

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5041323号  
(P5041323)

(45) 発行日 平成24年10月3日(2012.10.3)

(24) 登録日 平成24年7月20日(2012.7.20)

|              |              |                  |
|--------------|--------------|------------------|
| (51) Int.Cl. |              | F I              |
| <b>CO3C</b>  | <b>3/21</b>  | <b>(2006.01)</b> |
| <b>CO3C</b>  | <b>8/14</b>  | <b>(2006.01)</b> |
| <b>CO3C</b>  | <b>8/16</b>  | <b>(2006.01)</b> |
| <b>CO3C</b>  | <b>8/18</b>  | <b>(2006.01)</b> |
| <b>HO1J</b>  | <b>11/34</b> | <b>(2012.01)</b> |

請求項の数 7 (全 18 頁) 最終頁に続く

|              |                               |           |                     |
|--------------|-------------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号    | 特願2006-119783 (P2006-119783)  | (73) 特許権者 | 000232243           |
| (22) 出願日     | 平成18年4月24日(2006.4.24)         |           | 日本電気硝子株式会社          |
| (65) 公開番号    | 特開2006-342044 (P2006-342044A) |           | 滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号     |
| (43) 公開日     | 平成18年12月21日(2006.12.21)       | (72) 発明者  | 菊谷 武民               |
| 審査請求日        | 平成21年3月6日(2009.3.6)           |           | 滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2005-135799 (P2005-135799)  |           | 気硝子株式会社内            |
| (32) 優先日     | 平成17年5月9日(2005.5.9)           |           |                     |
| (33) 優先権主張国  | 日本国(JP)                       | 審査官       | 増山 淳子               |
| 前置審査         |                               |           |                     |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粉末材料及びペースト材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

バナジウムリン酸系ガラスからなるガラス粉末と耐火性フィラー粉末を含む粉末材料であって、バナジウムリン酸系ガラスが、下記酸化物換算のモル%表示で、ガラス組成として、 $V_2O_5$  10~45%、 $P_2O_5$  5~40%、 $Bi_2O_3$  1~30%、 $ZnO$  0~40%、 $TeO_2$  0~40%、 $R_2O$  0~20% (RはLi、Na、K、Cs)、 $R'O$  0~30% (R'はMg、Ca、Sr、Ba)、 $Sb_2O_3$  0~20% (但し、 $Sb_2O_3$  が0.5重量%以上の場合を除く) を含有し、実質的にPbOを含まないことを特徴とする粉末材料。

【請求項2】

耐火性フィラー粉末として、ジルコン(珪酸ジルコニウム)、酸化ジルコニウム、酸化錫、酸化ニオブ、リン酸ジルコニウム、ウイレマイト、ムライト、コージエライト、アルミナの一種又は二種以上を含むことを特徴とする請求項1に記載の粉末材料。

【請求項3】

耐火性フィラー粉末の平均粒径( $D_{50}$ )が1.0~15.0 $\mu m$ であることを特徴とする請求項1又は2に記載の粉末材料。

【請求項4】

表示装置または電子部品の封着に用いることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の粉末材料。

【請求項5】

表示装置または電子部品の絶縁層形成に用いることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の粉末材料。

【請求項 6】

表示装置または電子部品の隔壁形成に用いることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の粉末材料。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の粉末材料と樹脂バインダーと溶剤を含有することを特徴とするペースト材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、蛍光表示装置（VFD）、電界放射型ディスプレイ（FED）、プラズマディスプレイパネル（PDP）、陰極線管（CRT）等の表示装置の封着等に用いることができるガラスおよびこれを用いた粉末材料に関するものである。また、本発明は、半導体素子および水晶振動子等を収容したパッケージ等の電子部品の封着等に用いることができるガラスおよびこれを用いた粉末材料に関するものである。

【背景技術】

【0002】

VFD、FED、PDP、CRT等の表示装置の封着には、封着温度が430～500、熱膨張係数が $60 \sim 100 \times 10^{-7} /$ 程度の特性を有する封着ガラスが使用されている。また、半導体素子および水晶振動子等を収容したパッケージ等の電子部品の封着には、封着温度が320～500、熱膨張係数が $60 \sim 100 \times 10^{-7} /$ 程度の特性を有する封着ガラスが使用されている。

20

【0003】

表示装置の封着は、まず被封着物の封着部分にガラスペーストを塗布し、乾燥後、脱バインダーのために加熱する。その後、他方の被封着物と密着させた状態で本焼成を行い、封着を完了させる。なお、VFD、FED、PDP、CRT等の表示装置では、封着後に真空排気のための熱処理に供される。したがって、これらの封着材料には、この熱処理で変質して気密性を損なうことがないガラスを選択する必要がある。

【0004】

30

また、より強固な結合を得るために、ガラス粉末が被封着物の接着表面を濡らすのに十分な温度まで加熱する必要がある。一方、高温に弱い素子等を内蔵した電子部品の封着する場合等、工程温度をできる限り低く維持しなければならない場合があり、低温度でも封着可能な材料が望まれている。

【0005】

このような事情から、従来この種の封着材料には、低い温度で封着可能なPbO - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系ガラス粉末と耐火性フィラー粉末からなる粉末材料が主として用いられている。

【0006】

しかしながら、最近では環境問題の観点から、ガラスから鉛を除くことが求められている。鉛を含まないガラスとして、例えばリン酸スズ系ガラスが特許文献1で提案されている。ところが、この系のガラスは、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を主要なガラス形成酸化物として多量に含有しているため、吸湿性が高く、粉末の保管時に変質を起したり、粉末焼成体の耐候性が劣化する場合があった。そのため所定の特性を得られず、高温高湿下で使用される電子部品等に使用できない場合があった。

40

【0007】

また、錫リン酸系ガラスは、脱バインダー工程および封着工程において、SnOがSnO<sub>2</sub>に酸化されることにより表面失透が発生しやすく、目的とする材料との封着を行うために焼成雰囲気等の制御等が必要であった。特に、SnOを多量に含有している場合、その傾向が顕著であった。したがって、錫リン酸系ガラスは、現在広く使用されているPbO - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系ガラスの特性に未だ及ばないのが実情である。

50

## 【0008】

また、この他に低融点封着用組成物として、特許文献2で $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$ 系ガラスが提案されている。しかしながら、 $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$ 系ガラスは、 $\text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスと比較してガラスの軟化点が高く、封着温度を高くしなければ十分な流動が得られない問題があった。このため高温で特性が劣化する表示装置や電子部品等の封着等に使用できなくなった。

