

(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2017-19697

(P2017-19697A)

(43) 公開日 平成29年1月26日(2017.1.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C03C 27/06 (2006.01)	C03C 27/06 1 O 1 A	2 E 0 1 6
E06B 3/66 (2006.01)	E06B 3/66	2 E 0 3 9
E06B 5/00 (2006.01)	E06B 5/00 B	4 G 0 6 1
C03C 8/24 (2006.01)	C03C 8/24	4 G 0 6 2
	C03C 27/06 1 O 1 E	
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 15 頁)		

(21) 出願番号 特願2015-139670 (P2015-139670)
 (22) 出願日 平成27年7月13日(2015.7.13)

(71) 出願人 000000044
 旭硝子株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
 (74) 代理人 100107766
 弁理士 伊東 忠重
 (74) 代理人 100070150
 弁理士 伊東 忠彦
 (72) 発明者 ▲萱▼▲場▼ 徳克
 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭
 硝子株式会社内
 (72) 発明者 古賀 将英
 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭
 硝子株式会社内

最終頁に続く

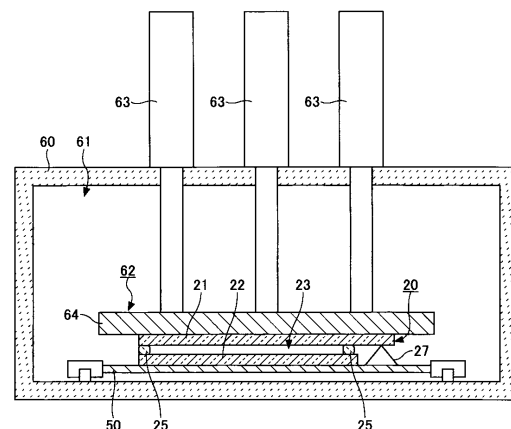
(54) 【発明の名称】 真空気密体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ペーストを減圧空間において熱処理する場合に気密性を確保できる、真空気密体の製造方法の提供。

【解決手段】 ガラス粉末を熱処理して形成されるシール層を有すると共に、前記シール層の内側に大気圧よりも低い気圧の密閉空間を有する真空気密体の製造方法であって、前記ガラス粉末および有機バインダーを含むペーストを加熱処理することで、前記有機バインダーを分解する脱バインダー工程と、前記脱バインダー工程の後に、大気圧よりも低い気圧の減圧空間において、前記脱バインダー工程の処理温度よりも高温で、前記ガラス粉末を熔融させ、前記密閉空間を形成する真空焼成工程とを有し、前記脱バインダー工程の後、前記真空焼成工程の前に、前記ペーストの残留物に占める残留炭素の量が100質量ppm以下である、真空気密体の製造方法。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ガラス粉末を熱処理して形成されるシール層を有すると共に、前記シール層の内側に大気圧よりも低い気圧の密閉空間を有する真空気密体の製造方法であって、

前記ガラス粉末および有機バインダーを含むペーストを加熱処理することで、前記有機バインダーを分解する脱バインダー工程と、

前記脱バインダー工程の後に、大気圧よりも低い気圧の減圧空間において、前記脱バインダー工程の処理温度よりも高温で、前記ガラス粉末を溶融させ、前記密閉空間を形成する真空焼成工程とを有し、

前記脱バインダー工程の後、前記真空焼成工程の前に、前記ペーストの残留物に占める残留炭素の量が 100 質量 ppm 以下である、真空気密体の製造方法。

10

【請求項 2】

前記ペーストは、前記真空焼成工程の処理温度よりも高い融点、および前記シール層によって接合する部材よりも低い線膨張係数を有する低熱膨張粉末を含み、

前記低熱膨張粉末の総体積は、前記低熱膨張粉末と前記ガラス粉末との混合物の総体積の 50 % 以下である、請求項 1 に記載の真空気密体の製造方法。

【請求項 3】

前記低熱膨張粉末は、ジルコン、コージェライト、チタン酸アルミニウム、アルミナ、ムライト、シリカ、酸化錫系セラミック、 β -ユークリプタイト、 β -スボジュメン、リン酸ジルコニウム系セラミックおよび β -石英固溶体からなる群より選ばれる 1 種以上の粉末を含む、請求項 2 に記載の真空気密体の製造方法。

20

【請求項 4】

前記ガラス粉末は、ビスマス系ガラスの粉末である、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の真空気密体の製造方法。

【請求項 5】

前記脱バインダー工程では、350℃～450℃の温度で20分～1時間の間、前記ペーストを加熱処理する、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の真空気密体の製造方法。

【請求項 6】

前記真空焼成工程では、450℃～560℃の温度で20分～1時間の間、前記ペーストを加熱処理する、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の真空気密体の製造方法。

30

【請求項 7】

前記真空気密体は、前記シール層によってガラス板同士を間隔をおいて接合してなる真空複層ガラスである、請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の真空気密体の製造方法。

【請求項 8】

前記真空気密体の前記シール層に占める残留炭素の量が、50 質量 ppm 以下である、請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の真空気密体の製造方法。

【請求項 9】

前記真空気密体の前記シール層は、枠状に形成され、

前記シール層の幅は、任意の位置で、前記幅の平均値の 75 %～125 % の範囲内であり、

40

前記シール層に占める気泡の割合は、前記シール層の厚さ方向に前記シール層を透過する X 線の画像中の、前記シール層の延在方向に前記幅の前記平均値の 4 倍の長さを有する区間の画像を画像処理することで計測する場合に、任意の位置で、12 % 以下である、請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の真空気密体の製造方法。

