

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年11月15日 (15.11.2007)

PCT

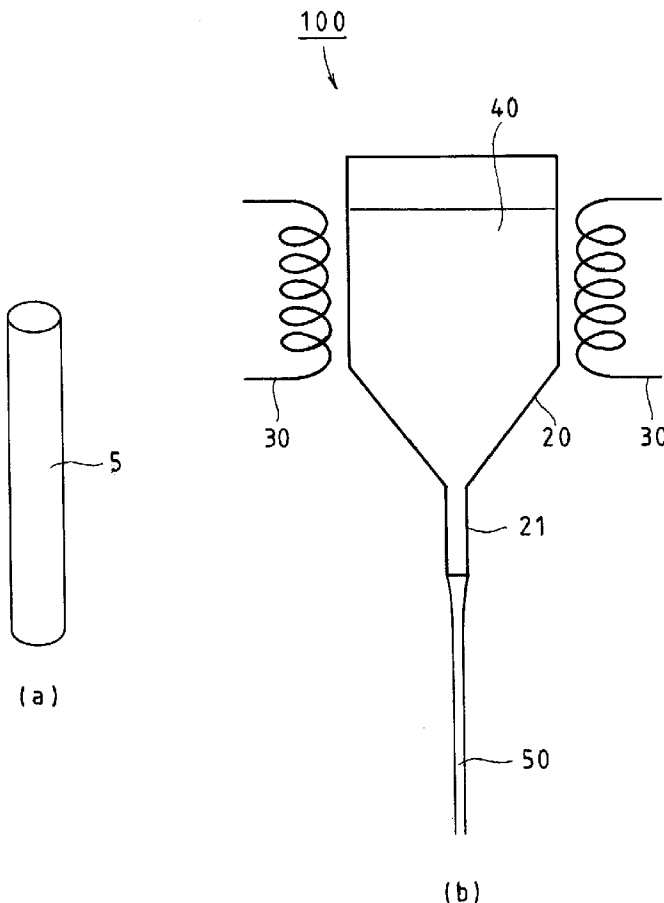
(10) 国際公開番号
WO 2007/129629 A1

- (51) 国際特許分類:
C03C 8/02 (2006.01) H01J 29/87 (2006.01)
C03C 8/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/059264
- (22) 国際出願日: 2007年4月27日 (27.04.2007)
- (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2006-128188 2006年5月2日 (02.05.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本板硝子株式会社 (NIPPON SHEET GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1086321 東京都港区三田三丁目5番27号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤原浩輔 (FUJIWARA, Kosuke) [JP/JP]; 〒1086321 東京都港区三田三丁目5番27号日本板硝子株式会社内 Tokyo (JP). 小山昭浩 (KOYAMA, Akihiro) [JP/JP]; 〒1086321 東京都港区三田三丁目5番27号日本板硝子株式会社内 Tokyo (JP). 神林洋 (KAMBAYASHI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒1086321 東京都港区三田三丁目5番27号日本板硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 鎌田耕一, 外 (KAMADA, Koichi et al.); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満4丁目3番1号トモエマリオビル7階 Osaka (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,

[続葉有]

(54) Title: GLASS COMPOSITION AND GLASS SPACER USING THE SAME

(54) 発明の名称: ガラス組成物およびこれを用いたガラススペーサ



(57) Abstract: Disclosed is a glass composition which has good moldability and hardly causes filed failure when formed into a spacer for an electron beam-excited display. The glass composition comprises components satisfying the following requirements (by mass): $20 \leq \text{SiO}_2 < 40$, $6 < \text{B}_2\text{O}_3 \leq 30$, $0 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 20$, $45 \leq (\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3) \leq 74$, $0 \leq \text{MgO} \leq 15$, $5 \leq \text{CaO} \leq 40$, $0 \leq \text{SrO} \leq 30$, $0 \leq \text{BaO} < 25$, $0 < (\text{SrO} + \text{BaO}) \leq 50$, $20 \leq (\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}) \leq 60$, $0 \leq \text{ZnO} \leq 10$, $0 \leq \text{ZrO}_2 < 10$, $0 \leq \text{La}_2\text{O}_3 \leq 20$, $0 \leq \text{Y}_2\text{O}_3 \leq 10$, $0 \leq \text{TiO}_2 \leq 3$, $1 \leq \text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 12$, $0 \leq \text{Nb}_2\text{O}_5 \leq 10$, $0 \leq \text{Ta}_2\text{O}_5 \leq 10$, and $1 \leq \text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5 \leq 12$, and contains substantially no alkali metal oxide.

(57) 要約: 本発明は、成形性が良好で、電子線励起ディスプレイ用スペーサとした際に電界破壊を起こしにくいガラス組成物を提供する。本発明は、質量%で表して、 $20 \leq \text{SiO}_2 < 40$ 、 $6 < \text{B}_2\text{O}_3 \leq 30$ 、 $0 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 20$ 、 $45 \leq (\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3) \leq 74$ 、 $0 \leq \text{MgO} \leq 15$ 、 $5 \leq \text{CaO} \leq 40$ 、 $0 \leq \text{SrO} \leq 30$ 、 $0 \leq \text{BaO} < 25$ 、 $0 < (\text{SrO} + \text{BaO}) \leq 50$ 、 $20 \leq (\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}) \leq 60$ 、 $0 \leq \text{ZnO} \leq 10$ 、 $0 \leq \text{ZrO}_2 < 10$ 、 $0 \leq \text{La}_2\text{O}_3 \leq 20$ 、 $0 \leq \text{Y}_2\text{O}_3 \leq 10$ 、 $0 \leq \text{TiO}_2 \leq 3$ 、 $1 \leq \text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 12$ 、 $0 \leq \text{Nb}_2\text{O}_5 \leq 10$ 、 $0 \leq \text{Ta}_2\text{O}_5 \leq 10$ 、および $1 \leq \text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5 \leq 12$ の成分を

含有し、アルカリ金属酸化物を実質的に含有しないガラス組成物である。

WO 2007/129629 A1



KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

ガラス組成物およびこれを用いたガラススペーサ

技術分野

[0001] 本発明は、ガラス組成物に関する。本発明はまた、該ガラス組成物を用いたガラススペーサに関し、特に電子線励起ディスプレイに好ましく用いられるガラススペーサに関する。

背景技術

[0002] 自発光型の電子線励起ディスプレイは、電子線源から放出される電子ビームを蛍光体に照射して蛍光を発生させることにより画像を形成し、フラット型ディスプレイとして近年広く実用に供されている。電子線励起ディスプレイは、液晶表示装置に比べると、明るい画像が得られると共に視野角も広いという特徴を有する。

[0003] フラット型電子線励起ディスプレイは、電子ビームを蛍光体に照射して画像を形成するため、電子線源、蛍光体、その他の構成部品を約 10^{-3} Pa以下の圧力雰囲気内の真空容器内に組み込む必要があり、例えば、特開平7-230776号公報に記載された耐大気圧構造の真空容器が提案されている。

[0004] 図2は、フラット型電子線励起ディスプレイの一部を破断した斜視図である。まず、上部には、ガラス基板6の内面に蛍光膜7と加速電極であるメタルバック8の形成されたフェースプレート3が配置されている。フェースプレート3に対向して、リアプレート2が支持枠4を介して、配置されている。リアプレート2には、複数の電子放出素子15がマトリクス状に配置された電子源1が固定されている。電子源1とメタルバック8の間には、電源(図示せず)により高電圧が印加される。リアプレート2と支持枠4、フェースプレート3と支持枠4とは、それぞれ互いにフリットガラス等で封着され、真空容器10を構成している。

[0005] また、真空容器10の内部にはガラススペーサ5が設けられている。ガラススペーサ5は、真空容器10を耐大気圧構造体とするため、必要な数を必要な間隔で配置される。ガラススペーサには、リブと呼ばれる平板状のガラススペーサと、ピラーと呼ばれる柱状のガラススペーサとが存在する。図1では、ガラススペーサ5は、それぞれ、例え

ば、直径0.1mm、高さ1mmの円柱状に加工されている。

- [0006] このガラススペーサを精度良く製造する方法として、特開2000-203857号公報では、断面形状がガラススペーサの所望の断面形状とほぼ相似形である母材ガラスを準備し、この母材ガラスをその粘度が 10^5 dPa·sec \sim 10^9 dPa·sec (10^5 poise \sim 10^9 poise)になるように加熱しつつ延伸する方法が提案されている。この方法は、リドロー法とも呼ばれる。この方法によれば、母材ガラスと延伸ガラスとの断面形状の相似性の程度を向上させ、容易に所望形状のガラススペーサを製造することができる。
- [0007] また、円柱状のガラススペーサ等は、ノズルを有する耐火容器中で熔融されたガラス素地を、ノズルより引き出す方法によっても、精度良く製造することができる。この方法は、直接紡糸法とも呼ばれるものである。直接紡糸法は、同時にガラススペーサを連続して大量に製造することができ、また、最も精度良く円柱状のガラススペーサを製造することができる方法である。
- [0008] ガラススペーサに関する先行技術としては、特表2003-526187号公報に記載のガラススペーサが挙げられる。この文献においては、体積抵抗率が $10^5\sim 10^{13}$ $\Omega\cdot\text{cm}$ のガラススペーサが記載されている。また、ガラススペーサが、25 \sim 75モル%の SiO_2 、および1 \sim 30モル%の遷移元素化合物を含み、さらに5 \sim 10モル%のアルカリ金属化合物を含むことを推奨しており、実施例においてもアルカリ金属化合物を含むスペーサが用いられている。
- [0009] 電子線励起ディスプレイ素子用ガラススペーサは、真空容器の前面板と背面板との間で両者の間隔を一定に保つものである。このガラススペーサは電子放出素子に晒される。このため、ガラススペーサを構成するガラスにアルカリ金属酸化物が多量に含まれていると、バイアス電圧でアルカリ金属イオンが偏在することにより、電界破壊が起こるといった問題がある。また、アルカリ金属酸化物が多量に含まれていると、ヤング率の高いガラスを得ることができなくなる。さらに、ガラスの耐熱性も低下する。
- [0010] そこで、アルカリ金属酸化物を含まないガラススペーサとして、特開2002-104839号公報には、アルカリ金属酸化物を実質的に含有せず、また、複数の酸化状態で存在する遷移金属の酸化物も含有しない組成を有する電子線励起ディスプレイ素子用ガラススペーサが記載されている。