## 【0009】

さらに、 $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{ZnO} - \text{BaO} - \text{TeO}_2$ 系ガラスが特許文献3において提案されている。この $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{ZnO} - \text{BaO} - \text{TeO}_2$ 系ガラスは低温で封着することができる低融点無鉛ガラスであるが、耐水性が悪いといった問題を有していた。また、熱的な安定性が十分ではなく、高温度域で使用するとガラスが失透するといった問題も有していた。

10

【特許文献1】特開平7-69672号公報

【特許文献2】特開平10-139478号公報

【特許文献3】特開2004-250276号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【0010】

本発明者は、種々の実験を行うことによりこれらの問題を改良し、本発明として提案するものである。すなわち、本発明者は、鋭意努力の結果、ガラス組成として $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ および $\text{Bi}_2\text{O}_3$ を含有するバナジウムリン酸系ガラスを用いることにより、これらの問題を解決し、本発明として提案するものである。

20

## 【0011】

具体的には、ガラス組成中の $\text{V}_2\text{O}_5$ を60モル%以下の範囲とすることで熱的な安定性を向上させ、失透性の問題を改善した。さらに、ガラスの構成成分として $\text{P}_2\text{O}_5$ を含有させることで熱的な安定性を向上させ、耐水性向上成分として $\text{Bi}_2\text{O}_3$ を含有させることで耐水性の低下を抑制させた。

【課題を解決するための手段】

## 【0012】

上記の目的を達成するために、本発明の粉末材料は、バナジウムリン酸系ガラスからなるガラス粉末と耐火性フィラー粉末を含む粉末材料であって、バナジウムリン酸系ガラスが、下記酸化物換算のモル%表示で、ガラス組成として、 $\text{V}_2\text{O}_5$  10~45%、 $\text{P}_2\text{O}_5$  5~40%、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  1~30%、 $\text{ZnO}$  0~40%、 $\text{TeO}_2$  0~40%、 $\text{R}_2\text{O}$  0~20% (RはLi、Na、K、Cs)、 $\text{R}'\text{O}$  0~30% (R'はMg、Ca、Sr、Ba)、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  0~20% (但し、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ が0.5重量%以上の場合を除く)を含有し、実質的にPbOを含有しないことに特徴付けられる。

30

## 【0014】

本発明において「PbOを含有しない」とは、実質的にPbOを含有しないことを意味し、具体的には、PbO含有量が1000ppm以下の場合を指す。

## 【0017】

本発明の粉末材料は、表示装置または電気部品の封着に用いることが好ましい。

40

## 【0018】

本発明の粉末材料は、表示装置または電気部品の絶縁層形成に用いることが好ましい。

## 【0019】

本発明の粉末材料は、表示装置または電気部品の隔壁形成に用いることが好ましい。

## 【0020】

本発明のペースト材料は、上記の粉末材料と樹脂バインダーと溶剤を含有することに特

50

徴付けられる。

【0021】

本発明に係るバナジウムリン酸系ガラスにおいて、ガラスの組成範囲を上記のように限定した理由を以下に述べる。なお、以下の%表示は、特に限定のある場合を除き、モル%を指す。

【0022】

$V_2O_5$ はガラス形成酸化物であると同時に、ガラスを低融点化させる成分である。 $V_2O_5$ が10%より少ないとガラスの粘性が高くなって焼成温度が高くなる。 $V_2O_5$ が45%を超えてもガラス化はするが、ガラスの失透性が強くなる。また、 $V_2O_5$ 成分が多いと、焼成時に発泡しやすくなるので、60%以下であることが好ましい。20%以上であれば、流動性に優れ、高い気密性を得ることができるためより好ましい。45%以下であれば、さらに失透性が抑制され、ガラスの熱的安定性が向上する。したがって、 $V_2O_5$ のより好ましい範囲は20~45%である。

10

【0023】

$P_2O_5$ はガラス形成酸化物である。 $P_2O_5$ が5%未満の領域ではガラスの安定性が不十分であり、ガラスを低融点化する効果も得られない。 $P_2O_5$ が10~40%の範囲では、高い熱的安定性が得られるが、40%を超えると耐湿性が悪くなる。また、 $P_2O_5$ が20%以上であれば、ガラスがより安定化するが、30%を超えるとガラスの耐候性がやや悪くなる傾向がある。したがって、 $P_2O_5$ のより好ましい範囲は20~30%である。

20

【0024】

$Bi_2O_3$ は中間酸化物であり、本発明において必須の成分である。 $Bi_2O_3$ を1%以上ガラス成分中に含有させることで、ガラスの耐候性を向上させることができる。さらに、好ましくは3%以上含有させると耐候性はより良好になる。一方、30%を超えると、ガラスの軟化温度が高くなり流動性が損なわれる虞がある。したがって、ガラスの耐候性と流動性のバランスを考慮すると、 $Bi_2O_3$ の含有量は1~30%、特に3~10%であることが望ましい。

【0025】

$ZnO$ は中間酸化物である。 $ZnO$ は必須成分ではないが、ガラスを安定化させる効果が大きいため、含有させることが望ましい。しかし、 $ZnO$ が40%を超えるとガラスの失透性が強くなる。したがって、 $ZnO$ の好ましい範囲は0~40%である。また、封着後に長時間(例えば1時間以上)の熱処理工程がある場合などは失透が起こりやすくなるため、よりガラスが安定になるように配慮する必要がある。このような場合、 $ZnO$ の含有量は25%以下が好ましい。したがって、好ましい $ZnO$ の範囲は0~25%となる。また、 $ZnO$ の含有量が3%未満の場合、ガラスの安定化効果が乏しくなる。したがって、 $ZnO$ のより好ましい範囲は3~25%である。

30

【0026】

$TeO_2$ は中間酸化物である。 $TeO_2$ はガラスを低温化させる効果がある。しかし、 $TeO_2$ は、その含有量が40%を超えると膨張が高くなりすぎる。また、 $TeO_2$ は高価な原料であるため、ガラス組成に $TeO_2$ を多量に含有させると、封着ガラスが高価になるので現実的ではない。これらのことを考慮すると、 $TeO_2$ は0~40%が好ましい。特に、 $TeO_2$ は0~25%の範囲であれば、低融点の効果を阻害させずに、安定化が可能になる。

