

学位論文

題名

「低融性鉛フリーガラスの実用化に向けた開発」

理工学研究科  
物質生産工学専攻  
甲原 好浩

## 目次

第1章 序論	
1.1 緒言	5
1.2 セラミックスの接着及び接合技術	7
1.2.1 接着技術	7
1.2.2 低軟化性ガラスを用いた接着技術	7
1.2.2.1 ガラスペースト法	8
1.2.2.2 プリフォーム	9
1.2.3 セラミック/金属接合技術	10
1.2.3.1 ろう付け法(間接メタライズ法(Mo-Mn 法))	10
1.2.3.2 固相接合	11
1.2.3.3 溶接(SQ 接合)	12
1.3 既存の鉛ガラスに関する問題点	12
1.4 封着加工用無鉛ガラスの既往の研究	14
第2章 ホウ素系鉛フリーガラスの調製	16
2.1 緒言	16
2.2 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZnO-BaO 系ガラスの開発と評価	16
2.2.1 ガラス原料の選択理由	16
2.2.2 封着用鉛フリーガラスの調製手順	19
2.2.3 封着用鉛フリーガラスの物性評価項目	20
2.2.3.1 X線回折装置(XRD)による構造解析	20
2.2.3.2 示差熱分析装置(DTA)による熱特性の測定	21
2.2.3.3 熱機械分析装置(TMA)による熱膨張係数の測定	22
2.2.3.4 封着実験方法	23
2.3 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZnO-BaO 系ガラスの開発と評価結果	25
2.4 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZnO-BaO-TeO <sub>2</sub> (Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )系ガラスの開発と評価結果	28
2.4.1 XRD 及び DTA の測定結果	28

2.4.2	TMA 測定及び接着試験結果	29
2.5	結言	35
第3章	四ホウ酸リチウム系鉛フリーガラスの開発	36
3.1	緒言	36
3.2	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-ZnO-BaO}$ 系ガラスの開発と評価	36
3.2.1	ガラス原料の選択理由	36
3.2.2	封着用鉛フリーガラスの調製手順	38
3.2.3	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-ZnO-BaO}$ 系フリーガラスの物性評価項目	39
3.2.3.1	X線回折装置(XRD)による構造解析	40
3.2.3.2	示差熱分析装置(DTA)による熱特性の測定	41
3.2.3.3	熱機械分析装置(TMA)による熱膨張係数の測定	42
3.2.3.4	封着実験方法	43
3.2.3.5	張り強度試験方法	44
3.2.3.6	耐水試験方法	45
3.3	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-ZnO-BaO}$ 系ガラスの開発と評価結果	46
3.3.1	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-ZnO-BaO}$ 系ガラスの調製結果	46
3.4	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-ZnO-} \text{PKO}_3$ 系ガラスの開発と評価結果	50
3.4.1	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-ZnO-} \text{PKO}_3$ ガラスの調製結果	50
3.4.2	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-ZnO-} \text{PKO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ ガラスの調製結果	51
3.5	結言	59
第4章	バナジウム系鉛フリーガラスの開発	60
4.1	緒言	60
4.2	$\text{V}_2\text{O}_5\text{-ZnO-BaO}$ 系ガラスの開発と評価	60
4.2.1	ガラス原料の選択理由	60
4.2.2	封着用鉛フリーガラスの調製手順	63
4.2.3	封着用鉛フリーガラスの物性評価項目	64
4.2.3.1	X線回折装置(XRD)による構造解析	64
4.2.3.2	示差熱分析装置(DTA)による熱特性の測定	65
4.2.3.3	熱機械分析装置(TMA)による熱膨張係数の測定	66
4.2.3.4	封着実験方法	67

4.2.3.5 平面蛍光管の作製	..... 68
4.3 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -ZnO-BaO 系ガラスの結果	..... 70
4.3.1 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -ZnO-BaO 系ガラスの調製結果	..... 70
4.3.2 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -ZnO-BaO 系ガラスの熱特性及び熱膨張係数に及ぼす影響	.. 70
4.4 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -ZnO-BaO-TeO <sub>2</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )系ガラスの結果	..... 77
4.4.1 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -ZnO-BaO-TeO <sub>2</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )系ガラスの調製結果	..... 77
4.4.2 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -ZnO-BaO-TeO <sub>2</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )系ガラスの点灯試験	..... 78
4.5 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -ZnO-TeO <sub>2</sub> 系ガラスの結果	..... 83
4.6 結言	..... 91
第5章 鉛フリーガラスの実用化に向けた検討	..... 92
5.1 緒言	..... 92
5.2 封着用鉛フリーガラスの調製手順	..... 93
5.2.1 ガラスフリット及びガラスペーストの調製	..... 94
5.2.2 示唆熱分析装置(DTA)による熱特性の測定	..... 95
5.2.3 熱機械分析装置(TMA)による熱膨張係数の測定	..... 96
5.2.4 粒度測定	..... 97
5.2.5 フリットの評価	..... 98
5.2.6 平面蛍光管の作製	..... 101
5.2.7 平面蛍光管の特性評価	..... 102
5.3 フリットガラス及びガラスペーストの評価結果	..... 103
5.4 平面蛍光管の特性評価結果	..... 111
5.5 結言	..... 116
第 6 章 結論	..... 117
謝辞	..... 118
参考文献	..... 119

## 第1章 序論

### 1.1 緒言

エレクトロニクス産業において生産され表示デバイスである液晶ディスプレイパネル(Liquid Crystal Display: LCD)やプラズマディスプレイパネル(Plasma Display Panel: PDP)や蛍光表示管(Vacuum Fluorescent Display: VFD)などのフラットディスプレイパネル(Flat Display Panel :FDP)において封着加工工程とは重要なプロセスである。封着加工とは、二つ以上の分離した物資を見かけ状 1 つの物質に固定する技術である。従って、固定した物質が容易に乖離するような結果を生じさせないような素材でなければならない。封着加工に使用される素材としては、エポキシ樹脂を用いた有機系接着剤と低い温度で溶解するガラスを用いた無機系接着剤の2つに分類される。有機系接着剤の特徴としては、常温～100°C以下の温度で封着することが可能であるが、高温(200°C以上)では接着力が低下するまた水や薬品などに対する耐化学性が低いという欠点がある。一方、無機系接着剤は、封着温度が有機系接着剤にくらべ200°C以上も高いという欠点はあるが、一度封着作業を行えば、封着作業以下の温度では一定の接着力を維持するまた水や薬品に対する耐性も高いという特徴を有する。その様な特性を有するため、封着用ガラスはエレクトロニクス産業において幅広く用いられている。封着加工用ガラスに求められる特性は、被封着材への熱影響を低減させるために低融性でなければならない。また、封着面の強度を維持し被封着材料同士の良好な封着を行い、長期使用を行うためには被封着材料との熱膨張係数の差を小さくする必要がある。一般的に考えられる被封着材としては、低熱膨張性を有するセラミック(約  $50\sim 70\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )や PDP 用基板ガラス(約  $80\sim 90\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )、高い熱膨張性を有する物質としては Cu や Ni などの金属(約  $120\sim 170\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )が考えられる。それ故、封着用ガラスには高い熱膨張性を有する物質であっても、低い熱膨張性を有する物質であっても使用できる広い範囲の熱膨張性を有することが重要になってくる。さらに、封着加工後の強度を維持するためには、耐水性に優れているということも封着加工用ガラスに求められる重要な特性である<sup>2)</sup>。このような特性を有する封着用ガラスとしては主な組成成分に PbO の低温融解性を活かした PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系(鉛ガラス)が中心である<sup>1)</sup>。一方、鉛の有する有毒性に関して古くから指摘されている。そこで、本論文に関する主題としては、

2000 年を境に環境負荷物質の使用が制限された家電製品に対する環境対策をテーマに環境負荷物質の使用を低減する材料の提案を行う。具体的には、現在ディスプレイ関連の家電製品を中心に幅広く使用されている鉛ガラスに変わる封着材料として、環境負荷物質である鉛を含まない鉛フリーガラスの基礎的研究とそれを利用した新たな封着技術に関する基礎的な研究を行った<sup>2),3)</sup>。

本論文は以下のように構成される。

本章(第 1 章)では、本研究の目的及び意義について述べた。

第 2 章では、封着加工用のホウ素系鉛フリーガラスの開発と評価について述べる。網目形成酸化物として酸化ホウ素を使用したホウ酸塩ガラスの開発を行っている。基本となる 3 成分系ガラス( $B_2O_3$ -ZnO-BaO)の開発を行い、3 成分系ガラスの中でも良好な特性を示す組成系に対して、ガラスの流動性や熱的安定性を向上させる効果のある修飾酸化物の酸化テルルや酸化ビスマスを添加したホウ酸テルルガラスとホウ酸ビスマスガラスの開発と評価を実施した。

第 3 章では、第 2 章で開発したホウ酸塩ガラスの問題点である高温軟化点を克服するため、網目形成酸化物として四ホウ酸リチウムを用いた四ホウ酸系鉛フリーガラスの開発と評価について述べる。

第 4 章では、封着材料としての鉛フリーガラスの開発について述べる。本論文で作成するガラスは網目形成酸化物として五酸化バナジウムを使用したバナジン酸塩ガラスの開発を行っている。基本となる 3 成分系ガラス( $V_2O_5$ -ZnO-BaO)の開発を行い、3 成分系ガラスの中でも良好な特性を示す組成系に対して、ガラスの流動性や熱的安定性を向上させる効果のある修飾酸化物の酸化テルルや五酸化二リンを添加したバナジン酸テルルガラスとバナジン酸リンガラスの開発と熱特性の評価を実施した。

第 5 章では、第 4 章で開発した 2 種類のバナジウム系鉛フリーガラスを実用化に向けたシール特性の評価を実施した。評価内容としては、フローボタンテスト、焼成後のガラス内部の発泡確認、圧縮せん断強度試験を行った。また、既存の鉛ガラスと遜色のない接着性を示した。また、4 章で確認した平面蛍光管での評価に加えレファレンスとして既存の鉛ガラスを使用し特性の評価を行った。評価は、シールガラスの温度に対する耐性を検証するサーマルショック試験、外

部からの衝撃に対する耐性を検証する耐圧試験、鉛フリーガラスを使用したことにより平面蛍光管の長期信頼性の確認(ライフ試験)を実施した。

第六章では、本研究の総括を述べた。

## 1.2 セラミックスの接着及び接合技術<sup>27)</sup>

セラミックスは種々の優れた特性を有する材料であるため家電産業をはじめ様々な分野で使用されている。しかしながら、大型化や複雑な形状の可能が困難であり、いったん所定の形で形成されると加工が難しく、大型化になるほど体積効果で信頼性が低下する等の欠点を有している。これらの欠点を克服するため、長い間セラミックス同士の接合や異種材料との接合技術が、工業分野で培われてきた。特に、電子セラミックスや基板材料など必ず金属配線との強固な界面形成が要求される分野においては、信頼性の高い耐熱接合方法が求められている。本項では、ガラスを使用した低温領域での接着技術と共にセラミック/金属における高温領域での接合技術に関して解説する。

### 1.2.1 接着技術

1.1 項でも述べたが、現在のディスプレイ事業や照明事業等のエレクトロニクス産業において重要なプロセスとして封着プロセスがある。封着又は接着とは、二つの物体が接した時に働く物理的や機械的又は化学的に分子をひきつけることで生じる現象と定義される。より簡易的な説明としては、二つ以上の分離した物資を見かけ状 1 つの物質に固定する技術である。従って、固定した物質が容易に乖離するような結果を生じさせないような素材でなければならない。現在接着機構で指摘される 3 つのメカニズムの概念図を図 1.1 に示し、それぞれの機構に関して説明を行う。接着メカニズムとしては、共有結合や水素結合の様に一次結合で結びつくことにより強力な結合を生じさせる化学的な相互作用(図中 a))、分子間力の様な二次結合で結びつくことにより物質を結びつける物理的な相互作用(図中 b))、アンカー効果(封着剤が被封着材の表面にある空隙に侵入後硬化することで釘又はくさびの様な働きをする効果)といわれる現象により本来の特性より強力な結合を生じさせる機械的な結合(図中 c))がある。この中で封着ガラスで生じる接着メカニズムとしては、物理的な相互作用における接合と

機械的な結合の 2 つである。特に、物理的な相互作用として封着材と被封着材との熱膨張係数の一致は、封着材による引っ張り応力といわれる本来の接着力にプラスアルファの効果を与える重要な特性である。

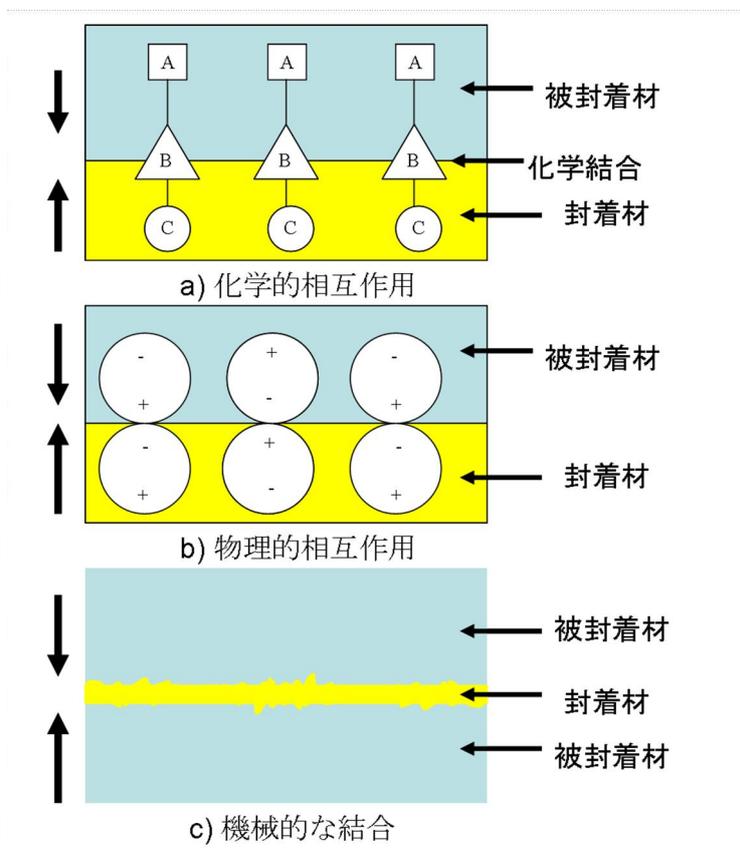


図 1.2 接着のメカニズムの概念図

### 1.2.2 低軟化性ガラスを用いた接着技術

低温軟化ガラスを用いた封着加工技術としては、0.1-100 $\mu\text{m}$  程度の粉砕したガラス粉末とバインダーと呼ばれる合成樹脂と数種類の有機溶剤からなるビークル[Vehicle](シンナーとも云われる)を混合し、スラリー状のガラスペーストを使用する方法(ガラスペースト法)と造粒粉と呼ばれる 10-150 $\mu\text{m}$  程度の固形粉体に固め、目的とする形状に加工使用する方法(プリフォーム法)の 2 つである。

#### 1.2.2.1 ガラスペースト法

低温軟化性ガラスを接着材(封着材)として使用する場合、粉末状態で使用する。

一方、粉末状態での使用は封着対象が大型化した場合困難になる。その解決方法として、一般的な接着材と同様に液状化したガラス粉末を使用する。ガラスペースト法の塗布方法としては、ディスペンサー塗布とスクリーン塗布に分類される。ディスペンサー塗布法の長所は、スプレーの様な突起部分の塗布や塗布対象物の部分的な塗布やガラスペーストを効率的に使用することができる点で優れた技術である。一方、欠点としては蛍光体の塗布や大量生産を行う上ではスクリーン塗布に比べると劣っている。また、スクリーン塗布の長所は、蛍光体の塗布や決まったパターンで大量生産を行う上では優れた技術である。欠点としては、対象となる物体に突起や蛍光体など塗布する時に平行の障害となる物質がある場合は使用できない。また、ディスペンサー塗布の部分プリントに比べ、スクリーン塗布は全面プリント方式になるため、ガラスペーストの無駄が生じやすいという欠点を有している。

#### 1.2.2.2 プリフォーム

1.2.2.1 項に記載したガラスペースト法の欠点として、VFD や PDP の様な真空排気を伴う工程において排気管等の局所的な固定化を行う工程に不向きな点がある。それを解消する手法として、排気管等のシール部等の局所部位に固めた封着材を設置し焼成する方法である。長所としては、ガラスペースト法の様な材料の無駄が生じにくい、数 mm 単位の厚みを要する加工に向いている点が挙げられる。一方、欠点としてはプリフォーム法の場合、ガラスペースト法に比べ形状の融通が利かない点が挙げられる。ガラスペースト法の場合、円形から角形と比較的広い範囲での適用が可能であり、シール厚に関してもガラスペースト法の数  $\mu\text{m}$ ～数百  $\mu\text{m}$  の厚みに対して、0.数 mm～数 mm とシール厚を薄くする工程には不向きである。

### 1.2.3 セラミック/金属接合技術

セラミックと金属との接合技術(低温領域での接着を区別する為、接合と記載する。)に関する方法を表 1.2 に示す。表に示す大分類毎の接合方法を紹介する。

表 1.1 代表的な接合方法

大分類	小分類	備考
ろう付け法	間接メタライズ法	接合強度や経済性に優れる。(例)Mo-Mn法
	直接メタライズ法	接合強度は優れるが経済性に難がある。(例)活性金属ろう付け法
固相接合	共晶液相接合法	経済性に優れるが接合強度に難がある(例)Cu <sub>2</sub> O液相法
	固相加圧接合法	接合強度は優れるが経済性に難がある。
	常温接合法	接合強度は優れるが経済性に難がある。
溶接	電子ビーム溶接法	接合強度や経済性共に難があるが耐熱性に優れる。
	SQ法	接合強度や経済性共に優れるが耐熱性に劣る。

#### 1.2.3.1 ろう付け法(間接メタライズ法(Mo-Mn 法))

Mo-Mn 法は、酸化物系のセラミックス、特にシリカを大量に含むアルミナの接合面を金属化する方法として、1960 年代に Telefunken 社により開発され、今日では電子・電機産業に限らずほとんどのアルミナのメタライズには持ちられている技術である。利点としては、表 1.1 に示す様に接合強度及び経済性に優れる点が挙げられる。一方、欠点としてはプロセスの複雑な点が挙げられる。本方法の概略図を図 1.3 に示す。アルミナ基板上に Mo と MnO を混合したペーストを塗布・乾燥後、約 1200°C の窒素雰囲気中で仮焼成を行うことで、MnO+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub> 型から MnO+MoO+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub> 型の融液に変形する。この状態で、水素を含む還元雰囲気中で 1400-1600°C で焼成すると、Mo のみが金属に還元され、アルミナ表面に Mo 金属層ができあがる。ろう付けの前に金属層の表面にニッケル等のめっき処理を行う。

この方法の特徴としては、アルミナ中にシリカの存在が不可欠であり、良好な結合強度を得る為には数~10wt%程度の量を含有することが必要であり、接合するアルミナに関してはアルミナの粒度に依存することが報告されており、10μm 以上の粒子が存在することが望ましいと報告されている。

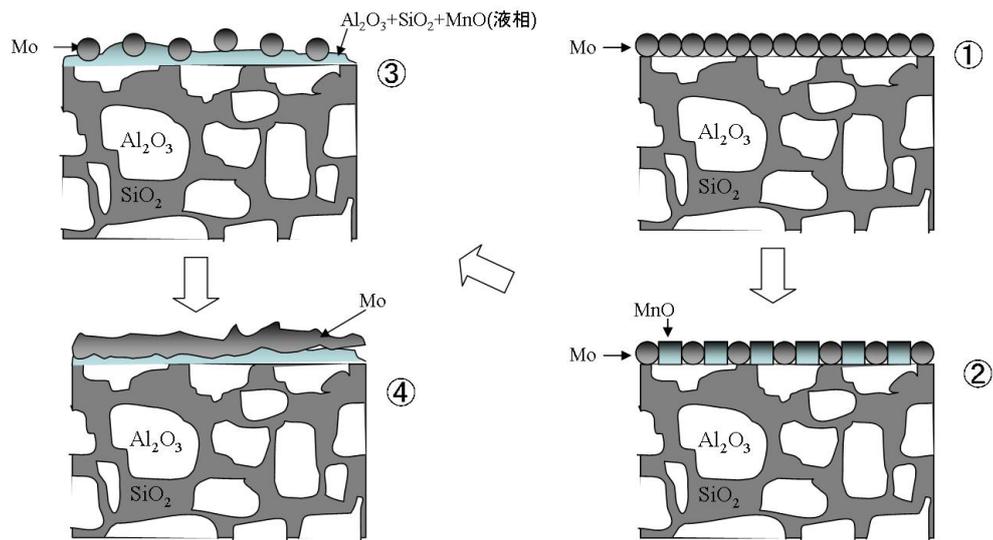


図 1.3 Mo-Mn 法の概略図

### 1.2.3.2 固相接合

固相接合法の代表的な方法としては、ホットプレス接合(固相加圧接合法)が最も広く用いられているが、その他にカプセルを用いた熱間静水圧法(共晶液相接合法)や無加圧接合法(常温接合法)がある。接合メカニズムとしては、セラミックス及び金属共に固相状態で接合され点にある。固相加圧接合法や共晶液相接合法の接合温度は、接合用金属の有する軟化温度よりも 80~90%程度低い温度で行われる。また常温接合法は、超高真空等の特殊な条件にすることで、極めて低い温度(常温など)で接合することも可能な方法であるが、原理として荷重をかけずに接合用金属の分散だけを頼りに接合が行われ、短時間の加工では接合強度が弱いというデメリットが存在し、それを解消する手段として長時間の加工が必要となり現実的な方法といえない。本方法の利点としては、ジルコニア/アルミナ/マグネシアと反応しない金及び白金なども強固な接合(100MPa 以上)を形成すし、気密性に優れた接合も可能である。しかし、最大の欠点は現時点でバッチ処理が前提となり量産化に不向きであるため、一部の分野での利用に限られている。

### 1.2.3.3 溶接(SQ 接合)

ろう付け法は、接合強度が高くセラミックスの接合技術としては有効であるが、前処理段階で不活性雰囲気が必要とするバッチプロセスであり、コスト高・処理工程の複雑さゆえに時間が掛かる加工技術である。この欠点を克服する手段として、SQ 接合(鑄造結合)が考案された。鑄型加工は異なり、SQ 結合ではセラミックスと金属との強固な結合がなされるため面どうしの接合が可能となっている。接合手順としては、金型と被接合材料であるセラミックを予備加熱し、接合材料である金属を溶解し液状で保持する。セラミックを金型にセットし、接合面に液状金属を注ぎ込み加圧しながら加工する。加工時間としては、加圧から1分以内に行われる。本方法の利点としては、1.2.1.1 及び 1.2.1.2 項に示した方法に比べ、安価で大量生産が可能であり、大気中でも酸化の影響の少ない温度域(800°C 以下)で行われる。また、大型形状及び複雑な形状の接合も可能という利点がある。欠点としては、使用できる接合金属がアルミ等の低融性金属に限定させる点にある。

## 1.4 既存の鉛ガラスに関する問題点

現在主に使用されている鉛ガラスの主成分は PbO である。PbO は人体に摂取されると造血酵素障害、赤血球中に変性血球の増加、ヘモグロビンの減少、脳中枢を犯して痴呆症を生ずるといわれている。封着ガラスに使用される鉛成分を摂取する経緯としては、封着・封止材として鉛ガラスを使用した電子部品が廃棄された場合、酸性雨により鉛が地下に浸透し、土壤汚染、地下水汚染等から人体に摂取される。その結果、人体に対する有害性の問題が指摘され始めた。このような背景から、これまでの様々な電子部品に使用されている有鉛系の封着加工用ガラスと代替可能な鉛フリー系の封着加工用ガラス(鉛フリーガラス)の開発が要求されている。その結果、鉛フリー化の動きが近年明確化され、世界的に注目されている。北米では、1999 年に米電子部品製造業・政府機関・大学で構成する業界団体が、鉛製品全廃を目標に研究開発を開始している。しかし、この動きも世界的な鉛フリー化の決定打にはならなかった。鉛フリー化の動きを決定的にしたのは、2000 年 6 月に行われた EU での欧州会議における次の指令である。2006 年 7 月より鉛・カドミウム・六価クロム・ハロゲン系難燃

剤等の有害 6 物質の家電製品全般に対する使用を全面的に禁止することを盛り込んだ“電気・電子機器に含まれる特定有害物質の使用制限に関する欧州議会及び理事会指令 (DIRECTIVE 2002/95/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment でありその中で *Restriction of Hazardous Substances* (危険物質に関する制限) の頭文字を取り Rohs(ローズ)指令とも言われる)”が欧州委員会で採択された。Rohs 指令に関する具体的な規制値を表 1.2 に示す。指定された 6 物質の規制値は、カドミウムの 100ppm を除き、すべて 1000ppm 以下に規定されている。規定された理由としては、非破壊検査における測定限界値を基準にしている。

表 1.2 Rohs 指令における使用禁止物質の規定値

規制物質名	規制値(ppm 以下)
カドミウム	100
水銀	1,000
六価クロム	1,000
鉛	1,000
ポリ臭化ビフェニル(PBB)	1,000
ポリ臭化ジフェニルエーテル(PBDE)	1,000

と規定された。

この動きにあわせる形で日本でも車の鉛使用量(バッテリー除く)を 2005 年末までに 1996 年の 1/3 に削減する数値目標を設定している。さらに、2001 年 4 月に家電リサイクル法の本格施行に伴い有害物質の回収責任・無害化が義務付けられ、この法律により鉛を含む *RoHs6* 物質の回収が義務づけられ、日本国内の家電・エレクトロニクス産業界でも、鉛フリー化に関する研究への関心が非常に高まっている。

#### 1.4 封着加工用無鉛ガラスの既往の研究

1.1及び1.2項に記載したがエレクトロニクス産業における様々な分野における封着プロセスでは低温軟化性を有するガラスが使用されている。エレクトロニクス産業における封着プロセスの目的は、蛍光表示管(VFD)やプラズマディスプレイパネル(PDP)等の真空放電を伴う発光デバイスでは、デバイス内部を常に高真空状態に維持することを目的に使用されている。これまでに鉛フリーガラスとしてリン酸塩系ガラスまたはホウ酸塩系ガラス、ビスマス系ガラス、バナジウム系ガラスについて研究報告が数多くなされており、従来の鉛ガラスに変わる低融点であるものを調製することが可能であることが明らかにされている。現在特許報告されている鉛フリーガラスの例を、表 1.3 に示す。開発の時系列で見ると、初期段階のホウ素又はシリカを使用した鉛フリーガラスの開発から始まり、リン酸系ガラス、ビスマス系ガラス、バナジウム系ガラスの順で移行していることが分る。表 1.3 に示した特許以外にも多数の類似する特許が提案されているが、基本的な開発の流れとしては上記記載内容である。その中で現在の処、実用化が報告されている技術としては、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ を主体としたビスマス系ガラスを使用した完全鉛フリー化された PDP が松下電器産業より提案された。しかし、実用化されたといわれるビスマス系ガラスの問題点として、従来の鉛ガラスに比べ作業温度が狭いことが報告されている。また、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ に関しては、現時点ではハザードリスクに関して評価がされていないため、環境負荷懸念物質と考えられている。そのため、ビスマス系ガラスの位置づけとしては、新たな鉛フリーガラスに変わる一時的な代替品と考えるのが妥当である。そこで、本研究では現在提唱されているビスマス系鉛フリーガラスに変わる新たな鉛フリーガラスの開発を行うことを目的とした。

表 1.3 鉛フリーガラスの開発例

ガラス組成	用途	出展
※RO-R <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub> 系	白熱電球, 蛍光灯のシテム用 ( $\alpha=9.25\text{ppm/K}$ )	特開平 6-206737 <sup>17)</sup> Philips Electronics Inc.
ZnO-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> 系	電子回路用厚膜ペーストのバインダ	特開平 8-67533 <sup>19)</sup> E.I.du Pont Inc.
※RO-SrO-BaO-SiO <sub>2</sub> 系	陰極線管用( $\alpha=9.7-10\text{ppm/K}$ )	特開平 8-277140 <sup>15)</sup> Corning Inc.
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> 系	放電ランプのステム用	特開平 8-325031 <sup>16)</sup> オスラム・シルバニア Inc.
SnO-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 系	CRT,PDP, VFD 封着用( $\alpha=6.5-8.5\text{ppm/K}$ )	特開平 9-175833 <sup>10)</sup> 旭硝子(株)
ZnO-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 系	CRT,PDP, VFD 封着用 ( $\alpha=8.0-11.0\text{ppm/K}$ , 軟化点=390-470°C)	特開平 9-188544 <sup>12)</sup> 旭硝子(株)
R <sub>2</sub> O-WO <sub>3</sub> -P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 系	装飾、電子材料の封着、被覆用 ( $\alpha=5.0-9.5\text{ppm/K}$ )	特開平 9-208259 <sup>18)</sup> 旭硝子(株)
SnO-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 系	CRT,PDP, VFD 封着用( $\alpha=8.9-10.3\text{ppm/K}$ )	特開平 9-227154 <sup>11)</sup> 旭硝子(株)
RO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 系	電子回路の絶縁用 ( $\alpha=8.0-11.8\text{ppm/K}$ )	特開平 9-268026 <sup>20)</sup> 日本電気硝子(株)
RO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 系	電子回路の封着、被覆用 ( $\alpha=9.0-11.8\text{ppm/K}$ )	特開平 9-278483 <sup>21)</sup> 日本電気硝子(株)
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 系	低融点封着用 ( $\alpha=7.1-8.5\text{ppm/K}$ )	特開平 10-101365 <sup>22)</sup> (株)日立製作所
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TeO <sub>2</sub> 系	低融点封着用 ( $\alpha=7.1-14.5\text{ppm/K}$ )	特開平 2004-250276 <sup>2)</sup> ヤマト電子(株)
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 系	低融点封着用 ( $\alpha=6.8-12.5\text{ppm/K}$ )	Japan Patent, 3914245 <sup>28)</sup> ヤマト電子(株)
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 系	低融点封着用 ( $\alpha=8.4-11.0\text{ppm/K}$ )	特開平 2006-342044 <sup>24)</sup> 日本電気硝子(株)

## 第2章 ホウ素系鉛フリーガラスの調製

### 2.1 緒言

序章でも記載したが、エレクトロニクス産業における封着加工用鉛フリーガラスの開発は急務な課題である。そのため、国内及び海外と問わず様々な鉛フリーガラスが開発され、今日実用化に向けて検討が進められている。しかしながら、従来の封着加工用ガラスである鉛ガラスと完全に代替が行えるほどの、熱的安定性や優れた作業マージンを有し、良好な封止・封着性に優れた鉛フリーガラスは様々な試みがなされているが未だに基礎的な研究を行っている段階であると言える。

本章では、鉛ガラス等にも使用されていた酸化ホウ素を主成分としたホウ素系封着加工用シールガラスの開発を実施した。今章の構成は、酸化ホウ素・酸化亜鉛・酸化バリウムを主成分とした3成分系のホウ素系フリーガラスの開発とその評価を行い、3成分系ガラスの中でも比較的良好な熱的特性を有する組成系に対して、4成分目として酸化テルル若しくは酸化ビスマスを追加した4成分のホウ素系鉛フリーガラスの開発とその評価を行った。

### 2.2 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-BaO 系ガラスの開発と評価

#### 2.2.1 ガラス原料の選択理由

低融点ガラスの構成の構成は、一般的にガラスの骨格となる網目形成酸化物(Network former:NWF)と原料単独ではガラス化することは出来ないが、網目形成酸化物の一部と置き換わることで網目修飾酸化物としての役割を示す中間酸化物(Intermediate)、原料単独ではガラス化することは出来ないが網目形成酸化物が形成する網目構造中に入り、熱的特性に影響を及ぼす網目修飾酸化物(Network modifier)から構成される。ガラス原料となりうる金属酸化物をこの3つのカテゴリーに振り分ける方法として、Sun は金属酸化物を金属と酸素との単結合強度によるガラスの形成能力の違いにより分類した(表 2.1 参照)。

その結果より、本研究に用いる金属酸化物として網目形成酸化物に酸化ホウ素を選択し、中間酸化物に酸化亜鉛を選択し、網目形成酸化物として酸化バリウムを選択した。

選択理由を下記に示す。

#### 網目形成酸化物(Network former: NWF)

$B_2O_3$  :  $B_2O_3$  は、 $SiO_2$  や  $P_2O_5$  と同様に単独でガラス化することができるガラス原料の一つである。既存の鉛ガラスにも含まれており接着性・流動性等が良く、ガラスの中でマトリックスを形成する網目形成酸化物として本研究に用いた。