【請求項 10】

前記真空気密体の前記シール層は、枠状に形成され、

前記シール層の幅は、任意の位置で、前記幅の平均値の 75 %～125 % の範囲内であり、

前記シール層に占める気泡の割合を、前記シール層の厚さ方向に前記シール層を透過する X 線の画像中の、前記シール層の延在方向に前記幅の前記平均値の 4 倍の長さを有する

50

区間の画像を画像処理することで計測する場合に、前記割合が最大となる前記区間において前記幅が最大になる位置で前記シール層を幅方向に3等分してなる3つの矩形領域のそれぞれについて前記シール層に占める気泡の割合を計測すると、両端の前記矩形領域の計測値のうちの最大値P1と、中央の前記矩形領域の計測値P2との比 $P2/P1$ が0.9以下である、請求項1～9のいずれか1項に記載の真空気密体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、真空気密体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

真空気密体としての真空複層ガラスは、第1ガラス板、第2ガラス板、および第1ガラス板と第2ガラス板との間に形成される密閉空間を有する。密閉空間は、大気圧よりも低い気圧の空間である。真空複層ガラスは、断熱性に優れ、例えば建築物用の窓ガラスとして用いられる。

【0003】

真空複層ガラスの製造方法は、第1ガラス板と第2ガラス板との周辺をシール材でシールする工程と、第1ガラス板の段付き孔にガラス管を取り付け、ガラス管を真空引きする工程と、ガラス管の端部を溶融して閉じる工程とを有する（例えば特許文献1参照）。

【0004】

別の真空複層ガラスの製造方法として、第1ガラス板と第2ガラス板とシール材とを含む組立体を加熱炉内に搬入し、加熱炉内の減圧空間において接合と封止とを両方行う方法がある（例えば特許文献2参照）。この方法によれば、ガラス管などが不要になる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開平10-2161号公報

【特許文献2】特開2014-80313号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

真空気密体のシール材としては、ガラス粉末および有機バインダーを含むペーストが用いられる。

【0007】

このペーストを減圧空間において熱処理すると、気泡が生じ、気密性が確保できなくなることがあった。

【0008】

本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであって、ペーストを減圧空間において熱処理する場合に気密性を確保できる、真空気密体の製造方法の提供を主な目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記課題を解決するため、本発明の一態様によれば、

ガラス粉末を熱処理して形成されるシール層を有すると共に、前記シール層の内側に大気圧よりも低い気圧の密閉空間を有する真空気密体の製造方法であって、

前記ガラス粉末および有機バインダーを含むペーストを加熱処理することで、前記有機バインダーを分解する脱バインダー工程と、

前記脱バインダー工程の後に、大気圧よりも低い気圧の減圧空間において、前記脱バインダー工程の処理温度よりも高温で、前記ガラス粉末を溶融させ、前記密閉空間を形成する真空焼成工程とを有し、

前記脱バインダー工程の後、前記真空焼成工程の前に、前記ペーストの残留物に占める

10

20

30

40

50

残留炭素の量が100質量ppm以下である、真空気密体の製造方法が提供される。

【発明の効果】

【0010】

本発明の一態様によれば、ペーストを減圧空間において熱処理する場合に気密性を確保できる、真空気密体の製造方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】第1実施形態による真空複層ガラスの製造方法を示すフローチャートである。

【図2】第1実施形態による組立工程を示す断面図である。

【図3】第1実施形態による真空焼成工程を示す断面図である。

【図4】第1実施形態による真空複層ガラスを示す断面図である。

【図5】シール層の厚さ方向（図4において上下方向）にシール層を透過するX線の画像を模式的に示す図である。

【図6】第2実施形態による真空複層ガラスを示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明を実施するための形態について図面を参照して説明する。各図面において、同一の又は対応する構成には、同一の又は対応する符号を付して説明を省略する。本明細書において、数値範囲を表す「～」はその前後の数値を含む範囲を意味する。

【0013】

〔第1実施形態〕

図1は、第1実施形態による真空複層ガラスの製造方法を示すフローチャートである。図2は、第1実施形態による組立工程を示す断面図である。図3は、第1実施形態による真空焼成工程を示す断面図である。

【0014】

図1に示すように、真空複層ガラスの製造方法は、組立工程S11と、搬入工程S13と、脱バインダー工程S14と、真空焼成工程S15と、搬出工程S17と、切断工程S19とを有する。

【0015】

組立工程S11では、図2に示すように組立体20を組み立てる。組立体20は、第1ガラス板としての上ガラス板21と、第2ガラス板としての下ガラス板22と、シール材25と、脱気用スペーサ27とを含む。脱気用スペーサ27は、真空複層ガラスの一部とはならなくてよい。

【0016】

上ガラス板21、下ガラス板22は、建築物用の一般的なガラス板であってよい。上ガラス板21または下ガラス板22の少なくとも一方は、熱線反射膜が形成されたものであってもよい。熱線反射膜は、銀や酸化スズなどで形成される。熱線反射膜は、Low-E（Low Emissivity）膜とも呼ばれる。

【0017】

上ガラス板21と、下ガラス板22とは、同じ種類のガラスで形成されるが、異なる種類のガラスで形成されてもよい。上ガラス板21は、下ガラス板22よりも大きくてよく、上面視において下ガラス板22からはみ出してよい。