40

【0027】

$R_2O$ (RはLi、Na、K、Cs)は必須成分ではないが、 $R_2O$ 成分の内、少なくとも1種類が組成中に加わることにより被封着物との接着力が強くなる。しかし、含量で20%を超えると焼成時に失透しやすくなる。なお、失透性や流動性を考慮した場合、 $R_2O$ 含量で10%以下であることが望ましい。また、 $R_2O$ 成分の内、 $Li_2O$ は、最も基板との接着力を向上させる効果が高いため、なるべく使用することが望ましい。ただし、L

50

$i_2O$ を単独で5%以上含有させると失透しやすくなるので、他のアルカリ成分と併用するのが良い。

【0028】

$R'O$  ( $R'$ はMg、Ca、Sr、Ba)等のガラスを安定化させる成分であり、網目修飾酸化物である。 $R'O$ は、含量で30%以下の範囲で含有させることができる。なお、これらの安定化成分の含有量を30%以下に限定する理由は、30%を超えると逆にガラスが不安定になって成形時に失透し易くなるためである。より安定なガラスを得るためには、 $R'O$ を25%以下にすることが好ましい。特に、BaOがガラスの安定化に最も効果がある。なお、MgOもガラスを安定化させる効果がある。

【0029】

また、本発明に係るバナジウムリン酸系ガラスは、上記成分に加えて、 $B_2O_3$  0~20%、 $Fe_2O_3$  0~10%、 $Al_2O_3$  0~10%、 $SiO_2$  0~10%の成分を含有させても良い。以下に各成分を上記範囲に限定した理由を説明する。

10

【0030】

$B_2O_3$ はガラス形成酸化物である。 $B_2O_3$ は必須成分ではないが、ガラスを安定化させる効果が大きいため、2%以上含有させることが望ましい。但し、 $B_2O_3$ が20%より多いとガラスの粘性が高くなりすぎ、焼成時の流動性が著しく悪くなり、封着部の気密性が損なわれる。 $B_2O_3$ の好適な範囲は0~20%で、より好ましくは2~10%である。

【0031】

$Fe_2O_3$ は網目修飾酸化物である。 $Fe_2O_3$ は必須成分ではないが、ガラスを安定化させる効果が大きいため、1%以上含有させることが望ましい。但し、 $Fe_2O_3$ が10%より多いと、ガラスの粘性が高くなりすぎ、焼成時の流動性が著しく悪くなる。 $Fe_2O_3$ の好適な範囲は0~10%で、より好ましくは1~5%である。

20

【0032】

$Al_2O_3$ は網目修飾酸化物である。 $Al_2O_3$ は必須成分ではないが、ガラスを安定化させる効果がある。また、熱膨張係数を低下させる効果もある。 $Al_2O_3$ が10%を超えると軟化温度が上昇し、焼成時の流動性が阻害される。なお、ガラスの安定性や流動性など考慮した場合、 $Al_2O_3$ の好ましい範囲は0~10%であり、より好ましい範囲は0~5%である。

30

【0033】

$SiO_2$ はガラス形成酸化物である。 $SiO_2$ は必須成分ではないが、失透を抑制し、耐候性を向上させる効果があるので、なるべく含有させることが望ましい。なお、 $SiO_2$ が10%を超えると、軟化温度が上昇し、焼成時の流動性が著しく悪くなる。焼成時の流動性など考慮した場合、 $SiO_2$ の含有量は0~10%であることが望ましい。

【0034】

また、本発明に係るバナジウムリン酸系ガラスは、上記成分に加えてさらに種々の成分を添加することができる。例えば、 $WO_3$ 、 $MoO_3$ 、 $Sb_2O_3$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $CuO$ 、 $MnO$ 等を含有させることもでき、また耐候性や耐湿性を高めるために $In_2O_3$ 等を含有させることもできる。

40

【0035】

安定化成分の含有量およびその限定理由を以下に述べる。

【0036】

$WO_3$ および $MoO_3$ の含有量は何れも0~20%、特に0~10%であることが好ましい。これらの成分が各々20%を超えるとガラスの粘性が高くなりやすい。

【0037】

$Sb_2O_3$ は必須成分ではないが、耐水性を向上させる効果があるので、一定量含有させることができる。また、 $Sb_2O_3$ が多過ぎると軟化温度が高くなり流動が阻害される。したがって、 $Sb_2O_3$ の含有量は0~20% (但し、 $Sb_2O_3$ が0.5重量%以上

50

の場合を除く)である。

【0038】

$Ta_2O_5$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $TiO_2$ および $ZrO_2$ の含有量は何れも0~15%、特に0~10%であることが好ましい。これらの成分が15%を超えるとガラスの失透化傾向が大きくなりやすい。

【0039】

$CuO$ および $MnO$ の含有量は何れも0~10%、特に0~5%が好ましい。これらの成分が10%を超えるとガラスが不安定になりやすい。

【0040】

$In_2O_3$ は、耐候性や耐湿性を向上させる目的で使用することができる。但し、 $In_2O_3$ は、高価な原料であるため、ガラス組成中に多く含有させることは現実的でない。また、 $In_2O_3$ が10%を超えると、焼成時の流動性が低下する。したがって、 $In_2O_3$ の含有量は0~10%であることが好ましい。

【0042】

本発明の粉末材料は、熱膨張係数が適合しない材料、例えばアルミナ( $70 \times 10^{-7}$  / )、高歪点ガラス( $85 \times 10^{-7}$  / )、ソーダ板ガラス( $90 \times 10^{-7}$  / )等を封着するために、バナジウムリン酸系ガラスの粉末に耐火性フィラー粉末を加え、複合体(コンポジット)とする。複合体の熱膨張係数は、被封着物に対して $10 \sim 30 \times 10^{-7}$  / 程度低く設計することが重要である。一般的に、封着材料は被封着物よりも弱いので、接着層を構成する封着材料部分に残留する歪みはコンプレッション(圧縮)側であることが望ましい。これにより封着材料の破壊を防ぐことができる。

【0043】

また、VFD、FED、PDP、CRTの封着の場合、熱膨張係数が $60 \sim 90 \times 10^{-7}$  / 程度となるように調整する。なお、熱膨張係数の調整以外にも、例えば機械的強度の向上のために耐火性フィラー粉末を添加することもできる。

