

(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2013-203627

(P2013-203627A)

(43) 公開日 平成25年10月7日(2013.10.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO3C 8/04 (2006.01)	CO3C 8/04	4G062
CO3C 8/02 (2006.01)	CO3C 8/02	5H026
HO1M 8/02 (2006.01)	HO1M 8/02 S	
HO1M 8/12 (2006.01)	HO1M 8/12	
HO1M 8/24 (2006.01)	HO1M 8/24 S	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-76670 (P2012-76670)
 (22) 出願日 平成24年3月29日 (2012. 3. 29)

(71) 出願人 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
 (72) 発明者 菱沼 章弘
 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】 ガラス組成物

(57) 【要約】

【課題】 実質的にアルカリ金属を含まず、かつCaOとMgO+ZnO+La₂O₃の含有量が調整されたガラス組成物で、焼成において線膨張係数の低い結晶が析出せず、かつ焼成体が優れた耐熱性を示し、金属またはセラミックスを封着するガラス組成物の提供。

【解決手段】 実質的にアルカリ金属酸化物を含有せず、酸化物換算の質量%表示で、SiO₂ 2~30質量%、B₂O₃ 10~30質量%、MgO 5~35質量%、Al₂O₃ 0を超え10質量%以下、ZnO 0~25質量%、CaO 0~9質量%、BaO 0~30質量%、La₂O₃ 0~45質量%、MO₂ 0~6質量% (MはCe、Sn、ZrおよびTiからなる群から選ばれる1種以上の元素) を含有し、MgO、ZnOおよびLa₂O₃の含量が、モル%でMgO+ZnO+La₂O₃ 46~60モル%であることを特徴とするガラス組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

実質的にアルカリ金属酸化物を含有せず、酸化物換算の質量%表示で、

SiO_2 20 ~ 30 質量%、

B_2O_3 10 ~ 30 質量%、

MgO 5 ~ 35 質量%、

Al_2O_3 0 を超え 10 質量% 以下、

ZnO 0 ~ 25 質量%、

CaO 0 ~ 9 質量%、

BaO 0 ~ 30 質量%、

La_2O_3 0 ~ 45 質量%、

MO_2 0 ~ 6 質量% (M は Ce、Sn、Zr および Ti からなる群から選ばれる 1 種以上の元素) を含有することを特徴とするガラス組成物。

【請求項 2】

MgO 、 ZnO および La_2O_3 の含量 ($\text{MgO} + \text{ZnO} + \text{La}_2\text{O}_3$) が、46 ~ 60 モル% である請求項 1 記載のガラス組成物。

【請求項 3】

CaO を実質的に含有せず、 La_2O_3 の含有量が 6 ~ 45 質量% である請求項 1 または 2 記載のガラス組成物。

【請求項 4】

ガラス組成物のガラス粉体を、780 ~ 870 で焼成した焼成体の 50 ~ 800 における平均線膨張係数 () が、 $90 \sim 135 \times 10^{-7} /$ である請求項 1 ~ 3 のいずれかに 1 項記載のガラス組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のガラス組成物からなることを特徴とするガラスフリット。

【請求項 6】

請求項 5 記載のガラスフリットを焼成して得られることを特徴とする焼成体。

【請求項 7】

請求項 5 記載のガラスフリットと有機ビヒクルとからなることを特徴とするガラスペースト。

【請求項 8】

請求項 5 記載のガラスフリットからなることを特徴とするプレスフリット。

【請求項 9】

請求項 5 記載のガラスフリットからなることを特徴とするグリーンシート。

【請求項 10】

請求項 5 記載のガラスフリットを用いることを特徴とする固体酸化物型燃料電池用のシール材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、 $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系のガラス組成物であって、アルカリ成分を含まず、無機部材同士の封着または接合等に好適な封着用無アルカリガラス組成物、およびそれから作製される封着材に関する。

【背景技術】

【0002】

金属材料やセラミックス材料等からなる複合部材の製造において、ガラス組成物を主成分とする封着材を焼成し、焼成体にしてこれらの材料同士の封着または接合する方法がある。このとき、前記封着材としては、ガラス組成物を粉碎して作製されたガラス粉体 (ガラスフリットともいう) や、このガラスフリットから作製されるプレスフリット等が広く

10

20

30

40

50

使用されている。

【0003】

一方で、固体酸化物型燃料電池 (solid oxide fuel cells、以下、SOFCという) の化学リアクターのシール材に代表されるように、封着部が高温にさらされる場合においては、従来のガラス組成物から作製される封着材を用いると、焼成体が高温で軟化・変形して、十分な封着ができなかった。

【0004】

特許文献1には、SOFCのシール材として、熱的に安定な焼成体が得られるホウケイ酸塩からなるガラス組成物の使用が提案されている。しかし、ガラス組成物に含まれるホウ酸は、被封着材を腐食する原因となりやすく、また、700~1000の作業温度においては、封着部の流動性と形状維持の課題を十分に解決できていなかった。

10

【0005】

特許文献2、3には、ガラス成分中にホウ酸を含まず、または少量含んでも焼成体とした際に結晶を析出させることにより、高い熱的安定性を有する焼成体が得られるガラス組成物が提案されている。そして、この提案されたガラス組成物をガラスフリットまたはガラスペーストの形にして、高温にさらされる部分のシール材に使用することが提案されている。

【0006】

しかし、特許文献2のガラス組成物には、アルカリ金属酸化物が多量に含まれているため、高い作業温度域、例えば前記SOFCの作動温度域において、焼成体内でアルカリ金属成分が拡散するため、封着部の流動性については、十分に解決できていなかった。