#### 中間酸化物(Intermediate)

**ZnO:** ZnO は、従来から中間酸化物として広く使用されてきた金属酸化物であり、既存の鉛ガラスに使用されている PbO と極めて類似した化学的特性を有している(1 モル当りの解離エネルギーが PbO=145kcal, ZnO=144kcal)。また、ZnO の特性としてガラスの熱特性の内、熱膨張係数に関して低下させる効果が期待できることから選択した。

#### 修飾酸化物(Network modifier)

**BaO:** BaO はアルカリ土類金属であり、ガラス構成物にアルカリ金属類若しくはアルカリ土類金属類が含まれることで、ガラスの網目構造の切断を行い流動性を向上させる効果があることが知られている。また、これまでの研究の結果 PbO を主体とするクリスタルガラスの鉛フリー化の動きのなかで PbO の代替成分としても利用されている点からも利用可能であると判断し、選択した。その他の修飾酸化物として、アルカリ金属である  $Li_2O$  や  $Na_2O$  や  $K_2O$  が選択することも可能であるが、アルカリ土類金属に比べ流動性を向上させる効果は高いが、化学的耐久性が低い点から選択しなかった。また、その他のアルカリ土類金属類についても、流動性の向上という観点から BaO に比べ劣るため、選択しなかった。

#### <4 成分系のガラス組成に選定した酸化物とその選択理由>

**TeO<sub>2</sub>:** TeO<sub>2</sub> は、アルカリ及びアルカリ土類酸化物や ZnO、PbO、 $B_2O_3$ 、 $Al_2O_3$  などと組み合わせ多成分系のガラス組成物の一つにすることで比較的安定で流動性に富んだガラスが得られることから、修飾酸化物の一つとして選択した。

**Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:** Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は、多成分系ガラス組成物に添加することでガラスの構造を安定に

し、流動性も向上することが可能な原料である。また、網目形成酸化物はガラスの構造を強固にする働きもあるためガラスの熱的安定度を向上させる原料として選択した。

表 2.1 単結合強度によるガラス形成能の分類

酸化物		単結合強度(kcal/mol)
網 目 形 成 酸 化 物	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	119
	SiO <sub>2</sub>	106
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	101-79
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	111-88
	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	112-90
	ZrO <sub>2</sub>	81
中 間 酸 化 物	TiO <sub>2</sub>	73
	ZnO	72
	PbO	73
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	53-67
	ZrO <sub>2</sub>	61
修 飾 酸 化 物	SnO <sub>2</sub>	46
	PbO <sub>2</sub>	39
	MgO	37
	Li <sub>2</sub> O	36
	PbO	36
	ZnO	36
	BaO	33
	CaO	32
	SrO	32
	Na <sub>2</sub> O	20
K <sub>2</sub> O	13	

## 2.2.2 封着用鉛フリーガラスの調製手順

前項で記載した網目形成酸化物、中間酸化物、修飾酸化物の3つ又は4つの属酸化物を決まった配合比率になる様の秤量を行い、十分な混合・攪拌を行った。混合したガラス原料を50mlの白金るつぼに入れ、卓上式電気炉内で1000°C、60分間の条件でガラスの溶融を行った。溶融したガラスの融液をアルミナポートに流し込み、室温まで自然冷却にて徐冷を行った。徐冷後、棒状で回収したガラスの熱特性及び構造解析を行うためスタンプミル(ANS143, 日陶科学株式会社)を用いて粉碎した。粉碎した粉末を100 $\mu$ m以下に分級した。また、作成したガラスの熱膨張係数の測定を行うために粉碎前にガラス棒の切断を行った。本試験の流れを図2.1に示す。

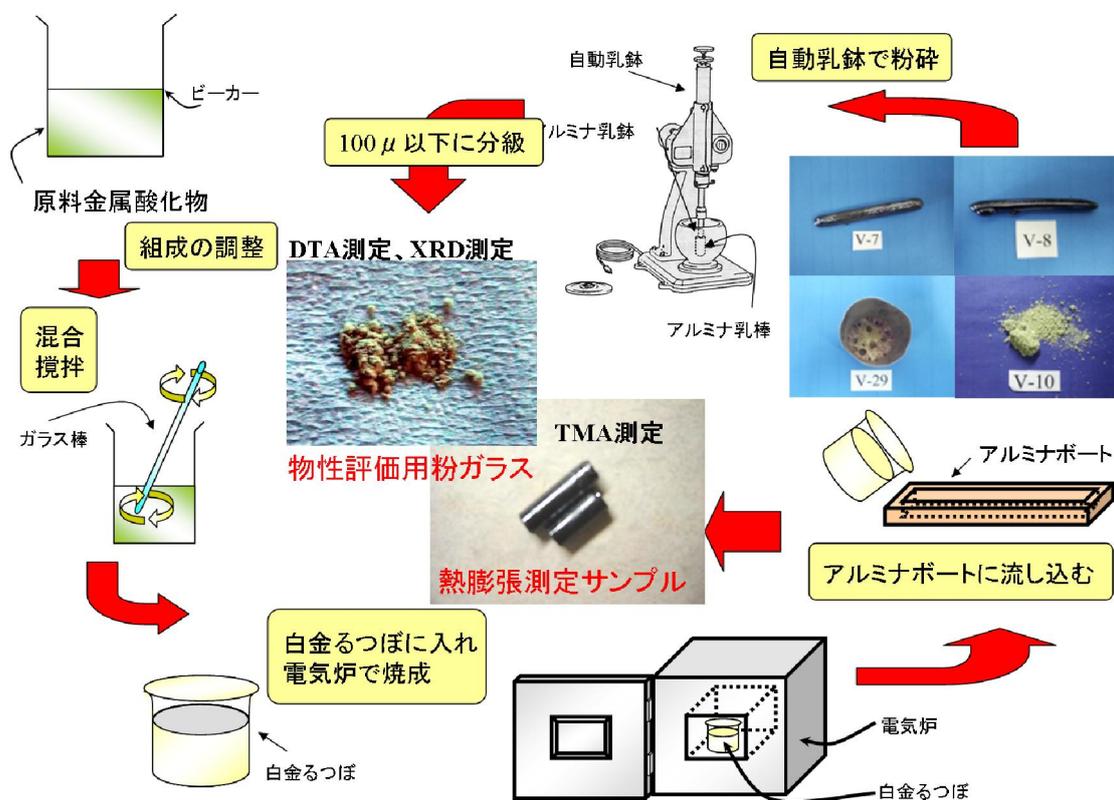


図 2.1 封着用鉛フリーガラスの調製手順(フロー図)

## 2.2.3 封着用鉛フリーガラスの物性評価項目

### 2.2.3.1 X線回折装置(XRD)による構造解析

調製した封着用鉛フリーガラスの結晶構造の解析を行うために、X線回折装置(XRD)を用いて構造解析を行った。XRD測定条件は、走査速度:2°/min、測定角度:2 $\theta$ =60°→20°で行った。この測定により調製したガラスが、非晶質であるか、結晶体であるか、結晶と非晶質の混合構造体であるか解析を行った。図2.2にXRD測定を行った時のXRDチャートの例を示す。図に示す様にチャート上に固有のピークが現れずに、ほぼフラットなラインを示すガラスであれば非晶質構造、不規則的に部分的なピークが表した場合非晶質と結晶体の混合構造、使用した金属酸化物固有のピークが規則的に確認されるチャートであれば結晶体であると定義し、調製したガラスの構造解析を行った。

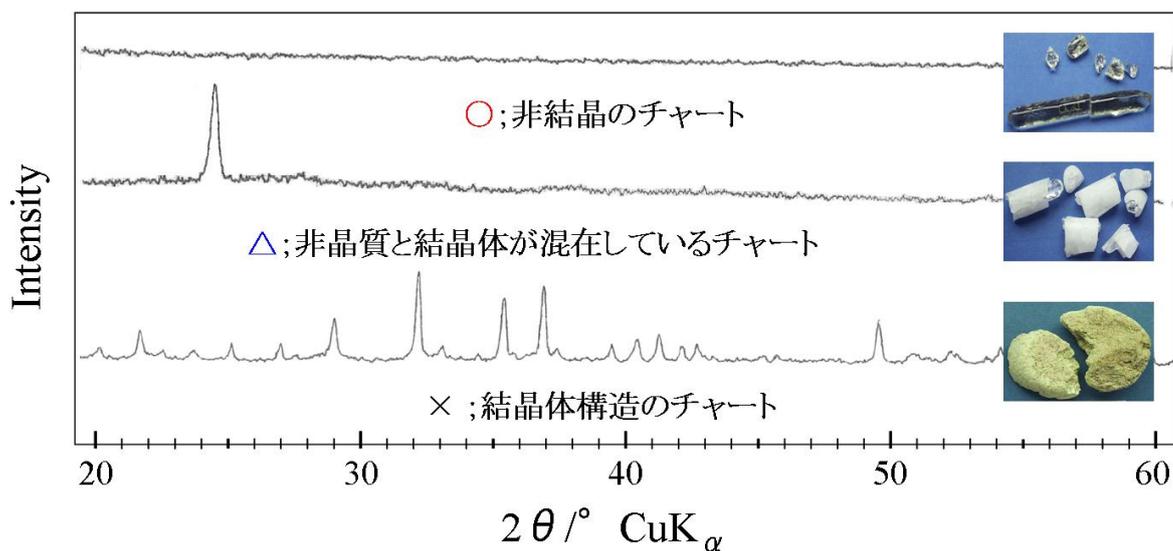
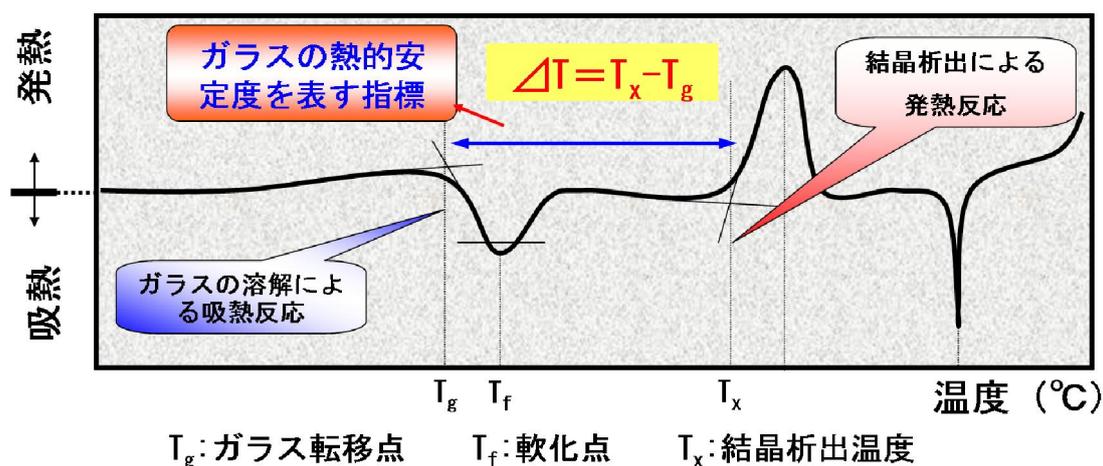


図 2.2 XRD チャート

### 2.2.3.2 示唆熱分析装置(DTA)による熱特性の測定

調製した封着用鉛フリーガラスのガラス転移点( $T_g$ )、軟化点( $T_f$ )、結晶析出温度( $T_x$ )、熱的安定度( $\Delta T$ )を DTA(TG-8210, 株式会社リガク)を用いて測定した。熱的安定度とは、ガラス転移点( $T_g$ )と結晶析出温度( $T_x$ )との差( $\Delta T = T_x - T_g$ )を表わしており、この値が大きいほどガラスの熱的安定度が高いガラスである。封着用ガラスに求められる特性としては、非晶質であることに加え熱的安定度が大きいものである必要がある。即ち、熱的安定度が大きければ、より広い範囲で使用することができる。DTA 測定結果のチャートの一例を図 2.3 に示す。本論文における測定条件はすべて  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、常温 $\sim 600^\circ\text{C}$  の範囲で行い、標準物質として  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  を使用した。ガラス転移点( $T_g$ )、軟化点( $T_f$ )、結晶析出温度( $T_x$ )は図に示す様に、フラットなラインが吸熱方向に変化する曲線に沿って作成された 2 本の接線の交点の温度をガラス転移点( $T_g$ )とし、吸熱エネルギーが最も低い温度を軟化点( $T_f$ )とし、軟化点から一時的に発熱方向に移動ししばらくフラットな直線から急激な発熱方向に変化する曲線に沿って作成された 2 本の接線の交点を結晶析出温度( $T_x$ )と定義した。



### 2.2.3.3 熱機械分析装置(TMA)による熱膨張係数の測定

調製した封着用鉛フリーガラス(以下 MG(マザーガラス)と略す)及び熱膨張係数( $\alpha$ )をコントロールするためにガラスと熱膨張係数調整用のセラミックファイラー(以下ファイラーと略す)とを混合した鉛フリーガラス混合物の熱膨張係数の測定を TMA(TMA-60、島津製作所株式会社)で行った。TMA 測定試験片は、MG においては調製段階で回収後所定の寸法( $\Phi 5 \times 20 \text{mm}$ )に切断しサンプルの作成を行い、MG とファイラーを混合した混合物(以下フリットと略す)は、MG とファイラーを所定の割合で混合後、アルミナボートに充填後個々のフリットに適した温度で焼成後、所定の寸法( $5 \times 5 \times 20 \text{mm}$ )にサンプルの加工を行い、TMA 測定を行った。また、TMA による熱膨張係数の算出は下記に示す式に従い実施された。

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L_0 \times \Delta T}$$

$$\Delta L = L_1 - L_0$$

$$\Delta T = T_1 - T_0$$

$L_1$  : 温度  $T_1$  における試料の長さ [mm],  $L_0$  : 温度  $T_0$  における試料の長さ [mm]

$T_1$  : 任意の温度 [K],  $T_0$  : 初期温度 [K]

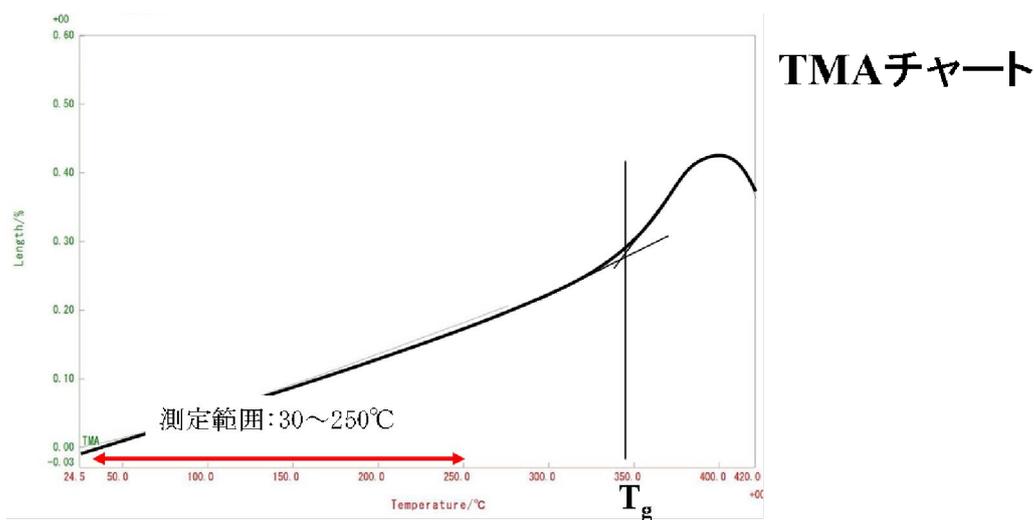


図 2.4 TMA チャート

### 2.2.3.4 封着実験方法

図 2.5 に封着実験の手順を示す。封着実験は、真空パッケージの一つである平面蛍光管を作製することで評価した。評価内容としては、作製した平面蛍光管を常温に放置し、初期と 1000h 後の発光状態の比較を行った。無粉末状の鉛フリーガラスと熱膨張調整用のセラミックフィラーを 65/35 で混合しガラスフリットを調製した。調製したガラスフリットにビークルとして TRD-1 シンナーを加え、十分に混練してガラスペーストを調製した。粉末ガラスとシンナーは、重量比で約 10:3-10:1.5 の混合比で調整した。

- 仮焼成

室温から 10°C/min でガラス転移点(Tg)付近まで加熱し、5 分間キープする。次に 4°C/min で軟化点(Tf)付近まで加熱し、そこから 10 分間キープした後大気放冷する。

- 本焼成

仮焼成したガラス基板にガラスペーストを塗布していないもう一枚の板ガラスを重ねてクリップで固定後、電気炉の投入し、40°C/min で結晶析出温度(Tx)付近まで加熱し、10 分間キープした後大気放冷する。

焼成プロファイルを図に示す。

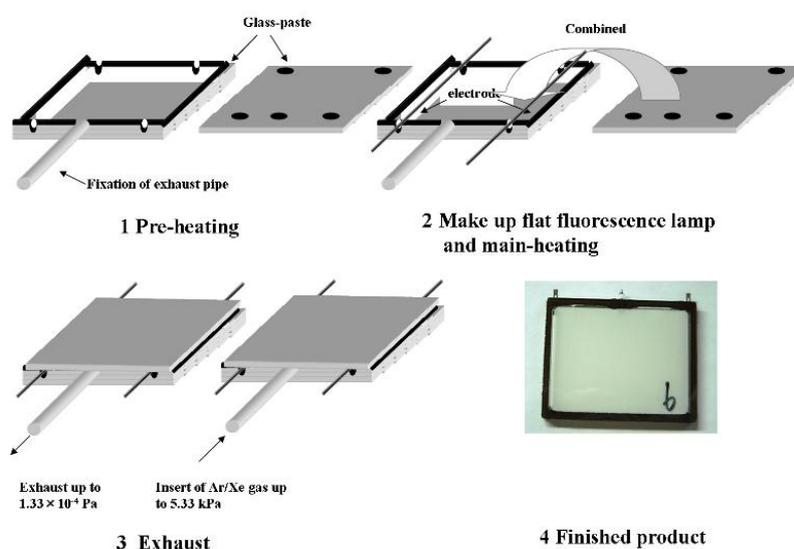
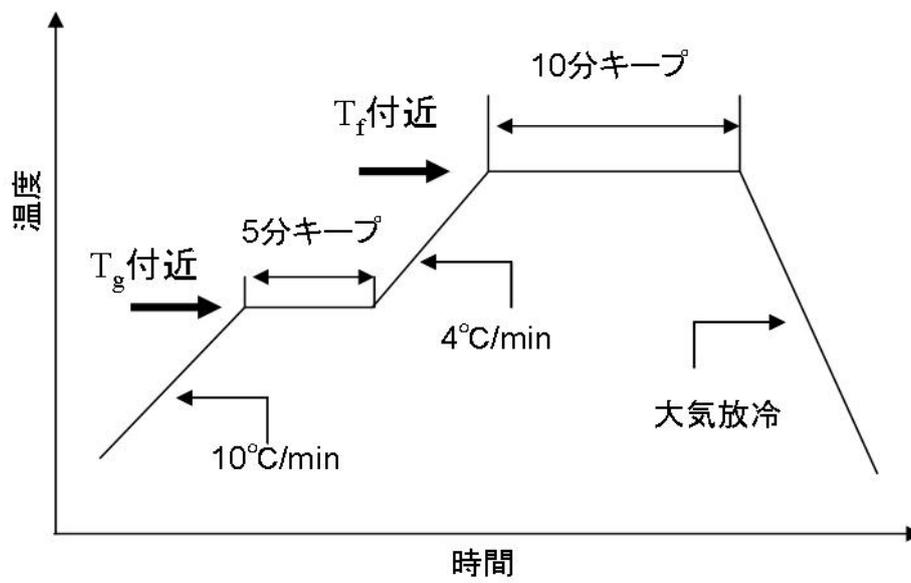
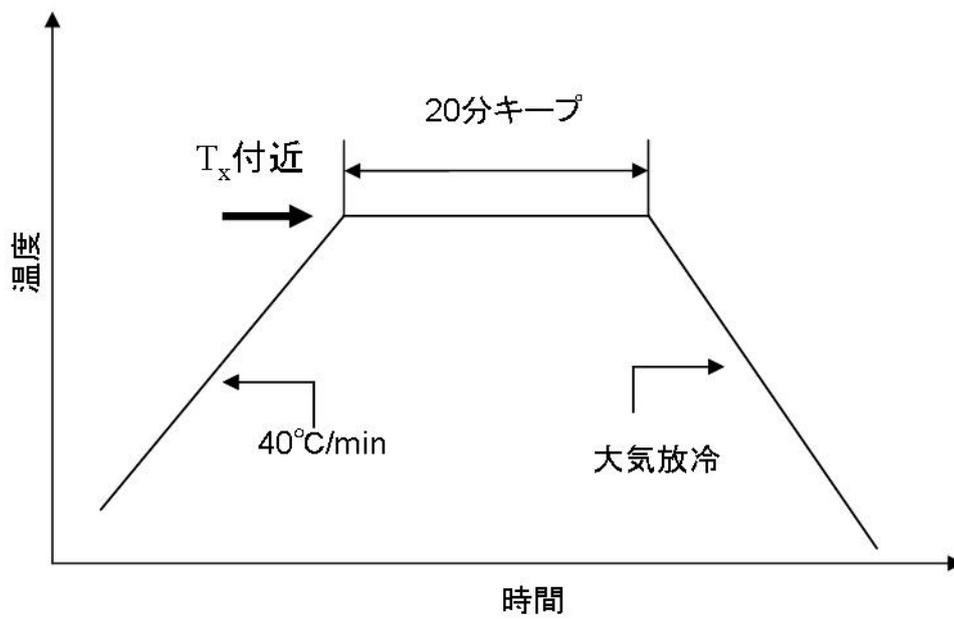


図 2.5 平面蛍光管作製手順



(a) 仮焼成



(b) 封着

図 2.6 焼成プロファイル

## 2.3 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-BaO 系ガラスの開発と評価結果

### XRD 及び DTA の測定結果

調製したガラスの中で比較的良好に回収できた組成系の XRD 及び DTA の測定結果を表 2.2 に示した。その内、29.3 mol% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-37.5 mol% ZnO -33.2 mol% BaO である B-10 が最もガラス転移点(T<sub>g</sub>)や軟化点(T<sub>f</sub>)等の熱特性が低くなる傾向にある。しかし、ガラスの安定性を示す熱的安定性 $\Delta T(=T_x-T_g)$ は 85°C と比較的大きな値を示しているが 38.5 mol% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-43.9 mol% ZnO-17.5 mol% BaO の B-29 や 43.0 mol% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-24.5 mol% ZnO-32.5 mol% BaO の B-31 に比べると小さく安定したガラスとはいえない。また、比較的 $\Delta T$ が大きな B-29,31 について確認すると、ガラス転移点が 480-500°C と B-10 に比べると高い値ではあるがその他の組成系と比較した場合比較的低い温度特性を有するガラスである。

回収率とガラス構造の結果を整理した三角線図を、図 2.7 に示す。ガラス化の領域としては、29.3-76.8 mol% の B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、0-52.2 mol% の ZnO、0-32.5 mol% の BaO で良好なガラスとして回収された。しかし、ガラスの回収率とガラスの構造に関して比較すると、回収率が 80%以上の組成系のほとんどが amorphous aria 内に存在しているが、一部は aria 外にも存在する。また、回収率が 70-80%について検討すると回収率が 80%以上の場合と同様に部分的に aria 外に存在するガラスが一部確認されるが、その多くは amorphous aria 内に存在することが示された。一方、回収率が 70%未満の組成系は、B-10 を除きそのすべてが amorphous aria 外に存在することが確認できる。従って、本 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-BaO 系ガラスの特徴として、熔融後の回収率が 70%以上であった場合、ガラス化する傾向にあることが確認されたが、ガラス構造と熔融後の回収率に明確な相関関係が確認されたとはいえない。

表 2.2 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-BaO 系ガラスの結果(DTA 及び XRD)

	組成比[mol%]			DTA				XRD 測定
	B <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZnO	BaO	T <sub>g</sub> [°C]	T <sub>f</sub> [°C]	T <sub>x</sub> [°C]	ΔT[°C] (=T <sub>x</sub> -T <sub>g</sub> )	
B-4	48.0	41.1	10.9	540	565	600 ↑*	60 ↑	非晶質
B-8	73.0	10.4	16.6	564	572	600 ↑	36 ↑	非晶質
B-9	53.1	22.7	24.1	530	560	600 ↑	70 ↑	非晶質
B-10	29.3	37.5	33.2	465	485	550	85	非晶質
B-13	69.6	19.8	10.5	550	582	600 ↑	50 ↑	非晶質
B-14	76.8	0.0	23.2	570	592	600 ↑	30 ↑	非晶質
B-15	43.8	56.2	0.0	557	575	600 ↑	43 ↑	非晶質
B-16	50.5	32.4	17.2	535	570	600 ↑	65 ↑	非晶質
B-21	56.3	38.5	5.1	555	592	600 ↑	45 ↑	非晶質
B-22	59.0	30.3	10.7	550	587	600 ↑	50 ↑	非晶質
B-23	61.9	21.2	16.9	554	590	600 ↑	46 ↑	非晶質
B-24	65.2	11.1	23.7	556	591	600 ↑	44 ↑	非晶質
B-25	45.8	49.0	5.20	540	583	600 ↑	60 ↑	非晶質
B-26	56.1	12.0	31.9	525	578	600 ↑	75 ↑	非晶質
B-28	36.7	52.2	11.1	508	538	592	84	非晶質
B-29	38.5	43.9	17.5	500	534	600 ↑	100 ↑	非晶質
B-30	40.6	34.8	24.6	485	525	583	98	非晶質
B-31	43.0	24.5	32.5	480	537	590	110	非晶質

※: ↑は、以上を示す

↓は、以下を示す

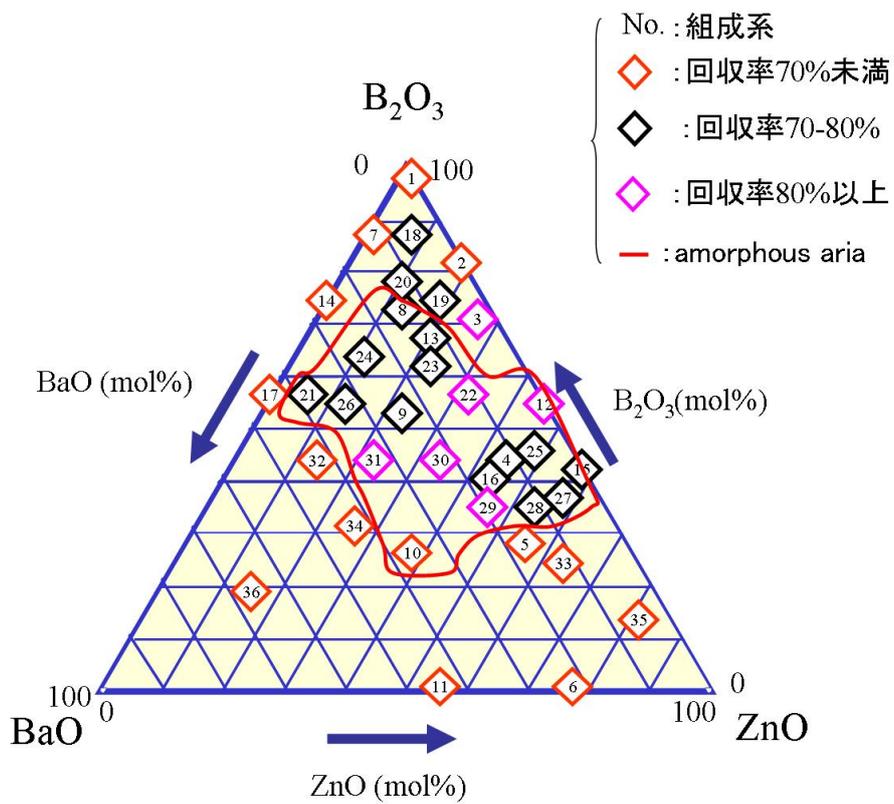


図 2.7  $B_2O_3$ -ZnO-BaO 系ガラスのガラス化範囲(三角線図)

## 2.4 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-BaO-TeO<sub>2</sub>(Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)系ガラスの開発と評価結果

### 2.4.1 XRD 及び DTA の測定結果

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-BaO系ガラスの中で比較的低温軟化性と大きな $\Delta T$ を有するB-31系ガラスに第四成分である酸化テルル又は酸化ビスマスを追加した B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-BaO-TeO<sub>2</sub>(Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)系ガラスの XRD 及び DTA 測定結果を表 2.3 にガラス転移点と熱的安定性 $\Delta T$ に関して整理した図 2.8 を示す。表 2.3 の結果より調製した 4 成分系ガラスのガラス構造は酸化テルル及び酸化ビスマス共に非晶質ガラスであることが確認された。この結果より、酸化テルル及び酸化ビスマス共にガラス化を阻害する原料ではないことが考えられる。また、図 2.8 に示すガラス転移点に及ぼす酸化テルルと酸化ビスマスの影響としては添加量の増加に伴い全体的に低下する傾向にあることが確認された。wt%で比較すると添加量に差はないことが確認できるが、mol%で比較すると酸化ビスマスの方が少ない比率で影響を与えることが確認できる。また、熱的安定性について図 2.9 に結果を示す。図 2.9 の結果より、酸化テルルは 30wt,50wt%と順調に大きくなり 66.7wt%で熱的安定性の最大値が確認されたが、重量比で 75%を超えると熱的安定性が減少する傾向にあり、含有率が 80%以上になると含有率 0%の場合より小さな値を示した。一方、酸化ビスマスにおいてはガラス転移点の低下の傾向は二つの原料で差はなくほぼ同じ軌道を描いている事が確認される。即ち、酸化テルル及び酸化ビスマスのガラス組成物に与える低温軟化特性に関しては、同等の能力を有していることが考えられる。熱的安定性に関して、酸化テルルの含有率が 66.7%になるまで増加する傾向にある。しかし、含有率が 75%以上になると熱的安定性は減少する傾向にある。一方、酸化ビスマスに関しては含有率が 50%までは無添加の場合と比較してもほとんど差が確認されなかったが、含有率が 66.7%になると熱的安定性が急激に上昇する結果が確認された。しかし、含有率が 75%以上になると酸化テルルと同様に熱的安定性が減少する傾向に移行し、含有率が 80%以上になると酸化テルルの場合と同様に含有率 0%の時より熱的安定性が小さくなることが示された。4 成分系ガラスの過剰含有により熱的安定性が損なわれる理由としては、ガラスの骨格である網目形成酸化物が不足することにより、本来ガラスを安定化させるために添加する修飾酸化物がガラスを安定化の阻害因子になっていると考えられる。即ち、本組成系ガラスの 4 成分の添加率としては、酸化テルル及び酸化ビスマス共に 66.7wt%が適していることが示唆された。

#### 2.4.2 TMA 測定及び接着試験結果

$B_2O_3$ -ZnO-BaO- $TeO_2$ ( $Bi_2O_3$ )系ガラスの熱的安定性と熱膨張係数を整理した結果を図 2.10 に示す。酸化テルルと酸化ビスマスの結果を wt%%で整理した場合、熱膨張係数の傾向として、酸化テルル及び酸化ビスマス共に添加量の増加に伴い上昇することが確認される。しかし、wt%では酸化テルル及び酸化ビスマスに傾向は確認されなかった。しかし、二つの結果を mol%で整理した場合酸化テルルと酸化ビスマスの増加の傾向はほぼ直線関係にあることが確認された。この結果より、熱膨張係数に及ぼす影響としては重量による影響よりは質量による影響を受けていることが考えられる。また、熱膨張係数が増加する傾向にある原因としては 2.4.1 項で示したようにガラス転移点が減少することが影響していると考えられる。熱特性が低下すると、低い温度でガラスは軟化流動する傾向にある。そのため、高温軟化性を有するガラスに比べて低温軟化性のガラスは低い温度でも熱による体積変化を受けやすくなり、ガラス転移点等の熱特性が低いガラスは、熱膨張係数が高くなる傾向にあると考えられる。一方、熱的安定性と熱膨張係数に関して比較すると熱膨張係数の増加に伴い熱的安定性は増加する傾向にあるが、含有率が 75%になると  $\Delta T$  が低下するが熱膨張係数は増加する。この結果より、熱膨張係数と  $\Delta T$  には明確な因果関係はないことが考えられる。また、既存の鉛ガラスの特性と比較した場合比較的類似した熱特性を有し、熱的安定性が大きなガラス組成系として、19.1mol% $B_2O_3$ - 10.9mol%ZnO-14.4mol%BaO-55.6mol% $TeO_2$ (以下 BTe) と 30.1mol% $B_2O_3$ - 17.2mol%ZnO-22.8mol%BaO-29.9mol% $Bi_2O_3$ (以下 BBi)が得られた。表に示す特性を参考に比較すると、ガラス転移点や軟化点等は 50~80°C程度高いが、 $\Delta T$  は 50°C以上大きいガラスが調整できている。即ち、低温軟化性に関しては鉛ガラスと同等の性能を有するガラスとしてまだ課題はあるが、熱的安定性については鉛ガラスよりも優れたガラスとして調製できたと考えられる。

