(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年12月30日(30.12.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/262109 A1

(51) 国際特許分類:
C03C 3/12 (2006.01) *C03C 3/21* (2006.01)
C03C 3/16 (2006.01) *C03C 8/16* (2006.01)
C03C 3/17 (2006.01) *C03C 8/24* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2020/023577

(22) 国際出願日： 2020年6月16日(16.06.2020)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2019-118107 2019年6月26日(26.06.2019) JP
特願 2019-148860 2019年8月14日(14.08.2019) JP

(71) 出願人: 日本電気硝子株式会社(**NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐二丁目７番１号 Shiga (JP).

(72) 発明者: 佐野 翔一(**SANO Shoichi**); 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐二丁目７番１号 日本電気硝子株式会社内 Shiga (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

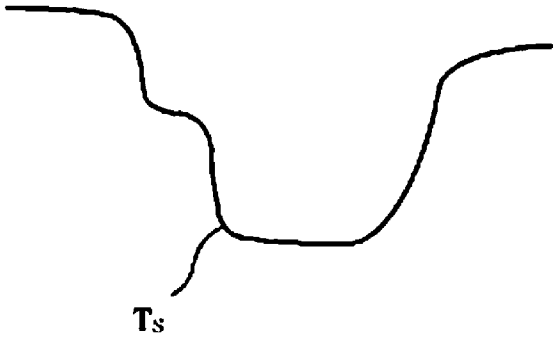
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
一 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2020/262109 A1

(54) **Title:** GLASS COMPOSITION AND SEALING MATERIAL

(54) 発明の名称： ガラス組成物及び封着材料



(57) **Abstract:** Provided are a glass composition which contains no lead harmful to the environment and can be sealed at a low temperature, and a sealing material using the same. The glass composition is characterized by comprising, in mol%, 1% to 30% of Li_2O+K_2O, 30% to 80% of TeO_2, and 5% to 30% of MoO_3.

(57) 要約：環境に有害な鉛を含有させることなく、低温で封着可能なガラス組成物と、それを用いた封着材料を提供する。 モル％で、Li_2O+K_2O １～３０％、TeO_2 ３０～８０％、MoO_3 ５～３０％を含有することを特徴とするガラス組成物。

明　細　書

発明の名称 ： ガラス組成物及び封着材料

技術分野

[0001] 本発明は、有害な鉛を含有することなく、低温で気密封着することが可能なガラス組成物と、それを用いた封着材料に関するものである。

背景技術

[0002] 半導体集積回路、水晶振動子、平面表示装置やＬＤ用ガラス端子等には、封着材料が使用される。

[0003] 上記の封着材料には、化学的耐久性および耐熱性が要求されるため、樹脂系の接着剤ではなくガラス系封着材料が用いられている。封着材料には、さらに機械的強度、流動性、耐候性等の特性が要求されるが、熱に弱い素子を搭載する電子部品の封着には、封着温度をできる限り低くすることが要求される。具体的には、４５０℃未満での封着が要求される。それゆえ、上記特性を満足するガラスとして、融点を下げる効果が極めて大きいＰｂＯを多量に含有する鉛硼酸系ガラスが広く用いられてきた（例えば、特許文献１参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開昭６３－３１５５３６号公報

特許文献2：特開平６－２４７９７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 近年、鉛硼酸系ガラスに含まれるＰｂＯに対して環境上の問題が指摘されており、鉛硼酸系ガラスからＰｂＯを含まないガラスに置き換えることが望まれている。そのため、鉛硼酸系ガラスの代替品として、様々な低融点ガラスが開発されている。中でも特許文献２に記載されているBi_2O_3－B_2O_3系ガラスは、鉛硼酸系ガラスの代替候補として期待されているが、封止温度

が４５０℃以上と高く、より低温での封止が必要な用途には用いることが出来ない。

[0006] 以上に鑑み、本発明は、環境に有害な鉛を含有させることなく、低温で封着可能なガラス組成物と、それを用いた封着材料を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明のガラス組成物は、モル％で、Li_2O+K_2O １～３０％、TeO_2 ３０～８０％、MoO_3 ５～３０％を含有することを特徴とする。ここで、「Li_2O+K_2O」とは、Li_2O及びK_2Oの合量を意味する。

[0008] 本発明のガラス組成物は、Li_2O及びK_2Oの合量を１％以上とすることにより、低軟化点を達成している。なお、一般に、ガラスの融点を低くすると、ガラス化しなかったり、分相が生じて均質なガラスが得られにくい傾向にあるが、本発明では、TeO_2の含有量を３０％以上、MoO_3の含有量を５％以上と規定しているため、ガラスが安定化し、均質なガラスを得ることが出来る。

