くことが要求されている。このため、耐火性フィラーとして、ウイレマイト、コーディエライト、二酸化スズ、 γ -ユークリプタイト、ムライト、シリカ、 α -石英固溶体、チタン酸アルミ、ジルコン等が検討されている。その中でもウイレマイトは、低膨張であり、且つ $Bi_2O_3 - B_2O_3$ 系ガラスとの適合性が良好である（封着時に $Bi_2O_3 - B_2O_3$ 系ガラスを失透させ難い）ため、注目されている（特許文献3、非特許文献1参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開昭63-315536号公報

【特許文献2】特開平8-59294号公報

【特許文献3】特開平4-114930号公報

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】E. N. Bunting, 「Phase equilibria in the system $SiO_2 - ZnO - Al_2O_3$ 」、J. Res. NAT. Bur. Stand., 11, 725、1933

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

ウイレマイト等の耐火性フィラーは、通常、各種酸化物からなる原料バッチを焼成炉等で焼成した後、得られた焼成体を粉碎する方法（固相反応法）で作製される。固相反応法でウイレマイトを作製する場合、固相反応を完了させるために、融点（約1510℃；非特許文献1参照）付近の温度、具体的には1440℃以上の高温で原料バッチを長時間焼成する必要がある。焼成温度が高温になると、焼成時に焼成物の融着が発生し易く、結果として、焼成物の粉碎効率が低下し、耐火性フィラーの製造コストが高騰してしまう。一方、焼成温度が低いと、原料の一部が未反応になり易い。

【0008】

10

20

30

40

50

ウイレマイト等の耐火性フィラーは、原料バッチを一旦融解させた後、得られた融液を冷却、粉碎する方法（溶融法）でも作製することができる。溶融法では、均一な融液を得るために、融点（約1510；非特許文献1参照）以上の高温で原料バッチを融解する必要がある。原料バッチを融解させる温度が高温である程、耐火性フィラーの製造コストが上昇する。一方、原料バッチを融解させる温度が低いと、原料の一部が未反応になり易い。

【0009】

また、耐火性フィラーは、上記の通り、封着材料等の熱膨張係数を低下させる効果を有する。この効果が高いと、封着材料等において耐火性フィラーの含有比率を低下させても、所望の熱膨張係数を得ることができる。結果として、封着材料等に含まれるガラス粉末の含有比率が相対的に上昇するため、封着材料等の流動性を高めることが可能になる。しかし、この効果が低い場合、封着材料等において耐火性フィラーの含有比率を低下させると、所望の熱膨張係数を得ることが困難になる。

10

【0010】

上記事情に鑑み、本発明は、原料の一部が未反応になる事態を防止しながら、従来よりも低温で作製可能であり、しかも封着材料等の熱膨張係数を適正に低下させ得る耐火性フィラーを創案することを技術的課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者は、鋭意努力の結果、耐火性フィラーの組成中に Al_2O_3 を所定量添加すると共に、 Al 系結晶の析出量を所定量以下に規制することにより、上記技術的課題を解決できることを見出し、本発明として、提案するものである。すなわち、本発明の耐火性フィラーは、主結晶（最も析出量が多い結晶）として、ウイレマイトが析出している耐火性フィラーにおいて、組成として、モル%で、 ZnO 50～80%、 SiO_2 10～40%、 Al_2O_3 0.1～10%を含有すると共に、ウイレマイト： Al 系結晶の割合が、モル比で、100：0～99：1（但し、ウイレマイト：ガーナイトの割合がモル比で99：1の場合を除く）であることを特徴とする。ここで、「 Al 系結晶」とは、結晶構成成分として、 Al を含む結晶（例えば、ガーナイト）を指す。

20

【0012】

本発明の耐火性フィラーは、組成として、 ZnO を50～80モル%、 SiO_2 を10～40モル%含有する。このようにすれば、主結晶として、ウイレマイトが析出し易くなる。また、本発明の耐火性フィラーは、組成として、 Al_2O_3 を0.1モル%以上含有する。このようにすれば、従来よりも低温で耐火性フィラーを作製することができる。さらに、本発明の耐火性フィラーは、組成として、 Al_2O_3 を10モル%以下含有する。このようにすれば、 Al 系結晶の析出量を抑制し易くなる。

