

(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2006-143479

(P2006-143479A)

(43) 公開日 平成18年6月8日(2006.6.8)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO3C 8/24 (2006.01)	CO3C 8/24	4G062
CO3C 8/04 (2006.01)	CO3C 8/04	5C040
HO1J 11/02 (2006.01)	HO1J 11/02	B

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2004-314180 (P2004-314180)	(71) 出願人	000000044 旭硝子株式会社
(22) 出願日	平成16年10月28日 (2004.10.28)		東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
(31) 優先権主張番号	特願2004-302899 (P2004-302899)	(72) 発明者	山本 宏行
(32) 優先日	平成16年10月18日 (2004.10.18)		福島県郡山市待池台1-8 郡山西部第二工業団地 旭硝子郡山電材株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	藤峰 哲
(31) 優先権主張番号	特願2003-429681 (P2003-429681)		福島県郡山市待池台1-8 郡山西部第二工業団地 旭硝子郡山電材株式会社内
(32) 優先日	平成15年12月25日 (2003.12.25)	(72) 発明者	小野田 仁
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2003-377136 (P2003-377136)	(72) 発明者	白井 寛
(32) 優先日	平成15年11月6日 (2003.11.6)		神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 隔壁形成用ガラスおよびプラズマディスプレイパネル

(57) 【要約】

【課題】プラズマディスプレイパネル (PDP) およびPDP等の緻密な隔壁を形成でき、PbOおよびFのいずれも含有しないガラスの提供を目的とする。

【解決手段】モル%で、SiO₂ 24~50%、B₂O₃ 13~23%、ZnO 10~32%、Li₂O 3~20%、Na₂O 1~9%、Al₂O₃ 1~15%、MgO+CaO+SrO+BaO 0~20%、Bi₂O₃ 0~9%、からなり、[(B₂O₃+ZnO)-Al₂O₃] 24%であり、ZrO₂を含有する場合その含有量は2%以下であり、かつ、PbOおよびFのいずれも含有しない隔壁形成用ガラス。Bi₂O₃を含有しない前記ガラス。軟化点が615以下である前記ガラス。これらガラスを用いて形成された隔壁を有するPDP。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記酸化物基準のモル%表示で、 SiO_2 24~50%、 B_2O_3 13~23%、 ZnO 10~32%、 Li_2O 3~20%、 Na_2O 1~9%、 Al_2O_3 1~15%、 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ 0~20%、 Bi_2O_3 0~9%、から本質的になり、 $[(\text{B}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}) - \text{Al}_2\text{O}_3]$ が24モル%以上であり、 ZrO_2 を含有する場合その含有量は2モル%以下であり、かつ、 PbO およびFのいずれも含有しない隔壁形成用ガラス。

【請求項 2】

下記酸化物基準のモル%表示で、 SiO_2 24~50%、 B_2O_3 13~32%、 ZnO 15~32%、 Li_2O 3~20%、 Na_2O 1~15%、 Al_2O_3 1~15%、 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ 0~20%、 Bi_2O_3 0~9%、から本質的になり、 $[(\text{B}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}) - \text{Al}_2\text{O}_3]$ が24モル%以上、 $(\text{Na}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{O})$ が4モル%以下であり、 ZrO_2 を含有する場合その含有量は2モル%以下であり、かつ、 PbO およびFのいずれも含有しない隔壁形成用ガラス。

10

【請求項 3】

$(\text{B}_2\text{O}_3 + \text{ZnO})$ が50モル%以下である請求項1または2に記載の隔壁形成用ガラス。

【請求項 4】

下記酸化物基準のモル%表示で、 SiO_2 21~50%、 B_2O_3 12~35%、 ZnO 15~37%、 Li_2O 1~25%、 Na_2O 0~21%、 Al_2O_3 1~25%、 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ 0~20%、 Bi_2O_3 0~9%、から本質的になり、 $(\text{B}_2\text{O}_3 + \text{ZnO})$ が50モル%以下、 $[(\text{B}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}) - \text{Al}_2\text{O}_3]$ が24モル%以上であり、 K_2O を含有する場合その含有量が5モル%以下であり、かつ、 PbO およびFのいずれも含有しない隔壁形成用ガラス。

20

【請求項 5】

$(\text{Na}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{O})$ が4モル%以下である請求項1または4に記載の隔壁形成用ガラス。

【請求項 6】

B_2O_3 が21モル%以下である請求項1~5のいずれかに記載の隔壁形成用ガラス。

30

【請求項 7】

MgO が0~8モル%、 CaO が0~8モル%、 SrO が0~8モル%、 BaO が0~8モル%、である請求項1~6のいずれかに記載の隔壁形成用ガラス。

【請求項 8】

$(\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{Bi}_2\text{O}_3)$ が11モル%以上である請求項1~7のいずれかに記載の隔壁形成用ガラス。

【請求項 9】

Bi_2O_3 を含有しない請求項1~8のいずれかに記載の隔壁形成用ガラス。

【請求項 10】

軟化点が615以下である請求項1~9のいずれかに記載の隔壁形成用ガラス。

40

【請求項 11】

50~350における平均線膨張係数が $65 \times 10^{-7} \sim 95 \times 10^{-7} /$ である請求項1~10のいずれかに記載の隔壁形成用ガラス。