以上の結果より本章で開発した鉛フリーガラスで既存の鉛ガラスに近い熱的特性を有するガラス組成系である BTe と BBi の 2 種類のガラスで行った封着試験結果を図 2.11 に示す。結果より、1000 時間以上常温雰囲気中で放置した場合では初期の発光と変わらない発光が確認された。即ち、本章で調製し提案された 2 種類の鉛フリーガラスはシールガラスに求められる真空保持能力を有するガラス組成物であることが示唆された。

表 2.3 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-BaO-TeO<sub>2</sub>(Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)系ガラスと鉛ガラスの熱特性

組成	組成比[mol%]					DTA				XRD 測定
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	BaO	TeO <sub>2</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	T <sub>g</sub> [°C]	T <sub>d1</sub> [°C]	T <sub>x</sub> [°C]	ΔT[°C]	
鉛ガラス	—	—	—	—	—	309	324	480	171	非晶質
B-31	43.0	24.5	32.5	0.0	0.0	480	537	590	110	非晶質
Te50	33.9	19.3	25.7	21.1	0.0	463	506	600 ↑	137 ↑	非晶質
Te100	26.5	15.1	20.0	38.5	0.0	406	459	600 ↑	197 ↑	非晶質
Te200	19.1	10.9	14.4	55.6	0.0	365	411	585	220	非晶質
Te300	15.0	8.5	11.3	65.2	0.0	348	387	468	120	非晶質
Te400	12.3	7.0	9.29	71.4	0.0	341	374	445	104	非晶質
Te500	10.4	6.0	7.90	75.7	0.0	338	366	420	82	非晶質
Bi-50	39.4	22.4	29.8	0.0	8.37	480	528	592	112	非晶質
Bi-100	35.4	20.2	26.8	0.0	17.6	410	448	529	119	非晶質
Bi-200	30.1	17.2	22.8	0.0	29.9	371	411	600 ↑	229 ↑	非晶質
Bi-300	26.2	14.9	19.8	0.0	39.0	347	379	503	156	非晶質
Bi-400	23.2	13.2	17.6	0.0	46.0	340	366	445	105	非晶質
Bi-500	20.8	11.9	15.8	0.0	51.5	336	365	416	80	非晶質

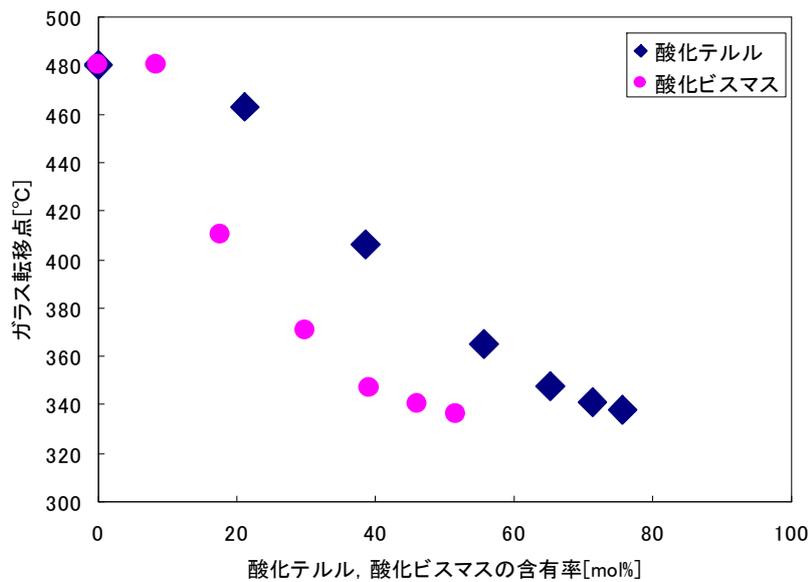
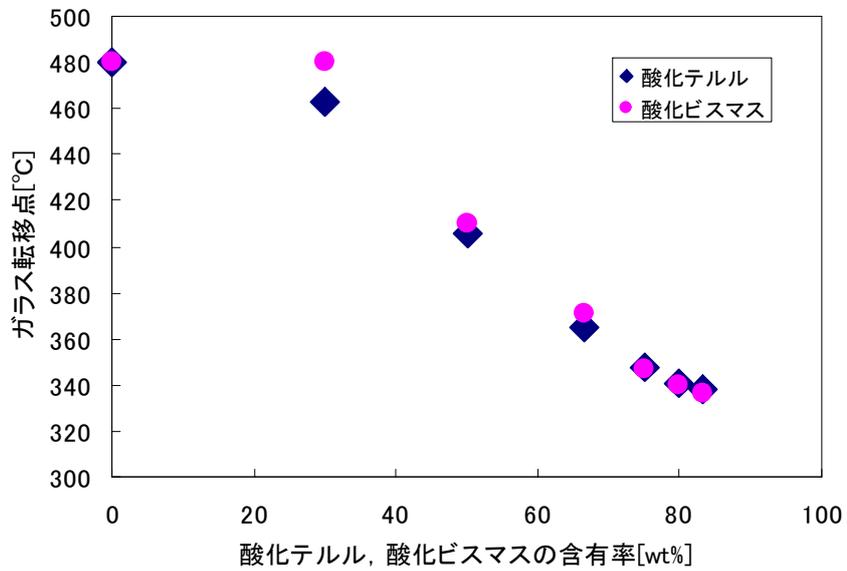


図 2.8 酸化テルル及び酸化ビスマスの熱特性(ガラス転移点)に及ぼす影響

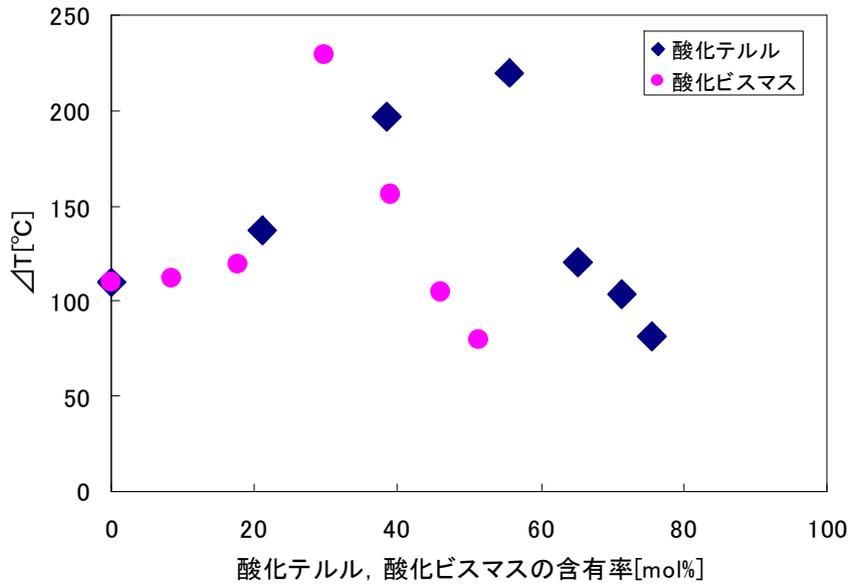
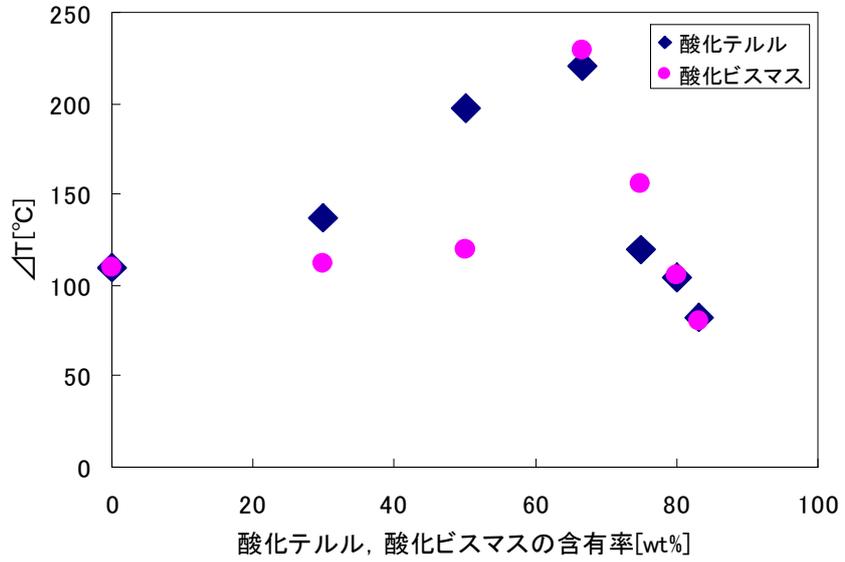


図 2.9 酸化テルル及び酸化ビスマスの熱特性( $\Delta T$ )に及ぼす影響

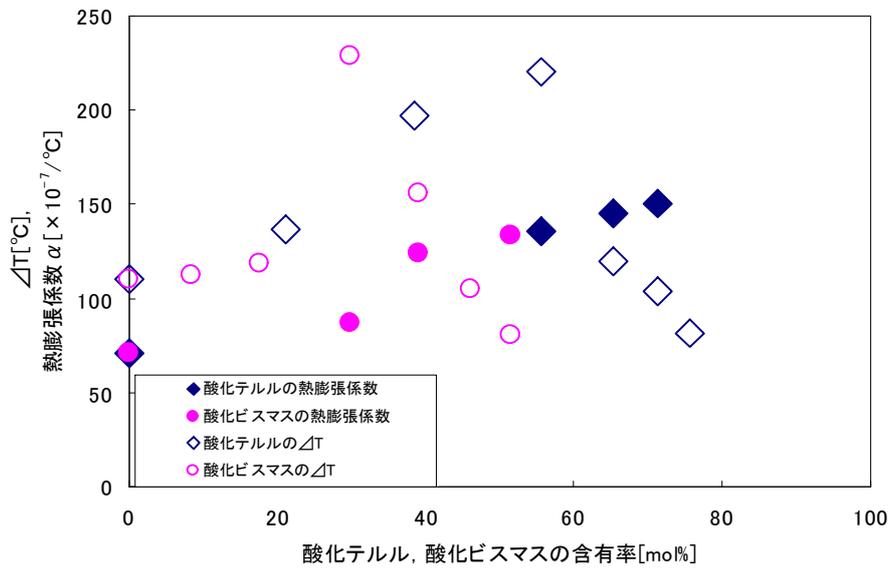
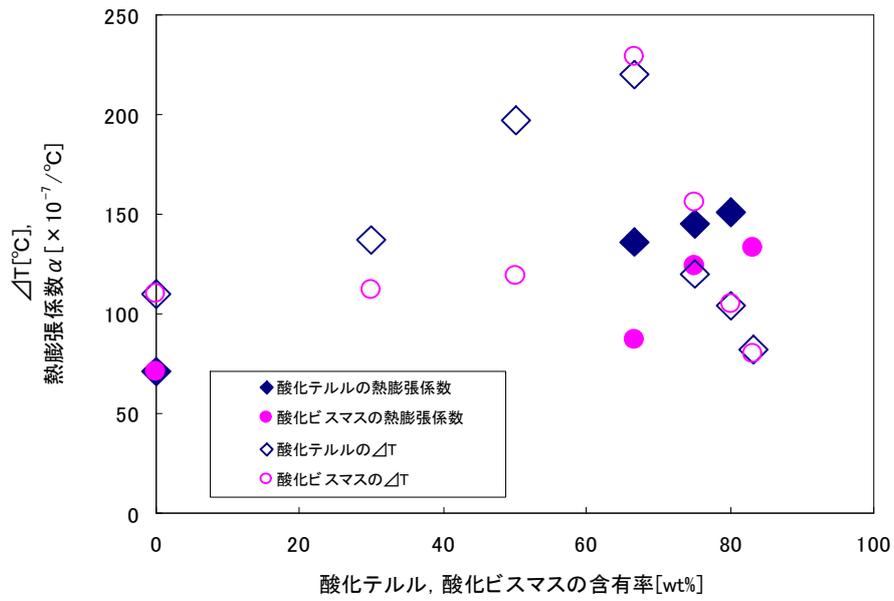


図 2.10 酸化テルル及び酸化ビスマスの熱特性( $\Delta T$ )と熱膨張係数の比較



图 2.11 点灯確認

(a)初期

(b)約 1000h.後

## 2.5 結言

$B_2O_3$ -ZnO-BaO 系ガラスの調製結果より、以下の様な結果が得られた。

### $B_2O_3$ -ZnO-BaO の調製

- 12.1-56.2mol% の  $B_2O_3$ 、0-44.1mol%の ZnO、0-68.1mol%の BaO の範囲で良好なガラス質を有する鉛フリーガラスの調製に成功した。その中で比較的低温軟化性を有する組成系として、43.0 mol %  $B_2O_3$ -24.5 mol% ZnO-32.5 mol% BaO のガラスが調製できた。
- 得られた結果を基に三角線図でデータの整理を行った結果、ガラスの回収率の大小と調製されたガラスが amorphous であるかはほとんど関係ないことが確認された。
- ZnO 及び BaO の一方があればガラス化することが確認されたが、500°C以下で熱的安定性  $\Delta T$  が 100°C以上ある、ガラス調製するには  $B_2O_3$ -ZnO-BaO の 3 成分系であることが必須である。

### $B_2O_3$ -ZnO-BaO- $TeO_2$ ( $Bi_2O_3$ )系ガラスの調製

- 最も良好な特性を示した 43.0mol% $B_2O_3$ -24.5mol%ZnO-32.5mol%BaO 系ガラス (B-31)に  $TeO_2$  又は  $Bi_2O_3$  を重量比で 1:2 になるように添加した結果、市販の鉛ガラスに近い熱特性を有するガラスが調製できた。
- 熱膨張係数調整用セラミックフィラーと混合したガラスフリットで平面蛍光管を作製した結果、1000 時間以上の真空保持能力のあることが確認された。

以上の結果より、本章で調製したホウ素ガラスは市販の鉛ガラスに比べると若干高いガラス転移点や熱膨張係数であるが、シールガラスに求められる真空保持能力を有するガラスが調製できた。

## 3 章 四ホウ酸リチウム系鉛フリーガラスの開発

### 3.1 緒言

第 2 章では  $B_2O_3$ -ZnO-BaO 系ガラスの開発をその組成系に第四成分として  $TeO_2$  及び  $Bi_2O_3$  を添加し開発された  $B_2O_3$ -ZnO-BaO- $TeO_2$  及び  $B_2O_3$ -ZnO-BaO- $Bi_2O_3$  に関して記載した。しかし、2 章で開発した組成系の問題点として  $B_2O_3$ -ZnO-BaO 系ガラスのみでは、熱特性が高くなり、低い温度で作業することが困難となる。また、 $TeO_2$  及び  $Bi_2O_3$  を添加した四成分系では、既存の鉛ガラスに近い熱特性を示したが、両物質共に比較的高価な原料であり、含有率が全体の 2/3 以上を占め、鉛ガラスの代替品としては現実的ではない。

そこで本章では、ホウ酸系ガラス原料の一つであり、酸化ホウ素に比べ比較的低い温度特性が期待できる四ホウ酸リチウムを主成分とした四ホウ酸リチウム系鉛フリーガラス封着加工用シールガラスの開発を実施した。今章で開発した鉛フリーガラスの構成は、四ホウ酸リチウム・酸化亜鉛・酸化バリウムを主成分とした 3 成分系のホウ素系フリーガラスの開発とその評価を行い、3 成分系ガラスの中でも比較的良好な熱的特性を有する組成系に対して、添加物としてメタリン酸カリウム、酸化ニオブ若しくは酸化アルミニウムを添加した四ホウ酸リチウム系鉛フリーガラスの開発とその評価を行った。

### 3.2 $Li_2B_4O_7$ -ZnO-BaO 系ガラスの開発と評価

#### 3.2.1 ガラス原料の選択理由

低融点ガラスの構成の構成は、一般的にガラスの骨格となる網目形成酸化物(Network former:NWF)と原料単独ではガラス化することは出来ないが、網目形成酸化物の一部と置き換わることで網目修飾酸化物としての役割を示す中間酸化物(Intermediate)、原料単独ではガラス化することは出来ないが網目形成酸化物が形成する網目構造中に入り、熱的特性に影響を及ぼす網目修飾酸化物(Network modifier)から構成される。ガラス原料となりうる金属酸化物をこの 3 つのカテゴリーに振り分ける方法として、Sun は金属酸化物を金属と酸素との単結合強度によるガラスの形成能力の違いにより分類した(表 2.1 参照)。

その結果より、本研究に用いる金属酸化物として網目形成酸化物に四ホウ酸リチウムを選択し、中間酸化物に酸化亜鉛を選択し、網目形成酸化物として酸化バリウムを選択した。

選択理由を下記に示す。

#### 網目形成酸化物(Network former: NWF)

$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ :  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ は、市販の鉛ガラスにも含まれており封着性・流動性が良い  $\text{B}_2\text{O}_3$  とアルカリ酸化物で 1mol 当たりの解離エネルギーが  $\text{PbO}$  と同じ値( $\text{PbO}=145\text{kcal/mol}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}=144\text{kcal/mol}$ )である  $\text{Li}_2\text{O}$  の化合物である。ガラス転移点や軟化点等の熱特性の低下や安定性が期待できることから、本章では網目形成酸化物として用いた。

#### 中間酸化物(Intermediate)

$\text{ZnO}$ :  $\text{ZnO}$  は、従来から中間酸化物として広く使用されてきた金属酸化物であり、既存の鉛ガラスに使用されている  $\text{PbO}$  と極めて類似した化学的特性を有している(1モル当りの解離エネルギーが  $\text{PbO}=145\text{kcal}$ ,  $\text{ZnO}=144\text{kcal}$ )。また、 $\text{ZnO}$  の特性としてガラスの熱特性の内、熱膨張係数に関して低下させる効果が期待できることから選択した。

#### 修飾酸化物(Network modifier)

$\text{BaO}$ :  $\text{BaO}$  はアルカリ土類金属であり、ガラス構成物にアルカリ金属類若しくはアルカリ土類金属類が含まれることで、ガラスの網目構造の切断を行い流動性を向上させる効果があることが知られている。また、これまでの研究の結果  $\text{PbO}$  を主体とするクリスタルガラスの鉛フリー化の動きのなかで  $\text{PbO}$  の代替成分としても利用されている点からも利用可能であると判断し、選択した。

$\text{KPO}_3$ (メタリン酸カリウム):  $\text{KPO}_3$  は 1mol 当りの解離エネルギーが  $115\text{kcal}$  と比較的 low  $\text{K}_2\text{O}$  と  $\text{P}_2\text{O}_5$  の混合物である。カリウムを加えることで、四ホウ酸リチウムに含まれるリチウムとの混合アルカリ効果が期待できる。

(アルカリ効果:アルカリ金属酸化物を複数混合すると、ガラスの化学的耐久性が改善し電気抵抗が増大する。また、加工時の粘度の変化が温度に対して小さくなり液相温度が低下し、失透を抑制する効果もある。)

$\text{Nb}_2\text{O}_5$ (酸化ニオブ):  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  は、光学用ガラスに使用されており、高純度のニオブは中性子の吸収が少なく、耐食性や耐熔融ナトリウム性に優れた材料であるため、原子炉材にも利用されている。そのため、化学的耐久性を向上させる効果が期待できる。

### 3.2.2 封着用鉛フリーガラスの調製手順

前項で記載した網目形成酸化物、中間酸化物、修飾酸化物の金属酸化物を決まった配合比率になる様の秤量を行い、十分な混合・攪拌を行った。混合したガラス原料を 50ml の白金るつぼに入れ、卓上式電気炉内で 1000°C、60 分間の条件でガラスの溶融を行った。溶融したガラスの融液をアルミナボートに流し込み、室温まで自然冷却にて徐冷を行った。徐冷後、棒状で回収したガラスの熱特性及び構造解析を行うためスタンプミル (ANS143, 日陶科学株式会社) を用いて粉碎した。粉碎した粉末を 100  $\mu\text{m}$  以下に分級した。また、作成したガラスの熱膨張係数の測定を行うために粉碎前にガラス棒の切断を行った。図 3.1 参照

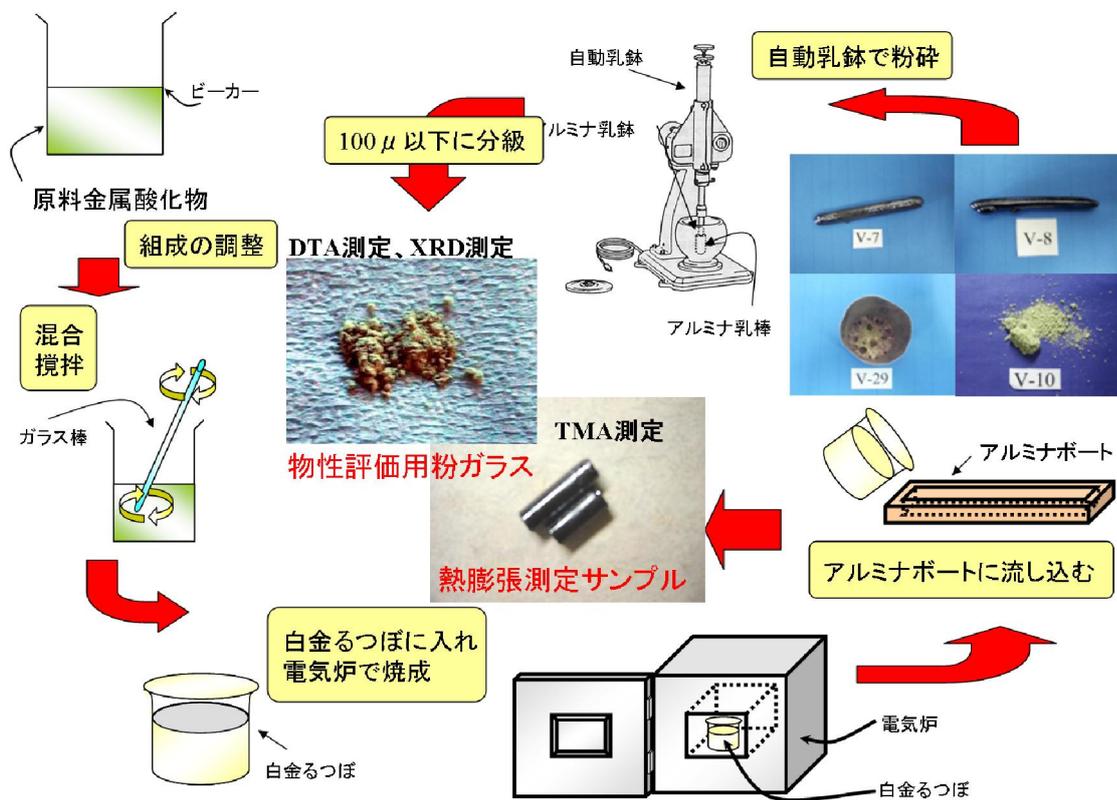


図 3.1 封着用鉛フリーガラスの調製手順(フロー図)

### 3.2.3 Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-ZnO-BaO 系フリーガラスの物性評価項目

#### 3.2.3.1 X線回折装置(XRD)による構造解析

調製した封着用鉛フリーガラスの結晶構造の解析を行うために、X線回折装置(XRD)を用いて構造解析を行った。XRD 測定条件は、走査速度:2°/min、測定角度: 2θ=60° → 20°で行った。この測定により調製したガラスが、非晶質であるか、結晶体であるか、結晶と非晶質の混合構造体であるか解析を行った。XRD 測定を行った時の XRD チャートの例を下図に示す。図 3.2 に示す様にチャート上に固有のピークが現れずに、ほぼフラットなラインを示すガラスであれば非晶質構造、不規則的に部分的なピークが表した場合非晶質と結晶体の混合構造、使用した金属酸化物固有のピークが規則的に確認されるチャートであれば結晶体であると定義し、調製したガラスの構造解析を行った。

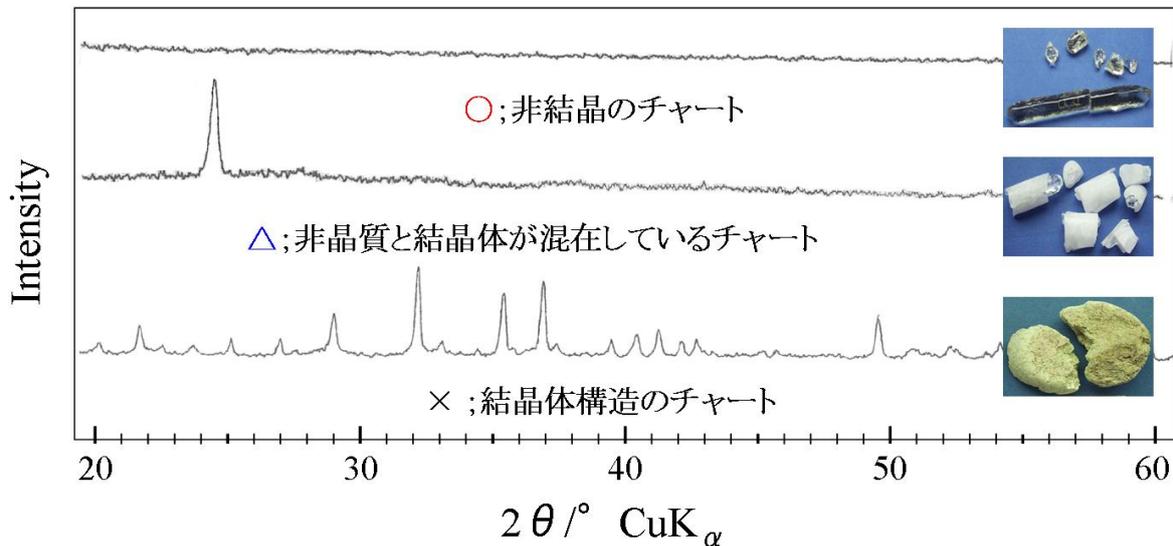


図 3.2 XRD チャート

### 3.2.3.2 示唆熱分析装置(DTA)による熱特性の測定

調製した封着用鉛フリーガラスのガラス転移点( $T_g$ )、軟化点( $T_f$ )、結晶析出温度( $T_x$ )、熱的安定度( $\Delta T$ )を DTA(TG-8210, 株式会社リガク)を用いて測定した。熱的安定度とは、ガラス転移点( $T_g$ )と結晶析出温度( $T_x$ )との差( $\Delta T = T_x - T_g$ )を表わしており、この値が大きいほどガラスの熱的安定度が高いガラスである。封着用ガラスに求められる特性としては、非晶質であることに加え熱的安定度が大きいものである必要がある。即ち、熱的安定度が大きければ、より広い範囲で使用することができる。DTA 測定結果のチャートの一例を図 3.3 に示す。本論文における測定条件はすべて  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、常温 $\sim 600^\circ\text{C}$  の範囲で行い、標準物質として  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  を使用した。ガラス転移点( $T_g$ )、軟化点( $T_f$ )、結晶析出温度( $T_x$ )は図に示す様に、フラットなラインが吸熱方向に変化する曲線に沿って作成された 2 本の接線の交点の温度をガラス転移点( $T_g$ )とし、吸熱エネルギーが最も低い温度を軟化点( $T_f$ )とし、軟化点から一時的に発熱方向に移動ししばらくフラットな直線から急激な発熱方向に変化する曲線に沿って作成された 2 本の接線の交点を結晶析出温度( $T_x$ )と定義した。

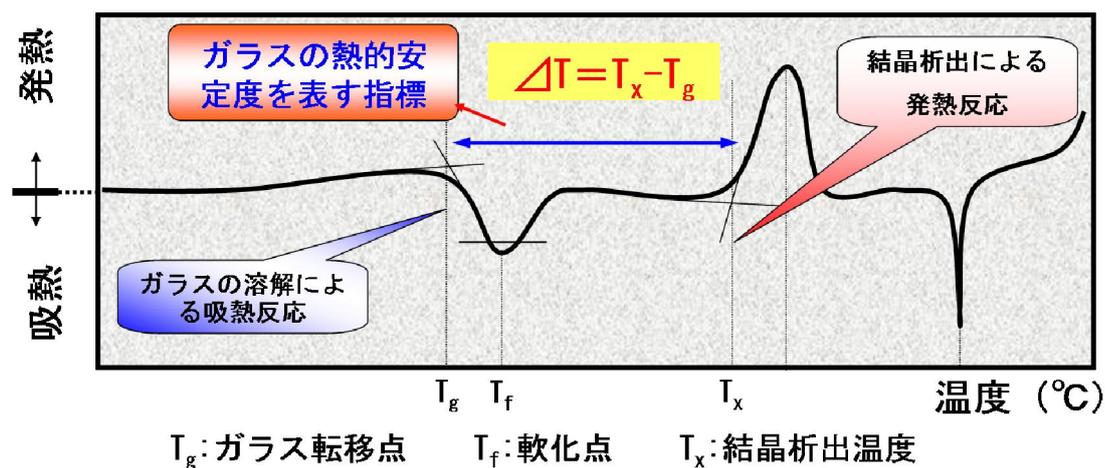


図 3.3 DTA チャート

### 3.2.3.3 熱機械分析装置(TMA)による熱膨張係数の測定

調製した封着用鉛フリーガラス(以下MG(マザーガラス)と略す)及び熱膨張係数( $\alpha$ )をコントロールするためにガラスと熱膨張係数調整用のセラミックフィラー(以下フィラーと略す)とを混合した鉛フリーガラス混合物の熱膨張係数の測定を TMA(TMA-60、島津製作所株式会社)で行った。TMA 解析用のチャートを図 2.4 に示す。TMA 測定試験片は、MG においては調製段階で回収後所定の寸法( $\Phi 5 \times 20\text{mm}$ )に切断しサンプルの作成を行い、MG とフィラーを混合した混合物(以下フリットと略す)は、MG とフィラーを所定の割合で混合後、アルミナボートに充填後個々のフリットに適した温度で焼成後、所定の寸法( $5 \times 5 \times 20\text{mm}$ )にサンプルの加工を行い、TMA 測定を行った。また、TMA による熱膨張係数の算出は下記に示す式に従い実施された。

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L_0 \times \Delta T}$$

$$\Delta L = L_1 - L_0$$

$$\Delta T = T_1 - T_0$$

$L_1$  : 温度  $T_1$  における試料の長さ [mm],  $L_0$  : 温度  $T_0$  における試料の長さ [mm]

$T_1$  : 任意の温度 [K],  $T_0$  : 初期温度 [K]

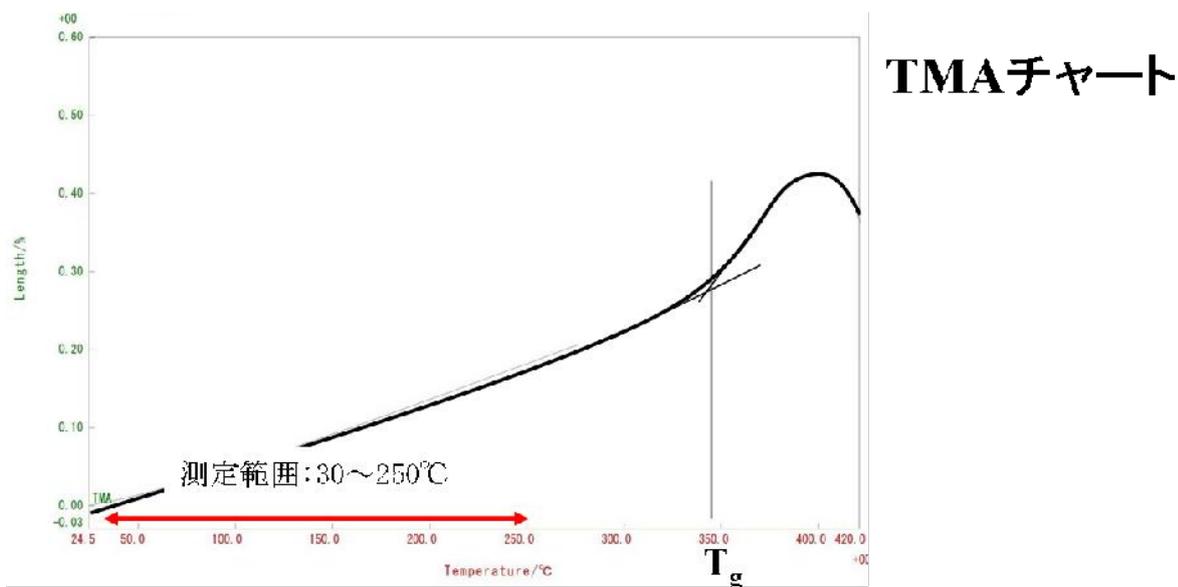


図 3.4 TMA チャート

### 3.2.3.4 封着実験方法

図 3.5 に封着実験の手順を示す。封着実験は、被封着材としてソーダ石灰ガラスを 2 枚貼り合わせることで評価した。封末状の鉛フリーガラスにビークルとして TRD-1 シンナーを加え、十分に混練してガラスペーストを調製した。粉末ガラスとシンナーは、重量比で約 10:3-10:1.5 の混合比で調整した。