- [0011] 特開2004-43288号公報には、 $(\text{TiO}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{SnO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{WO}_3 + \text{CeO}_2)$ の含有率が10モル%以上である組成を有するガラス、および当該ガラスからなるスペーサを有するフィールドエミッションディスプレイ装置が記載されている。当該文献の実施例では、ガラススペーサは15モル%以上の Nb_2O_5 を含んでいる。
- [0012] 特開2004-71158号公報には、30~80モル%の SiO_2 、および10~40モル%の遷移金属の酸化物を含む組成を有する電子線励起型ディスプレイ用ガラススペーサが記載されている。
- [0013] 特開2005-263613号公報には、 SiO_2 および TiO_2 の含有率の合計が50~80モル%、具体的には、 SiO_2 の含有率が20~50モル%、および TiO_2 の含有率が25~45モル%であるガラススペーサおよびその製造方法、ならびにフィールドエミッションディスプレイが記載されている。
- [0014] これらのガラススペーサは、電界破壊は抑制されており、品質においては十分なものであった。しかし、ガラススペーサは、上記のようにして引張力をかけて製造されるものであり、これらのガラススペーサは、製造時に成形しにくい場合があり、成形性に改善の余地があった。

発明の開示

- [0015] 本発明の目的は、成形性が良好で、電子線励起ディスプレイ用スペーサとした際に電界破壊を起こしにくいガラス組成物を提供することにある。本発明のもう一つの目的は、該ガラス組成物からなるガラススペーサおよびそれを備えた電子線励起ディスプレイを提供することにある。
- [0016] 本発明は、質量%で表して、
- $$20 \leq \text{SiO}_2 < 40、$$
- $$6 < \text{B}_2\text{O}_3 \leq 30、$$
- $$0 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 20、$$
- $$45 \leq \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 74、$$
- $$0 \leq \text{MgO} \leq 15、$$
- $$5 \leq \text{CaO} \leq 40、$$
- $$0 \leq \text{SrO} \leq 30、$$

$$0 \leq \text{BaO} < 25、$$

$$0 < (\text{SrO} + \text{BaO}) \leq 50、$$

$$20 \leq (\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}) \leq 60、$$

$$0 \leq \text{ZnO} \leq 10、$$

$$0 \leq \text{ZrO}_2 < 10、$$

$$0 \leq \text{La}_2\text{O}_3 \leq 20、$$

$$0 \leq \text{Y}_2\text{O}_3 \leq 10、$$

$$0 \leq \text{TiO}_2 \leq 3、$$

$$1 \leq \text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 12、$$

$$0 \leq \text{Nb}_2\text{O}_5 \leq 10、$$

$$0 \leq \text{Ta}_2\text{O}_5 \leq 10、および$$

$$1 \leq \text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5 \leq 12$$

の成分を含有し、アルカリ金属酸化物を実質的に含有しないガラス組成物である。

[0017] 本発明はまた、このガラス組成物からなるガラススペーサである。

[0018] 本発明はさらに、真空容器と、前記真空容器の内部に配置された電子放出素子およびガラススペーサとを備え、前記ガラススペーサが上記のガラス組成物からなる電子線励起ディスプレイである。

[0019] 本発明によるガラス組成物は、電界破壊を起こしにくく、成形性が良好である。したがって、このガラス組成物を成形してなるガラススペーサは、電子線励起ディスプレイ用途に好適である。このガラススペーサを備える電子線励起ディスプレイは、ガラススペーサにおいて電界破壊が起こりにくい。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]本発明によるガラススペーサと、その製造装置を説明する模式図である。

[図2]フラット型電子線励起ディスプレイの一部を破断した斜視図である。

発明を実施するための最良の形態

[0021] 以下、本発明の実施の形態について説明する。

[ガラス組成物]

まず、本発明によるガラス組成物について、以下詳細に説明する。なお、本明細書

において%表示は、特に断りのない限り、質量%を意味する。

[0022] (SiO_2)

二酸化ケイ素(SiO_2)は、ガラスの骨格を形成する必須の主成分である。また、ガラスの失透温度および粘度を調整する成分であり、さらに化学的耐久性のうち特に耐酸性を向上させる成分でもある。 SiO_2 の含有率が20%未満の場合は、失透温度が上昇するため、ガラススペーサの形状に成形することが難しくなる。また、40%以上の場合も、失透温度が上昇するため、ガラススペーサの形状に成形することが難しくなる。

したがって、 SiO_2 の下限は、20%以上であり、23%以上であることが好ましく、25%以上であることがより好ましく、27%以上であることが最も好ましい。また、 SiO_2 の上限は、40%未満であり、35%以下であることが好ましい。

[0023] (B_2O_3)

三酸化ホウ素(B_2O_3)は、ガラスの骨格を形成する成分であり、ガラスの失透温度および粘度を調整する成分でもある。また、ガラスの熔解助剤としても使用される。 B_2O_3 の含有率が6%以下の場合には、ガラスの熔解助剤としての効果を得ることができない。一方、30%を超えると、ガラスが分相し易くなり、さらにガラスの化学的耐久性も悪化する。

したがって、 B_2O_3 の下限は、6%超であり、8%以上であることが好ましく、10%以上であることがより好ましい。 B_2O_3 の上限は、30%以下であり、25%以下であることが好ましく、20%以下であることがより好ましい。

[0024] (Al_2O_3)

酸化アルミニウム(Al_2O_3)は、ガラスの骨格を形成する成分であり、ガラスの失透温度および粘度を調整する成分でもある。また、化学的耐久性のうち特に耐水性を向上させる成分でもある。一方で、 Al_2O_3 は、化学的耐久性のうち耐酸性を悪化させる成分でもある。 Al_2O_3 の含有率が20%を超えると、ガラスの融点が高くなり、原料を均一に熔解することが困難になる。また、失透温度が上昇するため、ガラススペーサの形状に成形することが難しくなる。

したがって、 Al_2O_3 は含まなくてもよいが、含むことが好ましく、その下限は、3%以

上であることが好ましく、5%以上であることがより好ましい。 Al_2O_3 の上限は、20%以下であり、15%以下であることが好ましく、12%以下であることがより好ましく、10%以下であることが最も好ましい。

[0025] $(\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3)$

ガラス骨格を形成する成分である、 SiO_2 、 B_2O_3 および Al_2O_3 との合計含有率 ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$) が、ガラスの成形性にとって、重要である。

$(\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ が45%未満であると、失透温度が上昇するため、ガラススペーサとして成形することが難しくなる。また、ガラスの化学的耐久性が悪化する。一方、74%を超えると、ガラスの融点が高くなり、原料を均一に溶解することが困難になる。また、失透温度が上昇するため、ガラススペーサとして成形することが難しくなる。したがって、 $(\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ の下限は、45%以上であり、48%以上であることが好ましい。 $(\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ の上限は、74%以下であり、70%以下であることが好ましく、65%以下であることがより好ましく、60%以下であることが最も好ましい。

[0026] $(\text{MgO}, \text{CaO}, \text{SrO}, \text{BaO})$

アルカリ土類酸化物 (MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO) は、ガラスの失透温度および粘度を調整する成分であり、ガラスの熱膨張率およびヤング率を向上させる成分でもある。特に酸化ストロンチウム (SrO) および酸化バリウム (BaO) は、ガラスの失透温度を低下させる効果が高い。

[0027] 酸化マグネシウム (MgO) の含有率が15%を超えると、失透温度が上昇するため、ガラススペーサの形状に成形することが難しくなる。

したがって、 MgO は含まなくてもよく、 MgO の上限は、15%以下であり、10%以下であることが好ましく、5%以下であることがより好ましい。

[0028] 酸化カルシウム (CaO) の含有率が5%未満では、ガラスの失透温度および粘性を調整するのに十分な効果を得ることができない。一方、40%を超えると、失透温度が上昇するため、ガラススペーサの形状に成形することが難しくなる。

したがって、 CaO の下限は、5%以上であり、10%超であることが好ましい。また、 CaO の上限は、40%以下であり、30%未満であることが好ましい。

[0029] 酸化ストロンチウム(SrO)の含有率が30%を超えると、失透温度が上昇するため、ガラススペーサを形成することが難しくなる。

したがって、SrOは含まなくてもよいが、含むことが好ましく、その下限は、5%以上であることが好ましい。また、SrOの上限は、30%以下であり、20%以下であることが好ましい。

[0030] 酸化バリウム(BaO)の含有率が25%以上の場合は、失透温度が上昇するため、ガラススペーサを形成することが難しくなる。

したがって、BaOは含まなくてもよく、BaOの上限は、25%未満であり、20%以下であることが好ましく、15%以下であることがより好ましい。

[0031] (SrO+BaO)