【請求項 12】

請求項1~11のいずれかに記載の隔壁形成用ガラスを用いて形成された隔壁を有するプラズマディスプレイパネル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、焼成してプラズマディスプレイパネル(PDP)等の隔壁形成に用いられる

50

ガラスおよびPDPに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、大型の薄型平板型カラー表示装置としてPDPが注目されている。PDPは、二枚のガラス基板の間に隔壁（バリアリブ）で仕切られた多数のセル（微小放電空間）を形成し、各セル内表面に蛍光体を配し、このセル中に放電ガスを充填した構造となっている。前記セル内の電極間で放電を起させて放電ガスを励起し、その際に発生する紫外線によって基底状態にある蛍光体を発光させて画素を形成させる。このようなPDPは自己発光型のフラットディスプレイであり、軽量薄型、高視野角等の優れた特性を備えており、また大型化が可能のため最も将来性のある表示装置の一つである。

10

【0003】

この隔壁形成用材料にはガラス基板の変形を防止するためにたとえば615以下、600以下等の低い温度で焼成できるようなものが求められている。従来このような材料には、軟化点を低くする成分である酸化鉛（ PbO ）や酸化ビスマス（ Bi_2O_3 ）を多量含有するガラスが使用されている。

近年 PbO および Bi_2O_3 のいずれも含有しない、または、 PbO を含有せず Bi_2O_3 も多量には含有しない隔壁形成用ガラスが求められており、 $ZnO-B_2O_3-SiO_2$ 系ガラス（たとえば特許文献1参照。）や $ZnO-B_2O_3-BaO$ 系ガラス（たとえば特許文献2参照。）などが提案されている。

【0004】

20

【特許文献1】特開2001-130926号公報

【特許文献2】特開平11-228178号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特許文献1および2で提案されているガラスはいずれもFを含有しており、ガラス溶解時におけるF揮散が問題となるおそれがある。本発明はFを含有することなく先に述べたような課題を解決できる隔壁形成用ガラスの提案を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

30

本発明は、下記酸化物基準のモル%表示で、 SiO_2 24~50%、 B_2O_3 13~23%、 ZnO 10~32%、 Li_2O 3~20%、 Na_2O 1~9%、 Al_2O_3 1~15%、 $MgO+CaO+SrO+BaO$ 0~20%、 Bi_2O_3 0~9%、から本質的になり、 $[(B_2O_3+ZnO)-Al_2O_3]$ が24モル%以上であり、 ZrO_2 を含有する場合その含有量は2モル%以下であり、かつ、 PbO およびFのいずれも含有しない隔壁形成用ガラス（本発明の第1のガラス）を提供する。

【0007】

また、下記酸化物基準のモル%表示で、 SiO_2 24~50%、 B_2O_3 13~32%、 ZnO 15~32%、 Li_2O 3~20%、 Na_2O 1~15%、 Al_2O_3 1~15%、 $MgO+CaO+SrO+BaO$ 0~20%、 Bi_2O_3 0~9%、から本質的になり、 $[(B_2O_3+ZnO)-Al_2O_3]$ が24モル%以上、 (Na_2O-Li_2O) が4モル%以下であり、 ZrO_2 を含有する場合その含有量は2モル%以下であり、かつ、 PbO およびFのいずれも含有しない隔壁形成用ガラス（本発明の第2のガラス）を提供する。

40

【0008】

また、下記酸化物基準のモル%表示で、 SiO_2 21~50%、 B_2O_3 12~35%、 ZnO 15~37%、 Li_2O 1~25%、 Na_2O 0~21%、 Al_2O_3 1~25%、 $MgO+CaO+SrO+BaO$ 0~20%、 Bi_2O_3 0~9%、から本質的になり、 (B_2O_3+ZnO) が50モル%以下、 $[(B_2O_3+ZnO)-Al_2O_3]$ が24モル%以上であり、 K_2O を含有する場合その含有量が5モル%以

50

下であり、かつ、PbOおよびFのいずれも含有しない隔壁形成用ガラス（本発明の第3のガラス）を提供する。

また、前記隔壁形成用ガラスを用いて形成された隔壁を有するPDPを提供する。

【発明の効果】

【0009】

PbOおよびFのいずれも含有せず、かつBi₂O₃を含有する場合でもその含有量が9モル%以下という少量である材料によってPDP等の緻密な隔壁を形成できる。

また、本発明の一態様ではPDPの製造時または使用時におけるH₂Oガス発生を抑制でき、PDPの初期輝度を高くする、またはPDPの寿命を長くすることが可能になる。

また、本発明の好ましい態様においては台形の上端部が丸みを帯びているような断面形状を有する隔壁を得ることができる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明の隔壁形成用ガラス（以下、単に本発明のガラスという。）は、通常、粉碎、分級されてガラス粉末として使用される。当該ガラス粉末は通常、必要に応じてセラミックスフィラー、耐熱顔料等と混合され、さらに樹脂を有機溶剤に溶解させたビヒクルと混練してガラスペーストとされる。このガラスペーストは下地に塗布後サンドブラスト等によって所定のパターンの未焼成隔壁とされ、その後焼成されて隔壁となる。なお、前記樹脂としてはエチルセルロース、ポリアクリレート、ポリビニルブチラール、ニトロセルロース等が、前記有機溶剤としては、テルピネオール、ブチルカルビトールアセテート、酢酸イソペンチル等が例示される。