- ・ 仮焼成

室温から 10°C/min でガラス転移点(Tg)付近まで加熱し、5 分間キープする。次に 4°C/min で軟化点(Tf)付近まで加熱し、そこから 10 分間キープした後大気放冷する。

- ・ 本焼成

仮焼成したガラス基板にガラスペーストを塗布していないもう一枚の板ガラスを重ねてクリップで固定後、電気炉の投入し、40°C/min で結晶析出温度(Tx)付近まで加熱し、10 分間キープした後大気放冷する。

焼成プロファイルを図に示す。

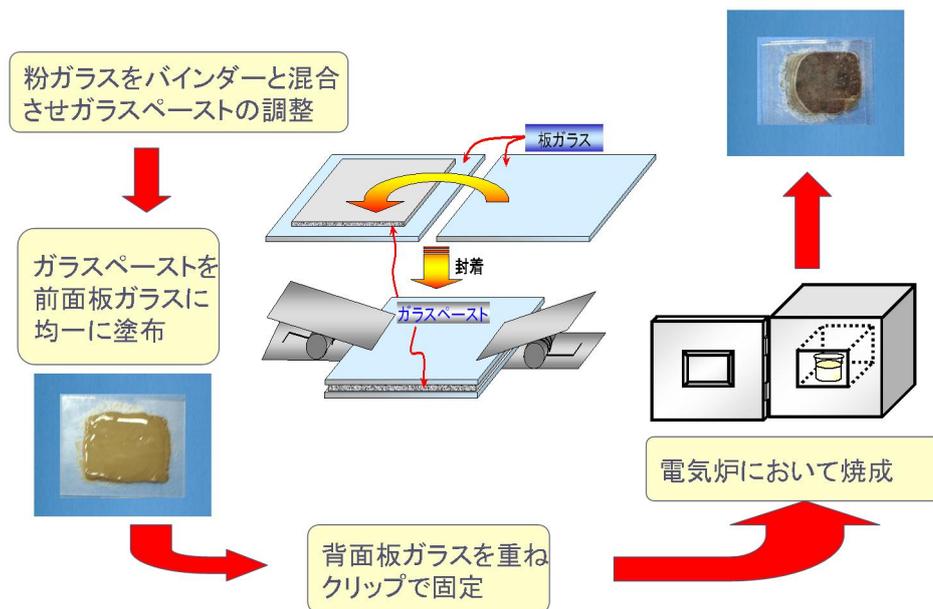
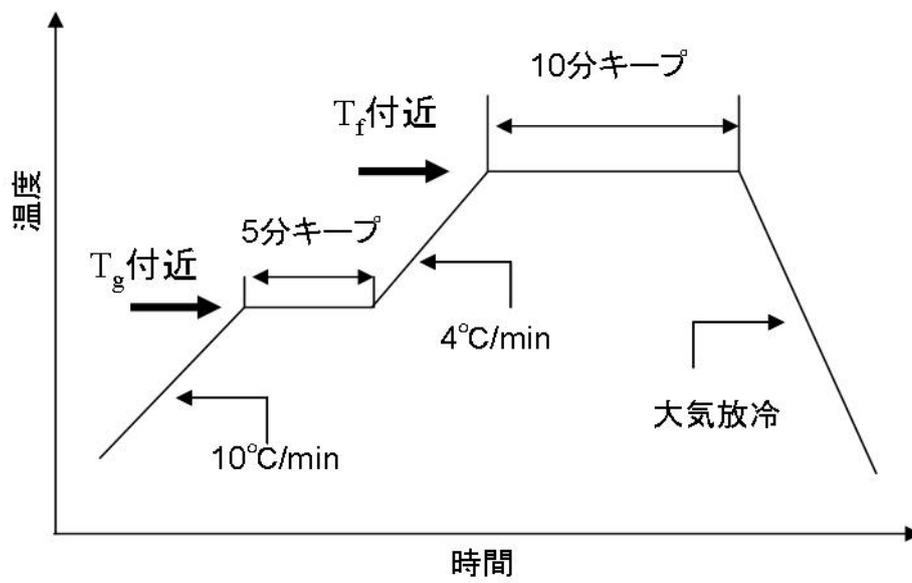
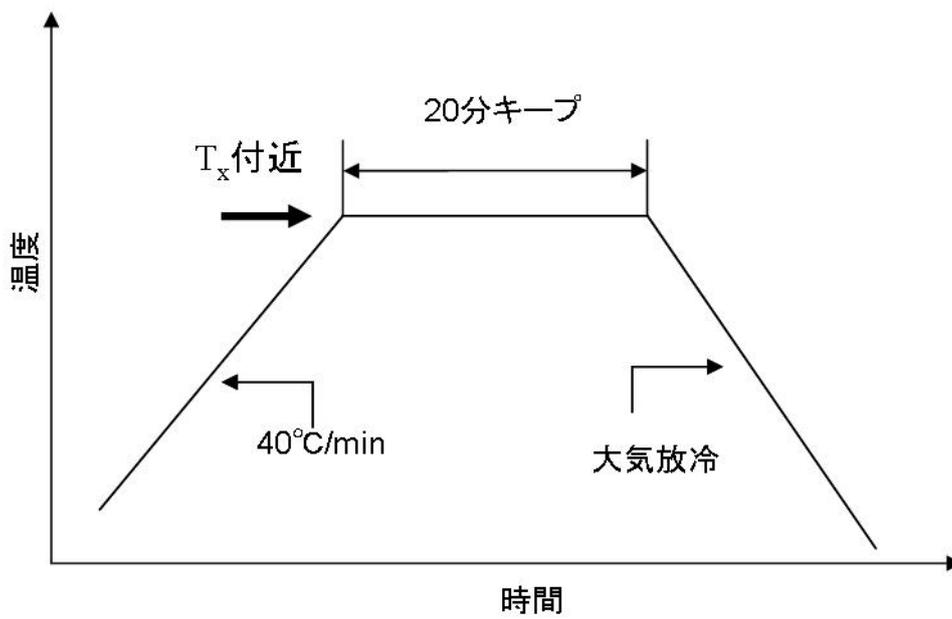


図 3.5 封着実験手順



(a) 仮焼成



(b) 封着

図 3.6 焼成プロファイル

### 3.2.3.5 引張り強度試験方法

オリエンテック製のテンシロン万能試験機（RTC-1210A）にて封着加工用ガラスの接着強度を測定した。図 3.7 に引張り強度試験の概略図を示す。まず封着後サンプルの上下を瞬間接着剤（コニシ株式会社製ボンド・アロンアルファプロ用耐衝撃）で接着し、引張り応力を 3mm/min でかけ接着強度を測定する。サンプルの接着面積は縦横の長さを測り、それを平均した値の円であると近似し、1cm<sup>2</sup>当たりの接着強度(kg/cm<sup>2</sup>)で評価した。

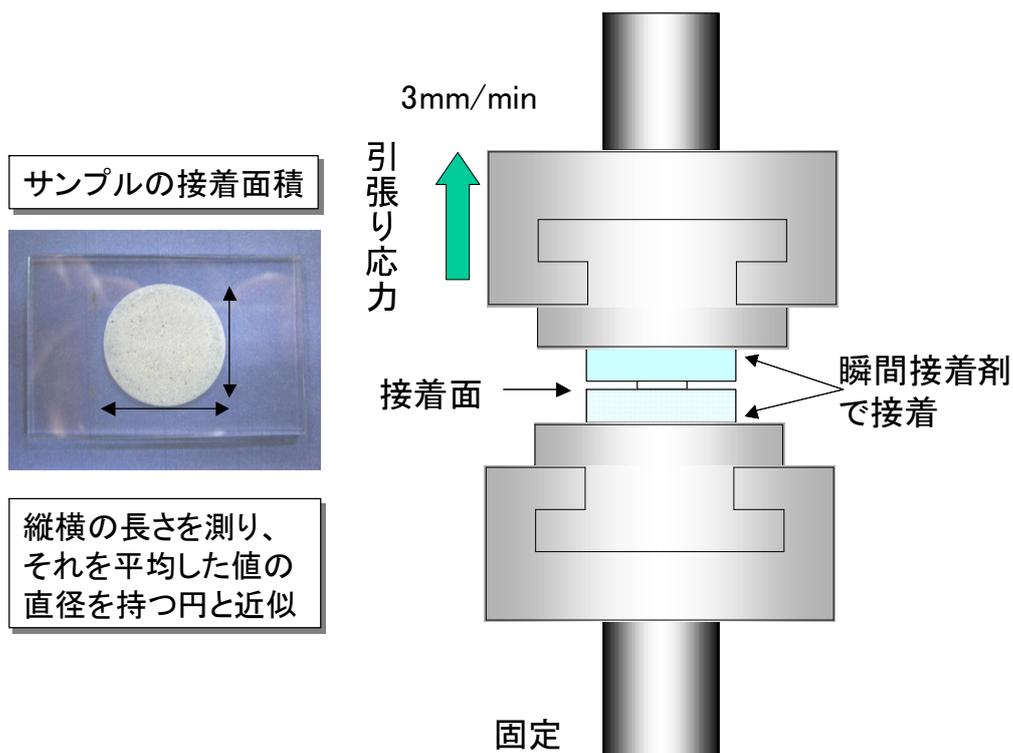


図 3.7 引張り強度試験概略図

### 3.2.3.6 耐水試験方法

一定の重量（1.0 g）に加工した立方体のガラスサンプルを蒸留水 1000ml（90～95℃）に 1 時間浸し、その重量減少率を測定した。詳細な手順は下記に示し、概略図を図 2.9 に示した。

1. 原料金属酸化物を白金るつぼ内に入れ、所定の温度（1000℃）と時間（60 min）で溶解させガラス棒を調製した。
2. ガラス棒を研磨し、1g の立方体の耐水試験用ガラスサンプルを作成した。
3. 作成したサンプルを 1000ml の蒸留水（90～95℃）に 1 時間浸した。
4. サンプルを蒸留水から取り出し乾燥させた後、天秤にて重量を測定した。
5. サンプルの重量減少率（ $=100 \times \text{試験後のサンプル重量} / \text{試験前のサンプル重量}$ ）を計算した。

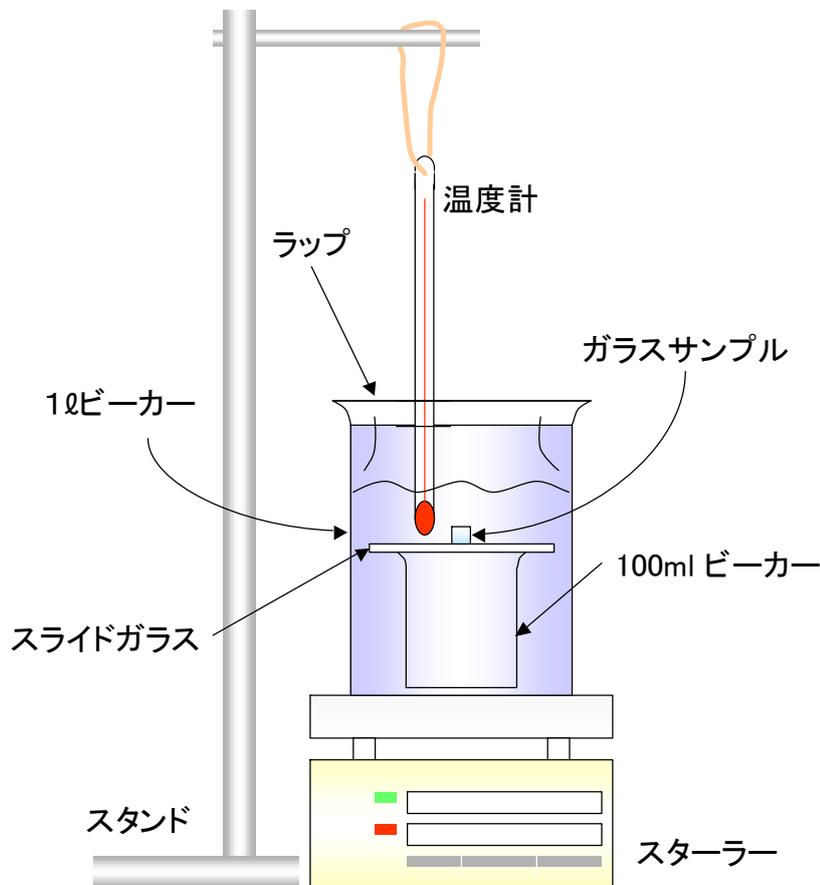


図 3.8 耐水試験概略図

### 3.3 Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-ZnO-BaO 系ガラスの開発と評価結果

#### 3.3.1 Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-ZnO-BaO 系ガラスの調製結果

調整したガラスの代表的な組成系の XRD 及び DTA の測定結果を表 3.1 に示した。また、回収率とガラス構造の結果を整理した三角線図を、図 3.9 に示す。結果より、20~80mol%、ZnO 含有量が 0~50mol%、BaO 含有量が 0~60mol%の範囲に 80%以上の回収率の領域があるのが解かる。ガラスの回収率とガラスの構造に関して比較すると、回収率が 80%以上の組成系はすべて amorphous aria 内に存在することが確認できる。一方、回収率が 80%未満の組成系は、そのすべてが amorphous aria 外に存在することが確認できる。従って、Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-ZnO-BaO 系ガラスの特徴として、先の 2 章で調製した B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-BaO 系ガラスとは異なり回収率とガラス構造には密接な関係があることが考えられる。一方、熱特性から見ていくと、No.35 が最もガラス転移点(T<sub>g</sub>)や軟化点(T<sub>f</sub>)等の熱特性が低く、ガラスの安定性を示す熱的安定性ΔT(=T<sub>x</sub>-T<sub>g</sub>)も 94°Cとその他の組成系と比較しても遜色がないことが確認された。また、その他の組成系に関して確認すると、ガラス転移点が 430-470°Cの範囲に入ることが確認できる。その値と No.35 の値を比較すると、No.35 は約 100°C程度低いことが確認できる。DTA 及び XRD の測定結果より、Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-ZnO-BaO 系ガラスは B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-BaO 系に比べ低い温度域で利用することが可能なガラス組成系であることが示された。

図 3.10 に封着試験結果を示す。この中で前/背面板ガラスともに良く封着できたものは 65.8 mol% Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-34.2mol% ZnO の No.4 ガラスと、57.1 mol% Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-33.9 mol% ZnO-8.97 mol% BaO の No.8 ガラスであった。また DTA 測定で一番低融性であった 25.6 mol% Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-17.8 mol% ZnO-56.6 mol% BaO の No.35 ガラスは背面板としか接着できなかった。封着できなかった原因としては、No.4 及び 8 の系に比べて No.35 の系は Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>が少なく、BaO が豊富に含まれていることが影響していると考えられる。すなわち、ガラスの骨格となる網目形成酸化物の量が少ないために全体的にガラスとしての性能が低下していることが考えられる。

表 3.1 Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-ZnO-BaO 系ガラスの調製結果(DTA 及び XRD)

	組成比[mol%]			DTA				XRD 測定
	Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	ZnO	BaO	T <sub>g</sub> [°C]	T <sub>f</sub> [°C]	T <sub>x</sub> [°C]	ΔT(=T <sub>x</sub> -T <sub>g</sub> )	
No.2	81.2	18.8	0.0	475	491	563	88	非晶質
No.4	65.8	34.2	0.0	461	480	546	85	非晶質
No.5	71.5	18.6	9.9	466	484	569	104	非晶質
No.6	78.4	0.0	21.6	474	495	554	80	非晶質
No.8	57.1	33.9	8.97	449	469	515	66	非晶質
No.9	62.0	18.4	19.6	454	475	519	65	非晶質
No.10	67.9	0.0	32.1	463	485	532	69	非晶質
No.14	52.1	18.3	29.1	435	464	501	66	非晶質
No.35	25.6	17.8	56.6	345	376	439	94	非晶質
No.67	68.6	26.7	4.72	441	479	526	85	非晶質

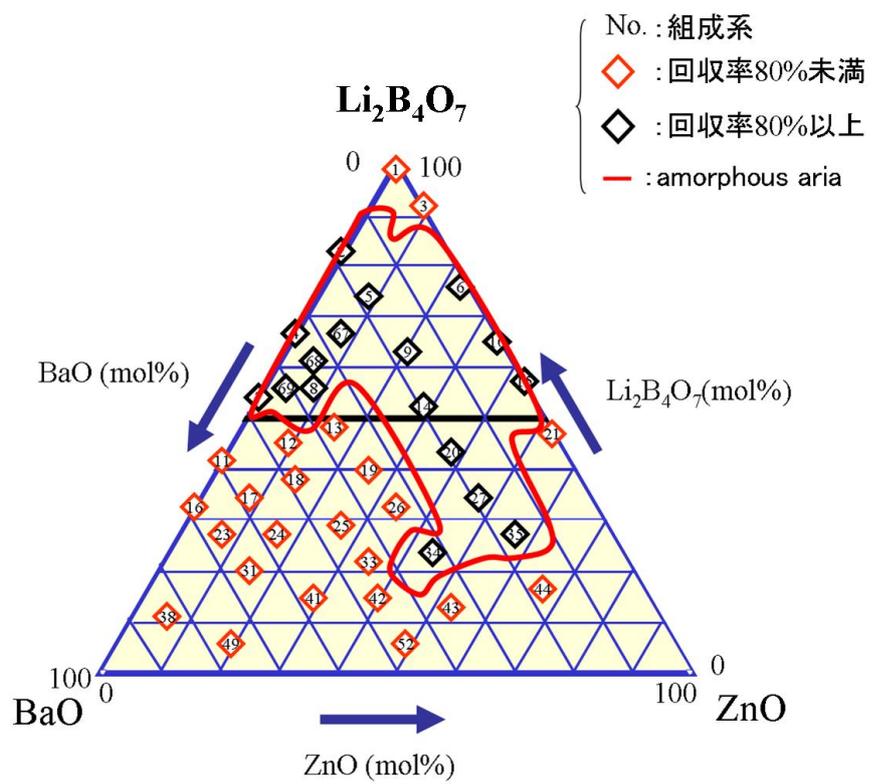


図 3.9 ガラス化領域と回収率の関係

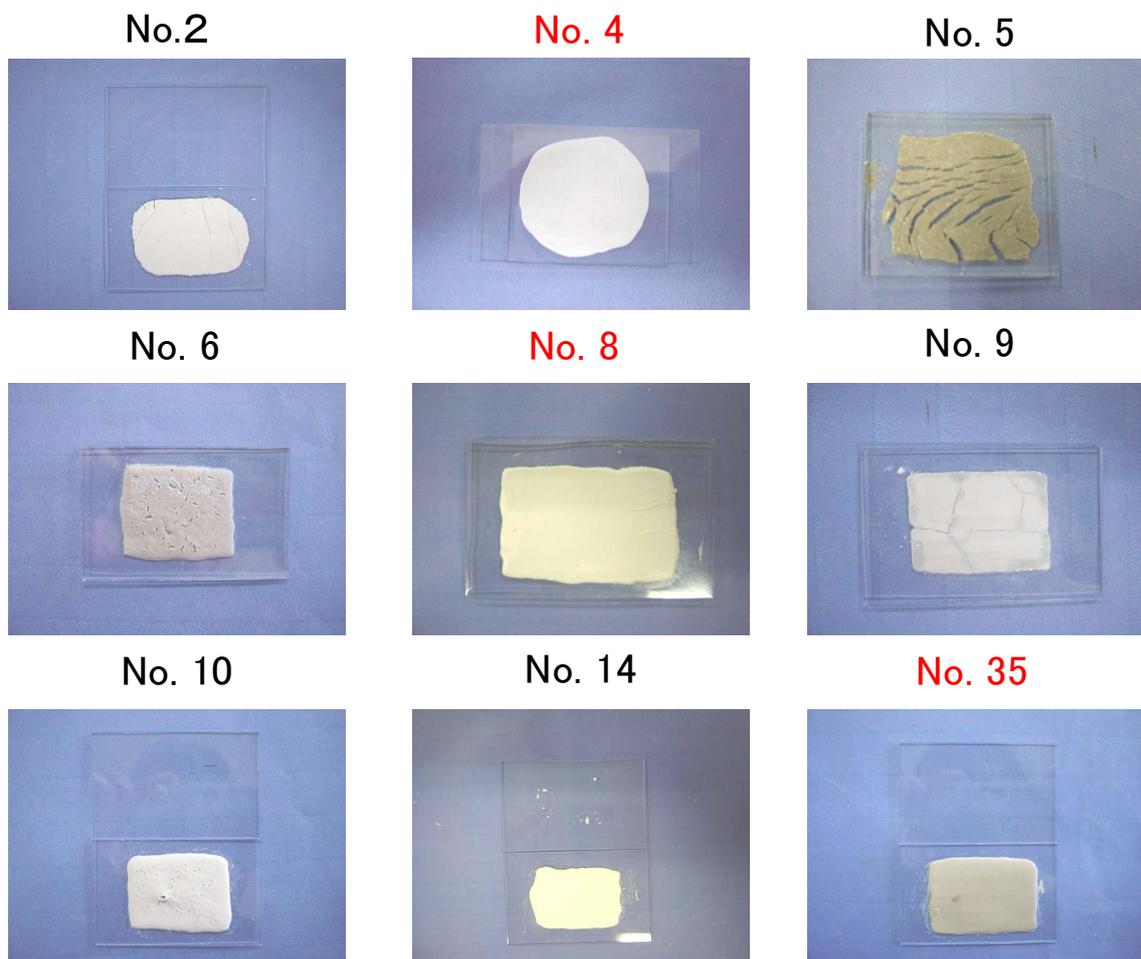


図 3.10  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-ZnO-BaO}$  系ガラスの封着結果

## 3.4 Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-ZnO-PK<sub>3</sub>O<sub>3</sub>系ガラスの開発と評価結果

### 3.4.1 Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-ZnO-PK<sub>3</sub>O<sub>3</sub>ガラスの調製結果

3.3.1 項での封着試験の結果、比較的良好な封着性を示した No.4 系ガラスに PKO<sub>3</sub> を添加したガラスの調製結果を表 3.2 に示す。また、図 3.11 に KPO<sub>3</sub> の添加によるガラス転移点の影響を、図 3.12 に KPO<sub>3</sub> の添加による熱的安定性に及ぼす影響を、図 3.13 に KPO<sub>3</sub> の添加による熱膨張係数に及ぼす影響をそれぞれ示した。結果より、KPO<sub>3</sub> の含有率が 5-10wt%では、含有率の増かに係わらず熱特性、熱膨張係数及びガラス構造(XRD)に変化は確認されない。しかし、含有率が 20-50wt%では、含有率の増加に伴い熱特性に低下と熱膨張係数の増加、並びにガラスの構造の変化(結晶体)が確認された。一方、含有率が 60-70wt%の場合では 20-50wt%の場合と同様に熱特性の低下と熱膨張係数の増加は確認されたが、ガラスの構造は結晶体若しくは一部結晶体から完全な非晶質構造に変化した。また、熱的安定性について確認すると、結晶体となる 30-40wt%までは添加量の増加に伴い熱的安定性が上昇することが確認されたが、50wt%になると熱的安定性が低下している。一方、添加量が 60,70wt%と上昇すると熱的安定性も上昇していることが確認された。以上の結果より、No.4 系ガラスに KPO<sub>3</sub> を添加することで、ガラス転移点が 380°C以下で熱的安定性が 100°C以上あるガラスを調製することができた。また、図 3.14 に表 3.2 に示した組成系における封着試験結果を示す。結果より、KPO<sub>3</sub> の含有量が 70wt%の場合良好な封着性が得られることが確認された。しかし、含有率が 70wt%以外の場合ではほとんど封着することはできなかった。従って、KPO<sub>3</sub> の含有量が上昇するほど封着性が向上するとはいえないが、KPO<sub>3</sub> の含有量が 70wt%以上になると飛躍的に封着性が向上することが示唆された。一方、接着強度と耐水強度を整理した結果を、表 3.3 に示す。レファレンスとしては、市販の鉛ガラスを使用した。耐水性に関しては、今回調製した No.4-70wt%KPO<sub>3</sub> は市販の鉛ガラスに比べて大幅に劣っていることが確認された。一方、接着強度試験に関しては市販の鉛ガラスに比べて No.4-70wt%KPO<sub>3</sub> の方が接着強度が強いことが確認された。この結果より、No.4-70wt%KPO<sub>3</sub> の特性として、耐水性に関しては市販の鉛ガラスに比べると劣る傾向にあるが、接着強度に関しては反対に市販の鉛ガラス以上の特性を有している結果が示された。そこで、No.4-KPO<sub>3</sub>系ガラスの問題点である耐水性の向

上を目的としたガラスとして、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-ZnO-PK}\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  系ガラスの調製を行った。

### 3.4.2 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-ZnO-PK}\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ ガラスの調製結果

3.4.1 項で調製した  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-ZnO-PK}\text{O}_3$  ガラスの中で最も接着性が良好であった No.4-70wt% $\text{KPO}_3$  に  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  を添加した  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-ZnO-PK}\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  系ガラスの調製を行いその結果を表 4.4 に  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  の添加によるガラス転移点に及ぼす影響を図 3.15 に熱膨張係数に及ぼす影響を図 3.16 に示した。表 4.4 から確認されるように調製されたガラスはすべて非晶質性のガラスであった。一方、ガラス転移点や熱膨張係数に関して検証すると、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  の含有率が増加するとガラス転移点は上昇するが熱膨張係数は低下する傾向にあった。このような原因が生じた理由としては、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  の添加によりガラスの強度が向上したことが原因と考えられる。一方、接着試験結果を図 3.17 に耐水試験結果を図 3.18 に接着強度試験結果を図 3.19 に示す。結果より、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  の含有率の増加に伴い接着性が低下する傾向にあることが確認される。従って、封着性を維持するには  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  の含有率を抑制することが重要であることが示唆された。一方、耐水性においては含有率の増加に伴い上昇することが確認されたが、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  の含有率が 10-20%以降では添加量の増加に伴い耐水性は向上させることは出来るが、10wt%以降の向上はほとんど差が無く添加量が 10wt%での特性が市販の鉛ガラスと同等の性能であることと、封着強度試験の結果とあわせると、10wt%以下が望ましいと判断される。また、接着強度試験は、封着試験と同様に、熱膨張係数の調整を行った場合でも  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  の含有率が上昇すると、接着強度が低下する。特に、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  の含有率が 10wt%になると接着強度が 1/2~1/4 程度まで低下することが示された。この原因としては  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  の含有率が増加することによりシールガラスに求められる被封着材との良好な濡れ性(流動性)が損なわれることが考えられる。尚、本結果に関して、表 4.4 に示す様に調製したガラスのすべてが  $T_x$  の値が  $600^\circ\text{C}$  以上を有しているため熱的安定性に関する優劣は評価できないと判断し、整理を行わなかった。

表 3.2  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-ZnO-PK}\text{O}_3$  系ガラスの調製結果

composition (wt%)			DTA			TMA	XRD
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	ZnO	$\text{KPO}_3$	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_f$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_x$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	( $\times 10^{-6}/\text{K}$ )	
80	20	0	461	480	546	7.24	○
76	19	5	448	470	529	7.31	○
72	18	10	444	477	556	7.71	○
64	16	20	430	471	565	8.77	△
56	14	30	-	-	-	-	×
48	12	40	-	-	-	-	×
40	10	50	387	410	441	10.6	△
32	8	60	382	406	454	12.7	○
24	6	70	378	403	489	14.5	○

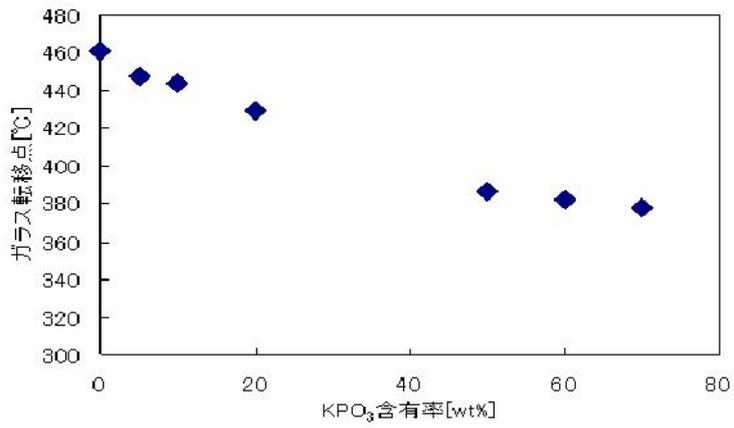


図 3.11 KPO<sub>3</sub>含有率とガラス転移点の関係

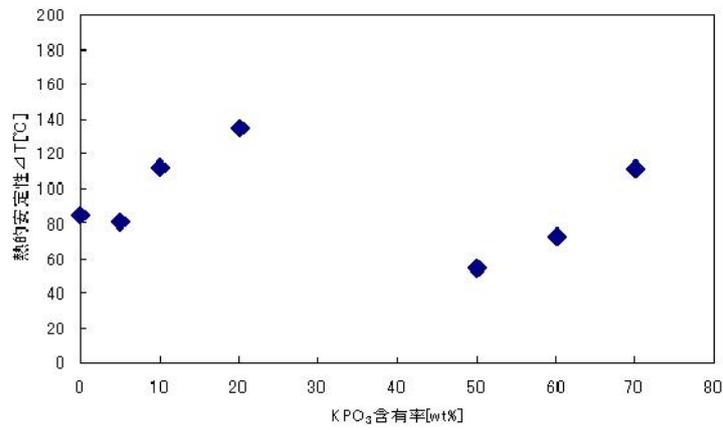


図 3.12 KPO<sub>3</sub>含有率と熱的安定性との関係

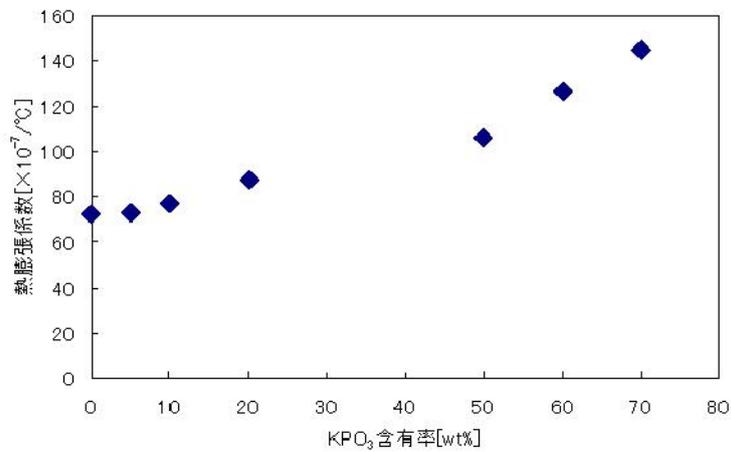


図 3.12 KPO<sub>3</sub>含有率と熱膨張係数の関係



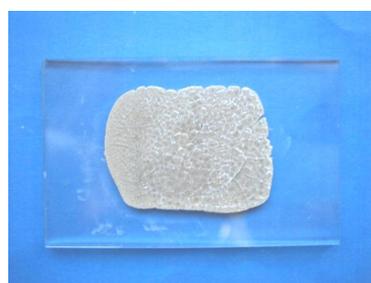
No.4-5wt%KPO<sub>3</sub>



No.4-10wt%KPO<sub>3</sub>



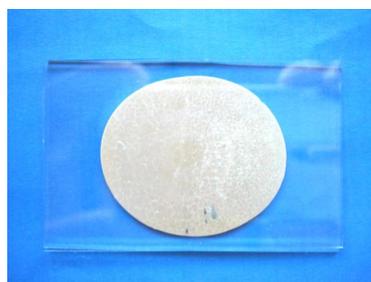
No.4-20wt%KPO<sub>3</sub>



No.4-50wt%KPO<sub>3</sub>



No.4-60wt%KPO<sub>3</sub>



No.4-70wt%KPO<sub>3</sub>

図 3.14 No.4-KPO<sub>3</sub>系ガラスの封着試験結果

表 3.3 耐水及び接着強度試験結果

ガラス	DTA			TMA	重量減 [%]	接着強度 [kg/cm <sup>2</sup> ]
	T <sub>g</sub> [°C]	T <sub>f</sub> [°C]	T <sub>x</sub> [°C]	[× 10 <sup>-7</sup> /°C]		
No.4-70wt%KPO <sub>3</sub>	378	403	489	145	29.3	47.7
鉛ガラス	310	351	-	115	1.97	31.8

