

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3693151号

(P3693151)

(45) 発行日 平成17年9月7日(2005.9.7)

(24) 登録日 平成17年7月1日(2005.7.1)

(51) Int.Cl.⁷H 0 1 J 11/02
// C 0 3 C 3/102

F I

H 0 1 J 11/02
C 0 3 C 3/102

B

請求項の数 11 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願平11-224832	(73) 特許権者	000232243
(22) 出願日	平成11年8月9日(1999.8.9)		日本電気硝子株式会社
(65) 公開番号	特開2001-52617(P2001-52617A)		滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号
(43) 公開日	平成13年2月23日(2001.2.23)	(72) 発明者	福嶋 謙和
審査請求日	平成16年4月14日(2004.4.14)		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
		(72) 発明者	大下 浩之
			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
		(72) 発明者	三戸 貴之
			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
		(72) 発明者	應治 雅彦
			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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プラズマディスプレイパネル用材料及びガラス粉末

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ガラス粉末を構成成分として含み、プラズマディスプレイパネルの誘電体層の形成に用いられるプラズマディスプレイパネル用材料であって、ガラス粉末が Sb_2O_3 を含有するガラスからなり、前記ガラスが重量百分率で、

(A) $BaO + CaO + Bi_2O_3$ 2～30%、 ZnO 0～35%、 B_2O_3 10～40%、 SiO_2 1～15% (ただし15%を含まず)、 PbO 25～55%、 Sb_2O_3 0.01～20%の組成を有するガラス、

(B) BaO 15～45%、 ZnO 20～45%、 B_2O_3 12～35%、 SiO_2 3～15%、 PbO 0～24.5%、 Sb_2O_3 0.01～20%の組成を有するガラス、

(C) PbO 50～75%、 B_2O_3 2～30%、 SiO_2 2～35%、 $ZnO + CaO$ 0～20%、 Sb_2O_3 0.01～20%の組成を有するガラス、

(D) ZnO 25～45%、 Bi_2O_3 15～35%、 B_2O_3 10～30%、 SiO_2 0.5～8%、 $CaO + SrO + BaO$ 8～24%、 Sb_2O_3 0.01～20%の組成を有するガラス、

の何れかから選ばれることを特徴とするプラズマディスプレイパネル用材料。

【請求項2】

さらにセラミック粉末を含むことを特徴とする請求項1のプラズマディスプレイパネル用材料。

10

20

【請求項 3】

ガラス粉末 90～100 重量%、セラミック粉末 0～10 重量%であることを特徴とする請求項 2 のプラズマディスプレイパネル用材料。

【請求項 4】

A g 電極が形成された前面ガラス基板の透明誘電体の形成に用いられる材料であることを特徴とする請求項 1～3 の何れかのプラズマディスプレイパネル用材料。

【請求項 5】

請求項 1～4 の何れかのプラズマディスプレイパネル用材料を含むことを特徴とするペースト。

【請求項 6】

さらに樹脂、可塑剤、溶剤を含むことを特徴とする請求項 5 のペースト。

【請求項 7】

請求項 1～4 の何れかのプラズマディスプレイパネル用材料を含むことを特徴とするグリーンシート。

【請求項 8】

さらに樹脂、可塑剤を含むことを特徴とする請求項 7 のグリーンシート。

【請求項 9】

プラズマディスプレイパネル用材料を用いて誘電体層を形成する方法であって、重量百分率で、

(A) BaO + CaO + Bi₂O₃ 2～30% (ただし 15% を含まず)、ZnO 0～35%、B₂O₃ 10～40%、SiO₂ 1～15%、PbO 25～55%、Sb₂O₃ 0.01～20% の組成を有するガラス、

(B) BaO 15～45%、ZnO 20～45%、B₂O₃ 12～35%、SiO₂ 3～15%、PbO 0～24.5%、Sb₂O₃ 0.01～20% の組成を有するガラス、

(C) PbO 50～75%、B₂O₃ 2～30%、SiO₂ 2～35%、ZnO + CaO 0～20%、Sb₂O₃ 0.01～20% の組成を有するガラス、

(D) ZnO 25～45%、Bi₂O₃ 15～35%、B₂O₃ 10～30%、SiO₂ 0.5～8%、CaO + SrO + BaO 8～24%、Sb₂O₃ 0.01～20% の組成を有するガラス、