[0009] 本発明のガラス組成物は、モル％で、$Li_2O+Na_2O+K_2O$ １～３０％、TeO_2 ３０～８０％、MoO_3 ５～３０％を含有することを特徴とする。ここで、「$Li_2O+Na_2O+K_2O$」とは、Li_2O、Na_2O及びK_2Oの合量を意味する。

[0010] 本発明のガラス組成物は、モル％で、Li_2O １～３０％を含有することが好ましい。

[0011] 本発明のガラス組成物は、モル比で、Li_2O/K_2Oが０．３～５であることが好ましい。ここで、「Li_2O/K_2O」とは、Li_2Oの含有量をK_2Oの含有量で除した値である。

[0012] 本発明のガラス組成物は、さらに、モル％で、$TiO_2+Al_2O_3$ ０～１０％を含有することが好ましい。ここで、「$TiO_2+Al_2O_3$」とは、TiO_2及びAl_2O_3の合量を意味する。

[0013] 本発明のガラス組成物は、さらに、モル%で、ＣｕＯ　０～３０%、WO_3　０～２０%、P_2O_5　０～１０%を含有することが好ましい。

[0014] 本発明の封着材料は、上記のガラス組成物からなるガラス粉末　４０～１００体積%と、耐火性フィラー粉末　０～６０体積%とを含有することを特徴とする。

[0015] 本発明の封着材料は、耐火性フィラー粉末が略球状であることが好ましい。

[0016] 本発明の封着材料は、耐火性フィラー粉末が$Zr_2WO_4(PO_4)_2$を含有することが好ましい。

[0017] 本発明の封着材料は、水晶振動子用途に使用されることが好ましい。

[0018] 本発明の封着材料ペーストは、上記の封着材料とビークルとを含有することを特徴とする。

発明の効果

[0019] 環境に有害な鉛を含有させることなく、低温で封着可能なガラス組成物と、それを用いた封着材料を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]マクロ型示差熱分析装置により得られる測定曲線を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0021] 本発明のガラス組成物は、モル%で、Li_2O+K_2O　１～３０%、TeO_2　３０～８０%、MoO_3　５～３０%を含有することが好ましい。また、本発明のガラス組成物は、モル%で、$Li_2O+Na_2O+K_2O$　１～３０%、TeO_2　３０～８０%、MoO_3　５～３０%を含有することが好ましい。ガラス組成を上記のように限定した理由を以下に示す。なお、以下の各成分の含有量に関する説明において、特に断りのない限り、「%」は「モル%」を意味する。

[0022] Li_2O及びK_2Oは、ガラスの粘性（軟化点等）を低下させる成分である。Li_2O+K_2Oは１～３０%、２～３０%、５～２８%、特に７～２６%であることが好ましい。Li_2O+K_2Oが少な過ぎると、ガラスの粘性（軟

化点等）が高くなり、低温封着が困難になると共に、ガラスが熱的に不安定になり、溶融時又は焼成時にガラスが失透し易くなる。一方、Li_2O+K_2Oが多過ぎると、ガラスが熱的に不安定になり、溶融時又は焼成時にガラスが失透し易くなる。

[0023] モル比で、Li_2O/K_2Oは０．３～５、０．５～４、０．７～３、特に０．８～２であることが好ましい。Li_2O/K_2Oが小さ過ぎると、ガラスの粘性（軟化点等）が高くなり、低温封着が困難になると共に、ガラスが熱的に不安定になり、溶融時又は焼成時にガラスが失透し易くなる。一方、Li_2O/K_2Oが大き過ぎると、ガラスが熱的に不安定になり、溶融時又は焼成時にガラスが失透し易くなる。

[0024] Na_2Oも、Li_2O及びK_2Oと同様にガラスの粘性（軟化点等）を低下させる成分である。$Li_2O+Na_2O+K_2O$は１～３０％、２～３０％、５～２８％、特に７～２６％であることが好ましい。$Li_2O+Na_2O+K_2O$が少な過ぎると、ガラスの粘性（軟化点等）が高くなり、低温封着が困難になると共に、ガラスが熱的に不安定になり、溶融時又は焼成時にガラスが失透し易くなる。一方、$Li_2O+Na_2O+K_2O$が多過ぎると、ガラスが熱的に不安定になり、溶融時又は焼成時にガラスが失透し易くなる。

[0025] なお、Li_2O、Na_2O及びK_2Oの含有量の好ましい範囲は以下の通りである。

[0026] Li_2Oは、Na_2O及びK_2Oに比べガラスの失透性を強めずにガラスの粘性（軟化点等）を低下させ易いため、Li_2OはNa_2O及びK_2Oよりも多く含有することが好ましい。具体的には、Li_2Oの含有量は１～３０％、２～２５％、３～２０％、特に５～１８％であることが好ましく、Na_2Oの含有量は０～２０％、１～１５％、２～１４％、特に３～１３％であることが好ましく、K_2Oの含有量は０～２０％、１～１５％、２～１４％、特に３～１３％であることが好ましい。