表 3.4 Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-ZnO-PK<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系ガラスの調製結果

composition (wt%)				DTA			TMA	XRD
Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	ZnO	KPO <sub>3</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	T <sub>x</sub> (°C)	(× 10 <sup>-7</sup> /°C)	
24	6	70	0	378	403	>600	145.1	○
22.8	5.7	66.5	5	390	410	>600	132.0	○
21.6	5.4	63	10	399	423	>600	126.7	○
19.2	4.8	56	20	410	448	>600	115.9	○

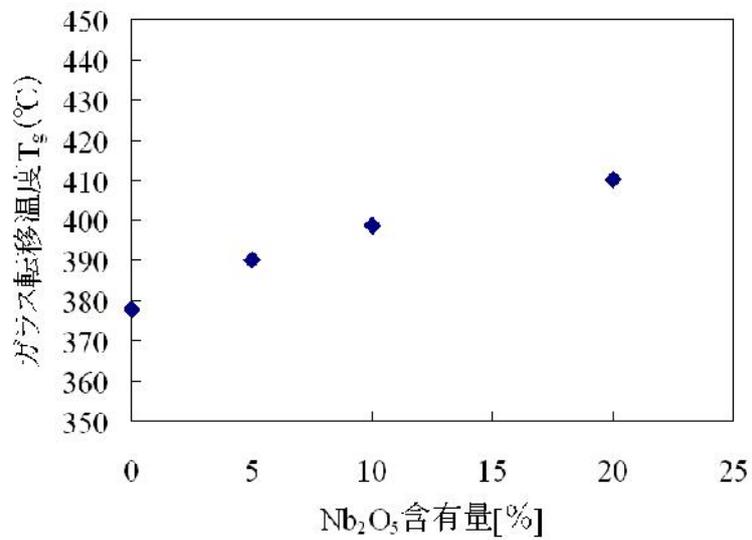


図 3.15 Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-ZnO-PKOs<sub>3</sub> への Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 添加の影響(ガラス転移点)

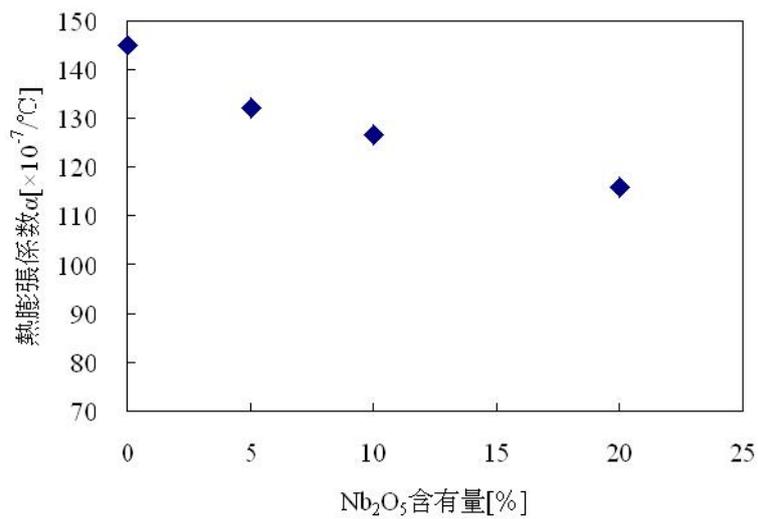
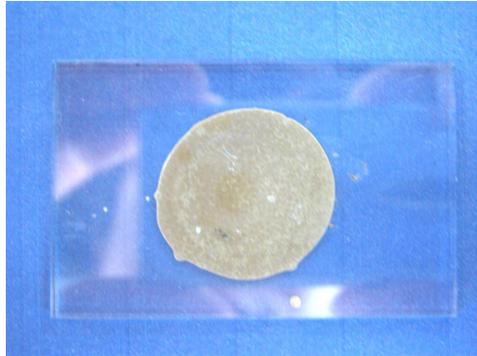
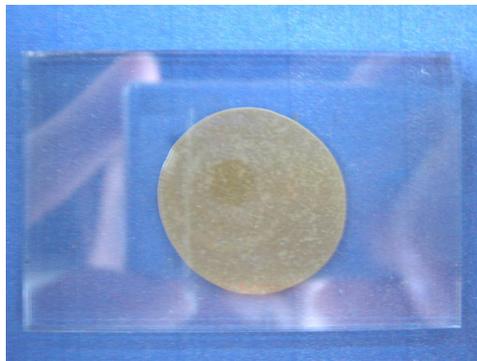


図 3.16 Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-ZnO-PKOs<sub>3</sub> への Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 添加の影響(熱膨張係数)



No.4-70wt%  $\text{KPO}_3$ -5wt% $\text{Nb}_2\text{O}_5$



No.4-70wt%  $\text{KPO}_3$ -10wt% $\text{Nb}_2\text{O}_5$



No.4-70wt%  $\text{KPO}_3$ -20wt% $\text{Nb}_2\text{O}_5$

図 3.17 No.4-70wt%  $\text{KPO}_3$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 系ガラスの接着試験

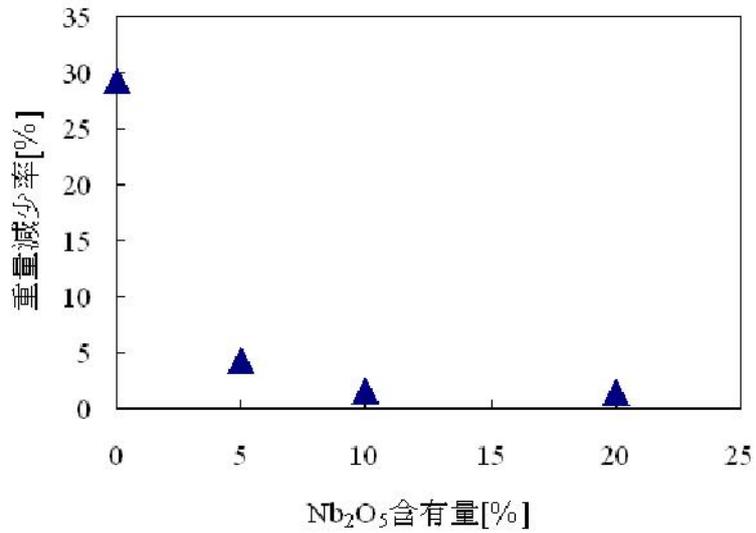


図 3.18 No.4-70wt% KPO<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系ガラスの耐水試験結果

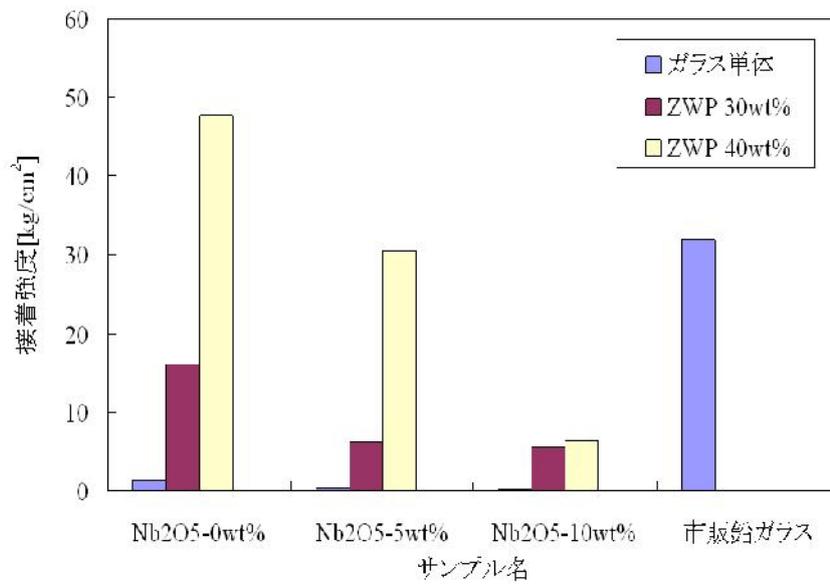


図 3.19 No.4-70wt% KPO<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系ガラスの接着試験結果

### 3.5 結言

2章で調製した  $B_2O_3$ -ZnO-BaO よりも低温軟化性を有するホウ素系鉛フリーガラスとして  $Li_2B_4O_7$ -ZnO-BaO 系ガラスの調製を行った。

$Li_2B_4O_7$ -ZnO-BaO 系の封着用鉛フリーガラスの中で最も低融性であった 30wt%  $Li_2B_4O_7$ -10wt% ZnO-60wt% BaO ガラス (No.35 ガラス) と、最も良好な封着が得られた 80wt%  $Li_2B_4O_7$ -20wt% ZnO ガラス (No.4 ガラス) が調製された。

#### No.35 系ガラスについて

- ・ 本章で調製した組成系の中で最も低融性を有するガラス組成系であり、シールガラスとしての利用も期待されたが、本組成系のみでは封着性が確認されなかったが、改良次第で低温軟化性を有するホウ素系ガラスとして十分期待できる。

#### No.4 系ガラスについて

- ・ No.35 系ガラスと比べると低温軟化性に改善を行う必要があるが、接着性に関しては No.35 系と比べると期待できる。従って、No.4 系に関しては低温軟化性を実現することで従来のホウ素系ガラスには無い特性を付加することが期待される。

上記組成系のガラスの内、比較的良好な封着性を示した No.4 系に対して  $PKO_3$  の添加を行い、 $Li_2B_4O_7$ -ZnO-  $PKO_3$  系ガラスの調製を行った。

No.4 系に  $PKO_3$  を添加することで、従来の No.4 ガラスよりも低温軟化性を有し、良好な封着性を有するガラスが調製された。一方、市販の鉛ガラスと比較すると耐水性に課題を残した。

そこで耐水性の向上を行うため、No.4-70wt%  $PKO_3$  系ガラスに対して  $Nb_2O_5$  を添加した No.4-70wt%  $PKO_3$ -  $Nb_2O_5$  系ガラスの調製を行った。その結果、従来の No.4-70wt%  $PKO_3$  系ガラスに比べ熱特性は高くなる点、過剰な添加による接着性の低下等のデメリットはあったが、適した添加を行うことでそれらの問題を回避し、熱膨張係数の低下や耐水性の向上したガラスに調製された。

## 4 章バナジウム系鉛フリーガラスの開発

### 4.1 緒言

第2章及び第3章では、2種類のホウ素系鉛フリーガラスの開発を行った。その結果、600°C以下で封着作業が可能なシールガラスの調製に成功した。しかし、2章及び3章で開発されたホウ素鉛フリーガラスは、既存の鉛ガラスと比較した場合ガラス転移点等の熱特性が高い傾向にあり、その結果封着作業温度も従来の鉛ガラスより高い温度域になっている。しかし、既存の鉛ガラスの代替を行う上では同ガラスの封着作業領域をカバーする必要性がある。そこで本章では、従来の鉛ガラスと同等レベルの熱特性を有する低温軟化性ガラスの開発を行った。

本論文では、鉛ガラス等にも使用されていた五酸化バナジウムを主成分としたバナジウム系封着加工用シールガラスの開発を実施した。今章の構成は、五酸化バナジウム主成分とした3成分系のバナジウム系フリーガラスの開発とその評価を行い、次いで3成分系ガラスの中でも比較的良好な熱的特性を有する組成系に対して、4成分目の原料として酸化テルル又は酸化リンを選択し、4成分のバナジウム系鉛フリーガラスの開発とその評価を行った。更にその4成分系ガラスではカバーすることが出来なかったより低温軟化性を有するバナジウム系鉛フリーガラスの開発とその評価を実施した。

### 4.2 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZnO-BaO 系ガラスの開発と評価

#### 4.2.1 ガラス原料の選択理由

低融点ガラスの構成の構成は、一般的にガラスの骨格となる網目形成酸化物(Network former:NWF)と原料単独ではガラス化することは出来ないが、網目形成酸化物の一部と置き換わることで網目修飾酸化物としての役割を示す中間酸化物(Intermediate)、原料単独ではガラス化することは出来ないが網目形成酸化物が形成する網目構造中に入り、熱的特性に影響を及ぼす網目修飾酸化物(Network modifier)から構成される。ガラス原料となりうる金属酸化物をこの3つのカテゴリーに振り分ける方法として、Sun は金属酸化物を金属と酸素との単結合強度によるガラスの形成能力の違いにより分類した(表 2.1 参照)。

その結果より、本研究に用いる金属酸化物として網目形成酸化物に五酸化

バナジウムを選択し、中間酸化物に酸化亜鉛を選択し、網目形成酸化物として酸化バリウムを選択した。

選択理由を下記に示す。

#### 網目形成酸化物(Network former: NWF)

$V_2O_5$  :  $V_2O_5$  は、流動性に富み、ガラスのガラス転移点及び軟化点、熱膨張係数等の熱特性を低下させる働きと、ガラスの熱的安定性を向上させることに寄与することから本研究で網目形成酸化物として選択した。また、 $V_2O_5$  の耐久年数は、2005年度の調査の結果、100年以上の猶予があることが報告されており、枯渇化の懸念も極めて低い。 $V_2O_5$  以外にも  $B_2O_3$  や  $SiO_2$  や  $P_2O_5$  も網目形成酸化物として使用することも可能であり耐久年数の観点からも枯渇化の懸念はないが、これらの物質はガラス転移点や軟化点を向上させる傾向にあり、低融点シールガラスには直接的には使用できない。また、 $B_2O_3$  や  $P_2O_5$  に至っては化学的耐久性が低いといったデメリットも存在するため本研究では網目形成酸化物としては用いなかった。

#### 中間酸化物(Intermediate)

ZnO: ZnO は、従来から中間酸化物として広く使用されてきた金属酸化物であり、既存の鉛ガラスに使用されている PbO と極めて類似した化学的特性を有している(1モル当りの解離エネルギーが PbO=145kcal, ZnO=144kcal)。また、ZnO の特性としてガラスの熱特性の内、熱膨張係数に関して低下させる効果が期待できることから選択した。

#### 修飾酸化物(Network modifier)

BaO: BaO はアルカリ土類金属であり、ガラス構成物にアルカリ金属類若しくはアルカリ土類金属類が含まれることで、ガラスの網目構造の切断を行い流動性を向上させる効果があることが知られている。また、これまでの研究の結果 PbO を主体とするクリスタルガラスの鉛フリー化の動きのなかで PbO の代替成分としても利用されている点からも利用可能であると判断し、選択した。その

他の修飾酸化物として、アルカリ金属である  $\text{Li}_2\text{O}$  や  $\text{Na}_2\text{O}$  や  $\text{K}_2\text{O}$  が選択することも可能であるが、アルカリ土類金属に比べ流動性を向上させる効果は高いが、化学的耐久性が低い点から選択しなかった。また、その他のアルカリ土類金属類についても、流動性の向上という観点から  $\text{BaO}$  に比べ劣るため、選択しなかった。

<4 成分系のガラス組成に選定した酸化物とその選択理由>

$\text{TeO}_2$ :  $\text{TeO}_2$  は、アルカリ及びアルカリ土類酸化物や  $\text{ZnO}$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  などと組み合わせ多成分系のガラス組成物の一つにすることで比較的安定で流動性に富んだガラスが得られることから、修飾酸化物の一つとして選択した。

$\text{P}_2\text{O}_5$ :  $\text{P}_2\text{O}_5$  は、網目形成酸化物であり、単独でもガラス化することが可能なガラス原料であるが、多成分系ガラス組成物に添加することでガラスの構造を安定にし、流動性も向上することが可能な原料である。また、網目形成酸化物はガラスの構造を強固にする働きもあるためガラスの熱的安定度を向上させる原料として選択した。

#### 4.2.2 封着用鉛フリーガラスの調製手順

前項で記載した網目形成酸化物、中間酸化物、修飾酸化物の3つ又は4つの属酸化物を決まった配合比率になる様の秤量を行い、十分な混合・攪拌を行った。混合したガラス原料を50mlの白金るつぼに入れ、卓上式電気炉内で1000°C、60分間の条件でガラスの溶融を行った。溶融したガラスの融液をアルミナポートに流し込み、室温まで自然冷却にて徐冷を行った。徐冷後、棒状で回収したガラスの熱特性及び構造解析を行うためスタンプミル(ANS143, 日陶科学株式会社)を用いて粉碎した。粉碎した粉末を100 $\mu$ m以下に分級した。また、作成したガラスの熱膨張係数の測定を行うために粉碎前にガラス棒の切断を行った。本試験の流れを図4.1に示す。

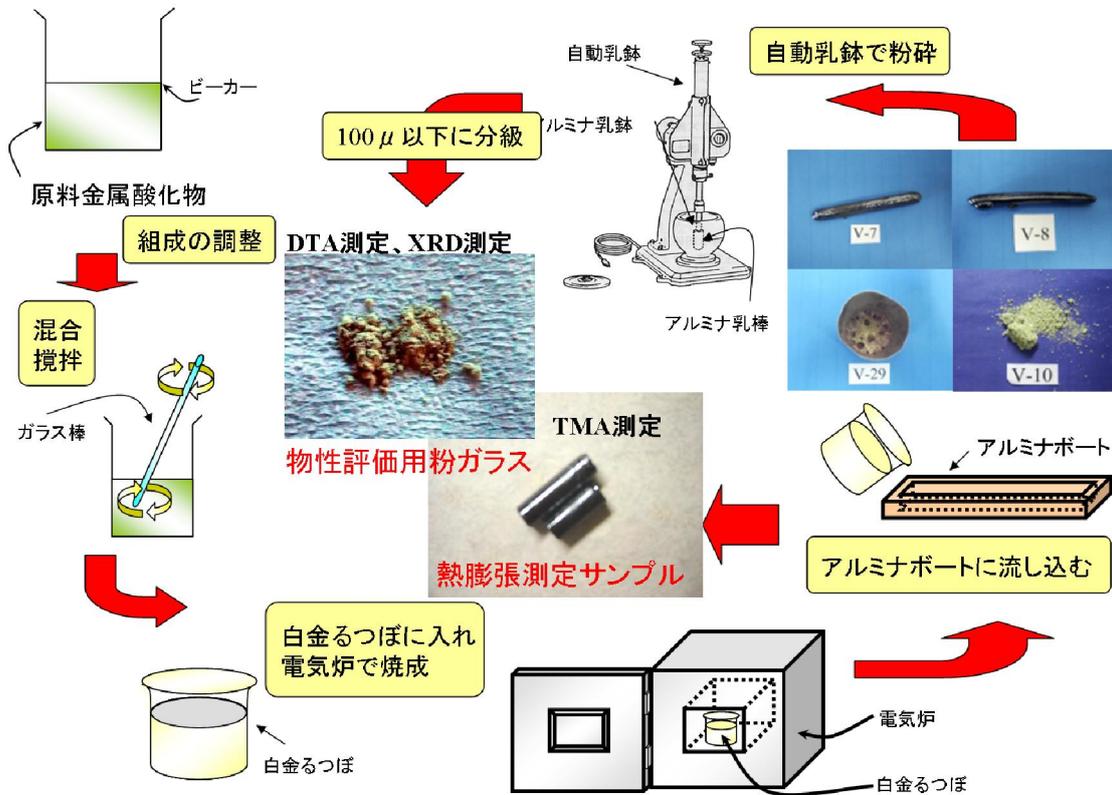


図 4.1 封着用鉛フリーガラスの調製手順(フロー図)

#### 4.2.3 封着用鉛フリーガラスの物性評価項目

##### 4.2.3.1 X線回折装置(XRD)による構造解析

調製した封着用鉛フリーガラスの結晶構造の解析を行うために、X線回折装置(XRD)を用いて構造解析を行った。XRD測定条件は、走査速度:2°/min、測定角度:2 $\theta$ =60°→20°で行った。この測定により調製したガラスが、非晶質であるか、結晶体であるか、結晶と非晶質の混合構造体であるか解析を行った。図2.2にXRD測定を行った時のXRDチャートの例を示す。図に示す様にチャート上に固有のピークが現れずに、ほぼフラットなラインを示すガラスであれば非晶質構造、不規則的に部分的なピークが表した場合非晶質と結晶体の混合構造、使用した金属酸化物固有のピークが規則的に確認されるチャートであれば結晶体であると定義し、調製したガラスの構造解析を行った。

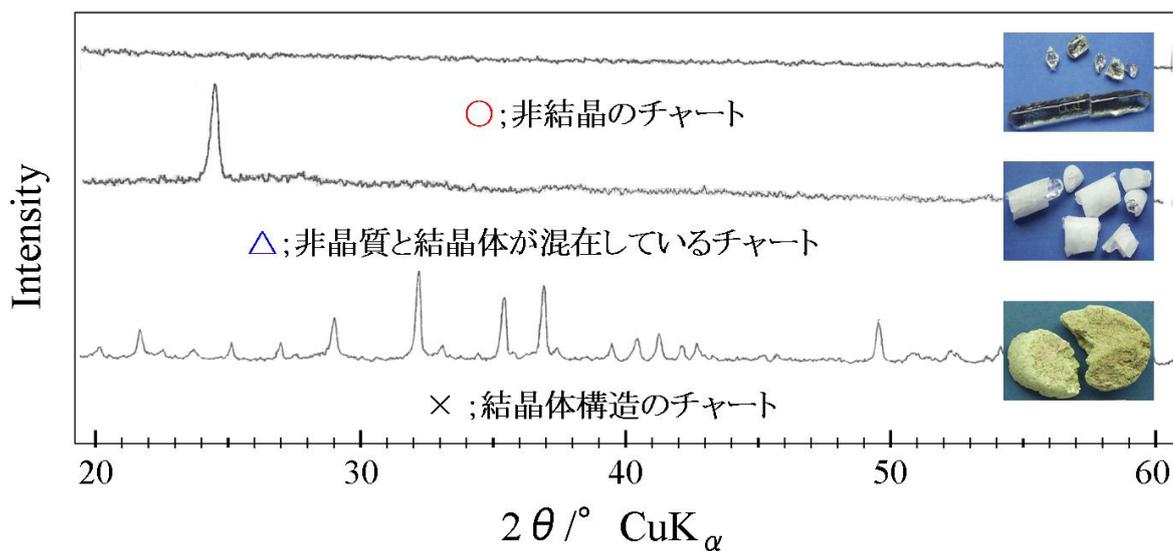


図 4.2 XRD チャート

#### 4.2.3.2 示唆熱分析装置(DTA)による熱特性の測定

調製した封着用鉛フリーガラスのガラス転移点( $T_g$ )、軟化点( $T_f$ )、結晶析出温度( $T_x$ )、熱的安定度( $\Delta T$ )を DTA(TG-8210, 株式会社リガク)を用いて測定した。熱的安定度とは、ガラス転移点( $T_g$ )と結晶析出温度( $T_x$ )との差( $\Delta T = T_x - T_g$ )を表わしており、この値が大きいほどガラスの熱的安定度が高いガラスである。封着用ガラスに求められる特性としては、非晶質であることに加え熱的安定度が大きいものである必要がある。即ち、熱的安定度が大きければ、より広い範囲で使用することができる。DTA 測定結果のチャートの一例を図 2.3 に示す。本論文における測定条件はすべて  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、常温 $\sim 600^\circ\text{C}$  の範囲で行い、標準物質として  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  を使用した。ガラス転移点( $T_g$ )、軟化点( $T_f$ )、結晶析出温度( $T_x$ )は図に示す様に、フラットなラインが吸熱方向に変化する曲線に沿って作成された 2 本の接線の交点の温度をガラス転移点( $T_g$ )とし、吸熱エネルギーが最も低い温度を軟化点( $T_f$ )とし、軟化点から一時的に発熱方向に移動ししばらくフラットな直線から急激な発熱方向に変化する曲線に沿って作成された 2 本の接線の交点を結晶析出温度( $T_x$ )と定義した。

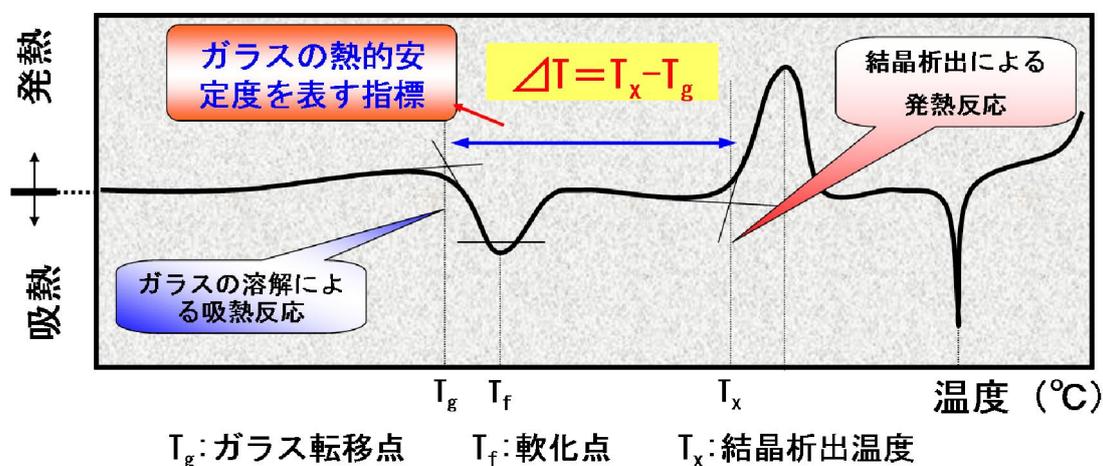


図 4.3 DTA チャート

#### 4.2.3.3 熱機械分析装置(TMA)による熱膨張係数の測定

調製した封着用鉛フリーガラス(以下 MG(マザーガラス)と略す)及び熱膨張係数( $\alpha$ )をコントロールするためにガラスと熱膨張係数調整用のセラミックファイラー(以下ファイラーと略す)とを混合した鉛フリーガラス混合物の熱膨張係数の測定を TMA(TMA-60、島津製作所株式会社)で行った。TMA 測定試験片は、MG においては調製段階で回収後所定の寸法( $\Phi 5 \times 20\text{mm}$ )に切断しサンプルの作成を行い、MG とファイラーを混合した混合物(以下フリットと略す)は、MG とファイラーを所定の割合で混合後、アルミナボートに充填後個々のフリットに適した温度で焼成後、所定の寸法( $5 \times 5 \times 20\text{mm}$ )にサンプルの加工を行い、TMA 測定を行った。また、TMA による熱膨張係数の算出は下記に示す式に従い実施された。

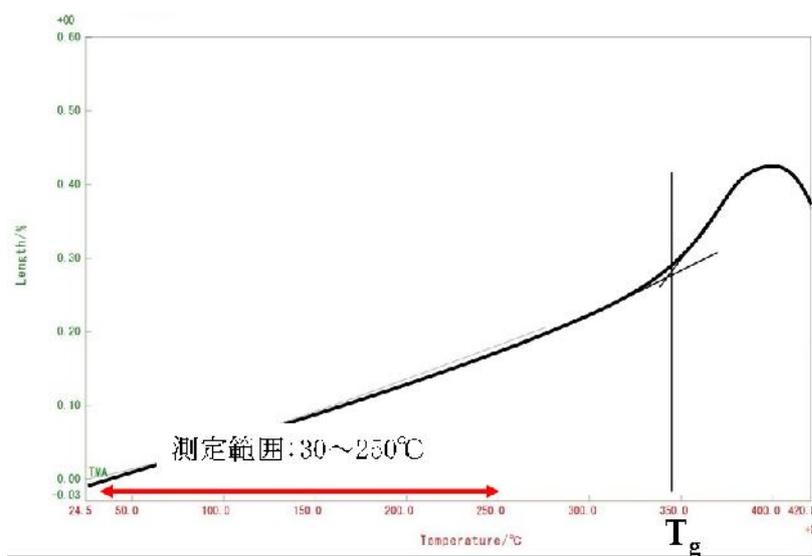
$$\alpha = \frac{\Delta L}{L_0 \times \Delta T}$$

$$\Delta L = L_1 - L_0$$

$$\Delta T = T_1 - T_0$$

$L_1$  : 温度  $T_1$  における試料の長さ [mm],  $L_0$  : 温度  $T_0$  における試料の長さ [mm]

$T_1$  : 任意の温度 [K],  $T_0$  : 初期温度 [K]



TMAチャート

図 4.4 TMA チャート

#### 4.2.3.4 封着実験方法

図 4.5 に封着実験の手順を示す。封着実験は、被封着材としてソーダライムガラスを 2 枚貼り合わせることで評価した。封末状の鉛フリーガラスにビークルとして TRD-1 シンナーを加え、十分に混練してガラスペーストを調製した。粉末ガラスとシンナーは、重量比で約 10:3-10:1.5 の混合比で調整した。

- ・ 仮焼成

室温から 10°C/min でガラス転移点(Tg)付近まで加熱し、5 分間キープする。次に 4°C/min で軟化点(Tf)付近まで加熱し、そこから 10 分間キープした後大気放冷する。

- ・ 本焼成

仮焼成したガラス基板にガラスペーストを塗布していないもう一枚の板ガラスを重ねてクリップで固定後、電気炉の投入し、40°C/min で結晶析出温度(Tx)付近まで加熱し、10 分間キープした後大気放冷する。

焼成プロファイルを図に示す。

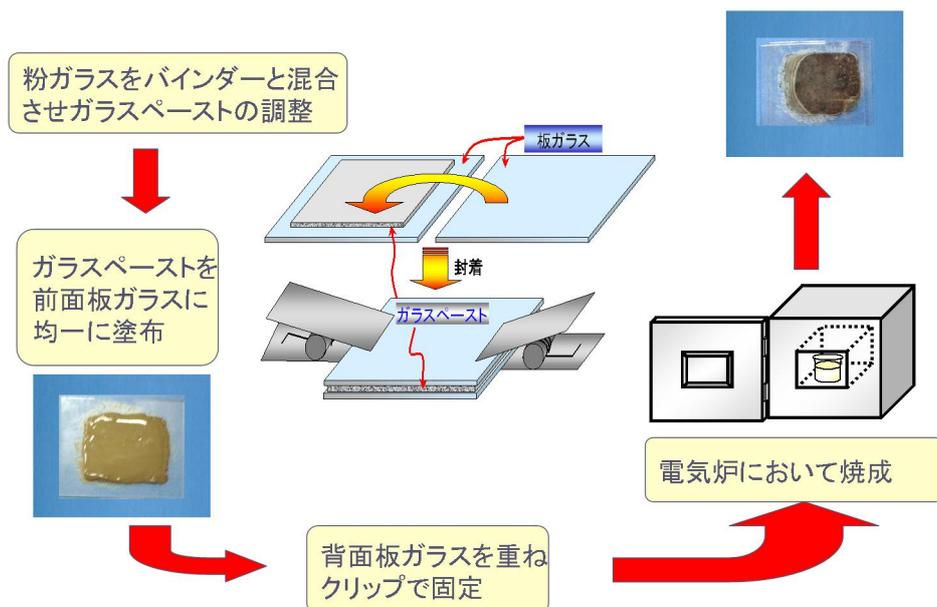


図 4.5 封着実験手順

#### 4.2.3.5 平面蛍光管の作製

評価内容としては、5.2.3.4 項の試験で良好な封着が確認されたガラス粉末と熱膨張係数調整用のフィラー( $\text{ZrSiO}_4$ )を混合しソーダライムガラスに適合するガラスフリットを調製した。ガラスとフィラーの混合比は市販の鉛ガラスの熱膨張係数を参考に  $70\text{-}80 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$  になるように調製した。調製したガラスフリットにビークルとして TRD-1 シンナーを加え、十分に混練してガラスペーストを調製した。粉末ガラスとシンナーは、重量比で約 10:3-10:1.5 の混合比で調整した。調製したガラスペーストを使用し図 4.6 に示す流れで平面蛍光管を作製することでシール特性評価した。評価は作製した平面蛍光管を常温に放置し、初期と 1000h 後の発光状態の比較を行った。

- 仮焼成

室温から  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  でガラス転移点( $T_g$ )付近まで加熱し、5 分間キープする。次に  $4^\circ\text{C}/\text{min}$  で軟化点( $T_f$ )付近まで加熱し、そこから 10 分間キープした後大気放冷する。

- 本焼成

仮焼成したガラス基板にガラスペーストを塗布していないもう一枚の板ガラスを重ねてクリップで固定後、電気炉の投入し、 $40^\circ\text{C}/\text{min}$  で結晶析出温度( $T_x$ )付近まで加熱し、10 分間キープした後大気放冷する。