【0044】

耐火性フィラー粉末を混合する場合、その混合量は、ガラス粉末45~100体積%、フィラー粉末0~55体積%であることが好ましい。耐火性フィラー粉末が55体積%より多いと、相対的にガラス粉末の割合が低くなりすぎて必要な流動性が得にくくなるからである。なお、ガラス粉末および耐火性フィラー粉末の粒度は、レーザー回折式粒度分布測定装置(株式会社島津製作所製SALD-2000J)において平均粒径( $D_{50}$ )で $1.0 \sim 15.0 \mu m$ が好ましい。平均粒径が $1.0 \mu m$ より小さいと、耐火性フィラーの低膨張化の効果が得られにくくなり、 $15 \mu m$ を超えると封着材料の流動性を阻害したり、電子部品のパッケージ等を封着する場合には気密信頼性が得られにくくなる。

【0045】

耐火性フィラーとしては種々の材料が使用でき、例えばジルコン(珪酸ジルコニウム)、酸化ジルコニウム、酸化錫、酸化ニオブ、リン酸ジルコニウム、ウイレマイト、ムライト、コージェライト、アルミナ等が使用できる。

【0046】

また、 $[AB_2(MO_4)_3]$ の基本構造を有する耐火性フィラーも使用可能である。ここでAはLi、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cu、Ni、Mn等の元素が適合する。BはZr、Ti、Sn、Nb、Al、Sc、Y等の元素が適合する。MはP、Si、W、Mo等の元素が適合する。

【0047】

これらの耐火性フィラーの中で、本発明のガラスにはジルコン、二酸化錫、酸化ニオブ、 $Na_{0.5}Nb_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ 、 $KZr_2(PO_4)_3$ 、 $Ca_{0.25}Nb_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ 、 $NbZr(PO_4)_3$ 、 $KZr_2(PO_4)_3$ 、 $Na_{0.5}Nb_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ 、 $K_{0.5}Nb_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ 、 $Ca_{0.25}Nb_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ が良く適合する。

10

20

30

40

50

特に、 $\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Ca}_{0.25}\text{Nb}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ の低膨張化の効果は特に強く、その他のフィラーを用いる場合よりも少量の含有量で膨張を低くすることが可能である。必要に応じて、耐火性白色顔料（例えば $\text{TiO}_2$ ）、耐火性黒色顔料（例えば $\text{Fe}-\text{Mn}$ 系、 $\text{Fe}-\text{Co}-\text{Cr}$ 系、 $\text{Fe}-\text{Mn}-\text{Al}$ 系の顔料）を添加することもできる。

【0048】

次に、本発明に係るバナジウムリン酸系ガラスを用いた粉末材料をVFD、FED、PDP、CRT等の表示装置の封着材料として用いたときの使用例を示す。

【0049】

まず被封着物の封着表面に封着材料を塗布し、乾燥させる。封着材料の塗布は、封着材料をペースト状にし、ディスペンサー等を用いて行えばよい。必要に応じて脱バインダーのための加熱を行い、その後、もう一方の被封着物と接触させながら焼成を行う。この場合、ガラスが被封着物の接着表面を濡らすのに十分な条件で焼成することにより、被封着物同士を封着することができる。VFD、FED、PDP、CRTにおいて、一般的に、封着温度は430～500である。また、封着を行う最高温度での保持時間は、通常、CRT、FED、PDPでは20～30分程度が適当であり、VFDでは10分程度が適当である。

【0050】

また、本発明に係るバナジウムリン酸系ガラスを用いた粉末材料をペースト化する場合、エチルセルロース、ニトロセルロース、アクリル樹脂、ブチラル樹脂等の樹脂バインダーと、テルピネオール、酢酸イソアミル、エチルセロソルブ、ジブチルセロソルブ、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、エチレングリコールモノフェニルエーテル等の溶媒の混合物をビークルとして使用すればよい。必要に応じて、ビークルに可塑剤、増粘剤および界面活性剤を添加することも可能である。ビークルとバナジウムリン酸系ガラスを用いた粉末材料の混練は、三本ロールミル等で行うことができる。

【0051】

本発明に係るバナジウムリン酸系ガラスを用いた粉末材料を導電性粉末として使用する場合、バナジウムリン酸系ガラスの粉末10～60重量%と金属粉末40～90重量%と耐火性フィラー粉末0～20重量%を含有する粉末材料とすることが好ましい。金属粉末が90重量%より多いと、相対的にガラス粉末の割合が低くなりすぎて必要な流動性が得にくくなり、40重量%より少ないと導電性が確保できないからである。また、耐火性フィラー粉末が20重量%より多いと、相対的にガラス粉末の割合が低くなりすぎて必要な流動性が得にくくなるからである。ここで、金属粉末としてはAg、Pd、Al、Ni、Cu、Auまたはこれらの混合物等の粉末が挙げられる。また、耐火性フィラー粉末としては、封着用粉末材料と同様のものを使用できる。必要に応じて耐火性白色顔料（例えば $\text{TiO}_2$ ）、耐火性黒色顔料（例えば $\text{Fe}-\text{Mn}$ 系、 $\text{Fe}-\text{Co}-\text{Cr}$ 系、 $\text{Fe}-\text{Mn}-\text{Al}$ 系の顔料）を添加することもできる。

【0052】

この導電性粉末を用いて導体パターンを形成するためには、導電性粉末材料に適宜上述のビークルを加えて、ペースト材料にすることが好ましい。このようにして得られた導電性ペーストは400～900、5分～1時間程度の加熱焼成をすることにより、導電パターンを形成できる。

【0053】

本発明に係るバナジウムリン酸系ガラスと耐火性フィラー粉末を用いた粉末材料を絶縁層形成用粉末材料として使用することが好ましい。以下に、VFDやPDP等の絶縁層形成用粉末材料（絶縁被覆粉末材料）としての使用例を示す。

10

20

30

40

50

## 【0054】

まず絶縁層を形成(被覆)する基板に熱膨張係数が適合するように、ガラス粉末に必要な応じて耐火性フィラー粉末を添加した絶縁層形成用粉末材料を用意する。VFDではソーダ板ガラス(約 $90 \times 10^{-7}/$ )、PDPでは高歪点ガラス(約 $85 \times 10^{-7}/$ )が主に使用されるので、熱膨張係数が $60 \sim 80 \times 10^{-7}/$ 程度となるように調整すればよい。

## 【0055】

次にスクリーン印刷により、絶縁層形成用粉末材料を電気配線等が施された基板の表面に塗布する。塗布するに当たっては、封着材料と同様に粉末材料をペースト状にして使用すればよい。

10

## 【0056】

その後、ガラスが被封着物の表面を濡らすのに十分な条件で焼成することにより、絶縁層を形成することができる。絶縁層形成用粉末材料の熱処理条件は封着材料のそれよりも高い温度で処理されるのが一般的であり、 $500 \sim 580$ 程度である。

