

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5033339号
(P5033339)

(45) 発行日 平成24年9月26日(2012.9.26)

(24) 登録日 平成24年7月6日(2012.7.6)

(51) Int.Cl. F I
C O 3 C 8/24 (2006.01) C O 3 C 8/24
C O 3 C 8/04 (2006.01) C O 3 C 8/04

請求項の数 6 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2006-69377 (P2006-69377)	(73) 特許権者	000128784
(22) 出願日	平成18年3月14日 (2006.3.14)		株式会社オハラ
(65) 公開番号	特開2007-246311 (P2007-246311A)		神奈川県相模原市中央区小山1丁目15番30号
(43) 公開日	平成19年9月27日 (2007.9.27)	(74) 代理人	100106002
審査請求日	平成20年11月12日 (2008.11.12)		弁理士 正林 真之
		(74) 代理人	100120891
			弁理士 林 一好
		(74) 代理人	100131705
			弁理士 新山 雄一
		(72) 発明者	傅 杰
			神奈川県相模原市小山1-15-30 株式会社オハラ内
		審査官	増山 淳子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガラス組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸化物基準の質量%で、 Bi_2O_3 を71.993~90%含有し、 $B_2O_3 + SiO_2$ の合計量が3%以上、 RO (R は Ba, Sr, Ca, Mg からなる群より選択される少なくとも1種)の合計量が0.1%以上8.430%以下、 ZnO の含有量が3%以下、 Rn_2O (Rn は Li, Na, K, Cs からなる群より選択される少なくとも1種であり、且つ、 Li, Na, K からなる群より選択される少なくとも1種を必ず含む)の合計量が0.1~3%、 $TiO_2 + ZrO_2 + WO_3 + Ta_2O_5$ の合計量が0.1%以上、 $As_2O_3 + Sb_2O_3$ の合計量が0~5%であり、ガラス転移温度(T_g)が500以下、粉末法による化学的耐久性(耐水性)がクラス3~1であり、50~350の範囲における平均熱膨張係数が $98 \times 10^{-7} \sim 130 \times 10^{-7} /$ の範囲にあるガラス組成物。

【請求項2】

粉末法による化学的耐久性(耐酸性)がクラス4~1である請求項1に記載のガラス組成物。

【請求項3】

酸化物基準の質量%で、 $TiO_2 + ZrO_2 + WO_3 + Ta_2O_5$ の合計量が20%以下である請求項1から2のいずれかに記載のガラス組成物。

【請求項4】

酸化物基準の質量%で、 Ln_2O_3 (Ln は $Y, La, Ce, Gd, Dy, Yb, Lu$

からなる群より選択される少なくとも1種)を0~20%含有する請求項1から3のいずれかに記載のガラス組成物。

【請求項5】

請求項1から4のいずれかに記載の封着用ガラス組成物。

【請求項6】

請求項1から4のいずれかに記載のガラス組成物を酸化物基準の質量%で60~95%と、無機顔料及び/またはセラミックスフィラーを5~40%とを含有し、50~350の範囲における平均熱膨張係数が $70 \times 10^{-7} \sim 130 \times 10^{-7}$ / である封着用組成物。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸化ビスマスを含むガラス組成物に関し、更に詳しくは、低いガラス転移温度(T_g)と実用的な化学的耐久性を兼ね備えたガラス組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

電子機器を構成する材料には、例えば、セラミックス、ガラス、金属などがあり、それらを接着、封着または被覆する材料として、種々のガラス組成物が使用されている。ガラス組成物には、バルク状、粉末状、繊維状、薄膜状などの種々の形態がある。ガラス組成物単独からなる材料もあれば、ガラス組成物と他の材料とを組み合わせた複合材料もある。また、用途に応じて種々の機能をもたせるために、ガラス組成物を他の材料や適当なフィラーなどと共に、ビヒクルに分散させてペーストとして用いることもできる。こうして得られたペーストは、磁気ヘッド、CRT、液晶ディスプレイパネル、プラズマディスプレイパネル(以下、PDPともいう)などの封着用組成物として用いることができる。

20

【0003】

この封着に用いるガラス組成物(以下、封止用組成物ともいう)としては、二酸化ケイ素(SiO₂)、酸化鉛(PbO)、酸化ナトリウム(Na₂O)、三酸化二ホウ素(B₂O₃)などを成分とする低融点ガラスが使用されていた(例えば、特許文献1参照)。

【0004】

しかし、従来の組成では、ガラスの融点と化学的耐久性の関係は、一方を優先させると他方が劣化してしまうという関係にあった。すなわち、この種のガラスを低T_g化させる場合、PbOやアルカリ金属酸化物を多量に含有させるが、この場合化学的耐久性が劣化してしまう。また、ガラスの化学的耐久性を向上させるためには、SiO₂を多量に含ませていたが、この場合融点が高くなってしまいう問題があった。