【0018】

シール材25は、棒状に形成され、上ガラス板21と下ガラス板22との間に配設される。シール材25は、例えばペーストを乾燥したものである。ペーストは、例えば下ガラス板22の上面に塗布され、乾燥される。シール材25を焼成することにより、図4に示すシール層15が形成される。

【0019】

ペーストは、例えば、ガラス粉末、有機バインダー、溶剤などを含む。

【0020】

10

20

30

40

50

ガラス粉末としては、特に限定されないが、例えば環境負荷低減の観点から、鉛フリーガラスの粉末が好ましく、特にビスマス系ガラスの粉末が好ましい。ビスマス系ガラスは、例えば、質量％表示で、 Bi_2O_3 を70％～90％、 ZnO を1％～20％、 B_2O_3 を2％～12％、 Al_2O_3 を0.1％～5％、 CeO_2 を0.1％～5％、 CuO を0％～5％、 Fe_2O_3 を0.01％～0.2％、 CuO と Fe_2O_3 とを合計で0.05％～5％を含有し、かつ Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 等のアルカリ金属酸化物の合計量が0.1％未満である。尚、ビスマス系ガラスの代わりに、鉛含有ガラスを用いることも可能である。

【0021】

ガラス粉末の50％粒子径D50は、例えば $1\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ 、好ましくは $3\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ である。50％粒子径D50とは、粒子径の累積分布（体積基準）において累積量50％に対応する粒子径のことであり、つまり、粒子径の小さい側から粒子の体積を累積し、その累積体積が全粒子の合計体積の50％となる粒子径のことである。50％粒子径D50は、レーザ回折式粒子径分布測定機により測定される。

【0022】

ガラス粉末の90％粒子径D90は、例えば $5\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ 、好ましくは $10\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ である。90％粒子径D90とは、粒子径の累積分布（体積基準）において累積量90％に対応する粒子径のことであり、つまり、粒子径の小さい側から粒子の体積を累積し、その累積体積が全粒子の合計体積の90％となる粒子径のことである。90％粒子径D90は、レーザ回折式粒子径分布測定機により測定される。

【0023】

有機バインダーは、乾燥後にガラス粉末を結合するものであり、その後の熱処理によって除去される。有機バインダーとしては、特に限定されないが、例えばエチルセルロース、ポリプロピレンカーボネートなどが用いられる。

【0024】

溶剤は、有機バインダーを溶かすものであり、有機バインダーの種類に応じて選定される。溶剤は、乾燥などの熱処理によって除去される。

【0025】

ところで、シール材25に含まれるガラス粉末のガラスは、上ガラス板21および下ガラス板22のガラスよりも低い融点を有するため、これらのガラスよりも高い線膨張係数を有する傾向にある。本明細書において、「線膨張係数」とは、 30°C ～ 300°C における平均線膨張係数を意味する。

【0026】

この場合、シール材25は、ガラス粉末、有機バインダー、溶剤の他に、低熱膨張粉末をさらに含んでよい。低熱膨張粉末は、上ガラス板21や下ガラス板22よりも低い線膨張係数を有する。上ガラス板21や下ガラス板22と、シール材25を焼成してなるシール層15との熱膨張差を低減することができる。

【0027】

低熱膨張粉末は、ジルコン、コージェライト、チタン酸アルミニウム、アルミナ、ムライト、シリカ、酸化錫系セラミック、 β -ユークリプタイト、 β -スポジュメン、リン酸ジルコニウム系セラミックおよび β -石英固溶体からなる群より選ばれる1種以上の粉末を含む。低熱膨張粉末の種類は、ガラス粉末のガラスの種類に応じて選択されてよい。ガラス粉末のガラスがビスマス系ガラスである場合、低熱膨張粉末の材料はコージェライトが特に好適である。

【0028】

低熱膨張粉末は、真空焼成工程S15の処理温度よりも高温の融点を有する。そのため、真空焼成工程S15におけるシール材25の流動性の観点から、低熱膨張粉末の総体積は、低熱膨張粉末とガラス粉末との混合物の総体積の50％以下であることが好ましい。低熱膨張粉末の総体積は、低熱膨張粉末の総質量を、その密度で割ることで算出される。同様に、ガラス粉末の総体積は、ガラス粉末の総質量を、その密度で割ることで算出され

る。

【0029】

低熱膨張粉末の50%粒子径D50は、例えば1 μ m～20 μ m、好ましくは3 μ m～10 μ mである。

【0030】

低熱膨張粉末の90%粒子径D90は、例えば1 μ m～100 μ m、好ましくは3 μ m～50 μ mである。

【0031】

脱気用スペーサ27は、例えば搬送台50に載置され、上ガラス板21を支持し、上ガラス板21とシール材25との間に隙間28を形成する。隙間28は、図2に示すように、シール材25の少なくとも一部に形成されればよく、シール材25の全体に亘って形成されなくてもよい。

【0032】

脱気用スペーサ27は、上面視において上ガラス板21の下ガラス板22からはみ出す部分を支持し、上ガラス板21を下ガラス板22に対して傾斜させる。尚、脱気用スペーサ27は、上ガラス板21を下ガラス板22に対して平行に支持してもよい。