30

【0013】

本発明の耐火性フィラーは、主結晶として、ウイレマイトが析出していると共に、ウイレマイト： Al 系結晶の割合が、モル比で、100：0～99：1（但し、ウイレマイト：ガーナイトの割合がモル比で99：1の場合を除く）であることを特徴とする。主結晶として、ウイレマイトが析出しており、且つ Al 系結晶の析出量が少ないと、封着材料等の熱膨張係数を低下させる効果を楽しみ易くなるため、封着材料等の熱膨張係数を適正に低下させることが可能になる。

40

【0014】

本発明の耐火性フィラーは、 Al 系結晶が析出している場合、その Al 系結晶がガーナイトであることが好ましい。同一粒子中にガーナイトを析出させた場合、機械的強度を向上させる効果が高くなる。その結果、封着部位等の破損を防止し易くなって、表示装置等の気密性を維持し易くなる。

【0015】

本発明の耐火性フィラーは、原料バッチを一旦融解させた後、得られた融液を冷却することで作製されてなること、つまり溶融法で作製されてなることが好ましい。原料バッチ

50

を融解すれば、原料バッチの反応時間を短縮できるため、耐火性フィラーの製造コストを低廉化することができる。また、このようにすれば、未反応原料が発生し難くなるため、耐火性フィラーの組成を均一化し易くなる。さらに、得られた融液を冷却すれば、冷却時に結晶を析出させることが可能になり、耐火性フィラーの製造コストを低廉化することができる。

【0016】

本発明の封着材料は、ガラス粉末と耐火性フィラーを含む封着材料において、耐火性フィラーの全部又は一部が、上記の耐火性フィラーであることを特徴とする。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】タブレット一体型排気管の一形態を示す断面概念図である。

【図2】タブレット一体型排気管の一形態を示す断面概念図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

本発明の耐火性フィラーは、組成として、モル%で、 ZnO 50～80%、 SiO_2 10～40%、 Al_2O_3 0.1～10%を含有する。各成分の含有範囲を上記のように限定した理由を以下に説明する。なお、組成範囲の説明において、%表示はモル%を指す。

【0019】

ZnO は、ウイレマイトを析出させるための成分であり、その含有量は50～80%であり、好ましくは60～79.9%、特に63～70%である。 ZnO の含有量が上記範囲外になると、ウイレマイトの析出量が低下し易くなる。

【0020】

SiO_2 は、ウイレマイトを析出させるための成分であり、その含有量は10～40%、好ましくは20～39.9%、特に28～35%である。 SiO_2 の含有量が上記範囲外になると、ウイレマイトの析出量が低下し易くなる。

【0021】

Al_2O_3 は、融解性を高めるための成分であり、その含有量は0.1～10%であり、好ましくは0.5～8%、特に1～6%である。 Al_2O_3 の含有量が0.1%より少ないと、融解性を高める効果が乏しくなる。一方、 Al_2O_3 の含有量が10%より多いと、冷却時にガラス化しやすくなり、結晶が析出し難くなる。また、Al系結晶の析出量が多くなって、封着材料等の熱膨張係数を低下させる効果が乏しくなる。

【0022】

上記成分以外にも、他の成分を10%以下の範囲で添加してもよい。

【0023】

本発明の耐火性フィラーにおいて、ウイレマイトとAl系結晶の割合は、モル比で、ウイレマイト：ガーナイト＝100：0～99：1（但し、ウイレマイト：ガーナイトの割合がモル比で99：1の場合を除く）が好ましい。Al系結晶の割合が大きくなると、封着材料等の熱膨張係数を低下させる効果が低下し易くなる。

【0024】

本発明の耐火性フィラーは、実質的にPbOを含有しないことが好ましい。このようにすれば、近年の環境的要請を満たすことができる。ここで、「実質的にPbOを含有しない」とは、PbOの含有量が1000ppm（質量）以下の場合を指す。

【0025】

本発明の耐火性フィラーにおいて、平均粒子径 D_{50} は20 μm 以下、特に2～15 μm が好ましい。このようにすれば、グレース面を平滑化し易くなると共に、封着厚みを狭小化し易くなる。なお、耐火性フィラーによる効果を的確に享受するために、耐火性フィラーの平均粒子径 D_{50} は0.5 μm 以上が好ましい。ここで、「平均粒子径 D_{50} 」は、レーザ回折法で測定した値を指し、レーザ回折法で測定した際の体積基準の累積粒度分布曲線において、その積算量が粒子の小さい方から累積して50%である粒径を表す。

