

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5365517号
(P5365517)

(45) 発行日 平成25年12月11日(2013.12.11)

(24) 登録日 平成25年9月20日(2013.9.20)

(51) Int.Cl.		F I	
C03C	3/087	(2006.01)	C O 3 C 3/087
C03C	3/093	(2006.01)	C O 3 C 3/093
C03C	3/095	(2006.01)	C O 3 C 3/095
C03C	3/062	(2006.01)	C O 3 C 3/062
C03C	3/066	(2006.01)	C O 3 C 3/066

請求項の数 21 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-525440 (P2009-525440)
 (86) (22) 出願日 平成20年7月30日(2008.7.30)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2008/063703
 (87) 国際公開番号 W02009/017173
 (87) 国際公開日 平成21年2月5日(2009.2.5)
 審査請求日 平成23年3月8日(2011.3.8)
 (31) 優先権主張番号 特願2007-201104 (P2007-201104)
 (32) 優先日 平成19年8月1日(2007.8.1)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2008-41255 (P2008-41255)
 (32) 優先日 平成20年2月22日(2008.2.22)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000000044
 旭硝子株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
 (74) 代理人 110001092
 特許業務法人サクラ国際特許事務所
 (72) 発明者 谷田 正道
 日本国福島県郡山市待池台1-8 郡山西
 部第二工業団地 AGCエレクトロニクス
 株式会社内
 (72) 発明者 横山 雄貴
 日本国福島県郡山市待池台1-8 郡山西
 部第二工業団地 AGCエレクトロニクス
 株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無鉛ガラス

(57) 【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 を35~41.5%、 MgO を8~25%、 CaO を27%超35%以下、 SrO を0~2%、 BaO を0~4%、 ZnO を5~15%、 Al_2O_3 を4.5~10%含有し、これら成分の含有量の合計が97%以上であり、 SrO および BaO を含有する場合それらの含有量の合計が2%以下である無鉛ガラス。

【請求項2】

SiO_2 が38%以上、 MgO が13~17%、 CaO が28~33%、 BaO が2.2%以下、 ZnO が12%以下、 Al_2O_3 が7%以下である請求項1に記載の無鉛ガラス。

【請求項3】

CaO と MgO のモル比が1.8~2.2である請求項1または2に記載の無鉛ガラス。

【請求項4】

下記酸化物基準のモル%表示で、 SiO_2 を35~41.5%、 MgO を8~25%、 CaO を10~27%、 SrO を0~12%、 BaO を0~4%、 ZnO を5~15%、 Al_2O_3 を4.5~10%含有し、これら成分の含有量の合計が97%以上である無鉛ガラス。

【請求項5】

10

20

SiO_2 が 38% 以上、 MgO が 13% 以上、 CaO が 13% 以上、 BaO が 2.5% 以下、 ZnO が 6 ~ 11%、 Al_2O_3 が 7% 以下である請求項 4 に記載の無鉛ガラス。

【請求項 6】

$\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO}$ が 38% 以上である請求項 4 または 5 に記載の無鉛ガラス。

【請求項 7】

MgO が 21 ~ 24%、 CaO が 21 ~ 24% である請求項 4、5 または 6 に記載の無鉛ガラス。

【請求項 8】

$\text{BaO} + \text{ZnO}$ が 15% 以下である請求項 4 ~ 7 のいずれかに記載の無鉛ガラス。

【請求項 9】

CaO と MgO のモル比が 0.7 ~ 1.7 である請求項 4 ~ 8 のいずれかに記載の無鉛ガラス。

【請求項 10】

BaO が 0.8 ~ 1.2% であり、 La_2O_3 を 0.8 ~ 1.2% 含有する請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の無鉛ガラス。

【請求項 11】

下記酸化物基準のモル%表示で、 SiO_2 を 39.5 ~ 41.5%、 MgO を 10% 以上 13% 未満、 CaO を 18 ~ 22%、 SrO を 12% 超 15% 以下、 BaO を 0 ~ 1%、 ZnO を 6 ~ 11%、 Al_2O_3 を 4.5 ~ 7% 含有し、これら成分の含有量の合計が 97% 以上である無鉛ガラス。

【請求項 12】

SiO_2 が 41.2% 以下である請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の無鉛ガラス。

【請求項 13】

B_2O_3 を 2.5% 以下の範囲で含有する請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の無鉛ガラス。

【請求項 14】

アルカリ金属酸化物を含有しない、またはアルカリ金属酸化物を合計が 1 モル% 以下の範囲で含有する請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載の無鉛ガラス。