[0027] TeO_2は、ガラスネットワークを形成すると共に、耐候性を向上させる成分である。TeO_2の含有量は３０～８０％であり、４０～７０％、特に５０

～６５％であることが好ましい。TeO_2の含有量が少な過ぎると、ガラスが熱的に不安定になり、溶融時又は焼成時にガラスが失透し易くなると共に、耐候性が低下し易くなる。一方、TeO_2の含有量が多過ぎると、ガラスの粘性（軟化点等）が高くなり、低温封着が困難になると共に、ガラスが熱的に不安定になり、溶融時又は焼成時にガラスが失透し易くなる。また、ガラスの熱膨張係数が高くなり過ぎる傾向にある。

[0028] MoO_3は、ガラスネットワークを形成すると共に、耐候性を向上させる成分である。MoO_3の含有量は５～３０％であり、７～２７％、特に１０～２５％であることが好ましい。MoO_3の含有量が少な過ぎると、ガラスが熱的に不安定になり、溶融時又は焼成時にガラスが失透し易くなると共に、ガラスの粘性（軟化点等）が高くなり、低温封着が困難になる。一方、MoO_3の含有量が多過ぎると、ガラスが熱的に不安定になり、溶融時又は焼成時にガラスが失透し易くなると共に、ガラスの熱膨張係数が高くなり過ぎる傾向にある。

[0029] 本発明のガラス組成物は、上記成分以外にも、ガラス組成中に下記の成分を含有してもよい。

[0030] TiO_2及びAl_2O_3は、耐候性を向上させる成分である。$TiO_2+Al_2O_3$は０～１０％、０．１～８％、特に１～６％であることが好ましい。$TiO_2+Al_2O_3$が多過ぎると、ガラスの粘性（軟化点等）が高くなり、低温封着が困難になると共に、ガラスが熱的に不安定になり、溶融時又は焼成時にガラスが失透し易くなる。

[0031] なお、TiO_2及びAl_2O_3の含有量の好ましい範囲は以下の通りである。

[0032] TiO_2の含有量は０～８％、０．１～６％、１～５％であることが好ましく、Al_2O_3の含有量は０～５％、０～３％、０．１～２％であることが好ましい。

[0033] ＣｕＯは、ガラスの粘性（軟化点等）を低下させると共に、ガラスの熱膨張係数を低下させる成分である。ＣｕＯの含有量は０～３０％、０～１０％、０～６％、特に０．１～２％であることが好ましい。ＣｕＯの含有量が多

過ぎると、ガラスが熱的に不安定になり、溶融時又は焼成時にガラスが失透し易くなる。

[0034] WO_3は、ガラスの熱膨張係数を低下させる成分である。WO_3の含有量は０～２０％、０～１０％、特に０．１～５％であることが好ましい。WO_3の含有量が多過ぎると、ガラスが熱的に不安定になり、溶融時又は焼成時にガラスが失透し易くなると共に、ガラスの粘性（軟化点等）が高くなり、低温封着が困難になる。

[0035] P_2O_5は、ガラスネットワークを形成すると共に、ガラスを熱的に安定化させる成分である。P_2O_5の含有量は０～１０％、０～５％、０～２％、特に０．１～１％であることが好ましい。P_2O_5の含有量が多過ぎると、ガラスの粘性（軟化点等）が高くなり、低温封着が困難になると共に耐候性が低下し易くなる。

[0036] Ag_2Oは、ガラスの粘性（軟化点等）を低下させる成分である。Ag_2Oの含有量は０～１０％、０～５％、特に０～２％であることが好ましい。Ag_2Oの含有量が多過ぎると、ガラスが熱的に不安定になり、溶融時又は焼成時にガラスが失透し易くなる。

[0037] ＡｇＩは、ガラスの粘性（軟化点等）を低下させる成分である。ＡｇＩの含有量は０～１０％、０～５％、特に０～２％であることが好ましい。ＡｇＩの含有量が多過ぎると、ガラスの熱膨張係数が高くなり過ぎる傾向にある。

[0038] ＭｇＯ、ＣａＯ、ＳｒＯ、ＢａＯは、ガラスを熱的に安定化させると共に、耐候性を向上させる効果があり、それらの含有量は合量で、０～２０％、特に０～１０％であることが好ましい。ＭｇＯ、ＣａＯ、ＳｒＯ、ＢａＯの合量が多過ぎると、ガラスが熱的に不安定になり溶融時または焼成時にガラスが失透し易くなる。なお、ＭｇＯ、ＣａＯ、ＳｒＯ、ＢａＯの含有量はそれぞれ、０～１０％、特に０～５％であることが好ましい。