の何れかの Sb₂O₃ 含有ガラスからなるガラス粉末を含むプラズマディスプレイパネル用材料を用いてペーストを作製し、予め電極が形成されたガラス板上に塗布した後、焼成することを特徴とする誘電体層の形成方法。

【請求項 10】

プラズマディスプレイパネル用材料を用いて誘電体層を形成する方法であって、重量百分率で、

(A) BaO + CaO + Bi₂O₃ 2～30%、ZnO 0～35%、B₂O₃ 10～40%、SiO₂ 1～15% (ただし 15% を含まず)、PbO 25～55%、Sb₂O₃ 0.01～20% の組成を有するガラス、

(B) BaO 15～45%、ZnO 20～45%、B₂O₃ 12～35%、SiO₂ 3～15%、PbO 0～24.5%、Sb₂O₃ 0.01～20% の組成を有するガラス、

(C) PbO 50～75%、B₂O₃ 2～30%、SiO₂ 2～35%、ZnO + CaO 0～20%、Sb₂O₃ 0.01～20% の組成を有するガラス、

(D) ZnO 25～45%、Bi₂O₃ 15～35%、B₂O₃ 10～30%、SiO₂ 0.5～8%、CaO + SrO + BaO 8～24%、Sb₂O₃ 0.01～20% の組成を有するガラス、

の何れかの Sb₂O₃ 含有ガラスからなるガラス粉末を含むプラズマディスプレイパネル用材料を用いてグリーンシートを作製し、予め電極が形成されたガラス板上に熱圧着した後、焼成することを特徴とする誘電体層の形成方法。

10

20

30

40

50

【請求項 11】

プラズマディスプレイパネルの作製に用いられるプラズマディスプレイパネル用ガラス粉末であって、 Sb_2O_3 を含有するガラスからなり、前記ガラスが重量百分率で、

(A) $\text{BaO} + \text{CaO} + \text{Bi}_2\text{O}_3$ 2～30%、 ZnO 0～35%、 B_2O_3 10～40%、 SiO_2 1～15% (ただし15%を含まず)、 PbO 25～55%、 Sb_2O_3 0.01～20%の組成を有するガラス、

(B) BaO 15～45%、 ZnO 20～45%、 B_2O_3 12～35%、 SiO_2 3～15%、 PbO 0～24.5%、 Sb_2O_3 0.01～20%の組成を有するガラス、

(C) PbO 50～75%、 B_2O_3 2～30%、 SiO_2 2～35%、 $\text{ZnO} + \text{CaO}$ 0～20%、 Sb_2O_3 0.01～20%の組成を有するガラス、

(D) ZnO 25～45%、 Bi_2O_3 15～35%、 B_2O_3 10～30%、 SiO_2 0.5～8%、 $\text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ 8～24%、 Sb_2O_3 0.01～20%の組成を有するガラス、

の何れかから選ばれることを特徴とするプラズマディスプレイパネル用ガラス粉末。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はプラズマディスプレイパネル用材料に関し、特にプラズマディスプレイパネルの透明誘電体層の形成に用いられるプラズマディスプレイパネル用材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

プラズマディスプレイパネルは、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、また大画面化が可能であることから、最も将来性のある表示装置の一つとして注目されている。

【0003】

このプラズマディスプレイパネルの前面ガラス板には、プラズマ放電用の走査電極が形成され、その上に放電維持のために膜厚約30～40 μm の透明な誘電体層が形成される。走査電極にはAgが広く用いられ、また透明誘電体層はガラス粉末を主成分とする誘電体材料を用いて形成される。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来の誘電体材料では、ガラスとAg電極が反応して誘電体層が黄色に着色(黄変)する現象が生じ、透過率が低下するという問題がある。

【0005】

本発明の目的は、Ag電極との反応による黄変が起こりにくく、誘電体層の形成に好適なプラズマディスプレイパネル用材料等を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明のプラズマディスプレイパネル用材料は、ガラス粉末を構成成分として含み、プラズマディスプレイパネルの誘電体層の形成に用いられるプラズマディスプレイパネル用材料であって、ガラス粉末が Sb_2O_3 を含有するガラスからなり、前記ガラスが重量百分率で、