30

【0005】

例えば、磁気記録装置の磁気ヘッド製造では、通常そのガラスの粘度が約 10^3 Pa・sになる温度(以下、融着温度という)でガラスによる封着工程がなされ、その後研削液又はエッチング液等に浸される。

【0006】

この理由から、化学的耐久性を重視したガラスを選択した場合、ガラスの融点が高くなるため、封着工程を高温としなければならない。しかし、これら磁気ヘッド材料は一般的に高温状態に曝すことで、その後の磁気特性が低下してしまうという傾向を有するものが多いため、この方法では所望の磁気特性を得ることができない。

40

【0007】

このため、磁気ヘッドの磁気特性劣化を防止すべく、低融点であることを重視した封着用ガラスを選択することになるが、この場合ガラスの化学的耐久性が低いために、後の研削液又はエッチング液等と接する工程においてガラスが溶出してしまい、その結果接触不良や著しい段差やクラックを発生し易く、後の磁気ヘッドの加工が困難となっていることが多い。

【0008】

50

また、低融点ガラスの成分として多用される鉛は、人間に対する毒性や環境に対する有害性が指摘されている。さらに、磁気ヘッド、PDP等の製造時の作業環境の問題や、製品の廃棄処分時の環境への影響が問題視され、このため、鉛を含まないガラス組成物を用いた封着用組成物が求められている。

【0009】

鉛を含まない低融点ガラスとして、リン酸塩ガラスなどが開発されてきているが、実用上、特に耐水性において十分な信頼性のあるものではない。また、鉛を含まないピスマス系の低融点ガラスからなるガラス組成物も種々検討されている（例えば、特許文献2参照）が、耐水性や耐酸性等の化学的耐久性までは検討されていない。

【0010】

耐水性の低いガラス組成物からなる封着用組成物は、例えば、PDPの製造工程において雰囲気中の水分を吸収しやすいため、水分がPDP内に残留して、表示性能に悪影響を及ぼすおそれがある。また、磁気ヘッドの製造工程において接合材料などとして用いられるガラス組成物は、封着後のブロックを研削加工する際、アルカリ性の研削液ならびに洗浄液に浸されるおそれがある。これを防ぐため、封着用組成物に含まれるガラス組成物は、耐水性に優れたものであることが求められている。

【0011】

また、耐酸性についても、近年問題となっている酸性雨に関連してその向上が求められている。例えば、従来のセラミックカラーペーストをガラス板に焼き付けてディスプレイ用パネルガラスや固体撮像素子カバーガラスの封着用組成物とした場合、酸性雨に長時間さらされると、その色調が変化する、セラミックカラー層がはがれる等の問題がある。

【0012】

さらに、ガラス組成物は、一般に、軟化点が低いほど熱膨張係数が大きくなるという傾向がある。しかし、冷却後の歪みによる破壊やクラックなどの発生を避けるために、封着用組成物の熱膨張係数が大きくならないように抑制する必要がある。例えば、磁気ヘッド用の封着用組成物は、最適な磁気記録特性を出現させるために封着用組成物との熱膨張率の差によって生じる磁性体の歪みを制御する必要がある。そこで、各種の磁気ヘッドの仕様に応じた熱膨張係数を有する封着用組成物が求められている。例えば、フェライトヘッド、MIGヘッド及び積層型ヘッドなどの磁気ヘッドに使用される封着用組成物には、作業温度が450～650であり、熱膨張係数が $70 \times 10^{-7} \sim 130 \times 10^{-7}$ /

【特許文献1】特開平8-180310号公報

【特許文献2】特開2002-308645号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明は以上のような課題に鑑みてなされたものであり、鉛を含まず、低いガラス転移点(Tg)並びに耐水性や耐酸性等の化学的耐久性に優れ、適切な熱膨張係数を有した信頼性の高いピスマス系ガラス組成物を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明者は上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、既存のリン酸塩系と全く異なった系で、 Bi_2O_3 を多量に含ませ、好ましくはアルカリ金属酸化物及び/または $TiO_2 + ZrO_2 + WO_3 + Ta_2O_5$ 及び/また希土類酸化物を所定量組み合わせることにより、ガラス転移点(Tg)を500以下に維持できた上で、JOGIS06-1999に準じたガラスの粉末法による化学的耐久性における耐水性がクラス3～1で、さらには同法による耐酸性がクラス4～1を実現できたことを見出し、本発明に至ったものである。より具体的には、本発明は以下のようなものを提供する。

【0015】

(1) 酸化物基準の質量%で、 Bi_2O_3 を50～90%含有し、ガラス転移温度(

10

20

30

40

50

Tg)が500以下、粉末法による化学的耐久性(耐水性)がクラス3~1であるガラス組成物。

【0016】

従来のビスマスを含むガラスは、Si-Ti系、P-Nb系のガラスと比較し、化学的耐久性が低い傾向にあった。また、低ガラス転移点(Tg)化ガラスは、アルカリ酸化物を比較的多く含んでいるため、アルカリ成分とプロトンのイオン交換反応によって侵食が進行し、化学的耐久性が劣っていた。