20

【0011】

本発明のガラスはPDP、VFD（蛍光表示管）等の隔壁形成に用いられる。

本発明のガラスをPDPの隔壁形成に用いる場合、前記下地はガラス基板であるが、通常はその上にアドレス用のデータ電極が形成され、そのアドレス電極の上には、誤放電防止のための絶縁被覆層である誘電体層が形成される。

前記未焼成隔壁に対して行われる焼成の最高温度は通常500～600である。500未満では焼成後の隔壁に前記ビヒクル中の樹脂が残留し、PDP製造時にパネルを封着する際またはパネル放電が起こる際にこれら残留樹脂がガスとなって放出されるおそれがある。600超ではガラス基板が変形するおそれがある。

30

なお、このようにして形成された隔壁を有するPDPは本発明のPDPである。

【0012】

本発明のガラスの軟化点T_sは615以下であることが好ましい。615超では、焼成時のガラスの流動性が低下し、緻密な隔壁が得られないおそれがある。より好ましくは600以下、さらに好ましくは590以下である。

本発明のガラスの50～350における平均線膨張係数は $65 \times 10^{-7} \sim 95 \times 10^{-7} /$ であることが好ましい。この範囲外では、その粉末をセラミックスフィラー等と混合して焼成して得られる隔壁（焼成体）の前記平均線膨張係数を好ましい範囲すなわち $65 \times 10^{-7} \sim 85 \times 10^{-7} /$ とすることが困難になる。は、より好ましくは $75 \times 10^{-7} \sim 90 \times 10^{-7} /$ 、特に好ましくは $70 \times 10^{-7} \sim 80 \times 10^{-7} /$ である。なお、ガラス基板の前記平均線膨張係数は典型的には $80 \times 10^{-7} \sim 90 \times 10^{-7} /$ である。

40

本発明のガラスの20、1MHzにおける比誘電率は1以下であることが好ましい。1超ではPDPの消費電力が大きくなるおそれがある。より好ましくは1以下である。

【0013】

本発明のガラスについて以下のようにして測定した「焼成時H₂Oガス発生量指標」wは $4 \times 10^{-10} A$ 以下であることが好ましい。 $4 \times 10^{-10} A$ 超ではPDP製造時またはPDP使用時におけるH₂Oガス発生が多くなりPDPの輝度等が不足するおそれがある。より好ましくは $3.5 \times 10^{-10} A$ 以下、特に好ましくは $3 \times 10^{-10} A$ 以下

50

、最も好ましくは 2.5×10^{-10} A 以下である。

【0014】

(wの測定方法)

ガラスを粉末化して質量平均粒径が $1.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ の粉末とする。

この粉末 30 g とシリカフィラー（典型的には破碎状のもの）4 g と、エチルセルロース（たとえばダウケミカル社製 STD100）9.6 g およびアクリル樹脂（たとえば三菱レイヨン社製 BR101）2.4 g をテルピネオール（たとえば日本テルペン社製テルピネオール C）88 g に 80 で 2 時間溶解させて得られたビヒクル 16 g とを乳鉢で攪拌後三本ロールを用いて混練してガラスペーストとする。

次に、ガラス基板（たとえば旭硝子社製 PD200）を用意し、このガラス基板上に厚み $400 \mu\text{m}$ のスペーサを用いて前記ガラスペーストをブレードコートし、120 に 90 分間保持して乾燥後 560 に 30 分間保持する焼成を行って焼成体付きガラス基板を得る。

この焼成体付きガラス基板を 1×10^{-7} Pa の高真空下において速度 60 / 分で 800 まで昇温し、その昇温過程において発生する H_2O ガス量をイオン化された H_2O 電流として四重極子型質量分析計（たとえば BALZERS 社製 QMG 421C）を用いて測定する。横軸に温度、縦軸にガラス 100 mg 当りの前記電流 I をそれぞれプロットしたグラフを作成し、温度が $300 \sim 750$ の範囲における I の最小値 I_{min} と、I が I_{min} となる温度以上 750 以下の範囲における I の最大値 I_{max} とを読み取り、 $I_{\text{max}} - I_{\text{min}}$ を算出してこれを w とする。

【0015】

本発明のガラスの粉末を用いて形成した隔壁の断面形状は概ね台形である。当該断面形状は台形または台形の上辺端部（上端部）が丸みを帯びているようなものであることが好ましい。一方、概ね台形状ではあるがその上辺が両端において中央より高くなり当該上辺と側辺が顕著な鋭角をなすようなものは好ましくない。

隔壁の断面形状は次のようにして観察する。

【0016】

(隔壁断面形状観察方法)

w の測定に用いたものと同じガラスペーストを用意する。

次に、大きさが $100 \text{mm} \times 100 \text{mm}$ のガラス基板（たとえば旭硝子社製 PD200）を用意し、このガラス基板上に厚み $400 \mu\text{m}$ のスペーサを用いて前記ガラスペーストをブレードコートし、120 に 90 分間保持して乾燥し乾燥膜付きガラス基板を得る。