ガラスの失透温度および粘度を調整する成分である、SrOとBaOとの合計含有率(SrO+BaO)が、ガラスの成形性にとって重要である。

SrOとBaOとを、全く含まないときには、失透温度および粘度の調整が十分にできない。一方、(SrO+BaO)は、50%を超えると、失透温度が上昇するため、ガラススペーサの形状に成形することが難しくなる。

したがって、(SrO+BaO)の下限は、そのいずれかを必ず含み、5%以上であることが好ましい。また、(SrO+BaO)の上限は、50%以下であり、30%以下であることが好ましく、25%未満であることがより好ましく、20%以下であることが最も好ましい。

[0032] (MgO+CaO+SrO+BaO)

アルカリ土類金属酸化物(MgO、CaO、SrO、BaO)の合計含有率である(MgO+CaO+SrO+BaO)が20%未満の場合は、失透温度および粘度の調整が十分にできない。一方、(MgO+CaO+SrO+BaO)が60%を超えると、失透温度が上昇するため、ガラススペーサの形状に成形することが難しくなる。

したがって、(MgO+CaO+SrO+BaO)の下限は、20%以上であり、25%以上であることが好ましい。また、(MgO+CaO+SrO+BaO)の上限は、60%以下であり、50%以下であることが好ましく、45%以下であることがより好ましく、40%以下であることが最も好ましい。

[0033] (ZnO)

酸化亜鉛 (ZnO) は、ガラスの失透温度および粘度を調整する成分である。ZnOの含有率が10%を超えると、失透温度が上昇するため、ガラススペーサの形状に成形することが難しくなる。

したがって、ZnOは含まなくてもよく、ZnOの上限は、10%以下であり、5%以下であることが好ましい。

[0034] (Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O)

ガラス中にアルカリ金属酸化物を含有率すると、電子線励起ディスプレイにおいて電界破壊が起こる可能性がある。したがって、アルカリ金属酸化物は、本発明のガラス組成物には実質的に含有されない。

[0035] (ZrO_2)

酸化ジルコニウム (ZrO_2) は、ガラスの化学的耐久性を向上させる。また、ガラスの耐熱性能も向上させる。しかし、 ZrO_2 の含有率が、10%以上の場合は、ガラスの失透温度が上昇するため、ガラススペーサの形状に成形することが難しくなる。

したがって、 ZrO_2 は含まなくてもよく、 ZrO_2 の上限は、10%未満であり、5%以下であることが好ましい。

[0036] (La_2O_3)

酸化ランタン (La_2O_3) は、ガラスの失透温度および粘度を調整する成分であり、ガラスのヤング率を向上させる成分である。 La_2O_3 の含有率が20%を超えると、失透温度が上昇するため、ガラススペーサの形状に成形することが難しくなる。

したがって、 La_2O_3 は含まなくてもよいが、含むことが好ましく、 La_2O_3 の上限は、20%以下であり、15%以下であることが好ましく、12%以下であることがより好ましく、10%以下であることが最も好ましい。

[0037] (Y_2O_3)

酸化イットリウム (Y_2O_3) は、ガラスの失透温度および粘度を調整する成分であり、ガラスのヤング率を向上させる成分である。 Y_2O_3 の含有率が10%を超えると、失透温度が上昇するため、ガラススペーサの形状に成形することが難しくなる。

したがって、 Y_2O_3 は含まなくてもよく、 Y_2O_3 の上限は、10%以下であり、5%以下であることが好ましい。

[0038] (複数の酸化状態で存在する遷移金属の酸化物)

従来のガラススペーサには、電子伝導性を付与するために、複数の酸化状態で存在する遷移金属、例えばTi、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Nbなどの酸化物を含んでいた。しかし、これら遷移金属の酸化物などをガラスに多量に含有させると、ガラスの失透温度が上昇し、ガラススペーサを成形し難くなっていた。そこで本発明では、酸化鉄の含有量を調整し、Fe以外の遷移金属の酸化物の含有量を制限した。

[0039] (TiO_2)

酸化チタン(TiO_2)は、ガラスの電気特性を調整する成分であり、またガラスの失透温度および粘度を調整する成分でもある。 TiO_2 の含有率が3%を超える場合は、ガラスの失透温度が上昇するため、ガラススペーサの形状に成形することが難しくなる。

したがって、 TiO_2 は含まなくてもよく、 TiO_2 の上限は、3%以下であり、2%以下であることが好ましく、1%以下であることがより好ましく、実質的に含有させないことが最も好ましい。

[0040] (Fe_2O_3)

通常、ガラス中の鉄分(Fe)は、ガラスの電気特性を調整する成分であり、またガラスの失透温度および粘度を調整する成分でもある。 Fe_2O_3 に換算した含有率が1%未満のときは、ガラスが十分な電子伝導性を示さない。また、 Fe_2O_3 に換算した含有率が12%を超えると、ガラスの失透温度が上昇するため、ガラススペーサの形状に成形することが難しくなる。

したがって、鉄分(Fe)の下限は、 Fe_2O_3 に換算して、1%以上であり、2%以上であることが好ましく、3%以上であることがより好ましい。また、 Fe_2O_3 の上限は、12%以下であり、10%未満であることが好ましく、9%以下であることがより好ましく、8%以下であることが最も好ましい。

[0041] (Nb_2O_5)

五酸化ニオブ(Nb_2O_5)は、ガラスの失透温度および粘度を調整する成分であり、またガラスのヤング率を向上させる成分である。さらにガラスの電気特性を調整する成分でもある。 Nb_2O_5 の含有率が10%を超えると、失透温度が上昇するため、ガラススペーサの形状に成形することが難しくなる。

したがって、 Nb_2O_5 は含まなくてもよく、 Nb_2O_5 の上限は、10%以下であり、8%以下であることが好ましく、6%以下であることがより好ましく、5%以下であることが最も好ましい。

[0042] (Ta_2O_5)

五酸化タンタル(Ta_2O_5)は、ガラスの失透温度および粘度を調整する成分であり、またガラスのヤング率を向上させる成分である。さらにガラスの電気特性を調整する成分でもある。 Ta_2O_5 の含有率が10%を超えると、失透温度が上昇するため、ガラススペーサの形状に成形することが難しくなる。

したがって、 Ta_2O_5 は含まなくてもよく、 Ta_2O_5 の上限は、10%以下であり、8%以下であることが好ましく、6%以下であることがより好ましく、5%以下であることが最も好ましい。

[0043] ($\text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5$)

TiO_2 、 Fe_2O_3 、 Nb_2O_5 および Ta_2O_5 の合計含有率である($\text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5$)は、ガラスの電気特性を調整する成分であり、またガラスの失透温度および粘度を調整する成分でもある。($\text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5$)が1%未満のときは、ガラスが十分な電子伝導性を示さない。また、($\text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5$)が12%を超えると、ガラスの失透温度が上昇するため、ガラススペーサの形状に成形することが難しくなる。

したがって、($\text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5$)の下限は、1%以上であり、2%以上であることが好ましく、3%以上であることがより好ましい。また、($\text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5$)の上限は、12%以下であり、10%未満であることが好ましく、9%以下であることがより好ましく、8%以下であることが最も好ましい。

[0044] (V_2O_5)

さらに、五酸化バナジウム(V_2O_5)の原料は、取り扱いに配慮が必要なものもある。 V_2O_5 は、実質的に含有させないことが好ましい。

[0045] (MnO)

さらに、酸化マンガン(MnO)の原料は、取り扱いに配慮が必要なものもある。 MnO は、実質的に含有させないことが好ましい。

[0046] (F、 P_2O_5)

フッ素(F)、五酸化リン(P_2O_5)は、揮発し易いため、熔融時に飛散する可能性がある。本発明においては、実質的に含有させないことが好ましい。

[0047] (PbO)

さらに、酸化鉛(PbO)の原料は、取り扱いに配慮が必要なものもある。PbOは、実質的に含有させないことが好ましい。

[0048] 本発明において、物質を実質的に含有させないとは、例えば工業用原料により不可避免的に混入される場合を除き、意図的に含ませないことを意味する。具体的には、0.1%未満の含有量をいう。好ましくは、0.05%未満、より好ましくは、0.03%未満の含有量をいう。

[0049] 本発明のガラス組成物は、常法に従い、公知のガラス材料を混合し、加熱して熔融後、冷却して得ることができる。この際、ガラス組成物の用途に応じて、適宜成形、粉碎等を行うとよい。

[0050] 本発明のガラス組成物は、特に電子線励起ディスプレイ用のガラススペーサ用途に有用である。本発明のガラス組成物は、直接紡糸法等のガラススペーサの製造方法において優れた成形性を発揮し、また、本発明のガラス組成物からなる電子線励起ディスプレイ用ガラススペーサは、電界破壊を起こしにくいものとなる。

[0051] [ガラススペーサ]

本発明のガラススペーサは、上記のガラス組成物からなる。本発明のガラススペーサの各物性について、以下詳細に説明する。

[0052] (温度特性)

直接紡糸法でガラススペーサを製造する場合、紡糸時の熔融ガラスの粘度が100 dPa·sec～1000 dPa·sec(100 poise～1000 poise)であるように、ガラスの温度が調整される。ここで、ガラスの粘度が100 dPa·secであるときの温度が失透温度未満であると、ガラス成形時に失透(熔融ガラス素地中に生成し、成長した結晶により白濁を生じること)が起こりやすくなる。ガラススペーサ中に、生成した結晶が存在することは、ガラススペーサの特性上および寸法精度上好ましくない。また、成形性にも悪影響を及ぼす。したがって、上記ガラス組成物の粘度が100 dPa·secであるときの温度から、