20

【0007】

また、特許文献3には、ガラス組成物が酸化物基準のモル%で、SiO₂ 35~41.5%、MgO 8~25%、CaO 27%超35%以下、SrO 0~2%、BaO 0~4%、ZnO 5~15%、Al₂O₃ 4.5~10%含有し、かつこれらの成分の含有量が全体の97%以上であり、SrOと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組成物が提案されている。このガラス組成物から作製される封着材を用いて封着した場合、封着温度が900~1100と高温となり、熱による被封着材の損傷の問題があった。

【0008】

特許文献4には、ガラス組成が、酸化物基準の質量%で、SiO₂ 10~30%、B₂O₃ 20~30%、CaO 10~40%、MgO 15~40%、SrO+BaO+ZnO 0~10%、Al₂O₃ 0~5%、La₂O₃ 0~5%、RO₂ (RはZr、TiまたはSn) 0~3%を含む無アルカリガラスが提案されている。提案されたガラスは、封着温度を900±50と低くでき、また焼成すると結晶が析出するため、ホウ酸を含んでいても被封着材の腐食を抑制できていた。

30

【0009】

しかし、特許文献4に記載のガラス組成物は、CaOを多量に含むため、線膨張係数が低い-CaSiO₃ (α = 60~70 × 10⁻⁷ /)などの結晶が局部的に析出しやすい組成系である。これらの結晶は、線膨張係数の高い被封着材の封着において、封着界面のクラック発生の原因となるおそれがある。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特許第3681821号公報

【特許文献2】特開2010-184826号公報

【特許文献3】国際公開第2009/17173号パンフレット

【特許文献4】特開2007-161569号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【 0 0 1 1 】

前記問題に鑑み、本発明は、アルカリ金属を含まず、かつCaOの含有量を低く抑えたガラス組成物で、焼成において線膨張係数の低い結晶が析出せず、かつ焼成体が優れた耐熱性を示すガラス組成物の提供を目的とする。

【 0 0 1 2 】

そして、本発明のガラス組成物から作製される封着材を用いて被封着材を封着すれば、封着界面にクラックが発生せず、被封着材を腐食しないガラス組成物の提供を目的とする。

【 0 0 1 3 】

さらに、封着材として、前記ガラス組成物から作製されるガラスフリットと、前記ガラスフリットから作製されるガラスペースト、プレスフリットおよびグリーンシートの提供を目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 4 】

本発明者らは、上記課題を解決すべく検討を重ねた結果、 $SiO_2 - B_2O_3 - MgO - Al_2O_3$ 系のガラス組成物について、成分の含有量を調整することで、このガラス組成物のガラス粉体を900未満の焼成により、焼成体中に線膨張係数の高い結晶が析出し、前記焼成体の線膨張係数が $90 \sim 135 \times 10^{-7} /$ となることを見出した。

【 0 0 1 5 】

すなわち、本発明は、実質的にアルカリ金属酸化物を含有せず、酸化物換算の質量%表示で、

20

SiO_2 20 ~ 30 質量%、

B_2O_3 10 ~ 30 質量%、

MgO 5 ~ 35 質量%、

Al_2O_3 0 を超え 10 質量% 以下、

ZnO 0 ~ 25 質量%、

CaO 0 ~ 9 質量%、

BaO 0 ~ 30 質量%、

La_2O_3 0 ~ 45 質量%、

MO_2 0 ~ 6 質量% (MはCe、Sn、ZrおよびTiからなる群から選ばれる1種以上の元素)

30

を、含有することを特徴とするガラス組成物を提供する。

【 0 0 1 6 】

また、本発明は前記ガラス組成物から作製される以下の封着材を提供する。

本発明のガラス組成物を粉砕して作製されることを特徴とするガラスフリット。

本発明のガラスフリットを焼成して得られることを特徴とする焼成体。

本発明のガラスフリットと有機ビヒクル等とを混合して作製されることを特徴とするガラスペースト。

本発明のガラスフリットをプレス成形し、ガラスの軟化点以上の温度で、焼成して作製されることを特徴とするプレスフリット。

40

本発明のガラスフリットと有機ビヒクル等とを混合して透明樹脂フィルム等へ塗布、乾燥することにより作製されることを特徴とするグリーンシート。

【発明の効果】

【 0 0 1 7 】

本発明のガラス組成物によると、前記ガラス組成物を粉砕して作製するガラス粉体が、焼成の際に良好な流動性を示し、また焼成すると線膨張係数の高い結晶が析出した結晶化ガラスとなり、線膨張係数の高い焼成体得られる。そのため、前記ガラス粉体から作製される封着材は、線膨張係数が高い被封着材の封着に使用でき、また封着部は、600 ~ 1000の温度域の高温雰囲気化においても変形せず、優れた耐熱性を示す。さらに、ガラス組成物中にアルカリ成分を含まないため、封着時および封着後で600 ~ 1000

50

の温度域に曝されても被封着材へのアルカリ成分の拡散による劣化が生じない。さらに、 B_2O_3 および CaO の含有量が適切に調整されているので、被封着材の腐食および封着界面のクラックの発生を抑制できる。

【0018】

本発明のガラス組成物が上記特性を有するため、前記ガラス組成物からなるガラスフリット並びに前記ガラスフリットから作製されるガラスペースト、プレスフリットおよびグリーンシートは、S O F C のシール材等として好適である。高温での粘性低下のおそれがないため、シール部の絶縁性やシールの耐久性を良好にできる。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】 $MgO + ZnO + La_2O_3$ の含量（モル%）と屈曲度の関係