【請求項 15】

軟化点が 800 超である請求項 1 ~ 14 のいずれかに記載の無鉛ガラス。

【請求項 16】

請求項 1 ~ 15 のいずれかの無鉛ガラスであって、その粉末を 950 で焼成して得られた焼成体の 50 ~ 1000 における平均線膨張係数が $90 \times 10^{-7} \sim 110 \times 10^{-7} /$ である無鉛ガラス。

【請求項 17】

請求項 1 ~ 16 のいずれかに記載の無鉛ガラスであって、その粉末を 900 ~ 1100 で焼成して得られた焼成体に $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ 系結晶が析出していることを特徴とする無鉛ガラス。

【請求項 18】

請求項 1 ~ 17 のいずれかに記載の無鉛ガラスの粉末を含有するガラスペースト。

【請求項 19】

請求項 1 ~ 17 のいずれかに記載の無鉛ガラスの粉末を含有するグリーンシート。

【請求項 20】

セラミックスまたは金属からなる部材を互いに封着する工程を有する固体酸化物型燃料電池の製造方法であって、前記部材を請求項 1 ~ 17 のいずれかに記載の無鉛ガラスの粉末を用いて互いに封着する固体酸化物型燃料電池の製造方法。

【請求項 21】

セラミックスまたは金属からなる部材が互いに封着されている封着部を 1 個以上有している固体酸化物型燃料電池であって、前記封着部の少なくとも 1 個が請求項 1 ~ 17 のいずれかに記載の無鉛ガラスの粉末を焼成して得られた焼成体で封着されている固体酸化物

10

20

30

40

50

型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、 SiO_2 - MgO - CaO - ZnO - Al_2O_3 系無鉛ガラス、特に金属またはセラミックスからなる部材群から選択される部材同士の封着、接合等に好適な封着用無鉛ガラス、ガラスペースト、グリーンシートおよび固体酸化物型燃料電池（以下、SOFCともいう。）に関する。

【背景技術】

【0002】

金属部材やセラミック部材を構成要素とする複合体の製造に際して、これら部材を接合/封着して複合体とするための接合/封着用材料として封着用ガラスが広く用いられている。

この封着用ガラスは典型的には、粉末状に加工されたガラスフリット、このガラスフリットをペースト状にしたガラスペースト、このガラスフリットをシート状にしたグリーンシート（ガラスシート）などとして用いられる。すなわち、平面部分を接合する場合にはガラスペースト、またはグリーンシートとして、三次元的な部分を接合する際にはガラスフリットとして用いられることが多い。

【0003】

近年、作動温度域が700～1000であるSOFCの部材封着に用いることができる封着用ガラスが求められており、このようなSOFC封着用ガラスとして質量百分率表示組成が、 SiO_2 10～30%、 B_2O_3 20～30%、 CaO 10～40%、 MgO 15～40%、 $\text{SrO} + \text{BaO} + \text{ZnO}$ 0～10%、 Al_2O_3 0～5%、 La_2O_3 0～5%、 RO_2 （RはZr、Ti、またはSn）0～3%、である無アルカリガラスが提案されている（特許文献1参照）。

【0004】

【特許文献1】特開2007-161569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においては、前記無アルカリガラスの粉末は焼成されると結晶化ガラスとなりその熱膨張曲線には変曲点が見られずSOFCシール材として好適であるとされている。

しかし、この無アルカリガラスは B_2O_3 を20質量%以上含有するので前記結晶化ガラス中に残存するガラス相の割合が高く、熱膨張曲線に変曲点が生じやすいものであることが懸念される。

本発明は、 B_2O_3 を含有しないまたは B_2O_3 を多くは含有しないガラスであってその粉末の焼成体の熱膨張曲線に変曲点（屈曲）が見られないような封着用ガラスの提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、下記酸化物基準のモル%表示で、 SiO_2 を35～41.5%、 MgO を8～25%、 CaO を27%超35%以下、 SrO を0～2%、 BaO を0～4%、 ZnO を5～15%、 Al_2O_3 を4.5～10%含有し、これら成分の含有量の合計が97%以上であり、 SrO および BaO を含有する場合それらの含有量の合計が2%以下である無鉛ガラス（以下、第1のガラスという。）を提供する。

【0007】

また、第1のガラスにおいて、 SiO_2 が38%以上、 MgO が13～17%、 CaO が28～33%、 BaO が2.2%以下、 ZnO が12%以下、 Al_2O_3 が7%以下であるものを提供する。

10

20

30

40

50

また、下記酸化物基準のモル%表示で、 SiO_2 を38～41.5%、 MgO を8～25%、 CaO を28～35%、 SrO を0～1%、 BaO を0～1%、 ZnO を5～15%、 Al_2O_3 を4.5～10%含有し、これら成分の含有量の合計が98%以上である無鉛ガラスを提供する。

