

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4061792号
(P4061792)

(45) 発行日 平成20年3月19日(2008.3.19)

(24) 登録日 平成20年1月11日(2008.1.11)

(51) Int.Cl.

F I

C O 3 C 8/08 (2006.01)

C O 3 C 8/08

C O 3 C 8/16 (2006.01)

C O 3 C 8/16

C O 3 C 8/24 (2006.01)

C O 3 C 8/24

H O 1 B 3/08 (2006.01)

H O 1 B 3/08

A

請求項の数 8 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-315622

(22) 出願日 平成11年11月5日(1999.11.5)

(65) 公開番号 特開2001-139344 (P2001-139344A)

(43) 公開日 平成13年5月22日(2001.5.22)

審査請求日 平成16年8月16日(2004.8.16)

(73) 特許権者 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72) 発明者 堂谷 康子

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番

地 旭硝子株式会社内

(72) 発明者 臼井 寛

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番

地 旭硝子株式会社内

(72) 発明者 真鍋 恒夫

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番

地 旭硝子株式会社内

審査官 時田 稔

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無鉛低融点ガラスおよびガラスフリット

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記酸化物基準のモル%表示で、

P₂O₅ 15 ~ 50、

S n O 2 ~ 35、

Z n O 5 ~ 45、

B₂O₃ 0 . 1 ~ 30、

M g O 0 ~ 35、

C a O 0 ~ 35、

S r O 0 ~ 35、

B a O 0 ~ 35、

A l₂O₃ 0 ~ 10、I n₂O₃ 0 ~ 10 (0 . 1 以上を除く)、W O₃ 0 ~ 10、L i₂O 0 ~ 1、N a₂O 0 ~ 1、K₂O 0 ~ 1、

を含み、M g O + C a O + S r O + B a O が 0 ~ 35 モル% であり、A l₂O₃ + I n₂O₃ + W O₃ が 0 ~ 10 モル% であり、L i₂O + N a₂O + K₂O が 0 ~ 1 モル% であり、かつ、S n O の Z n O に対するモル比が 1 未満である無鉛低融点ガラス。

【請求項 2】

Al_2O_3 を含有し、その含有量が 5 モル % 以下である請求項 1 に記載の無鉛低融点ガラス。

【請求項 3】

$\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ が 4 モル % 以上である請求項 1 または 2 に記載の無鉛低融点ガラス。

【請求項 4】

結晶化温度が軟化点よりも 40 以上高い請求項 1、2 または 3 に記載の無鉛低融点ガラス。

【請求項 5】

50 ~ 250 における線膨張係数が $60 \times 10^{-7} \sim 100 \times 10^{-7} /$ である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の無鉛低融点ガラス。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の無鉛低融点ガラスからなる封着用無鉛低融点ガラス。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の無鉛低融点ガラスからなる被覆用無鉛低融点ガラス。

【請求項 8】

低膨張セラミックスフィラーおよび耐熱顔料の少なくともいずれか一方と、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の無鉛低融点ガラスの粉末を含有するガラスフリット。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、プラズマディスプレイパネル (PDP)、蛍光表示管 (VFD) 等のフラットディスプレイパネルにおける封着、被覆、隔壁形成に好適な無鉛低融点ガラスおよびガラスフリットに関する。

【0002】

【従来の技術】

PDP、VFD の封着用、被覆用、または隔壁形成用のガラスフリットに用いられるガラス粉末のガラスとして、電気絶縁性を低下させるおそれのあるアルカリ金属酸化物を含有することなく、または含有したとしても低含有量で、低軟化点を実現できるリン酸スズ亜鉛系ガラスが注目されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

従来知られているリン酸スズ亜鉛系ガラスは焼成時に結晶化しやすく、2 回以上焼成・流動させて使う場合、2 回目以降の焼成において流動しにくい、または繰り返し焼成によって寸法安定性が低下する、等の問題があった。