[0039] ＺｎＯは、ガラスの粘性（軟化点等）を低下させると共に、耐候性を向上させる成分である。ＺｎＯの含有量は０～１０％、特に０～５％であること

が好ましい。ＺｎＯの含有量が多過ぎると、ガラスが熱的に不安定になり溶融時または焼成時にガラスが失透し易くなる。

[0040] Nb_2O_5は、ガラスを熱的に安定化させると共に、耐候性を向上させる成分である。Nb_2O_5の含有量は０～１０％、特に０～５％であることが好ましい。Nb_2O_5の含有量が多過ぎると、ガラスの粘性（軟化点等）が高くなり、低温封着が困難になり易い。

[0041] V_2O_5は、ガラスネットワークを形成すると共に、ガラスの粘性（軟化点等）を低下させる成分である。V_2O_5の含有量は０～１０％、特に０～５％であることが好ましい。V_2O_5の含有量が多過ぎると、ガラスが熱的に不安定になり、溶融時又は焼成時にガラスが失透し易くなると共に、耐候性が低下し易くなる。

[0042] Ga_2O_3は、ガラスを熱的に安定化させると共に、耐候性を向上させる成分であるが、非常に高価であることから、その含有量は０．０１％未満、特に含有しないことが好ましい。

[0043] SiO_2、GeO_2、Fe_2O_3、ＮｉＯ、CeO_2、B_2O_3、Sb_2O_3、ZrO_2はガラスを熱的に安定化させて、失透を抑制する成分であり、各々２％未満まで添加可能である。これらの含有量が多すぎると、ガラスが熱的に不安定になり、溶融時又は焼成時にガラスが失透し易くなる。

[0044] 本発明のガラス組成物は、環境上の理由から、実質的にＰｂＯを含有しないことが好ましい。ここで、「実質的にＰｂＯを含有しない」とは、ガラス組成中のＰｂＯの含有量が１０００ｐｐｍ以下の場合を指す。

[0045] 本発明の封着材料は、上記のガラス組成物からなるガラス粉末を含有する。本発明の封着材料は、機械的強度を向上、或いは熱膨張係数を調整するために、耐火性フィラー粉末を含有してもよい。その混合割合は、ガラス粉末４０～１００体積%、耐火性フィラー粉末０～６０体積%であり、ガラス粉末５０～９９体積%、耐火性フィラー粉末１～５０体積%、特にガラス粉末６０～９５体積%、耐火性フィラー粉末５～４０体積%であることが好ましい。耐火性フィラー粉末の含有量が多過ぎると、相対的にガラス粉末の割合

が少なくなるため、所望の流動性を確保し難くなる。

[0046] 耐火性フィラー粉末は、略球状であることが好ましい。このようにすれば、ガラス粉末が軟化する際に、ガラス粉末の流動性が耐火性フィラー粉末によって阻害され難くなり、結果として、封着材料の流動性が向上する。また、平滑なグレーズ層を得やすくなる。さらに、仮にグレーズ層の表面に耐火性フィラー粉末の一部が露出しても、耐火性フィラー粉末が略球状であるため、この部分の応力が分散され、更には封着に際し、被封着物をグレーズ層に当接しても、被封着物に不当な応力がかかり難く、結果として気密性を確保し易くなる。なお、本発明でいう「略球状」とは、真球のみに限定されるものではなく、耐火性フィラー粉末において、耐火性フィラー粉末の重心を通る最も短い径を最も長い径で割った値が０．５以上、好ましくは０．７以上のものを指す。

[0047] 耐火性フィラー粉末は、$Zr_2WO_4(PO_4)_2$を含有することが好ましい。$Zr_2WO_4(PO_4)_2$は上記のガラス粉末と反応し難く、効率的に封着材料の熱膨張係数を低下することが可能である。

[0048] また本発明の封着材料は、耐火性フィラー粉末として、$Zr_2WO_4(PO_4)_2$以外の耐火性フィラー粉末を使用することもできる。その他の耐火性フィラー粉末としては、$NbZr(PO_4)_3$、$Zr_2MoO_4(PO_4)_2$、$Hf_2WO_4(PO_4)_2$、$Hf_2MoO_4(PO_4)_2$、リン酸ジルコニウム、ジルコン、ジルコニア、酸化錫、チタン酸アルミニウム、石英、β－スポジュメン、ムライト、チタニア、石英ガラス、β－ユークリプタイト、β－石英、ウィレマイト、コーディエライト、$Sr_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$等からなる粉末を、単独で又は２種以上を混合して使用することができる。なお、耐火性フィラー粉末の粒径は平均粒子径D_{50}が０．２～２０μｍ程度のものを使用することが好ましい。