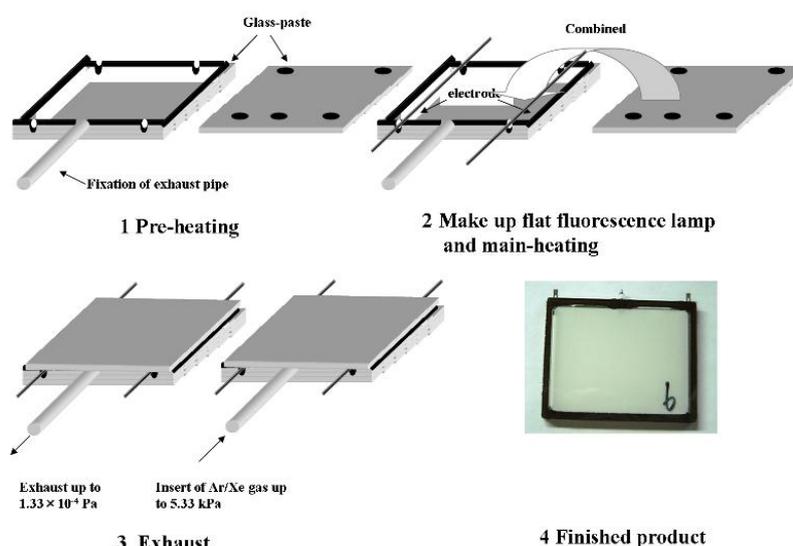
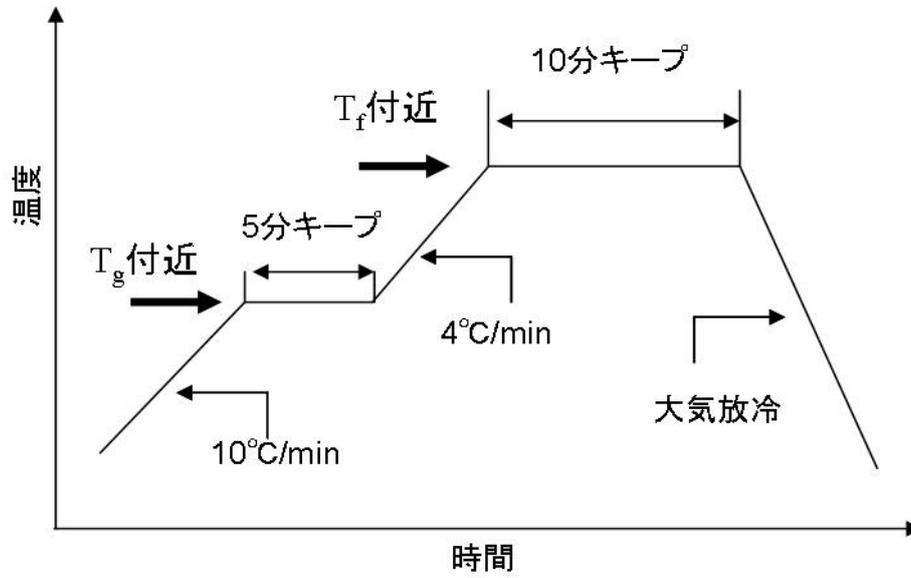
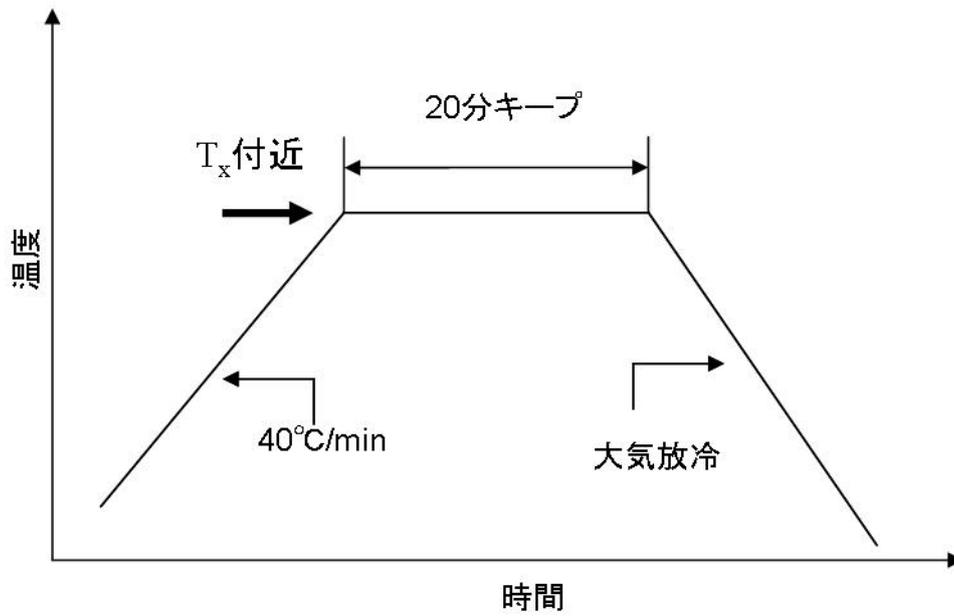


図 4.6 平面蛍光管作製手順



(a) 仮焼成



(b) 封着

図 4.7 焼成プロファイル

### 4.3 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZnO-BaO 系ガラスの結果

#### 4.3.1 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZnO-BaO 系ガラスの調製結果

表 4.1 にバナジウム系鉛フリーガラスの 3 成分系ガラスにおいて比較的良好に回収された組成系一覧と調製したガラスの XRD 及び DTA, TMA の結果を示す。また、調製したガラスのガラス化領域と回収率で整理した三角線図を図 4.8 に示す。結果より、26.1-77.1mol%の V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、0-58.4mol%の ZnO、9.37-53.3mol%の BaO の範囲がガラス化領域であることが確認された。本章で開発された組成系の回収率としては、2 章及び 3 章で開発された組成系と比較しても高いことが確認される。回収率が 80%以上の組成系は amorphous aria 内若しくはその近辺にある組成系である。また 80%未満の組成系であっても amorphous aria 内に多数存在していることから、ガラス化と回収率には相関関係はないと考えられる。また、個々の原料との関係を検討しても、組成系による影響は確認されなく、回収率に及ぼす影響としては、三成分のバランスが重要であると考えられる。一方、本章で調製されたガラス組成系のガラス転移点の傾向としては、2 章及び 3 章で調製したホウ素系ガラスに比べて極めて低い温度特性を有していることが確認された。特に低いガラス転移点を有する組成系としては、ガラス転移点が 320°C 以下の組成系が V-8, V-19, V-20, V-36, V-37 が調製できた。また、熱的安定性  $\Delta T$  に関しては、最も大きなものは V-7 系であるが、それ以外に熱的安定性が 90 以上ある組成系として、V-4, V-8, V-24 系が調製された。また、熱膨張係数に関しては、 $80\sim 110\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  内にある組成系として V-4, V-7, V-8, V-9, V-13, V-14, V-19, V-20, V-21, V-37 が調製された。また、amorphous aria 内にある組成系に関して行った封着試験結果を図 4.9 に示す。その結果、良好な封着性が確認された組成系としては、V-8, V-24 のみであることが確認された。以上の結果より低温軟化性・低熱膨張性・良好なシール性を有する組成系として、50.9mol%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-18.9mol%ZnO-30.2mol%BaO である V-8 系ガラスが調製された。そこで V-8 系ガラスに第 4 成分である酸化テルル又は酸化リンを添加したガラスの調製とその評価を行った。

#### 4.3.2 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZnO-BaO 系ガラスの熱特性及び熱膨張係数に及ぼす影響

また、本章で調製した V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZnO-BaO 系ガラスの熱特性に及ぼす影響を解析

するために、ガラス転移点及び熱膨張係数に関してそれぞれ組成原料毎に整理した結果を図 4.10 に示す。結果より  $V_2O_5$  の含有率が増加するとガラス転移点が減少する傾向にあるが、部分的に上昇している比率もあるため  $V_2O_5$  の影響に関しては図 4.10 のみでは断言できない。 $ZnO$  に関しては、含有率の増加に伴いガラス転移点が増加する傾向にある。この効果は、2 章及び 3 章で開発されたホウ素系ガラスには確認されなかったバナジウム系ガラス特有の現象である。 $BaO$  に関しては、含有率による正確な特性は確認できなく 2 章及び 3 章の  $ZnO$  の様な不規則性が確認されるが正確な傾向に関しては図 4.10 のみでは断言できない。そこで、図 4.10 の  $V_2O_5$  と  $BaO$  に関して  $ZnO$  の含有の有無に分けてデータの整理を行った結果を図 4.11 に示す。結果より、 $V_2O_5$  では  $ZnO$  が含有された場合が含有率が増加するとガラス転移点が減少する傾向にあることが示され、 $ZnO$  が含有されていない組成系の場合含有率の増加に伴いガラス転移点が増加する傾向にあることが確認される。 $BaO$  に関しては、 $V_2O_5$  の場合の様に  $ZnO$  の添加による影響はほとんど確認されなくガラス転移点等の低温軟化性を与える要因として、 $BaO$  の影響は無いと考えられる。

次に熱膨張係数に及ぼす影響に関して図 4.12 に示す。 $V_2O_5$  は、含有率の増加に伴い熱膨張係数は低下する傾向にある。このような現象が生じる理由としては網目形成酸化物の含有率の増加に伴いガラス組成系の骨格が補強されガラスとしての強度が向上し、その結果熱膨張係数が低下していると考えられる。 $ZnO$  も同様にガラス転移点を低下させていることが確認される。この理由としては  $ZnO$  は網目形成酸化物ではないが中間酸化物としての効果を有してその結果網目形成酸化物と同様のガラスの強化効果があると考えられる。一方、 $BaO$  では含有率の増加に伴い熱膨張係数が増加することが確認される。この理由としては、 $BaO$  はガラスの軟化流動を補助する役割のある修飾酸化物の一つであることから、含有率が増加するとガラスの軟化流動を促進するために、含有率の増加に伴い熱膨張係数が高くなる傾向にあると考えられる。

以上の結果より、本  $V_2O_5$ - $ZnO$ - $BaO$  ガラスに用いられる 3 種類の原料の特性として、 $V_2O_5$  と  $BaO$  の 2 成分であってもガラス化することは可能である。しかし、この 2 成分のみでの問題点としてはガラス転移点を低下させるためには網目形成酸化物である  $BaO$  を多く含む必要があるが、その場合熱膨張係数が大

表 4.1 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZnO-BaO 系ガラスの結果(DTA 及び XRD)

	組成比[mol%]			DTA				XRD 測定	TMA [ $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ]
	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZnO	BaO	T <sub>g</sub> [ $^{\circ}\text{C}$ ]	T <sub>f</sub> [ $^{\circ}\text{C}$ ]	T <sub>x</sub> [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$\Delta T$ [ $^{\circ}\text{C}$ ] (=T <sub>x</sub> -T <sub>g</sub> )		
V-4	26.1	58.4	15.5	345	380	453	108	非晶質	100.6
V-7	77.1	0	22.9	370	380	500	130	一部結晶体	107.7
V-8	50.9	18.9	30.2	280	310	381	101	非晶質	108.0
V-9	30.3	33.8	35.9	347	373	407	60	非晶質	117.2
V-13	46.7	34.8	18.5	370	415	450	80	一部結晶体	107.5
V-14	55.8	0	44.2	355	385	430	75	非晶質	93.8
V-16	28.1	47.0	25.0	307	365	397	90	一部結晶体	123.8
V-19	55.3	35.3	9.37	265	285	315	50	一部結晶体	93.4
V-20	60.3	19.2	20.4	260	290	329	69	非晶質	85.2
V-22	35.5	47.6	16.9	330	355	375	45	一部結晶体	108.3
V-23	38.4	34.3	27.3	297	344	390	93	非晶質	128.4
V-24	41.7	18.6	39.6	330	380	420	90	非晶質	134.7
V-26	32.9	18.4	48.8	330	345	380	50	非晶質	155.1
V-34	45.7	0	53.3	340	380	395	55	一部結晶体	177.1
V-35	50	10	40	303	315	384	81	非晶質	155.0
V-36	60	10	30	248	275	314	66	非晶質	136.2
V-37	70	10	20	226	245	288	62	非晶質	100.3

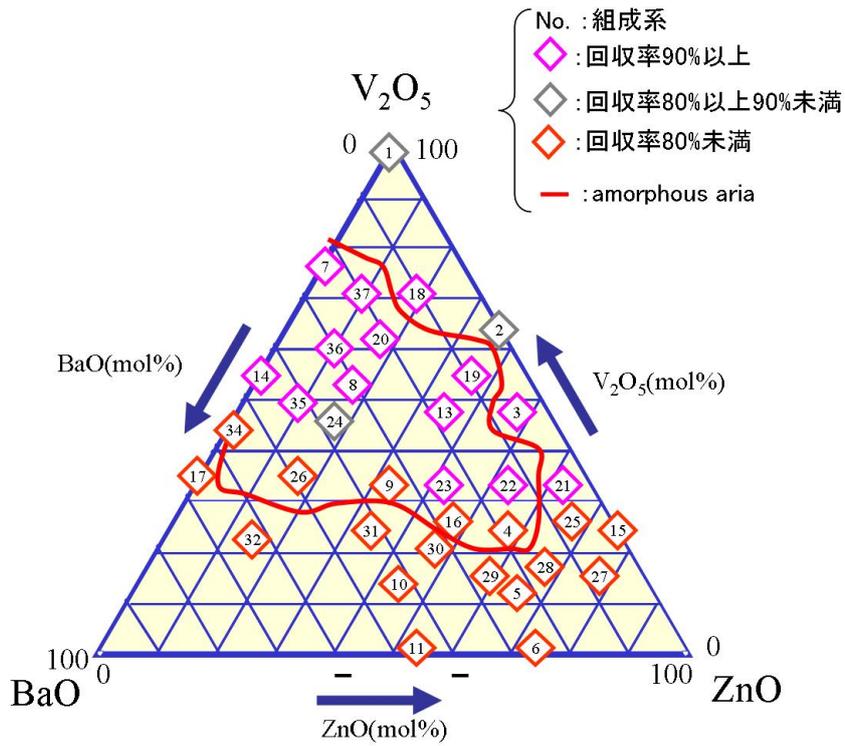


図 4.8  $V_2O_5$ -ZnO-BaO のガラス化領域と回収率

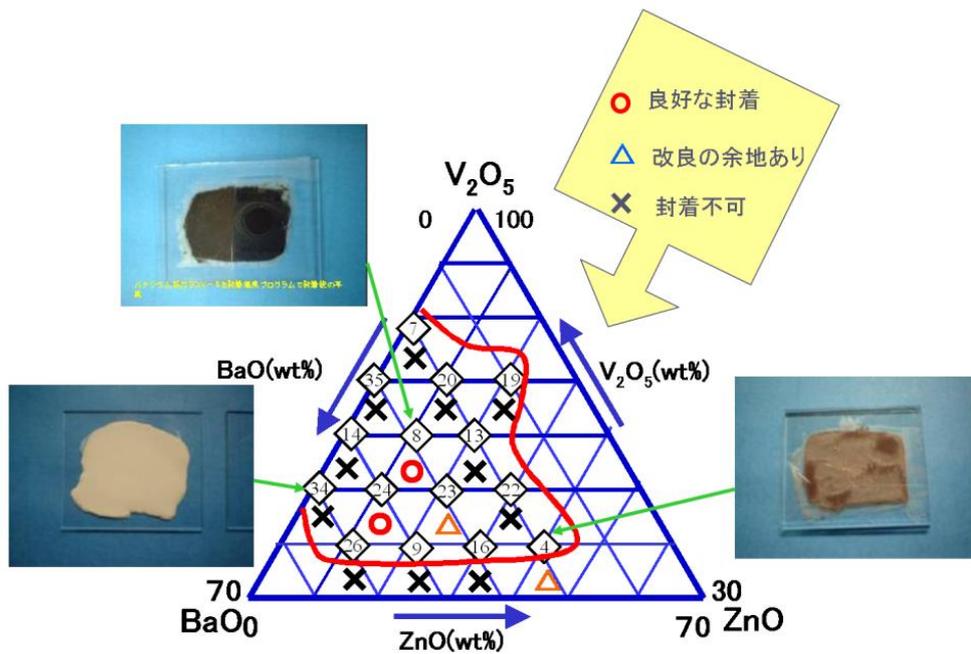


図 4.9  $V_2O_5$ -ZnO-BaO の封着試験結果

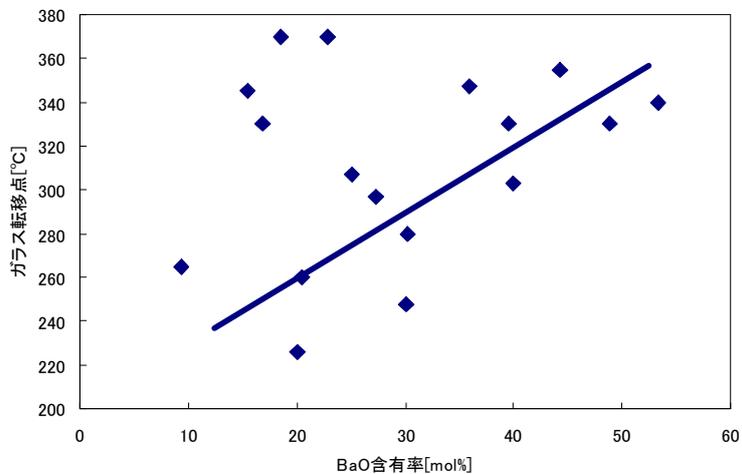
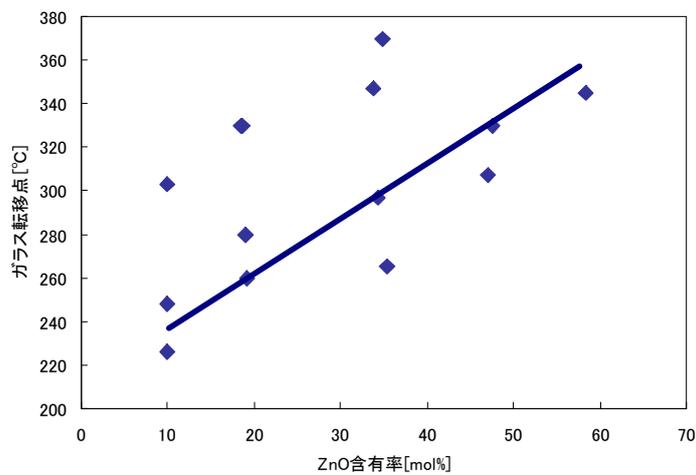
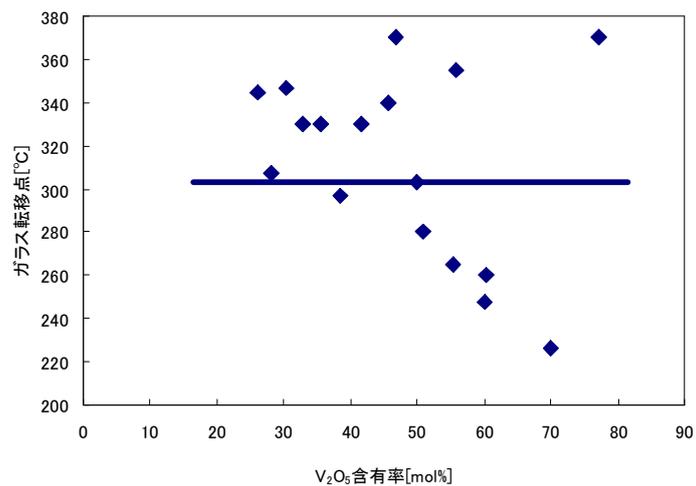


図 4.10 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZnO-BaO 系ガラスにおけるガラス転移点与える影響

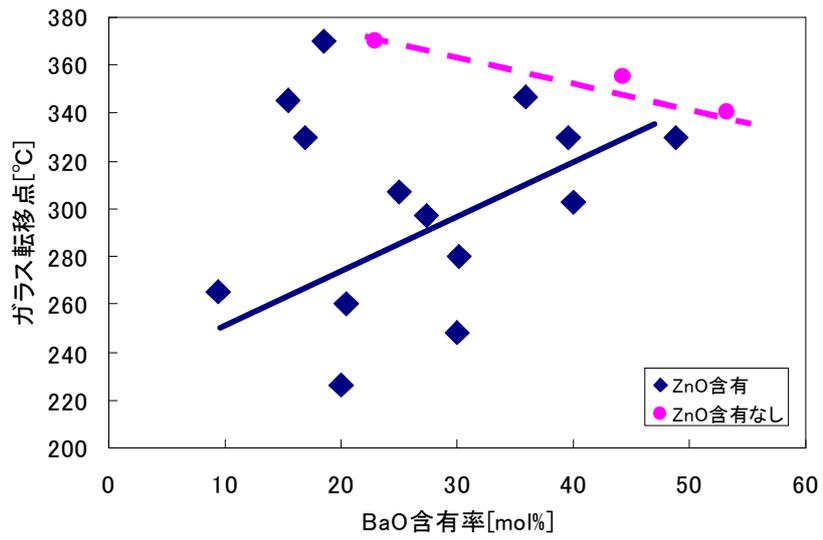
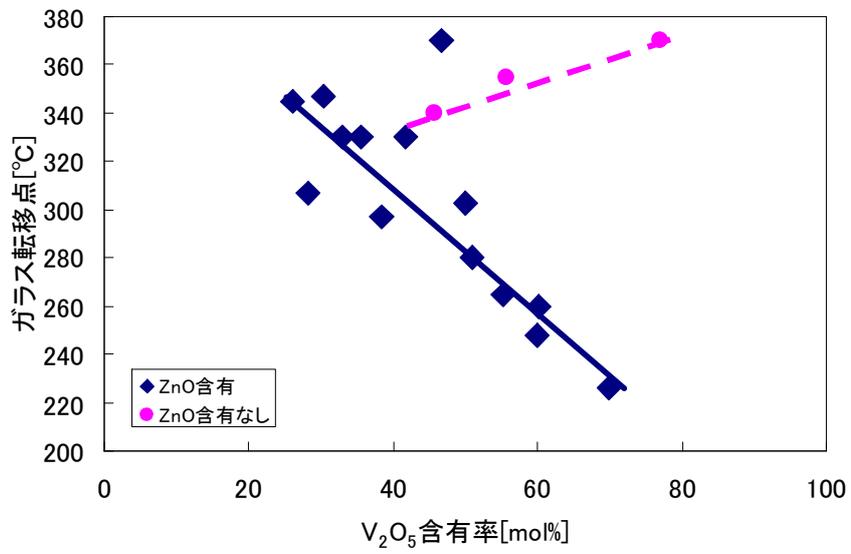


図 4.11 ZnO の含有の有無におけるガラス転移点に及ぼす影響

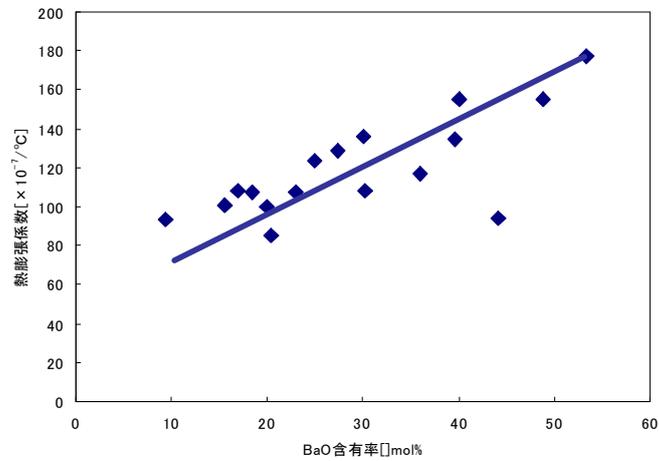
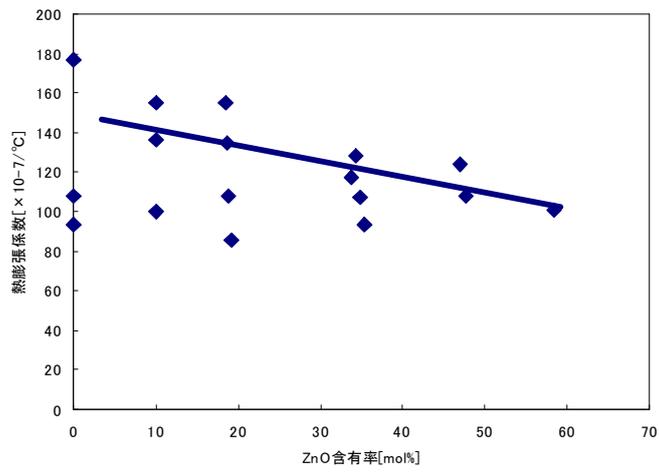
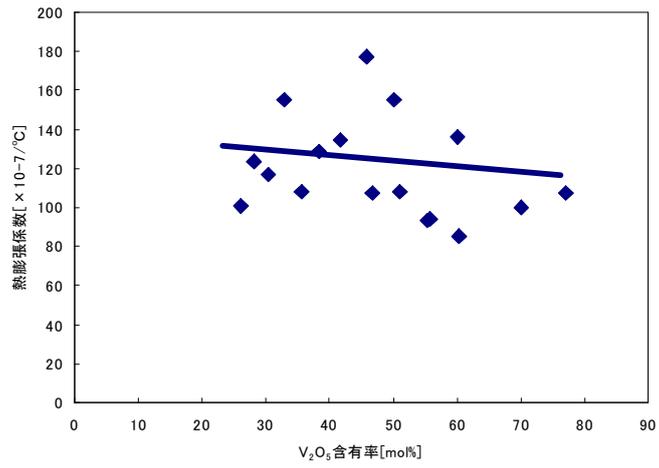


図 4.12 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZnO-BaO 系ガラスにおける熱膨張係数に及ぼす因子

幅に増加する傾向にあり、 $V_2O_5$  の含有率を増やせば熱膨張係数は低下するがガラス転移点は上昇する傾向にある。しかし、2成分に  $ZnO$  を加えることで  $V_2O_5$  の含有率を増加した場合でも低いガラス転移点と熱膨張係数を有するガラスが調整できることが確認された。即ち、本研究の目的である低温軟化性と低熱膨張性を有するガラスを調製する上では、 $ZnO$  が必須原料であると考えられる。

#### 4.4 $V_2O_5$ - $ZnO$ - $BaO$ - $TeO_2$ ( $P_2O_5$ )系ガラスの結果

##### 4.4.1 $V_2O_5$ - $ZnO$ - $BaO$ - $TeO_2$ ( $P_2O_5$ )系ガラスの調製結果

表 4.2 に  $V_2O_5$ - $ZnO$ - $BaO$ - $TeO_2$ ( $P_2O_5$ )系ガラスの調製結果の一覧を示し、図 4.13 に酸化テルル、酸化リンの含有率によるガラス転移点、熱的安定性、熱膨張係数の変化の傾向を示す。調製されたガラスの組成比は 33.3-45.9mol%の  $V_2O_5$ 、12.4-17.1mol%の  $ZnO$ 、19.8-27.2mol%の  $BaO$ 、9.8-34.5mol%の  $TeO_2$ 、10.8-31.8mol%の  $P_2O_5$  であった。また、ガラス転移点は酸化テルルの含有率に影響を受けることなくほぼ一定の特性を有していることが確認できるが、酸化リンに関しては含有率の増加に伴いガラス転移点が増加する傾向にあることが確認された。熱的安定性  $\Delta T$  に関しては、酸化テルル・酸化リン共に含有率の増加に伴い増加する傾向にあることが確認された。一方、熱膨張係数に関しては酸化テルルの場合、含有率の増加に伴い増加する傾向にあるが、酸化リンでは減少する傾向にあることが確認された。二つの 4 成分でガラス転移点及び熱膨張係数の変化に異なる結果が生じた原因としては、酸化テルルが修飾酸化物のみの効果を有するのに対して酸化リンは網目形成酸化物と修飾酸化物の 2 つの効果を有することが原因と考えられる。修飾酸化物の特徴としては、ガラスの粘度を低下させガラスの軟化流動促進する効果とガラスの結晶化を抑制する効果が与えられる。その結果、修飾酸化物の含有率が増加するとガラスの軟化流動が促進し、結晶化が生じにくくなる傾向にある。しかしながら、修飾酸化物のみの効果であれば、ガラスの構造を弱くする効果のみを生じ、結果的にガラスの熱膨張係数を増加させる効果が生じていると考えられる。一方、網目形成酸化物の効果としては、ガラスの構造を硬化する効果が生じる。そのため、網目形成酸化物の含有率が多すぎると軟化流動を行わせにくくなる。本来、酸化リンは網目形成酸化物としての主に役割を有するためガラスの流動性に寄与すること修飾

酸化物としての効果は期待できないが、4成分目の流動性の影響を図 4.13 に封着試験結果として示す。結果より、酸化テルル及び酸化リン共に含有率の増加に伴い流動性が向上していることが確認できる。すなわち、酸化テルル及び酸化リン共にガラスの軟化流動を促進する修飾酸化物としての効果有していることが確認された。すなわち、酸化リンで確認されたガラス転移点の上昇・熱膨張係数の減少と熱的安定性及び流動性の向上という二つの異なった効果に関しては酸化リンが網目形成酸化物と修飾酸化物の二つの効果を有する稀な特性を有していることが原因であると考えられる。

#### 4.4.2 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZnO-BaO-TeO<sub>2</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)系ガラスの点灯試験

表 4.3 に調製したガラスフリットの特性表と点灯結果図 4.14 及び表 4.4 に示す。ガラスフリットの調製結果としては、基準となる鉛ガラスの熱膨張係数と比較すると V-8-P23 に関しては鉛ガラスとほぼ同等の熱膨張係数に調整できているが、V-8-Te35 は  $7 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  程度高い値で調製された。しかし、被封着材であるソーダ石灰ガラスの  $85\text{-}90 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  と比較すると  $10 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  低い値であり十分対応可能な数値であると考えられる。次に、平面蛍光管による点灯試験結果で比較すると、V-8-Te35 及び V-8-P23 共に 1344h 以上の全面点灯が行えていることが確認された。すなわち、1000h 以上容器内にガスを封止することが可能なシールガラスであることが言える。この結果より、今回調製したバナジウム系鉛フリーガラスは、既存の鉛ガラス同様の熱特性並びに封止能力のあるガラスが調製できたと考えられる。

表 4.2 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZnO-BaO-TeO<sub>2</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)系ガラスの調製結果

	Composition (mol %)					DTA			$\Delta T [^{\circ}\text{C}]$ = $(T_x - T_g)$	熱膨張係数 [ $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ]
	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZnO	BaO	TeO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	T <sub>g</sub> [ $^{\circ}\text{C}$ ]	T <sub>f</sub> [ $^{\circ}\text{C}$ ]	T <sub>x</sub> [ $^{\circ}\text{C}$ ]		
V-8-Te10	45.9	17.1	27.2	9.8	—	298	312	400	102	115.2
V-8-Te20	40.9	15.2	24.2	19.7	—	291	311	415	124	127.7
V-8-Te30	35.9	13.4	21.3	29.4	—	295	320	430	135	135.1
V-8-Te35	33.3	12.4	19.8	34.5	—	292	310	447	155	144.4
V-8-P10	45.4	16.9	26.9	—	10.8	297	322	375	78	102.9
V-8-P20	40.0	14.9	23.7	—	21.4	338	368	435	97	93.6
V-8-P23	38.4	14.3	22.8	—	24.5	351	375	524	173	95.4
V-8-P30	34.7	12.9	20.6	—	31.8	383	414	600 $\uparrow$	217 $\uparrow$	86.7

