

(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2004-238247

(P2004-238247A)

(43) 公開日 平成16年8月26日(2004.8.26)

(51) Int.Cl.⁷

C03C 8/16

C03C 8/20

C04B 35/16

// H01J 11/02

F I

C03C 8/16

C03C 8/20

C04B 35/16

H01J 11/02

テーマコード (参考)

4G030

4G062

5C040

Z

B

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2003-28830 (P2003-28830)

(22) 出願日 平成15年2月5日(2003.2.5)

(71) 出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(74) 代理人 100084087

弁理士 鴨田 朝雄

(74) 代理人 100108877

弁理士 鴨田 哲彰

(72) 発明者 森 圭介

東京都青梅市末広町1-6-1 住友金属

鉱山株式会社電子事業本部内

(72) 発明者 工藤 康人

東京都青梅市末広町1-6-1 住友金属

鉱山株式会社電子事業本部内

最終頁に続く

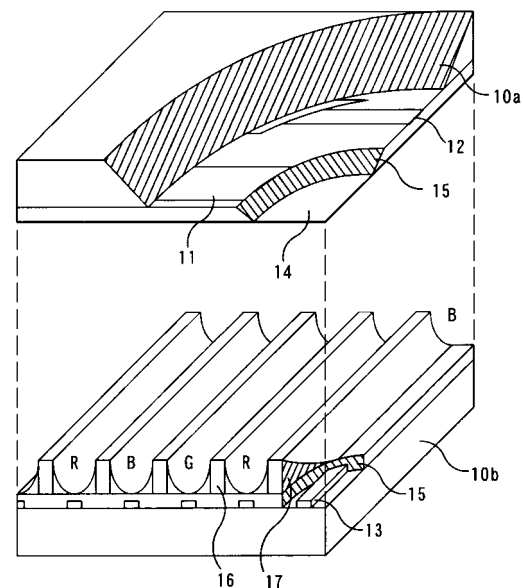
(54) 【発明の名称】 ガラスセラミック組成物および厚膜ガラスペースト組成物

(57) 【要約】

【課題】 有害な鉛やビスマスを含ないで、ソーダライムガラス上に緻密な焼成膜を得ることができるガラスセラミック組成物、有害物を含まないガラスペーストを提案する。

【解決手段】 PDPにおいて、前面板(10a)上のバス電極(12)を覆うように形成される誘電体膜(15)、背面板(10b)上のアドレス電極を覆うように形成される誘電体膜(15)、および隔壁(16)に使用されるガラスセラミック組成物は、鉛およびビスマスを含まず、軟化点が520℃～580℃のSiO₂-B₂O₃-ZnO-R₂O系ガラス粉末と、アルミナ、シリカ、フォスフェライト、ジルコニア、ジルコン、チタニアおよび耐熱無機顔料からなる群から選択された1種類以上の無機酸化物粉末からなる。厚膜ガラスペースト組成物は、該ガラスセラミック組成物を用いる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

無機酸化物粉末が 5 ～ 30 質量 % と、残部がガラス粉末とからなるガラスセラミックス組成物であり、前記無機酸化物粉末は、アルミナ、シリカ、フォスファイト、ジルコニア、ジルコン、チタニアおよび耐熱無機顔料からなる群から選択された 1 種類以上からなり、前記ガラス粉末は、酸化物換算で、 SiO_2 : 3 ～ 30 質量 %、 B_2O_3 : 20 ～ 45 質量 %、 ZnO : 20 ～ 45 質量 %、アルカリ金属の酸化物 : 5 ～ 20 質量 % から実質的になり、前記アルカリ金属の酸化物は、 K_2O 、 Na_2O および Li_2O からなる群から選択された 1 種類以上であるガラスセラミックス組成物。

【請求項 2】

前記ガラス粉末に、酸化物換算で、 ZrO_2 : 10 質量 % 以下をさらに含む請求項 1 に記載のガラスセラミックス組成物。

【請求項 3】

前記ガラス粉末に、酸化物換算で、 Al_2O_3 : 10 質量 % 以下をさらに含む請求項 1 または 2 に記載のガラスセラミックス組成物。

【請求項 4】

プラズマディスプレイの誘電体または隔壁、あるいは両者を成形するための請求項 1 から 3 のいずれかに記載のガラスセラミック組成物。

【請求項 5】

蛍光表示管の誘電体または隔壁、あるいは両者を成形するための請求項 1 から 3 のいずれかに記載のガラスセラミック組成物。

【請求項 6】

フィールドエミッションディスプレイの誘電体または隔壁、あるいは両者を成形するための請求項 1 から 3 のいずれかに記載のガラスセラミック組成物。

【請求項 7】

請求項 1 から 3 のいずれかに記載のガラスセラミック組成物に、ビヒクルを混合して得られる厚膜ガラスペースト組成物。

【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（以下、「PDP」という）、蛍光表示管（以下、「VFD」という）およびフィールドエミッションディスプレイ（以下、「FED」という）の誘電体および隔壁の形成に用いるガラスセラミック組成物、および該ガラスセラミック組成物を用いた厚膜ガラスペースト組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

