

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4765193号
(P4765193)

(45) 発行日 平成23年9月7日(2011.9.7)

(24) 登録日 平成23年6月24日(2011.6.24)

(51) Int.Cl. F I
C O 3 C 8/24 (2006.01) C O 3 C 8/24

請求項の数 2 (全 7 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2001-136983 (P2001-136983) (22) 出願日 平成13年5月8日(2001.5.8) (65) 公開番号 特開2002-326838 (P2002-326838A) (43) 公開日 平成14年11月12日(2002.11.12) 審査請求日 平成20年3月19日(2008.3.19)</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 菊谷 武民 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 増山 淳子</p>
---	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガラスペースト

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

S n O 含有ガラス粉末を含む封着材料とピークルとを含むガラスペーストであって、ピークルとして、イソトリデシルアルコール又はジヒドロ - - テルピネオールを用いることを特徴とするガラスペースト。

【請求項2】

S n O 含有ガラス粉末が、S n O を 4 0 ~ 7 0 m o l % 含有するガラスからなることを特徴とする請求項1に記載のガラスペースト。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、封着に用いられるガラスペーストに関し、特に陰極線管(CRT)、プラズマディスプレイ(PDP)、蛍光表示管(VFD)、電界放射型ディスプレイ(FED)等の表示管の封着や、ICパッケージの封着等に用いられるガラスペーストに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

陰極線管、プラズマディスプレイ、蛍光表示管、電界放射型ディスプレイ等の表示管の封着には、封着温度が430~500、熱膨張係数が70~100×10⁻⁷/程度の特性をもつ封着材料を含むガラスペーストが使用されている。

【0003】

従来、この種の材料には、低温度で封着可能な $PbO - B_2O_3$ 系ガラス粉末と耐火性フィラー粉末が主成分として用いられている。しかしながら、最近では環境問題の観点から、鉛を含まない封着材料が求められており、 $P_2O_5 - SnO$ 系ガラス、 $P_2O_5 - SnO - B_2O_3$ 系、 $P_2O_5 - SnO - SiO_2$ 系等の SnO 含有ガラス粉末を用いた封着材料が提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

表示管を封着する場合、樹脂としてエチルセルロースやニトロセルロース、溶媒としてテルピネオール、酢酸イソアミル、ブチルカルビトールアセテート（BCA）等を用いたビークルに封着材料を混練したガラスペーストが広く用いられている。

10

【0005】

しかしながら、上記した SnO 含有ガラス粉末を含む封着材料と、従来のビークルとを混練して作製したガラスペーストを空气中で焼成した場合、 SnO 含有ガラス粉末が十分に軟化流動せず、封着ができないという問題を生じることがある。

【0006】

本発明の目的は、空气中で焼成しても SnO 含有ガラス粉末が十分に軟化流動し、良好な封着が可能なガラスペーストを提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明のガラスペーストは、 SnO 含有ガラス粉末を含む封着材料とビークルとを含むガラスペーストであって、ビークルとして、イソトリデシルアルコール又はジヒドロ - テルピネオールを用いることを特徴とする。

20

【0008】

【作用】

本発明のガラスペーストは、 SnO 含有ガラス粉末を主成分とする封着材料とイソトリデシルアルコールやジヒドロ - テルピネオールからなるビークルとを含む。

【0009】

SnO 含有ガラスは、従来から広く使用されている $PbO - B_2O_3$ 系ガラスとは異なり、ガラス成分中の SnO が酸化され易い。その結果、ガラス粉末の軟化流動が阻害される。 SnO の酸化は、焼成時に発生する有機成分起因のカーボンによるものと考えられる。

30

【0010】

これに対し、本発明では、ビークルとして、空气中で焼成してもガラス成分中の SnO を酸化させない溶液を使用する。具体的には、エチルセルロース等の樹脂を使用せず、イソトリデシルアルコールやジヒドロ - テルピネオールをビークルとして使用することにより、ガラス成分中の SnO の酸化を防止することができる。 SnO の酸化が防止されるメカニズムは明らかではないが、従来のビークルと比べ、ガラスペーストを焼成したときに発生する CO_2 の発生量が少ないか、或いは CO_2 の発生する温度が異なることによるものと推測される。

【0011】

以下、本発明のガラスペーストを詳述する。

40

【0012】

本発明のガラスペーストは、封着材料として SnO 含有ガラス粉末を含む。一般に、ガラス成分である SnO は酸化されて SnO_2 に変化しやすいが、組成中に SnO_2 が多くなるとガラスが不安定になり、ガラス状態を維持しにくくなる。この傾向は、 SnO 含有量が多くなるほど、具体的には約 40 mol % 以上、特に 50 mol % 以上になると顕著になる。