本発明は、以上の課題を解決し、2 回以上焼成を行う用途にも適用できる無鉛低融点ガラスおよびガラスフリットの提供を目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明は、下記酸化物基準のモル % 表示で、 P_2O_5 : 15 ~ 50、 SnO : 2 ~ 35、 ZnO : 5 ~ 45、 B_2O_3 : 0.1 ~ 30、 MgO : 0 ~ 35、 CaO : 0 ~ 35、 SrO : 0 ~ 35、 BaO : 0 ~ 35、 Al_2O_3 : 0 ~ 10、 In_2O_3 : 0 ~ 10 (0.1 以上を除く)、 WO_3 : 0 ~ 10、 Li_2O : 0 ~ 1、 Na_2O : 0 ~ 1、 K_2O : 0 ~ 1、から実質的になり、 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ が 0 ~ 35 モル % であり、 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{In}_2\text{O}_3 + \text{WO}_3$ が 0 ~ 10 モル % であり、 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ が 0 ~ 1 モル % であり、かつ、 SnO の ZnO に対するモル比が 1 未満である無鉛低融点ガラス、および、

低膨張セラミックスフィラーおよび耐熱顔料の少なくともいずれか一方と、前記無鉛低融点ガラスの粉末を含有するガラスフリットを提供する。

【0005】

10

20

30

40

50

【発明の実施の形態】

本発明の無鉛低融点ガラス（以下単に本発明のガラスという。）を、封着、被覆、または隔壁形成に用いるときは、粉末化して使用される。この粉末化されたガラスは通常、必要に応じて低膨張セラミックスフィラー、耐熱顔料、等と混合され、次にビヒクルと混練してペースト化される。このガラスペーストは下地のガラスの所定部位に塗布され、焼成される。ここでいう下地のガラスは、ガラスの上に透明電導膜等が被覆されているものも含む。

【0006】

本発明のガラスの軟化点（ T_g ）は580 以下であることが好ましい。580 超では、PDP、VFD、等の封着、被覆、または隔壁形成に用いることが困難になるおそれがある。より好ましくは560 以下、特に好ましくは550 以下である。また、 T_g は500 以上であることが好ましい。500 未満では、PDP、VFD、等における被覆または隔壁形成に用いることが困難になるおそれがある。より好ましくは510 以上、特に好ましくは520 以上、最も好ましくは530 以上である。

10

【0007】

本発明のガラスの結晶化温度（ T_c ）は T_g よりも40 以上高いことが好ましい。 T_c と T_g の差（ $T_c - T_g$ ）が40 未満では焼成時に結晶化しやすくなるおそれがある。ここで、 T_c は示差熱分析（DTA）によって得られる結晶化ピーク温度であり、結晶化ピークが認められない場合は、 $T_c =$ とする。（ $T_c - T_g$ ）は60 以上であることがより好ましく、70 以上であることが特に好ましく、80 以上であることが最も好ましい。

20

【0008】

本発明のガラスの50～250 における線膨張係数は $120 \times 10^{-7} /$ 以下であることが好ましい。 $120 \times 10^{-7} /$ 超では、後述の本発明のガラスフリットの焼成物の前記線膨張係数が大きくなりすぎるおそれがある。より好ましくは $110 \times 10^{-7} /$ 以下、特に好ましくは $100 \times 10^{-7} /$ 以下である。また、前記線膨張係数は $60 \times 10^{-7} /$ 以上であることが好ましい。以下、50～250 における線膨張係数を単に膨張係数という。

【0009】

次に、本発明のガラスの組成について、モル%を単に%と記して以下に説明する。 P_2O_5 はネットワークフォーマであり、必須である。15%未満ではガラス化が困難になる。好ましくは25%以上、より好ましくは27%以上、特に好ましくは28%以上である。50%超では化学的耐久性が低下する。好ましくは40%以下、より好ましくは37%以下である。

30

【0010】

SnO は軟化点を下げ流動性を増加させる成分であり、必須である。2%未満では軟化点が高くなりすぎる。好ましくは3%以上、より好ましくは7%以上、特に好ましくは15%以上である。35%超ではガラスの溶解性が低下し、熔融ガラス表面に被膜状の異物層が形成される。好ましくは30%以下、より好ましくは25%以下である。