【0008】

また、下記酸化物基準のモル%表示で、 SiO_2 を35～41.5%、 MgO を8～25%、 CaO を10～27%、 SrO を0～12%、 BaO を0～4%、 ZnO を5～15%、 Al_2O_3 を4.5～10%含有し、これら成分の含有量の合計が97%以上である無鉛ガラス(以下、第2のガラスという。)を提供する。

【0009】

また、第2のガラスにおいて、 SiO_2 が38%以上、 MgO が13%以上、 CaO が13%以上、 BaO が2.5%以下、 ZnO が6～11%、 Al_2O_3 が7%以下であるものを提供する。

また、下記酸化物基準のモル%表示で、 SiO_2 を38～41.5%、 MgO を8～25%、 CaO を10～26%、 SrO を12%以下、 BaO を0～4%、 ZnO を5～15%、 Al_2O_3 を4.5～10%含有し、これら成分の含有量の合計が98%以上である無鉛ガラスを提供する。

【0010】

また、下記酸化物基準のモル%表示で、 SiO_2 を39.5～41.5%、 MgO を10%以上13%未満、 CaO を18～22%、 SrO を12%超15%以下、 BaO を0～1%、 ZnO を6～11%、 Al_2O_3 を4.5～7%含有し、これら成分の含有量の合計が97%以上である無鉛ガラス(以下、第3のガラスという。)を提供する。

また、第1、第2または第3のガラスの粉末を含有するガラスペーストを提供する。

また、第1、第2または第3のガラスの粉末を含有するグリーンシートを提供する。

【0011】

また、セラミックスまたは金属からなる部材を互いに封着する工程を有する固体酸化物型燃料電池の製造方法であって、前記部材を第1、第2または第3のガラスの粉末を用いて互いに封着するSOF Cの製造方法を提供する。

また、セラミックスまたは金属からなる部材が互いに封着されている封着部を1個以上有している固体酸化物型燃料電池であって、前記封着部の少なくとも1個が第1、第2または第3のガラスの粉末を焼成して得られた焼成体で封着されているSOF Cを提供する。

【0012】

なお、本発明において、「セラミックスまたは金属からなる部材が互いに封着する」とは、セラミックスからなる部材と金属からなる部材とを互いに封着する場合を含む。

また、焼成体に $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 系結晶が析出している前記SOF Cを提供する。

【0013】

本発明者は熱膨張曲線に変曲点が生じているか否かという評価だけでは前記課題を解決する手段を見出すのは困難と考え、次に示す屈曲度という指標、さらには後述する微分ピークを用いて本発明に至った。

屈曲度：熱膨張曲線(横軸：温度、縦軸：伸び率)の屈曲している箇所(左右各50の範囲に存在する直線部分)にフィットするように直線(2本の直線)を引き、当該2本の直線の当該屈曲している箇所における上下方向の間隔を屈曲度という。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、 B_2O_3 を3モル%を超えては含有しないガラスであってその粉末の焼成体の熱膨張曲線に変曲点が見られないような、または実質的には変曲点が見られないような無鉛ガラスが得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

10

20

30

40

50

【 0 0 1 5 】

本発明の無鉛ガラス（以下、本発明のガラスという。）は通常、粉末状にして使用される。

本発明のガラスまたはその粉末は典型的には封着に用いられ、その場合たとえば900～1100、典型的には900～1000で焼成され焼成体となるが、その焼成体は結晶化ガラスである。

結晶化ガラス中に析出する典型的な結晶は、メリライト等のCaO-MgO-SiO₂系結晶、フォルステライト等のMgO-SiO₂系結晶、CaO-SiO₂系結晶、SiO₂-MgO-CaO-Al₂O₃系結晶、CaO-SiO₂-Al₂O₃系結晶等の高膨張結晶である。なかでも、メリライト等のCaO-MgO-SiO₂系結晶が焼成時に析出するガラスは焼成時における結晶相の変態が少なく結晶化後のバルク体（結晶化ガラス）の強度が安定化する傾向があり好ましい。

以下、本発明のガラスをSOF C構成部材などの封着に用いる場合を例にして説明するが、本発明のガラスの用途はこれに限定されない。すなわち、本発明のガラスはその粉末の焼成体の熱膨張曲線に変曲点が見られないこと、または実質的には変曲点が見られないことが求められる用途に好適である。

【 0 0 1 6 】

本発明のガラスの軟化点（Ts）は800以上であることが好ましい。Tsが800未満では封着されるべき部材との反応が大きくなりすぎるおそれがあり、より好ましくは800超、典型的には805以上である。また、Tsは850以下であることが好ましい。Tsが850超ではガラスの流動性が低下するおそれがある。