【0033】

脱気用スペーサ27は、加圧によって高さを変えるものであってよい。例えば、脱気用スペーサ27は、加圧によって潰れる断面形状（図2では逆V字状）の金属片であってよい。金属片の断面形状は波状でもよく特に限定されない。

【0034】

尚、脱気用スペーサ27は、ガラス片であってもよい。ガラス片は、金属片よりも低い温度で溶融させられ、加圧によって潰れる。また、脱気用スペーサ27は、バネなどの弾性体であってもよい。

【0035】

搬入工程S13では、組立体20を搬送する搬送台50を加熱炉内に搬入する。搬送台50は、加熱炉の入口から搬入され、加熱炉内の複数のゾーンを経由し、加熱炉の出口から搬出されてよい。搬送台50が加熱炉内を移動するにつれ、脱バインダー工程S14、真空焼成工程S15などが行われる。

【0036】

脱バインダー工程S14では、組立体20を加熱処理することで、ペーストに含まれる有機バインダーを分解する。有機バインダーの分解は、その反応の促進のため、例えば大気雰囲気中または酸素雰囲気中で行われてよい。脱バインダー工程S14の後に、真空焼成工程S15が行われる。

【0037】

真空焼成工程S15は、図3に示すように加熱炉60内の減圧空間61において、脱バインダー工程の処理温度よりも高温で、組立体20を加熱し、シール材25に含まれるガラス粉末を溶融させる。

【0038】

減圧空間61は、大気圧よりも低い気圧の空間である。減圧空間61の気圧は、例えば1 $\times 10^{-5}$ Pa～10Paであってよく、好ましくは1 $\times 10^{-5}$ Pa～0.1Paである。

【0039】

シール材25の溶融後、加熱炉60内の減圧空間61において、搬送台50の上方に配設される加圧部材62と搬送台50とが組立体20を加圧する。加圧部材62は、例えば、複数の流体圧シリンダ63と、加圧板64とで構成される。各流体圧シリンダ63の本体は加熱炉60の天井に固定され、各流体圧シリンダ63のロッドの先端は加圧板64に固定される。加圧板64は、搬送台50に対して昇降自在とされる。

【0040】

複数の流体圧シリンダ63は、加圧板64を下降させ、加圧板64と搬送台50とで組

10

20

30

40

50

立体 20 を挟んで加圧する。これにより、脱気用スパーサ 27 の高さが縮まり、脱気用スパーサ 27 による隙間 28 の形成が解除される。そうして、上ガラス板 21 および下ガラス板 22 の両方とシール材 25 とが密着し、上ガラス板 21 と下ガラス板 22 との間に密閉空間 23 が形成される。この密閉空間 23 は、大気圧よりも低い気圧の空間である。

【0041】

続いて、加熱炉 60 内の減圧空間 61 において、加圧板 64 と搬送台 50 とで組立体 20 を加圧した状態のまま、シール材 25 が冷却固化される。これにより、シール材 25 は、上ガラス板 21 と下ガラス板 22 とを接合すると共に、上ガラス板 21 と下ガラス板 22 との間に形成される密閉空間 23 を封止する。

【0042】

その後、複数の流体圧シリンダ 63 は、加圧板 64 を上昇させ、組立体 20 の加圧を解除する。その解除タイミングは、本実施形態ではシール材 25 の冷却固化後であるが、上ガラス板 21 および下ガラス板 22 の両方とシール材 25 との接触後であれば、いつでもよい。但し、脱気用スパーサ 27 として弾性体が用いられる場合、上記解除タイミングはシール材 25 の冷却固化後とされる。

【0043】

搬出工程 S17 では、組立体 20 を搬送する搬送台 50 を加熱炉 60 内から搬出する。加熱炉 60 内から搬出される前に、加熱炉 60 内で組立体 20 が徐冷される。

【0044】

切断工程 S19 では、加熱炉 60 内から搬出された各組立体 20 を切断して、真空複層ガラスを得る。例えば、切断工程 S19 では、上面視において上ガラス板 21 の下ガラス板 22 からはみ出す部分を切除して、真空複層ガラスを得る。

【0045】

切断工程 S19 では、1つの組立体 20 を切断することにより、複数の真空複層ガラスを得てもよい。この場合、各組立体 20 はシール材 25 を複数含み、シール材 25 同士の間で切断が行われる。

【0046】

切断工程 S19 は、任意の工程であって、行われなくてもよい。

【0047】

尚、本実施形態の加熱炉は連続式であるが、バッチ式でもよい。バッチ式の場合、脱バインダー工程 S14 の後、真空焼成工程 S15 の前に、組立体 20 が加熱炉から一旦取り出されてもよい。この場合、組立体 20 のうち、下ガラス板 22 およびシール材 25 のみが、脱バインダー工程 S14 に供されてもよい。この場合、上ガラス板 21 は、脱バインダー工程 S14 に供されなくてもよい。

【0048】

ところで、本実施形態では、脱バインダー工程 S14 の後、真空焼成工程 S15 の前に、ペーストの残留物に占める残留炭素の量を 100 質量 ppm 以下に規制する。残留炭素の量は、有機バインダーの残量を表す。有機バインダーの残量が少ないほど、残留炭素の量が少ない。