【図2】例1の焼成体の線膨張曲線で明確な屈曲が見られる場合

【図3】例6の焼成体の線膨張曲線で明確な屈曲が見られない場合

【発明を実施するための形態】

【0020】

本発明のガラス組成物は、ガラス原料を調合し、混合し、溶融した後、急冷することにより作製される。溶融温度は、通常 $1400 \sim 1500$ であるが、ガラス組成によって適切に調整される。そして、通常、本発明のガラス組成物を粉砕してガラス粉体とし、そのガラス粉体を焼成し、焼成体として無機材の封着に使用する。前記粉砕には、ボールミルなどを使用できる。

【0021】

本発明のガラス組成物は、その粉体を焼成する際に、 900 未満の焼成温度で前記焼成体内に結晶相が析出することが好ましい。そして、焼成時間は $60 \sim 120$ 分が好ましい。また焼成温度は特に限定されないが、熱による被封着材の損傷を防ぐため、低いほど好ましい。そのため、焼成温度は、より好ましくは 870 以下であり、さらに好ましくは 850 以下である。一方、下限は特に設定されないが、焼成温度が低いと、ガラス粉体の流動性が低く、被封着材との濡れ性が低くなり、封着力が弱くなる。さらに、結晶が生じにくくなり、本発明の機能を損なうおそれがある。そのため、焼成温度は、好ましくは 780 以上であり、より好ましくは 800 以上である。

【0022】

焼成温度の昇温過程は特に限定されないが、例えば、焼成温度よりも低い温度に保持し結晶核を発生させ、その後焼成温度まで昇温し、焼成温度に保持して核を成長させ結晶として析出し、結晶化ガラスとすることが好ましい。焼成温度よりも低い温度としては、核生成速度の大きい温度であり、典型的には、ガラスの示差熱分析曲線（以下、DTA曲線という）を利用して求められる。

【0023】

本発明のガラス組成物から作製されるガラス粉体は、焼成し封着する際において、収縮し、軟化流動しながら被封着材と接触し、冷却されると、被封着材と焼成体とが一体化する。そのため、昇温時には、ガラス粉体は、流動性が高いことが好ましい。流動性が低いと、焼成後に焼成体と被封着物との間に隙間ができ、十分な封着力が得られない。ガラス粉体の流動性は、例えば、フローボタン法により評価できる。フローボタン法は、 1.5 g のガラス粉体をプレス成形して直径 1 cm であるサンプル（フローボタン）を作製し、サンプルを昇温してその形状変化により評価する。良好な封着力を得るためには、円柱の短部に丸みが生じる程度の流動性が好ましく、円柱形状を保持できない流動性がより好ましい。

【0024】

前記ガラス粉体の平均粒径を $5 \sim 50 \mu m$ とすることが好ましい。前記粒径は、粉砕の条件により調整できる。平均粒径が $5 \mu m$ 未満の場合には、ガラスが結晶化されやすくなり、ガラスの流動性を阻害する要因になり、被封着材の封着において好ましくない。一方、平均粒径が $50 \mu m$ 超では、結晶化する速さが遅くなり、被封着材との反応が促進する

10

20

30

40

50

おそれがあるため、好ましくない。なお、本明細書においては、前記ガラス粉体の平均粒径は、レーザ回折・散乱式粒度分析計を用いて測定した値をいう。

【0025】

本発明のガラス組成物から作製されるガラス粉体を焼成して得られる焼成体（結晶化ガラス）は、50体積%以上が結晶化していることが好ましく、70体積%以上が結晶化していることが、高温下における封着部の安定性や形状維持の特性を発揮できるためより好ましい。

【0026】

前記焼成体は、50～800における平均線膨張係数（ α ）が、 $90 \sim 135 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ であることが好ましい。そして、 $100 \sim 130 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ がより好ましく、 $110 \sim 125 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ がさらに好ましい。 $90 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 未満では、被封着材と接合して使用するとき線膨張係数のマッチングが困難になり、封着の信頼性が低下するおそれがある。

10

【0027】

そのため、前記焼成体には、 $70 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ より線膨張係数の高い結晶が析出することが好ましい。このような高線膨張係数を有する結晶の例としては、 BaZnSiO_4 等の $\text{BaO} - \text{ZnO} - \text{SiO}_2$ 系結晶（ $\alpha = \text{約} 90 \sim 110 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ ）、フォルステライト（ Mg_2SiO_6 ）等の $\text{MgO} - \text{SiO}_2$ 系結晶（ $\alpha = \text{約} 90 \sim 120 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ ）、 BaMgSiO_4 等の $\text{BaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ 系結晶、スアナイト（ $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ）等の $\text{MgO} - \text{B}_2\text{O}_3$ 系結晶、 LaBO_3 等の $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ 系結晶等が挙げられる。これらのうち、焼成温度における結晶の変態が少なく、焼成後の封着強度を保つ観点から、 $\text{MgO} - \text{B}_2\text{O}_3$ 系結晶または $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ 系結晶の少なくともいずれかが、主として存在することが、より好ましい。