【0017】

本発明のガラス組成物は、 Bi_2O_3 を50~90%含有し、アルカリ成分を所定量含有させることで、ガラス転移点(以下、Tgともいう)が500以下で、かつ、P-Nb系のガラスと同程度の化学的耐久性を有することが容易となるため、磁気ヘッド、CRT、液晶ディスプレイパネル、PDPなどの封着用のガラス組成物として用いた際に、低温での封着が可能となる。さらに、例えば磁気ヘッド製造時の作業工程や作業環境において、ガラス組成物融着後のヘッドブロックを加工する際のアルカリ性の研削液ならびに洗浄液(pH9~11程度)による浸食、あるいは、PDPの製造工程において雰囲気中の水分を吸収して、PDP内に残留することにより生ずる表示性能の劣化、等の不具合を生じ難くすることができる。また、保管による変質も生じ難くすることができる。これらにより、封着用のガラス組成物は長時間の信頼性を有することになる。

【0018】

ここで、「化学的耐久性」とは、水あるいは酸によるガラスの侵食に対する耐久性であり、水に対する耐久性及び酸に対する耐酸性は、日本光学硝子工業会規格「光学ガラスの化学的耐久性の測定方法」JOGIS06-1999により測定することができる。また、「粉末法による化学的耐久性(耐水性)がクラス3~1である」とは、JOGIS06-1999に準じて行った化学的耐久性(耐水性)が、測定前後の試料の質量の減量率で、0.25wt%未満であることを意味する。なお、クラス1は、測定前後の試料の質量の減量率が、0.05wt%未満であり、クラス2は、0.05wt%以上0.10wt%未満、クラス3は、0.10wt%以上0.25wt%未満である。また、後述する「粉末法による化学的耐久性(耐酸性)がクラス4~1である」とは、JOGIS06-1999に準じて行った化学的耐久性(耐酸性)が、測定前後の試料の質量の減量率で、1.20wt%未満であることを意味する。なお、クラス1は、測定前後の試料の質量の減量率が、0.20wt%未満であり、クラス2は、0.20wt%以上0.35wt%未満、クラス3は、0.35wt%以上0.65wt%未満、クラス4は、0.65wt%以上1.20wt%未満である。

【0019】

(2) 粉末法による化学的耐久性(耐酸性)がクラス4~1である(1)に記載のガラス組成物。

【0020】

この態様によれば、耐酸性に優れるので、ディスプレイ用パネルガラスや固体撮像素子カバーガラスの封着用のガラス組成物として用いた場合、酸性雨に長時間さらされても、その色調の変化や、性能の劣化等を低減し易くなる。

【0021】

(3) 熱膨張係数が $98 \times 10^{-7} \sim 130 \times 10^{-7} /$ の範囲にある(1)または(2)に記載のガラス組成物。

【0022】

この態様によれば、熱膨張係数が $98 \times 10^{-7} \sim 130 \times 10^{-7} /$ の範囲にあるので、フェライトヘッド、MIGヘッド及び積層型ヘッドなどの磁気ヘッド等に使用される封着用のガラス組成物として好ましい。すなわち、磁気ヘッドとの熱膨張係数の差が少ないので、冷却後の歪みによる破壊やクラックなどの発生を避けることが容易となる。

【0023】

(4) 酸化物基準の質量%で、 Bi_2O_3 :50~90%、及び/または B_2O_3 +

SiO_2 : 3 ~ 55 %、及び/または ZnO を 0 ~ 3 %、及び/または RO (R は Ba , Sr , Ca , Mg からなる群より選択される少なくとも1種) : 0 ~ 30 %、及び/または Rn_2O (Rn は Li , Na , K , Cs からなる群より選択される少なくとも1種) : 0 . 1 ~ 3 %、及び/または $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3$: 0 ~ 5 % 含有する (1) から (3) のいずれかに記載のガラス組成物。

【 0 0 2 4 】

(5) 酸化物基準の質量%で、 $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{WO}_3 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ の合計量を 0 ~ 30 % 含有する (1) から (4) のいずれかに記載のガラス組成物。

【 0 0 2 5 】

(6) 酸化物基準の質量%で、 Ln_2O_3 (Ln は Y , La , Ce , Gd , Dy , Yb , Lu からなる群より選択される少なくとも1種) を 0 ~ 30 % 含有する (1) から (5) のいずれかに記載のガラス組成物。