## 【0057】

本発明に係るバナジウムリン酸系ガラスと耐火性フィラー粉末を用いた粉末材料を表示装置および電子部品の隔壁形成に使用することができる。また、低膨張耐火性フィラー粉末としては、封着用粉末材料と同様のものを使用できる。必要に応じて白色顔料(例えば $TiO_2$ )、黒色顔料(例えばFe-Mn系、Fe-Co-Cr系、Fe-Mn-Al系の顔料)を添加することもできる。

20

## 【0058】

なお、バナジウムリン酸系ガラスを用いた粉末材料の用途は、上記の記述に限定されるものではなく、例えばICパッケージ、ランプ、光ファイバ-接続部品の封着および被覆等に用いることもできる。

## 【0059】

(発明の実施の形態)

以下、実施例に基づいて本発明を詳細に説明する。

## 【0060】

表1~5は本発明に係るガラス粉末試料(試料a~w)をそれぞれ示している。

30

## 【0061】

各ガラス粉末は次のようにして調製した。まず表の組成を有するようにバッチ原料を調合し、空気中において温度 $900$ で2時間溶融した。

## 【0062】

また、使用したバッチ原料にはリン酸塩原料を使用した。具体的には、メタリン酸亜鉛やリン酸マグネシウム、リン酸カルシウム、リン酸アルミニウムを用い、液体原料である正リン酸(オルトリン酸)は出来る限り使用せず、リン酸塩原料を使用した。

## 【0063】

その理由は、以下の通りである。液体原料を直接溶融すると溶融坩堝から融液の吹きこぼれといった問題が発生する。これを避けるためには、ガラスバッチを高温で乾燥し、正リン酸に含まれる水分を揮発しなければならない。一方、固体原料を使用した場合、融液の吹きこぼれやガラスバッチの乾燥といった不都合がなく、従来の製造設備および溶融条件を採用できる。したがって、リン酸塩原料だけでリン酸成分をすべて導入できない場合に限り、その不足のリン酸成分を正リン酸で補った。

40

## 【0064】

次に、溶融ガラスを水冷ローラー間に通して薄板状に成形し、ボールミルにて粉碎後、目開き $105 \mu m$ の篩を通過させて、レーザー回折式粒度分布測定装置(株式会社島津製作所製SALD-2000J)において平均粒径約 $10 \mu m$ のバナジウムリン酸系ガラス粉末を得た。

50



【 0 0 6 5 】

【 表 1 】

|                                  | a   | b    | c   | d   | e   |
|----------------------------------|-----|------|-----|-----|-----|
| ガラス組成 (mol%)                     |     |      |     |     |     |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>    | 24  | 26   | 26  | 25  | 28  |
| Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 5   | 4    | 6   | 3   | 5   |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>    | 29  | 26   | 29  | 24  | 23  |
| ZnO                              | 22  | 19.5 | 20  | 22  | 23  |
| CuO                              | 2.5 | —    | —   | —   | —   |
| TeO <sub>2</sub>                 | —   | 2    | —   | 5   | —   |
| MgO                              | 1.5 | 0.5  | 1   | 1   | 1   |
| CaO                              | —   | 0.5  | 1   | 2   | 2   |
| BaO                              | 4.5 | 5    | 4   | 4   | 5   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | —   | —    | —   | —   | 1   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 3   | 4    | 3   | 3   | 3   |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>    | 2.5 | 3.5  | 3   | 5   | 3   |
| Li <sub>2</sub> O                | 2   | 2    | 2   | 2   | 1   |
| Na <sub>2</sub> O                | 4   | 4.5  | 5   | 4   | 5   |
| MoO <sub>3</sub>                 | —   | 2.5  | —   | —   | —   |
| ガラス化状態の評価                        | ○   | ○    | ○   | ○   | ○   |
| 失透                               | ○   | ○    | ○   | ○   | ○   |
| ガラス転移点 (°C)                      | 316 | 330  | 318 | 334 | 337 |
| 熱膨張係数<br>(×10 <sup>-7</sup> /°C) | 106 | 99   | 100 | 101 | 101 |
| 耐候性                              | ○   | ◎    | ◎   | ◎   | ○   |

10

20

【 0 0 6 6 】

30

【表 2】

|                                  | f   | g     | h   | i     | j   |
|----------------------------------|-----|-------|-----|-------|-----|
| <b>ガラス組成 (mol%)</b>              |     |       |     |       |     |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>    | 2.5 | 2.6   | 3.0 | 2.5   | 2.4 |
| Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 3   | 3.5   | 4   | 4     | 4   |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>    | 2.8 | 2.3.5 | 2.3 | 2.8   | 2.3 |
| ZnO                              | 2.2 | 2.1.5 | 1.6 | 1.8.5 | 2.0 |
| WO <sub>3</sub>                  | 3   | —     | —   | —     | —   |
| TeO <sub>2</sub>                 | 2   | 8     | 3   | 1     | 1.4 |
| MgO                              | —   | 1     | 2   | 1.5   | —   |
| CaO                              | —   | 1     | —   | 1     | —   |
| BaO                              | 5   | 4.5   | 8   | 3     | 5.5 |
| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>   | —   | —     | 2   | —     | —   |
| Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>   | —   | —     | —   | 3     | 1   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 3   | 3     | 2   | 5     | 3   |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>    | 3   | —     | 4   | 2     | —   |
| Li <sub>2</sub> O                | 2   | —     | 2   | 1     | 2.5 |
| Na <sub>2</sub> O                | 4   | 5.5   | 4   | 7     | 3   |
| MnO <sub>2</sub>                 | —   | 2.5   | —   | —     | —   |
| ガラス化状態の評価                        | ○   | ○     | ○   | ○     | ○   |
| 失透                               | ○   | ○     | ○   | ○     | ○   |
| ガラス転移点 (°C)                      | 326 | 334   | 336 | 337   | 337 |
| 熱膨張係数<br>(×10 <sup>-7</sup> /°C) | 101 | 105   | 98  | 102   | 109 |
| 耐候性                              | ◎   | ◎     | ◎   | ○     | ◎   |