PDP は、大型フラットディスプレイとして脚光を浴び、大型テレビ受像機として実現化され、広く用いられている。VFD は、文字や記号の表示デバイスとして、特に、自動車、オーディオ機器、デジタルマルチメータ等の計測器等の表示デバイスとして、用いられている。FED は、将来、ブラウン管に代わるディスプレイデバイスとして、期待を集めている。

【0003】

図 1 は、一般的な AC 型 PDP の構造を示す一部破断斜視図である。説明のために一角を切断した状態で、中央で上下に分離して示し、さらに、一部を破断させて示した。

【0004】

PDP は、微小間隔を設けて、一对のガラス板（10a）、（10b）を対向させ、周囲を封着して放電空間を設け、放電により発生する紫外線で刺激発光する蛍光体により、映像を映す。PDP において、映像が表示される側のガラス板（10a）を前面板と呼び、反対側のガラス板（10b）を背面板と呼ぶ。

【0005】

10

20

30

40

50

背面板（１０ｂ）には、ストライプ状の隔壁（１６）が形成され、これらの隔壁（１６）の間の凹部の底面には、隔壁（１６）と平行に１本の電極（以下、アドレス電極という）（１３）が形成され、アドレス電極（１３）の表面を覆う誘電体膜（１５）が形成される。さらに、これらの隔壁（１６）の壁面などには、紫外線で励起する蛍光体（１７）が塗付される。

【０００６】

前面板（１０ａ）には、ITO等により形成されるストライプ状の透明電極（１１）と、該透明電極上に設けられ、銀等により形成された１本のバス電極（１２）が配線される。このバス電極（１２）を覆うように、ガラス等で構成され、可視光に透明である誘電体膜（１５）が形成される。誘電体膜（１５）を覆うように、MgO膜（１４）が蒸着により形成される。 10

【０００７】

以上のような構造のPDPを形成する方法において、銀で形成される電極、誘電体や隔壁等の形成方法には、既存の厚膜技術が用いられる。

【０００８】

図２は、VFDの構造を示す一部破断斜視図である。説明のために、一部を破断させて示している。

【０００９】

一般的なVFDは、フェイスガラス（２１）とガラス基板（２２）から構成される真空容器を持ち、真空容器中のフィラメント（２６）より放出された電子を格子電極（２３）で制御し、セグメント電極（２４）に衝突せしめ、セグメント電極（２４）上の蛍光体を刺激発光させ、文字、記号等を表示する。ガラス基板（２２）に、表示部となるセグメント電極（２４）が形成されるように、端子（２８）からセグメント電極（２４）への信号を伝達する配線（２７）と、該配線（２７）とセグメント電極（２４）との間を絶縁する絶縁層（２５）が配置される。 20

【００１０】

以上のような構造のVFDを形成する方法において、電極や絶縁層の形成方法には、既存の厚膜技術が多く用いられる。セグメント電極（２４）への配線（２７）は、厚膜銀ペーストで形成することが多く、これらを覆う絶縁層（２５）は、厚膜ガラスペーストによる誘電体であり、セグメント電極（２４）は、グラファイトを主成分とする厚膜ガラスペーストで形成される。なお、セグメント電極（２４）と配線（２７）の導通を確保するため、絶縁層（２５）にはスルーホールが形成されるように印刷する。 30

【００１１】

図３は、FEDの構造を示す断面図である。図３は、図面の左右方向に連続する内の一のみを示した。

【００１２】

FEDは、対向する２枚のガラス基板（３１ａ）、（３１ｂ）で構成される真空容器の一方のガラス基板（３１ｂ）に、電子を放出する電子放出素子（３６）を形成し、放出された電子を他方のガラス基板（３１ａ）上の蛍光体（３３）に衝突せしめ、刺激発光させる。電子放出素子（３６）が形成されたガラス基板（３１ｂ）には、電子放出素子（３６）への信号を送る配線（３８）と、該配線（３８）を覆う誘電体（３７）と、スペーサー（３５）上に設けられるゲート電極（３４）が、形成される。電子放出素子（３６）は、スペーサー（３５）が設けられていない個所に設けられる。 40