10

【 0 0 2 6 】

上記 (4) から (6) の組成によりガラス組成物を製造することで、上記の (1) に記載のガラス転移点 (T_g) が 500 以下であって、かつ、化学的耐久性を向上させることが容易となる。アルカリ金属成分である Rn_2O 成分は、 T_g を下げ、ガラス溶融性を向上させる効果があるが、化学的耐久性を悪化させる効果も有する。さらに、 RO 成分はガラス溶融性を向上させることが容易となり、 Rn_2O 成分の化学的耐久性の悪化を改善し、 Rn_2O 成分と相互に作用して、ガラス転移点 (T_g) の低減と化学的耐久性の向上が図られている。また、 TiO_2 、 ZrO_2 、 WO_3 、 Ta_2O_5 と希土類酸化物の導入は、化学的耐久性の向上が容易となる。

20

【 0 0 2 7 】

(7) (1) から (6) のいずれかに記載の封着用ガラス組成物。

【 0 0 2 8 】

この態様によれば、ガラス組成物は、ガラス転移点 (T_g) が低く、化学的耐久性も高いため、このガラス組成物を封着用として用いると、ガラス転移点 (T_g) が低く、化学的耐久性の向上した封着用組成材となる。従って、磁気ヘッド、CRT、液晶ディスプレイパネル、PDPなどの封着用組成物として用いた際に、低温での封着が可能であり、また、製造時の作業工程や作業環境、及び保管環境による変質を防止することが容易となり、封着用組成物として長期間の信頼性を高めることが可能になる。

30

【 0 0 2 9 】

(8) (1) から (6) のいずれかに記載のガラス組成物を酸化物基準の質量%で 60 ~ 95 % と、無機顔料及び/またはセラミックスフィラーを 5 ~ 40 % とを含有し、熱膨張係数が $70 \times 10^{-7} \sim 120 \times 10^{-7} /$ である封着用組成物。

【 0 0 3 0 】

この態様によれば、封着用組成物は、本発明のガラス組成物に無機顔料及び/またはセラミックスフィラーを含有しているので、ガラス組成物を適当なペースト状にすることで、例えばPDP等のガラス板を着色したものとすることが可能となる。また、セラミックスフィラーを適宜選定することにより、 $70 \times 10^{-7} \sim 120 \times 10^{-7} /$ 範囲の熱膨張係数が容易に得られ、封着する対象に応じ封着用組成物の熱膨張係数や焼成温度等の調整等がより容易となる。

40

【 発明の効果 】

【 0 0 3 1 】

本発明のガラス組成物によれば、低温での封着、接合が可能になるうえ、磁気ヘッド、CRT、液晶ディスプレイパネル、プラズマディスプレイパネル等を製造または使用する上での実用的に問題のない化学的耐久性の実現が容易になる。

【 0 0 3 2 】

また、熱膨張係数も磁気ヘッドの熱膨張係数との差を小さくできるので、ガラス組成物と磁性体との熱膨張率の差によって生じる歪みが制御され、冷却後の歪みによる破壊やクラックなどの発生を改善することができる。

50

【0033】

従って、これを磁気ヘッドの接合手段等に使用すれば、封着温度の低減化による磁心材料等の磁性劣化を防止したり、複数回の封着工程があるヘッドの加熱による寸法変化を防止したりすると共に、ブロック加工時等の研削液等によるガラス部分の化学的劣化を抑制して、磁気ヘッドの品質向上、歩留向上に貢献できる。このため、電子部品、磁気ヘッドなどの接着、封着、被覆等の用途を改善することが可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0034】

次に、本発明のガラス組成物において、具体的な実施態様について説明する。

【0035】

〔ガラス成分〕

本発明のガラス組成物を構成する各成分の組成範囲を以下に述べる。各成分は質量%にて表現する。なお、本願明細書中において質量%で表されるガラス組成は全て酸化物基準での質量%で表されたものである。ここで、「酸化物基準」とは、本発明のガラス組成成分の原料として使用される酸化物、硝酸塩等が熔融時に全て分解され酸化物へ変化すると仮定した場合に、該生成酸化物の質量の総和を100質量%として、ガラス中に含有される各成分を表記した組成である。

【0036】

< 必須成分、任意成分について >

Bi_2O_3 成分はガラス形成酸化物の役割を果たし、ガラスの安定性の向上に大きく寄与し、特に500 以下の低いガラス転移点(Tg)という本発明の目的に達成するのに欠かせない成分である。本発明においてガラスの低Tg化には Bi_2O_3 の含有量が強く依存するので、含有量が少ないと、低Tgのガラスを得難い。しかし、 Bi_2O_3 を過剰に含有するとガラス安定性が損なわれ、少なすぎると本発明に目的を満たすことが出来ない。よって、 Bi_2O_3 量は上限を90%とするのが好ましく、88%とするのがより好ましく、86%とするのが最も好ましい。また、下限を50%とするのが好ましく、60%とするのがより好ましく、65%とするのが最も好ましい。