10

20

【0067】

30

【表 3】

|                                  | k   | l   | m   | n   | o    |
|----------------------------------|-----|-----|-----|-----|------|
| ガラス組成 (mol%)                     |     |     |     |     |      |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>    | 25  | 25  | 25  | 22  | 20   |
| Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 5   | 10  | 5   | 3   | 2    |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>    | 29  | 41  | 31  | 31  | 33.5 |
| ZnO                              | 16  | —   | —   | 19  | 20   |
| TeO <sub>2</sub>                 | 8   | 9   | 24  | 4   | 5    |
| MgO                              | 2   | 1   | 1   | —   | —    |
| CaO                              | —   | 1   | 1   | —   | —    |
| BaO                              | 5   | 4   | 5   | 7   | 5    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | —   | —   | —   | 1.5 | 0.5  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | —   | 1.5 | 1   | 3.5 | 2.5  |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>    | 2   | 1.5 | —   | 7   | 10   |
| Li <sub>2</sub> O                | 2   | 2   | 2   | 2   | —    |
| Na <sub>2</sub> O                | 6   | 4   | 5   | —   | 1.5  |
| ガラス化状態の評価                        | ○   | ○   | ○   | ○   | ○    |
| 失透                               | ○   | ○   | ○   | ○   | ○    |
| ガラス転移点 (°C)                      | 305 | 297 | 324 | 341 | 344  |
| 熱膨張係数<br>(×10 <sup>-7</sup> /°C) | 115 | 105 | 118 | 97  | 96   |
| 耐候性                              | ◎   | ○   | ◎   | ◎   | ◎    |

10

20

【0068】

【表 4】

|  | p   | q    | r   | s   | t    |
|--|-----|------|-----|-----|------|
| <b>ガラス組成 (mol%)</b>                    |     |      |     |     |      |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>          | 24  | 25   | 22  | 22  | 24   |
| Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>         | 4   | 3    | 2.5 | 3.5 | 4    |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>          | 34  | 35.5 | 30  | 28  | 33.5 |
| ZnO                                    | 13  | 9    | 22  | 21  | 20   |
| TeO <sub>2</sub>                       | 6   | 6    | 6.5 | 5.5 | 4    |
| SiO <sub>2</sub>                       | —   | —    | —   | 3.5 | —    |
| MgO                                    | —   | —    | —   | —   | 0.5  |
| CaO                                    | —   | —    | —   | —   | 0.5  |
| BaO                                    | 3   | 4    | —   | 2   | 6.5  |
| SrO                                    | —   | —    | 3   | 0.5 | —    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>         | 2   | 3.5  | 1.5 | 1.5 | 0.5  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>         | 3   | 3    | 2.5 | 2.5 | 3    |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>          | 4.5 | 4.5  | 5.5 | 6   | 3.5  |
| Li <sub>2</sub> O                      | 2   | 2.5  | 1.5 | 2   | —    |
| Na <sub>2</sub> O                      | 4.5 | 4    | 3   | 2   | —    |
| <b>ガラス化状態の評価</b>                       | ○   | ○    | ○   | ○   | ○    |
| 失透                                     | ○   | ○    | ○   | ○   | ○    |
| <b>ガラス転移点 (°C)</b>                     | 333 | 334  | 340 | 342 | 339  |
| <b>熱膨張係数<br/>(×10<sup>-7</sup>/°C)</b> | 98  | 97   | 100 | 96  | 101  |
| <b>耐候性</b>                             | ◎   | ◎    | ◎   | ◎   | ◎    |

10

20

【0069】

30

【表 5】

|                                  | u   | v   | w   |
|----------------------------------|-----|-----|-----|
| ガラス組成 (mol%)                     |     |     |     |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>    | 2.6 | 2.7 | 2.8 |
| Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 4   | 7   | 3.5 |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>    | 2.6 | 3.3 | 3.0 |
| ZnO                              | 1.9 | —   | 2.2 |
| TeO <sub>2</sub>                 | 2   | 9.5 | 3.5 |
| MgO                              | —   | 1   | —   |
| BaO                              | 4   | 4.5 | —   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 1   | 4.5 | 2   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 3   | 3.5 | 2   |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>    | 9   | 5   | 4   |
| Li <sub>2</sub> O                | —   | 2.5 | 3   |
| Na <sub>2</sub> O                | 2   | 2.5 | 2   |
| K <sub>2</sub> O                 | 4   | —   | —   |
| ガラス化状態の評価                        | ○   | ○   | ○   |
| 失透                               | ○   | ○   | ○   |
| ガラス転移点 (°C)                      | 329 | 343 | 345 |
| 熱膨張係数<br>(×10 <sup>-7</sup> /°C) | 104 | 105 | 97  |
| 耐候性                              | ◎   | ○   | ◎   |

10

20

## 【0070】

得られたガラス粉末試料について、それぞれ焼成体の失透状態、ガラス転移点、熱膨張係数および耐候性を評価した。その結果、試料 a ~ w はすべてガラス化状態が良好で、焼成体に失透が生じておらず、ガラス転移点が 297 ~ 345、熱膨張係数が 96 ~ 118 × 10<sup>-7</sup>/°C であった。また、実施例である試料 a ~ w の耐候性は光沢がある状態を維持していたか、またはガラス成分の染み出しのない状態であり、実際の使用に問題のない状態であった。

30

## 【0071】

以下に上記項目の評価方法を述べる。

## 【0072】

ガラス化状態の評価は、溶融ガラスを水冷ローラー間に通して薄板状に成形したガラスフィルムとアニールしたガラスバルクを用いて、光沢があり均質な状態にあるか目視で判断することで行った。良好であれば、失透または分相している場合は × とした。

## 【0073】

焼成体の失透性の評価は、以下のように行った。

40

## 【0074】

粉末ガラスの真比重に相当する重量のガラス粉末を外径 20 mm の金型で乾式プレスし、ボタン状ガラス粉末成型体を得た。その後この成型体を 480 ~ 10 分の条件で焼成した。得られたボタン状焼成体の表面状態を光学顕微鏡で観察することにより、失透性を評価した。焼成体の表面に結晶が析出していない場合を ○、結晶が析出している場合を × とした。

## 【0075】

ガラス転移点は示差熱分析 (DTA) により、熱膨張係数 (30 ~ 250) は押棒式熱膨張測定装置 (TMA) により求めた。

50

## 【0076】

耐候性は次のようにして評価した。上述した粉末のボタン状焼成体を70～90%の恒温恒湿槽に480時間入れ、表面状態に変化がないかどうかを確認した。恒温恒湿槽に入れる前と同じ光沢を保持している場合を○、光沢はないがリン酸成分等のガラス成分の染み出しがないものを△、焼成体からリン酸成分等のガラス成分の染み出しを起こしたものを×とした。