10

20

30

40

50

【0026】

本発明の耐火性フィラーにおいて、最大粒子径 D_{max} は $100\ \mu\text{m}$ 以下、特に $10\sim 75\ \mu\text{m}$ が好ましい。このようにすれば、グレーズ面を平滑化し易くなると共に、封着厚みを狭小化し易くなる。ここで、「最大粒子径 D_{max} 」は、レーザ回折法で測定した値を指し、レーザ回折法で測定した際の体積基準の累積粒度分布曲線において、その積算量が粒子の小さい方から累積して 99% である粒径を表す。

【0027】

本発明の耐火性フィラーは、種々の方法で作製可能である。例えば、各種酸化物からなる原料バッチを焼成炉等で焼成した後、得られた焼成体を粉碎する方法（固相反応法）、或いは原料バッチを一旦融解させた後、得られた融液を冷却、粉碎する方法（熔融法）を採用することができる。なお、熔融法で作製した耐火性フィラーは、固相反応法で作製した耐火性フィラーよりも Al 系結晶が析出し難く、熱膨張係数が低くなる傾向がある。

【0028】

上記の通り、本発明の耐火性フィラーは、原料バッチを一旦融解させた後、得られた融液を冷却することで作製されてなること、つまり熔融法で作製されてなることが好ましい。融液の冷却方法として、種々の方法を採用することができる。例えば、成形ローラー間に流し出す方法、水中に流し出す方法等が好適である。前者の方法によれば、フィルム形状に成形できるため、成形物を粉碎し易くなり、結果として、耐火性フィラーを細粒化し易くなり、また耐火性フィラーの粒度調整も容易になる。そして、冷却時にウイレマイトを析出させることも可能である。後者の方法によれば、冷却時に破碎形状に成形され、且つ成形物に多数のクラックが入るため、成形物を粉碎し易くなり、結果として、耐火性フィラーを細粒化し易くなり、また耐火性フィラーの粒度調整も容易になる。そして、冷却時にウイレマイトを析出させることも可能である。

【0029】

原料バッチの平均粒子径 D_{50} は $20\ \mu\text{m}$ 未満が好ましい。本発明の耐火性フィラーの作製に際し、 ZnO 原料と SiO_2 原料を用いると、原料間の密度差が大きくなる。この場合、原料バッチの平均粒子径 D_{50} が大き過ぎると、原料間の密度差に起因して、 ZnO の沈殿や SiO_2 の浮遊物が生じ易くなるため、均質な融液等を得難くなり、結果として、耐火性フィラーの組成が不均一になり易い。なお、 ZnO 原料の密度は $5.6\ \text{g}/\text{cm}^3$ であり、 SiO_2 原料の密度は $2.6\ \text{g}/\text{cm}^3$ である。

【0030】

原料バッチの最大粒子径 D_{max} は $100\ \mu\text{m}$ 未満が好ましい。上記の通り、本発明の耐火性フィラーの作製に際し、 ZnO 原料と SiO_2 原料を用いると、原料間の密度差が大きくなる。この場合、原料バッチの最大粒子径 D_{max} が大き過ぎると、原料間の密度差に起因して、 ZnO の沈殿や SiO_2 の浮遊物が生じ易くなるため、均質な融液等を得難くなり、結果として、耐火性フィラーの組成が不均一になり易い。

【0031】

粉碎方法（装置）として、ボールミル、ジョークラッシャー、ジェットミル、ディスクミル、スペクトロミル、グラインダー、ミキサーミル等が利用可能であるが、ランニングコスト及び粉碎効率の観点から、ボールミルが好ましい。

【0032】

耐火性フィラーの結晶化度が低い場合は、別途、 800 以上の熱処理工程を設けて、耐火性フィラーの結晶化度を高めることも可能であるが、このような熱処理工程はコストアップの要因になり得る。よって、このような熱処理工程を設けないことが有利である。

