

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年10月18日(18.10.2018)



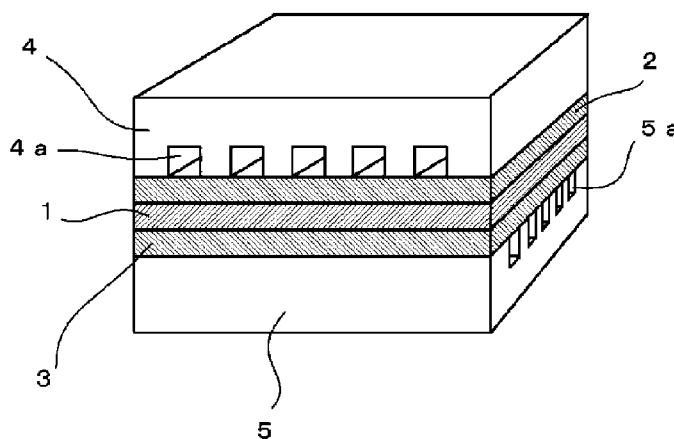
(10) 国際公開番号

WO 2018/190056 A1

- (51) 国際特許分類:
C03C 10/04 (2006.01) C03C 8/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/009606
- (22) 国際出願日: 2018年3月13日(13.03.2018)
- (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 2017-079740 2017年4月13日(13.04.2017) JP
特願 2018-037238 2018年3月2日(02.03.2018) JP
- (71) 出願人: 日本電気硝子株式会社(NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐二丁目7番1号 Shiga (JP).
- (72) 発明者: 此下 聡子 (KONOSHITA Satoko); 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐二丁目7番1号 日本電気硝子株式会社内 Shiga (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

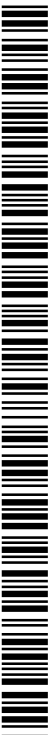
(54) Title: CRYSTALLINE GLASS COMPOSITION

(54) 発明の名称: 結晶性ガラス組成物



(57) Abstract: Provided is a crystalline glass composition that has a flowability suitable for adhesion, a high coefficient of thermal expansion after a heat treatment, and excellent heat resistance after adhesion. The crystalline glass composition is characterized by containing, in mol%, 45% to 70% of SiO₂, 5% to 40% of MgO, 0.1% to 30% of CaO + SrO, 5% to 40% of BaO, 5% to 40% of ZnO, 0.1% to 10% of TiO₂+ZrO₂, 0% to 5% of R₂O (R is at least one selected from Li, Na, K and Cs), 0% to 5% of B₂O₃, 0% to less than 2% of Al₂O₃ and 0% to 15% of La₂O₃.

(57) 要約: 接着に適した流動性を有するとともに、熱処理後に高い熱膨張係数を有し、かつ接着後の耐熱性にも優れる結晶性ガラス組成物を提供する。モル%で、SiO₂ 45~70%、MgO 5~40%、CaO+SrO 0.1~30%、BaO 5~40%、ZnO 5~40%、TiO₂+ZrO₂ 0.1~10%、R₂O (RはLi、Na、K、Csから選択される少なくとも一種) 0~5%、B₂O₃ 0~5%、Al₂O₃ 0~2%未満、La₂O₃ 0~15%を含有することを特徴とする結晶性ガラス組成物。



WO 2018/190056 A1

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

添付公開書類 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：結晶性ガラス組成物

技術分野

[0001] 本発明は、結晶性ガラス組成物に関し、より具体的にはSUSやFeといった金属や、フェライトやジルコニアといった高膨張なセラミックスを接着する目的で用いられる結晶性ガラス組成物に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、燃料電池（Fuel Cell）はエネルギー効率が高く、CO₂の排出を大きく削減できる有力な技術として注目されてきている。燃料電池のタイプは使用する電解質によって分類され、例えば工業用途で用いられるものとして、リン酸型（PAFC）、熔融炭酸塩型（MCFC）、固体酸化物型（SOFC）、固体高分子型（PEFC）の4種類がある。中でも固体酸化物型燃料電池（SOFC）は、電池の内部抵抗が小さいため燃料電池の中では最も発電効率が高く、また触媒に貴金属を使用する必要がないため、製造コストが抑えられるといった特徴を有している。そのため、家庭用等の小規模用途から、発電所等の大規模用途まで幅広く適用可能なシステムであり、その将来性に期待が高まってきている。