## 【0077】

表6は比較例のガラス粉末(試料A～E)をそれぞれ示している。

## 【0078】

## 【表6】

|                                  | A    | B    | C   | D    | E   |
|----------------------------------|------|------|-----|------|-----|
| ガラス組成 (mol%)                     |      |      |     |      |     |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>    | 20.5 | 26   | 20  | 25   | 45  |
| Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 5    | 0.5  | 40  | —    | 5   |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>    | 6.4  | 26   | 29  | 26   | 27  |
| ZnO                              | 4.5  | 19.5 | 4.5 | 18   | 8   |
| TeO <sub>2</sub>                 | —    | 3    | —   | 10   | —   |
| MgO                              | 1    | 1    | 1   | 2    | 1   |
| CaO                              | —    | 1    | 1   | 1    | 1   |
| BaO                              | 1.5  | 6    | —   | 4    | 3   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | —    | —    | 0.5 | —    | 1   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 1    | 4    | —   | 3    | 2.5 |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>    | 2.5  | 4    | 4   | 5    | 3   |
| Li <sub>2</sub> O                | —    | 2    | —   | 2    | 1   |
| Na <sub>2</sub> O                | —    | 4.5  | —   | 4    | 2.5 |
| WO <sub>3</sub>                  | —    | 2.5  | —   | —    | —   |
| ガラス化状態の評価                        | ○    | ○    | ×   | ○    | ○   |
| 失透                               | ×    | ○    | —   | ○    | ○   |
| ガラス転移点 (°C)                      | 258  | 325  | —   | 327  | 295 |
| 熱膨張係数<br>(×10 <sup>-7</sup> /°C) | 8.4  | 9.3  | —   | 10.0 | 8.6 |
| 耐候性                              | —    | ×    | —   | ×    | ×   |

## 【0079】

比較例の各ガラス粉末は実施例と同様に調製し、得られたガラス粉末試料について、粉末ガラス焼成体の失透状態、ガラス転移点、熱膨張係数および耐候性を実施例と同様に評価した。また、ガラス化状態の評価も上述の実施例と同様に評価した。その結果、試料A～Eは、ガラス転移点が258～327、熱膨張係数が8.4～10.0×10<sup>-7</sup>/°Cであった。

## 【0080】

また、試料Cはガラスが分相を起こし、不均質であった。試料Aはガラス化の状態は良好であったが、粉末ガラスの焼成体の表面に結晶があり失透しており、封着ガラスとしての機能を発揮しなかった。試料B、D、Eはガラス化の状態は良好であり、粉末ガラスの焼成体の表面も光沢があり良好であったが、耐候性試験でガラス表面からガラス成分の染み出しがあり、封着ガラスとして使用できる耐候性のレベルにはなかった。

## 【0081】

次に、実施例のガラス粉末試料を、表7～9に示す割合でフィラー粉末と混合し、粉末

10

20

30

40

50

試料とした。なお、試料No. 1～3はVFDの封着用であり、2枚のソーダガラス板（熱膨張係数 $90 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ）を封着するための材料である。試料No. 4～15はPDPの封着用であり、2枚の高歪点ガラス板（熱膨張係数 $85 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ）同士を封着するための材料である。

【0082】

また、フィラー粉末には、ジルコン、酸化ニオブ、二酸化錫、 $\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ （表中はNaNbZP）、 $\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$ （表中はKZP）、 $\text{Ca}_{0.25}\text{Nb}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ （表中はCaNbZP）を用いた。

【0083】

このようにして用意した試料を各種の評価に供した。評価結果を表7～9に示す。

【0084】

【表7】

|  |      | 1          | 2           | 3          | 4          | 5           |
|--|------|------------|-------------|------------|------------|-------------|
| 用途   |      | VFD 封着     | VFD 封着      | VFD 封着     | PDP 封着     | PDP 封着      |
| 混合割合<br>(体積%)                                | ガラス  | a<br>72    | b<br>72     | c<br>71    | d<br>68    | e<br>67     |
|  | フィラー | ジルコン<br>28 | 酸化ニオブ<br>28 | 二酸化錫<br>29 | ジルコン<br>32 | 酸化ニオブ<br>33 |
| 熱膨張係数<br>( $\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ) |      | 75         | 74          | 76         | 70         | 70          |
| 流動径 (mm)                                     |      | 21.5       | 21          | 22         | 20         | 20          |
| 耐候性  |      | ○          | ○           | ○          | ○          | ○           |

【0085】

【表8】

|  |      | 6          | 7          | 8            | 9         | 10           |
|--|------|------------|------------|--------------|-----------|--------------|
| 用途   |      | PDP 封着     | PDP 封着     | PDP 封着       | PDP 封着    | PDP 封着       |
| 混合割合<br>(体積%)                                | ガラス  | f<br>69    | g<br>68    | h<br>71      | i<br>70   | j<br>70      |
|  | フィラー | ジルコン<br>31 | 二酸化錫<br>32 | NaNbZP<br>29 | KZP<br>30 | CaNbZP<br>30 |
| 熱膨張係数<br>( $\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ) |      | 69         | 70         | 69           | 70        | 71           |
| 流動径 (mm)                                     |      | 21         | 22         | 21           | 20        | 21           |
| 耐候性  |      | ○          | ○          | ○            | ○         | ○            |

【0086】

10

20

30

40

【表 9】

|  |      | 1 1         | 1 2         | 1 3         | 1 4         | 1 5         |
|--|------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 用途   |      | PDP 封着      | PDP 封着      | PDP 封着      | PDP 封着      | PDP 封着      |
| 混合割合<br>(体積%)                                  | ガラス  | k<br>7 0    | l<br>6 8    | f<br>6 9    | v<br>6 8    | t<br>6 8    |
|  | フィラー | ジルコン<br>3 0 | 二酸化錫<br>3 2 | ジルコン<br>3 1 | 二酸化錫<br>3 2 | ジルコン<br>3 2 |
| 熱膨張係数<br>( $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ) |      | 7 1         | 7 1         | 7 0         | 6 9         | 7 0         |
| 流動径 (mm)                                       |      | 2 2         | 2 2         | 2 0         | 2 0         | 2 0         |
| 耐候性  |      | ○           | ○           | ○           | ○           | ○           |