【0033】

本発明の耐火性フィラーは、ガラス粉末と複合化し、封着材料として用いることが好ましい。すなわち、本発明の封着材料は、ガラス粉末と耐火性フィラーを含む封着材料において、耐火性フィラーの全部又は一部が、上記の耐火性フィラーであることを特徴とする。封着材料中の耐火性フィラーの含有量は $0.1\sim 70$ 体積%、 $15\sim 50$ 体積%、特に $20\sim 40$ 体積% が好ましい。耐火性フィラーの含有量が 70 体積% より多いと、ガラス

10

20

30

40

50

粉末の含有量が相対的に少なくなるため、封着材料の流動性が低下し、結果として、封着強度が低下し易くなる。一方、耐火性フィラーの含有量が0.1体積%より少ないと、耐火性フィラーによる効果が乏しくなる。なお、更に、上記の耐火性フィラー以外にも、耐火性フィラーとして、例えば、コーディエライト、ジルコン、 α -ユークリプタイト、石英ガラス、アルミナ、ムライト、リン酸タングステン酸ジルコニウム、タングステン酸ジルコニウム、アルミナ-シリカ系セラミックス等から選ばれる一種又は二種以上を含んでもよい。これらの耐火性フィラーは、熱膨張係数の調整、流動性の調整、及び機械的強度の向上の観点から、有用である。また、これらの耐火性フィラーの含有量は、含量で0~30体積%、特に0~10体積%が好ましい。

【0034】

ガラス粉末として、種々のガラス粉末を用いることができる。例えば、 Bi_2O_3 - B_2O_3 - ZnO 系ガラス、 V_2O_5 - P_2O_5 系ガラス、 SnO - P_2O_5 系ガラスが低融点特性の点で好適であり、 Bi_2O_3 - B_2O_3 - ZnO 系ガラスが熱的安定性、耐水性の点で特に好ましい。ここで、「 \sim 系ガラス」とは、明示の成分を必須成分として含有し、且つ明示の成分の含量が30モル%以上、好ましくは40モル%以上、より好ましくは50モル%以上のガラスを指す。なお、ガラス粉末は、環境的観点から、ガラス組成中に実質的に PbO を含まないことが好ましい。

【0035】

Bi_2O_3 - B_2O_3 - ZnO 系ガラスは、ガラス組成として、モル%で、 Bi_2O_3 30~60%、 B_2O_3 10~35%、 ZnO 1~35%含有することが好ましい。各成分の含有範囲を上記のように限定した理由を以下に説明する。なお、ガラス組成範囲の説明において、%表示はモル%を指す。

【0036】

Bi_2O_3 は、軟化点を低下させるための主要成分であり、その含有量は30~60%、36~55%、特に37~52%が好ましい。 Bi_2O_3 の含有量が少な過ぎると、軟化点が高くなり過ぎて、流動性が低下し易くなる。一方、 Bi_2O_3 の含有量が多過ぎると、焼成時にガラスが失透し易くなり、この失透に起因して、流動性が低下し易くなる。

【0037】

B_2O_3 は、ガラス形成成分として必須の成分であり、その含有量は10~35%、15~30%、特に18~28%が好ましい。 B_2O_3 の含有量が少な過ぎると、ガラスネットワークが形成され難くなるため、焼成時にガラスが失透し易くなる。一方、 B_2O_3 の含有量が多過ぎると、ガラスの粘性が高くなり、流動性が低下し易くなる。

【0038】

ZnO は、耐失透性を高める成分であり、その含有量は1~35%、5~30%、10~25%、特に13~25%が好ましい。その含有量が1%より少なく、或いは35%より多いと、ガラス組成の成分バランスが損なわれて、耐失透性が低下し易くなる。

【0039】

上記成分以外にも、例えば、以下の成分を添加してもよい。

【0040】

SiO_2 は、耐水性を高める成分であるが、軟化点を上昇させる作用を有する。このため、 SiO_2 の含有量は0~4%、0~3%、0~2%、特に0~1%が好ましい。また、 SiO_2 の含有量が多過ぎると、焼成時にガラスが失透し易くなる。

【0041】

$\text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (CuO と Fe_2O_3 の含量)は、耐失透性を高める成分であり、その含有量は0~15%、0.01~10%、特に0.1~10%が好ましい。 Bi_2O_3 - B_2O_3 - ZnO 系ガラスの軟化点を下げるためには、ガラス組成中に Bi_2O_3 を多量に導入する必要があるが、 Bi_2O_3 の含有量を増加させると、焼成時にガラスが失透し易くなり、この失透に起因して流動性が低下し易くなる。特に、 Bi_2O_3 の含有量が30%以上になると、その傾向が顕著になる。この対策として、 $\text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ を適量添加すれば、 Bi_2O_3 の含有量が30%以上であっても、ガラスの失透を効果的に