【００１３】

FEDの各構成要素の形成方法には、薄膜技術を多用するが、誘電体は厚膜技術により形成される。

【００１４】

PDP、VFDおよびFEDは、ガラス基板に高歪点ガラス（例えば、旭硝子社製、PD-200）や、ソーダライムガラスが用いられるため、デバイスの寸法安定性を見地から、厚膜の焼成温度は高くても600℃であり、望ましくは580℃以下である。 50

【0015】

さらに、PDP、VFDおよびFEDとも、作製・加工したガラス基板等を封着して真空容器とする工程がある。該工程では、450℃に加熱し、封着用のガラスセラミックス材料を溶融し、封着して行う。しかし、隔壁または誘電体が軟化変形することは、デバイスの寸法安定性確保の見地から認められない。従って、厚膜中のガラス成分のガラス転位点を、450℃以上、望ましくは470℃以上とすることで、隔壁または誘電体が軟化変形するという事態を防ぐことができるが、そのようなガラス転位点を有するガラス成分を含む厚膜の焼成温度は、500℃以上、望ましくは520℃以上としなければ、緻密な焼成膜が得られない。

【0016】

従って、厚膜の焼成温度は、500～600℃、望ましくは520～580℃であり、厚膜中のガラス成分の軟化点をこの温度範囲にしなければ、隔壁および誘電体に適した緻密な焼成膜が得られないこととなる。

【0017】

従来は、有害物である鉛、ビスマスやバリウムを厚膜中に含有させて、軟化点を前記の温度範囲内に収めていた。例えば、特開平8-119725号公報に記載のガラスセラミックス組成物、特開平11-60273号公報に記載のプラズマディスプレイパネル用隔壁形成材料、または特開2000-001334号公報に記載のガラスペースト組成物には、鉛が含有される。さらに、特開平9-268026号公報に記載の絶縁用ガラス組成物、または特開平9-283035号公報に記載のプラズマディスプレイには、ビスマスが

【0018】

ガラス組成物に含まれるこれらの有害物は、ガラス組成物が使われたディスプレイデバイスが廃棄されるときはもちろん、ディスプレイデバイスを製造する際も、廃棄物として地球環境に放出され、土壌、地下水、河川等の汚染、公害などの環境問題を引き起こすという問題があった。

【0019】

また、ガラスセラミック材料のガラス基板は、広く絶縁体として用いられるが、誘電体としての機能も有し、電極に挟むことによりコンデンサとして機能する。

【0020】

しかし、PDPでは、積極的に電荷をチャージさせるように、ガラスセラミック材料を誘電体に用いる個所もあるが、そのような箇所はごく一部であり、その他の多くの絶縁体にチャージした電荷は、発光には何らの寄与はせず、電力を消費するのみである。従って、電荷のチャージを目的としない箇所の絶縁体にチャージする電荷を低く抑えることが、ディスプレイデバイスの消費電力の観点から望ましい。VFDおよびFEDの材料も同様である。

【0021】

さらに、絶縁体にチャージする電荷量は、絶縁体の誘電率が大きくなると増加し、前述のように、ガラスセラミック材料は誘電体として知られるが、特に、鉛、ビスマスやバリウムを含むガラスセラミック材料は、含有される鉛、ビスマスやバリウムの影響で、誘電率が高く、鉛、ビスマスやバリウムを含む従来のガラスセラミック材料の誘電率は、10を優に超える値を示す。従来は、このように高い誘電率を下げることができず、その結果、ディスプレイデバイスの消費電力が増大する問題を生じていた。

【0022】

かかる課題を解決するために、鉛やビスマスを含まないガラスセラミック組成物として、 $P_2O_5-SiO_2-ZnO$ 系ガラスが、特開平8-301631号公報および特開2000-128570号公報に開示されているが、耐水性および耐薬品性が劣り、実用には適さないという問題があった。

【0023】

また、鉛やビスマスを含まず、誘電率を下げたガラスとして、 $SiO_2-B_2O_3-Zn$

10

20

30

40

50

O系ガラスが、特開平9-283035号公報に開示されているが、開示された組成範囲には耐水性が極端に劣る範囲があり、実用に適さないという問題があった。

【0024】

また、 $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$ 系ガラスは、特開2000-226232号公報にも開示されているが、 ZnO の含有率が多すぎて、均質なガラスを得ることが困難であった。均質なガラスが得られないと、ディスプレイデバイスの構成材料を均質とすることができず、ディスプレイデバイスの誤動作等につながるという問題があった。

【0025】

また、特開2000-313635号公報に開示される $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$ 系ガラスの組成範囲には、耐水性が極端に劣る範囲があり、実用に適さないという問題があった。 10