上記ガラス組成物の失透温度を引いた温度差が、0°C以上であることが好ましい。この場合、ガラス成形時に失透が生じ難くなり、より均質なガラススペーサが高い歩留まりで製造できるようになる。当該温度差は、より好ましくは10°C以上であり、さらに好ましくは20°C以上であり、最も好ましくは30°C以上である。ガラスの粘度が100 dPa・secであるときの温度は、例えば、白金球引き上げ法により求めることができる。失透温度は、例えば、温度勾配をつけた電気炉でガラスを加熱し、結晶の出現した位置での電気炉の温度のうちの最高の温度として求めることができる。

[0053] さらに、ガラススペーサは、ガラス転移点が高いほど耐熱性が高く、高温加熱を伴う加工に対して変形し難くなる。ガラス転移点が550°C以上であれば、ディスプレイガラスの製造工程における高温加熱により、形状が変化することがない。したがって、ガラス組成物のガラス転移点は、550°C以上であることが好ましく、580°C以上であることがより好ましく、600°C以上であることがさらに好ましい。なお、上記のガラス組成範囲内にあるガラス組成物のガラス転移点のうちの最高の温度値が、ガラス転移点の上限となる。ガラス転移点は、例えば、熱機械測定(TMA)により求めることができる。

[0054] ガラススペーサは、その平均線膨張係数とディスプレイガラス基板の熱膨張係数との差が小さいほど、ガラススペーサがディスプレイ基板より剥がれ難くなる。一般的に、ディスプレイガラス基板の50~350°Cにおける平均線膨張係数は、 $80\sim 90 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ である。したがって、ガラススペーサの50~350°Cにおける平均線膨張係数は、下限として、 $70 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以上であることが好ましく、 $75 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以上であることがより好ましく、 $80 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以上であることがさらに好ましい。また、ガラススペーサの50~350°Cにおける平均線膨張係数は、上限として、 $100 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以下であることが好ましく、 $95 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以下であることがより好ましく、 $90 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以下であることがさらに好ましい。平均線膨張係数は、例えば、熱機械測定(TMA)により求めることができる。

[0055] (ヤング率)

また、ガラススペーサは、ヤング率が高いほど電子線励起ディスプレイに十分な機械的な強度を与えることができる。ガラス組成物のヤング率は、85GPa以上であることが好ましく、90GPa以上であることがより好ましく、95GPa以上であることがさらに好

ましく、100GPa以上であることが最も好ましい。なお、上記のガラス組成範囲内にあるガラス組成物のヤング率のうちの最高値が、ヤング率の上限となる。ヤング率は、例えば、超音波法により求めることができる。

[0056] (体積抵抗率)

さらに、ガラススペーサは、体積抵抗率が低すぎると電子が流れすぎる。また、体積抵抗率が高すぎるとガラススペーサが帯電し易くなる。ガラススペーサの体積抵抗率は、下限として、25°Cにおいて $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることが好ましく、 $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることがより好ましく、 $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることがさらに好ましく、 $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることが最も好ましい。また、ガラススペーサの体積抵抗率は、上限として、25°Cにおいて $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましく、 $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることがより好ましい。体積抵抗率は、例えば、JIS C 2141(1992)に準拠した三端子法により求めることができる。

[0057] [ガラススペーサの製造方法]

本発明のガラススペーサは、上記ガラス組成物を用い、リドロー法、直接紡糸法等の公知方法により製造することができる。特に、直接紡糸法が、上記ガラス組成物の成形性および得られるスペーサの寸法精度の観点から、好適である。具体的には、ノズルを有する耐火容器中で、上記ガラス組成物からなるガラス素地を熔融し、熔融したガラス素地をノズルより直接引き出してまず母材を作製すればよい。そして、当該母材を所定の長さに精密に切断してガラススペーサとすればよい。

[0058] 上記のガラス組成物は、成形性に優れるため、当該製造方法においては、従来の製造方法よりも歩留まりを高くすることができる。また、得られたガラススペーサは、電子線励起ディスプレイ用途において電界破壊を起こしにくいものとなる。

[0059] [ガラススペーサの形状]

本発明によるガラススペーサは、電子線励起ディスプレイ用途に特に好適なものである。その形状については、特に制限はなく、円柱状でも平板上であってもよい。本発明によるガラススペーサの形状としては、円柱状が好ましい(図1(a)に示したガラススペーサ5を参照)。

[0060] [電子線励起ディスプレイ]

本発明の電子線励起ディスプレイは、真空容器と、真空容器の内部に配置された電子放出素子およびガラススペーサとを備え、当該ガラススペーサが上記のガラス組成物からなる電子線励起ディスプレイである。具体的には、例えば、図2に示す構成の電子線励起ディスプレイにおいて、ガラススペーサ5を上記のガラス組成物からなるガラススペーサに置き換えて構成すればよい。このような電子線励起ディスプレイにおいては、電界破壊が起こりにくくなる。

[0061] 以下、実施例1～21、および比較例1～18を用いて、本発明をより具体的に説明する。

[0062] (実施例1～21、比較例1～18)

表1A、表2A、表3A、表4A、表5Aにそれぞれ示した組成となるように、珪砂などの通常のガラス原料を調合して、実施例および比較例毎にバッチを作製した。このバッチを電気炉で用いて1200～1500℃まで加熱し、熔融させ、組成が均一になるまで約4時間そのまま維持した。その後、熔融したガラスを鉄板上に流し出し、電気炉中で緩やかに常温まで冷却することで徐冷し、ガラスサンプルを得た。なお、これらの表中のガラス組成は、すべて質量%で表示した値である。

[0063] また、表1B、表2B、表3B、表4B、表5Bでは、実施例1～21および比較例1～18のそれぞれの組成を、mol%で表示した。これら実施例は、mol%で表示した組成を基本に考えられたものである。しかし、先行文献では、多くのガラス組成が質量%(重量%)にて表示されているので、これとの対比の容易さを考慮して、本明細書では質量%表示を基本としたものである。mol%表示の組成によれば、これら実施例の意図が容易に理解されよう。

[0064] このように作製したガラスについて、熱膨張曲線から平均線膨張係数、およびガラス転移点を求めた。また、シングアラウンド法によりガラス中を伝播する縦波速度および横波速度と、アルキメデス法により測定したガラスの密度からヤング率を求めた。さらに、通常の白金球引き上げ法により粘度と温度の関係を調べて、その結果からガラスの粘度が100dPa・secであるときの温度を求めた。そして、粒径1.0mm～2.8mmに粉砕したガラスを白金ボートに入れ、温度勾配(900℃～1400℃)のついた電気炉にて2時間加熱し、結晶の出現位置に対応する電気炉の最高温度から失透温

度を求めた。体積抵抗率は、JIS C 2141(1992)に準拠した三端子法により求めた

。

これらの測定結果を、表1A、表2A、表3A、表4A、表5Aに併せて示す。

[0065] [表1A]

組成 [質量%]	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
SiO ₂	32.84	36.38	29.33	29.60	32.35	30.38	30.85	30.10	28.46
B ₂ O ₃	12.45	8.62	16.25	18.34	13.49	12.47	12.87	12.56	11.87
Al ₂ O ₃	7.03	7.07	7.00	4.21	6.59	7.04	6.29	6.14	5.80
SiO ₂ +B ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃	52.32	52.07	52.58	52.15	52.43	49.89	50.01	48.80	46.13
MgO	2.25	2.26	2.23	2.25	-	2.25	-	-	-
CaO	22.62	22.74	22.50	22.71	15.35	25.01	14.64	14.28	7.06
SrO	5.04	5.07	5.01	5.06	15.55	5.05	5.16	-	11.91
BaO	-	-	-	-	-	-	14.31	21.43	20.26
SrO+BaO	5.04	5.07	5.01	5.06	15.55	5.05	19.47	21.43	32.17
MgO+CaO+SrO+BaO	29.91	30.07	29.74	30.02	30.90	32.31	34.11	35.71	39.23
ZnO	1.16	1.16	1.15	1.16	1.08	1.16	1.03	1.01	0.95
ZrO ₂	0.94	0.95	0.94	0.95	0.89	0.95	0.84	0.82	0.78
La ₂ O ₃	8.99	9.04	8.94	9.02	8.43	9.01	8.04	7.84	7.41
Y ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TiO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	6.68	6.71	6.64	6.70	6.26	6.69	5.97	5.82	5.51
Nb ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ta ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TiO ₂ +Fe ₂ O ₃ +Nb ₂ O ₅ +Ta ₂ O ₅	6.68	6.71	6.64	6.70	6.26	6.69	5.97	5.82	5.51
ヤング率 [GPa]	100	99	100	101	96	99	92	91	89
平均線膨張係数 [×10 ⁻⁷ /°C]	77	76	77	77	78	80	76	78	82
ガラス転移点 [°C]	650	664	649	641	639	648	645	642	635
失透温度 [°C]	985	1097	959	917	957	1012	995	1035	1029
100 dPa·secにおける温度 [°C]	1041	1102	987	961	1040	1030	1047	1050	1059
100 dPa·secにおける温度 と失透温度の差 [°C]	56	5	28	44	83	18	52	15	30
体積抵抗率 (25°C) [Ω·cm]	2.2E+14	9.5E+13	8.2E+14	1.6E+15	6.5E+14	4.1E+14	3.8E+14	4.4E+14	4.7E+14

[0066] [表1B]