ドライフィルム（たとえば東京応化工業社製ドライフィルム BF704）を $4 \text{cm} \times 5 \text{cm}$ に切断し、ロール温度 110、ロール圧 150 kPa、基板搬送速度 0.45 m / 分の条件で前記乾燥膜付きガラス基板を 1 回ラミネータに通す。

その後、 $110 \mu\text{m}$ 線幅のストライプパターンの露光マスクをセットして $250 \text{mJ} / \text{cm}^2$ で露光し、0.3% 炭酸ナトリウム水溶液の現像液で現像し、50 の乾燥機で 15 分間乾燥する。これをエルフォテック社製サンドブラスト装置（型式 ELP-1TR）を用いて、研磨剤供給エア圧 140 kPa、圧送エア圧 160 kPa、ローラ回転数 35 rpm の条件でブラスト後、1% NaOH 溶液で剥離し、80 の乾燥機で 30 分間乾燥する。

これを電気炉に入れ 560 に 30 分間保持して焼成し隔壁が形成されたガラス基板を作製し、その隔壁断面を走査型電子顕微鏡を用いて観察する。

【0017】

本発明の第 1 および第 2 のガラスは焼結性を高めたい等の場合に好適な態様である。

【0018】

次に、本発明の第 1 のガラスの組成についてモル%を単に%と表示して説明する。

SiO_2 はネットワークフォーマであり、必須である。24% 未満では Ts が低くなりすぎ焼成した場合に隔壁としての形状保持が困難になる、または が大きくなりすぎる。好ましくは 25% 以上、より好ましくは 27% 以上、特に好ましくは 30% 以上である。

50%超ではTsが高くなりすぎるおそれがある。好ましくは47%以下、典型的には45%以下である。

B_2O_3 はガラスを安定化し、焼結性を高める成分であり、必須である。13%未満では焼結性が低下し、緻密な隔壁を得ることが困難になるおそれがある。好ましくは14%以上である。23%超では耐アルカリ性もしくは耐水性が低下する、または前記wが大きくなる。好ましくは21%以下である。

【0019】

ZnOは焼結性を高める成分であり、必須である。10%未満では焼結性が低下し、緻密な隔壁を得ることが困難になるおそれがある。好ましくは14%以上である。32%超では耐アルカリ性もしくは耐水性が低下する、失透しやすくなる、またはかえって焼結性が低下する。典型的には27%以下、より典型的には22%以下である。

B_2O_3 およびZnOの合計は50%以下であることが好ましい。50%超ではwが大きくなるおそれがある。より好ましくは45%以下である。

【0020】

Li_2O はTsを低下させ焼結性を高める成分であり、必須である。3%未満では焼結性が低下する。好ましくは5%以上、より好ましくは6%以上である。20%超ではwが大きくなりすぎるおそれがある。好ましくは16%以下、より好ましくは14%以下である。

Na_2O はTsを低下させ焼結性を高める成分であり、必須である。1%未満では焼結性が低下する。好ましくは2%以上である。9%超ではwが大きくなりすぎるおそれがある、または焼結性が低下する。好ましくは8%以下である。

焼結性をより高めたい等の場合、($Na_2O - Li_2O$)は4%以下、すなわち、 Li_2O 含有量が Na_2O 含有量以上であるか Na_2O 含有量が Li_2O 含有量より大きくかつ両者の差が4%以下であることが好ましい。

【0021】

Al_2O_3 はガラスを安定化させる、化学的耐久性を高くする、または前記wを低下させる等の効果を有し、必須である。1%未満では前記効果が小さい。好ましくは2%以上である。15%超ではTsが高くなり焼結性が低下する、またはガラスが不安定になる。好ましくは13%以下である。前記隔壁の断面形状を台形の上端部が丸みを帯びているようなものとした場合 Al_2O_3 は5%超であることが好ましく、7%以上であることが

より好ましい。 SiO_2 および Al_2O_3 の含有量の合計 $SiO_2 + Al_2O_3$ は55%以下であることが好ましい。55%超ではTsが高くなる、またはガラスが不安定になるおそれがある。より好ましくは51%以下である。また、 $SiO_2 + Al_2O_3$ は好ましくは30%以上、より好ましくは33%以上である。

ガラスを安定化させる、または焼結性を高めるために[($B_2O_3 + ZnO$) - Al_2O_3]は24%以上とされる。

【0022】

($ZnO - Al_2O_3$)は4%以上であることが好ましい。4%未満では分相しやすくなるおそれがある。より好ましくは5%以上である。

【0023】

MgO、CaO、SrOおよびBaOはいずれも必須ではないが、Tsを低下させる、失透を抑制する、wを調整する、焼成時の結晶析出を抑制する等のために合計で20%まで含有してもよい。20%超では焼結性が低下するおそれがある。好ましくは16%以下である。 Bi_2O_3 を含有しない場合等においては前記合計は10%以下であることが好ましい。

【0024】

ZnOが15%未満であってMgOを含有する場合MgO含有量は好ましくは2%以下、より好ましくは1%以下である。2%超ではガラスが分相しやすくなるおそれがある。ZnOが15%未満である場合MgOは含有しないことが特に好ましい。