10

20

30

40

50

抑制することができる。なお、 $\text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ の含有量が多過ぎると、ガラス組成の成分バランスが損なわれて、逆に耐失透性が低下し易くなる。

【0042】

CuO は、耐失透性を高める成分であり、その含有量は0～12%、特に0.1～10%が好ましい。 CuO の含有量が多過ぎると、ガラス組成の成分バランスが損なわれて、逆に耐失透性が低下し易くなる。

【0043】

Fe_2O_3 は、耐失透性を高める成分であり、その含有量は0～10%、0.1～10%、特に0.3～5%が好ましい。 Fe_2O_3 の含有量が多過ぎると、ガラス組成の成分バランスが損なわれて、逆に耐失透性が低下し易くなる。

10

【0044】

Al_2O_3 は、耐水性を高める成分であり、その含有量は0～10%、0～5%、特に0～2%が好ましい。 Al_2O_3 の含有量が多過ぎると、軟化点が不当に上昇する虞がある。

【0045】

Sb_2O_3 は、耐失透性を高める成分であり、その含有量は0～5%、特に0.1～2%が好ましい。 Sb_2O_3 の含有量が多過ぎると、ガラス組成の成分バランスが損なわれて、逆に耐失透性が低下し易くなる。

【0046】

ガラス粉末の平均粒子径 D_{50} は15 μm 未満、0.5～10 μm 、特に1～5 μm が好ましい。ガラス粉末の平均粒子径 D_{50} が小さい程、ガラス粉末の軟化点が低下する。

20

【0047】

本発明の封着材料は、粉末状態で使用に供してもよいが、ピークルと均一に混練し、ペースト化すると取り扱い易くなり、好ましい。ピークルは、通常、溶媒と樹脂を含む。樹脂は、ペーストの粘性を調整する目的で添加される。また、必要に応じて、界面活性剤、増粘剤等を添加することもできる。作製されたペーストは、ディスペンサーやスクリーン印刷機等の塗布機を用いて、被封着物の表面に塗布される。

【0048】

樹脂としては、アクリル酸エステル（アクリル樹脂）、エチルセルロース、ポリエチレングリコール誘導体、ニトロセルロース、ポリメチルスチレン、ポリエチレンカーボネート、メタクリル酸エステル等が使用可能である。特に、アクリル酸エステル、ニトロセルロースは、熱分解性が良好であるため、好ましい。

30

【0049】

溶媒としては、 N 、 N' -ジメチルホルムアミド（DMF）、 α -ターピネオール、高級アルコール、 γ -ブチラクトン（ γ -BL）、テトラリン、ブチルカルビトールアセテート、酢酸エチル、酢酸イソアミル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ベンジルアルコール、トルエン、3-メトキシ-3-メチルブタノール、水、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレンカーボネート、ジメチルスルホキシド（DMSO）、 N -メチル-2-ピロリドン等が使用可能である。特に、 α -ターピネオールは、高粘性であり、樹脂等の溶解性も良好であるため、好ましい。

40

【0050】

本発明の封着材料は、所定形状に焼結し、タブレット化して用いることが好ましい。PDP等の排気管の封着には、リング状に成型加工されたタブレット（プレスフリット、ガラス焼結体、ガラス成形体とも称される）が使用されている。タブレットには、内孔が形成されている。タブレットは、通常、タブレットの内孔、排気管の内孔、及びパネルの排気孔の中心位置合わせを行った上で、クリップ等で固定される。その後、二次焼成工程（封着工程）でタブレットを軟化させることにより、排気管がパネルに取り付けられる。本

50

発明の封着材料をタブレットに加工すれば、排気管の取り付けに際して、排気設備への接続が容易になり、また排気管の傾きを低減でき、更にはPDP等の発光能力を維持しつつ、気密信頼性が保たれるよう取り付け易くなる。