【0013】

本発明においては、 SnO 成分が 40 mol % 以上、特に 50 mol % 以上である高 SnO 含有ガラスに対して有効である。なお SnO 成分の含有量が 40 mol % 未満のガラス

50

を使用しても差し支えないことは言うまでもない。またSnO含有量の上限は特に制限はないが、ガラスの熔融安定性を考慮すると70mol%以下のガラスを使用することが好ましい。

【0014】

ガラス系に関しては、 P_2O_5 -SnO系ガラス、 P_2O_5 -SnO- B_2O_3 系ガラス、 P_2O_5 -SnO- SiO_2 系ガラスの何れについても良好に使用できる。

【0015】

P_2O_5 -SnO系ガラスの好適な例としては、mol%で P_2O_5 25~50%、SnO 40~70%、ZnO 0~20%、 Li_2O 0~10%、 Al_2O_3 0~10%、 SiO_2 0~10%の組成を有するガラスが挙げられる。

10

【0016】

P_2O_5 -SnO- B_2O_3 系ガラスの好適な例としては、mol%で P_2O_5 15~35%、SnO 40~65%、 B_2O_3 15~25%、ZnO 0~15%、 Li_2O 0~10%、 Al_2O_3 0~10%、 SiO_2 0~5%の組成を有するガラスが挙げられる。

【0017】

P_2O_5 -SnO- SiO_2 系ガラスの好適な例としては、mol%で P_2O_5 10~50%、SnO 40~80%、 SiO_2 5.5~20%、ZnO 0~15%、 Li_2O 0~10%、 Al_2O_3 0~10%の組成を有するガラスが挙げられる。

【0018】

なお封着材料には、熱膨張係数の調整、機械的強度の向上、流動性の改善等の目的で、耐火性フィラー粉末を含有させることができる。例えばコージエライト、ジルコン、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、NbZr(PO_4)セラミック等のフィラー粉末を使用することができる。さらに上記したような耐火性物質粉末は、2種以上を混合して使用しても良い。またガラス粉末と耐火性物質粉末の混合割合は0~55体積%であることが好ましい。

20

【0019】

また本発明のガラスペーストは、ピークルとして、イソトリデシルアルコールやジヒドロ- -テルピネオールを使用する。代表的な高級アルコールとしては、 $C_nC_{2n+1}OH$ ($n=8\sim 20$)で表されるイソヘキシルアルコールからイソアイコシルアルコールを例示できるが、粘性を考慮するとイソデシルアルコール($n=10$)以上の分子量を持つものが、粉末と混合した場合の適性粘性にしやすいため好ましい。また、焼成時の焼却しやすさを考慮するとイソヘキサデシルアルコール($n=16$)以下の分子量を持つものが好ましい。従って、使用する高級アルコールはイソドデシルアルコールやイソトリデシルアルコール等が好適であるが、トータルバランスからイソトリデシルアルコールが最適である。

30

【0020】

なお従来から溶媒として使用されている酢酸イソアミルやBCAを単独で使用した場合、焼成は可能であるが、これらは即乾性が強いためにレベリング性が悪く、実使用に耐えない。またテルピネオール単独の場合は、ガラス成分中のSnOを SnO_2 に酸化させるため、焼成不可能である。

40

【0021】

【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明のガラスペーストを説明する。

【0022】

表1は、本実施例で使用する封着材料(試料a、b、c)を示している。

【0023】

【表1】

	a	b	c
ガラス組成 (mol%)			
P ₂ O ₅	22	34	28
SnO	51	60	52
B ₂ O ₃	21	—	—
ZnO	5	5.5	12
Al ₂ O ₃	1	0.5	1
SiO ₂	—	—	7
溶融温度 (°C)	900	850	800
混合割合			
ガラス粉末	77	75	70
フィラー粉末 (フィラー材質)	23 (酸化錫)	25 (コージェライト)	30 (コージェライト)
焼成温度 (°C)	480	460	430
ガラス転移点 (°C)	332	295	288
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /°C)	71	78	72
流動径 (mm)	23.5	24.5	22.1

10

20

【0024】

各試料は次のようにして調製した。まず表1の組成となるように、ガラス原料を調合し、空气中で1～2時間溶融した。次いで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105μmの篩を通過させて、平均粒径約10μmのガラス粉末を得た。