10

20

30

40

50

Bi_2O_3 を含有しない場合等において MgO 、 CaO 、 SrO または BaO を含有する場合、当該含有される成分の含有量はそれぞれ 8% 以下であることが好ましい。

【0025】

Bi_2O_3 は必須ではないが、焼結性を高くする等のために 9% まで含有してもよい。9% 超では Ts または前記 w が高くなるおそれがある。 Bi_2O_3 を含有する場合その含有量は 0.1% 以上であることが好ましい。

Ts をより低くしたい場合、 $(Li_2O + Na_2O + Bi_2O_3)$ は 11% 以上であることが好ましい、すなわち、 Bi_2O_3 を含有する場合は Li_2O 、 Na_2O および Bi_2O_3 の含有量の合計が、 Bi_2O_3 を含有しない場合は Li_2O および Na_2O の含有量の合計がそれぞれ 11% 以上であることが好ましい。

10

【0026】

本発明の第 1 のガラスは本質的に上記成分からなるが、本発明の目的を損なわない範囲で他の成分を含有してもよい。このように他の成分を含有する場合、それらの含有量の合計は、好ましくは 10% 以下、より好ましくは 5% 以下である。

そのような他の成分としては、たとえば Ts もしくは w の調整、失透抑制等を目的とする成分として、 SnO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 CeO_2 、 K_2O 、 CuO が挙げられる。さらに、 CeO_2 以外の La_2O_3 等希土類酸化物、 P_2O_5 、 MnO 、 Fe_2O_3 、 CoO 、 NiO 、 GeO_2 、 Y_2O_3 、 MoO_3 、 Rh_2O_3 、 Ag_2O 、 In_2O_3 、 TeO_2 、 WO_3 、 ReO_2 、 V_2O_5 および PdO が例示される。

【0027】

これらのうち、 SnO_2 、 CeO_2 および CuO のいずれか 1 種以上を含有する場合これらの含有量の合計は 2% 以下であることが好ましい。2% 超では失透しやすくなる、または Ts が高くなりすぎる。

20

焼成して得られる隔壁の着色を抑制したい場合には SnO_2 を 2% 以下の範囲で含有してもよい。2% 超では Ts が高くなりすぎるおそれがある。好ましくは 0.9% 以下である。

【0028】

耐水性をより向上させたい場合には ZrO_2 または TiO_2 を合計で 7% 以下の範囲で含有してもよい。7% 超では Ts が高くなりすぎるおそれがある。

また、 ZrO_2 を含有する場合その含有量は 2% 以下でなければならない。2% 超ではガラスが不安定になる。

30

K_2O を含有する場合その含有量は 5% 以下とすることが好ましい。5% 超では w が大きくなるおそれがある。前記含有量はより好ましくは 3.5% 以下、特に好ましくは 1% 未満である。

【0029】

本発明の第 2 のガラスは本発明の第 1 のガラスと、 B_2O_3 の含有量の上限が異なる点と、 ZnO の含有量の下限が異なる点と、 Na_2O の含有量の上限が異なる点と、 $(Na_2O - Li_2O)$ が 4% 以下とされている点とにおいて相違する。その他の両ガラスの共通する点の説明は本発明の第 1 のガラスに対するものと同じであるので省略し、以下では前記相違する点についてのみ説明する。

40

【0030】

B_2O_3 はガラスを安定化し、焼結性を高める成分であり、必須である。32% 超では耐アルカリ性もしくは耐水性が低下する、または前記 w が大きくなる。好ましくは 23% 以下、より好ましくは 21% 以下である。

ZnO は焼結性または溶解性を高める成分であり、必須である。15% 未満では焼結性が低下し、緻密な隔壁を得ることが困難になるおそれがある、または溶解性が低下するおそれがある。また、 ZnO が 15% 未満では MgO をたとえば 2% 超または 1% 超含有させる場合において分相しやすくなる。

【0031】

Na_2O は Ts を低下させ焼結性を高める成分であり、必須である。15% 超では w が

50

大きくなりすぎるおそれがある、または焼結性が低下する。好ましくは13%以下、より好ましくは9%以下、特に好ましくは8%以下である。

($\text{Na}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{O}$)が4%超では焼結性が低下する。好ましくは3%以下である。

【0032】

本発明の第3のガラスはwを小さくしたい等の場合に好適な態様である。

本発明の第3のガラスは本発明の第1のガラスと、 SiO_2 の含有量の下限、 B_2O_3 の含有量の上限下限、 ZnO の含有量の上限下限、 Li_2O の含有量の上限下限、 Na_2O の含有量の上限下限、および Al_2O_3 の含有量の上限が異なる点と、($\text{B}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}$)が50%以下とされている点と、 K_2O を含有する場合その含有量が5%以下とされている点と、 ZrO_2 を含有する場合におけるその含有量上限が明示的には設けられていない点とにおいて相違する。その他の両ガラスの共通する点の説明は本発明の第1のガラスに対するものと同じであるので省略し、以下では前記相違する点についてのみ説明する。