20

【0028】

一方、線膨張係数が低い結晶の析出は、封着界面にクラックを発生させる原因となるため、析出しないことが好ましい。例えば、 $\text{CaO} - \text{BaO}$ 系結晶、 $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ 系結晶（ $\alpha = 60 \sim 70 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ ）、 $\text{ZnO} - \text{SiO}_2$ 系結晶（ $\alpha = 30 \sim 40 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ ）または、 $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系結晶（ $\alpha = 30 \sim 40 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ ）が挙げられる。ただし、本発明の範囲においては、 $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系結晶はヘキサセルシアンのような線膨張係数の高い相（ $\alpha = 80 \sim 90 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ ）も析出するため、多少の析出は許容される。

30

【0029】

さらに、前記焼成体は、線膨張係数が前記範囲にあるだけでなく、温度変化に対する線膨張係数の伸び率を示す曲線（以下、線膨張曲線という）が、変曲点を有しないことが好ましく、さらに線膨張曲線の屈曲度（単位： $10^{-7} / ^\circ\text{C}$ ）が小さいことが好ましい。小さくなるにつれて直線に近づく形になる。なお、本明細書においては、前記屈曲度とは、以下のようにして算出した値をいう。

【0030】

図2に示すように、線膨張曲線の中に明確な屈曲が見られる場合、屈曲している点を中心とした前後50の2点における線膨張係数の差を屈曲度とする。一方、図3のように、線膨張曲線の中に明確な屈曲が見られない場合は、線膨張曲線から、300～1000において100ごとに、線膨張係数を算出し、隣り合う線膨張係数の差の最大値を屈曲度とする。なお、屈曲度の算出において線膨張係数は、50を基準として算出する。線膨張曲線の屈曲度は、焼成体中の結晶化していないガラス（以下、非晶質ガラスという）の含有量の指標になり、昇降温過程での瞬間的な体積変化の大きさを示す指標となる。すなわち、屈曲度が大きい場合、非晶質ガラス含有量が高いため、焼成体の構造が弱くなり高線膨張係数の被封着材を封着する際に封着界面にクラックが発生しやすくなる。また、昇降温過程での瞬間的な伸びまたは収縮により、焼成体内部または封着界面にクラックが発生しやすくなる。そのため、線膨張曲線において、変曲点が生じず、屈曲度は $13 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以下が好ましく、屈曲度は $10 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以下がより好ましく、 5×1

40

50

0.7 / 以下がさらに好ましい。

【0031】

前記焼成体の屈伏温度は、好ましくは900以上である。900未満で屈伏してしまうと、封着部位の構造を維持できず変形するおそれがあるため、好ましくない。そのため、より好ましくは、920以上、さらに好ましくは、940以上である。

【0032】

次に、本発明のガラス組成物の構成成分について、以下に説明する。

SiO_2 は、ガラス組成物のガラス骨格を形成する成分であり、焼成による焼成体中において高線膨張係数を与えるケイ酸塩結晶の主成分であり、必須成分である。 SiO_2 の含有量は、2~30質量%である。2質量%未満では、ガラス組成物の製造時にガラス化が困難になる。また、ガラス組成物の製造時に結晶が生じ、ガラス粉体の焼成時の流動性が低くなる。30質量%超では、結晶が析出する速さが遅くなり、結晶の生成割合（以下、結晶化度という）が低下する。また、ガラス転移点が高くなりすぎ、流動性が低下する。そして、含有量の好ましい範囲は、3~27質量%であり、より好ましくは、4~25質量%である。

10

【0033】

B_2O_3 は、ガラス組成物のガラス骨格を形成する成分であり、焼成による焼成体中において高線膨張係数を与えるホウ酸塩結晶の主成分であり、必須成分である。 B_2O_3 の含有量は10~30質量%である。10質量%未満では、ガラス組成物の製造時に結晶が生じ、焼成時に所望の流動性が得られない。また30質量%超では、焼成時の結晶化度が低くなり、焼成体の線膨張曲線の屈曲度が大きくなる。また、焼成時において結晶の析出前に被封着材との間で界面反応が進行し、封着の信頼性が低下するおそれがある。含有量の好ましい範囲は、12~27質量%であり、より好ましくは、14~25質量%である。

20

【0034】

MgO は、ガラス粉体の焼成時に結晶を析出させやすくする成分であり、必須成分である。 MgO の含有量は、5~35質量%である。5質量%未満では、結晶の析出量が少なく、結晶化度が低下する。そのため焼成体の線膨張係数が低くなり、また高温における封着部の耐熱性が低くなる。一方、35質量%超では、ガラス組成物の製造時においてガラスが不安定になる。また、結晶化開始温度が低くなりすぎ、結晶が析出する速さが著しく速くなるため、より低温で結晶化しやすくなる。これにより、ガラス粉体の焼成時の流動性が低下し、良好な封着性が得られない。含有量の好ましい範囲は、7~30質量%、より好ましくは、10~27質量%である。

30

【0035】

Al_2O_3 は、ガラス組成物と封着材の化学耐久性を高める成分であり、さらに被封着材との封着力を高める成分であり、必須成分である。 Al_2O_3 の含有量は、0を超え10質量%以下である。 Al_2O_3 を実質的に含有しないと、ガラス組成物の製造において、ガラスが不安定になり、ガラス組成物の粉体が焼成時に所望の流動性を示さない。10質量%を超えると、焼成体中に低線膨張係数または、300~400の間に相転移による体積変化を有する $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶が多量に析出するため、所望の線膨張係数が得られない。含有量の好ましい範囲は、1.5~9質量%、より好ましくは、2~8.5質量%である。