【0026】

また、特開2001-163635号公報にも、 $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$ 系ガラスの使用が開示されているが、範囲が特定できず、所望のガラスを得ることが困難であるという問題があった。

【0027】

鉛やビスマスを含まず、アルカリ金属酸化物も含まないガラスとして、 $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{BaO}$ 系ガラスが、特開2000-327367号公報に開示されているが、かかるガラスは軟化点が高すぎて、PDP等の用途には適さない。

【0028】

特開2000-001334号公報には、隔壁材料に適した無機酸化物含有量が開示されているが、併用されるガラスが鉛を含むガラスであり、鉛やビスマスを含まないガラスとの最適な組み合わせは開示されていない。 20

【0029】

特開2002-190255号公報では、鉛やビスマスを含まないガラスにも適した無機酸化物と、その配合量が開示され、 α -石英やクリストバライトを必須の構成要素としている。クリストバライトは、ガラス基板に対して熱膨張係数が1桁高い。また、 α -石英は、クリストバライトに相転位するが、相転位は急激な熱膨張係数の変化を伴うことが知られ、隔壁や誘電体の材料の熱膨張係数が基板に追従しなくなり、結果として、ディスプレイデバイスにクラックなどの不具合を発生せしめることから不適切である。 30

【0030】

【特許文献1】

特開平8-119725号公報

【0031】

【特許文献2】

特開平8-301631号公報

【0032】

【特許文献3】

特開平9-268026号公報

【0033】

【特許文献4】

特開平9-283035号公報

【0034】

【特許文献5】

特開平11-60273号公報

【0035】

【特許文献6】

特開2000-001334号公報

【0036】

【特許文献7】

特開 2000-128567 号公報

【0037】

【特許文献 8】

特開 2000-226232 号公報

【0038】

【特許文献 9】

特開 2000-313635 号公報

【0039】

【特許文献 10】

特開 2000-327370 号公報

【0040】

【特許文献 11】

特開 2001-163635 号公報

【0041】

【特許文献 12】

特開 2002-190255 号公報

【0042】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、有害な鉛やビスマスを含まないで、ソーダライムガラス上に緻密な焼成膜を得ることができるガラスセラミック組成物、および有害物を含まない厚膜ガラスペースト組成物を提案する。 20

【0043】

【課題を解決するための手段】

本発明のガラスセラミックス組成物の一態様では、無機酸化物粉末が 5～30 質量%と、残部がガラス粉末とからなり、前記無機酸化物粉末は、アルミナ、シリカ、フォスフェイト、ジルコニア、ジルコン、チタニアおよび耐熱無機顔料からなる群から選択された 1 種類以上からなり、前記ガラス粉末は、酸化物換算で、 SiO_2 ：3～30 質量%、 B_2O_3 ：20～45 質量%、 ZnO ：20～45 質量%、アルカリ金属の酸化物：5～20 質量%から実質的になり。前記アルカリ金属の酸化物は、 K_2O 、 Na_2O および Li_2O からなる群から選択された 1 種類以上である。 30

【0044】

さらに、前記ガラス粉末に、酸化物換算で、 ZrO_2 ：10 質量%以下を含むことが好ましい。

【0045】

さらに、前記ガラス粉末に、酸化物換算で、 Al_2O_3 ：10 質量%以下を含むことが好ましい。

【0046】

本発明のガラスセラミック組成物により、プラズマディスプレイの誘電体または隔壁、あるいは両者、蛍光表示管の誘電体または隔壁、あるいは両者、フィールドエミッションディスプレイの誘電体または隔壁、あるいは両者を成形する。 40

【0047】

本発明の厚膜ガラスペースト組成物は、前記ガラスセラミック組成物に、ビヒクルを混合して得られる。

【0048】

【発明の実施の形態】

ディスプレイデバイスの隔壁や誘電体には緻密さが要求され、隔壁に多数のボイドがあると、ディスプレイデバイスの気密性、機械的強度等に問題を生じる。これらを形成するガラスセラミック材料に関し、本発明者らは鋭意研究を重ねる過程で、緻密な隔壁や誘電体の実現できることを見出して、本発明を完成するに至った。

【0049】

10

20

30

40

50

ガラス粉末の組成中、 SiO_2 は必須の構成要素であり、ガラスセラミック組成物のネットワークフォーマーである。3質量%未満では、ガラスセラミック組成物の耐水性や耐薬品性が劣り、30質量%を超えると、軟化点が高くなり、所望の軟化点を得られない。