【0037】

B_2O_3 または、 SiO_2 はガラスの形成酸化物であり、安定なガラスを得るのに有用な成分である。この効果を得るにはこれら成分の1種または2種合計の含有量の下限を3%とすることが好ましく、5%とすることが好ましく、さらに好ましくは、8%とすることが好ましい。ただし、500 以下のTgを得るためには、これらの含有量の上限を55%とすることが好ましく、50%とすることがより好ましく、40%とすることが最も好ましい。この二つの成分は単独でガラス中に導入しても本発明の目的の達成が可能であるが、同時に使うことにより、ガラスの熔融性、安定性及び化学的耐久性が増すので、同時に使うのが好ましい。また、上記の効果を最大限に引き出すために、 B_2O_3/SiO_2 の比を0.2~5の範囲にするのが好ましい。

【0038】

ZnOはガラス安定性の向上、低Tg化には効果的な成分であるが、その量が多すぎるとガラスの耐久性が悪くなりやすい。従って、上限を3%とすることが好ましく、2.8%とすることがより好ましい。

【0039】

Rn_2O ($Rn = Li, Na, K, Cs$) 成分はガラス溶解の際にバッチの発泡性を抑え、ガラスの熔融性と安定性の向上、更にガラスのTgの低減に効果が大きい有用な成分であるが、多く入るとガラスの化学耐久性が悪くなりやすいので、上限を3.0%とするのが好ましく、2.5%とするのがさらに好ましく、2.0%とするのが最も好ましい。また、下限を0.1%とするのが好ましく、0.3%とするのがより好ましく、0.5%とするのが最も好ましい。また、これらの成分を1種以上同時に使うとより効果的である。

【0040】

10

20

30

40

50

RO (R = Ba, Sr, Ca, Mg)、はガラスの溶融性と安定性の向上、低Tg化に効果があり、さらに化学的耐久性の向上にも有効である、任意の添加成分である。これら成分の1種または2種以上の合計量が多すぎるとガラス安定性が悪くなる。従って、これら成分の合計含有量は上限を30%とするのが好ましく、20%とするのがより好ましく、15%とするのが最も好ましい。また、特に前記効果を十分に得たい場合は下限を0.1%とするのが好ましく、0.3%とするのがより好ましく、0.5%とするのが最も好ましい。また、これらの成分を1種以上同時に使うとより効果的である。

【0041】

TiO₂、ZrO₂、Ta₂O₅、WO₃成分は化学的耐久性の向上に効果がある、任意に添加し得る成分であるが、これら成分の1種または2種以上合計の含有量が多すぎるとガラスの溶融性と安定性も低下すると共にTgも大幅に上昇する。従って、これら成分は、上限を30%とするのが好ましく、20%とするのがより好ましく、10%とするのが最も好ましい。また、特に前記効果を十分に得たい場合は下限を0.1%とするのが好ましく、0.2%とするのがより好ましく、0.3%とするのが最も好ましい。

10

【0042】

Y₂O₃、La₂O₃、Ce₂O₃、Gd₂O₃、Dy₂O₃、Yb₂O₃、Lu₂O₃のLn₂O₃成分は化学的耐久性の向上に効果を有する、任意に添加し得る成分であるが、これら成分の1種または2種以上合計の含有量が多すぎるとガラスの溶融性と安定性も低下するのみならず、Tgも上昇する。従って、これら成分は、上限を30%とするのが好ましく、20%とするのがより好ましく、10%とするのが最も好ましい。また、特に前記効果を十分に得たい場合は下限を0.1%とするのが好ましく、0.2%とするのがより好ましく、0.3%とするのが最も好ましい。また、これらの希土類酸化物の一種以上を上述したTiO₂、ZrO₂、Ta₂O₅、WO₃成分の一種以上と同時に使うとより効果的である。

20

【0043】

Sb₂O₃またはAs₂O₃成分はガラス熔融時の脱泡のために添加し得るが、その量は5%までで十分である。

【0044】

<含有させるべきでない成分について>

Cd及びTl成分は低Tg化を目的として含有させることができる。しかし、Pb、Th、Cd、Tl、Osの各成分は、近年有害な化学物資として使用を控える傾向にあるため、ガラスの製造工程のみならず、加工工程、及び製品化後の処分に至るまで環境対策上の措置が必要とされる。従って、環境上の影響を重視する場合には実質的に含まないことが好ましい。