10

【0033】

SiO_2 はネットワークフォーマであり、必須である。21%未満ではTsが低くなりすぎ焼成した場合に隔壁としての形状保持が困難になる、またはwが大きくなりすぎる。好ましくは24%以上、より好ましくは27%以上、特に好ましくは30%以上である。

B_2O_3 はガラスを安定化し、焼結性を高める成分であり、必須である。12%未満では焼結性が低下し、緻密な隔壁を得ることが困難になるおそれがある。好ましくは13%以上である。35%超では耐アルカリ性もしくは耐水性が低下する、またはwが大きくなる。好ましくは32%以下である。

20

【0034】

ZnO は焼結性または溶解性を高める成分であり、必須である。15%未満では焼結性が低下し、緻密な隔壁を得ることが困難になるおそれがある、または溶解性が低下するおそれがある。 ZnO が15%未満では MgO をたとえば2%超または1%超含有させる場合において分相しやすくなる。37%超では耐アルカリ性もしくは耐水性が低下する、失透しやすくなる、またはかえって焼結性が低下する。典型的には32%以下である。

B_2O_3 および ZnO の合計は50%以下である。50%超ではwが大きくなるおそれがある。好ましくは45%以下である。

【0035】

Li_2O はTsを低下させ焼結性を高める成分であり、必須である。1%未満では焼結性が低下する。好ましくは3%以上である。25%超ではwが大きくなりすぎるおそれがある。好ましくは20%以下である。

30

Na_2O は必須ではないが、Tsを低下させ焼結性を高める等のために21%まで含有してもよい。21%超ではwが大きくなりすぎる、または焼結性が低下する。好ましくは15%以下である。 Na_2O を含有する場合その含有量は好ましくは1%以上である。

Al_2O_3 はガラスを安定化させる、化学的耐久性を高くする、または前記wを低下させる等の効果を有し、必須である。25%超ではTsが高くなり焼結性が低下する、またはガラスが不安定になる。好ましくは15%以下である。

【0036】

本発明の第3のガラスは K_2O を含有する場合その含有量は5%以下である。5%超ではwが大きくなるおそれがある。前記含有量は好ましくは3.5%以下、より好ましくは1%未満である。

40

また、本発明の第3のガラスは ZrO_2 を含有してもよいが、その場合における含有量は2%以下であることが好ましい。2%超ではガラスが不安定になるおそれがある。

【0037】

Tsまたはwを低下させたい場合、本発明のガラスはたとえば、 SiO_2 30~50%、 B_2O_3 13~21%、 ZnO 14~32%、 Li_2O 6~16%、 Na_2O 2~8%、 Al_2O_3 1~5%、 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ 0~10%であって、かつ Bi_2O_3 を含有しないことが好ましい。

50

【0038】

台形の上端部が丸みを帯びているような断面形状を有する隔壁を得たい等の場合、本発明のガラスはたとえば、 SiO_2 25~40%、 ZnO 14~32%、 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{Bi}_2\text{O}_3$ 11~22%、 Al_2O_3 5超~15%、 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ 0~10%、 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 25~55%であることが好ましい。

あるいは、 SiO_2 25~40%、 B_2O_3 15~23%、 ZnO 14~32%、 Li_2O 6~14%、 Na_2O 3~13%、 Al_2O_3 5~15%、 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ 0~10%、 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 30~55%、 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ 11~22%、 $(\text{Na}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{O})$ 4%、 $[(\text{B}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}) - \text{Al}_2\text{O}_3]$ 24%、であって、 Bi_2O_3 を含有せず、また SnO_2 を含有する場合その含有量が2%以下であるものも好ましい態様として例示される。

10

電気絶縁性を高くしたい場合、本発明のガラスはたとえば、 SiO_2 24~45%、 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ 4~15%、 Bi_2O_3 0.1~9%、 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 25~55%であることが好ましい。

【0039】

本発明のガラスは先に述べたようにPDP等の隔壁形成基板(背面基板)の製造に用いられる。たとえば、アドレス用のデータ電極、その上に絶縁被覆層である誘電体層等が形成されているガラス基板上に、本発明のガラスの粉末を含有するガラスペーストを塗布後サンドブラスト等によって所定のパターンの未焼成隔壁を形成し、その後焼成してこの未焼成隔壁を隔壁とし隔壁形成基板を得る。

20

【実施例】

【0040】

表の SiO_2 から BaO まで、 SiO_2 から SnO_2 まで、または SiO_2 から CeO_2 までの欄にモル%表示で示した組成となるように原料を調合、混合した。これを、白金坩堝を用いて1250~1350に加熱し60分間溶解した。次いで、熔融ガラスをステンレス鋼製ローラーに流し込んでフレック化した。得られたフレック状のガラスをアルミナ製ボールミルで20時間乾式粉碎して、平均粒径2~4 μm のガラス粉末を得た。なお、表の「 $\text{B} + \text{Zn} - \text{Al}$ 」の欄に $[(\text{B}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}) - \text{Al}_2\text{O}_3]$ を示す。

例1~10、16~22、28~41は本発明の第1、第2および第3のガラス、例12~15は本発明の第3のガラス、例11、23~27は比較例である。なお、例26、27はガラス化しなかった。