[0003] 一般的な平板型SOFCの構造を図1に示す。図1に示すように、一般的な平板型SOFCは、イットリア安定化ジルコニア（YSZ）等のセラミック材料からなる電解質1、Ni/YSZ等からなるアノード2、及び（La、Ca）CrO₃等からなるカソード3が積層一体化されたセルを有している。さらに燃料ガスの通り道（燃料チャンネル4a）が形成され、アノード2と接する第一の支持基板4と、空気の通り道（空気チャンネル5a）が形成され、カソード3と接する第二の支持基板5とがセルの上下に固着されている。なお第一の支持基板4及び第二の支持基板5はSUS等の金属で構成されており、ガスの通り道が互いに直交するようにセルに固着される。

[0004] 上記構造を有する平板型SOFCでは、燃料チャンネル4aに水素（H₂）や

、都市ガス、天然ガス、バイオガス、液体燃料といった様々なガスを流し、同時に空気チャネル5 aに空気または酸素（ O_2 ）を流す。このときカソードでは、 $1/2 O_2 + 2 e^- \rightarrow O^{2-}$ の反応が生じ、アノードでは、 $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2 e^-$ の反応が起こる。この電気化学反応によって、化学エネルギーが直接電気エネルギーに変換され、発電することができる。なお高出力を得るために、実際の平板型SOFCでは図1の構造体は何層も積層されている。

[0005] 上記構造体を作製するに当たっては、アノード側とカソード側に流すガスが交じり合わないよう各構成部材を気密シールする必要がある。その目的で、マイカやバーミキュライト、アルミナといった無機質からなるシート形状のガスケットを挟み込んで気密シールする方法が提案されているが、当該方法では微量のガスリークが発生しやすく、燃料使用効率の低下が問題となっている。当該問題を解決するため、ガラスからなる接着材料を用いて構成部材同士を融解接着する方法が検討されている。

[0006] 上記構造体の構成部材としては金属やセラミックといった高膨張材料が使用されることから、使用する接着材料についても、これらの高膨張材料に適合する熱膨張係数を有する必要がある。また、SOFCは電気化学反応が生じる温度域（作動温度域）が600～1000℃と高温であり、しかも当該温度域で長期間に亘って運転される。よって、接着材料には、長期間高温に晒されても、接着箇所の融解による気密性や接着性の低下が起こらないように高い耐熱性が求められる。

[0007] ガラスからなる高膨張接着材料として、熱処理するとCaO-MgO-SiO₂系結晶が析出して高膨張特性を示す結晶性ガラス組成物が特許文献1に開示されている。また、特許文献2には、安定したガスシール特性が得られるSiO₂-B₂O₃-SrO系非晶質ガラス組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：国際公開第2009/017173号公報

特許文献2：特開2006-56769号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 特許文献1に記載されている結晶性ガラス組成物は、高温粘性が高いため、熱処理時に軟化流動しにくく、緻密な焼結体を得られにくい。結果として、安定したシール性を得られにくいという問題がある。また、特許文献2に開示されている非晶質ガラス組成物は、ガラス転移点が600℃付近であるため、600～1000℃程度といった高温動作環境下では、接着箇所が融解し、気密性や接着性が確保できないという問題がある。

[0010] 以上に鑑み、本発明は、接着に適した流動性を有するとともに、熱処理後に高い熱膨張係数を有し、かつ接着後の耐熱性にも優れる結晶性ガラス組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者が種々の実験を行った結果、特定組成を有するガラス組成物により上記課題を解決できることを見出した。

[0012] 本発明の結晶性ガラス組成物は、モル%で、 SiO_2 45～70%、 MgO 5～40%、 $\text{CaO}+\text{SrO}$ 0.1～30%、 BaO 5～40%、 ZnO 5～40%、 $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$ 0.1～10%、 R_2O (RはLi、Na、K、Csから選択される少なくとも一種) 0～5%、 B_2O_3 0～5%、 Al_2O_3 0～2%未満、 La_2O_3 0～15%を含有することを特徴とする。ここで、「 $\text{CaO}+\text{SrO}$ 」はCaO及びSrOの各含有量の合量を意味し、「 $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$ 」はTiO₂及びZrO₂の各含有量の合量を意味する。なお、本発明において、「結晶性ガラス組成物」とは、熱処理すると結晶を析出する性質を有するガラス組成物をいう。また、「熱処理する」とは、800℃以上の温度で10分間以上の条件で熱処理することを意味する。

[0013] 本発明の結晶性ガラス組成物は、熱処理後において、熱処理時に析出した結晶及びその結晶に含有されない残留ガラスからなる。TiO₂及びZrO₂

は、残留ガラスを構成し、残留ガラスの軟化点を高める成分であり、これらの含有量を上記の通り規定することにより、接着箇所の耐熱性を向上させることができる。また、熱処理時に析出する高膨張結晶の構成成分であるMgO、BaO及びZnOの含有量を上記の通り規制することで、熱処理後、接着箇所が高い熱膨張係数を有し、耐熱性もさらに良好となる。そのため、長期間に亘って高温下で使用しても、接着箇所が融解し難くなり、接着箇所の気密性や接着性の低下を抑制することができる。