組成 [mol%]	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
SiO ₂	39.22	43.22	35.22	35.22	41.22	37.22	41.22	41.22	41.22
B ₂ O ₃	12.84	8.84	16.84	18.84	14.84	12.84	14.84	14.84	14.84
Al ₂ O ₃	4.95	4.95	4.95	2.95	4.95	4.95	4.95	4.95	4.95
SiO ₂ +B ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃	57.01	57.01	57.01	57.01	61.01	55.01	61.01	61.01	61.01
MgO	4.00	4.00	4.00	4.00	-	4.00	-	-	-
CaO	28.95	28.95	28.95	28.95	20.95	30.95	20.95	20.95	10.95
SrO	3.49	3.49	3.49	3.49	11.49	3.49	4.00	-	10.00
BaO	-	-	-	-	-	-	7.49	11.49	11.49
SrO+BaO	3.49	3.49	3.49	3.49	11.49	3.49	11.49	11.49	21.49
MgO+CaO+SrO+BaO	36.44	36.44	36.44	36.44	32.44	38.44	32.44	32.44	32.44
ZnO	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02
ZrO ₂	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55
La ₂ O ₃	1.98	1.98	1.98	1.98	1.98	1.98	1.98	1.98	1.98
Y ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TiO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
Nb ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ta ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TiO ₂ +Fe ₂ O ₃ +Nb ₂ O ₅ +Ta ₂ O ₅	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00

[0067] [表2A]

組成 [質量%]	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18
SiO ₂	32.95	33.01	34.76	32.45	32.78	28.74	32.36	31.98	35.50
B ₂ O ₃	12.50	12.52	13.35	12.31	12.43	21.20	12.27	12.13	12.81
Al ₂ O ₃	7.06	7.07	7.54	6.95	7.02	-	6.93	6.85	7.23
SiO ₂ +B ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃	52.51	52.60	55.65	51.71	52.23	49.94	51.56	50.96	55.54
MgO	2.25	2.26	2.41	2.22	2.24	2.25	2.21	2.19	2.31
CaO	23.51	23.17	25.92	21.97	22.20	22.70	21.91	21.65	23.27
SrO	5.06	5.07	5.40	4.98	5.03	5.06	4.97	4.91	5.18
BaO	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SrO+BaO	5.06	5.07	5.40	4.98	5.03	5.06	4.97	4.91	5.18
MgO+CaO+SrO+BaO	30.82	30.50	33.73	29.17	29.47	30.01	29.09	28.75	30.76
ZnO	-	1.16	1.24	1.14	1.15	1.16	1.14	1.13	1.19
ZrO ₂	0.95	-	1.01	0.93	0.94	0.95	0.93	0.92	0.97
La ₂ O ₃	9.02	9.04	-	8.88	8.98	9.02	8.86	8.75	9.25
Y ₂ O ₃	-	-	-	1.55	-	-	-	-	-
TiO ₂	-	-	-	-	0.56	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	6.70	6.71	8.35	6.60	6.66	8.93	6.58	6.50	2.29
Nb ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	1.83	-	-
Ta ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-	3.00	-
TiO ₂ +Fe ₂ O ₃ +Nb ₂ O ₅ +Ta ₂ O ₅	6.70	6.71	8.35	6.60	7.22	8.93	8.41	9.50	2.29
ヤング率 [GPa]	99	99	99	100	100	103	99	99	98
平均線膨張係数 [×10 ⁻⁷ /°C]	81	78	77	78	76	80	77	78	76
ガラス転移点 [°C]	653	644	644	650	652	634	644	652	645
失透温度 [°C]	1031	1020	1026	1005	1013	908	1002	1012	1010
100 dPa·secにおける温度 [°C]	1037	1036	1034	1038	1038	931	1036	1039	1063
100 dPa·secにおける温度 と失透温度の差 [°C]	6	16	8	33	25	23	34	27	53
体積抵抗率 (25°C) [Ω·cm]	2.5E+14	2.1E+14	1.4E+14	2.8E+14	2.7E+14	2.0E+15	3.0E+14	4.4E+14	1.3E+15

[0068] [表2B]

組成 [mol %]	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18
SiO ₂	39.22	39.22	38.72	39.22	39.22	34.22	39.22	39.22	41.22
B ₂ O ₃	12.84	12.84	12.84	12.84	12.84	21.79	12.84	12.84	12.84
Al ₂ O ₃	4.95	4.95	4.95	4.95	4.95	-	4.95	4.95	4.95
SiO ₂ +B ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃	57.01	57.01	56.51	57.01	57.01	56.01	57.01	57.01	59.01
MgO	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
CaO	29.97	29.50	30.93	28.45	28.45	28.95	28.45	28.45	28.95
SrO	3.49	3.49	3.49	3.49	3.49	3.49	3.49	3.49	3.49
BaO	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SrO+BaO	3.49	3.49	3.49	3.49	3.49	3.49	3.49	3.49	3.49
MgO+CaO+SrO+BaO	37.46	36.99	38.42	35.94	35.94	36.44	35.94	35.94	36.44
ZnO	-	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02
ZrO ₂	0.55	-	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55
La ₂ O ₃	1.98	1.98	-	1.98	1.98	1.98	1.98	1.98	1.98
Y ₂ O ₃	-	-	-	0.50	-	-	-	-	-
TiO ₂	-	-	-	-	0.50	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	3.00	3.00	3.50	3.00	3.00	4.00	3.00	3.00	1.00
Nb ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	0.50	-	-
Ta ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-	0.50	-
TiO ₂ +Fe ₂ O ₃ +Nb ₂ O ₅ +Ta ₂ O ₅	3.00	3.00	3.50	3.00	3.50	4.00	3.50	3.50	1.00

[0069] [表3A]

組成 [質量%]	実施例19	実施例20	実施例21
SiO ₂	34.15	31.56	27.48
B ₂ O ₃	12.63	12.28	15.78
Al ₂ O ₃	7.13	6.94	5.82
SiO ₂ +B ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃	53.91	50.78	49.08
MgO	2.28	2.22	-
CaO	22.94	22.31	20.44
SrO	5.11	4.97	0.19
BaO	-	-	12.96
SrO+BaO	5.11	4.97	13.15
MgO+CaO+SrO+BaO	30.33	29.50	33.59
ZnO	1.17	1.14	-
ZrO ₂	0.96	0.93	-
La ₂ O ₃	9.12	8.87	6.18
Y ₂ O ₃	-	-	-
TiO ₂	-	-	-
Fe ₂ O ₃	4.51	8.78	11.16
Nb ₂ O ₅	-	-	-
Ta ₂ O ₅	-	-	-
TiO ₂ +Fe ₂ O ₃ +Nb ₂ O ₅ +Ta ₂ O ₅	4.51	8.78	11.16
ヤング率 [GPa]	99	100	94
平均線膨張係数 [×10 ⁻⁷ /°C]	76	79	83
ガラス転移点 [°C]	656	648	621
失透温度 [°C]	1002	984	982
100 dPa·secにおける温度 [°C]	1045	1034	1016
100 dPa·secにおける温度 と失透温度の差 [°C]	43	50	34
体積抵抗率 (25°C) [Ω·cm]	5.1E+14	1.1E+14	4.0E+14

[0070] [表3B]

組成 [mol%]	実施例19	実施例20	実施例21
SiO ₂	40.22	38.22	35.68
B ₂ O ₃	12.84	12.84	17.69
Al ₂ O ₃	4.95	4.95	4.45
SiO ₂ +B ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃	58.01	56.01	57.82
MgO	4.00	4.00	-
CaO	28.95	28.95	28.43
SrO	3.49	3.49	0.14
BaO	-	-	6.59
SrO+BaO	3.49	3.49	6.73
MgO+CaO+SrO+BaO	36.44	36.44	35.16
ZnO	1.02	1.02	-
ZrO ₂	0.55	0.55	-
La ₂ O ₃	1.98	1.98	1.48
Y ₂ O ₃	-	-	-
TiO ₂	-	-	-
Fe ₂ O ₃	2.00	4.00	5.45
Nb ₂ O ₅	-	-	-
Ta ₂ O ₅	-	-	-
TiO ₂ +Fe ₂ O ₃ +Nb ₂ O ₅ +Ta ₂ O ₅	2.00	4.00	5.45

[0071] [表4A]

組成 [質量%]	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
SiO ₂	28.43	21.08	46.64	28.96	34.98	20.25	33.60	27.28	25.47
B ₂ O ₃	-	-	-	-	5.48	11.49	13.08	10.62	10.18
Al ₂ O ₃	12.68	-	-	-	6.80	22.22	7.39	6.00	5.75
SiO ₂ +B ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃	41.11	21.08	46.64	28.96	47.26	53.96	54.07	43.90	41.40
MgO	5.34	-	-	-	1.09	2.07	18.87	1.92	-
CaO	-	-	-	5.07	21.87	20.87	0.78	3.30	13.38
SrO	-	-	24.75	9.37	10.46	4.65	5.29	33.84	-
BaO	-	47.84	-	27.73	-	-	-	-	27.06
SrO+BaO	0.00	47.84	24.75	37.10	10.46	4.65	5.29	33.84	27.06
MgO+CaO+SrO+BaO	5.34	47.84	24.75	42.17	33.42	27.59	24.94	39.06	40.44
ZnO	1.48	-	-	-	1.12	1.07	1.21	0.99	0.95
Li ₂ O	1.30	-	-	-	-	-	-	-	-
ZrO ₂	-	-	-	-	0.91	0.87	0.99	0.81	0.77
La ₂ O ₃	28.66	-	-	-	8.69	8.29	9.44	7.66	7.35
Y ₂ O ₃	3.88	-	-	-	-	-	-	-	-
TiO ₂	-	-	-	28.88	-	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	18.24	-	28.61	-	8.61	8.21	9.35	7.59	9.09
Nb ₂ O ₅	-	31.09	-	-	-	-	-	-	-
Ta ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TiO ₂ +Fe ₂ O ₃ +Nb ₂ O ₅ +Nb ₂ O ₅	18.24	31.09	28.61	28.88	8.61	8.21	9.35	7.59	9.09
ヤング率 [GPa]	110	87	89	98	99	99	105	94	90
平均線膨張係数 [×10 ⁻⁷ /°C]	71	89	67	86	82	72	62	85	88
ガラス転移点 [°C]	661	800	630	760	665	644	648	634	619
失透温度 [°C]	1363	1216	1399	1216	1133	1166	1206	1076	1165
100 dPa·secにおける温度 [°C]	1268	1139	1254	1084	1130	1081	1078	1064	1042
100 dPa·secにおける温度 と失透温度の差 [°C]	-95	-77	-145	-132	-3	-85	-128	-12	-123
体積抵抗率 (25°C) [Ω·cm]	8.6E+11	>1.0E+16	3.9E+10	1.5E+15	3.5E+13	5.8E+14	2.8E+13	1.2E+14	6.8E+13