30

【0041】

得られたガラス粉末の軟化点 T_s (単位:)を、昇温速度10 /分での示差熱分析(DTA)により測定した。

さらに、ガラス粉末2gを直径13mmのステンレス製の型枠でプレス成型し、560で30分焼成し、焼結性を目視で評価した(:極めて良好、 :良好、x:不良)。なお、本評価は560において行われたものであるが、隔壁形成のための焼成は560超で行われることも多い。このようなより高温の焼成においては本評価において不良と評価されたものであっても使用できる可能性がある、すなわち本評価における不良という評価結果は隔壁形成への適用可能性をただちに否定するものではない。

40

また、熔融ガラスをステンレス鋼製の型枠に流し込み、熱処理を行って歪を取り除いた後、長さ20mm、直径5mmの円柱状に加工し、50~350における平均線膨張係数(単位: $10^{-7} /$)を測定した。これら結果を表に示す。

【0042】

さらに、一部の例について、100における比抵抗(単位: $\cdot \text{cm}$)、 w (単位: 10^{-10}A)および隔壁断面形状を測定または観察をした。

:ガラス粉末を再熔融して板状に成形後、50mm \times 50mm \times 3mmに加工し、その両面にアルミニウムを蒸着して電極とし、LCRメータを用いて20における比誘電率を測定した。

log : の測定に用いたサンプルを用いて、ASTM D57に準拠して100

50

における比抵抗を測定した。表にはその常用対数を示す。log は5以上であることが好ましい。

【0043】

w：エチルセルロース12gをテルピネオール88gに80で2時間かけて溶解させたビヒクル16gとガラス粉末30gとシリカフィラー4gとを乳鉢さらに3本ロールを用いて混練してガラスペーストを作製した。このガラスペーストを用いて先に述べたようにしてwを測定した。

隔壁断面形状：wの測定に用いたと同じガラスペーストを用いて、先に述べたようにして隔壁断面形状を観察した。断面形状の台形の上端部が丸みを帯びているものを、上辺の一方の端部から他方の端部までほぼ直線状であるものを、上端部において上辺と側辺がわずかに鋭角をなしているものを、顕著な鋭角をなしているものをx、とした。

10

【0044】

【表1】

例	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	42.5	45	45	45	42.5	42.5	40	45
B ₂ O ₃	15	15	15	15	17.5	17.5	15	15
ZnO	17.5	15	15	15	15	20	20	20
Li ₂ O	10	10	10	10	10	12.5	12.5	12.5
Na ₂ O	5	5	5	5	5	5	2.5	5
Al ₂ O ₃	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
MgO	0	0	0	7.5	0	0	0	0
CaO	0	0	7.5	0	0	0	2.5	0
SrO	0	7.5	0	0	0	0	0	0
BaO	7.5	0	0	0	7.5	0	5	0
B+Zn-Al	30	27.5	27.5	27.5	30	35	32.5	32.5
Ts	600	608	612	609	606	583	596	589
α	90	89	84	81	89	85	84	85
焼結性	○	○	○	○	○	◎	◎	◎
隔壁断面	△	△	△	△	△	△	△	△

20

30

【0045】

【表 2】

例	9	10	11	12	13	14	15
S i O ₂	40	32.5	22.5	45	45	45	30
B ₂ O ₃	20	17.5	15	15	15	12.5	17.5
Z n O	20	30	22.5	15	15	20	32.5
L i ₂ O	12.5	12.5	8	5	15	15	12.5
N a ₂ O	5	5	2	10	0	2.5	5
A l ₂ O ₃	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
M g O	0	0	5	7.5	0	0	0
C a O	0	0	7.5	0	0	0	0
S r O	0	0	7.5	0	0	0	0
B a O	0	0	7.5	0	7.5	2.5	0
B+Zn-Al	37.5	45	35	27.5	27.5	30	37.5
T s	581	560	568	621	589	591	551
α	84	87	103	87	82	85	88
焼結性	◎	◎	×	×	×	×	×
隔壁断面	△	△	—	—	—	—	—

10

【 0 0 4 6 】

【表 3】

例	16	17	18	19	20	21	22
S i O ₂	42.5	33	32	35.5	32	40	32
B ₂ O ₃	17.5	19.5	19.5	19.5	17.5	17.5	15
Z n O	20	18	18	18	20	20	17
L i ₂ O	10	9	10	9	10	10	5
N a ₂ O	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	3
A l ₂ O ₃	2	10	10	10	12.5	4.5	5.5
M g O	0	0	0	0	0	0	0
C a O	0	0	0	0	0	0	12
S r O	0	0	0	0	0	0	0
B a O	0	2.5	2.5	0	0	0	1.5
B i ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	8.5
S n O ₂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0
B+Zn-Al	35.5	27.5	27.5	27.5	25	33	26.5
T s	583	589	581	595	593	580	588
α	85	85	86	81	81	85	92
ε	7.6	8.1	—	—	—	—	11
l o g ρ	12.2	12.2	—	—	—	—	15.7
w	2.3	3.0	—	—	—	—	3.5
焼結性	◎	◎	◎	○	○	○	◎
隔壁断面	△	◎	◎	○	○	○	◎