[0014] SiO₂、CaO及びSrOは流動性を向上させる成分であり、これらの含有量を上記の通り規定することにより、接着（封着）に適した流動性を得ることができる。

[0015] 本発明の結晶性ガラス組成物は、P₂O₅及びBi₂O₃を実質的に含有しないことが好ましい。P₂O₅及びBi₂O₃は熱処理により揮発しやすく、SOC構成部材の電気絶縁性を低下させる等、発電特性に悪影響を与えるおそれがある。そのため、これらの成分を実質的に含有しないことにより、不当に発電特性が低下することを抑制することができる。なお、「実質的に含有しない」とは意図的に含有させないことを意味し、不可避的不純物の混入を排除するものではない。具体的には、該当する成分の含有量が0.1モル%未満であることを意味する。

[0016] 本発明の結晶性ガラス組成物は、熱処理によりMgO・SiO₂、BaO・2MgO・2SiO₂、2SiO₂・2ZnO・BaO、4CaO・6SiO₂・3La₂O₃及びMgO・CaO・2SiO₂から選択される少なくとも一種の結晶を析出することが好ましい。当該構成により、接着箇所の高膨張化及び耐熱性向上を図ることが可能となり、金属やセラミックといった高膨張材料同士の接着または被覆の用途に好適となる。

[0017] 本発明の結晶性ガラス組成物は、30～700℃の温度範囲における熱膨張係数が70×10⁻⁷/℃以上であることが好ましい。

[0018] 本発明の結晶性ガラス組成物は、接着用として好適である。

発明の効果

[0019] 本発明の結晶性ガラス組成物は、接着に適した流動性を有するとともに、熱処理後に高い熱膨張係数を有し、かつ接着後の耐熱性にも優れる。そのため、長期間に亘って高温下で使用しても、接着箇所が融解し難くなり、接着箇所の気密性や接着性の低下を抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]S O F Cの基本構造を示す模式的斜視図である。

発明を実施するための形態

[0021] 本発明の結晶性ガラス組成物は、モル%で、 SiO_2 45~70%、 MgO 5~40%、 $\text{CaO}+\text{SrO}$ 0.1~30%、 BaO 5~40%、 ZnO 5~40%、 $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$ 0.1~10%、 R_2O (RはLi、Na、K、Csから選択される少なくとも一種) 0~5%、 B_2O_3 0~5%、 Al_2O_3 0~2%未満、 La_2O_3 0~15%を含有する。ガラス組成を上記のように限定した理由を以下に説明する。なお、以下の各成分の含有量に関する説明において、特に断りのない限り、「%」は「モル%」を意味する。

[0022] SiO_2 は、熱処理により析出する高膨張結晶の構成成分であり、流動性の向上以外に、耐水性や耐熱性を向上させる効果がある。 SiO_2 の含有量は45~70%であり、好ましくは46~69%、より好ましくは47~65%である。 SiO_2 の含有量が少なすぎると、接着に適した流動性が得にくくなる。一方、 SiO_2 の含有量が多すぎると、熱処理時に高膨張結晶が析出しにくくなる。また、熔融温度が高くなり、熔融が困難になる傾向がある。

[0023] MgO は、熱処理により析出する高膨張結晶の構成成分である。 MgO の含有量は5~40%であり、好ましくは5~39%、より好ましくは6~38%である。 MgO の含有量が少なすぎると、熱処理時に高膨張結晶が析出しにくくなり、耐熱性が低下しやすくなる。一方、 MgO の含有量が多すぎると、ガラス化範囲が狭くなる傾向にあり、失透しやすくなる。また、流動性が低下しやすくなる。

[0024] CaO 及び SrO は流動性を向上させるための成分である。 $\text{CaO}+\text{Sr}$

Oの含有量は0.1～30%であり、好ましくは1～25%、より好ましくは1～20%である。CaO+SrOの含有量が少なすぎると、接着に適した流動性が得にくくなる。一方、CaO+SrOの含有量が多すぎると、熱処理によりCaO・SiO₂、SrO・SiO₂等の低膨張結晶が析出しやすくなり、高膨張特性が得られにくくなる。なお、CaO、SrOの含有量はそれぞれ、好ましくは0～30%、より好ましくは1～25%、さらに好ましくは1～20%である。なかでもCaOは、熱処理により析出する高膨張結晶の一種である4CaO・6SiO₂・3La₂O₃の構成成分であり、流動性を向上させる効果が特に大きいという点で好ましい。さらに、4CaO・6SiO₂・3La₂O₃を積極的に析出するためには、CaOの含有量がMgOの含有量より多いことが好ましい。具体的には、CaOの含有量は6%以上、8%以上、特に10%以上であることが好ましい。