[0072] [表4B]

組成 [mol%]	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
SiO ₂	46.80	45.00	65.00	40.00	43.22	26.22	38.22	38.22	37.22
B ₂ O ₃	-	-	-	-	5.84	12.84	12.84	12.84	12.84
Al ₂ O ₃	12.30	-	-	-	4.95	16.95	4.95	4.95	4.95
SiO ₂ +B ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃	59.10	45.00	65.00	40.00	54.01	56.01	56.01	56.01	55.01
MgO	13.10	-	-	-	2.00	4.00	32.00	4.00	-
CaO	-	-	-	7.50	28.95	28.95	0.95	4.95	20.95
SrO	-	-	20.00	7.50	7.49	3.49	3.49	27.49	-
BaO	-	40.00	-	15.00	-	-	-	-	15.49
SrO+BaO	0.00	40.00	20.00	22.50	7.49	3.49	3.49	27.49	15.49
MgO+CaO+SrO+BaO	13.10	40.00	20.00	30.00	38.44	36.44	36.44	36.44	36.44
ZnO	1.80	-	-	-	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02
Li ₂ O	4.30	-	-	-	-	-	-	-	-
ZrO ₂	-	-	-	-	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55
La ₂ O ₃	8.70	-	-	-	1.98	1.98	1.98	1.98	1.98
Y ₂ O ₃	1.70	-	-	-	-	-	-	-	-
TiO ₂	-	-	-	30.00	-	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	11.30	-	15.00	-	4.00	4.00	4.00	4.00	5.00
Nb ₂ O ₅	-	15.00	-	-	-	-	-	-	-
Ta ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TiO ₂ +Fe ₂ O ₃ +Nb ₂ O ₅ +Ta ₂ O ₅	11.30	15.00	15.00	30.00	4.00	4.00	4.00	4.00	5.00

[0073] [表5A]

組成 [質量%]	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16	比較例17	比較例18
SiO ₂	31.94	30.30	29.39	27.48	28.87	30.37	24.59	28.30	25.71
B ₂ O ₃	12.76	11.79	11.44	10.70	11.23	11.82	11.35	11.01	10.01
Al ₂ O ₃	7.21	6.66	6.46	6.04	6.34	6.67	6.41	6.22	5.65
SiO ₂ +B ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃	51.91	48.75	47.29	44.22	46.44	48.86	42.35	45.53	41.37
MgO	2.30	2.13	2.06	1.93	2.03	2.13	2.05	1.99	1.81
CaO	27.58	12.54	15.04	16.75	17.59	12.57	20.62	17.24	16.92
SrO	-	4.77	4.63	4.33	4.55	4.78	4.59	4.46	4.05
BaO	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SrO+BaO	0.00	4.77	4.63	4.33	4.55	4.78	4.59	4.46	4.05
MgO+CaO+SrO+BaO	29.88	19.44	21.73	23.01	24.17	19.48	27.26	23.69	22.78
ZnO	1.19	13.98	1.06	0.99	1.04	1.10	1.05	1.02	0.93
Li ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ZrO ₂	0.97	0.89	13.48	0.81	0.85	0.90	0.86	0.84	0.76
La ₂ O ₃	9.21	8.51	8.26	23.32	8.11	8.53	8.19	7.95	7.22
Y ₂ O ₃	-	-	-	-	11.36	-	-	-	-
TiO ₂	-	-	-	-	-	12.68	-	-	-
Fe ₂ O ₃	6.84	8.43	8.18	7.65	8.03	8.45	20.28	7.87	7.15
Nb ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-	13.10	-
Ta ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-	-	19.79
TiO ₂ +Fe ₂ O ₃ +Nb ₂ O ₅ +Ta ₂ O ₅	6.84	8.43	8.18	7.65	8.03	21.13	20.28	20.97	26.94
ヤング率 [GPa]	101	98	104	103	104	103	106	102	105
平均線膨張係数 [×10 ⁻⁷ /°C]	80	67	67	79	78	69	83	73	72
ガラス転移点 [°C]	647	612	653	653	659	637	610	641	653
失透温度 [°C]	1046	1093	1280	1120	1092	1107	1163	1119	1195
100 dPa・secにおける温度 [°C]	1028	1070	1077	1042	1037	1042	979	1080	1065
100 dPa・secにおける温度 と失透温度の差 [°C]	-18	-23	-203	-78	-55	-65	-184	-40	-130
体積抵抗率 (25°C) [Ω・cm]	3.4E+14	6.4E+14	1.0E+15	4.5E+14	1.5E+14	2.6E+14	4.0E+12	2.0E+14	9.5E+13

[0074] [表5B]

組成 [mol%]	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16	比較例17	比較例18
SiO ₂	37.22	38.22	38.22	38.22	38.22	38.22	32.22	38.22	38.22
B ₂ O ₃	12.84	12.84	12.84	12.84	12.84	12.84	12.84	12.84	12.84
Al ₂ O ₃	4.95	4.95	4.95	4.95	4.95	4.95	4.95	4.95	4.95
SiO ₂ +B ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃	55.01	56.01	56.01	56.01	56.01	56.01	50.01	56.01	56.01
MgO	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
CaO	34.44	16.95	20.95	24.95	24.95	16.95	28.95	24.95	26.95
SrO	-	3.49	3.49	3.49	3.49	3.49	3.49	3.49	3.49
BaO	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SrO+BaO	0.00	3.49	3.49	3.49	3.49	3.49	3.49	3.49	3.49
MgO+CaO+SrO+BaO	38.44	24.44	28.44	32.44	32.44	24.44	36.44	32.44	34.44
ZnO	1.02	13.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02
Li ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ZrO ₂	0.55	0.55	8.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55
La ₂ O ₃	1.98	1.98	1.98	5.98	1.98	1.98	1.98	1.98	1.98
Y ₂ O ₃	-	-	-	-	4.00	-	-	-	-
TiO ₂	-	-	-	-	-	12.00	-	-	-
Fe ₂ O ₃	3.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	10.00	4.00	4.00
Nb ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-	4.00	-
Ta ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-	-	2.00
TiO ₂ +Fe ₂ O ₃ +Nb ₂ O ₅ +Ta ₂ O ₅	3.00	4.00	4.00	4.00	4.00	16.00	10.00	8.00	6.00

[0075] 実施例1で作製したガラスは、SiO₂、B₂O₃、Al₂O₃をガラス骨格成分とし、アルカリ土類金属酸化物として、MgO、CaO、SrOを含み、さらにZnO、ZrO₂、La₂O₃、Fe₂O₃を含む組成を有している。

[0076] 実施例2、3、4で作製したガラスは、実施例1におけるSiO₂、B₂O₃や、Al₂O₃の含有率を調整した組成である。

[0077] 実施例5、6、7、8、9で作製したガラスは、実施例1におけるガラスのSiO₂、B₂O₃や、アルカリ土類金属酸化物の含有率を調整した組成である。

[0078] 実施例10で作製したガラスは、実施例1のガラスよりZnOを除いた組成である。また、実施例11で作製したガラスは、実施例1のガラスよりZrO₂を除いた組成である。さらに、実施例12で作製したガラスは、実施例1のガラスよりLa₂O₃を除き、SiO₂、Fe₂O₃の含有率を調整した組成である。

[0079] 実施例13で作製したガラスは、実施例1のガラスにY₂O₃を含有させた組成である。また、実施例14で作製したガラスは、実施例1のガラスにTiO₂を含有させた組成である。