【0050】

ガラス粉末の組成中、 B_2O_3 は必須の構成要素であり、軟化点を下げ、流動性を増加し、ガラスセラミック組成物を安定させる効果がある。20質量%未満では、軟化点が高くなり、所望の軟化点を得られない。45質量%を超えると、軟化点が低くなり、所望の軟化点を得られないとともに、ガラスセラミック組成物の耐水性や耐薬品性が劣る結果となる。

【0051】

ガラス粉末の組成中、 ZnO は必須の構成要素であり、軟化点を下げ、熱膨張係数を適宜に調整する効果がある。20質量%未満では、所望の軟化点を得られず、45質量%を超えると、均質なガラス化を困難とする。

【0052】

ガラス粉末の組成中、アルカリ金属酸化物は必須の構成要素であり、軟化点を下げ、流動性を増す効果を有するとともに、熱膨張係数を上昇させる。5質量%未満では、軟化点が高くなりすぎ、所望の軟化点を得ることができず、20質量%を超えると、熱膨張係数が大きくなり、ソーダライムガラス等を基板とするには不適切となるばかりではなく、ガラス転位点および軟化点も低くなり、所望のガラスセラミック組成物が得られなくなる。

【0053】

ガラス粉末の組成中、 ZrO_2 は、必須の構成要素ではないが、耐水性や耐薬品性を高める効果がある。しかし、10質量%を超えると、軟化点を上昇させ、所望の軟化点を得られない。

【0054】

ガラス粉末の組成中、アルカリ土類酸化物 (CaO 、 SrO) は、軟化点を下げ、流動性を増加し、熱膨張係数を適宜に調整する効果を有する。3質量%未満では、効果が望めず、所望の軟化点を得られず、40質量%を超えると、熱膨張係数が上昇する。アルカリ土類酸化物のうち、 BaO は誘電率を上げる効果があるが、有害であることから含まないことが望ましい。

【0055】

ガラス粉末の組成中、 Al_2O_3 は必須の構成要素ではないが、耐水性、耐薬品性向上の効果がある。しかし、10質量%を超えると、軟化点が高くなり、所望の軟化点を得られない。

【0056】

ガラス粉末の粒度は、 D_{50} で $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下が望ましく、さらに望ましくは $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。 D_{50} で $10\text{ }\mu\text{m}$ より大きいと、緻密な隔壁および誘電体を得られなくなる。所望の粒度のガラス粉末を得るには、ボールミル、ジェットミル等の公知の粉碎方法を用いることができる。ガラス粉末の粒度の確認は、公知の粒度解析計（例えば、「マイクロトラック」（登録商標））を用いることができる。なお、 D_{50} は、累積粒度分布と粒径との関係で累積粒度が50%となる粒径をいい、粒度のメジアン値にあたる。

【0057】

無機酸化物粉末は、アルミナ、シリカ、フォスファイト、ジルコニア、ジルコン、チタニアおよび耐熱無機顔料からなる群から選択された1種類以上で、無機酸化物粉末を加えることが、ガラスセラミック組成物の機械的強度の向上になる。

【0058】

焼成過程では、緻密な焼成膜が形成される温度よりも高い温度で焼成される（過剰に焼成される）と、気泡（ボイド）が発生しやすくなる。ボイドの発生は、ガラス粉末の熔融による粘性低下に起因すると考えられる。無機酸化物の添加は、焼成過程でガラス粉末の焼結を阻害し、これにより、ガラス粉末の焼成が過剰になっても、気泡などのボイドの発生を抑制できるが、ボイドが発生させずに、焼成ができる温度域は狭い。

10

20

30

40

50

【0059】

特に、本発明のガラスセラミック組成物におけるガラス粉末のように、鉛やビスマスを含むガラス組成物よりも、ガラスセラミック組成物の粘性を下げる成分の B_2O_3 やアルカリ金属の酸化物を多く含有すると、ボイドが発生せずに、焼成が可能な温度域がさらに狭くなる。

【0060】

また、PDPやFEDなどの大型ディスプレイパネル用の焼成炉は、炉内の温度を完全に均一することが困難である。従って、ピンポイントに過ぎない焼成温度を有する最適領域の材料を、かかる焼成炉で焼成すると、部分的に焼成が過剰となる部位や、焼成が不足する部位が生じ、その結果、焼成膜には焼成過剰によるボイドの多い部位と、焼成不足によるボイドが多い部位とが発生し、全体として緻密な焼成膜が得られなくなる。 10

【0061】

以上のように、本発明により、緻密に焼成可能で、ボイドが発生しない温度領域を広く取れる障壁材料および誘電体材料を提供できることは、ディスプレイデバイスの生産性向上にも適う。また、ボイド発生抑制や機械的強度の向上により、誘電体の耐電圧特性向上の効果がある。