(A) $\text{BaO} + \text{CaO} + \text{Bi}_2\text{O}_3$ 2～30%、 ZnO 0～35%、 B_2O_3 10～40%、 SiO_2 1～15% (ただし15%を含まず)、 PbO 25～55%、 Sb_2O_3 0.01～20%の組成を有するガラス、

(B) BaO 15～45%、 ZnO 20～45%、 B_2O_3 12～35%、 SiO_2 3～15%、 PbO 0～24.5%、 Sb_2O_3 0.01～20%の組成を有するガラス、

10

20

30

40

50

(C) PbO 50～75%、 B_2O_3 2～30%、 SiO_2 2～35%、 $\text{ZnO} + \text{CaO}$ 0～20%、 Sb_2O_3 0.01～20%の組成を有するガラス、

(D) ZnO 25～45%、 Bi_2O_3 15～35%、 B_2O_3 10～30%、 SiO_2 0.5～8%、 $\text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ 8～24%、 Sb_2O_3 0.01～20%の組成を有するガラス、

の何れかから選ばれることを特徴とする。

【0007】

また本発明のプラズマディスプレイパネル用ガラス粉末は、 Sb_2O_3 を含有するガラスからなり、前記ガラスが重量百分率で、

(A) $\text{BaO} + \text{CaO} + \text{Bi}_2\text{O}_3$ 2～30%、 ZnO 0～35%、 B_2O_3 10～40%、 SiO_2 1～15% (ただし15%を含まず)、 PbO 25～55%、 Sb_2O_3 0.01～20%の組成を有するガラス、

(B) BaO 15～45%、 ZnO 20～45%、 B_2O_3 12～35%、 SiO_2 3～15%、 PbO 0～24.5%、 Sb_2O_3 0.01～20%の組成を有するガラス、

(C) PbO 50～75%、 B_2O_3 2～30%、 SiO_2 2～35%、 $\text{ZnO} + \text{CaO}$ 0～20%、 Sb_2O_3 0.01～20%の組成を有するガラス、

(D) ZnO 25～45%、 Bi_2O_3 15～35%、 B_2O_3 10～30%、 SiO_2 0.5～8%、 $\text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ 8～24%、 Sb_2O_3 0.01～20%の組成を有するガラス、

の何れかから選ばれることを特徴とする。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明のプラズマディスプレイパネル用材料は、 Sb_2O_3 を含むガラス粉末を主成分とする。ガラス組成中に Sb_2O_3 を必須成分として含むことにより、電極材にAgを使用した場合でも、形成される誘電体層が黄変しにくく、高い透過率を得ることができる。また、ガラスの製造工程における黒化を防止する効果もある。なお Sb_2O_3 の含有量は0.01～20重量%であることが好ましい。

【0009】

また誘電体用途には、電極との反応性以外にも、▲1▼熱膨張係数がガラス板に適合すること、▲2▼500～600℃で焼成できること、▲3▼誘電体層は高い耐電圧を有するとともに、高い透明性を有する必要があるため、泡が少ないこと等の特性を満たすことが重要である。

【0010】

このような条件を満たすガラス粉末として、重量百分率で、 $\text{BaO} + \text{CaO} + \text{Bi}_2\text{O}_3$ 2～30%、 ZnO 0～35%、 B_2O_3 10～40%、 SiO_2 1～15%、 PbO 25～55%、 Sb_2O_3 0.01～20%の組成を有するガラス(ガラスA)や、 BaO 15～45%、 ZnO 20～45%、 B_2O_3 12～35%、 SiO_2 3～15%、 PbO 0～24.5%、 Sb_2O_3 0.01～20%の組成を有するガラス(ガラスB)や、 PbO 50～75%、 B_2O_3 2～30%、 SiO_2 2～35%、 $\text{ZnO} + \text{CaO}$ 0～20%、 Sb_2O_3 0.01～20%の組成を有するガラス(ガラスC)や、 ZnO 25～45%、 Bi_2O_3 15～35%、 B_2O_3 10～30%、 SiO_2 0.5～8%、 $\text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ 8～24%、 Sb_2O_3 0.01～20%の組成を有するガラス(ガラスD)を使用することができる。また各ガラスとも、上記した成分に加えて種々の成分、例えば黄変をより一層抑える目的で、 SnO_2 を10%まで、 CuO 、 P_2O_5 、 CeO_2 、 TiO_2 等を含量で3%まで添加することができる。