【0051】

タブレットは、複数回の熱処理により作製される。まず、封着材料に樹脂や溶剤を添加し、スラリーを形成する。その後、このスラリーをスプレードライヤー等の造粒装置に投入し、顆粒を作製する。その際、顆粒は、溶剤が揮発する温度(100~200程度)で乾燥される。さらに、作製された顆粒は、所定の寸法に設計された金型に投入された後、リング状に乾式プレス成型され、プレス体が作製される。次に、ベルト炉等の熱処理炉にて、このプレス体に残存する樹脂を分解揮発させた後、封着材料の軟化点程度の温度で焼結する。このようにして、所定形状のタブレットを作製することができる。また、焼結回数を複数回としてもよい。このようにすれば、タブレットの強度が向上し、タブレットの欠損、破壊等を防止し易くなる。

10

【0052】

本発明の封着材料は、タブレット化した上で、更に拡径された排気管の先端部に取り付けてタブレット一体型排気管として用いることが好ましい。このようにすれば、排気管の内孔とタブレットの内孔の中心位置合わせが不要になり、排気管の取り付け作業を簡略化することができる。

【0053】

タブレット一体型排気管の作製に当たり、まず排気管の先端部にタブレットを接触させた状態で熱処理し、予めタブレットを排気管の先端部に接着しておく必要がある。この場合、治具で排気管を固定し、この状態の排気管にタブレットを挿入し熱処理する方法が好ましい。排気管を固定する治具は、タブレットが融着しない材質、例えばカーボン治具等が好ましい。また、排気管とタブレットの接着は、封着材料の軟化点付近で短時間、例えば5~10分程度行えばよい。

20

【0054】

排気管として、アルカリ金属酸化物を所定量含有させた $SiO_2 - Al_2O_3 - B_2O_3$ 系ガラスが好適であり、特に日本電気硝子株式会社製FE-2が好適である。この排気管は、熱膨張係数が 85×10^{-7} / 、耐熱温度が550であり、寸法が、例えば外径5mm、内径3.5mmである。また、排気管の先端部を拡径化すれば、自立安定性を高めることができる。その場合、排気管の先端部は、フレア形状又はフランジ形状が好ましい。排気管の先端部を拡径化する方法として、種々の方法を採用することができる。特に、排気管の先端部を回転させながらガスバーナーを用いて加熱し、数種類の治具を用いて所定の形状に加工する方法が量産性に優れるため好ましい。図1は、この構成のタブレット一体型排気管の一例を示している。つまり、図1は、タブレット一体型排気管の断面図であり、排気管1の先端部が拡径化されており、排気管のパネル側の先端部にタブレット2が接着されている。

30

【0055】

タブレット一体型排気管として、拡径された排気管の先端部にタブレットと、高融点タブレットとが取り付けられており、且つタブレットを拡径された排気管の先端部側に取り付け、高融点タブレットをタブレットよりも後端部側に取り付けた構造が好ましい。この構成を採用すれば、パネル等に排気管を取り付ける際にパネル等と接触する面積が、排気管だけの場合よりも大きくなるため、パネルに対して垂直に取り付け易くなる。また、タブレットを排気管に固着させる際、タブレットと治具の間に高融点タブレットを配置できるため、特殊な治具が不要になり、結果として、タブレット一体型排気管の製造工程を簡略化することができる。

40

【0056】

上記のタブレット一体型排気管において、タブレットが排気管の先端部の外周面に接着した構成が好ましく、タブレットが排気管の先端部の外周面のみならず、排気管の先端部の先端面、すなわちパネル等と接する面に接着していない構成が更に好ましい。このよ

50

うにすれば、真空排気工程でタブレットの構成成分が排気孔へ流れ込む事態を防止し易くなる。また、高融点タブレットについては、排気管に直接接着せず、タブレットを介して排気管に固定すれば、二次焼成工程で高融点タブレット部分をクリップで固定した状態で排気管を加圧封着できるため、好ましい。図2は、この構成のタブレット一体型排気管の一例を示している。つまり、図2は、タブレット一体型排気管の断面図であり、排気管1の先端部が拡径化されており、排気管1のフランジ部分1aの外周面側の先端部にタブレット2が接着している。一方、高融点タブレット3は排気管1の外周面側に接着していない。また、タブレット2は、フランジ部分1aの先端部側に取り付けられており、高融点タブレット3がタブレット2よりもフランジ部分1aの後端部側に取り付けられている。