【0025】

さらに各ガラス粉末を表1に示す割合で耐火性フィラー粉末と混合し、封着材料を作製した。これらの材料のガラス転移点、熱膨張係数、及び流動性を評価したところ、ガラス転移点が288～332、30～250における熱膨張係数が71～78×10⁻⁷、流動径が22.1～24.5mmと、何れも封着用に適した特性を有していた。なお流動性の評価は、ピークルと混合せず、粉末のみを焼成して行ったものであるが、これらの焼成状態は何れも光沢のある表面を持っており、ガラス粉末が十分に軟化流動していることが認められた。

30

【0026】

尚、ガラス転移点は示差熱分析(DTA)により、また熱膨張係数は押棒式熱膨張測定装置により求めた。流動性は次のようにして評価した。まず材料の密度分に相当する重量の試料粉末を金型により外径20mmのボタン状にプレスした。次にこのボタンを窓板ガラスの上に乗せ、空气中、表の焼成温度まで10/分の速度で昇温して10分間保持した後、ボタンの直径を測定した値を示した。

40

【0027】

表2は上記封着材料を用いた本発明のガラスペーストの実施例(試料No.1～4)を、表3は比較例(試料No.5～8)をそれぞれ示している。

【0028】

【表2】

	1	2	3	4
封着材料	a	b	c	c
ビークル 溶媒	イソトリデ ⁺ シリアルコール	イソトリデ ⁺ シリアルコール	イソトリデ ⁺ シリアルコール	ジヒドロ- α - テルピ ⁺ ネール
樹脂	—	—	—	—
レベリング性	良好	良好	良好	良好
焼成状態	良好	良好	良好	良好

10

【0029】

【表3】

	5	6	7	8
封着材料	a	b	c	c
ビークル 溶媒	テルピ ⁺ ネール	酢酸イソamil	イソトリデ ⁺ シリアルコール	ジヒドロ- α - テルピ ⁺ ネール
樹脂	—	—	エチルセルロース	エチルセルロース
レベリング性	良好	不良	良好	良好
焼成状態	不良	良好	不良	不良

20

【0030】

実施例の各試料は次のようにして調製した。まず用意した封着材料と、表2に示した溶媒を3本ロールミルにより混練して均一分散処理を行いペースト状の試料を得た。また比較例の各試料は次のようにして調製した。まず用意した封着材料と、表3に示した溶媒および樹脂からなるビークルとを、重量比で10：1の割合で混合し、同様にして均一分散処理を行いペースト状の試料を得た。なお樹脂量は、溶媒に対して5重量%とした。

30

【0031】

次に得られた試料をソーダガラス板上にスクリーン印刷法で均一厚みに塗布した。焼成は、すべて空気中で行い、乾燥（溶剤の揮発）のために150℃で10分間保持し、続いて封着材料の焼成温度まで昇温して、その温度で10分間保持して本焼成を行った。このようにして焼成した後の試料表面を目視で評価した。

【0032】

その結果、本発明の実施例であるNo. 1～4の試料は滑らかな光沢のある表面を呈しており、ガラス粉末が十分に軟化流動していることが分かった。またペーストのレベリング性も良好であり、使用に適していた。

40

【0033】

一方、比較のために作製したNo. 6はレベリング性が悪く、実用上使用できないレベルであった。またNo. 5、7、8の試料は、いずれも光沢がなく、粉末がそのまま焼結した様な状態であり、ガラス粉末が軟化流動しなかったことが分かる。

【0034】

尚、ペーストのレベリング性は、塗布後のペースト表面を観察し、平滑で光沢があれば「良好」、そうでないものを「不良」とした。焼成状態は、平滑で光沢があるものを「良好」、そうでないものを「不良」とした。

【0035】

50

【発明の効果】

以上説明したように、本発明のガラスペーストは、空気中で焼成してもSnO含有ガラスが十分に軟化流動するため、良好な封着が可能である。またレベリング性も良好であり、実使用に耐え得るものである。それゆえ陰極線管（CRT）、プラズマディスプレイ（PDP）、蛍光表示管（VFD）、電界放射型ディスプレイ（FED）等の表示管の封着に用いられるガラスペーストとして好適である。また本明細書では表示管用途について説明したが、本発明の用途はこれに限られるものではなく、例えばICパッケージの封着用途に用いることも可能である。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2002-255587(JP,A)
特開平09-235136(JP,A)
特開平09-227154(JP,A)
特開平05-186242(JP,A)
特開2001-019472(JP,A)
特開平11-349349(JP,A)
特開平11-246236(JP,A)
特開昭63-138343(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C03C 1/00 - 14/00

INTERGLAD