30

【0045】

鉛成分は、ガラスを製造、加工、及び廃棄をする際に環境対策上の措置を講ずる必要があるため、コストが高くなるため、できれば含有させるべきでない。

【0046】

本発明は、各成分を酸化物基準の質量%で、以下の範囲で含有させることが好ましい。

Bi₂O₃ : 50 ~ 90%、及び/または

SiO₂ : 0 ~ 55%、及び/または

B₂O₃ : 0 ~ 55%、及び/または

但し、SiO₂ + B₂O₃ : 3 ~ 55%

ZnO : 0 ~ 3%、及び/または

BaO : 0 ~ 30%、及び/または

SrO : 0 ~ 30%、及び/または

CaO : 0 ~ 30%、及び/または

MgO : 0 ~ 30%、及び/または

但し、RO (RはBa, Sr, Ca, Mgからなる群より選択される少なくとも1種) : 0 ~ 30%

40

50

- TiO_2 : 0 ~ 30 %、及び/または
 ZrO_2 : 0 ~ 30 %、及び/または
 WO_3 : 0 ~ 30 %、及び/または
 Ta_2O_5 : 0 ~ 30 %、及び/または
 但し、 $TiO_2 + ZrO_2 + WO_3 + Ta_2O_5$: 0 ~ 30 %
 Li_2O : 0 ~ 3 %、及び/または
 Na_2O : 0 ~ 3 %、及び/または
 K_2O : 0 ~ 3 %、及び/または
 Cs_2O : 0 ~ 3 %、及び/または
 但し、 $Li_2O + Na_2O + K_2O + Cs_2O$: 0 . 1 ~ 3 % 10
 Y_2O_3 : 0 ~ 30 %、及び/または
 La_2O_3 : 0 ~ 30 %、及び/または
 Ce_2O_3 : 0 ~ 30 %、及び/または
 Gd_2O_3 : 0 ~ 30 %、及び/または
 Dy_2O_3 : 0 ~ 30 %、及び/または
 Yb_2O_3 : 0 ~ 30 %、及び/または
 Lu_2O_3 : 0 ~ 30 %、及び/または
 但し、 Ln_2O_3 (Ln は $Y, La, Ce, Gd, Dy, Yb, Lu$ からなる群より選
 択される少なくとも1種) : 0 ~ 30 %
 As_2O_3 : 0 ~ 5 %、及び/または 20
 Sb_2O_3 : 0 ~ 5 %
 但し、 $As_2O_3 + Sb_2O_3$: 0 ~ 5 %

【0047】

本発明のガラス組成物は、ガラス転移点 (T_g) が500 以下であると共に、JOG
 IS06 - 1999 に準じたガラスの粉末法による化学的耐久性における耐水性がクラス
 3 ~ 1 を容易に得ることができる。ガラス転移点 (T_g) が500 を超えると、封着す
 る材料の物性を損なうことなく封着することが困難になるためである。より好ましい T_g
 の範囲は480 以下であり、さらに好ましくは420 以下である。また、耐水性が悪
 いと磁気ヘッド、CRT、液晶ディスプレイパネル、PDPなどの封着用組成物として用
 いた際に、製造時の作業工程や作業環境において変質し易いためである。より好ましい耐 30
 水性の範囲はクラス2であり、さらに好ましくはクラス1である。

【0048】

また、本発明のガラス組成物は、JOGIS06 - 1999 に準じたガラスの粉末法に
 よる化学的耐久性における耐酸性がクラス4 ~ 1 を容易に得ることができる。耐酸性が悪
 いとディスプレイ用パネルガラスや固体撮像素子カバーガラスの封着用組成物として用い
 た場合、酸性雨に長時間さらされた場合など酸性の環境の中では変質し易いためである。

【0049】

また、本発明のガラス組成物は、熱膨張係数が $98 \times 10^{-7} \sim 130 \times 10^{-7} /$
 の範囲を容易に得ることができる。熱膨張係数がこの範囲であると、フェライトヘッド、
 MIGヘッド及び積層型ヘッドなどの磁気ヘッド等との熱膨張係数の差が少ないので、磁 40
 気ヘッド等の封着用組成物として用いても、磁性体との熱膨張係数の差によって生じる歪
 みが多く、熱歪みによる破壊やクラックなどの発生を避けることができる。より好まし
 い熱膨張係数の範囲は $100 \times 10^{-7} \sim 125 \times 10^{-7} /$ の範囲であり、さらに好
 ましくは $100 \times 10^{-7} \sim 120 \times 10^{-7} /$ の範囲である。

【0050】

<封着用組成物>

本発明のガラス組成物は、ガラス転移温度 (T_g) が500 以下、JOGIS06 -
 1999 に準じたガラスの粉末法による化学的耐久性における耐水性がクラス3 ~ 1 であ
 り、また、JOGIS06 - 1999 に準じたガラスの粉末法による化学的耐久性におけ
 る耐酸性がクラス4 ~ 1 であり、熱膨張係数が $98 \times 10^{-7} \sim 130 \times 10^{-7} /$ で 50

あるので、磁気ヘッド、CRT、液晶ディスプレイパネル、PDP等の封着用組成物として用いることができる。

【0051】

封着用組成物として使用する際において、得られるガラスの焼成皮膜を着色する場合に無機顔料を混合して使用することが可能である。また、熱膨張係数の適合しない材料の接着、封着または被覆を行う場合に対象物との熱膨張係数差を是正するために、セラミックスフィラーを混合して使用することが可能である。また機械的強度が不足する場合もセラミックスフィラーを混合して使用することができる。

【0052】

(無機顔料)