【0011】

ZnO は、ガラスを安定化させる効果、化学的耐久性を向上させる効果、膨張係数を低下させる効果、または、軟化点を下げる効果を有し、必須である。5%未満では前記効果が小さい。好ましくは20%以上、より好ましくは24%以上、特に好ましくは25%以上である。45%超では焼成時に結晶化しやすくなる。好ましくは35%以下、より好ましくは32%未満である。

40

【0012】

SnO の ZnO に対するモル比、すなわち SnO の含有量を ZnO の含有量で除した値は1未満でなければならない。このモル比が1以上では、ガラスの溶解性が低下し、熔融ガラス表面に被膜状の異物層が形成される。好ましくは0.97以下、より好ましくは0.93以下、特に好ましくは0.90以下である。

50

【0013】

B₂O₃はガラスを安定化し、また流動性を増加させる効果を有し、必須である。0.1%未満では前記効果が小さくなりすぎる。好ましくは0.5%以上、より好ましくは1%以上である。30%超では化学的耐久性が低下する、またはガラスが不安定になる。好ましくは20%以下、より好ましくは15%以下、特に好ましくは10%以下、最も好ましくは5%以下である。

【0014】

MgO、CaO、SrOおよびBaOはいずれも必須ではないが、ガラスを安定化するために、または焼成時の結晶化を抑制するために、それぞれ35%まで含有してもよい。35%超では軟化点が高くなりすぎるおそれがある。より好ましくは19%以下、特に好ましくは15%以下である。

10

【0015】

MgO、CaO、SrOおよびBaOの内の1種以上を含有する場合、その含有量の合計は35%以下であることが好ましい。35%超では軟化点が高くなりすぎるおそれがある。より好ましくは19%以下、特に好ましくは15%以下である。また、前記含有量の合計は2%以上であることが好ましい。2%未満では、ガラスが不安定になるおそれがある、または焼成時に結晶が析出しやすくなるおそれがある。より好ましくは2.5%以上、特に好ましくは4%以上、最も好ましくは8%以上である。

【0016】

Al₂O₃、In₂O₃およびWO₃はいずれも必須ではないが、化学的耐久性を高くするために、または焼成時の結晶化を抑制するために、それぞれ10%まで含有してもよい。10%超では軟化点が高くなりすぎるおそれがある。より好ましくは5%以下、特に好ましくは4%以下である。

20

【0017】

Al₂O₃、In₂O₃およびWO₃の内の1種以上を含有する場合、その含有量の合計は0.5~10%の範囲にあることが好ましい。10%超では軟化点が高くなりすぎるおそれがある。より好ましくは7%以下、特に好ましくは5%以下である。

【0018】

Li₂O、Na₂OおよびK₂Oはいずれも必須ではないが、軟化点を低下させるためにそれぞれ1%まで含有してもよい。1%超では電気絶縁性が低下するおそれがある、化学的耐久性が低下するおそれがある、または膨張係数が大きくなりすぎるおそれがある。より好ましくは0.5%以下である。Li₂O、Na₂OおよびK₂Oのいずれも実質的に含有しないこと、すなわち不純物レベル以下であることが最も好ましい。

30

【0019】

Li₂O、Na₂OおよびK₂Oの含有量の合計は1%以下であることが好ましい。1%超では電気絶縁性が低下するおそれがある、化学的耐久性が低下するおそれがある、または膨張係数が大きくなりすぎるおそれがある。より好ましくは0.5%以下である。

【0020】

本発明のガラスは実質的に上記成分からなるが、これ以外の成分を合計で5モル%まで含有してもよい。このような成分として、La₂O₃、CeO₂、等の希土類酸化物、SiO₂、TiO₂、V₂O₅、MnO、Fe₂O₃、CoO、NiO、CuO、Y₂O₃、ZrO₂、MoO₃、Rh₂O₃、PdO、Ag₂O、TeO₂、Bi₂O₃が例示される。なお、PbOおよびCdOについてはいずれも実質的に含有しない、すなわち不純物レベル以下である。