[0049] 本発明の封着材料の軟化点は３８０℃以下、３７０℃以下、３６０℃以下、特に３５０℃以下であることが好ましい。軟化点が高過ぎると、ガラスの粘性が高くなるため、封着温度が上昇して、封着時に素子を劣化させるおそ

れがある。なお、軟化点の下限は特に限定されないが、現実的には１８０℃以上である。ここで、「軟化点」とは、平均粒子径D_{50}が０．５～２０μｍの封着材料を測定試料として、マクロ型示差熱分析装置で測定した値を指す。測定条件としては、室温から測定を開始し、昇温速度は１０℃／分とする。なお、マクロ型示差熱分析装置で測定した軟化点は、図１に示す測定曲線における第四屈曲点の温度（Ｔｓ）を指す。

[0050] 本発明の封着材料の熱膨張係数（３０～１５０℃）は２０×１０$^{-7}$／℃～２００×１０$^{-7}$／℃、３０×１０$^{-7}$／℃～１６０×１０$^{-7}$／℃、特に４０×１０$^{-7}$／℃～１４０×１０$^{-7}$／℃であることが好ましい。熱膨張係数が低すぎても高すぎても、被封着材料との膨張差により封着時や封着後に封着部が破損し易くなる。

[0051] 上記の特性を有する本発明の封着材料は、特に低温での封着が要求される水晶振動子用途に好適である。

[0052] 次に本発明のガラス組成物を用いたガラス粉末の製造方法、及び本発明のガラス組成物を封着材料として使用する方法の一例について説明する。

[0053] まず、上記組成となるように調合した原料粉末を８００～１０００℃で１～２時間、均質なガラスが得られるまで溶融する。次いで、溶融ガラスをフィルム状等に成形した後、粉砕し、分級することにより、本発明のガラス組成物からなるガラス粉末を作製する。なお、ガラス粉末の平均粒子径D_{50}は２～２０μｍ程度であることが好ましい。必要に応じて、ガラス粉末に各種耐火性フィラー粉末を添加した封着材料とする。

[0054] 次いでガラス粉末（あるいは封着材料）にビークルを添加して混練することによりガラスペースト（あるいは封着材料ペースト）を調製する。ビークルは、主に有機溶剤と樹脂とからなり、樹脂はペーストの粘性を調整する目的で添加される。また、必要に応じて、界面活性剤、増粘剤等を添加することもできる。

[0055] 有機溶剤は、沸点が低く（例えば、沸点が３００℃以下）、且つ焼成後の残渣が少ないことに加えて、ガラスを変質させないものが好ましく、その含

有量は１０～４０質量％であることが好ましい。有機溶剤としては、プロピレンカーボネート、トルエン、Ｎ，Ｎ’－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン（ＤＭＩ）、炭酸ジメチル、ブチルカルビトールアセテート（ＢＣＡ）、酢酸イソアミル、ジメチルスルホキシド、アセトン、メチルエチルケトン等を使用することが好ましい。また、有機溶剤として、高級アルコールを使用することがさらに好ましい。高級アルコールは、それ自身が粘性を有しているために、ビークルに樹脂を添加しなくても、ペースト化することができる。また、ペンタンジオールとその誘導体、具体的にはジエチルペンタンジオール（$C_9H_{20}O_2$）も粘性に優れるため、溶剤に使用することができる。

[0056] 樹脂は、分解温度が低く、焼成後の残渣が少ないことに加えて、ガラスを変質させ難いものが好ましく、その含有量は０．１～２０質量％であることが好ましい。樹脂として、ニトロセルロース、ポリエチレングリコール誘導体、ポリエチレンカーボネート、アクリル酸エステル（アクリル樹脂）等を使用することが好ましい。

[0057] 次いで、ペーストを金属、セラミック、または、ガラスからなる第一の部材と、金属、セラミック、または、ガラスからなる第二の部材との封着箇所にディスペンサーやスクリーン印刷機等の塗布機を用いて塗布し、乾燥させ、３００～４４０℃で熱処理する。この熱処理により、ガラス粉末が軟化流動して第一と第二の部材を封着する。

[0058] 本発明のガラス組成物は、封着用途以外にも被覆、充填等の目的で使用できる。また、ペースト以外の形態、具体的には粉末、グリーンシート、タブレット等の状態で使用することもできる。

実施例

[0059] 実施例に基づいて、本発明を詳細に説明する。表１及び２は、本発明の実施例（試料Ｎｏ．１～１２）及び比較例（試料Ｎｏ．１３、１４）を示している。

[0060]

[表1]