40

【0036】

ZnO は、低温でのガラス粉体の流動性を高め、焼成時において結晶を析出しやすくする成分であり、必須成分でない。 ZnO の含有量は0~25質量%である。25質量%超では、低線膨張係数のウイレマイトが析出するおそれがあり、焼成体の化学的耐久性、特に耐酸性が低下する。そのため、含有量は1~24質量%が好ましく、2~23質量%がより好ましい。また、 ZnO を含有する場合には、 BaO または CaO を同時に含有することが好ましい。 BaO または CaO を同時に含有することにより、低線膨張係数のウイレマイトの析出を抑制でき、さらには高線膨張係数の $\text{RO}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ （RはBa

50

、Ca等)系結晶が析出する。

【0037】

CaOは、焼成時において結晶を析出しやすくする成分であり、必須成分でない。CaOの含有量は、0～9質量%である。CaOは低線膨張係数の結晶の主成分でもあり、含有量が10質量%を超えて、前記低線膨張係数の結晶の析出量が多くなると、被封着材との封着界面におけるクラック発生の原因になる。そのため、含有量は1～8質量%が好ましく、2～5質量%がさらに好ましい。さらに、CaOの原料としてよく使用されるCaCO₃は、ガラス原料の溶融において炭酸ガスの揮散量が多く、排気ガスの気流に乗って原料粉末が揮散するキャリーオーバーと言われる現象が発生しやすく、成分の揮散に伴う組成ブレ等の品質低下を招くおそれがある。

10

【0038】

BaOは、高線膨張係数を与えるケイ酸塩結晶の構成成分であり、焼成体の線膨張係数の調整に使用される成分であるが、必須成分でない。例えば、線膨張係数を高くする場合には含有量を高く、低くする場合には、含有量を低くするとよい。BaOの含有量は、0～30質量%である。30質量%超では、結晶化度が低くなり、焼成体のクラック発生の原因になる。含有量は、1～27質量%が好ましく、5～25質量%がより好ましい。

【0039】

La₂O₃は、高線膨張係数を与えるホウ酸塩結晶の構成成分であり、焼成体の線膨張係数の調整に使用される成分であるが、必須成分でない。また、結晶化度を高める成分であり、線膨張曲線において屈曲度を小さくできる。La₂O₃の含有量は、0～45質量%である。45質量%超では、ガラス組成物の製造時にガラスが不安定になり、焼成時において、ガラス粉体の流動性が低下する。含有量は、6～43質量%が好ましく、10～40質量%がより好ましい。

20

【0040】

MO₂ (MはCe、Sn、ZrおよびTiからなる群から選ばれる1種以上の元素)は、ガラスの化学耐久性を高め、焼成時の結晶化度を高める成分であるが、必須成分でない。そして、MO₂は、含量(CeO₂ + SnO₂ + TiO₂ + ZrO₂)で6質量%以下が好ましい。6質量%超では、ガラスの溶融性が低下し、製造時にガラスが不安定になる。含有量の上限は、より好ましくは5質量%以下であり、含有しないことがさらに好ましい。

30

【0041】

CeO₂は、ガラス組成物中において、酸化剤として作用するため、ガラスペースト、プレスフリットまたはグリーンシートとして使用する場合の脱バイ促進剤として働く成分であるが、必須成分でない。含有量は、1質量%以下が好ましい。SnO₂、TiO₂およびZrO₂は、焼成時に結晶核として作用するが、溶融ガラスへの溶解度が低い。そのため含有量はそれぞれ6質量%以下が好ましい。SnO₂は特に溶融ガラスへの溶解度が低いため、1質量%以下がより好ましい。ただし、SnO₂は、還元しやすい金属酸化物であり、還元性雰囲気化で金属化するおそれがある。

【0042】

MgO + ZnO + La₂O₃の含量は、45～60モル%が好ましい。焼成時のガラス粉体の流動性、焼成体の結晶化度および焼成体の線膨張曲線の屈曲度に影響する。なかでも他のガラス成分と比べても、屈曲度に特に影響を与える成分であり、本発明においては、図2記載のとおりに関連があることを見出している。すなわち、45モル%未満では、結晶化度が低下し、線膨張曲線の屈曲度が大きくなる。また、60モル%超では、屈曲度は小さくなるが、焼成時にガラス粉体が所望の流動性が得られなくなる。そのため、含有量は含量で、46～59モル%がより好ましく、50～57モル%がさらに好ましい。

40

【0043】

本発明のガラス組成物において、アルカリ金属は実質的に含有しない。本明細書において、実質的にアルカリ金属を含有しないとは、不可避的な不純物以外には含有しないとの意味である。

50

【0044】

上記金属酸化物の他に、 Y_2O_3 を含有することが好ましい。一方、 Y_2O_3 は、結晶化度を抑制する特性があるため、焼成時の結晶化する速さを低下させたい場合に用いることが好ましい。そのとき、 Y_2O_3 の含有量は、3～5質量%が好ましい。

【0045】

次に、本発明のガラス組成物から作製される本発明の封着材について説明する。

【0046】

本発明の封着材は、焼成体として、金属やセラミックス等の被封着材の封着に用いることができる。封着の形態としては、例えば、金属と金属、金属とセラミックスまたはセラミックスとセラミックスがある。特に、焼成した後の焼成体の線膨張係数と同程度線膨張係数を有する被封着材の封着に用いることが好ましい。