無機顔料を混合する場合は、得られるガラスの焼成皮膜の着色に必要な最小限に止めるのが好ましい。それは、無機顔料自体が本来焼成時に溶融しないものであり、その添加は焼成皮膜をポーラスなものとする傾向があるためである。この無機顔料の配合量は、封着用組成物中の本発明ガラス組成物60～95%質量に対して、5～40%質量%範囲で含有するのが好ましい。無機顔料の含有量が40%超では焼結性が低下する。また、5%より少ないと着色効果が得難い。配合量の上限は30%が好ましく、25%はより好ましい。また、下限は5%が好ましい。

【0053】

この無機顔料は所望の色に応じて適宜選択されるが、例えば白色系無機顔料を例示できる。その利用によれば、例えば、PDPの背面を白色とすることによって放電発光時に光の反射を良好なものとし、PDPの輝度の向上をはかり得る。白色系無機顔料としては、通常この種ガラス組成物に配合されることの知られている各種のもの、例えばTiO₂(酸化チタン)系顔料や、ZnO(酸化亜鉛)系顔料等を例示できる。また、黒色無機顔料としては、鉄マンガ複酸化物、銅クロムマンガ複酸化物、コバルトクロム複酸化物、コバルト酸化物、クロム酸化物等を主成分とするものが例示される。

【0054】

(セラミックフィラー)

セラミックフィラーを混合する場合は、熱膨張係数を低下させるために、またはガラス焼成体の強度を向上させるために、封着用組成物中の本発明ガラス組成物60～95%質量に対して5～40%質量%範囲まで混合してもよい。セラミックフィラーの含有量が40%超では焼結性の低下や封着する材料との封着が困難となるからである。また、5%より少ないと熱膨張係数の低下、ガラス焼成体の強度向等の効果が得難い。上限は35%が好ましく、下限は5%が好ましく、10%がより好ましい。

【0055】

セラミックフィラーとしては、ガラス組成物に添加配合できることの知られている各種のもの、例えばAl₂O₃、SiO₂、ZrO₂、ZrSiO₂、Zn₂SiO₅、MgO等の焼成温度を調整するものや、 γ -ユークリプトタイト、 β -スポジューメン、溶融シリカ、コーゼライト等の得られるガラス相の熱膨張係数を微調整するためのものを挙げることができる。これらはその1種を単独で用いることもでき、また2種以上を混合して用いることもできる。

【0056】

<製造方法>

本発明のガラス組成物は、通常のガラス組成物を製造する方法であれば、特に限定されないが、例えば、以下の方法により製造することができる。各出発原料(酸化物、炭酸塩、硝酸塩、リン酸塩、硫酸塩、フッ化物塩など)を所定量秤量し、均一に混合する。混合した原料を石英坩堝、アルミナ坩堝、金坩堝、白金坩堝、白金合金坩堝またはイリジウム坩堝に投入し、溶解炉で800～1250℃で2～12時間溶解して溶融ガラスとする。次に、この溶融ガラスを急冷してフレーク状ガラスとし、これをボールミル等で粉碎して、平均粒径が15μm程度以下の粉末状のガラス組成物とする。

【0057】

10

20

30

40

50

本発明のガラス組成物は、蛍光表示管 - パッケージの封着、絶縁層の形成、プラズマディスプレイ - パネルの気密封着、絶縁層や誘電体層の形成、バリアリブの形成、磁気ヘッド - コア同士またはコアとスライダの封着等として利用することができる。また使用時の形態は特に制限はなく、粉末状、板状、棒状等、その用途に応じて種々の形態に成形して使用すればよい。

【実施例】

【0058】

以下、実施例及び比較例を用いて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0059】

[実施例1～7、及び比較例1]

表1に示す組成で、合計量が500gになるように原料を秤量し、均一に混合した。石英坩堝、白金坩堝または金坩堝を用いて850～950で4時間溶解して熔融ガラスとした。次に、この熔融ガラスを急冷してフレーク状ガラスとし、これをボールミルで粉碎して、平均粒径が3～8μmの粉末状のガラス組成物を得た。また、上記の実施例と同様の方法で、表1に示す組成で比較例1についても作製した。更にガラスの膨張率を測定するためにバルクのガラスも作製した。

【0060】

得られた実施例1～7と比較例1のガラス組成物について、以下のようにして、ガラス転移点(Tg)、化学的耐久性、熱膨張係数の測定を行った。その結果を表1に示す。

【0061】

ガラス転移点(Tg)については、示差熱分析装置(DTA)で昇温速度を10 /分にして測定した。

【0062】

化学的耐久性(耐水性及び耐酸性)については、日本光学硝子工業会規格「光学ガラスの化学的耐久性の測定方法」JOGIS06-1999に準じて測定した。

【0063】

(耐水性の測定)