		実施例						
		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7
ガラス組成（モル%）	Li_2O	14	8	13	10	15	12	20
	Na_2O							
	K_2O	8	6	13	14	14	12	7
	TeO_2	31	45	50	59	60	62	62
	MoO_3	29	25	20	13	9	10	11
	TiO_2	8	7		4		4	
	Al_2O_3			4				
	CuO	10				2		
	WO_3		9					
	P_2O_5							
	Li_2O+K_2O	22	14	26	24	29	24	27
	$Li_2O+Na_2O+K_2O$	22	14	26	24	29	24	27
	Li_2O/K_2O	1.8	1.3	1.0	0.7	1.1	1.0	2.9
	$TiO_2+Al_2O_3$	8	7	4	4	0	4	0
耐火性フィラー粉末（体積%）		NZP 40	–	ZWP 45	ZWP 40	NZP 45	ZWP 40	ZWP 45
ガラス転移点(℃)		283	292	281	283	280	287	281
熱膨張係数(×10^{-7}/℃)		79	185	78	73	73	72	75
軟化点(℃)		315	333	310	316	305	320	311
流動性		○	○	○	○	○	○	○

[0061]

[表2]

		実施例					比較例	
		No. 8	No. 9	No. 10	No. 11	No. 12	No. 13	No. 14
ガラス組成（モル%）	Li_2O	8	8	6	4	11		14
	Na_2O					3		
	K_2O	8	6	11	4	5	40	14
	TeO_2	63	69	72	76	47	28	25
	MoO_3	12	15	11	15	29	26	35
	TiO_2	5	2		1	5	6	8
	Al_2O_3	1						
	CuO							4
	WO_3							
	P_2O_5	3						
	Li_2O+K_2O	16	14	17	8	16	40	28
	$Li_2O+Na_2O+K_2O$	16	14	17	8	19	40	28
	Li_2O/K_2O	1.0	1.3	0.5	1.0	2.2	0	1.0
	$TiO_2+Al_2O_3$	6	2	0	1	5	6	8
耐火性フィラー粉末（体積%）		NZP 40	NZP 45	ZWP 45	ZWP 45	ZWP 45	ZWP 45	ガラス化せず
ガラス転移点（℃）		294	294	290	301	278	290	
熱膨張係数（$\times 10^{-7}$/℃）		76	70	71	73	74	73	
軟化点（℃）		337	340	330	349	334	330	
流動性		○	○	○	○	○	×（失透）	

[0062] まず、表中に示したガラス組成となるように各種酸化物、炭酸塩等のガラス原料を調合し、ガラスバッチを準備した後、このガラスバッチを白金坩堝に入れ、８００～１０００℃で１～２時間溶融した。次に、溶融ガラスの一部をＴＭＡ（押棒式熱膨張係数測定）用サンプルとしてステンレス製の金型に流し出し、その他の溶融ガラスを水冷ローラーでフィルム状に成形した。なお、耐火性フィラー粉末を含有しないＮｏ．２については、成形後に所定の徐冷処理（アニール）を行うことによりＴＭＡ用サンプルを得た。最後に、フィルム状のガラスをボールミルで粉砕した後、目開き７５μｍの篩を通

過させて、平均粒子径D_{50}が約１０μｍのガラス粉末を得た。

[0063] その後、耐火性フィラー粉末を混合するＮｏ．１、３～１３の試料については、表中に示した通りに、得られたガラス粉末と耐火性フィラー粉末を混合し、混合粉末を得た。

[0064] 耐火性フィラー粉末には、略球状の$Zr_2WO_4(PO_4)_2$（表中ではＺＷＰと表記）、$NbZr(PO_4)_3$（表中ではＮＺＰと表記）を用いた。また、耐火性フィラー粉末の平均粒子径D_{50}は約１０μｍであった。

[0065] 得られた混合粉末を３８０℃にて１０分間焼成し、焼成体を得た。得られた焼成体をＴＭＡ用サンプルとした。

[0066] Ｎｏ．１～１２の試料について、ガラス転移点、熱膨張係数、軟化点、流動性を評価した。

[0067] ガラス転移点及び熱膨張係数（３０～１５０℃）は、ＴＭＡ用サンプルをＴＭＡ装置により測定した。

[0068] 軟化点はマクロ型示差熱分析装置により測定した。測定雰囲気は大気中、昇温速度は１０℃／分とし、室温から測定を開始した。

[0069] 流動性は次のようにして評価した。粉末試料５ｇを、直径２０ｍｍの金型に入れプレス成型した後に、ガラス基板上で３８０℃にて１０分間焼成した。焼成体の流動径が１９ｍｍ以上であるものを「○」、１９ｍｍ未満のものを「×」とした。

[0070] 表から明らかなように、本発明の実施例であるＮｏ．１～１２の試料は、流動性に優れていた。一方、比較例であるＮｏ．１３の試料はK_2Oを過剰に含有、且つTeO_2の含有量が少ないため、焼成時に失透した。Ｎｏ．１４の試料は、MoO_3を過剰に含有し、且つTeO_2の含有量が少ないためガラス化しなかった。