【0011】

なおこれらのガラス粉末は、Ag電極が形成された前面ガラス基板の透明誘電体層形成用として好適なものであるが、この用途に限られるものではなく、例えばCr-Cu-Cr電極が形成された前面ガラス基板の透明誘電体層形成材料や、背面ガラス基板のアドレス

10

20

30

40

50

保護誘電体形成材料や、隔壁材料等にも使用することができる。

【0012】

以下、各ガラス組成について説明する。

【0013】

ガラスAは、軟化点付近の粘性変化が急（ショートなガラス）であり、泡の大半が焼成初期の比較的低い温度で抜けるため、残存泡数が少ないという特徴がある。以下、ガラスAの組成範囲を限定した理由を述べる。

【0014】

BaO、CaO、及びBi₂O₃は、軟化点を低下させるとともに、脱泡性に影響する高温粘性を調整するための成分であり、その含有量は含量で2～30%、好ましくは3～25%である。これらの成分の含量が2%より少ないと上記効果を得ることが困難になり、30%より多いと軟化点が低下しすぎて焼成時に発泡しやすくなるとともに、熱膨張係数が高くなりすぎる。なおBaO、CaO、及びBi₂O₃の含有量は、各々BaO 2～30%、CaO 0～10%、Bi₂O₃ 0～10%であることが好ましい。

10

【0015】

ZnOは熱膨張係数を低下させるとともに、軟化点を下げる成分であり、その含有量は0～35%、好ましくは5～30%である。ZnOが35%より多いと焼成時に失透しやすくなる。

【0016】

B₂O₃はガラス化範囲を広げる成分であり、その含有量は10～40%、好ましくは15～35%である。B₂O₃が10%より少ないとガラス化が困難になり、40%より多いとガラスが分相しやすくなって好ましくない。

20

【0017】

SiO₂はガラスの骨格を形成する成分であり、その含有量は1～15%、好ましくは2～13%である。SiO₂が1%より少ないとガラス化が困難になり、15%より多いと軟化点が高くなりすぎ、またガラスの粘性変化が緩やかになりすぎて泡が抜けにくくなる。

【0018】

PbOは軟化点を下げる成分であり、その含有量は25～55%、好ましくは30～50%である。PbOが25%より少ないと軟化点が高くなり、焼成後にガラス中に泡が多数残存しやすくなり、55%より多いと熱膨張係数が高くなりすぎる。

30

【0019】

Sb₂O₃の含有量は0.01～20%、好ましくは0.1～15%である。Sb₂O₃が0.01%より少ないと前記した効果が得にくく、20%より多いとガラスの耐水性が悪くなる。

【0020】

またガラスBは、焼成初期に抜けずに残った泡が、温度上昇に伴って大泡に成長しないように、ガラスAに比べて粘性変化が緩やかになるように調整したものである。このためガラスAよりも大泡の数を少なくできるというメリットがある。以下、ガラスBの組成範囲を上記のように限定した理由を述べる。

40

【0021】

BaOは脱泡性に影響を与える高温粘性を調整するとともに、熱膨張係数を上昇させる成分であり、その含有量は15～45%、好ましくは20.5～40%である。BaOが15%より少ないと脱泡性が低下し、またガラスの熱膨張係数が低くなりすぎて高歪点ガラスのそれと適合しなくなる。一方、BaOが45%より多いと熱膨張係数が高くなりすぎて高歪点ガラスに適合しなくなる。

【0022】

ZnOは軟化点を低下させるとともに、熱膨張係数を調整する成分であり、その含有量は20～45%、好ましくは22～42%である。ZnOが20%より少ないと上記効果を得ることができず、45%より多いと熱膨張係数が低くなりすぎる。