40

【0021】

また、F、Cl、等のハロゲン元素も実質的に含有しないことが好ましい。ハロゲン元素は焼成時にガス化し、PDP、VFD、等における蛍光体と反応して蛍光体を劣化せたり、また、VFDのフィラメントに付着してエミッション低下を起したりするおそれがあるからである。

【0022】

本発明のガラスフリットは本発明のガラスの粉末を含有し、この他に、低膨張セラミック

50

スフィラー、耐熱顔料の内の少なくとも一方を含有する。

ここでいう低膨張セラミックスフィラーは、膨張係数が $70 \times 10^{-7}/$ 以下であるセラミックスフィラーであり、アルミナ、ムライト、ジルコン、コーディエライト、チタン酸アルミニウム、 α -スポデューメン、 α -石英、 α -石英固溶体および α -ユークリプタイトから選ばれる1種以上の粉末であることが、取り扱いやすさまたは入手しやすさの点から好ましい。

また、耐熱顔料として、たとえばチタニア等の白色顔料、Fe-Mn複酸化物系、Fe-Co-Cr複酸化物系、Fe-Mn-Al複酸化物系等の黒色顔料が挙げられる。

【0023】

本発明のガラスフリットを焼成して得られる焼成物の膨張係数は $60 \times 10^{-7} \sim 90 \times 10^{-7}/$ の範囲にあることが好ましい。膨張係数がこの範囲外では焼成物と下地のガラスとの膨張マッチングが困難になるおそれがある。

【0024】

次に本発明のガラスフリットの組成について説明する。

本発明のガラスの粉末は必須である。その含有量は50～99.9体積%であることが好ましい。50体積%未満ではガラスフリットの焼成時の流動性が小さくなりすぎるおそれがある。より好ましくは55体積%以上、特に好ましくは60体積%以上である。また、その含有量が99.9体積%超では、低膨張セラミックスフィラーまたは耐熱顔料の含有量が小さくなりすぎる。より好ましくは99体積%以下、特に好ましくは98体積%以下である。

【0025】

低膨張セラミックスフィラーは、膨張係数を小さくするために50体積%まで含有してもよい。50体積%超では焼成時の流動性が小さくなりすぎるおそれがある。より好ましくは45体積%以下、特に好ましくは40体積%以下である。また、低膨張セラミックスフィラーを含有する場合はその含有量は1体積%以上であることがより好ましく、2体積%以上であることが特に好ましい。

耐熱顔料は、必要に応じて40体積%まで含有してもよい。40体積%超では焼成時の流動性が小さくなりすぎるおそれがある。

【0026】

本発明のガラスフリットは低膨張セラミックスフィラー、耐熱顔料の内の少なくともいずれか一方を含有しなければならないが、それらの含有量の合計は0.1～50体積%であることが好ましい。より好ましくは1～45体積%、特に好ましくは2～40体積%である。

【0027】

本発明のガラスフリットは、通常はビヒクルと混合してガラスペーストとされる。ビヒクルとの混合は、乳鉢、三本ロール、等を用いて行われる。このガラスペーストをスクリーン印刷等の方法により下地のガラス、たとえばガラス基板またはガラス基板上に形成された薄膜の所定部位に塗布し、たとえば600以下で焼成し、封着、被覆、隔壁形成、等を行う。

前記ビヒクルとしては、エチルセルロース、ニトロセルロース、等の樹脂を、 α -テルピネオール、ブチルカルビトールアセテート、酢酸イソペンチル、等の溶剤に溶解したものが通常用いられる。

【0028】

【実施例】

表の $P_2O_5 \sim WO_3$ の欄にモル%表示で示した組成となるように原料を調合、混合して蓋付きの石英ルツボに入れ、1100に加熱し30分間熔融した。次いで、熔融ガラスをステンレス製ローラに流し込んでフレーク化した。得られたフレーク状のガラスをアルミナ製ボールミルで105分間粉碎してガラス粉末とした。

【0029】

得られたガラス粉末について、ガラス転移点 T_g (単位:)、軟化点 T_s (単位:)