10

【0047】

前記封着材としては、本発明のガラス組成物から作製されるガラス粉体からなるガラスフリットまたは、前記ガラスフリット作製されるガラスペースト、プレスフリット若しくはグリーンシートが挙げられる。前記ガラスフリットは、ガラス組成物を粉砕して得られたガラス粉体から、粒径が、 $300\mu m$ 以上のものを取り除いて作製される。そして、封着材は必要に応じて、使い分けられる。

【0048】

また、封着材においては、本発明の機能を損なわない範囲で、流動性または線膨張係数を調整する目的で、融点または軟化点が 1000 以上の耐火物フィラーを添加してもよい。この耐火物フィラーとしては、アルミナ、イットリア等で部分安定化された正方晶ジルコニア、マグネシア、フォルステライト、エンスタタイトおよびディオプサイト等が挙げられる。そして、その添加量は、ガラス粉体とフィラーとの合計体積中、ガラス粉体を $80\sim 99$ 体積%、フィラーを $1\sim 20$ 体積%とすることが好ましい。フィラーの添加量が1体積%未満では、効果が十分に発揮されず、 20 体積%を超えると、焼成においてガラス粉体の流動性を阻害するため好ましくない。

20

【0049】

本発明のガラスペーストは、前記ガラスフリットと有機ビヒクル等とを混合してペースト化して作製される。ガラスペーストに用いる前記有機ビヒクルとしては、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が好ましい。

30

【0050】

本発明のプレスフリットは、前記ガラスフリットを金型に所望とする量を入れ、 $5\sim 50\times 10^4 kPa$ の圧力でプレス成形し、 $10\sim 120$ 分焼成して焼成して作製される。そして、焼成する温度は、成形形状がガラスの軟化等により変形しないように、DTAで示される第3屈曲点および第4屈曲点の間の温度で焼成することにより、プレスフリットに変形を生じることなく焼成できる。

【0051】

本発明のグリーンシートは、前記ガラスフリットと有機ビヒクル等とを混合してスラリーとし、ドクターブレード等を用いて透明樹脂フィルム上に塗布し、乾燥して作製される。グリーンシートの作製に用いる前記有機ビヒクルとしては、ブチラール樹脂等のバインダをトルエン等の有機溶剤に溶解したものが好ましい。また、前記透明樹脂フィルムとしては、PETフィルム等の離型性のあるシートが好ましい。

40

【0052】

本発明の封着材は、SOF C用のシール材として好適である。封着を構成するセラミックス部材および金属部材の表面などに封着材を塗布し、焼成して、所望の構成部材をシールする。そして、SOF Cのシール材として使用するには、焼成体の線膨張係数は、被封着材の線膨張係数と同じか、または若干低いことが好ましい。SOF Cの被封着材としては、例えば、電解質として用いられる Y_2O_3 で安定化した立方晶ジルコニア(YSZ 、 $=100\times 10^{-7}/$)、燃料マニホールドに用いられるSUS430($=120\times 10^{-7}/$)、熱伝導性と絶縁性にも優れ、電解質の支持体や絶縁層に好適なMg

50

○ ($= 130 \times 10^{-7} /$) および低温作動型の電解質として期待されるガドリニウム等が添加されたセリア ($=$ 約 $120 \times 10^{-7} /$) 等が挙げられる。

【0053】

本発明の封着材である、ガラスフリット、ガラスペースト、プレスフリットおよびグリーンシートは、CaOの含有量が低く調整されており、ガラス粉体の焼成時の流動性が良好で、焼成体の屈曲度が小さいため、封着する際に、被封着材との界面内部におけるクラックの発生を抑制できる。そのため、封着部で割れが起こりにくく、絶縁性や気密性の耐久性に優れる。

【実施例】

【0054】

本発明の具体的な態様を以下に説明するが、本発明はこれらに限定されない。ここで、表1～6中の例1～11が実施例であり、例12～17が比較例である。表1～3は、ガラス組成を質量%で、表4～6はガラス組成をモル%でそれぞれ表示している。

【0055】

例1～17の組成となるようにガラス原料を調合して、混合し、1450～1500の電気炉中で白金ルツボを用いて1.5時間溶融し、2双ローラーを用いて薄板状ガラスに成形および冷却し、ガラス組成物を得た。これを、ボールミル(ニッカトー社製、商品名:HD-B-105)で平均粒径が10～15 μ m、最大粒径が150 μ m以下になるまで粉碎し、その後100メッシュ(目開き150 μ m)の篩にて粗粒を除去してガラス粉体を作製した。

【0056】

得られたガラス粉体について、流動性を以下の方法で調べた。その結果を表1に示す。

【0057】

(流動性)

15mmの圧粉金型に1.5gガラスフリットを充填し、1.47kN加重のハンドプレスにて圧粉成型サンプルを作製した。このサンプルをSUS430上で焼成し、流動性を評価した。圧粉体の円柱形状を保持せず流動したものを「○」、円柱形状で角が残っているものを「×」とした。

【0058】

上述の方法で作製したガラス粉体を、室温から800 または850 まで200 / 時間で昇温し、800 または850 に1時間キープした後、室温まで600 / 時間で冷却し各ガラス粉体の焼成体を得た。

【0059】

得られた焼成体について、屈伏温度、線膨張係数、線膨張曲線およびこれから算出される屈曲度を調べた。また、SUS430基板上でガラス粉体を焼成し、焼成後の基板の腐食性と接着界面のクラックの発生を調べた。表1に屈伏温度、平均線膨張係数()、屈曲度および金属腐食性を示す。クラックの発生の結果を表3に示す。

【0060】

(屈伏温度)