【0062】

ガラスセラミック組成物中において、無機酸化物粉末が5質量%未満では、前述の効果は期待できない。また、30質量%を超えると、無機酸化物によりガラスの焼結が阻害されすぎて、逆に多数のボイドを生じ、緻密な隔壁や誘電体を得られない。 20

【0063】

シリカ、フォスファイトは、誘電率が低いことが知られ、これらを添加することで、特性の向上と、誘電率を下げる効果も有する。

【0064】

耐熱顔料は、Fe-Cr複合酸化物系等の黒色顔料を用いることができる。

【0065】

無機酸化物粉末の粒度は、 D_{50} で $10\mu m$ 以下が望ましく、さらに望ましくは $5\mu m$ 以下が望ましい。これより大きいと、緻密な隔壁および誘電体を得られなくなる。

【0066】

ガラスセラミック組成物の熱膨張係数は、ガラス粉末と無機酸化物粉末の組成比により定まる。熱膨張係数は、 $50\sim 87\times 10^{-7}$ の範囲が望ましい。ソーダライムガラス等の基板の熱膨張係数は、 $83\sim 87\times 10^{-7}$ であり、この値に近接していなければ、焼成の際にディスプレイデバイスの反りを生じる。さらに、これらの値以下とすることにより、基板に圧縮をかけるので割れにくくなる。 30

【0067】

ガラスセラミック組成物の熱膨張係数は、ガラス粉末と無機酸化物粉末の組み合わせで制御可能である。シリカの熱膨張係数は 55×10^{-7} であり、熱膨張係数を下げる効果を有し、フォスファイトの熱膨張係数は 95×10^{-7} であり、熱膨張係数を上げる効果がある。

【0068】

シリカとして、石英ガラス粉末を用いることができる。シリカのうち、 α -石英は相転位することが知られ、クリストバライト等に相転位すると、熱膨張係数は急激に変化し、熱膨張係数の変化により、隔壁や誘電体にクラックが生じることもある。石英ガラス粉末では、かかる事態は発生しない。石英ガラス粉末を用いても、本発明のその他の無機酸化物粉末と同様の効果を有し、熱膨張係数および誘電率の効果は、シリカ(α -石英)と変わるところはない。 40

【0069】

無機酸化物粉末は、1種類のみの選択に限定されるのではなく、複数種類を組み合わせることができる。隔壁や誘電体を白色にしたい場合は、 TiO_2 を添加できる。また、誘電率を上昇させたいときは、 TiO_2 の添加が効果的である。 50

【0070】

誘電率を10以下に抑えつつ、隔壁や誘電体を白色にしたい場合は、 TiO_2 の添加量はガラスセラミック組成物中で3質量%以下にし、シリカ、フォスファイト等の無機酸化物粉末を併用すればよい。この場合、ガラスセラミック組成物中の無機酸化物粉末の総量を30質量%以下とすれば、本発明の目的を達成できる。

【0071】

本発明の厚膜ガラスペースト組成物は、本発明のガラスセラミック組成物に、樹脂および溶剤、その他の公知の添加物からなるビヒクルで構成される。

【0072】

ビヒクルは、エチルセルロース、アクリルおよびポリビニルブチラールからなる群から選択される1種類以上の樹脂と、これらを溶解するテルピノール、ジヒドロテルピノール、ブチルカルビトールアセテートおよびブチルカルビトール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオールモノブチレートからなる群から選択される1種類以上の溶剤とを必須の構成要素とする。 10

【0073】

PDP、VFDまたはFEDのペースト印刷（塗布）は、公知の方法、例えばスクリーン印刷、ダイコーター、ロールコーターで行うことができる。

【0074】

厚膜ガラスペースト組成物の粘度は、これらの印刷（塗布）装置に適応した粘度にあわせればよく、樹脂と溶剤の量により調整できる。 20

【0075】

厚膜ガラスペースト組成物には、消泡剤、分散剤などのように、厚膜ガラスペーストで公知の添加物を加えることができる。

【0076】

厚膜ガラスペースト組成物の製造には、ロールミル、ボールミルなどの公知の方法を用いることができる。

【0077】

【実施例】

以下に、本発明の実施例及び比較例を示すが、本発明は、これらの実施例によって何ら限定されるものではない。 30

【0078】

（実施例1～10、比較例1～4）

ガラスの作成

ガラス粉末A～Fは、表1に示す組成を、1300℃で熔融、急冷し、ボールミルで粉碎した。得られたガラス粉末の粒度は、マイクロトラック（登録商標）9320-X100型で測定し、ガラス転位点及び軟化点は、TG-DTA（セイコー電子社製、TG/DTA320型）で測定した。