[0025] BaOは、熱処理により析出する高膨張結晶の構成成分である。BaOの含有量は5～40%であり、好ましくは5～39%、より好ましくは6～38%である。BaOの含有量が少なすぎると、熱処理時に高膨張結晶が析出しにくくなり、耐熱性が低下しやすくなる。一方、BaOの含有量が多すぎると、ガラス化範囲が狭くなる傾向にあり、失透しやすくなる。また、流動性が低下しやすくなる。

[0026] ZnOは、熱処理により析出する高膨張結晶の構成成分である。ZnOの含有量は5～40%であり、好ましくは5～39%、より好ましくは6～38%である。ZnOの含有量が少なすぎると、熱処理時に高膨張結晶が析出しにくくなり、耐熱性が低下しやすくなる。一方、ZnOの含有量が多すぎるとガラス化範囲が狭くなる傾向にあり、失透しやすくなる。

[0027] TiO₂及びZrO₂は、残留ガラスの軟化点を高め、耐熱性を向上させる成分である。また、流動性を向上させる成分でもある。TiO₂+ZrO₂の含有量は0.1～10%であり、好ましくは0.1～8%、より好ましくは0.5～6%である。TiO₂+ZrO₂の含有量が少なすぎると、残留ガラスの軟化点が低下し、耐熱性が低下しやすくなる。また、流動性が低下しや

すくなる。一方、 $TiO_2 + ZrO_2$ の含有量が多すぎると熔融時に失透しやすくなる。また、流動性が低下しやすくなる。なお、 TiO_2 、 ZrO_2 の含有量はそれぞれ、好ましくは0~10%、より好ましくは0.1~8%、さらに好ましくは0.5~6%である。

[0028] R_2O (RはLi、Na、K、Csから選択される少なくとも一種)は、ガラス化範囲を拡げてガラス化しやすくする成分である。 R_2O の含有量は、0~5%であり、好ましくは0~3%、より好ましくは0~1%である。 R_2O の含有量が多すぎると、燃料電池の構成部材の接着材料として使用した場合に、高温下の使用で R_2O が揮発し、発電特性が劣化しやすくなる。なお、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Cs_2O の含有量はそれぞれ、好ましくは0~5%、より好ましくは0~3%、さらに好ましくは0~1%である。

[0029] B_2O_3 は流動性を向上させるための成分である。 B_2O_3 の含有量は0~5%であり、好ましくは0~4%、より好ましくは0~3%である。 B_2O_3 の含有量が多すぎると、耐水性や耐熱性が低下しやすくなる。また、燃料電池の構成部材の接着材料として使用した場合に、高温下の使用で B_2O_3 が揮発し、発電特性が劣化しやすくなる。

[0030] Al_2O_3 は粘性を調整するための成分である。 Al_2O_3 の含有量は0~2%未満であり、好ましくは0~1.5%、より好ましくは0~1%である。 Al_2O_3 の含有量が多すぎると、熱処理により $2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot BaO$ 等の低膨張結晶が析出しやすくなり、高膨張特性が得られにくくなる。

[0031] La_2O_3 は熱処理により析出する高膨張結晶の構成成分であり、流動性を向上させるための成分でもある。また、ガラス化範囲を拡げてガラス化しやすくする成分である。 La_2O_3 の含有量は0~15%であり、好ましくは0~14%、より好ましくは0.1~13%である。 La_2O_3 の含有量が多すぎると、熔融中や熱処理時に失透しやすくなり、接着に適した流動性が得られにくくなる。

[0032] 本発明の結晶性ガラス組成物は、上記以外の成分として Y_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 SnO_2 、 WO_3 等をそれぞれ2%まで含有させるこ

とができる。ただし、 P_2O_5 及び Bi_2O_3 は熱処理により揮発しやすく、S O F C構成部材の電気絶縁性を低下させる等、発電特性に悪影響を与えるおそれがあるため、実質的に含有しないことが好ましい。