上記の温度プロファイルで作製した焼成体の屈伏温度(単位:)を、示差熱分析装置を用いて測定した。

作製した焼成体を 5mm×20mmの円柱状に研磨したサンプルを用い、熱機械分析計(RIGAKU社製、商品名:Thermoplus2システムTMA8310)で測定した。加重10g、10 / 分の条件で室温から900 または1000 まで加熱し、収縮量5 μ m以上となる温度を屈伏温度とした。

【0061】

(線膨張係数)

屈伏温度と同様、 5mm×20mmの円柱状に研磨したサンプルを用い、熱機械分析計(RIGAKU社製、商品名:Thermoplus2システムTMA8310)で測定した。加重10gで、室温から10 / 分の条件で900 または1000 まで昇温

10

20

30

40

50

したときに得られる線膨張曲線から、50～800 の線膨張係数を求め、そこから50～800 の線膨張係数の平均値を算出した。

【0062】

(屈曲度)

線膨張係数測定結果から、50 を基準とした線膨張係数を300～1000 において100 ごとに算出した。そして、隣り合う100 間の線膨張係数の差分の最大値を屈曲度とした。

【0063】

(腐食性)

流動性評価で得られた焼成体のSUS430とガラスサンプルの端面の外観を目視にて観察した。SUS430上において、焼成前には見られなかった変質層が見られないものを「○」、見られるものを「×」とした。なお、未測定のもの「-」としている。

10

【0064】

(クラックの発生)

流動性評価で得られた焼成体のSUS430とガラスサンプルを、剥離させ、SUS430と焼成体の接着面の外観を目視にて観察した。その結果を、表7に示す。

【0065】

【表1】

質量%	例1	例2	例3	例4	例5
SiO ₂	20.0	13.1	11.2	9.7	10.9
B ₂ O ₃	15.0	20.2	17.3	15.1	16.9
MgO	25.0	20.2	17.5	15.2	19.0
Al ₂ O ₃	3.0	7.4	6.3	5.5	6.2
ZnO	7.0	11.8	12.1	6.1	0.0
CaO	5.0	4.1	0.0	0.0	7.5
BaO	25.0	22.2	15.2	13.2	0.0
La ₂ O ₃	0.0	0.0	20.2	35.1	39.5
CeO ₂	0.0	0.6	0.0	0.0	0.0
SnO ₂	1.0	0.6	0.0	0.0	0.0
ZrO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
TiO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Y ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
焼成温度 (°C)	850	850	850	850	850
流動性	○	○	○	○	○
屈伏温度 (°C)	900以上	940	978	1000以上	1000以上
α ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	127	116	123	122	107
屈曲度 ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	10	13	4	7	9
金属腐食性	○	○	○	○	○

20

30

40

【0066】

【表 2】

質量%	例 6	例 7	例 8	例 9	例 1 0	例 1 1
SiO ₂	9.5	9.5	9.6	9.2	4.5	6.6
B ₂ O ₃	17.1	17.0	17.2	16.6	20.8	20.3
MgO	14.3	14.2	14.3	13.8	14.5	14.2
Al ₂ O ₃	6.2	3.7	3.8	3.6	6.3	6.2
ZnO	21.8	21.7	22.0	21.2	22.2	21.8
CaO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
BaO	11.2	11.2	11.3	10.9	11.4	11.2
La ₂ O ₃	19.9	19.8	20.0	19.3	20.2	19.8
CeO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
SnO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ZrO ₂	0.0	3.0	0.0	0.0	4.6	0.0
TiO ₂	0.0	0.0	2.0	0.0	0.0	0.0
Y ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	5.3	0.0	0.0
焼成温度 (°C)	800	800	800	800	800	800
流動性	○	○	○	○	○	○
屈伏温度 (°C)	900以上	900以上	900以上	900以上	900以上	900以上
α ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	118	120	117	119	110	115
屈曲度 ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	2	6	6	7	5	5
金属腐食性	○	○	○	○	○	○

10

20

【 0 0 6 7 】

【表 3】

質量%	例12	例13	例14	例15	例16
SiO ₂	13.0	16.2	16.3	12.0	14.5
B ₂ O ₃	27.1	23.5	21.2	24.0	19.5
MgO	25.0	19.0	31.5	29.0	15.3
Al ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	3.0	7.2
ZnO	0.0	0.0	6.5	0.0	32.3
CaO	3.0	0.0	0.0	31.9	0.0
BaO	0.0	41.3	24.5	0.0	11.2
La ₂ O ₃	29.8	0.0	0.0	0.0	0.0
CeO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
SnO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ZrO ₂	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0
TiO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Y ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
焼成温度 (°C)	850	850	850	850	850
流動性	×	○	×	○	○
屈伏温度 (°C)	-	-	-	900 以上	900 以上
α ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	-	-	-	121	86
屈曲度 ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	-	-	-	4	5
金属腐食性	-	×	○	○	○

10

20

【0068】

【表 4】

モル%	例1	例2	例3	例4	例5
SiO ₂	21.6	15.0	15.0	15.0	15.0
B ₂ O ₃	14.0	20.0	20.0	20.0	20.0
MgO	40.2	34.5	35.0	35.0	39.0
Al ₂ O ₃	1.9	5.0	5.0	5.0	5.0
ZnO	5.6	10.0	12.0	7.0	0.0
CaO	5.8	5.0	0.0	0.0	11.0
BaO	10.6	10.0	8.0	8.0	0.0
La ₂ O ₃	0.0	0.0	5.0	10.0	10.0
CeO ₂	0.0	0.5	0.0	0.0	0.0
SnO ₂	0.4	0.5	0.0	0.0	0.0
ZrO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
TiO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Y ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MgO+ZnO+La ₂ O ₃	45.8	44.5	52.0	52.0	49.0