10

## 【0087】

表 7 ~ 9 から明らかなように、本発明の実施例である No. 1 ~ 3 の各試料は、30 ~ 250 における熱膨張係数が  $74 \sim 76 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  であり、VFD の封着に好適であった。また、本発明の実施例である No. 4 ~ 15 の各試料は、30 ~ 250 における熱膨張係数が  $69 \sim 71 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  であり、PDP の封着に好適であった。さらに、No. 1 ~ 15 の各試料とも表に示した焼成条件で 2.0 ~ 2.2 mm の流動径を示し、良好な流動性を有していた。そして、各試料とも全てガラス成分の染み出し等の問題はなく良好な耐候性を有していた。

20

## 【0088】

なお、流動径は、次のようなフローボタンテストを行い評価した。まず粉末試料の真比重に相当する重量の粉末を外径 2.0 mm の金型を用いて乾式プレスし、ボタン状粉末成型体を得た。次にこの成型体を窓板ガラスの上に乗せた上で、空气中で 480 まで 10 / 分の速度で昇温して 10 分間保持した後、得られたボタンの直径を測定した。封着材料に用いる場合、一般的に、フローボタンの直径は 2.0 mm 以上が望ましい。

## 【0089】

なお、本評価において流動径が 2.0 mm 未満の場合であっても、ガラス基板同士を貼り合わせ際、クリップ等の加圧治具を使用すれば基板間の封着が可能となる。

30

## 【0090】

焼成体の耐候性の評価は、フローボタンテスト後の試料について、ガラスの場合と同様に行った。

## 【0091】

次に、フィラー粉末の作製方法を述べる。

## 【0092】

酸化ニオブ ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) フィラーおよび二酸化錫 ( $\text{SnO}_2$ ) フィラーは、同様の方法で作製した。まず原料粉末に焼結助剤として酸化亜鉛を 3 wt % 添加し混合した後、アルミナルツボ中、1400 で 16 時間焼成した。続いて焼結塊を取り出し、アルミナボールミルにて粉碎した後、金属製の 325 メッシュの篩を通し、平均粒径 1.2  $\mu\text{m}$  の酸化ニオブ ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) および二酸化錫 ( $\text{SnO}_2$ ) のフィラーを得た。

40

## 【0093】

$\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  フィラーの作製は、次のように行った。原料としてリン酸ナトリウム:  $\text{NaPO}_3$  を 0.5 mol 相当、リン酸ニオブ:  $\text{NbPO}_5$  を 0.5 mol 相当、酸化ジルコニウム:  $\text{ZrO}_2$  を 0.5 mol 相当、リン酸ジルコニウム:  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$  を 1 mol 相当を混合し、結晶化助剤として酸化マグネシウムを総量の 3 wt % に相当する量を添加してアルミナボールミルで 1 時間混合した。次いで、この混合粉末をアルミナルツボ中、1450 で 16 時間焼成を行い、 $\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  を合成した。冷却後、坩堝から  $\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  の焼結物を取り出し、

50



アルミナボールミルにて粉碎、分級し、金属製の325メッシュの篩を通し、平均粒径 $10\ \mu\text{m}$ の $\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ ファイラー粉末を得た。 $\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$ および $\text{Ca}_{0.25}\text{Nb}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ についても、 $\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ と同様にそれぞれの化学当量に相当する原料を調製し、同じ焼成条件で耐火性ファイラーを作製した。

【0094】

以下に、本発明に係るバナジウムリン酸系ガラスを用いた粉末材料をPDP、VFD等の導体パターン、絶縁層、隔壁に適用した実施例を示す。

【0095】

PDP、VFD等の導体パターンに用いる場合としては、表1のガラス粉末dとAl金属粉末を重量比40：60の割合で混合し、その後エチルセルロースを溶解させたテルピネオールからなるビークルと混練し、ペースト化した。そのペーストを所定のパターンにスクリーン印刷し、乾燥後、焼成温度480で焼成し、導体パターンを形成した。その結果、焼結性は良好であり、熱膨張係数は $141 \times 10^{-7}/$ であった。

10

【0096】

PDP、VFD等の絶縁層形成用に用いる場合としては、表1のガラス粉末cとアルミナ粉末を体積比で70：30の割合で混合し、その後エチルセルロースを溶解させたテルピネオールからなるビークルと混練し、ペースト化した。そのペーストをスクリーン印刷し、乾燥後、焼成温度480で焼成した。その結果、焼結性は良好であり、熱膨張係数は $78 \times 10^{-7}/$ であった。

20

【0097】

PDP、VFD等の隔壁に用いる場合としては、表2のガラス粉末iとアルミナ粉末を体積比で70：30の割合で混合し、その後エチルセルロースを溶解させたテルピネオールからなるビークルと混練し、ペースト化した。そのペーストをスクリーン印刷し、乾燥後サンドブラストによりパターンニングを行った。なお、ペースト中に感光性樹脂を混合し、スクリーン印刷し、乾燥後、露光し、エッチングによりパターン形成してもよい。所定形状の隔壁は、焼成温度500で焼成することで形成した。その結果、焼結性は良好であり、熱膨張係数は $79 \times 10^{-7}/$ であった。なお、焼結性の評価は、焼成後の焼成体の断面を電子顕微鏡により1000倍で観察し、ボイド割合(空孔割合)が20%未満のものを焼結性良とし、20%以上のものを焼結性不良とした。

30

【0098】

(発明の効果)

以上説明したように、本発明に係るバナジウムリン酸系ガラスは、500以下で良好な流動性を示す。さらにリン酸塩ガラス特有の耐候性の問題もない。それゆえ従来の鉛硼酸系ガラスと同等の性能を有する封着材料を作製することが可能である。したがって、本発明に係るバナジウムリン酸系ガラスを用いた粉末材料は、低温封着が可能であり、蛍光表示管(VFD)、電界放射型ディスプレイ(FED)、プラズマディスプレイパネル(PDP)、陰極線管(CRT)等の表示装置に用いる封着材料として好適である。

40

【0099】

また、FED、PDP等といった電気配線が形成された基板の絶縁層形成用材料や、PDPの隔壁形成用材料、ICパッケージやランプの封着材料等として使用することも可能である。さらに上記以外にも本発明に係るバナジウムリン酸系ガラスを用いた粉末材料は、種々の電子部品に使用されている鉛含有ガラスを含む材料の代替品として適用可能である。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
H 0 1 J 29/86 (2006.01) H 0 1 J 29/86 Z  
H 0 1 J 9/26 (2006.01) H 0 1 J 9/26 A

(56)参考文献 特開平02-149446(JP,A)  
特開昭61-111935(JP,A)  
特開2000-072473(JP,A)  
特開2006-290665(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)  
C 0 3 C 1 / 0 0 - 1 4 / 0 0  
I N T E R G L A D