本発明のガラスの結晶化温度（Tc）は典型的には900～1000である。

なお、Tcは次のようにして測定する。すなわち、示差熱分析を行ってTsよりも高温側でかつ一番最初に見られる発熱ピークの温度を読み取り、これをTcとする。

【 0 0 1 7 】

（Tc-Ts）は100以上であることが好ましい。（Tc-Ts）が100未満では焼成時における流動性が不足して焼成体（結晶化ガラス）と封着対象物との間に隙間ができるなどして所望の封着を行えなくなるおそれがあり、より好ましくは120以上である。

【 0 0 1 8 】

本発明のガラスの粉末について950に1時間保持する焼成を行って得られた焼成体（結晶化ガラス）の50～1000における平均線膨張係数（ α ）は $90 \times 10^{-7} \sim 110 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ であることが好ましい。この範囲外では被封着物との膨張係数のマッチングが不十分になるおそれがある。

【 0 0 1 9 】

前記焼成体の測定に際してその焼成体の50～1000における熱膨張曲線が測定されるがその熱膨張曲線は直線状であることが好ましい。ここで熱膨張曲線が直線状であるとは前記屈曲度が0であることをいう。

【 0 0 2 0 】

前記第1のガラスは先に挙げたようなCaO含有複合酸化物を主結晶として析出しやすいガラスであり、このCaO含有複合酸化物は比較的結晶化速度が大きい。その結果、このガラスまたはその粉末を金属部材、セラミックス部材などの部材と接触させて焼成する場合、それら部材が結晶化していないガラスと接触する時間が短くなってこれら部材とガラスの反応が抑制されることが期待される。したがって、第1のガラスは焼成時の部材との反応性を抑制したい場合に好適なものである。

前記第2のガラスは第1のガラスに比べてCaO含有複合酸化物を焼成時に析出しにくいガラスであり、焼成時の流動性を向上させたい場合に好適なものである。

前記第3のガラスはスローソナイト等のSrO-Al₂O₃-SiO₂結晶など熱膨張係数が小さな結晶を析出しやすいガラスであり、 α を小さくしたい場合に好適なものである。

10

20

30

40

50

【0021】

次に、本発明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 はガラスの網目を形成する成分であってガラス製造時にガラスの安定性を向上させて結晶化を防ぐものであり、必須である。また、ガラス粉末焼成時にメリライト等の $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 系結晶、フォルステライト等の $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 系結晶等の SiO_2 含有高膨張結晶が生成する場合にはこれら結晶の構成成分となる。 SiO_2 が41.5%超ではTsが高くなるなどの問題が生じ、好ましくは41.2%以下、典型的には41%以下である。 SiO_2 が35%未満ではガラス製造時にガラス安定性が低下してガラス中に結晶が析出しやすくなり、そのような結晶が析出したガラスの粉末は焼成時における結晶化開始が早まって流動性が不足するので所望の封着などが行えなくなる。好ましくは38%以上、典型的には38.5%以上であり、第3のガラスでは39.5%以上とされる。

10

【0022】

MgO は $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 系結晶、 $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 系結晶等の MgO 含有高膨張性結晶の成分であり、必須である。第1、第2のガラスにおいて MgO が8%未満、第3のガラスにおいて MgO が10%未満では焼成時に結晶が析出しにくくなって焼成体の結晶化度が高まらず、結晶相に対するガラス相の残存割合が大きくなって耐熱性が低下し、第1、第2のガラスでは好ましくは13%以上である。第1、第2のガラスにおいて MgO が25%超ではガラス製造時にガラス安定性が低下しやすくなり、好ましくは24%以下、第1のガラスではより好ましくは17%以下である。第3のガラスにおいて MgO が13%以上では焼成時にかえって結晶が析出しにくくなって焼成体の結晶化度が高まらず、結晶相に対するガラス相の残存割合が大きくなって耐熱性が低下しやすくなる。

20

【0023】

CaO は $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系結晶、 $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 系結晶等の CaO 含有高膨張性結晶の成分であり、必須である。

第1のガラスにおいて CaO が27%以下では焼成時における結晶化開始が遅くなって封着しようとする部材との反応性が大きくなりやすく、典型的には28%以上である。 CaO が35%超では焼成時における結晶化開始が早くなりすぎ、流動性が低下して所望の封着などが行えなくなるおそれがあり、好ましくは33%以下である。

第2のガラスにおいて CaO が10%未満ではガラス製造時にガラス安定性が低下しやすくなり、好ましくは13%以上である。 CaO が27%超では焼成時における流動性が低下する。