50

【0023】

B_2O_3 はガラスの骨格を形成するとともにガラス化範囲を広げる成分であり、その含有量は12～40%、好ましくは15～33%である。 B_2O_3 が12%より少ないと、焼成時にガラスが結晶化しやすくなり、40%より多いとガラスの軟化点が高くなりすぎて600℃以下での焼成が困難になる。

【0024】

SiO_2 はガラスの骨格を形成する成分であり、その含有量は3～15%、好ましくは4～13%である。 SiO_2 が3%より少ないと焼成時にガラスが結晶化しやすくなる。一方、15%より多いと軟化点が高くなりすぎ、またガラスの粘性変化が緩やかになりすぎて泡が抜けにくくなる。

10

【0025】

PbO は軟化点を下げる成分であり、その含有量は0～24.5%、好ましくは0～24%である。 PbO が24.5%より多いと粘性変化が急激になりすぎて泡が成長しやすくなり、焼成後に30μmクラスの大泡の残存数が多くなる。

【0026】

Sb_2O_3 の含有量は0.01～20%、好ましくは0.1～15%である。 Sb_2O_3 が0.01%より少ないと前記した効果が得にくく、20%より多いとガラスの耐水性が悪くなる。

【0027】

またガラスCは、ガラスBと同様、焼成初期に抜けずに残った泡が、温度上昇に伴って大泡に成長しないように、粘性変化が緩やかになるように調整したものである。以下、ガラスCの組成範囲を上記のように限定した理由を述べる。

20

【0028】

PbO は軟化点を下げる成分であり、その含有量は50～75%、好ましくは55～70%である。 PbO が50%より少ないと軟化点が高くなり、焼成後にガラス中に泡が多数残存しやすくなり、75%より多いと熱膨張係数が高くなりすぎる。

【0029】

B_2O_3 はガラスの骨格を形成する成分であり、その含有量は2～30%、好ましくは5～25%である。 B_2O_3 が2%より少ないとガラス化が困難になり、30%より多いとガラスが分相しやすくなって好ましくない。

30

【0030】

SiO_2 はガラスの骨格を形成する成分であり、その含有量は2～35%、好ましくは3～31%である。 SiO_2 が2%より少ないとガラス化が困難になり、35%より多いと軟化点が高くなりすぎ、ガラスの粘性変化が緩やかになりすぎて泡が抜けにくくなる。

【0031】

ZnO 及び CaO は軟化点を低下させるとともに、熱膨張係数を調整するための成分であり、その含有量は含量で0～20%、好ましくは0～10%である。なお ZnO 及び CaO の含有量は、各々 ZnO 0～10%、 CaO 0～10%であることが好ましい。

【0032】

Sb_2O_3 の含有量は0.01～20%、好ましくは0.1～15%である。 Sb_2O_3 が0.01%より少ないと前記した効果が得にくく、20%より多いとガラスの耐水性が悪くなる。

40

【0033】

またガラスDは、ガラスAと同様、軟化点付近の粘性変化が急（ショートなガラス）であり、泡の大半が焼成初期の比較的低い温度で抜けるため、残存泡数が少ないという特徴がある。以下、ガラスDの組成範囲を限定した理由を述べる。

【0034】

ZnO は熱膨張係数を低下させるとともに、軟化点を下げる成分であり、その含有量は25～45%、好ましくは30～40%である。 ZnO が25%より少ないと上記効果を得ることができず、45%より多いと焼成時に失透しやすくなる。

50

【0035】

Bi_2O_3 は軟化点を下げる成分であり、その含有量は15～35%、好ましくは17～30%である。 Bi_2O_3 が15%より少ないと軟化点が高くなり、焼成後にガラス中に泡が多数残存しやすくなり、35%より多いと熱膨張係数が高くなりすぎる。

【0036】

B_2O_3 はガラス化範囲を広げる成分であり、その含有量は10～30%、好ましくは17～25%である。 B_2O_3 が10%より少ないとガラス化が困難になり、30%より多いとガラスが分相しやすくなって好ましくない。

【0037】

SiO_2 はガラスの骨格を形成する成分であり、その含有量は0.5～8%、好ましくは3～7%である。 SiO_2 が0.5%より少ないとガラス化が困難になり、8%より多いと軟化点が高くなりすぎ、またガラスの粘性変化が緩やかになりすぎて泡が抜けにくくなる。