[0033] 以上のような組成を有する結晶性ガラス組成物は、熱処理すると高膨張結晶を析出する性質を有する。高膨張結晶としては、 $MgO \cdot SiO_2$ 、 $BaO \cdot 2MgO \cdot 2SiO_2$ 、 $2SiO_2 \cdot 2ZnO \cdot BaO$ 、 $4CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 3La_2O_3$ 及び $MgO \cdot CaO \cdot 2SiO_2$ から選択される少なくとも一種が挙げられる。熱処理後の結晶性ガラス組成物の $30 \sim 700^\circ C$ の温度範囲における熱膨張係数は、 $70 \times 10^{-7}/^\circ C$ 以上、特に $80 \times 10^{-7}/^\circ C$ 以上であることが好ましい。上限は特に限定されないが、現実的には $150 \times 10^{-7}/^\circ C$ 以下である。なお、本発明の結晶性ガラス組成物は、熱処理後に高い結晶化度が得られやすい。また、析出する結晶は融点が高く、再度熱処理を行っても流動しにくいいため、長期に亘って耐熱性を維持することができる。

[0034] ちなみに、熱処理時に $4CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 3La_2O_3$ が析出すると、 $4CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 3La_2O_3$ が結晶核となり他の高膨張結晶の析出を促進するため、結晶性ガラス組成物が熱処理後に高い結晶化度を有しやすくなる。

[0035] 本発明の結晶性ガラス組成物は、流動性、熱膨張係数の調整のために、マグネシア (MgO)、亜鉛華 (ZnO)、ジルコニア (ZrO_2)、チタニア (TiO_2)、アルミナ (Al_2O_3) 等の粉末をフィラー粉末として添加して用いても良い。フィラー粉末の添加量は、結晶性ガラス組成物100質量部に対して0~10質量部、0.1~9質量部、特に1~8質量部であることが好ましい。フィラー粉末の添加量が多すぎると、流動性が低下しやすくなる。なおフィラー粉末の粒径は d_{50} で0.2~20 μm 程度のものを使用することが好ましい。

[0036] 次に本発明の結晶性ガラス組成物の製造方法、及び本発明の結晶性ガラス組成物を接着材料として使用方法の一例について説明する。

- [0037] まず、上記組成を有するように調合した原料を1400~1600℃で0.5~2時間程度、均質なガラスが得られるまで溶融する。次いで、溶融ガラスをフィルム状等に成形した後、粉碎し、分級することにより本発明の結晶性ガラス組成物からなるガラス粉末を作製する。なお、ガラス粉末の粒径(d50)は2~20 μ m程度であることが好ましい。必要に応じて、ガラス粉末に各種フィラー粉末を添加する。
- [0038] 次いで、ガラス粉末（あるいは、ガラス粉末とフィラー粉末との混合粉末）にビークルを添加して混練することによりガラスペーストを調製する。ビークルは例えば有機溶剤、樹脂の他、可塑剤、分散剤等を含有する。
- [0039] 有機溶剤はガラス粉末をペースト化するための材料であり、例えばターピネオール（Ter）、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（BC）、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート（BCA）、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、ジヒドロターピネオール等を単独または混合して使用することができる。その含有量は10~40質量%であることが好ましい。
- [0040] 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質量%程度が一般的である。樹脂は熱可塑性樹脂、具体的にはポリブチルメタアクリレート、ポリビニルブチラール、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。
- [0041] 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質量%程度が一般的である。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。
- [0042] 分散剤としては、イオン系またはノニオン系の分散剤が使用可能であり、イオン系としてはカルボン酸、ジカルボン酸系等のポリカルボン酸系、アミン系等の分散剤、ノニオン系としてはポリエステル縮合型や多価アルコール

エーテル型の分散剤が使用可能である。その使用量としては0～5質量%が一般的である。

[0043] 次いで、ペーストを金属やセラミックからなる第一の部材の接着箇所に塗布し、乾燥させる。さらに金属やセラミックからなる第二の部材をペースト乾燥膜に接触させた状態で固定して800～1050℃で熱処理する。この熱処理により、ガラス粉末が一旦軟化流動して第一及び第二の部材を固着するとともに、結晶が析出する。このようにして、第一の部材及び第二の部材が本発明の結晶性ガラス組成物からなる封止部により接着してなる接合体を得ることができる。

[0044] 本発明の結晶性ガラス組成物は、接着以外にも被覆、充填等の目的で使用できる。またペースト以外の形態、具体的には粉末、グリーンシート、タブレット等の状態で使用することができる。例えば、金属やセラミックスからなる円筒内にリード線とともにガラス粉末を充填して熱処理し、気密封止を行う形態が挙げられる。またグリーンシート成形されたプリフォームや、粉末プレス成型により作製されたタブレット等を金属やセラミックからなる部材上に載置し、熱処理して軟化流動させることで被覆することもできる。