30

第3のガラスにおいて CaO が18%未満または22%超では焼成時における結晶化開始が早くなりすぎ、流動性が低下し、典型的には19%以上または21%以下である。

【0024】

第1のガラスにおいては CaO と MgO のモル比 CaO/MgO は1.8~2.2であることが好ましい。 CaO/MgO が1.8未満または2.2超では焼成時における結晶化開始が早くなりすぎ、流動性が低下して所望の封着などが行えなくなるおそれがあり、典型的には1.9~2.1である。

第2のガラスにおいては CaO と MgO のモル比 CaO/MgO は0.7~1.7であることが好ましい。 CaO/MgO が0.7未満または2.2超では焼成時における結晶化開始が早くなりすぎ、流動性が低下して所望の封着などが行えなくなるおそれがあり、典型的には0.8以上または1.6以下である。

40

第2のガラスにおいて流動性をより向上させたい場合には、 MgO を21~24%かつ CaO を21~24%とすることが好ましく、 MgO を22~23%かつ CaO を22~23%とすることがより好ましい。

【0025】

SrO は熱膨張性または流動性の調整等のための成分である。

第1のガラスにおいて SrO は必須ではないが2%まで含有してもよい場合がある。 SrO が2%超では焼成時における結晶化開始が早くなりすぎ、流動性が低下する。 SrO

50

を含有する場合その含有量は典型的には0.5%以上である。

第2のガラスにおいてSrOは必須ではないが12%まで含有してもよい場合がある。SrOが12%超では熱膨張係数が小さくなる、または焼成時における結晶化開始が早くなりすぎ、流動性が低下し、典型的には11%以下である。SrOを含有する場合その含有量は典型的には1%以上である。

第3のガラスにおいてSrOが12%以下では焼成時に結晶が析出しにくくなり、結晶相に対するガラス相の残存割合が大きくなって耐熱性が低下しやすくなり、典型的には14%以上であり、15%超では熱膨張係数が小さくなる。

【0026】

第1のガラスにおいてSrOおよびBaOの両方を含有する場合それらの含有量の合計が2%超では焼成時における結晶化開始が早くなりすぎ、流動性が低下する。

第2のガラスにおいてMgO、CaOおよびSrOの各含有量の合計は、好ましくは38%以上、典型的には40%以上である。

【0027】

BaOは結晶化度または流動性の調整、金属部材との接着力向上等のための成分である。

第1のガラスにおいてBaOは必須ではないが4%まで含有してもよい場合がある。BaOが4%超では焼成時における結晶化開始が早くなりすぎて流動性が低下し、好ましくは2.2%以下である。BaOを含有する場合その含有量は典型的には0.5%以上である。

第2のガラスにおいてBaOは必須ではないが4%まで含有してもよい場合がある。BaOが4%超では焼成時に結晶が析出しにくくなり、結晶相に対するガラス相の残存割合が大きくなって耐熱性が低下しやすくなり、好ましくは2.5%以下である。BaOを含有する場合その含有量は典型的には0.5%以上である。

第3のガラスにおいてBaOは必須ではないが1%まで含有してもよい場合がある。BaOが1%超では焼成時に結晶が析出しにくくなり、結晶相に対するガラス相の残存割合が大きくなって耐熱性が低下しやすくなり、好ましくは0.5%以下である。BaOを含有する場合その含有量は典型的には0.1%以上である。

【0028】

ZnOはTsの低下、結晶化度の調整、金属部材との接着力向上等のための成分であって、必須である。第1、第2のガラスにおいてZnOが5%未満、第3のガラスにおいてZnOが6%未満ではガラスが不安定になり、第1、第2のガラスにおいては好ましくは6%以上、第3のガラスにおいては典型的には7%以上である。第1、第2のガラスにおいてZnOが15%超、第3のガラスにおいてZnOが11%超では焼成時に熱膨張係数の小さい結晶が析出して低膨張となりやすくなり、第1、第2のガラスにおいては好ましくは12%以下、典型的には11%以下、第3のガラスにおいては典型的には9%以下である。

第2のガラスにおいてBaOおよびZnOの各含有量の合計は15%以下であることが好ましい。15%超では焼成体の結晶化度が低くなる。典型的には12%以下である。

【0029】

Al₂O₃はガラス製造時における安定性を向上させ、Tcの調整または金属との接着力を保つために役立つ成分であり、必須である。第1、第2のガラスにおいてAl₂O₃の含有量が10%を超え、第3のガラスにおいて7%を超えると焼成時に熱膨張係数の小さい結晶が析出しやすくなって流動性が低下し、第1、第2のガラスにおいては好ましくは9%以下、典型的には7%以下であり、第3のガラスにおいては6%以下である。Al₂O₃が4.5%未満ではガラス化が困難になり、典型的には4.9%以上である。