10

【0038】

CaO 、 SrO 及び BaO は軟化点を低下させるとともに、脱泡性に影響する高温粘性を調整するための成分であり、その含有量は含量で8～24%、好ましくは10～20%である。これらの含量が8%より少ないと上記効果を得ることが困難になり、24%より多いと軟化点が低下しすぎて焼成時に発泡しやすくなるとともに、熱膨張係数が高くなりすぎる。なお CaO 、 SrO 及び BaO の含有量は、各々 CaO 0～20%、 SrO 0～20%、 BaO 0～20%であることが好ましい。

20

【0039】

Sb_2O_3 の含有量は0.01～20%、好ましくは0.1～15%である。 Sb_2O_3 が0.01%より少ないと前記した効果が得にくく、20%より多いとガラスの耐水性が悪くなる。

【0040】

本発明におけるガラス粉末の粒度は、平均粒径 D_{50} が3.0 μm 以下、最大粒径 D_{MAX} が20 μm 以下であることが好ましい。平均粒径 D_{50} 又は最大粒径 D_{MAX} がその上限を超えると、粉末間の隙間が大きくなるために大泡が残存しやすくなる。

【0041】

また本発明のプラズマディスプレイパネル用材料は、焼成後の強度の改善や外観の調節のために、上記ガラス粉末に加えて、アルミナ、ジルコン、ジルコニア、酸化チタン等のセラミック粉末を添加することができる。なおセラミック粉末の最大粒径 D_{MAX} は15 μm 以下であることが好ましい。

30

【0042】

ガラス粉末とセラミック粉末の割合は、ガラス粉末90～100重量%、セラミック粉末0～10重量%である。なおセラミック粉末が10%より多いと可視光が散乱して不透明になりやすく好ましくない。

【0043】

次に本発明のプラズマディスプレイパネル用材料の使用方法を説明する。この材料は、例えばペーストやグリーンシートの形態で使用する事ができる。

40

【0044】

ペーストの形態で使用する場合、上述したガラス粉末やセラミック粉末とともに、樹脂、可塑剤、溶剤等を使用する。

【0045】

ガラス粉末及びセラミック粉末の含有量は30～90重量%、特に50～80重量%の範囲にあることが好ましい。

【0046】

樹脂は、乾燥後の膜強度を高め、また柔軟性を付与する成分であり、その含有量は0.1～20重量%、特に0.5～10重量%の範囲にあることが好ましい。樹脂としてはポリブチルメタアクリレート、ポリビニルブチラル、ポリメチルメタアクリレート、ポリエ

50

チルメタアクリレート、エチルセルロース等が使用可能であり、これらを単独あるいは混合して使用する。

【0047】

可塑剤は、乾燥速度をコントロールするとともに、乾燥膜に柔軟性を与える成分であり、その含有量は0～10重量%、特に0～9重量%の範囲にあることが好ましい。可塑剤としてはブチルベンジルフタレート、ジオクチルフタレート、ジイソオクチルフタレート、ジカプリルフタレート、ジブチルフタレート等が使用可能であり、これらを単独あるいは混合して使用する。

【0048】

溶剤は材料をペースト化するための成分であり、その含有量は10～30重量%、特に15～25重量%の範囲にあることが好ましい。溶剤としては、例えばターピネオール、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオールモノイソブチレート等を単独または混合して使用することができる。

【0049】

上記材料を用いてペーストを作製するには、まずガラス粉末、セラミック粉末、樹脂、可塑剤、溶剤等を用意し、続いて各成分を所定の割合で混練すればよい。

【0050】

続いてこのペーストを用いて誘電体層を形成する方法の一例について説明する。まず、プラズマディスプレイパネルに用いられる前面ガラス板を用意する。次にペーストをスクリーン印刷法や一括コート法等を用いて塗布し、膜厚30～100 μm の塗布層を形成する。なお前面ガラス板には予め電極が形成されており、ペーストの塗布はその上に行う。続いて塗布層を80～120 $^{\circ}\text{C}$ 程度の温度で乾燥させる。その後、500～600 $^{\circ}\text{C}$ で5～15分間焼成することにより、誘電体層を形成することができる。