【0049】

脱バインダー工程 S14 の後、真空焼成工程 S15 の前に、ペーストの残留物に占める残留炭素の量が 100 質量 ppm 以下であれば、有機バインダーの残量が十分に少ないので、真空焼成工程 S15 における発泡が抑制できる。よって、シール材 25 を焼成してなるシール層 15 の気密性が良好である。脱バインダー工程 S14 の後、真空焼成工程 S15 の前に、ペーストの残留物に占める残留炭素の量は、好ましくは 80 質量 ppm 以下、より好ましくは 60 質量 ppm 以下である。

【0050】

脱バインダー工程 S14 の後、真空焼成工程 S15 の前に、ペーストの残留物に占める残留炭素の量は、脱バインダー工程 S14 における処理温度や処理時間、処理雰囲気などで調整することができる。脱バインダー工程 S14 では、例えば 350℃～450℃の温

10

20

30

40

50

度で20分～1時間の間、ペーストを加熱処理する。

【0051】

真空焼成工程S15では、脱バインダー工程S14の処理温度よりも高温でガラス粉末を溶融させる。真空焼成工程S15では、例えば450℃～560℃の温度で20分～1時間の間、ペーストを加熱処理する。尚、真空焼成工程S15においても有機バインダーの分解が進む。

【0052】

図4は、第1実施形態による真空複層ガラスを示す断面図である。図4に示す真空複層ガラス10は、図1～図3に示す製造方法で製造される。真空複層ガラス10は、第1ガラス板11、第2ガラス板12、密閉空間13、およびシール層15を有する。尚、第1ガラス板11と第2ガラス板12との間には、その間隔を保持する間隔保持用スペーサが配設されてもよい。

10

【0053】

第1ガラス板11、第2ガラス板12は、建築物用の一般的なガラス板であってよい。第1ガラス板11または第2ガラス板12の少なくとも一方は、熱線反射膜が形成されたものであってもよい。熱線反射膜は、銀や酸化スズなどで形成される。熱線反射膜は、Low-E (Low Emissivity) 膜とも呼ばれる。

【0054】

第1ガラス板11と、第2ガラス板12とは同じ種類のガラスで形成されるが、異なる種類のガラスで形成されてもよい。第1ガラス板11と、第2ガラス板12とは同じ大きさであるが、異なる大きさでもよい。第1ガラス板11と、第2ガラス板12との間には密閉空間13が形成される。

20

【0055】

シール層15は、第1ガラス板11と第2ガラス板12とを間隔をおいて接合すると共に密閉空間13を封止する。シール層15は、第1ガラス板11の外縁または第2ガラス板12の外縁に沿って枠状に形成され、密閉空間13を取り囲む。密閉空間13は、大気圧よりも低い気圧の空間である。密閉空間13の気圧は、例えば0.001～0.2Paである。

【0056】

シール層15は、シール材25を焼成することにより形成される。本実施形態によれば、脱バインダー工程S14の後、真空焼成工程S15の前に、ペーストの残留物に占める残留炭素の量を100質量ppm以下に規制する。そのため、気泡の少ない、気密性の良好なシール層15が得られる。

30

【0057】

図5は、シール層の厚さ方向（図4において上下方向）にシール層を透過するX線の画像を模式的に示す図である。シール層15の幅Wは、任意の位置で、幅Wの平均値 W_{ave} の75%～125%の範囲内であり、略一定である。この場合、シール層15に占める気泡15aの割合Pは、図5に示す画像中の、シール層15の延在方向に幅Wの平均値 W_{ave} の4倍の長さを有する区間の画像を画像処理することで計測する場合に、任意の位置で、例えば12%以下であり、好ましくは10%以下であり、より好ましくは8%以下である。シール層15に占める気泡15aの割合Pが任意の位置で12%以下であることで、気密性が良好である。尚、上記区間の幅は、上記区間におけるシール層15の幅の最大値である。

40

【0058】

シール層15の幅方向における気泡の分布は、上記割合Pが最大となる上記区間において上記幅が最大になる位置でシール層15を幅方向に3等分してなる3つの矩形領域L、C、Rのそれぞれについてシール層15に占める気泡の割合を計測し、その計測値の比で表す。具体的には、両端の矩形領域L、Rの計測値のうち最大値P1と、中央の矩形領域Cの計測値P2との比 $P2/P1$ で表す。比 $P2/P1$ が0.9以下であれば、気泡15aがシール層15の幅方向中央部で少なく、気泡15aによるシール層15の横断が抑制

50

できるため、気密性が良好である。比 $P2/P1$ は、好ましくは 0.8 以下、より好ましくは 0.7 以下である。

【0059】

シール層 15 に占める残留炭素の量は、例えば 50 質量 ppm 以下である。脱バインダー工程 S14 の後、真空焼成工程 S15 の前に、ペーストの残留物に占める残留炭素の量を 100 質量 ppm 以下に規制してあれば、真空焼成工程 S15 によって有機バインダーの分解が進むので、シール層 15 に占める残留炭素の量が 50 質量 ppm 以下になる。シール層 15 に占める残留炭素の量は、好ましくは 40 質量 ppm 以下、より好ましくは 30 質量 ppm 以下である。

【0060】

10

〔第 2 実施形態〕

図 6 は、第 2 実施形態による真空複層ガラスを示す断面図である。真空複層ガラス 10A は、第 1 ガラス板 11A、第 2 ガラス板 12A、密閉空間 13A、第 1 シール層 15A、第 2 シール層 16A、および金属部材 17A を有する。