産業上の利用可能性

[0071] 本発明のガラス組成物及び封着材料は、半導体集積回路、水晶振動子、平面表示装置、ＬＤ用ガラス端子や窒化アルミニウム基板の封着に好適である。

請求の範囲

[請求項1] モル％で、Li_2O+K_2O １～３０％、TeO_2 ３０～８０％、MoO_3 ５～３０％を含有することを特徴とするガラス組成物。

[請求項2] モル％で、$Li_2O+Na_2O+K_2O$ １～３０％、TeO_2 ３０～８０％、MoO_3 ５～３０％を含有することを特徴とするガラス組成物。

[請求項3] モル％で、Li_2O １～３０％を含有することを特徴とする請求項１又は２に記載のガラス組成物。

[請求項4] モル比で、Li_2O/K_2Oが０．３～５であることを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載のガラス組成物。

[請求項5] さらに、モル％で、$TiO_2+Al_2O_3$ ０～１０％を含有することを特徴とする請求項１～４のいずれかに記載のガラス組成物。

[請求項6] さらに、モル％で、ＣｕＯ ０～３０％、WO_3 ０～２０％、P_2O_5 ０～１０％を含有することを特徴とする請求項１～５のいずれかに記載のガラス組成物。

[請求項7] 請求項１～６のいずれかに記載のガラス組成物からなるガラス粉末４０～１００体積％と、耐火性フィラー粉末 ０～６０体積％とを含有することを特徴とする封着材料。

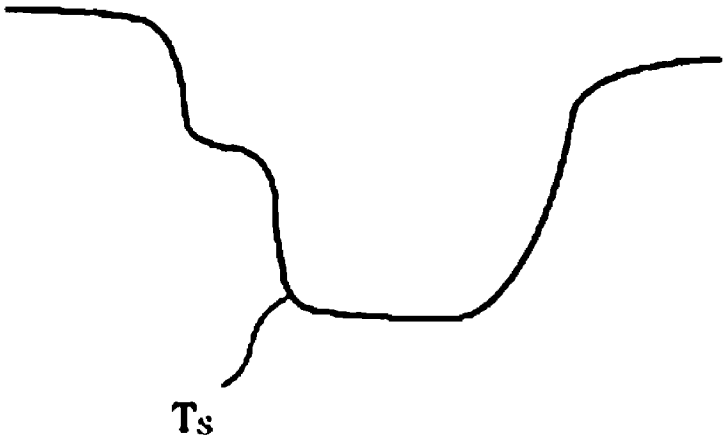
[請求項8] 耐火性フィラー粉末が略球状であることを特徴とする請求項７に記載の封着材料。

[請求項9] 耐火性フィラー粉末が$Zr_2WO_4(PO_4)_2$を含有することを特徴とする請求項７又は８に記載の封着材料。

[請求項10] 水晶振動子用途に使用されることを特徴とする請求項７～９のいずれかに記載の封着材料。

[請求項11] 請求項７～１０のいずれかに記載の封着材料とビークルとを含有することを特徴とする封着材料ペースト。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/023577

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C03C 3/12(2006.01)i; C03C 3/16(2006.01)i; C03C 3/17(2006.01)i; C03C 3/21(2006.01)i; C03C 8/16(2006.01)i; C03C 8/24(2006.01)i
FI: C03C3/12; C03C3/21; C03C8/24; C03C8/16; C03C3/16; C03C3/17

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C03C1/00-14/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020
Registered utility model specifications of Japan 1996-2020
Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
INTERGLAD

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	DI PRATULA, P. E. et al., "Ionic conductivity enhancement achieved by the incorporation of Zn0 in a lithium tellurite glass", J. Non-Cryst. Solids, 30 January 2017, vol. 461, pp. 18-23, DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2017.01.039, in particular, 1. Introduction, the last paragraph, 3. Results, fig. 1-6, table 1	1-3,5,6 4,7-11
X	FRECHERO, M. A. et al., "IR absorption spectra of lithum and silver vanadium-tellurite based glasses", J. Non-Cryst. Solids, 01 October 2007, vol. 353, pp. 2919-2925, DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2007.06.032, 2. Experimental, fig. 3, table 1, in particular, 2. Experimental, fig. 3, table 1	1-3,5,6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
28 August 2020 (28.08.2020)	08 September 2020 (08.09.2020)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/023577