【0030】

本発明のガラスは典型的には上記成分からなるが、本発明の目的を損なわない範囲でその他の成分を含有してもよく、その場合、そのような成分の含有量は合計で3%以下であり、典型的には1.5%以下である。

10

20

30

40

50

【0031】

したがって、たとえば B_2O_3 は含有しないか、含有する場合であってもその含有量は3%以下である。 B_2O_3 が3%超では結晶化ガラス中に残存するガラス相の割合が高くなって熱膨張曲線に変曲点が生じ、変曲点に対応する温度領域においてはシール部位の封着対象物と結晶化ガラスとの境界面に強い剪断応力と歪みを生じひびや剥離の原因となるおそれがある。 B_2O_3 は、より好ましくは2.5%以下、特に好ましくは2%以下、典型的には1%以下である。なお、 B_2O_3 は焼成時の流動性を向上させたい場合などに含有してもよい成分である。

以下、 B_2O_3 以外の、上記成分以外の成分について例示的に説明する。

【0032】

ZrO_2 はたとえば1%まで含有しても本発明の目的を害しない場合がある。

La_2O_3 はたとえば1.2%まで含有しても本発明の目的を害しない場合があり、 BaO を0.8~1.2%かつ La_2O_3 を0.8~1.2%とすると焼成時の流動性が向上して好ましくなる場合がある。典型的には、 La_2O_3 は1%以下である。

【0033】

また、アルカリ金属酸化物は含有しないか、含有する場合であってもその含有量は合計で1%以下であることが好ましい。1%超ではたとえば本発明のガラスをSOFCの構成部材の封着に用いた場合熱拡散しやすいアルカリ金属イオンがセラミックス部材または金属部材の中に拡散し、SOFCの特性を著しく劣化させるおそれがある。

TiO_2 は流動性を低下させやすい成分であるので含有しないことが好ましい。

また、本発明のガラスは無鉛ガラスであり、 PbO は含有しない。

【0034】

本発明のガラスペーストは、本発明のガラスの粉末と印刷性を付与する等のための有機ビヒクル等とを混合して作製される。なお、有機ビヒクルとはエチルセルロース等のバインダを、テルピネオール等の有機溶剤に溶解したものである。

本発明のガラスペーストはたとえばSOFCの燃料マニホールドおよびセルを構成するセラミック部材および金属部材の表面などシールすべき部位に塗布、焼成されて結晶化ガラス(焼成体)となり、所望の構成部材をシールする。

また、本発明のグリーンシートを用いてこのような構成部材のシールを行ってもよい。

【0035】

なお、SOFCのセラミック部材または金属部材を本発明のガラスペーストまたは本発明のグリーンシートを用いてこのようにシールしてSOFCを製造する方法は本発明のSOFCの製造方法であり、このようにして製造されたSOFCは本発明のSOFCである。

【実施例】

【0036】

表1~5の SiO_2 から B_2O_3 または ZrO_2 までの欄にモル%表示で示す組成となるように原料を調合して混合し、1450~1550の電気炉中で白金ルツボを用いて1時間溶融し、薄板状ガラスに成形した後、ボールミルで粉碎し、その後150メッシュの篩にて粗粒を除去してガラス粉末を得た。例1~30は実施例、例31~44は比較例である。

【0037】

各ガラス粉末の T_g (単位:)、 T_s (単位:)、 T_c (単位:)を示差熱分析装置を用いて測定した。

また、各ガラス粉末を成形後950に1時間保持する焼成を行って得られた焼成体を直径が 5 ± 0.5 mm、長さが 2 ± 0.05 cmの円柱形に加工し、RIGAKU社製熱膨張計Thermoplus2システムTMA8310で50~1000における熱膨張曲線(横軸: 温度、縦軸: 焼成体長さ)を昇温速度10/分の条件で測定し平均線熱膨張係数(単位: $10^{-7}/$)を算出した。

この熱膨張曲線から算出した前記屈曲度(単位: ppm)をあわせて表に示す。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 8 】

また、この熱膨張曲線について微分曲線（横軸：温度、縦軸：単位温度当りの焼成体長さ変化）を作成した。

熱膨張曲線に変曲点が存在する場合、微分曲線のその変曲点に対応する温度には山または谷、通常は山が生ずる。

微分曲線に山または谷が存在する場合、その山の高さまたは谷の深さで最も大きいものを読み取り、これを表の微分ピークの欄に、昇温時間の単位を秒で表した $\mu\text{m}/\text{秒}$ の単位で示す。したがって、ここでいう微分ピークがたとえば $1\ \mu\text{m}/\text{秒}$ であるとは、前記山の高さまたは谷の深さの最大が $6\ \mu\text{m}/$ であることに相当する。なお、前記山の高さまたは谷の深さの読み取りに際しては、測定中に焼成体が不連続に動くことなどによって生ずるスパイク状の山または谷は除外する。