【0061】

図 6 に示す真空複層ガラス 10A は、図 4 に示す真空複層ガラス 10 とは、熱応力緩和構造を有する点で異なる。以下、主に相違点について説明する。

【0062】

第 1 シール層 15A、第 2 シール層 16A は、図 4 に示すシール層 15 と同様に、ガラス粉末を含むペーストを熱処理することにより形成される。

20

【0063】

第 1 シール層 15A は、第 1 ガラス板 11A の外縁に沿って枠状に形成され、第 1 ガラス板 11A と金属部材 17A とを結合する。第 1 シール層 15A は、第 2 ガラス板 12A とは接触しておらず、第 2 ガラス板 12A とは結合されない。

【0064】

第 2 シール層 16A は、第 2 ガラス板 12A の外縁に沿って枠状に形成され、第 2 ガラス板 12A と金属部材 17A とを結合する。第 2 シール層 16A は、第 1 ガラス板 11A とは接触しておらず、第 1 ガラス板 11A とは結合されない。

【0065】

金属部材 17A は、図 6 に示すように段差を有し、第 1 ガラス板 11A に移動自在に接触すると共に、第 2 ガラス板 12A に移動自在に接触する。尚、金属部材 17A は、平坦に形成され、第 1 ガラス板 11A および第 2 ガラス板 12A に接触しなくてもよい。金属部材 17A は、断面直線状の部分と、断面曲線状の部分とを有してもよい。

30

【0066】

金属部材 17A は、第 1 シール層 15A と結合される部分と、第 2 シール層 16A と結合される部分との間に、弾性変形する部分を有する。よって、第 1 ガラス板 11A と第 2 ガラス板 12A との温度差によって生じる熱応力を、金属部材 17A の弾性変形によって吸収することができ、真空複層ガラス 10A の破損を抑制することができる。

【0067】

金属部材 17A は、金属箔であってよい。金属部材 17A は、波状に加工されてもよいし、エンボス加工されてもよい。

40

【0068】

金属部材 17A の金属は、特に限定されないが、例えばアルミニウムまたはアルミニウム合金である。この場合、第 1 シール層 15A のガラスや第 2 シール層 16A のガラスは、接着性の観点から、ビスマス系ガラスであることが好ましい。

【0069】

図 6 に示す真空複層ガラス 10A は、図 4 に示す真空複層ガラス 10 と同様に図 1 ～ 図 3 に示す製造方法で製造することができる。よって、第 1 実施形態と同様に、気密性の良好な第 1 シール層 15A、第 2 シール層 16A が得られる。

【実施例】

50

【0070】

例1～8では、2種類のペーストA、Bを用意し、これらのペーストA、Bを表1に示す条件で熱処理し、その熱処理後の残留炭素量を測定し、また、その熱処理によって形成されるシール層の構造や気密性を調べた。例1～8において、表1に示す条件（ペーストの種類やその熱処理条件）以外の条件は、同じとした。例1～7が実施例、例8が比較例である。

【0071】

＜ペースト＞

ペーストAとしては、ビスマス系ガラス粉末と、低熱膨張粉末としてのコーゼライト粉末と、有機バインダーとしてのポリプロピレンカーボネートと、溶剤としてのプロピレングリコールジアセテート（PGDA）とを所定の配合比で混合したものを用意した。ペーストAの配合比は、ビスマス系ガラス粉末が74.6質量%、コーゼライト粉末が8.9質量%、ポリプロピレンカーボネートが1.7質量%、PGDAが14.8質量%であった。コーゼライト粉末の総体積は、コーゼライト粉末とビスマス系ガラス粉末との混合物の総体積の31%であった。

10

【0072】

ペーストBとしては、ビスマス系ガラス粉末と、低熱膨張粉末としてのコーゼライト粉末と、有機バインダーとしてのエチルセルロースと、溶剤としてのブチルカルビトールアセテート（BCA）とを所定の配合比で混同したものを用意した。ペーストBの配合比は、ビスマス系ガラス粉末が78.7質量%、コーゼライト粉末が質量9.4%、エチルセルロースが0.4質量%、BCAが11.5質量%であった。コーゼライト粉末の総体積は、コーゼライト粉末とビスマス系ガラス粉末との混合物の総体積の31%であった。

20

【0073】

ペーストAに含まれるビスマス系ガラス粉末と、ペーストBに含まれるビスマス系ガラス粉末とは、同一のものをを用いた。このビスマス系ガラス粉末は、質量%表示で、 Bi_2O_3 を82.8%、 ZnO を10.7%、 B_2O_3 を5.6%、 Al_2O_3 を0.5%、 CeO_2 を0.2%、 CuO を0.1%、 Fe_2O_3 を0.1%、 CuO と Fe_2O_3 とを合計で0.2を含有し、かつ Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 等のアルカリ金属酸化物の合計量が0.1%未満であった。また、このビスマス系ガラス粉末は、50%粒子径D50が5 μm 、90%粒子径D90が12 μm であった。

30

【0074】

＜残留炭素量＞

残留炭素量の測定試料は、PETフィルム（ポリエチレンテレフタレートフィルム）上にペーストをスクリーン印刷し、乾燥によって溶剤を揮発させることで、PETフィルム上に作製した。

【0075】

この測定試料は、PETフィルムから剥がした後、坩堝に入れ、2種類の熱処理A、Bに供した。熱処理Aは、脱バインダー工程のみを含むものとし、真空焼成工程を含まないものとした。一方、熱処理Bは、脱バインダー工程と、その後の真空焼成工程の両方を含むものとした。熱処理Aおよび熱処理Bにおいて、脱バインダー工程は酸素雰囲気下で行った。