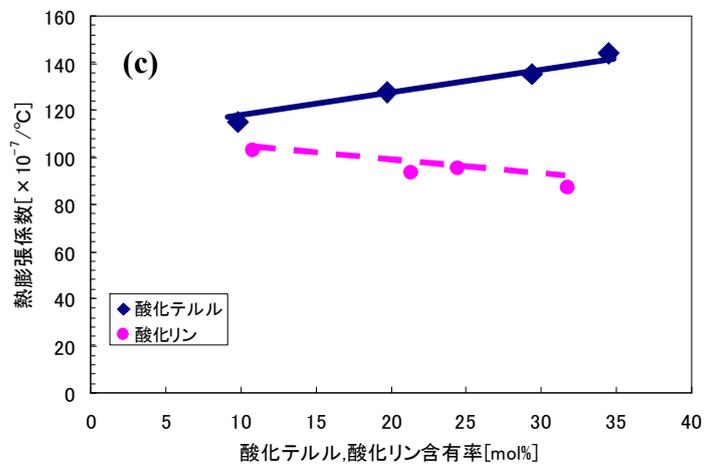
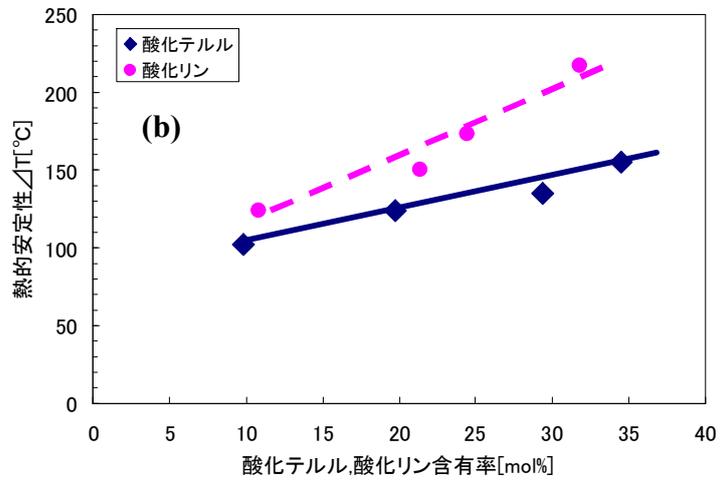
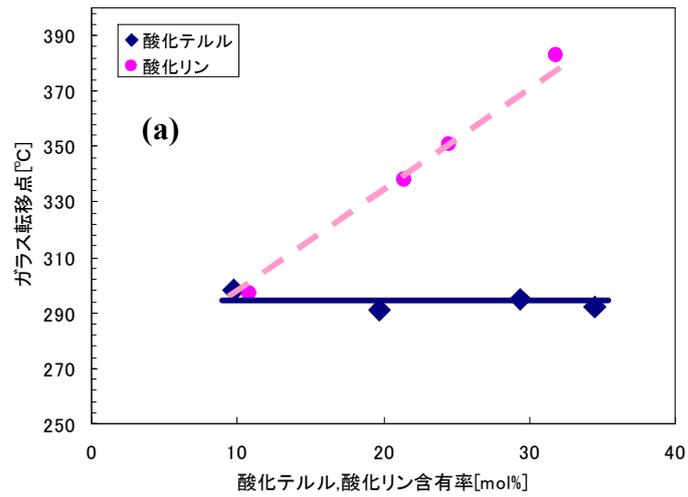


図 4.13  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-ZnO-BaO-TeO}_2(\text{P}_2\text{O}_5)$ 系ガラスの熱特性  
 (a)ガラス転移点,(b)熱的安定性,(c)熱膨張係数

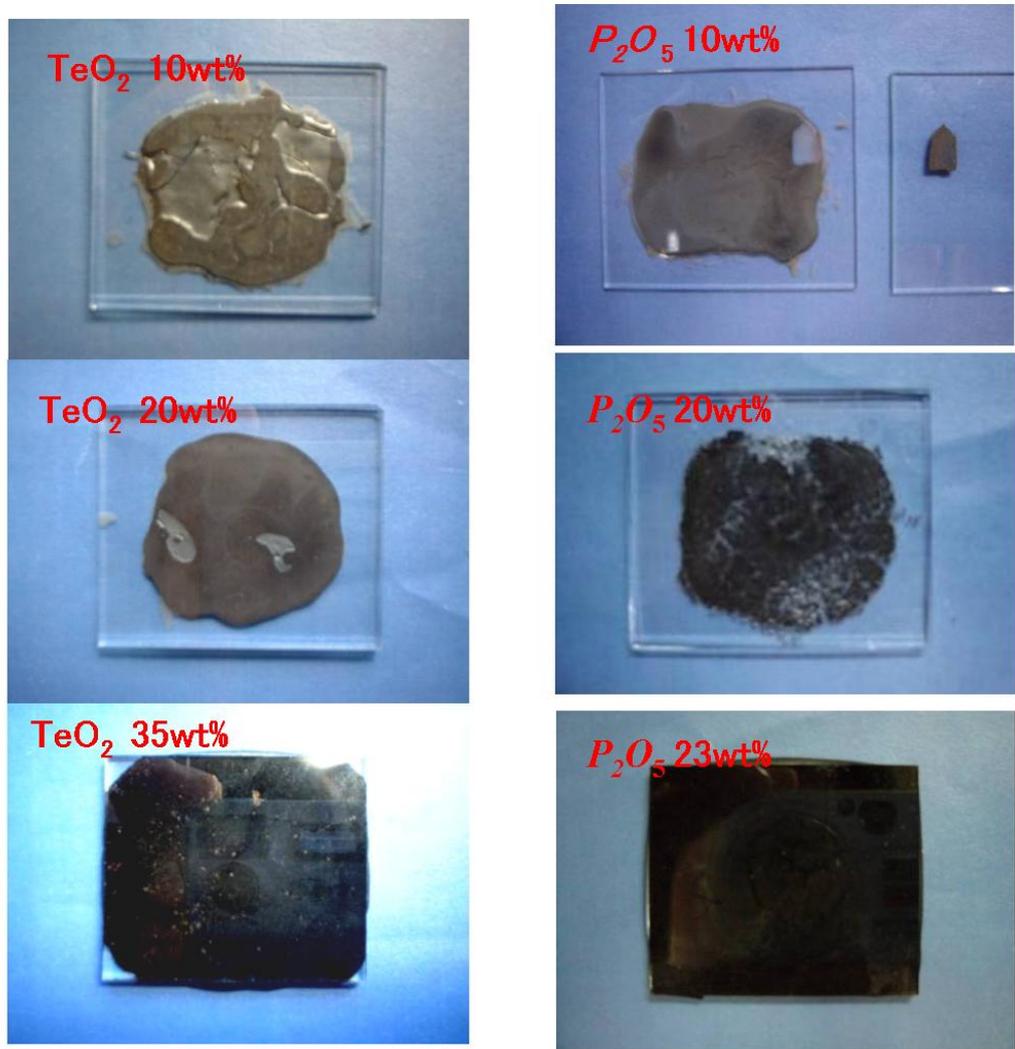


図 4.14 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZnO-BaO-TeO<sub>2</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)系ガラスの封着試験結果

(左) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZnO-BaO-TeO<sub>2</sub>系ガラス

(右) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZnO-BaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系ガラス

表 4.3 ガラスフリットの調製結果

	ガラス[wt%]	フィラー[wt%]	熱膨張係数 [ $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ]
V-8-Te35	55.0	45.0	78
V-8-P23	60.0	40.0	72
鉛ガラス	—	—	71

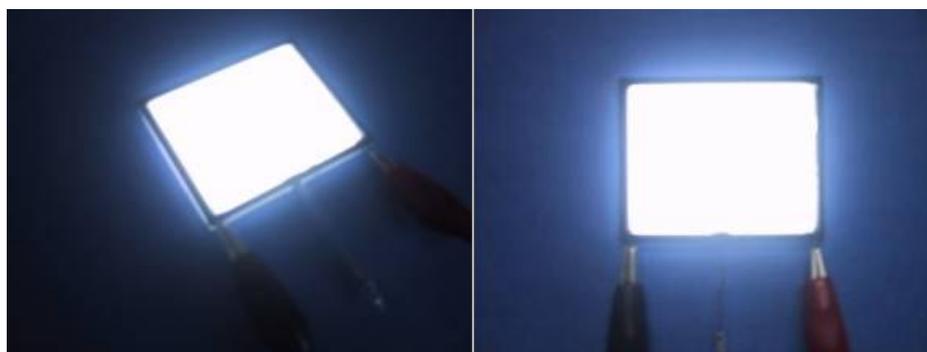


図 4.15 平面蛍光管の点灯確認  
(左) V-8-Te35, (右) V-8-P23

表 4.4 平面蛍光管の作製条件と点灯状況

	真空度 [Torr]	放電ガス	放電ガス圧 [Torr]	経過時間/点灯状況			
				0h	72h	144h	1344h
V-8-Te35	$1 \times 10^{-6}$	Ar	40	全面点灯	全面点灯	全面点灯	全面点灯
V-8-P23				全面点灯	全面点灯	全面点灯	全面点灯

#### 4.5 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZnO-TeO<sub>2</sub>系ガラスの結果

表 4.5 に V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZnO-TeO<sub>2</sub>系ガラスにおいて比較的良好に回収された組成系一覧と調製したガラスの XRD 及び DTA の結果を示す。また、調製したガラスのガラス化領域を示した三角線図を図 4.16 に示す。6.4~60.8 mol%の V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 18.3~67.9 mol%の ZnO, 9~65.3 mol%の TeO<sub>2</sub>において流動性に富んだ非晶質の鉛フリーガラスを作製することができた。また、TeO<sub>2</sub>含有率(mol%)が 10 mol%の組成のガラスに注目すると、そのほとんどが結晶化している。この結果より、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZnO-TeO<sub>2</sub>系ガラスにおいて TeO<sub>2</sub>は、網目修飾酸化物として非晶質の安定なガラス構造をつくる重要な働きを果たしているのではないかと考えられる。よって TeO<sub>2</sub>含有量が 10 mol%以下のほとんどのガラスは、非晶質の安定なガラス構造をつくることができず結晶化したと思われる。V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は網目形成酸化物であり金属酸化物マトリクスを強固にする母材として考えられるが、比較的ガラス融液の流動性を向上させる作用があるため、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が約 60mol%までガラス中に存在していても非晶質のガラスが得られたのではないかと考えられる。ZnOは中間酸化物であり、各々の組成で網目形成酸化物あるいは網目修飾酸化物としての役割も果たしていると思われる。また図 4.17 に V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZnO-TeO<sub>2</sub>系ガラスのガラス原料毎のガラス転移点に及ぼす影響に関して整理した結果を示す。結果より、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>においては V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZnO-BaO系ガラスの場合同様に含有率の増加に伴いガラス転移点が減少する現象が確認された。ZnO に関しても同様に含有率の増加に伴いガラス転移点が上昇する傾向があることが確認され、TeO<sub>2</sub>においては含有率の増加に伴いガラス転移点が低下する傾向にあることが確認された。この結果より V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZnO-TeO<sub>2</sub>系ガラスのガラス原料は V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZnO-BaO系ガラスのガラス原料と同様の効果があることが確認された。一方、図 4.18 に V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZnO-TeO<sub>2</sub>系ガラスに熱的安定性と原料の関係を示した。V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の含有率が上昇すると熱的安定性が低下する傾向にあることが確認できる。すなわち、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の過剰含有によりガラスの安定性損なわれる傾向にあることを意味している。ZnO に関しては、含有率の影響に関してハッキリとした関係は確認できない。同じ比率の場合でも、熱的安定性にバラつきが目立つ傾向にあるが、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の特性同様含有率が増加すると安定性が損なわれる傾向にあると考えられる。すなわち、左記のガラス転移点の結果と踏まえて ZnO の含有率は少ない方がよいと

考えられる。 $\text{TeO}_2$  では含有率の増加に伴い熱的安定性が上昇することが確認できる。つまり、 $\text{TeO}_2$  の役割としては修飾酸化物に見られる現象である。すなわち、修飾酸化物はガラスの構造を安定化させると共に流動性の向上を促す役割を有する。今回の  $\text{TeO}_2$  のガラスの構造の安定化に関しては、その他の原料では見られない効果であることから、 $\text{TeO}_2$  は修飾酸化物としての役割を果たしていると考えられる。

図 4.19 に  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-ZnO-TeO}_2$  系ガラスの封着試験結果を示す。(1)の組成が最も良好に封着できていることが確認された。その他の組成系に関しては部分的な接着は可能であるが(1)の様に全体的に濡れ広がっていないことが確認される。そこで(1)の組成系ガラスと熱膨張係数調整用のセラミックフィラーを添加し作製したガラスフリットを使用して作製したペーストの封着試験結果と同ペーストを使用し作製された平面蛍光管の点灯状況の結果を図 4.20 に示す。結果より、ガラスとフィラーを混合したため、ガラスのみに比べると濡れ広がり小さくなっているが、両面のガラスを確実に接着していることが確認される。また、平面蛍光管においては:全面点灯が確認された。この結果より、今回調製した  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-ZnO-TeO}$  系ガラスも先に調製した  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-ZnO-BaO-TeO}_2(\text{P}_2\text{O}_5)$ 系ガラスと同様に真空封止が可能なガラスが調製できたと考えられる。

表 4.5 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZnO-TeO<sub>2</sub> 系ガラスの結果

組成比[mol%]			DTA				XRD 測定
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZnO	TeO <sub>2</sub>	T <sub>g</sub> [°C]	T <sub>f</sub> [°C]	T <sub>x</sub> [°C]	ΔT[°C] (=T <sub>x</sub> -T <sub>g</sub> )	
47.1	35.1	17.9	260	279	330	70	非晶質
35.8	47.9	16.3	285	311	349	64	非晶質
60.8	19.4	19.8	233	253	271	38	非晶質
26.3	58.7	15.0	320	400	430	110	非晶質
18.2	67.9	13.9	258	326	385	127	非晶質
28.3	47.5	24.2	216	283	361	145	非晶質
33.5	18.7	47.8	344	313	441	97	非晶質
17.1	76.4	6.49	358	429	460	102	非晶質
19.5	58.2	22.3	272	332	460	188	非晶質
22.8	33.9	43.3	297	340	366	69	非晶質
12.9	57.7	29.4	254	270	412	158	非晶質
30.7	34.3	35.0	265	289	297	32	非晶質
21.0	47.0	32.0	328	353	355	27	非晶質
11.3	75.8	12.9	236	261	292	56	非晶質
55.5	35.5	9.04	296	323	403	107	非晶質
38.8	34.7	26.5	286	331	431	145	非晶質
12.1	67.3	20.6	274	292	389	115	非晶質

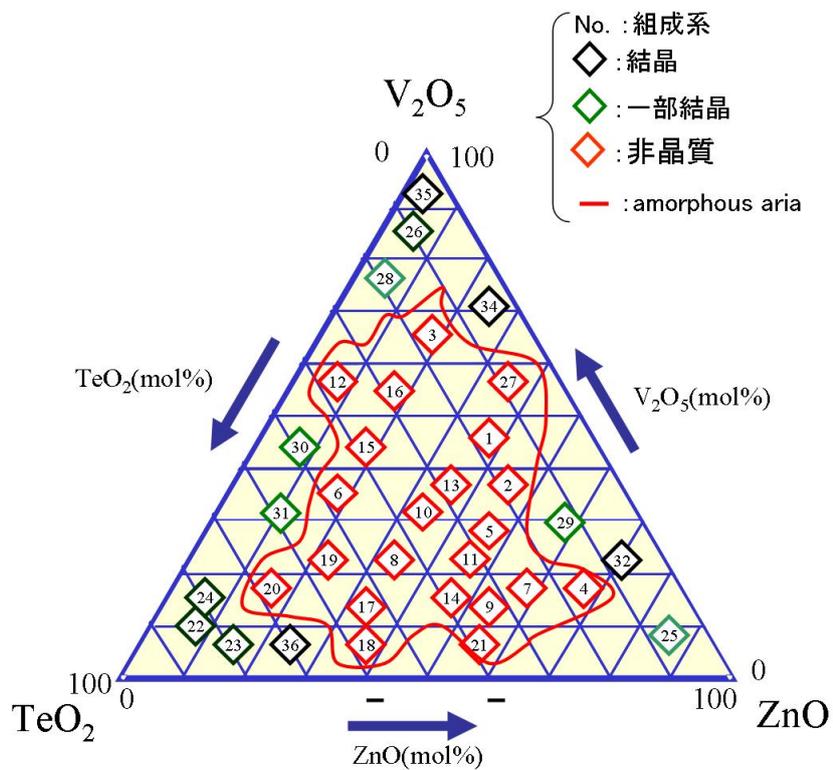


図 4.16  $V_2O_5$ - $ZnO$ - $TeO_2$ 系ガラスのガラス化領域

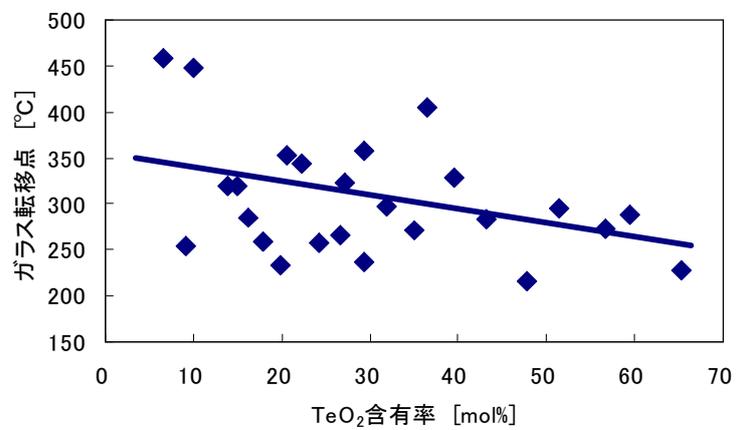
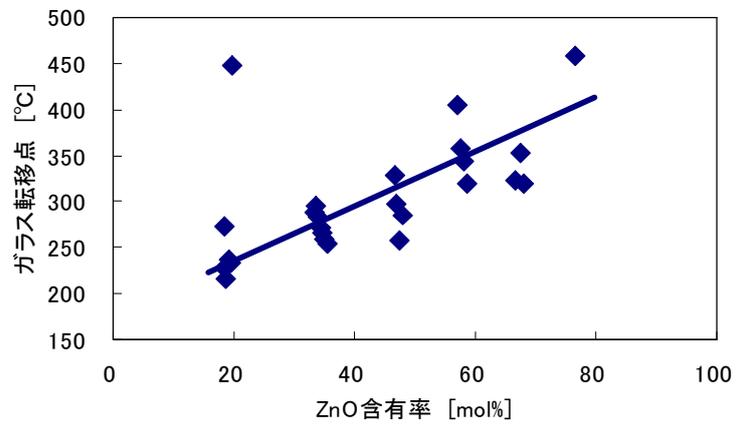
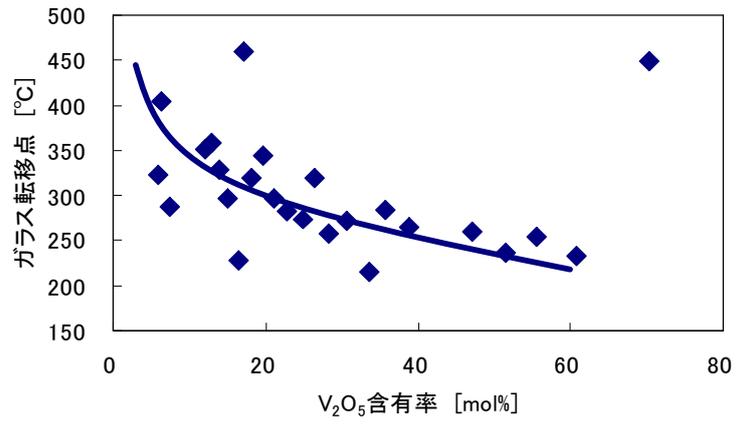


図 4.17 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZnO-TeO<sub>2</sub>系ガラスのガラス転移点と原料の関係

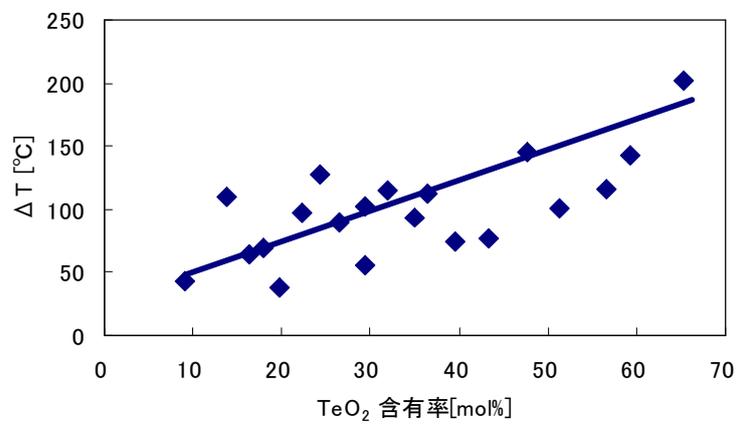
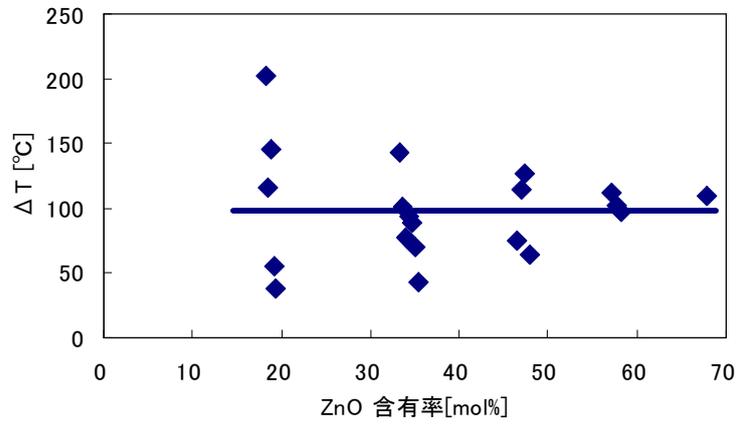
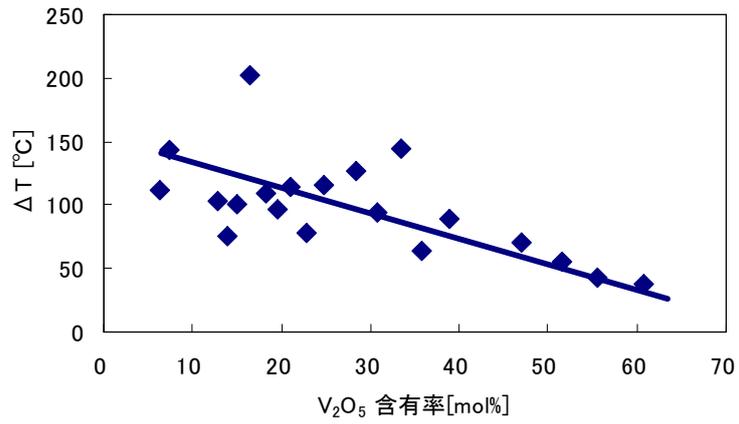
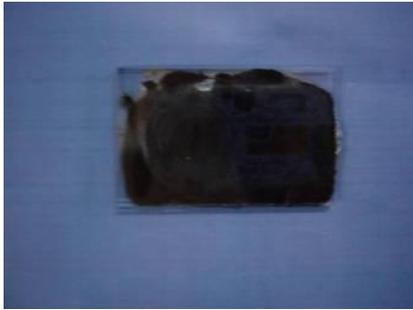


図 4.18  $V_2O_5$ - $ZnO$ - $TeO_2$  系ガラスの熱的安定性と原料の関係

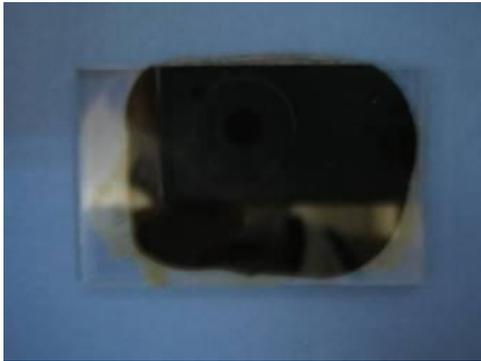


(1)33.5mol%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-18.7mol%ZnO-47.8mol%TeO<sub>2</sub> (2)24.9mol%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-18.5mol%ZnO-56.6mol%TeO<sub>2</sub>



(3)30.7mol%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-34.3mol%ZnO-35.0mol%TeO<sub>2</sub> (4)21.0mol%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-47.0mol%ZnO-32.0mol%TeO<sub>2</sub>

図 4.19 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZnO-TeO<sub>2</sub> 系ガラスの封着実験結果



ガラス:フィラー=70 : 30(wt 比)



ガラス:フィラー=60:40(wt 比)



図 4.20  $V_2O_5$ -ZnO- $TeO_2$ 系ガラスのシール用ガラスフリットを使用した平面  
蛍光管の点灯状況及び封着結果

#### 4.6 結言

本章で調製したバナジウム系鉛フリーガラスの結果が以下の様な知見が得られた。

##### V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZnO-BaO 系ガラスの調製

- 26.1-77.1mol%の V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、0-58.4mol%の ZnO、9.37-53.3mol%の BaO の範囲がガラス化領域であることが確認された。
- 低温軟化性を示す指標であるガラス転移点は、低い組成系で 300°C以下のガラス系が得られた。熱的安定性に関しても、80°C以上を有する組成系が多数調製できた。
- その組成系でも、50.9mol%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-18.9mol%ZnO-30.2mol%BaO の V-8 系ガラスが比較的低いガラス転移点と大きな熱的安定性を有することが確認された。

##### V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZnO-BaO-TeO<sub>2</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)系ガラスの調製

- 41.8mol%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-3.1mol%ZnO-17.6mol%BaO-37.5mol%TeO<sub>2</sub>系と 3.0mol%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-4.0mol%ZnO-22.4mol%BaO-20.6mol%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系のガラスが調製できた。
- 調製された2種類のバナジウム系ガラスは市販の鉛ガラスに類似した低温軟化性/流動性/熱的安定性を有していることが示された。
- 2種類の鉛フリーガラスで平面蛍光管を作製した結果、1000時間以上の点灯が可能であった。

##### V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZnO-TeO<sub>2</sub>系ガラスの結果

- 6.4~60.8 mol%の V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 18.3~67.9 mol%の ZnO, 9~65.3 mol%の TeO<sub>2</sub>において流動性に富んだ非晶質の鉛フリーガラスを作製することができた。
- 市販の鉛ガラス以上の低温軟化性を有するガラスであることが確認でき、平面蛍光管を使用した真空保持能を有することが確認できた。

以上の結果より、本章で調製したバナジウム系鉛フリーガラスは市販の鉛ガラスに匹敵する特性を有するガラスであることが期待できる。

## 第6章鉛フリーガラスの実用化に向けた検討

### 5.1 緒言

2章～4章にかけて数種類の鉛フリーガラスの調製結果について記載した。その中で市販の鉛ガラスと比較した場合、極めて近いガラス転移点や熱的安定性、熱膨張係数を有するシールガラスとして4章に記載されたバナジウムテルルガラスとバナジウムリン酸ガラスが開発された。そこで本章では平面蛍光管用のシールガラスとして2種のバナジウム系ガラスの最適化とシール評価を実施した。バナジウム系ガラスとして、市販の鉛ガラス以上の低温軟化性を有するバナジウムテルル系ガラスの最適化として、ガラス/フィラーの粒度設計の確立を行い、最適化したガラスフリットをベースに同バナジウムリン酸ガラスの最適化を実施し、市販の鉛ガラスを使用し作製された平面蛍光管とのランプ特性比較を試みた。

## 5.2 封着用鉛フリーガラスの調製手順

使用した原料金属酸化物は、 $V_2O_5$  (新興化学(株)),  $TeO_2$  (新興化学(株)),  $ZnO$  (三井金属鉱山(株)),  $BaCO_3$  (日本化学工業(株)),  $P_2O_5$  (ラサ工業(株))である。いずれも純度 99%以上の原料を使用し、熔融前の仕込み重量が約 6,000~8,800 g になるように調整した。計算した調合比より秤量したガラス原料を V 型混合機 (V-10 型, (株)徳寿工作所)に順次入れ、15 分間混合後 10L の石英るつぼに移し、回分式電気炉 (B-M 型, (株)ノリタケ TCF)にて  $1000^{\circ}C$ , 1 時間の条件で熔融を行い、融液をフレーク状で回収した。回収したフレークを一次粉砕機 (ジョークラッシャー JCA-100 型, (株)マキノ)と二次粉砕機 (ロールクラッシャー MRCA-1 型, (株)マキノ)で粗粉砕し 0.5mm 以下のガラス片を作成し、アルミナ製ボールミル (PM-4 型, (株)マキノ)でガラスを粉砕し粉末ガラスを作成した。作成した粉末ガラスを  $100\mu m$  以下に分級した(分級した粉末ガラスの一部を抜き取り熔融したガラスの特性評価を行った)。一方、調製した V 系鉛フリーガラスを被封着材であるソーダ石灰ガラスに適合させるため、熱膨張係数調整用のセラミックフィラー(ケイ酸ジルコニウム)をボールミルで約 10 分間混合しフリットガラスを調製した。

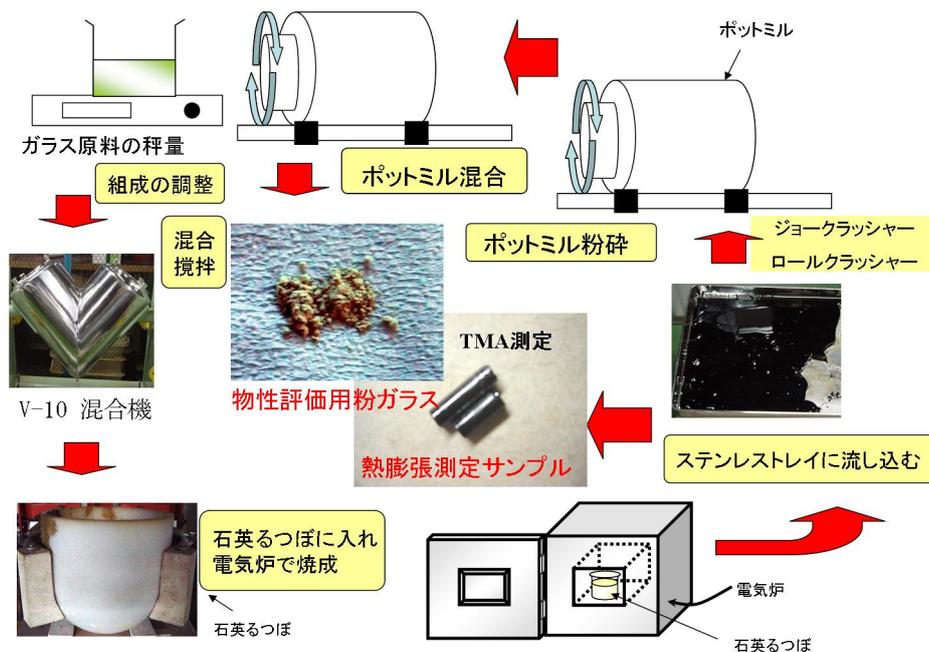


図 5.1 封着用鉛フリーガラスの調製手順(フロー図)

### 5.2.1 ガラスフリット及びガラスペーストの調製

粉末状で購入したケイ酸ジルコニウム(以下フィラー)を  $\Phi 30\text{mm}$  のアルミナボールを  $5.2\pm 0.5\text{kg}$  入れたポットミルに約  $500\text{g}$  投入し、 $1\sim 3\text{h}$  の粉碎を行い、粉末ガラスの平均粒子系(以下  $D50\%$ )が  $5\sim 7\mu$ ,  $2.5\sim 4.5\mu$  になるように調整した。5.2.1 項で調製した粉末ガラスとフィラーを総量  $500\text{g}$  になるように秤量を行い、粉碎の場合と同様に  $\Phi 30\text{mm}$  のアルミナボールを  $5.2\pm 0.5\text{kg}$  入れたポットミルで 10 分間混合し、フリットガラスの作成を行った。混合したフリットガラスの粒度分析、Tg-DTA、TMA の熱分析及びフローボタン試験を実施した。

フリットガラスとシンナー(ニトロセルロースと酢酸ブチルカルビトールなど数種類からなる有機溶剤)を混合機(LABO-Mill UT22, ヤマト科学(株))で粘度が  $60\sim 80\text{Pa}\cdot\text{s}$  のガラスペースト約  $100\text{g}$  を調整した。ペーストの粘度測定は、粘度計(Rion, VT-04, スピンドル No.8,  $10\text{rpm}$ ,  $25\pm 5^\circ\text{C}$ )を使用した。