【0051】

グリーンシートの形態で使用する場合、上記ガラス粉末とともに、樹脂、可塑剤等を使用する。

【0052】

ガラス粉末及びセラミック粉末の含有量は60～80重量%、特に65～77重量%の範囲にあることが好ましい。

【0053】

樹脂は、グリーンシートに必要な強度と柔軟性、及び自己接着性を付与するための材料であり、その混合割合は5～30重量%、好ましくは10～25重量%である。樹脂としては、ポリブチルメタアクリレート、ポリビニルブチラル、ポリメチルメタアクリレート、ポリエチルメタアクリレート、エチルセルロース等が使用可能であり、これらを単独あるいは混合して使用する。

【0054】

可塑剤は、グリーンシートに柔軟性を高めるとともに自己接着性を付与するために添加する成分であり、その混合割合は0～10重量%、好ましくは0.1～7重量%である。可塑剤としてはブチルベンジルフタレート、ジオクチルフタレート、ジイソオクチルフタレート、ジカプリルフタレート、ジブチルフタレートが使用可能であり、これらを単独あるいは混合して使用する。

【0055】

上記材料を用いてグリーンシートを作製するには、まずガラス粉末、セラミック粉末、樹脂、可塑剤等を用意し、各成分を所定の割合で混合する。次いでトルエン等の主溶媒や、イソプロピルアルコール等の補助溶剤を添加してスラリーとし、このスラリーをドクターブレード法によって、ポリエチレンテレフタレート(PET)等のフィルム上にシート成形する。このとき乾燥後のシート厚が約20～100 μm となるように成形することが好ましい。その後、乾燥させることによって溶媒や溶剤を除去し、グリーンシートを得ることができる。

【0056】

10

20

30

40

50

続いてこのグリーンシートを用いて誘電体層を形成する方法の一例について説明する。まず、プラズマディスプレイパネルに用いられる前面ガラス板を用意する。前面ガラス板には、予め電極が形成されており、その上に本発明の材料を熱圧着によって接着する。熱圧着は、50～200℃で1～5 kgf/cm²の条件で行うことが好ましい。その後、500～600℃で5～15分間焼成することにより、誘電体層を形成することができる。

【0057】

【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明を説明する。

【0058】

表1～3は、本発明の実施例（試料No. 1～13）及び比較例（試料No. 14、15 10）を示している。

【0059】

【表1】

試料No.	実 施 例				
	1	2	3	4	5
ガラス組成 (wt%)					
BaO	17	28	28	28	35
ZnO	20	5	33	33	38
B ₂ O ₃	15	20	20	15	20.5
SiO ₂	8	5	7	7	6
PbO	35	40	10	10	—
Sb ₂ O ₃	5	2	2	4	0.5
SnO ₂	—	—	—	3	—
軟化点 (℃)	58	52	59	59	62
	0	0	5	0	0
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /℃)	75	77	77	75	82
焼成温度 (℃)	56	52	58	58	60
	0	0	0	0	0
ガラス膜厚 (μm)	28	31	32	28	28
透過率 (%)	78	79	80	81	82
大泡数 (個)	12	11	2	2	0
黄変の有無	無	無	無	無	無

【0060】

【表2】

20

30

40

試料 No.	実 施 例				
	6	7	8	9	10
ガラス組成 (wt%)					
BaO	31	22	20	30	30
ZnO	40	23	24	33	33
B ₂ O ₃	16	17	18	19	19
SiO ₂	7	7	9	7	7
PbO	4	20	24	5	5
Sb ₂ O ₃	2	11	5	6	6
フィラー粉末 含有量 (wt%)	—	—	—	—	3
軟化点 (°C)	610	605	580	600	600
熱膨張係数 ($\times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$)	76	82	76	77	77
焼成温度 (°C)	595	570	560	580	580
ガラス膜厚 (μm)	29	34	33	31	31
透過率 (%)	80	81	79	80	82
大泡数 (個)	1	0	3	1	1
黄変の有無	無	無	無	無	無