微分曲線の微分ピークは $0.01\ \mu\text{m}/\text{秒}$ 以下であることが好ましく、このような場合には粉末の焼成体の熱膨張曲線に実質的には変曲点が見られない、といってよい。

なお、表中の「-」は該当データを測定しなかったことを示し、「*」を付したものは組成から推定した値であることを示す。

【 0 0 3 9 】

各ガラス粉末の流動性は次のようにして評価した。すなわち、 $1.5\ \text{g}$ のガラス粉末をプレス成形して直径が $1\ \text{cm}$ であるサンプル（フローボタン）を作製し、これを 950 まで昇温して流動させ流動性を評価した。昇温後のサンプルの角の角度が 120 度以上であるものは流動性が良好であるとして表中に \circ で、 90 度すなわちまったく流動していないものは \times で、 90 度超 120 度未満のものはその角度の値を単位を度で、それぞれ示した。

950 までの昇温で前記角度が 90 度のものは他の昇温条件でも流動性が良好になることは考えにくい、 90 度超 120 度未満のものは昇温条件を変更すると流動性が良好になる可能性を有すると考えられる。

【 0 0 4 0 】

また、例 1、2、7 のガラス粉末を焼成して得られた焼成体にはメリライト、フォルステライトが析出していた。

【 0 0 4 1 】

【表 1】

例	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO_2	40.5	40.5	40.5	40.5	40.5	40.5	40.0	40.5	40.5
MgO	15.3	15.6	16.0	21.5	22.0	16.0	15.0	15.0	16.0
CaO	30.6	31.2	32.0	15.0	20.0	26.0	30.0	30.0	32.0
SrO	0	0	0	10.0	4.5	4.5	0	0.9	0
BaO	0.9	0	0	0	0	0	0	0.9	0
ZnO	7.8	7.8	6.0	8.0	8.0	8.0	10.0	7.8	6.5
Al_2O_3	4.9	4.9	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	4.9	5.0
B_2O_3	0	0	0.5	0	0	0	0	0	0
Tg	715	712	716	708	710	713	699	714	719
Ts	831	834	834	830	830	834	821	835	838
Tc	970	963	940	968	959	987	956	962	965
Tc - Ts	139	129	107	138	129	153	136	127	127
α	102	102	103	91	94	93	96	94	99
屈曲度	0	0	0	0	0	0	0	0	0
微分ピーク	0.003	0.007	0.006	0.002	0.005	0.002	0.002	0.007	0.003
流動性	○	○	○	○	○	○	○	115	110

【 0 0 4 2 】

【表 2】

例	1 0	1 1	1 2	1 3	1 4	1 5	1 6	1 7	1 8
SiO ₂	40.0	40.5	39.0	40.5	40.5	40.5	40.5	40.5	40.0
MgO	16.0	14.5	15.0	24.0	11.5	16.5	16.0	16.0	15.2
CaO	31.0	28.0	31.0	18.0	20.0	20.0	29.5	29.5	30.3
SrO	0	0	0	4.5	15.0	10.0	0	1.0	0
BaO	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ZnO	8.0	12.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	9.5
Al ₂ O ₃	4.9	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
La ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	1.0	0	0
B ₂ O ₃	0	0	2.0	0	0	0	0	0	0
Tg	712	692	691	710	707	712	719	713	710
Ts	836	812	808	837	833	832	838	834	825
Tc	958	951	944	954	997	973	966	948	885
Tc - Ts	122	139	136	117	164	141	128	114	60
α	98	88	103	98	91	95*	100*	98*	98*
屈曲度	0	0	0	0	0	0*	0*	0*	0*
微分ピーク	0.003	0.005	0.004	0.002	0.002	0.003*	0.005*	0.003*	0.003*
流動性	○	100	○	○	95	100	100	95	100