[0080] 実施例15で作製したガラスは、実施例1におけるSiO₂、B₂O₃、Al₂O₃、Fe₂O₃の含

有率を調整した組成である。

- [0081] 実施例16で作製したガラスは、実施例1のガラスに Nb_2O_5 を含有させた組成である。また、実施例17で作製したガラスは、実施例1のガラスに Ta_2O_5 を含有させた組成である。
- [0082] 実施例18、19、20で作製したガラスは、実施例1におけるガラスの Fe_2O_3 の含有率を調整した組成である。体積抵抗率は25°Cにおいて $1.1 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm} \sim 1.3 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。これは、 Fe_2O_3 の含有率を増加させることにより、体積抵抗率は、小さくなることが分かる。
- [0083] 実施例21で作製したガラスは、 SiO_2 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 をガラス骨格成分とし、アルカリ土類金属酸化物として、 CaO 、 SrO 、 BaO を含み、さらに La_2O_3 、 Fe_2O_3 を含む組成を有している。
- [0084] 比較例1で作製したガラスは、特表2003-526187号公報の実施例4に記載されたガラス組成より V_2O_5 を除いたものであり、本発明の範囲外のガラス組成である。ガラスの粘度が100 dPa·secであるときの温度から、ガラスの失透温度を引いた温度差は、-95°Cであり、本発明の実施例のものより低かった。
- [0085] 比較例2で作製したガラスは、特開2004-43288号公報の実施例Dに記載されたガラス組成であり、本発明の範囲外のガラス組成である。ヤング率は、87GPaであり、本発明の実施例のものより小さかった。また、ガラスの粘度が100 dPa·secであるときの温度から、ガラスの失透温度を引いた温度差は、-77°Cであり、本発明の実施例のものより低かった。
- [0086] 比較例3で作製したガラスは、特開2004-71158号公報の実施例5に記載されたガラス組成であり、本発明の範囲外のガラス組成である。平均線膨張係数は、 $67 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ であり、本発明の実施例のものより小さかった。また、ガラスの粘度が100 dPa·secであるときの温度から、ガラスの失透温度を引いた温度差は、-145°Cであり、本発明の実施例のものより低かった。
- [0087] 比較例4で作製したガラスは、特開2005-263613号公報の実施例8に記載されたガラス組成であり、本発明の範囲外のガラス組成である。ガラスの粘度が100 dPa·secであるときの温度から、ガラスの失透温度を引いた温度差は、-132°Cであり、本

発明の実施例のものより低かった。

- [0088] 比較例5で作製したガラスは、 B_2O_3 の含有率が本発明の範囲外の組成からなるものである。ガラスの粘度が100 dPa·secであるときの温度から、ガラスの失透温度を引いた温度差は、 $-3^{\circ}C$ であり、本発明の実施例のものより低かった。
- [0089] 比較例6で作製したガラスは、 Al_2O_3 の含有率が本発明の範囲外の組成からなるものである。ガラスの粘度が100 dPa·secであるときの温度から、ガラスの失透温度を引いた温度差は、 $-85^{\circ}C$ であり、本発明の実施例のものより低かった。
- [0090] 比較例7で作製したガラスは、MgOおよびCaOの含有率が本発明の範囲外の組成からなるものである。平均線膨張係数は、 $62 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ であり、本発明の実施例のものより小さかった。また、ガラスの粘度が100 dPa·secであるときの温度から、ガラスの失透温度を引いた温度差は、 $-128^{\circ}C$ であり、本発明の実施例のものより低かった。
- [0091] 比較例8で作製したガラスは、 $(SiO_2 + B_2O_3 + Al_2O_3)$ 、CaOおよびSrOの含有率が本発明の範囲外の組成からなるものである。ガラスの粘度が100 dPa·secであるときの温度から、ガラスの失透温度を引いた温度差は、 $-12^{\circ}C$ であり、本発明の実施例のものより低かった。
- [0092] 比較例9で作製したガラスは、 $(SiO_2 + B_2O_3 + Al_2O_3)$ およびBaOの含有率が本発明の範囲外の組成からなるものである。ガラスの粘度が100 dPa·secであるときの温度から、ガラスの失透温度を引いた温度差は、 $-123^{\circ}C$ であり、本発明の実施例のものより低かった。
- [0093] 比較例10で作製したガラスは、 $(SrO + BaO)$ の含有率が本発明の範囲外の組成からなるものである。ガラスの粘度が100 dPa·secであるときの温度から、ガラスの失透温度を引いた温度差は、 $-18^{\circ}C$ であり、本発明の実施例のものより低かった。
- [0094] 比較例11で作製したガラスは、 $(MgO + CaO + SrO + BaO)$ およびZnOの含有率が本発明の範囲外の組成からなるものである。平均線膨張係数は、 $67 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ であり、本発明の実施例のものより小さかった。また、ガラス転移点は、 $612^{\circ}C$ であり、本発明の実施例のものより低かった。さらに、ガラスの粘度が100 dPa·secであるときの温度から、ガラスの失透温度を引いた温度差は、 $-23^{\circ}C$ であり、本発明の実施例

のものより低かった。

[0095] 比較例12で作製したガラスは、 ZrO_2 の含有率が本発明の範囲外の組成からなるものである。平均線膨張係数は、 $67 \times 10^{-7} / ^\circ C$ であり、本発明の実施例のものより小さかった。また、ガラスの粘度が100 dPa \cdot secであるときの温度から、ガラスの失透温度を引いた温度差は、 $-203^\circ C$ であり、本発明の実施例のものより低かった。

[0096] 比較例13で作製したガラスは、 $(SiO_2 + B_2O_3 + Al_2O_3)$ および La_2O_3 の含有率が本発明の範囲外の組成からなるものである。ガラスの粘度が100dPa \cdot secであるときの温度から、ガラスの失透温度を引いた温度差は、 $-78^\circ C$ であり、本発明の実施例のものより低かった。

[0097] 比較例14で作製したガラスは、 Y_2O_3 の含有率が本発明の範囲外の組成からなるものである。ガラスの粘度が100 dPa \cdot secであるときの温度から、ガラスの失透温度を引いた温度差は、 $-55^\circ C$ であり、本発明の実施例のものより低かった。

[0098] 比較例15で作製したガラスは、 $(MgO + CaO + SrO + BaO)$ 、 TiO_2 および $(TiO_2 + Fe_2O_3 + Nb_2O_5 + Ta_2O_5)$ の含有率が本発明の範囲外の組成からなるものである。平均線膨張係数は、 $69 \times 10^{-7} / ^\circ C$ であり、本発明の実施例のものより小さかった。また、ガラスの粘度が100 dPa \cdot secであるときの温度から、ガラスの失透温度を引いた温度差は、 $-65^\circ C$ であり、本発明の実施例のものより低かった。

[0099] 比較例16で作製したガラスは、 $(SiO_2 + B_2O_3 + Al_2O_3)$ 、 Fe_2O_3 および $(TiO_2 + Fe_2O_3 + Nb_2O_5 + Ta_2O_5)$ の含有率が本発明の範囲外の組成からなるものである。ガラスの粘度が100 dPa \cdot secであるときの温度から、ガラスの失透温度を引いた温度差は、 $-184^\circ C$ であり、本発明の実施例のものより低かった。

[0100] 比較例17で作製したガラスは、 Nb_2O_5 および $(TiO_2 + Fe_2O_3 + Nb_2O_5 + Ta_2O_5)$ の含有率が本発明の範囲外の組成からなるものである。ガラスの粘度が100dPa \cdot secであるときの温度から、ガラスの失透温度を引いた温度差は、 $-40^\circ C$ であり、本発明の実施例のものより低かった。

[0101] 比較例18で作製したガラスは、 $(SiO_2 + B_2O_3 + Al_2O_3)$ 、 Ta_2O_5 および $(TiO_2 + Fe_2O_3 + Nb_2O_5 + Ta_2O_5)$ の含有率が本発明の範囲外の組成からなるものである。ガラスの粘度が100 dPa \cdot secであるときの温度から、ガラスの失透温度を引いた温度差は、

−130℃であり、本発明の実施例のものより低かった。

[0102] このように、上記比較例で作製したガラスは、ガラスの粘度が100 dPa・secであるときの温度から、ガラスの失透温度を引いた温度差が小さく、マイナスの値をとっているが、上記実施例で作製したガラスは、0℃以上の値をとっている。従って、実施例で作製したガラスは、比較例で作製したガラスよりも、成形性が良好であることがわかる。

[0103] [ガラススペーサの作製]

ガラススペーサの作製方法について、図1 (b)を参照して説明する。

上述の実施例で得られたガラス組成物を前述の方法で熔融した後、冷却しつつペレットに成形した。このペレットを製造装置100に投入して、ガラススペーサを作製した。製造装置には、図1 (b)に示すような製造装置100を用いた。

[0104] 図1 (b)の製造装置100に、前述のペレットを耐火窯槽20に投入し、ヒーター30により加熱熔融し、ガラス素地40を得た。このガラス素地40を、耐火窯槽20の下部に取り付けられたノズル21より引き出し、繊維状の母材50に成形した。この母材を所定の長さに切断し、円柱状のガラススペーサを作製した。当該ガラススペーサは、電子線励起ディスプレイ用途に要求される寸法と精度を有していた。

請求の範囲

[1] 質量%で表して、

$$20 \leq \text{SiO}_2 < 40、$$

$$6 < \text{B}_2\text{O}_3 \leq 30、$$

$$0 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 20、$$

$$45 \leq \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 74、$$

$$0 \leq \text{MgO} \leq 15、$$

$$5 \leq \text{CaO} \leq 40、$$

$$0 \leq \text{SrO} \leq 30、$$

$$0 \leq \text{BaO} < 25、$$

$$0 < (\text{SrO} + \text{BaO}) \leq 50、$$

$$20 \leq (\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}) \leq 60、$$

$$0 \leq \text{ZnO} \leq 10、$$

$$0 \leq \text{ZrO}_2 < 10、$$

$$0 \leq \text{La}_2\text{O}_3 \leq 20、$$

$$0 \leq \text{Y}_2\text{O}_3 \leq 10、$$

$$0 \leq \text{TiO}_2 \leq 3、$$

$$1 \leq \text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 12、$$

$$0 \leq \text{Nb}_2\text{O}_5 \leq 10、$$

$$0 \leq \text{Ta}_2\text{O}_5 \leq 10、および$$

$$1 \leq \text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5 \leq 12$$

の成分を含有し、アルカリ金属酸化物を実質的に含有しないガラス組成物。

[2] 50～350℃における平均線膨張係数が、 $70 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以上、 $100 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以下である請求項1に記載のガラス組成物。