20

30

40

【 0 0 4 7 】

【表 4】

例	23	24	25	26	27
S i O ₂	43	17	15	30.5	32
B ₂ O ₃	7	23.8	54	19.5	19.5
Z n O	0	38.2	0	18	16
L i ₂ O	0	3.4	0	10	10
N a ₂ O	0	3.5	0	7.5	7.5
K ₂ O	0	3.5	0	0	0
A l ₂ O ₃	7	1.4	7	14	14.5
M g O	0	2.2	0	0	0
C a O	0	2.1	0	0	0
S r O	0	2.2	0	0	0
B a O	0	2.2	10	0	0
B i ₂ O ₃	0	0	13.8	0	0
P b O	40	0	0	0	0
T i O ₂	3	0	0	0	0
S n O ₂	0	0.5	0	0.5	0.5
C e O ₂	0	0	0.2	0	0
B+Zn-Al	0	60.6	47	23.5	21
T s	558	560	585	—	—
α	76	82	72	—	—
ε	14.1	8.5	9.8	—	—
l o g ρ	14.9	15.7	9.0	—	—
w	1.5	4.5	9.0	—	—
焼結性	◎	◎	◎	—	—
隔壁断面	◎	◎	◎	—	—

10

20

【 0 0 4 8 】

30

【表 5】

例	28	29	30	31	32	33	34
SiO_2	31	31	29.5	32.5	32.5	32.5	34
B_2O_3	17.5	17.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5
ZnO	21	21	18	18	18	18	18
Li_2O	9	9	9	9	7.5	6	8.5
Na_2O	7.5	7.5	7.5	6	7.5	9	5
Al_2O_3	10	10	10	10	10	10	10
MgO	0	0	0	0	0	0	0
CaO	0	2.5	0	0	0	0	0
SrO	0	0	0	0	0	0	0
BaO	3.5	1	5	3.5	3.5	3.5	3.5
SnO_2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
B+Zn-Al	28.5	28.5	28.5	28.5	28.5	28.5	28.5
Ts	584	589	582	601	607	606	613
α	84	86	89	78	79	85	71
ε	8.0	7.9	—	7.8	7.4	8.1	7.0
$\log \rho$	—	—	—	11.6	12	12.2	—
w	—	—	—	0.2	0.2	0.2	—
焼結性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
隔壁断面	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

10

20

【 0 0 4 9 】

【表 6】

例	35	36	37	38	39	40	41
SiO ₂	35.2	35.1	34	34	32	32.5	33.5
B ₂ O ₃	21.2	21.1	21.1	21.1	22.5	20.5	20.5
ZnO	18.7	18.6	18.6	18.6	18	18	18
Li ₂ O	8.8	7.2	7.2	7.2	7	7	6.5
Na ₂ O	5.2	7.2	7.2	7.2	7	7	6.5
Al ₂ O ₃	10.4	10.3	10.3	10.3	13	10	10
MgO	0	0	0	0	0	0	0
CaO	0	0	0	0	0	0	0
SrO	0	0	0	0	0	0	0
BaO	0	0	0	0	0	0	0
TiO ₂	0	0	0	1	0	1	1
ZrO ₂	0	0	1	0	0	0	0
SnO ₂	0.5	0.5	0.6	0.6	0.5	0.5	0.5
B+Zn-Al	29.5	29.4	29.4	29.4	27.5	28.5	28.5
Ts	605	602	595	609	613	602	612
α	70	74	72	77	73	74	80
ε	7.3	7.4	7.5	7.5	7.3	7.9	7.7
log ρ	—	—	—	—	—	—	—
w	—	—	—	—	—	—	—
焼結性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
隔壁断面	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

10

20

【0050】

さらに比較例として、モル%表示組成が、SiO₂ 25.5%、B₂O₃ 22.8%、ZnO 13.7%、Li₂O 7.1%、Na₂O 10.3%、Al₂O₃ 10.6%、MgO 3.9%、TiO₂ 2.5%、BaO 3.7%、となるように原料を調合して溶解したところ、得られたガラスは分相していた。 30

【産業上の利用可能性】

【0051】

PDPの隔壁形成に利用できる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4G062 AA08 AA09 AA15 BB01 CC04 CC10 DA04 DA05 DB03 DB04
DC04 DD01 DD02 DD03 DE04 DE05 DF01 EA03 EA04 EB03
EC01 EC02 EC03 ED01 ED02 ED03 ED04 EE01 EE02 EE03
EE04 EF01 EF02 EF03 EF04 EG01 EG02 EG03 EG04 FA01
FB01 FB02 FB03 FC01 FC02 FD01 FD02 FD03 FE01 FE02
FE03 FF01 FF02 FF03 FG01 FH01 FJ01 FJ02 FJ03 FK01
FK02 FK03 FL01 FL02 FL03 GA01 GA02 GA03 GB01 GC01
GD01 GD02 GD03 GE01 HH01 HH03 HH04 HH05 HH06 HH07
HH08 HH09 HH10 HH11 HH12 HH13 HH14 HH15 HH17 JJ01
JJ03 JJ05 KK01 KK03 KK05 KK07 KK10 MM10 MM11 MM25
NN30 NN32 NN40 PP02 PP15 PP16
5C040 GF18 KA07 KA08