【0057】

高融点タブレットとして、日本電気硝子株式会社製ST-4、FN-13が好ましい。高融点タブレットの作製方法は、材質がガラスの場合、上記のタブレットの作製方法と同様である。また、高融点タブレットとして、セラミックス、金属等を用いることもできる。

【実施例】

【0058】

以下、実施例に基づいて、本発明を詳細に説明する。なお、以下の実施例は単なる例示である。本発明は、以下の実施例に何ら限定されない。

【0059】

表1は、試料No. 1 ~ 7を示している。

【0060】

【表1】

		実施例				比較例		
		No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7
組成 (モル%)	ZnO	66.1	65.5	64.9	66.6	66.7	65.5	64.9
	SiO ₂	32.2	31.0	29.8	33.1	33.3	31.0	29.8
	Al ₂ O ₃	1.7	3.5	5.3	0.3	0	3.5	5.3
作製方法		熔融法	熔融法	熔融法	固相反応法	熔融法	固相反応法	固相反応法
ウイレマイト:ガーナイト モル比		100	99.3	99	99	100	90	85
融解性		○	○	○	-	×	-	-
融解下限温度		1500	1480	1470	-	1520	-	-
熱膨張係数(×10 ⁻⁷ /°C) [30-300°C]		71.6	71.7	71.9	71.8	71.5	73.1	74.2

【0061】

以下のようにして、試料No. 1 ~ 3、5を作製した。まず表中の組成になるように、各種酸化物の原料を調合し、原料バッチを作製した。次に、原料バッチを白金坩堝に入れて、1580 で1時間融解した後、得られた融液を成形ローラー(双ローラー)間に流し出すことにより、冷却し、且つフィルム形状に成形した。続いて、得られたフィルムをボールミルで粉砕した後、250メッシュパスの篩で分級し、平均粒子径D₅₀ 12 μmの耐火性フィラーを得た。表中では、この方法を「熔融法」と表記した。

【0062】

以下のようにして、試料No. 4を作製した。まず表中の組成になるように、各種酸化物の原料を調合した後、ボールミルを用いて、1時間粉砕混合し、原料バッチを作製した。次に、原料バッチをアルミナ坩堝に入れて、1440 で20時間焼成した。得られた焼成物を解砕後、再度、1440 で20時間焼成した。最後に、得られた焼成物を解砕後、ボールミルで粉砕した上で、250メッシュパスの篩で分級し、平均粒子径D₅₀ 12 μmの耐火性フィラーを得た。表中では、この方法を「固相反応法」と表記した。

【0063】

以下のようにして、試料No. 6、7を作製した。まず表中の組成になるように、各種

10

20

30

40

50

酸化物の原料を調合した後、ボールミルを用いて、1時間粉碎混合し、原料バッチを作製した。次に、原料バッチをアルミナ坩堝に入れて、1420 で20時間焼成した。最後に、得られた焼成物を解砕後、ボールミルで粉碎した上で、250メッシュパスの篩で分級し、平均粒子径 D_{50} 12 μm の耐火性フィラーを得た。表中では、この方法を「固相反応法」と表記した。

【0064】

各試料につき、XRDにより析出結晶を同定すると共に、析出結晶のピーク強度を測定することにより、ウイレマイトとAl系結晶（ガーナイト）のモル比を算出した。その結果を表1に示す。なお、XRDは、粉末X線回折装置（リガク製RINT2100）で測定し、電圧40KV、電流値40mAでCuターゲットにより発生したX線を用いて、2 = 10 ~ 60°の範囲、1°/分で測定した。なお、結晶のピーク強度が100cps以下の場合は、そのピークはノイズであると判断することができる。

10

【0065】

次のようにして、融解性を評価した。まず表中の組成になるように、各種酸化物の原料を調合し、原料バッチを作製した。次に、この原料バッチを白金坩堝に入れて、1500 で30分間保持した後、白金坩堝を取り出した際に、原料バッチが完全に融解している状態を「良好」、原料バッチが残っている状態を「不良」とした。

【0066】

次のようにして、融解下限温度を調査した。まず表中の組成になるように、各種酸化物の原料を調合し、原料バッチを作製した。次に、この原料バッチを白金坩堝に入れて、1440 から10 刻みの温度で30分間保持し、各温度で原料バッチの状態を観察した。原料バッチが完全に融解する最低温度を融解下限温度とした。