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	SAVIKIN, A. P. et al., "Luminescence of erbium ions in tellurite glasses", J. Solid State Chem., 20 September 2013, vol. 207, pp. 80-86, DOI: 10.1016/j.jssc.2013.09.014, in particular, 2.1 Glass Synthesis, table 1, no. 11, 12	1-3,5,6
X	YUE, J. et al., "Thermally stable mid-infrared fluorotellurite glass with low OH content", J. Non-Cryst. Solids, 14 October 2014, vol. 408, pp. 1-6, DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2014.10.006, in particular, 2.1 Glass preparation, table 1(14)	1,2,5,6
X	CHUNG, W. J. and CHOI, Y. G., "Local Environment Modification of Er3+ Ion in Tellurite Glasses Induced by Mo03", J. Am. Ceram. Soc., 26 April 2010, vol. 93, pp. 1432-1436, DOI: 10.1111/j.1551-2916.2009.03586.x, in particular, II. Experimental Procedure	1,2,5,6
A	JP 2018-123015 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) 09.08.2018 (2018-08-09) entire text	1-11
A	JP 2016-103354 A (NORITAKE CO., LTD.) 02.06.2016 (2016-06-02) entire text	1-11
P,X	JP 2020-059615 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) 16.04.2020 (2020-04-16) paragraphs [0002], [0044]-[0046], [0061], tables 1-2	1,2,5-11
P,X	JP 2020-117421 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) 06.08.2020 (2020-08-06) paragraphs [0044]-[0046], [0059], table 1	1,2,5-9,11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/023577

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2018-123015 A	09 Aug. 2018	(Family: none)	
JP 2016-103354 A	02 Jun. 2016	JP 5816738 B1	
		WO 2016/084915 A1	
		CN 107004457 A	
JP 2020-059615 A	16 Apr. 2020	(Family: none)	
JP 2020-117421 A	06 Aug. 2020	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/023577

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C03C 3/12(2006.01)i; C03C 3/16(2006.01)i; C03C 3/17(2006.01)i; C03C 3/21(2006.01)i; C03C 8/16(2006.01)i; C03C 8/24(2006.01)i
FI: C03C3/12; C03C3/21; C03C8/24; C03C8/16; C03C3/16; C03C3/17

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C03C1/00-14/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２０年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

INTERGLAD

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	DI PRATULA, P.E. et al., Ionic conductivity enhancement achieved by the incorporation of ZnO in a lithium tellurite glass, J. Non-Cryst. Solids, 2017.01.30, Vol. 461, pp. 18-23, DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2017.01.039 特に, 1. Introductionの最終段落, 3. Results, Fig. 1-6, Table 1	1-3,5,6
A		4,7-11
X	FRECHERO, M.A. et al., IR absorption spectra of lithum and silver vanadium-tellurite based glasses, J. Non-Cryst. Solids, 2007.10.01, Vol. 353, pp. 2919-2925, DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2007.06.032, 2. Experimental, Fig. 3, Table 1 特に, 2. Experimental, Fig. 3, Table 1	1-3,5,6
X	SAVIKIN, A.P. et al., Luminescence of erbium ions in tellurite glasses, J. Solid State Chem. , 2013.09.20, Vol. 207, pp. 80-86, DOI: 10.1016/j.jssc.2013.09.014 特に, 2.1 Glass Synthesis, TablelのNo. 11, 12	1-3,5,6

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
"&" 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
28.08.2020	08.09.2020

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）

若土　雅之 4T 3774

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	YUE, J. et al., Thermally stable mid-infrared fluorotellurite glass with low OH content, J. Non-Cryst. Solids, 2014.10.14, Vol. 408, pp. 1-6, DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2014.10.006 特に, 2.1 Glass preparation, Table 1の(14)	1,2,5,6
X	CHUNG, W.J. and CHOI, Y.G., Local Environment Modification of Er3+ Ion in Tellurite Glasses Induced by MoO3, J. Am. Ceram. Soc. , 2010.04.26, Vol. 93, pp. 1432-1436, DOI: 10.1111/j.1551-2916.2009.03586.x 特に, II. Experimental Procedure	1,2,5,6
A	JP 2018-123015 A (日本電気硝子株式会社) 09.08.2018 (2018-08-09) 全文	1-11
A	JP 2016-103354 A (株式会社ノリタケカンパニーリミテド) 02.06.2016 (2016-06-02) 全文	1-11
P, X	JP 2020-059615 A (日本電気硝子株式会社) 16.04.2020 (2020-04-16) 段落[0002],[0044]-[0046],[0061],表1-2	1,2,5-11
E, X	JP 2020-117421 A (日本電気硝子株式会社) 06.08.2020 (2020-08-06) 段落[0044]-[0046],[0059],表1	1,2,5-9,11

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2020/023577

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2018-123015 A	09.08.2018	（ファミリーなし）	
JP 2016-103354 A	02.06.2016	JP 5816738 B1	
		WO 2016/084915 A1	
		CN 107004457 A	
JP 2020-059615 A	16.04.2020	（ファミリーなし）	
JP 2020-117421 A	06.08.2020	（ファミリーなし）	