実施例

[0045] 以下に、本発明の結晶性ガラス組成物を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0046] 表1及び2は、本発明の実施例（試料No. 1～12）及び比較例（試料No. 13、14）を示している。

[0047]

[表1]

	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7
ガラス組成(モル%)							
SiO ₂	54	54	52	54	54	45	47
MgO	8	8	8	8	8	6	28
CaO	8	8	8	8	7	2	4
SrO							2
BaO	9	8	9	9	10	29	6
ZnO	14	15	14	15	15	15	6
TiO ₂	2					1	1
ZrO ₂		2	4	1	2		1
B ₂ O ₃						1	3
Al ₂ O ₃						1	
La ₂ O ₃	5	5	5	5	4		2
TiO ₂ +ZrO ₂	2	2	4	1	2	1	2
CaO+SrO	8	8	8	8	7	2	6
熱膨張係数 ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	81	92	78	83	85	110	88
軟化点(°C)	849	861	866	860	861	830	832
結晶化温度(°C)	998	1021	1031	1017	1020	920	901
結晶融点(°C)	>1050	>1050	>1050	>1050	>1050	>1050	>1050
析出結晶	A,B,C,E	A,B,C,E	A,B,C,E	A,B,C,E	A,B,C,E	B,C	A,C
流動性	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎

[0048] [表2]

	No.8	No.9	No.10	No.11	No.12	No.13	No.14
ガラス組成(モル%)							
SiO ₂	50	55	50	52	50	38	55
MgO	12	7	10	10	10	15	3
CaO	2	15	10	11	11	10	21
SrO	1	5	2				5
BaO	7	7	10	7	7	18	4
ZnO	20	8	10	12	13	14	4
TiO ₂	1	3	2				2
ZrO ₂			2	2	2	1	
B ₂ O ₃							
Al ₂ O ₃					1		
La ₂ O ₃	7		4	6	6	4	6
TiO ₂ +ZrO ₂	1	3	4	2	2	1	2
CaO+SrO	3	20	12	11	11	10	26
熱膨張係数 ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	113	84	81	100	100	101	58
軟化点(°C)	848	853	840	860	855	829	841
結晶化温度(°C)	949	998	940	1000	990	839	-
結晶融点(°C)	>1050	>1050	>1050	>1050	>1050	>1050	-
析出結晶	A,C	A,B,C,E	A,B,C,E	A,C,D,E	A,C,D,E	A,B,C	析出 せず
流動性	○	◎	◎	◎	◎	×	◎

- [0049] 各試料は次のようにして作製した。
- [0050] 表中の各組成になるように調合した原料を1400～1600℃で約2時間溶融した後、一對のローラー間に流し出してフィルム状に成形した。得られたフィルム状成形物をボールミルにて粉碎し、分級して、粒度（d50）が約10μmの試料（結晶性ガラス組成物粉末）を得た。
- [0051] 各試料について、熱膨張係数、軟化点、結晶化温度、結晶融点、析出結晶、流動性について、測定または評価した。結果を表1及び2に示す。
- [0052] 表から明らかのように、実施例であるNo. 1～12の試料は、熱処理時の流動性に優れていた。また、熱処理により高膨張結晶が析出したため、熱膨張係数が $78 \sim 113 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ と高かった。さらに、析出結晶の融点が高く、耐熱性にも優れていることが分かった。
- [0053] 一方、比較例であるNo. 13の試料は、熱処理時の流動性に劣っていた。No. 14の試料は熱処理により結晶が析出しなかったため、熱膨張係数が $58 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ と低かった。
- [0054] なお、各特性の測定及び評価は以下のようにして行った。
- [0055] 熱膨張係数は、各ガラス粉末試料をプレス成形し、1000～1100℃で3時間熱処理した後、直径4mm、長さ20mmの円柱状に研磨加工して得られた測定用試料を用いて、JIS R3102に基づき、30～700℃の温度範囲における値を求めた。
- [0056] 軟化点、結晶化温度、結晶融点はマクロ型示差熱分析計を用いて測定した。具体的には、各ガラス粉末試料につき、マクロ型示差熱分析計を用いて1050℃まで測定して得られたチャートにおいて、第四の変曲点の値を軟化点、強い発熱ピークを結晶化温度、結晶化後に得られた吸熱ピークを結晶融点とした。なお、結晶融点が高いほど、または、結晶融点を確認されなければ、高温下においても結晶が安定に存在していることを意味し、耐熱性が高いと判断することができる。
- [0057] 流動性は次のようにして評価した。比重分のガラス粉末試料を直径20mmの金型に入れてプレス成形した後に、SUS430板上で900～110