10

20

30

【0061】

【表3】

試料 No.	実 施 例			比較例	
	1 1	1 2	1 3	1 4	1 5
ガラス組成 (wt%)					
B a O	—	—	1 5	2 8	1 7
Z n O	—	4	3 5	3 3	2 0
C a O	5	—	—	—	—
B ₂ O ₃	5	1 5	2 0	2 2	2 0
S i O ₂	2 5	1 0	5	7	8
P b O	6 3	7 0	—	1 0	3 5
B i ₂ O ₃	—	—	2 0	—	—
S b ₂ O ₃	2	1	5	—	—
軟化点 (°C)	56	48	57	59	57
	0	0	0	5	5
熱膨張係数 ($\times 10^{-7}$ /°C)	7 5	8 1	8 0	7 7	7 3
焼成温度 (°C)	55	50	56	58	56
	0	0	0	0	0
ガラス膜厚 (μ m)	3 0	3 0	2 9	3 0	2 8
透過率 (%)	7 5	7 6	7 5	8 0	7 8
大泡数 (個)	5	7	0	1	1 5
黄変の有無	無	無	無	有	有

【0062】

各試料は次のようにして調製した。まず表に示す組成となるようにガラス原料を調合し、白金坩堝に入れて1300℃で2時間熔融した後、熔融ガラスを薄板状に成形した。次いでこれを粉砕し、分級して平均粒径 D_{50} が3.0 μ m以下、最大粒径 D_{MAX} が20 μ m以下のガラス粉末からなる試料を得、さらにNo. 10のガラス粉末についてはアルミナ粉末と混合して試料とした。なお平均粒径 D_{50} 及び最大粒径 D_{MAX} は、日機装株式会社製の

【0063】

得られた試料について、軟化点、熱膨張係数、焼成温度、焼成後のガラス膜厚、550 nmにおける分光透過率、ガラス膜中に残存する直径30 μ m以上の大泡の個数、及びAg電極との反応による黄変の有無を評価した。結果を各表に示す。

【0064】

表から明らかなように、本発明の実施例であるNo. 1～13の各試料がAg電極との反応による黄変が認められなかったのに対し、比較例であるNo. 14、15の試料はSb₂O₃を含有していないために黄変が発生した。

【0065】

10

20

30

40

50

なおガラスの軟化点はマクロ型示差熱分析計を用いて測定し、第一の変曲点の値を転移点、第四の変曲点の値を軟化点とした。熱膨張係数は、各試料を粉末プレス成型し、焼成した後、直径4 mm、長さ40 mmの円柱状に研磨加工し、JIS R3102に基づいて測定した後、30～300℃の温度範囲における値を求めた。ガラス膜厚、大泡数、及びAg電極との反応による黄変の有無は次のようにして測定した。まず各試料をエチルセルロースの5%ターピネオール溶液に混合し、3本ロールミルにて混練してペースト化した。次いでこのペーストを、約30 μmのガラス膜が得られるように、1.7 mm厚のソーダライムガラス板上にスクリーン印刷法で塗布し、電気炉に入れた後、焼成温度で10分間保持した。このようにして得られたガラス膜について、デジタルマイクロメータにて膜厚を確認した。大泡の個数は、焼成されたガラス膜の表面を実体顕微鏡（30倍）にて観察し、3×4 cmの範囲の30 μm以上の大泡をカウントした。また黄変の有無は、ガラス膜の表面の色調を目視にて観察した。透過率測定は、ガラス膜の形成されたガラス板を試料側にセットし、分光光度計の積分球を用いて550 nmにおける透過率を測定した。

10

【0066】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明のプラズマディスプレイパネル用材料は、Ag電極との反応による黄変が生じにくいため、透過率の高い誘電体層を形成することができる。

【0067】

それゆえ、特にプラズマディスプレイパネルの透明誘電体層の形成材料として好適である。

20

フロントページの続き

(72)発明者 波多野 和夫
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 山口 剛

(56)参考文献 特開2001-002446 (JP, A)
特開2001-002447 (JP, A)
特開平11-060274 (JP, A)
特開平10-001328 (JP, A)
国際公開第98/039789 (WO, A1)
特開平03-170343 (JP, A)
特開平06-148423 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
H01J 11/00-11/04
H01J 17/00-17/49