20

【0067】

次のようにして、熱膨張係数を評価した。まずピスマス系ガラスからなるガラス粉末を用意した。このガラス粉末のガラス組成は、質量%で、 Bi_2O_3 76.4%、 B_2O_3 8.1%、 ZnO 6.4%、 BaO 5.8%、 CuO 2.2%、 Fe_2O_3 0.5%、 Sb_2O_3 0.6%であり、平均粒子径 D_{50} は約10 μm であった。次に、表中の耐火性フィラー35体積%と、上記のガラス粉末65体積%とを添加、混合した後、500 で焼成することにより緻密な焼結体を得た。続いて、得られた焼結体を所定形状に加工して、TMA（押棒式熱膨張係数測定）用の測定試料を作製した。この測定試料を用いて、TMAを行った。なお、測定温度範囲は30 ~ 300 である。

30

【0068】

表1から明らかのように、試料No. 1 ~ 3は、組成中に Al_2O_3 を含んでいるため、ウイレマイトの融点より低い温度で融解し、融解性の評価が良好であった。また、組成中の Al_2O_3 の量が増加するに連れて、融解下限温度は低下した。一方、試料No. 5は、組成中に Al_2O_3 を含んでいないため、ウイレマイトの融点より高い1530 まで昇温しないと完全に融解せず、融解性の評価が不良であった。

【0069】

また、試料No. 6、7は、Al系結晶であるガーナイトが析出しており、ウイレマイト：ガーナイトの割合がモル比で99：1を超えていた。このため、熱膨張係数が高かった。

40

【産業上の利用可能性】

【0070】

本発明の耐火性フィラーは、(1) PDP、有機ELディスプレイ、FED、VFD等の表示装置の封着材料、(2) PDP、有機ELディスプレイ、FED、VFD等の表示装置の被覆材料、(3) 圧電振動子パッケージ、ICパッケージ等の電子部品の封着材料、(4) 磁気ヘッドのコア同士又はコアとスライダの封着材料、(5) シリコン太陽電池、色素増感型太陽電池等の太陽電池の封着材料、(6) 有機EL照明等の照明装置の封着材料に用いる耐火性フィラーとして好適である。

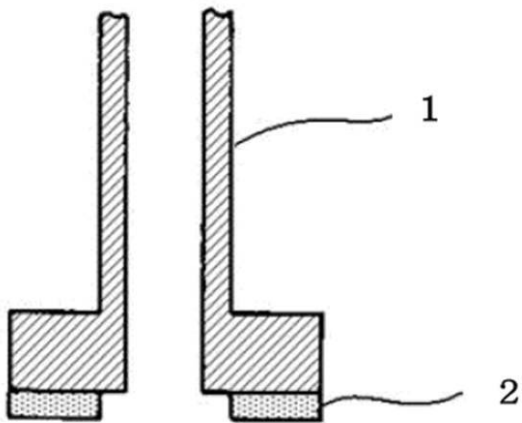
【符号の説明】

50

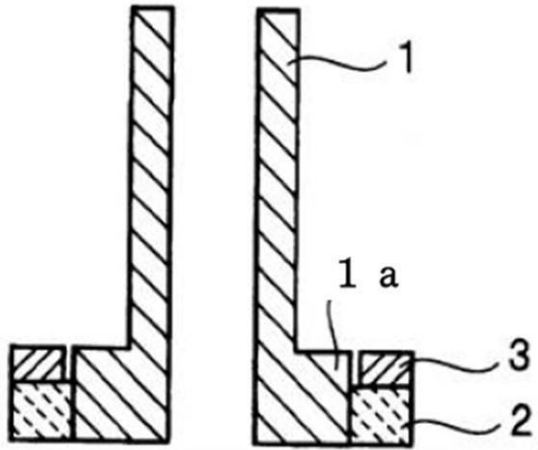
【 0 0 7 1 】

- 1 排気管
- 2 タブレット
- 3 高融点タブレット

【 図 1 】



【図 2】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特許第5605748(JP, B2)
特開2009-155200(JP, A)
特開平11-228173(JP, A)
特開平01-252549(JP, A)
特開平02-133336(JP, A)
特開2009-062257(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C03C 1/00 - 14/00