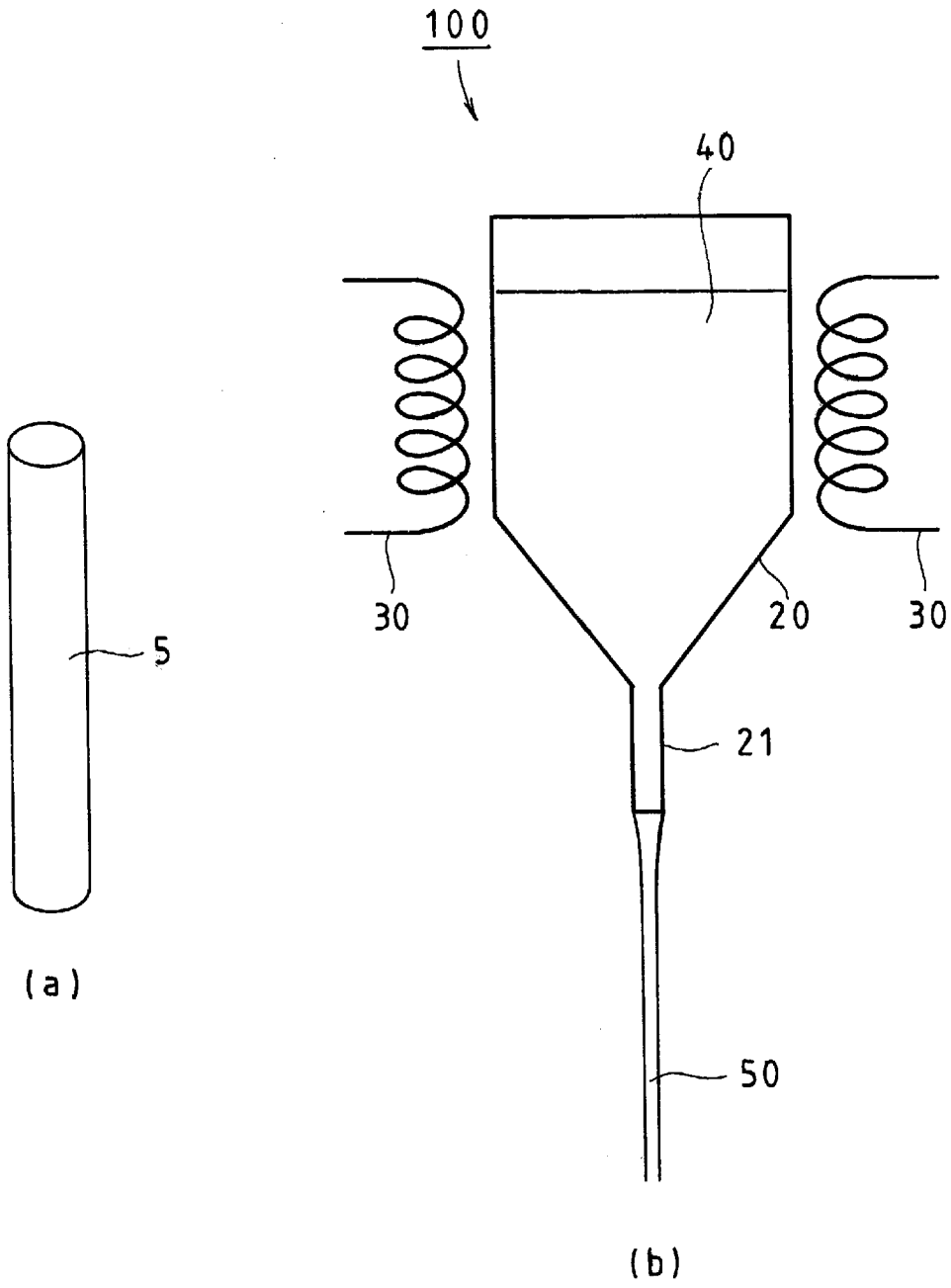
[3] ヤング率が、85GPa以上である請求項1に記載のガラス組成物。

[4] 粘度が100dPa・secであるときの温度から、失透温度を引いた温度差が、0℃以上である請求項1に記載のガラス組成物。

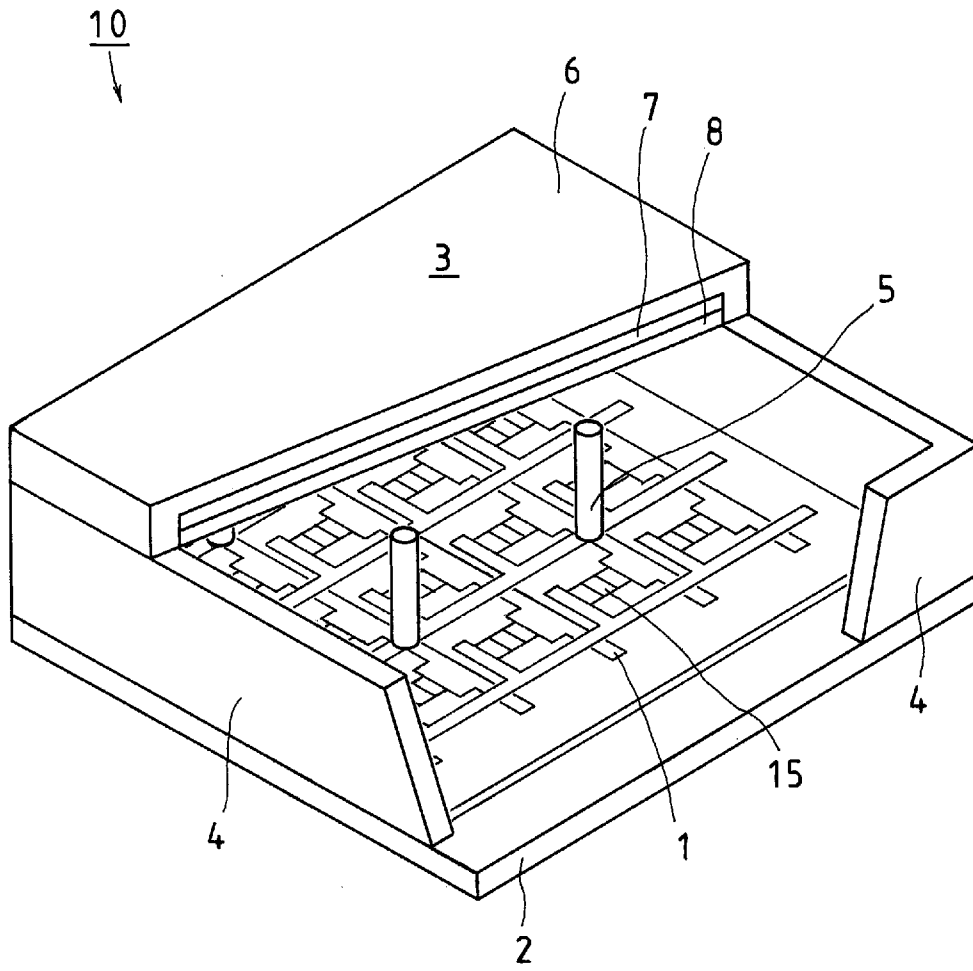
[5] 請求項1に記載のガラス組成物からなるガラススペーサ。

- [6] 請求項2に記載のガラス組成物からなるガラススペーサ。
- [7] 請求項3に記載のガラス組成物からなるガラススペーサ。
- [8] 請求項4に記載のガラス組成物からなるガラススペーサ。
- [9] 真空容器と、前記真空容器の内部に配置された電子放出素子およびガラススペーサとを備え、
前記ガラススペーサが請求項1に記載のガラス組成物からなる電子線励起ディスプレイ。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/059264

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C8/02(2006.01) i, C03C8/04(2006.01) i, H01J29/87(2006.01) i

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)

C03C8/02, C03C8/04, H01J29/87

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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

INTERGLAD Vre.6

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-104839 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 10 April, 2002 (10.04.02), Claims 1 to 4; table 2 & US 2002/0060513 A1 & FR 2814591 A1	1-9
Y	JP 2004-71158 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 04 March, 2004 (04.03.04), Claims 1 to 3; Par. Nos. [0005], [0007], [0030], [0033] & US 2003/0230969 A1 & KR 2003-096063 A & CN 1469419 A	1-9

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
14 June, 2007 (14.06.07)

Date of mailing of the international search report
26 June, 2007 (26.06.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C03C8/02(2006.01)i, C03C8/04(2006.01)i, H01J29/87(2006.01)i			
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)) Int.Cl. C03C8/02, C03C8/04, H01J29/87			
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 1971-2007年 日本国実用新案登録公報 1996-2007年 日本国登録実用新案公報 1994-2007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 Vre.6			
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 請求の範囲の番号	
Y	JP 2002-104839 A (日本板硝子株式会社) 2002.04.10, 請求項 1-4, 表 2 & US 2002/0060513 A1 & FR 2814591 A1	1-9	
Y	JP 2004-71158 A (日本板硝子株式会社) 2004.03.04, 請求項 1-3, 段落 【0005】, 【0007】, 【0030】, 【0033】 & US 2003/0230969 A1 & KR 2003-096063 A & CN 1469419 A	1-9	
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> 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矛盾するものではなく、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 14.06.2007		国際調査報告の発送日 26.06.2007	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 時田 稔	4T 3386 電話番号 03-3581-1101 内線 3465