【0079】

得られたガラス粉末のガラス転位点、軟化点、熱膨張係数および粒径を、表1に示す。

【0080】

ガラスペーストの作成

ビヒクルは、樹脂にエチルセルロース（平均分子量80000）10質量%、溶剤にテルピノール50質量%、ブチルカルビトールアセテート30質量%、可塑剤にジオクチルアジペート10質量%を混合し、60℃に加熱して得た。

【0081】

さらに、ガラス粉末および無機酸化物粉末を、表2の組成に配合して得られたガラスセラミック組成物に、ビヒクルを質量比で100対40で加え、ロールミルで混合して厚膜ガラスペースト組成物を得た。

【0082】

隔壁の焼成膜の緻密さの評価

厚膜ガラスペースト組成物を、ソーダライムガラス基板にギャップ $700\text{ }\mu\text{m}$ のアプリケーションで塗布し、 120°C 、保持時間 30 分のベルト式乾燥炉で乾燥し、膜厚 $150\text{ }\mu\text{m}$ の乾燥膜を得た。この乾燥膜に、フォトレジストで $200\text{ }\mu\text{m}$ 幅のマスクをし、研磨材に CaCO_3 を用いてサンドブラスト（不二製作所製、サンドブラスト装置）で研削した。これを、 520°C 、 540°C 、 560°C 、 580°C のピーク温度保持時間 30 分のベルト式焼成炉で焼成し、断面を SEM で観察し、焼成膜の緻密さを評価した。測定結果を表 2 に示す。

【0083】

誘電率の評価

厚膜ガラスペースト組成物を、あらかじめ銀電極が印刷されたソーダライムガラス基板に、スクリーン印刷で印刷と乾燥を 4 回繰り返す、膜厚 $150\text{ }\mu\text{m}$ の乾燥膜を得た。この乾燥膜を、 560°C のピーク温度保持時間 30 分のベルト式焼成炉で焼成し、さらに、銀ペーストを 500°C 、保持時間 5 分のベルト式焼成炉で焼き付けた。得られた試料は、銀電極にガラスペースト焼成膜が挟まれた状態である。この試料を、Q メータ法（横河ヒューレットパッカード社製、4278A 型）で誘電率を測定し、算出した。測定結果を表 2 に示す。

【0084】

耐電圧測定

厚膜ガラスペースト組成物を、あらかじめ銀電極が印刷されたソーダライムガラス基板に、スクリーン印刷で印刷して乾燥し、 560°C のピーク温度保持時間 30 分のベルト式焼成炉で焼成して、膜厚 $20\text{ }\mu\text{m}$ のガラスペースト焼成膜を得た。さらに、銀ペーストを 500°C 、保持時間 5 分のベルト式焼成炉で焼き付けた。得られた試料は、銀電極にガラスペースト焼成膜が挟まれた状態である。この試料に、定電圧電源で電圧を上昇させながら負荷し、絶縁破壊が発生する電圧を調査した。測定結果を表 2 に示す。

【0085】

熱膨張係数の測定

厚膜ガラスペースト組成物の無機成分のみを配合し、ダイスで成形し、 570°C のボックス式焼成炉で 30 分、焼成して、直径 4 mm 、長さ 10 mm の円筒を得た。TMA（セイコー電子社製、TMA320 型）で、この円筒の熱膨張係数（温度 $50^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$ 、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ ）を測定した。

【0086】

測定結果を表 2 に示す。

【0087】

【表 1】

10

20

30

ガラス粉末		A	B	C	D	E	F
組成	B ₂ O ₃	29	38	39	42	49	19
	SiO ₂	24	14	9	9	2	36
	Al ₂ O ₃	—	—	—	2	1	4
	ZnO	36	36	34	37	35	22
	ZrO ₂	—	2	—	—	—	—
	BaO	—	—	—	—	—	12
	CaO	—	—	9	—	—	1
	K ₂ O	9	8	6	8	8	2
	Li ₂ O	2	2	3	2	5	4
特性	ガラス転移点	470℃	470℃	475℃	460℃	420℃	530℃
	軟化点	540℃	540℃	550℃	560℃	490℃	630℃
	熱膨張係数	75×10 ⁻⁷	75×10 ⁻⁷	70×10 ⁻⁷	74×10 ⁻⁷	70×10 ⁻⁷	70×10 ⁻⁷
	粒度D ₅₀	3.2 μm	2.9 μm	3.1 μm	2.8 μm	2.8 μm	3.5 μm