40

【0076】

熱処理A後の測定試料の残留物に占める残留炭素量、および熱処理B後の測定試料の残留物に占める残留炭素量は、それぞれ、堀場製作所製の炭素・硫黄分析装置（商品名EMI A-320V）により測定した。

【0077】

＜シール層に占める気泡の割合＞

シール層は、ガラス板の上面にペーストを杵状に塗布し、乾燥させた後、脱バインダー工程に供し、その後、別のガラス板を上重ね、真空焼成工程に供することで作製した。

50

これにより、シール層によってガラス板同士を間隔をおいて接合してなる真空複層ガラスを作製した。

【0078】

シール層に占める気泡の割合 P は、シール層の厚さ方向にシール層を透過する X 線の画像を用いて測定した。X 線の画像をシール層の全周に亘って撮像し、シール層の幅 W の平均値を測定した。また、シール層の延在方向に幅 W の平均値 W_{ave} の 4 倍の長さを有する区間の画像を画像処理することで、割合 P の最大値を計測した。

【0079】

＜シール層の幅方向における気泡の分布＞

シール層 15 の幅方向における気泡の分布は、上記割合 P が最大となる上記区間において上記幅が最大になる位置でシール層 15 を幅方向に 3 等分してなる 3 つの矩形領域 L、C、R のそれぞれについてシール層 15 に占める気泡の割合を計測し、その計測値の比で表した。具体的には、両端の矩形領域 L、R の計測値のうち最大値 P_1 と、中央の矩形領域 C の計測値 P_2 との比 P_2 / P_1 で表した。

【0080】

＜シール層の気密性＞

シール層の気密性は、上記真空複層ガラスのヘリウムリーク試験により評価した。ヘリウムリーク試験では、ULVAC 社製ヘリウムリークディテクター HELIOT 712D2 を使用した。測定に用いた上記真空複層ガラスは、一方のガラス板表面のシール部分より内側に、ガラス板の厚みの半部を超え、ガラス板を貫通しない深さの $\phi 4\text{ mm}$ の座ぐり穴をボール盤を用いてあけた。切削水を拭き取った後、ハンドリユーターを用いて穴を密閉空間内部にまで貫通させた。この穴にヘリウムリークディテクターを接続し、真空複層ガラスのシール部に対してヘリウムガスを吹き付けた。その際にヘリウムリークディテクターが示す値が、何も吹き付けていない時の値に対して変化しなかった場合を「良好」とし、ヘリウムリークディテクターが示す値が上昇した場合を「不良」とした。

【0081】

＜まとめ＞

表 1 に、ペーストの種類やその焼成条件、脱バインダー工程の後かつ真空焼成工程の前にペーストの残留物に占める残留炭素の量、真空焼成工程の後にシール層に占める残留炭素の量、シール層に占める気泡の割合、気密性の評価結果などを示す。

【0082】

10

20

30

【表 1】

	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8
ペーストの種類	ペーストA	ペーストB	ペーストB	ペーストB	ペーストB	ペーストA	ペーストB	ペーストB
脱バインダー工程 の条件	420℃ 30分	420℃ 30分	420℃ 30分	420℃ 30分	420℃ 30分	350℃ 30分	350℃ 30分	300℃ 30分
脱バインダー工程 (熱処理A)後の 残留炭素量(質量ppm)	10	15	15	15	15	16	47	105
真空焼成工程の条件	490℃ 30分	490℃ 30分	460℃ 30分	460℃ 30分	460℃ 30分	460℃ 30分	460℃ 30分	460℃ 30分
真空焼成工程 (熱処理B)後の 残留炭素量(質量ppm)	6	7	13	13	13	9	20	53
シール層の幅の平均値 (mm)	2.39	3.32	2.60	3.26	1.53	2.22	2.33	3.07
シール層の幅の変動 (%)	95~107	94~105	95~105	82~120	93~120	96~104	87~110	93~119
Pの最大値(%)	5.9	1.0	5.6	1.6	7.7	3.8	6.0	12.3
P1(%)	5.7	3.5	8.1	2.6	15.1	11.4	13.8	17.9
P2(%)	4.1	0.0	0.7	1.7	8.8	1.7	4.6	20.7
P2/P1	0.7	0.0	0.1	0.6	0.6	0.2	0.3	1.2
気密性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	不良

表 1 から明らかなように、例 1 ～ 7 では、脱バインダー工程の後かつ真空焼成工程の前

10

20

30

40

50

にペーストの残留物に占める残留炭素の量が100質量ppm以下であるので、シール層に占める気泡の割合Pの最大値が12%以下であり、また比 $P2/P1$ が0.9以下であり、シール層の気密性が良好であった。また、例1-7では、シール層に占める残留炭素の量が50質量ppm以下であった。これに対し、例8では、脱バインダー工程の後かつ真空焼成工程の前にペーストの残留物に占める残留炭素の量が100質量ppmを超えるので、シール層に占める気泡の割合Pの最大値が12%を超え、また比 $P2/P1$ が0.9を超え、シール層の気密性が不良であった。