0°Cにて15分間熱処理した。熱処理後の成形体の流動径が18mm以上であるものを「◎」、16mm以上、18mm未満のものを「○」、16mm未満のものを「×」として評価した。

[0058] 析出結晶は、ガラス粉末試料についてXRD測定を行い、JCPDSカードとの対比にて同定した。このとき同定された析出結晶種として $MgO \cdot SiO_2$ を「A」、 $BaO \cdot 2MgO \cdot 2SiO_2$ を「B」、 $2SiO_2 \cdot 2ZnO \cdot BaO$ を「C」、 $4CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 3La_2O_3$ を「D」、 $MgO \cdot CaO \cdot 2SiO_2$ を「E」として表中に示した。

産業上の利用可能性

[0059] 本発明の結晶性ガラス組成物は、SUSやFeといった金属、フェライトやジルコニアといった高膨張セラミックスの接着材料として好適である。特に、SOFCを作製する際に使用される支持体基板や、電極の部材等を気密封止するための接着材料として好適である。また、本発明の結晶性ガラス組成物は、接着用途以外にも被覆、充填等の目的で使用できる。具体的には、サーミスタ、ハイブリッドIC等の用途に使用することができる。

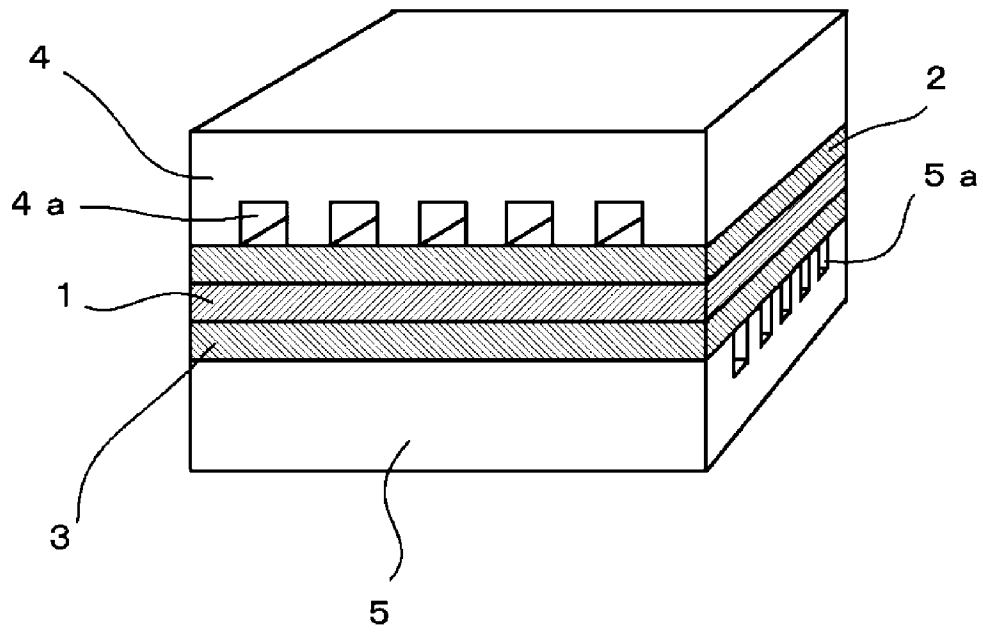
符号の説明

- [0060] 1 電解質
2 アノード
3 カソード
4 第一の支持体基板
4 a 燃料チャネル4 a
5 第二の支持体基板
5 a 空気チャネル5 a

請求の範囲

- [請求項1] モル%で、 SiO_2 45~70%、 MgO 5~40%、 CaO + SrO 0.1~30%、 BaO 5~40%、 ZnO 5~40%、 $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ 0.1~10%、 R_2O (RはLi、Na、K、Csから選択される少なくとも一種) 0~5%、 B_2O_3 0~5%、 Al_2O_3 0~2%未満、 La_2O_3 0~15%を含有することを特徴とする結晶性ガラス組成物。
- [請求項2] P_2O_5 及び Bi_2O_3 を実質的に含有しないことを特徴とする請求項1に記載の結晶性ガラス組成物。
- [請求項3] 熱処理により、 $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{BaO} \cdot 2\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 、 $2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{ZnO} \cdot \text{BaO}$ 、 $4\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 3\text{La}_2\text{O}_3$ 及び $\text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ から選択される少なくとも一種の結晶を析出することを特徴とする請求項1または2に記載の結晶性ガラス組成物。
- [請求項4] 30~700℃の温度範囲における熱膨張係数が $70 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以上であることを特徴とする請求項1~3のいずれか一項に記載の結晶性ガラス組成物。
- [請求項5] 接着用であることを特徴とする請求項1~4のいずれか一項に記載の結晶性ガラス組成物。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/009606