10

20

【0088】

【表2】

		ガラス粉末	無機酸化物粉末	ガラス粉末／無機酸化物配合量		各焼成温度での隔壁の状態(℃)				熱膨張係数 ×10 ⁻⁷	誘電率	耐電圧(V)
				ガラス粉末	無機酸化物	520	540	560	580			
実施例	1	A	アルミナ	80	20	×	○	○	○	75	9.0	1000
	2	A	シリカ	80	20	×	○	○	○	65	7.5	1000
	3	A	フォスファイト	80	20	×	○	○	○	82	8.5	1000
	4	A	ジルコニア	80	20	×	○	○	○	75	9.3	1000
	5	A	ジルコン	80	20	×	○	○	○	70	9.2	1000
	6	A	チタニア	90	10	×	○	○	○	75	9.9	1000
	7	A	Fe-Co-Cr酸化物	95	5	×	○	○	○	75	9.0	1000
	8	B	シリカ	80	20	×	○	○	○	65	7.5	1000
	9	C	シリカ	80	20	×	○	○	○	60	7.5	1000
	10	D	シリカ	80	20	×	○	○	○	62	7.8	1000
比較例	1	A	アルミナ	98	2	▲	×	×	×	75	8.7	300
	2	A	アルミナ	60	40	▲	▲	▲	▲	—	—	—
	3	E	アルミナ	80	20	×	×	×	XX	70	9.2	200
	4	F	アルミナ	80	20	▲	▲	▲	▲	—	—	—

表の注釈：○＝緻密な焼成体かつ良好な隔壁
 ×＝焼成過多で多数の気泡（ポイド）

XX＝隔壁倒壊

▲＝未焼結で多数のポイド、ただし隔壁の形状は維持

【0089】

実施例1から10において、ガラス粉末A～Dの軟化点が540℃～580℃の温度範囲であり、緻密な焼結体で良好な隔壁が焼成でき、得られる焼成膜の誘電率は10未満であり、耐電圧特性も1000Vを確保できた。

【0090】

一方、比較例1によれば、無機酸化物粉末の含有率が少なすぎて、適切な焼成温度域が見られず、耐電圧も著しく劣っていた。比較例2によれば、無機酸化物粉末の含有率が多すぎて、緻密に焼成できなかった。比較例3および4は、ガラス粉末E、Fの組成が最適ではなく、緻密な焼成膜を得られなかった。

【0091】

【発明の効果】

本発明のガラスセラミック組成物は、ガラス成分に鉛やビスマス等の有害物質を含まなくても、ソーダライムガラス基板上に緻密な焼成膜を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】一般的なAC型PDPの構造の前面板および背面板を示す一部破断斜視図である。

10

20

30

40

50

【図 2】 V F D の構造を示す一部破断斜視図である。

【図 3】 F E D の構造を示す断面図である。

【符号の説明】

1 0 a	前面板	
1 0 b	背面板	
1 1	透明電極	
1 2	バス電極	
1 3	アドレス電極	
1 4	M g O 電極	
1 5	誘電体膜	10
1 6	隔壁	
1 7	蛍光体	
2 1	フェイスガラス	
2 2	ガラス電極	
2 3	格子電極	
2 4	セグメント電極	
2 5	絶縁層	
2 6	フィラメント	
2 7	配線	
2 8	端子	20
3 1 a、3 1 b	ガラス基板	
3 2	陽極	
3 3	蛍光体	
3 4	ゲート電極	
3 5	スペーサー	
3 6	エミッタ電極	
3 7	抵抗層	
3 8	カソード電極	
B	青色	
G	緑色	30
R	赤色	

フロントページの続き

(72)発明者 川久保 勝弘

東京都青梅市末広町1-6-1 住友金属鉱山株式会社電子事業本部内

Fターム(参考) 4G030 AA02 AA03 AA04 AA16 AA17 AA35 AA36 AA37 AA40 BA09
4G062 AA09 AA10 AA15 BB05 BB08 CC08 DA03 DA04 DB01 DB02
DB03 DC04 DC05 DD01 DE04 DE05 DF01 EA01 EA02 EA03
EA04 EB01 EB02 EB03 EB04 EC01 EC02 EC03 EC04 ED01
EE01 EF01 EG01 FA01 FB01 FC01 FC02 FC03 FD01 FE01
FF01 FG01 FH01 FJ01 FK01 FL01 GA01 GB01 GC01 GD01
GE01 HH01 HH03 HH05 HH07 HH09 HH11 HH13 HH15 HH17
HH20 JJ01 JJ03 JJ05 JJ07 JJ10 KK01 KK03 KK05 KK07
KK10 MM07 MM13 MM27 NN26 NN32 NN33 PP01 PP02 PP03
PP04 PP05
5C040 GD07 GF18 KA08 KA09