粒度425～600μmに破碎したガラス試料を比重ビンにとり、白金かごの中に入れる。白金かごを純水(pH6.5～7.5)の入った石英ガラス製丸底フラスコに入れて、沸騰水浴中で60分間処理した。処理後のガラス試料の減量率(%)を算出して、減量率(wt%)が0.05未満の場合をクラス1、減量率が0.05～0.10未満の場合をクラス2、減量率が0.10～0.25未満の場合をクラス3、減量率が0.25～0.60未満の場合をクラス4、減量率が0.60～1.10未満の場合をクラス5、減量率が1.10以上の場合をクラス6としたものであり、クラスの数小さいほど、ガラスの耐水性が優れていることを意味する。

【0064】

(耐酸性の測定)

粒度425～600μmに破碎したガラス試料を比重ビンにとり、白金かごの中に入れる。白金かごを0.01N硝酸水溶液の入った石英ガラス製丸底フラスコに入れて、沸騰水浴中で60分間処理した。処理後のガラス試料の減量率(%)を算出して、減量率(wt%)が0.20未満の場合をクラス1、減量率が0.20～0.36未満の場合をクラス2、減量率が0.35～0.65未満の場合をクラス3、減量率が0.65～1.20未満の場合をクラス4、減量率が1.20～2.20未満の場合をクラス5、減量率が2.20以上の場合をクラス6としたものであり、クラスの数小さいほど、ガラスの耐酸性が優れていることを意味する。

【0065】

熱膨張係数については、長さ50mm、直径4mmの試料を用いて、熱膨張係数測定装置により、50～350の範囲における平均熱膨張係数を測定した。

【0066】

10

20

30

40

50

【表 1】

		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	比較例	
ガラス組成 (質量%)	B ₂ O ₃	7.121	9.804	9.911	7.171	7.170	8.505	8.375	15.745	
	SiO ₂	2.458	2.821	2.851	3.094	2.475	4.235	2.582	5.933	
	Bi ₂ O ₃	80.067	76.556	77.387	71.993	76.781	74.445	83.084	34.892	
	ZnO	2.664	1.528	1.352	2.798	1.006	2.709	2.098	—	
	BaO	1.265	5.039	5.094	7.897	3.158	3.132	—	31.578	
	SrO	—	1.216	1.079	0.330	—	—	0.890	—	
	CaO	—	—	—	0.203	—	—	—	—	
	K ₂ O	—	—	0.200	—	—	—	—	2.371	
	Na ₂ O	—	—	0.150	—	—	—	—	3.641	
	Li ₂ O	0.987	1.403	1.218	1.539	1.231	1.223	1.284	1.258	
	TiO ₂	—	—	0.758	4.115	—	—	0.687	—	
	ZrO ₂	1.008	—	—	—	1.015	1.158	0.438	—	
	La ₂ O ₃	—	—	—	—	2.684	4.390	—	—	
	Gd ₂ O ₃	4.349	—	—	—	4.020	—	—	—	
	Y ₂ O ₃	—	—	—	0.860	—	0.203	0.562	—	
	SnO ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	
	WO ₃	—	1.633	—	—	—	—	—	—	
	Nb ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—	—	4.463	
	Ta ₂ O ₅	—	—	—	—	0.460	—	—	—	
Sb ₂ O ₃	0.1	—	—	—	—	—	—	0.122		
特性	T _g (°C)	376	385	386	408	395	399	365	452	
	化学的 耐久性	耐水性	1	1	1	1	1	1	1	6
		耐酸性	4	4	4	2	4	4	4	5
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /°C)	109	110	110	108	110	106	112	125		

【0067】

表 1 に見られるとおり、本発明の実施例 1 ~ 7 ガラス組成物は、ガラス転移点 (T_g) が 500 以下、JOGIS06 - 1999 に準じたガラスの粉末法による化学的耐久性における耐水性がクラス 3 以上であり、耐酸性がクラス 4 以上であり、熱膨張係数が $9.8 \times 10^{-7} \sim 1.30 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ の範囲である。

【0068】

本発明のガラス組成物を封着に用いたところ、密着性が良好であることが確認された。

【0069】

[実施例 8 ~ 11]

次に、表 2 のガラス組成物から無機顔料までの欄に質量%表示で示す組成となるように調合、混合して封着用組成物を得た。なお、ガラス組成物としては、表 1 の実施例 1 に示すガラス組成物を使用した。得られた封着組成物に封着実験を行ったところ、封着する材料との密着性が良好であることが確認された。

【0070】

10

20

30

40

【表 2】

		実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11
ガラス組成物		90	80	70	85
フィラー	コージュライト	10	—	—	—
	β -スポジューメン	—	20	—	—
	Zn_2SiO_5	—	—	30	10
無機顔料		—	—	—	5
熱膨張係数 ($\times 10^{-7}/^{\circ}C$)		101	89	85	98

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平09 - 278483 (JP, A)
国際公開第01 / 085631 (WO, A1)
特開2005 - 247602 (JP, A)
特開2003 - 034550 (JP, A)
特開平09 - 020530 (JP, A)
特開2007 - 099610 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C03C 1/00 - 14/00
INTERGLAD