10

20

30

40

50

、結晶化ピーク温度 T_c (単位:)、膨張係数 (単位: $10^{-7}/$)、溶出量 Q_d (%)、フローボタン径 D (単位: mm)、フローボタン外観、を測定・評価した。その方法を以下に、結果を表に示す。例 1、3 ~ 5 は 560 での焼成に好適な実施例、例 6、7 は 580 での焼成に好適な実施例、例 2 は参考例、例 8 は比較例である。

【0030】

ガラス転移点、軟化点、結晶化ピーク温度：平均粒径が $10 \sim 20 \mu m$ のガラス粉末を試料として示差熱分析により昇温速度 10 / 分で室温から 800 までの範囲で測定した。なお、アルミナ粉末を標準物質とした。 560 で焼成する場合は、軟化点が 560 以下かつ結晶化ピーク温度が 620 以上であることが好ましい。 580 で焼成する場合は、軟化点が 580 以下かつ結晶化ピーク温度が 650 以上であることが好ましい

10

【0031】

膨張係数：前記溶融ガラスをステンレス製板の上に流し出し、ガラス転移点近傍で徐冷した。徐冷したガラスを直径 $2 mm$ 、長さ $20 mm$ の棒状に加工したものを試料とし、石英ガラスを標準試料として、示差熱膨張計により $50 \sim 250$ の範囲における平均線膨張係数を測定した。

【0032】

溶出量：膨張係数測定用試料と同じ試料を 80 の水に 24 時間浸漬し、浸漬前後の試料重量から重量減少率を算出し、%表示とした。この溶出量は化学的耐久性の指標であり、 0.1% 以下であることが好ましく、 0.02% 以下であることがより好ましく、 0.01% 未満であることが特に好ましい。

20

【0033】

フローボタン径：ガラス粉末 $3.5 g$ を直径 $12.7 mm$ の円柱状に加圧成形したものを試料とした。この試料を、例 1 ~ 5 および例 8 については 560 に 10 分間、例 6、7 については 580 に 10 分間、それぞれ保持した。この加熱処理後の試料の直径を測定した。この直径は $13 mm$ 以上であることが好ましく、 $14 mm$ 以上であることがより好ましい。

【0034】

フローボタン外観：フローボタン径の測定によって得られた前記加熱処理後の試料の外観を観察した。光沢があることが好ましい。光沢があるものを、光沢がないものを \times 、でそれぞれ示した。なお、例 8 のガラスの粉末は前記加熱処理によっては充分焼結しなかつた。

30

【0035】

【表 1】

	例 1	例 2	例 3	例 4	例 5	例 6	例 7	例 8
P ₂ O ₅	33	33	33	33	30	33	35	30
SnO	20	22	20	20	23	22	22	20
ZnO	31	31	33	33	29	28	25	25
B ₂ O ₃	3	3	3	1	3	4	3	0
CaO	10	8	0	10	11	10	12	20
SrO	0	0	8	0	0	0	0	0
Al ₂ O ₃	3	2	3	3	2	3	3	2
In ₂ O ₃	0	1	0	0	0	0	0	0
WO ₃	0	0	0	0	2	0	0	3
Sn/Zn	0.65	0.71	0.61	0.61	0.79	0.79	0.88	0.80
T _g	408	413	412	394	407	412	419	429
T _s	540	549	548	531	536	569	579	500
T _c	662	668	648	647	632	676	677	647
α	80	75	75	78	74	76	75	79
Q _d	<0.01	<0.01	0.02	<0.01	0.02	<0.01	<0.01	<0.01
D	16	18	18	18	15	17	17	12
外観	○	○	○	○	○	○	○	×

10

20

【 0 0 3 6 】

【 発明の効果 】

本発明のガラスを用いることにより、PDP、VFD、等における封着、被覆、隔壁形成、等に使用できる焼成物が得られる。また、電気絶縁性にも優れているので電気的な問題がおこりにくい。

30

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平 0 8 - 3 0 1 6 3 1 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 2 1 9 5 3 6 (J P , A)
特開平 0 6 - 1 8 3 7 7 5 (J P , A)

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