30

40

【0069】

【表 5】

モル%	例 6	例 7	例 8	例 9	例 10	例 11
SiO ₂	13.0	13.0	13.0	13.0	6.0	9.0
B ₂ O ₃	20.0	20.0	20.0	20.0	24.0	24.0
MgO	29.0	29.0	29.0	29.0	29.0	29.0
Al ₂ O ₃	5.0	3.0	3.0	3.0	5.0	5.0
ZnO	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0
CaO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
BaO	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
La ₂ O ₃	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
CeO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
SnO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ZrO ₂	0.0	2.0	0.0	0.0	3.0	0.0
TiO ₂	0.0	0.0	2.0	0.0	0.0	0.0
Y ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	2.0	0.0	0.0
MgO + ZnO + La ₂ O ₃	56.0	56.0	56.0	56.0	56.0	56.0

10

【 0 0 7 0 】

【表 6】

モル%	例 12	例 13	例 14	例 15	例 16
SiO ₂	15.6	20.0	17.0	10.7	16.7
B ₂ O ₃	28.0	25.0	19.0	18.5	19.4
MgO	44.7	35.0	49.0	38.6	26.3
Al ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	1.6	4.9
ZnO	0.0	0.0	5.0	0.0	27.5
CaO	3.9	0.0	0.0	30.6	0.0
BaO	0.0	20.0	10.0	0.0	5.1
La ₂ O ₃	6.6	0.0	0.0	0.0	0.0
CeO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
SnO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ZrO ₂	1.2	0.0	0.0	0.0	0.0
TiO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Y ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MgO + ZnO + La ₂ O ₃	51.3	35.0	54.0	38.6	53.9

20

30

【 0 0 7 1 】

【表 7】

試験したガラス	例4	例5	例14
CaOの質量%	0	7.5	31.9
α ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	122	107	121
接触界面クラック	確認されず	確認されず	発生

40

【産業上の利用可能性】

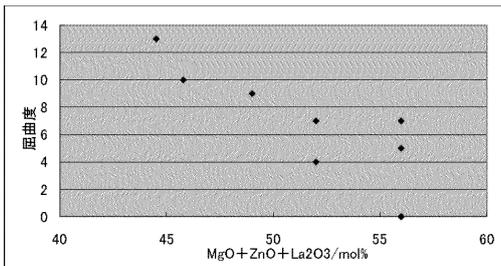
【 0 0 7 2 】

本発明のガラス組成物を主成分とする封着材は、被封着材と接触させて、900 未満で焼成し、封着できる。本発明のガラス組成物のガラス粉体を焼成した焼成体は、600 ~ 1000 度において変形せず、高温にさらされる部分の封着に好適である。特に S O F

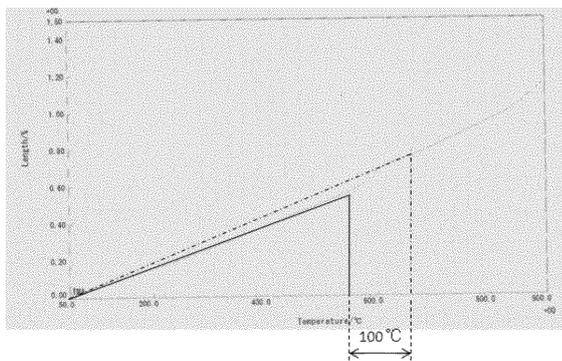
50

Cのシール部に最適な封着材として利用できる。

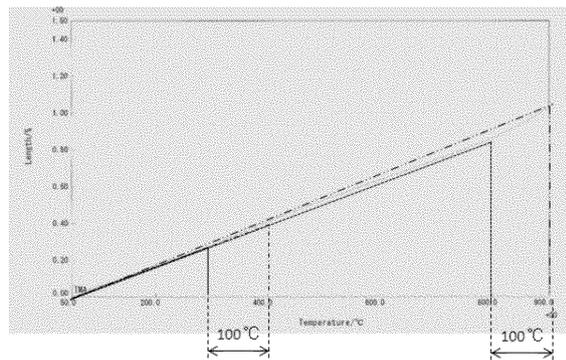
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		テーマコード(参考)
C 0 3 C	8/16	(2006.01)	C 0 3 C	8/16	
C 0 3 C	8/24	(2006.01)	C 0 3 C	8/24	

Fターム(参考) 4G062 AA08 AA09 AA11 BB01 DA03 DA04 DB02 DB03 DC04 DD01
 DE01 DE02 DE03 DE04 DF01 EA01 EB01 EC01 ED03 ED04
 EE01 EE02 EE03 EF01 EG01 EG02 EG03 EG04 FA01 FA10
 FB01 FB02 FB03 FC01 FC02 FC03 FD01 FE01 FE02 FE03
 FF01 FG01 FH01 FJ01 FJ02 FJ03 FK01 FK02 FK03 FK04
 FK05 FL01 FL02 FL03 GA01 GA10 GB01 GC01 GD01 GE01
 HH01 HH03 HH05 HH07 HH09 HH11 HH13 HH15 HH17 HH20
 JJ01 JJ03 JJ05 JJ07 JJ10 KK01 KK03 KK05 KK07 KK10
 MM08 NN29
 5H026 AA06 EE12 HH00 HH05