10

20

【 0 0 4 3 】

【表 3】

例	1 9	2 0	2 1	2 2	2 3	2 4	2 5	2 6	2 7
SiO ₂	40.5	40.5	40.5	39.4	40.5	39.9	40.5	40.5	40.1
MgO	15.0	15.6	15.3	15.3	14.8	15.3	15.0	14.8	14.7
CaO	30.0	31.2	30.6	30.6	30.0	30.6	30.3	30.0	29.7
SrO	1.8	0.9	0.9	0	0	0	0	0	0
BaO	0	0	0	2.0	2.0	1.5	1.5	1.0	2.0
ZnO	7.8	6.9	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	7.7
Al ₂ O ₃	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.8
La ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	1.0	0
ZrO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	1.0
Tg	714	717	715	717	712	710	714	720	712
Ts	834	832	829	828	828	823	826	835	836
Tc	963	962	962	974	978	958	962	976	974
Tc - Ts	129	130	133	147	150	135	137	141	138
α	99	98	96	97.9	96	99.3	98	100	99
屈曲度	0	0	0	0	0	0	0	0	0
微分ピーク	0.010	0.007	0.005	0.001	0.003	0.001	0.003	0.000	0.007
流動性	95	100	105	○	○	○	○	○	○

30

40

【 0 0 4 4 】

【表 4】

例	2 8	2 9	3 0	3 1	3 2	3 3	3 4	3 5	3 6
S i O ₂	40.5	40.5	40.5	40.0	40.5	39.0	42.0	38.0	38.2
M g O	22.4	22.2	23.4	15.0	16.0	18.0	15.0	15.0	14.7
C a O	22.4	22.3	23.5	31.0	26.0	23.0	30.0	30.0	29.0
S r O	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B a O	2.0	1.0	0	0	4.5	5.0	0	0	0
Z n O	7.8	8.0	7.8	10.0	8.0	10.0	8.0	8.0	7.4
A l ₂ O ₃	4.9	5.0	4.9	4.0	5.0	5.0	5.0	5.0	4.7
L a ₂ O ₃	0	1.0	0	0	0	0	0	0	0
B ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	4.0	6.0
T g	706	716	706	708	708	708	712	679	661
T s	828	829	825	825	835	831	831	795	784
T c	975	964	950	905	995	954	954	928	900
T c - T s	146	135	135	81	160	123	123	133	116
α	102	100	103	99	98	101	91	105	93
屈曲度	0	0	0	0	100	200	250	300	600
微分ピーク	0.005	0.002	0.002	0.001	0.014	0.021	0.024	0.03	0.06
流動性	○	○	○	×	○	110	95	○	○

10

20

【 0 0 4 5 】

【表 5】

例	3 7	3 8	3 9	4 0	4 1	4 2	4 3	4 4
S i O ₂	40.5	40.5	40.0	45.0	43.2	40.0	42.0	42.2
M g O	16.5	16.0	0	0	0	0	0	0
C a O	15.0	26.0	0	20.0	19.2	0	26.0	19.2
S r O	15.0	0	27.5	20.0	19.2	27.5	0	18.5
B a O	0	0	0	0	0	0	0	0
Z n O	8.0	8.0	27.5	10.0	9.6	27.5	26.0	13.2
A l ₂ O ₃	5.0	5.0	5.0	3.0	2.9	3.0	2.0	0
L a ₂ O ₃	0	4.5	0	0	0	0	0	2.9
T i O ₂	0	0	0	0	4.0	0	0	2.0
B ₂ O ₃	0	0	0	2.0	1.9	2.0	4.0	1.9
T g	718	732	693	688	692	663	636	690
T s	832	856	804	815	813	784	753	804
T c	926	967	827	961	933	856	922	922
T c - T s	94	111	23	146	120	72	168	117
α	-	-	-	103	98	59	78	-
屈曲度	-	-	-	250	300	-	400	-
微分ピーク	-	-	-	0.023	0.032	-	0.042	-
流動性	×	×	×	○	×	×	○	×

30

40

【産業上の利用可能性】

【 0 0 4 6 】

S O F C の製造に利用できる。

なお、2007年8月1日に出願された日本特許出願2007-201104号および2008年2月2日に出願された日本特許出願2008-41255号の明細書、特許請求の範囲、及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

50

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
C 0 3 C	3/068	(2006.01)	C 0 3 C	3/068	
C 0 3 C	8/04	(2006.01)	C 0 3 C	8/04	
C 0 3 C	8/24	(2006.01)	C 0 3 C	8/24	
H 0 1 M	8/12	(2006.01)	H 0 1 M	8/12	
H 0 1 M	8/02	(2006.01)	H 0 1 M	8/02	S
H 0 1 M	8/24	(2006.01)	H 0 1 M	8/24	S

(72)発明者 本田 伸樹
 日本国福島県郡山市待池台 1 - 8 郡山西部第二工業団地 AGCエレクトロニクス株式会社内

審査官 相田 悟

(56)参考文献 特開2007-145688(JP,A)
 特開平07-300340(JP,A)
 特開2005-068008(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 C 0 3 C 1 / 0 0 ~ 1 4 / 0 0
 I N T E R G L A D