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C03C10/04 (2006.01) i, C03C8/04 (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)

Int.Cl. C03C10/04, C03C8/04, C03C3/076-3/095

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

INTERGLAD

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2015/046195 A1 (NIHON YAMAMURA GLASS CO., LTD.) 02 April 2015, paragraphs [0001], [0006], [0008]-[0010], [0013]-[0025], [0068], claims, examples 10-33, 35-36, 38-41, 44-47 & US 2016/0236967 A1, paragraphs [0001], [0005], [0007]-[0031], [0035]-[0047], [0069], claims, examples 10-33, 35-36, 38-41, 44-47	1-5

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

21 May 2018 (21.05.2018)

Date of mailing of the international search report

05 June 2018 (05.06.2018)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/009606

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-231469 A (SCHOTT AG.) 11 December 2014, claims, paragraphs [0001], [0013], [0018]-[0030], [0042], table 1 & US 2014/0356046 A1, paragraphs [0001], [0016], [0021]-[0033], [0045], claims, table 1 & EP 2816018 A1 & DE 102013209970 B3 & CN 104176936 A & KR 10-2014-0139961 A	1-5
A	JP 2013-056795 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) 28 March 2013, paragraphs [0001], [0011], [0033], [0035], [0038]-[0051], [0061], [0074], [0077], tables 1-2 & US 2014/0221190 A1, paragraphs [0001], [0013], [0035], [0037], [0040]-[0053], [0066], [0077], [0081], tables 1-2 & WO 2013/035500 A1 & CN 103748050 A	1-5
A	JP 2012-162445 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) 30 August 2012, paragraphs [0001], [0016], [0018]-[0019], [0021]-[0037], [0064]-[0065], tables 1-2 (Family: none)	1-5
A	WO 2014/103973 A1 (NIHON YAMAMURA GLASS CO., LTD.) 03 July 2014, paragraphs [0001], [0006], [0010], [0018]-[0031], [0038], [0055], tables 1-10 & US 2015/0360994 A1, paragraphs [0001], [0005], [0015], [0023]-[0036], [0044], [0053], tables 1-10	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C03C10/04(2006.01)i, C03C8/04(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. C03C10/04, C03C8/04, C03C3/076 - 3/095		
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 1971-2018年 日本国実用新案登録公報 1996-2018年 日本国登録実用新案公報 1994-2018年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） INTERGLAD		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2015/046195 A1（日本山村硝子株式会社）2015.04.02, [0001], [0006], [0008] - [0010], [0013] - [0025], [0068], 請求の範囲, 実施例 10 - 33, 35 - 36, 38 - 41, 44 - 47 & US 2016/0236967 A1 [0001], [0005], [0007] - [0031], [0035] - [0047], [0069], Claims, Examples 10 - 33, 35 - 36, 38 - 41, 44 - 47	1 - 5
<input checked="" 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 21.05.2018	国際調査報告の発送日 05.06.2018	
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） 吉川 潤 電話番号 03-3581-1101 内線 3465	4 T 9651

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2014-231469 A (ショット アクチエンゲゼルシャフト) 2014. 12. 11, 特許請求の範囲, [0001], [0013], [0018] - [0030], [0042], 表 1 & US 2014/0356046 A1 [0001], [0016], [0021] - [0033], [0045], Claims, TABLE 1 & EP 2816018 A1 & DE 102013209970 B3 & CN 104176936 A & KR 10-2014-0139961 A	1 - 5
A	JP 2013-056795 A (日本電気硝子株式会社) 2013. 03. 28, [0001], [0011], [0033], [0035], [0038] - [0051], [0061], [0074], [0077], [表 1] - [表 2] & US 2014/0221190 A1 [0001], [0013], [0035], [0037], [0040] - [0053], [0066], [0077], [0081], TABLE 1 - 2 & WO 2013/035500 A1 & CN 103748050 A	1 - 5
A	JP 2012-162445 A (日本電気硝子株式会社) 2012. 08. 30, [0001], [0016], [0018] - [0019], [0021] - [0037], [0064] - [0065], [表 1] - [表 2] (ファミリーなし)	1 - 5
A	WO 2014/103973 A1 (日本山村硝子株式会社) 2014. 07. 03, [0001], [0006], [0010], [0018] - [0031], [0038], [0055], [表 1] - [表 10] & US 2015/0360994 A1 [0001], [0005], [0015], [0023] - [0036], [0044], [0053], TABLE 1 - 10	1 - 5