【0083】

以上、真空気密体としての真空複層ガラスの製造方法の実施形態などについて説明したが、本発明は上記実施形態などに限定されず、特許請求の範囲に記載された本発明の要旨の範囲内において、種々の変形、改良が可能である。

10

【0084】

例えば、上記実施形態では、真空気密体としての真空複層ガラスの製造方法について説明したが、真空気密体の種類は特に限定されない。真空気密体としては、例えば、蛍光表示管(VFD)、MEMS(Micro Electro Mechanical Systems)などが挙げられる。

【0085】

脱気用スペーサ27の数や配置は多種多様であってよい。脱気用スペーサ27は、上ガラス板21および下ガラス板22の少なくとも一方とシール材25との間に隙間を形成するものであればよい。

【0086】

脱気用スペーサ27は、上記実施形態では加圧によって高さを変化するものであるが、高さを変化しないものでもよい。この場合、搬送台50に対する脱気用スペーサ27の位置または向きを変えることにより、脱気用スペーサ27による隙間28の形成を解除できる。

20

【0087】

脱気用スペーサ27は、必ずしも使用しなくても良い。脱気用スペーサ27を使用しない場合、上ガラス板21と下ガラス板22とは同じ大きさであってよく、切断工程S19はなくてもよい。

【符号の説明】

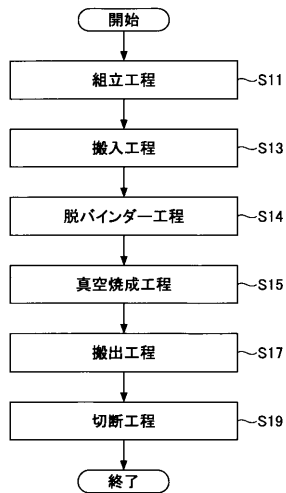
【0088】

- 10 真空複層ガラス
- 11 第1ガラス板
- 12 第2ガラス板
- 13 密閉空間
- 15 シール層
- 20 組立体
- 21 上ガラス板
- 22 下ガラス板
- 23 密閉空間
- 25 シール材
- 27 脱気用スペーサ
- 50 搬送台
- 60 加熱炉
- 61 減圧空間
- 62 加圧部材
- 63 流体圧シリンダ
- 64 加圧板

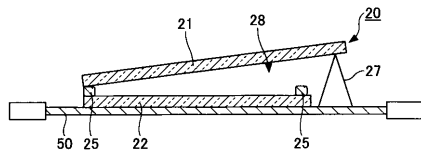
30

40

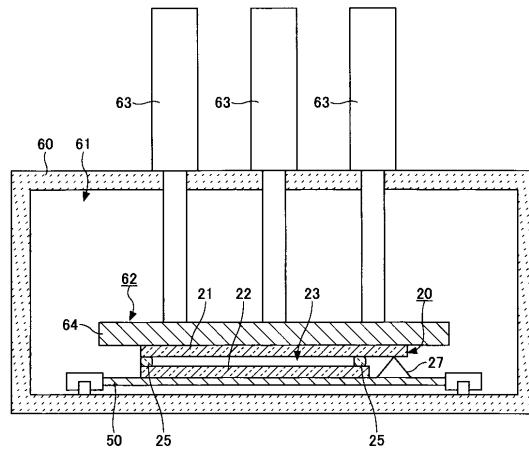
【図 1】



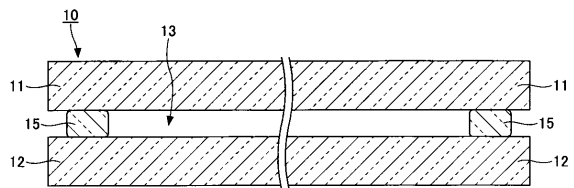
【図 2】



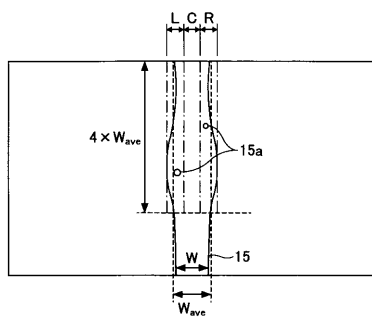
【図 3】



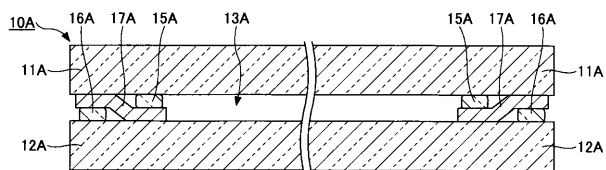
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(72)発明者 長尾 洋平

東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内

Fターム(参考) 2E016 AA01 BA01 BA03 CA01 CB01 CC02 EA01

2E039 AB03

4G061 AA09 BA01 CC03 CD21 DA26 DA29 DA30

4G062 AA08 BB08 DA01 DB02 DB03 DC03 DC04 DD01 DE03 DE04

DF01 EA01 EA02 EA10 EB01 EB02 EC01 ED01 EE01 EF01

EG01 FA01 FB01 FC01 FD01 FE01 FF01 FG01 FH01 FK01

FL02 FL03 GA07 GB01 GC01 GD01 GE01 HH01 HH04 HH05

HH07 HH09 HH11 HH13 HH15 HH17 HH20 JJ01 JJ03 JJ05

JJ07 JJ10 KK01 KK03 KK05 KK07 KK10 MM08 NN32 PP01

PP02 PP03 PP11 PP13