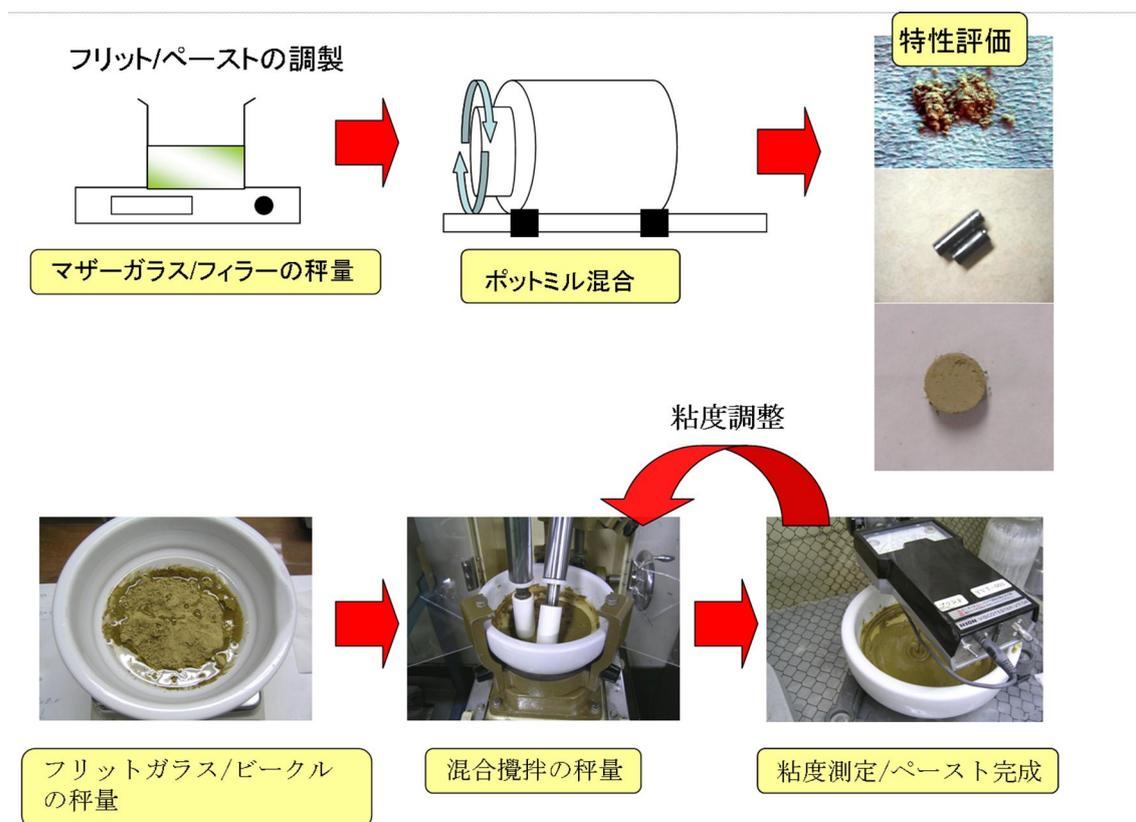


図 5.2 ガラスフリットとガラスペーストの調製

### 5.2.2 示唆熱分析装置(DTA)による熱特性の測定

調製した封着用鉛フリーガラスのガラス転移点( $T_g$ )、軟化点( $T_f$ )、結晶析出温度( $T_x$ )、熱的安定度( $\Delta T$ )を DTA(TG-8210, 株式会社リガク)を用いて測定した。熱的安定度とは、ガラス転移点( $T_g$ )と結晶析出温度( $T_x$ )との差( $\Delta T = T_x - T_g$ )を表わしており、この値が大きいほどガラスの熱的安定度が高いガラスである。封着用ガラスに求められる特性としては、非晶質であることに加え熱的安定度が大きいものである必要がある。即ち、熱的安定度が大きければ、より広い範囲で使用することができる。DTA 測定結果のチャートの一例を図 2.3 に示す。本論文における測定条件はすべて  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、常温 $\sim 600^\circ\text{C}$  の範囲で行い、標準物質として  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  を使用した。ガラス転移点( $T_g$ )、軟化点( $T_f$ )、結晶析出温度( $T_x$ )は図に示す様に、フラットなラインが吸熱方向に変化する曲線に沿って作成された 2 本の接線の交点の温度をガラス転移点( $T_g$ )とし、吸熱エネルギーが最も低い温度を軟化点( $T_f$ )とし、軟化点から一時的に発熱方向に移動ししばらくフラットな直線から急激な発熱方向に変化する曲線に沿って作成された 2 本の接線の交点を結晶析出温度( $T_x$ )と定義した。

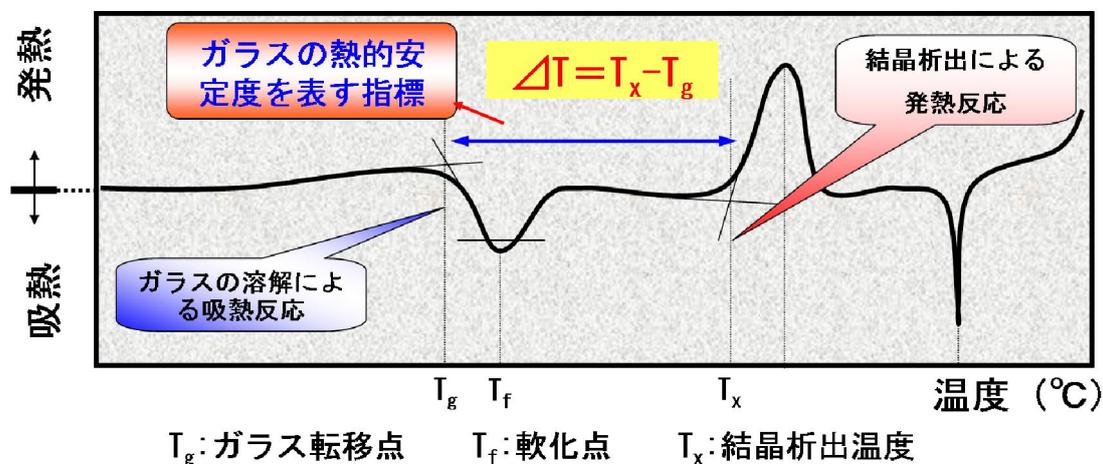


図 2.3 DTA チャート

### 5.2.3 熱機械分析装置(TMA)による熱膨張係数の測定

調製した封着用鉛フリーガラス(以下 MG(マザーガラス)と略す)及び熱膨張係数( $\alpha$ )をコントロールするためにガラスと熱膨張係数調整用のセラミックファイラー(以下ファイラーと略す)とを混合した鉛フリーガラス混合物の熱膨張係数の測定を TMA(TMA-60、島津製作所株式会社)で行った。TMA 解析用のチャートを図 2.4 に示す。TMA 測定試験片は、MG においては調製段階で回収後所定の寸法( $\Phi 5 \times 20 \text{mm}$ )に切断しサンプルの作成を行い、MG とファイラーを混合した混合物(以下フリットと略す)は、MG とファイラーを所定の割合で混合後、アルミナボートに充填後個々のフリットに適した温度で焼成後、所定の寸法( $5 \times 5 \times 20 \text{mm}$ )にサンプルの加工を行い、TMA 測定を行った。また、TMA による熱膨張係数の算出は下記に示す式に従い実施された。

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L_0 \times \Delta T}$$

$$\Delta L = L_1 - L_0$$

$$\Delta T = T_1 - T_0$$

$L_1$  : 温度  $T_1$  における試料の長さ [mm],  $L_0$  : 温度  $T_0$  における試料の長さ [mm]

$T_1$  : 任意の温度 [K],  $T_0$  : 初期温度 [K]

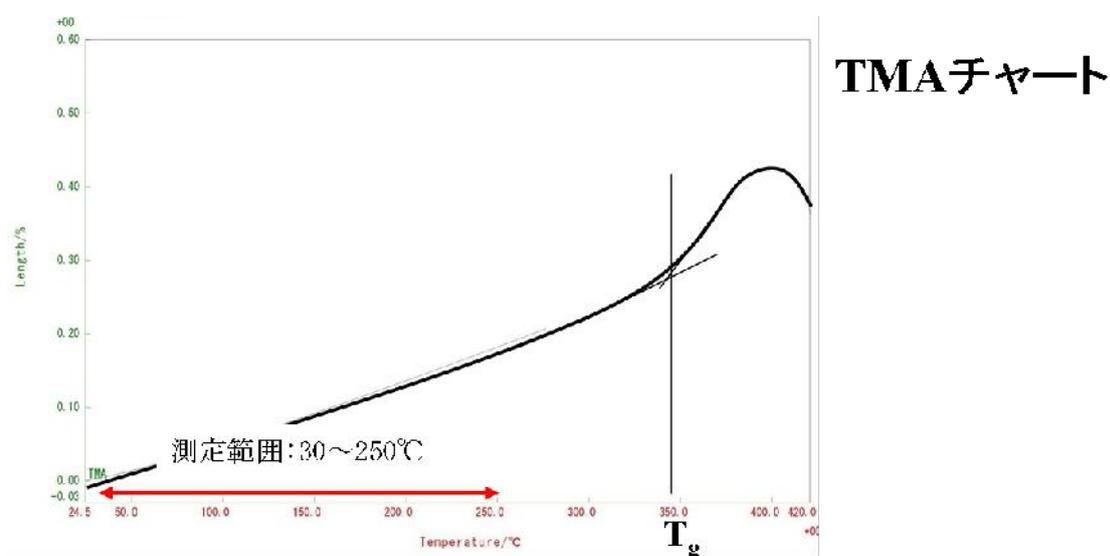


図 5.3 TMA チャート

#### 5.2.4 粒度測定

粉末状のマザーガラス、フィラー及びフリットガラスの D50%及び D100%の測定は粒度測定器(Microtrac HRA、(株)日機装)を使用した。測定は、調製した粉末状のマザーガラス、ジルコン及びフリットガラスをビーカーに 10~20mg 程度秤取った後、測定媒体であるメタノールを 50ml 程度入れ、ホモジナイザーで 1~2 分間程度分散させた。粉末を分散させた溶液を測定器に投入し、30 秒程度循環させた後、測定を行った。測定条件は、測定溶媒:メタノール、溶媒屈折率:1.33、粒子屈折率:1.54、粒子形状:非球体で行った。

## 5.2.5 フリットの評価

### (1)フローボタン作成手順

フリットガラスをタブレット製造機で約 70kgf の力を与え、 $\Phi 8.8\text{mm} \times 2\text{mm}$  の円柱状のボタンを作成し、図 5.6 に示す焼成条件で焼成、焼成後の外観(色調・流動性)の確認を行った。

### (2)ペーストの発泡状態の検証

作製したガラスペーストをディスペンサーでソーダライムガラス基板上に厚み: $1.0 \pm 0.1\text{ mm}$ 、幅: $2 \pm 0.5\text{ mm}$ 、長さ: $100 \pm 10\text{ mm}$  になるように塗布を行った。塗布したサンプルを図 5.7 に示す条件に従い焼成を行い、焼成後基板ガラス毎ペーストの切断を行い、ペースト断面の SEM 観察を行い、発泡の状態に関して評価を行った。

### (3)圧縮せん断接着強さ試験

ガラスペーストを基板ガラス上に塗布( $3 \times 3\text{mm}$ )を行い、図 5.9 に示す条件に従い焼成及び封着を行いサンプルの作製を行った。作製したサンプルを測定機に固定し、 $100\text{kgf/min}$  以下の荷重を接着したサンプルに加え、接着面が剥れた時の荷重を基に接着力を算出した。(試験の流れを図 5.8 に示す。)

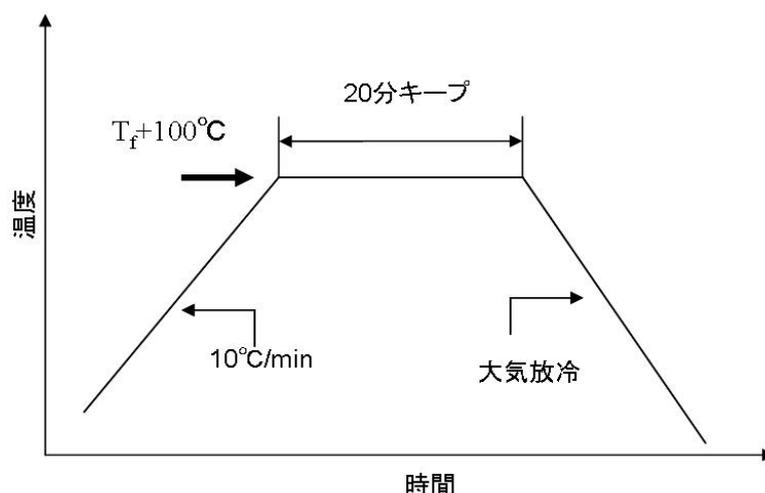


図 5.6 フローボタンの焼成プロファイル

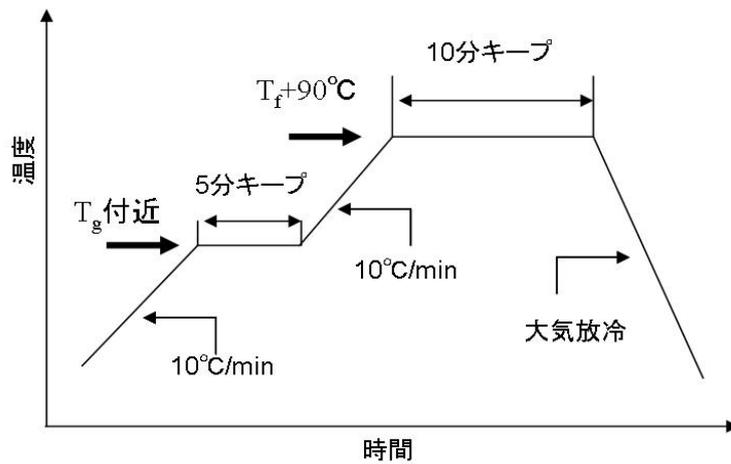
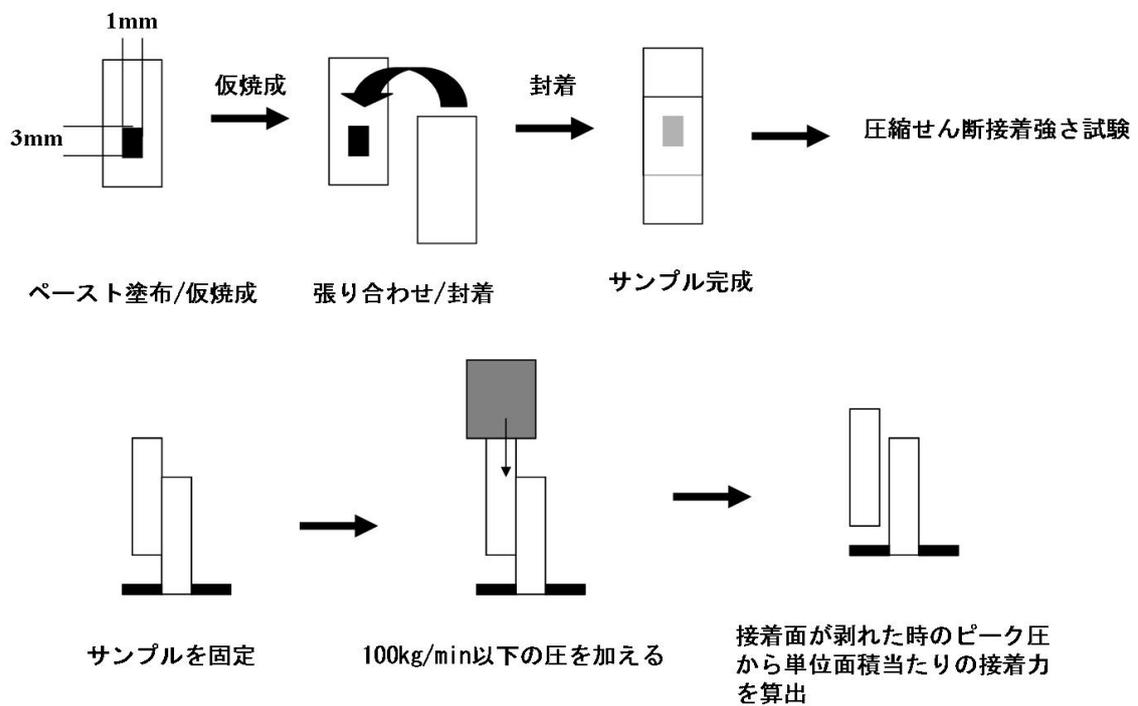
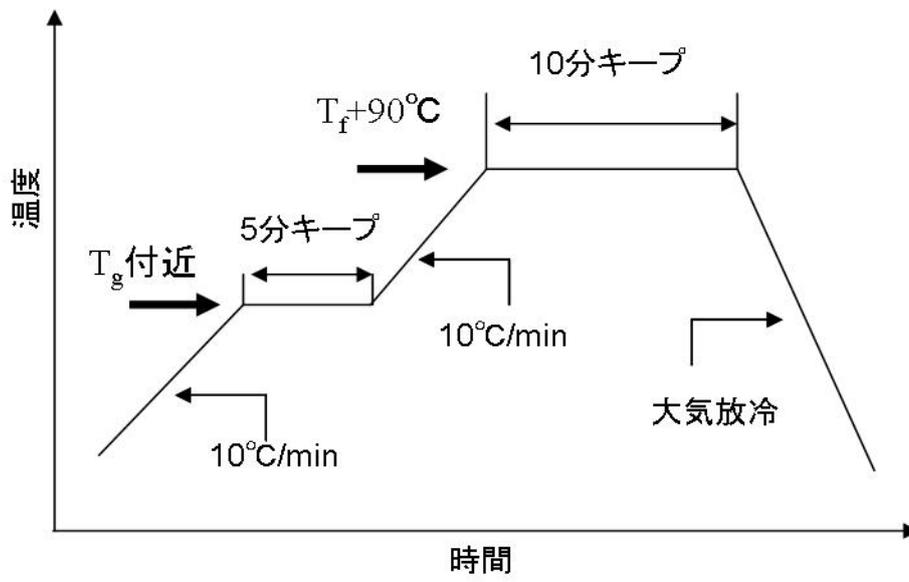


図 5.7 ペーストの発泡状態の検証用焼成プロファイル

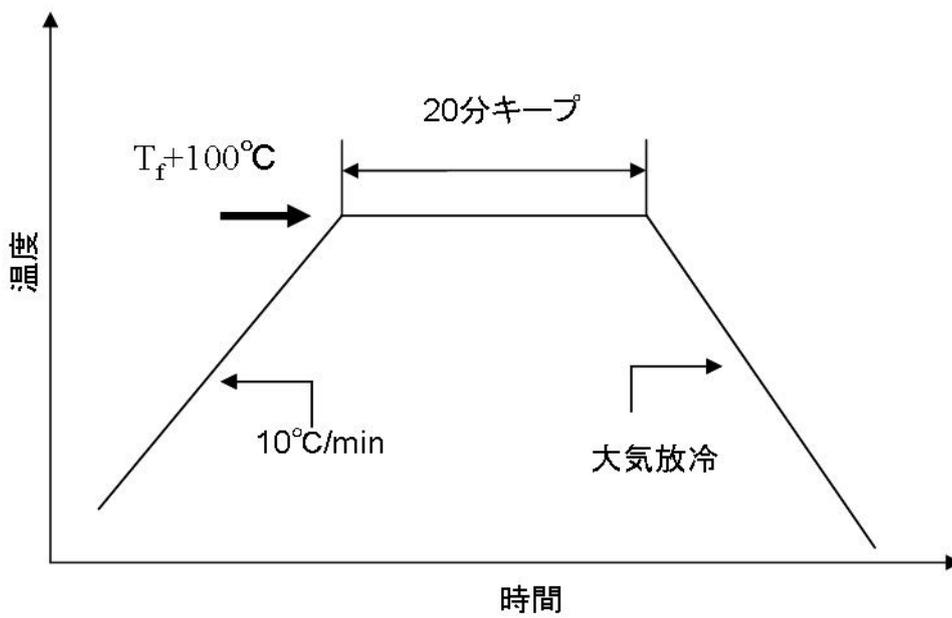


圧縮せん断接着強さ試験 (JIS K 6852)

図 5.8 圧縮せん断接着強さ試験



仮焼成条件



封着条件

図 5.9 圧縮せん断接着強さ試験における焼成プロフィール

## 5.2.6 平面蛍光管の作製

調製したガラスペーストを用いて 2 インチ平面蛍光管を作成した。平面蛍光管の作製手順を図 5.10 に示す。バックガラスのスペーサー部とフロントガラスの 5 点にガラスペーストを塗布した (図 5.10 a)。仮焼成及び封着温度は、ガラスの Tg より決定した。10°C/min で昇温し、VTE では 300-320°C, 15min, VP 及び鉛ガラスでは 360-380°C, 15min で脱バイを行った。その後、10°C/min で昇温し、VTE は 400-420°C, 9min, VP 及び Pb は 470-490°C, 9min で仮焼成を行った。仮焼成後、窪みに電極を設置し、バックガラスとフロントガラスを重ね合わせ、10°C/min で昇温し、VTE は 400-420°C, 7min, VP 及び鉛ガラスは 470-490°C, 7min で封着を行った (図 5.10 b)。封着した平面蛍光管内部の排気と希ガスの挿入を行い、平面蛍光管を作製した (図 5.10 c, d)。評価方法は既存の鉛ガラスを封着材として作成された平面蛍光管をリファレンスとして、連続点灯試験(ライフ試験)時の発光特性、サーマルショック試験、耐圧試験を検証した。

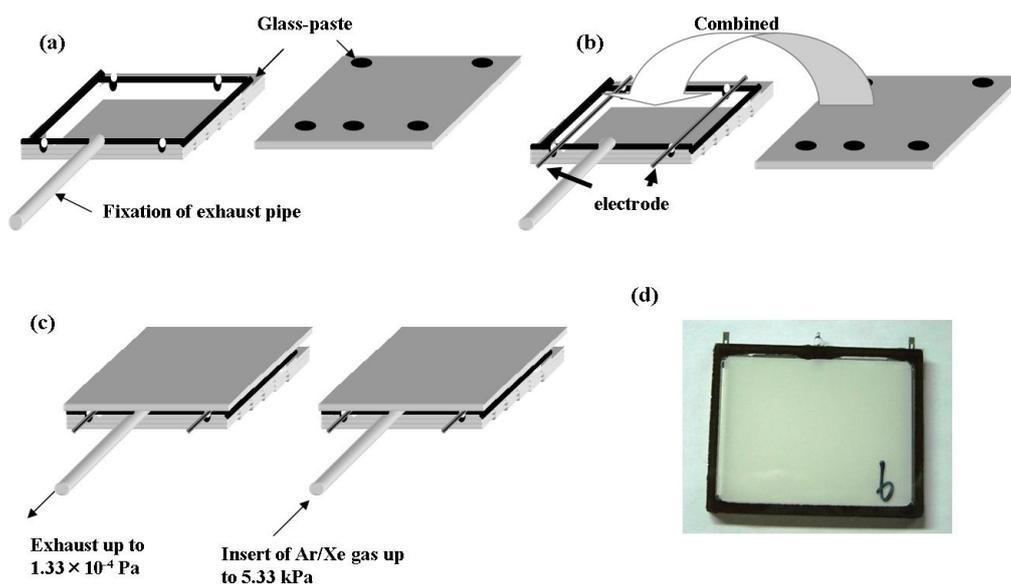


図 5.10 平面蛍光管の作製手順

## 5.2.7 平面蛍光管の特性評価

### (1) 連続点灯試験

平面蛍光管より 1 本抜き取り、インバーターに接続し入力電力量 0.6W で連続点灯した。点灯開始から任意の時間でインバーターから取り外し、30 分以上常温で冷却した後に光学測定を行った。光学測定は輝度計 LS-100(コニカミノルタセンシング(株))を使用した。光学測定は輝度[cd/m<sup>2</sup>]/色度[-]の測定を行った。

### (2) サーマルショック試験

平面蛍光管を 95 °C以上の熱湯に 5 秒以上浸し、その後 5 °C以下の氷水に 5 秒以上浸した。この流れを 1 サイクルとし、3 サイクル毎に平面蛍光管の点灯確認を行った。試験開始前と点灯異常が確認されなければ試験を続けた。使用した平面蛍光管がすべて不点灯になるまで試験を行い、従来の鉛ガラスと比較を行った。

### (3) 耐圧試験

平面蛍光管を圧力釜 (最大耐圧力 4.0MPa,自作)中に入れ釜の蓋をシールした。その後圧力釜に規定の圧力(0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0MPa)になるまで空気を送り込み加圧した。釜内を所定の圧力で 3 分間保持した。3 分経過後、釜の空気を抜き常圧に戻し平面蛍光管を取り出した。取り出した平面蛍光管の点灯確認を行った。点灯後、不点灯や点灯のムラが無ければ合格とした。合格した平面蛍光管は再度圧力釜に入れた。

### 5.3 フリットガラス及びガラスペーストの評価結果

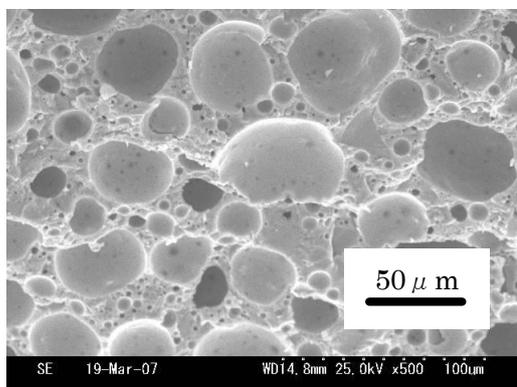
バナジウムテルルガラスとして、4章で調製した V-8-Te35 系ガラスの組成調整を行い、41.8mol%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-3.1mol%ZnO-17.6mol%BaO-37.5mol%TeO<sub>2</sub> ガラス(以下 VTE)を作製した。VTE ガラスを使用し、表 5.1 に示す 6 つのフリットを調製した。熱特性であるガラス転移点( $T_g$ ),軟化点( $T_f$ ),結晶化開始温度( $T_x$ )及び熱膨張係数( $\alpha$ )に関しては、測定による多少のバラつきは確認されるが測定値の範囲が、ガラス転移点及び軟化点では 5°C以内であり、熱膨張係数においても  $2 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$  以内であることから装置の測定限界内の誤差であると考えられる。一方、フローボタン試験における流動径に関しては、いずれのフリットにおいても初期径より収縮する傾向にあった。原因としては、フローボタンの流動の概念として焼成による加熱でフローボタン内の空気が外に押し出され一時的に収縮する方向に動きその後ガラスの軟化点を越えたところで流動する。しかし、本フリットに関してはガラスとフィラーの配合比率が重量比でほぼ 1:1、体積比で考えても約 1.1:1 程度であり、ガラスの軟化流動を阻害するジルコンが多数を占めていることが原因であると考えられる。この問題の解決方法としては、フリット調整時のガラスとフィラーの混合比をガラス rich にすることが考えられるが、現状の比率においても  $\alpha$  が  $77-79 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$  と基板ガラスであるソーダライムガラスの熱膨張係数( $85-90 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ )とほぼマッチングした値でありこれ以上増やす事は望ましくない。一方、フィラーをより低熱膨張性を有するものに換えガラスの量を増やす方法もあるが、低熱膨張性を有するフィラーであればコスト高になり現実的な方法ではない。その他の方法としては、マザーガラス自身の熱膨張係数を低下させる事が考えられる。現時点での VTE の熱膨張係数は  $144-148 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$  と目的とする熱膨張係数のほぼ 2 倍である。従って、この状態から  $20 \sim 30 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$  低下させることで対応は可能と考えられる。発泡状態の結果を図 5.11 に圧縮せん断接着強さ試験の結果を図 5.12 に示した。発泡状態は、試作 Run No.2 及び 6 のペーストにおいては、フリット中の発泡が小さいことが確認された。一方、試作 Run No.1 及び 4 に関しては、大きな発泡では泡のサイズが  $50 \mu\text{m}$  前後に達するものが多数確認される。その他の試作 Run No.3 及び 5 は、Run No. 1 及び 4 と比較すると泡のサイズは小さいことが確認できるが、試作 Run No. 2 及び 6 と比べれば発泡のサイズは大きく泡の数も多いことが確認された。今回の様にガ

ラスとフィラーの粒度設計の相違により焼成後の泡の状態に大きく差が生じた原因としては、充填状態が不均一であることが影響していると考えられる。充填状態とはガラスとフィラーの混合状態とも解釈することができるが、ガラスとフィラーの粒度設計にバラつきがあれば、ガラスとフィラーの粒度設計が均一な粒子に比べガラスとフィラーが効率的に混合することが出来ずに同じ混合条件で行えば不均一な粉末となり、結果的にペースト内部に取り込まれた空気及び脱バイ時の有機成分の揮発が行なわれたとき揮発成分の穴を埋めるための流動が出来なかったと考えられる。従って、試作 Run No.2,6 のようにガラスとフィラーの粒度設計をあわせることでそれらのことが効率に行えたと考えられる。一方、圧縮せん断接着強さ試験に関してはソーダライムシール用の鉛ガラスと比較すると、試作 Run No.1,3,4,5 は接着強度が  $0.3\sim 0.5 \text{ kgf/mm}^2$  程度劣っていることが確認された。しかし、試作 No.2 に関しては  $0.1\text{kgf/mm}^2$  程度劣っているが、No.6 においては  $0.1\text{kgf/mm}^2$  程度優れていることが示された。この2点に関しては鉛ガラスとほぼ同等の接着強度を有することが確認された。接着力に及ぼす要因としては、シールガラスの熱膨張係数と内部の発泡状態が影響することが考えられる。今回の検証においては鉛ガラスの熱膨張係数( $70\text{-}72\times 10^{-7}/\text{°C}$ )以外の試作品に関してはいずれも類似した熱膨張係数であるため熱膨張係数による影響は無いと考えられる。従って、今回接着強度に相違が生じた原因としてはもう一つの要因であるシールフリットの発泡状態が影響していると考えられる。発泡が多き生じたペーストにおいては、バルク破壊が容易に生じることが考えられる。バルク破壊とは、シール材と被シール材との界面で生じる接着破壊以外にシール材の強度がもろいために外部からの衝撃でシール材が破壊される現象である。また、ペースト中に泡が存在した場合もうひとつの問題点として真空パッケージにした場合、被封着材/ペースト界面からゆっくりと気密性が損なわれる slow-leak 現象も懸念されるため蛍光表示管の様な高真空容器においては、ペースト内部の発泡の状態も管理値の一つであるため、シールガラスとして使用するうえで発泡の抑制は重要な課題といえる。また、作製した6種のガラスペーストから試作 Run No.1 と Run No.6 を選択し、平面蛍光管を作製し図 5.13 に示す部位のペースト断面の比較を行った。2つの焼成条件(表 5.2)で平面蛍光管を作成した断面の結果を図 5.14 及び図 5.15 に示す。結果より、封着温

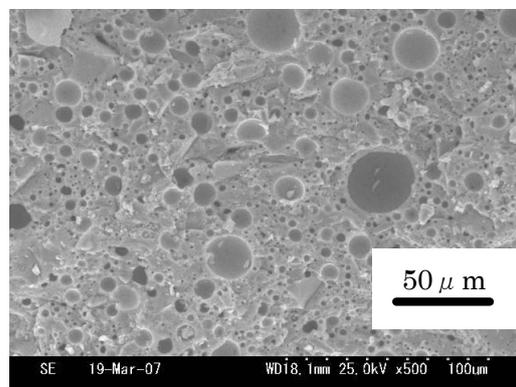
度が低い 410-420°Cでは試作 Run No.1 のペーストでは蛍光表示管のシール部分が僅かにシールされている程度で封着ガラスの濡れ拡がりはほとんどなかった。一方、同じ封着条件であっても試作 Run No.6 のペーストを使用した平面蛍光管のシール部分は良好な濡れ拡がりを示していた。また、封着温度を上昇させた 430-440°Cでは試作 Run No.1 のペーストであっても比較的良好な濡れ拡がり確認され、試作 Run No.6 のペーストにおいては低温の場合と比べるとより良好な濡れ拡がり確認された。一方、封着後のシール面の断面を比較すると良好な濡れ拡がり確認された試作 No.1 のペーストでも、410-430°Cで封着した試作 No.2 のペーストより潰れ具合は劣っている結果になった。以上の結果から、シールガラスとして適した設計は、ガラスとフィラーの粒度設計を合わせた、Run No.6 である。

表 1 調製したフリットの組み合わせと熱特性/フローボタンテスト結果

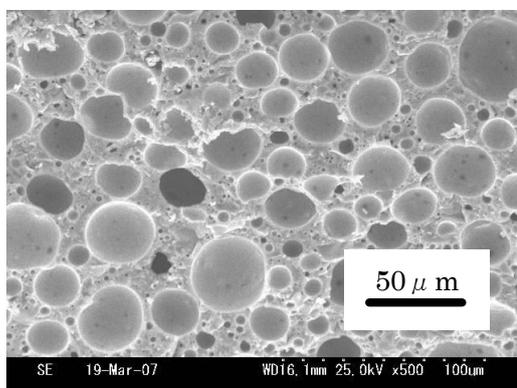
試作 No.	V-8-Te38	フィラー	フリットガラス	$T_g$ [°C]	$T_f$ [°C]	$T_x$ [°C]	$\alpha$ [ $\times 10^{-7}$ /°C]	流動径 [mm]
	D50%[ $\mu\text{m}$ ]	D50%[ $\mu\text{m}$ ]	D50%[ $\mu\text{m}$ ]					
Run 1	5.8	12.8	7.08	298.3	310.0	455.3	78.1	8.67
Run 2	5.8	6.4	6.18	297.4	309.3	463.2	77.3	8.55
Run 3	5.8	3.1	3.89	296.4	308.9	458.2	79.1	8.47
Run 4	3.4	12.8	6.58	295.9	311.1	466.1	77.9	8.38
Run 5	3.4	6.4	4.12	298.1	310.2	448.1	78.6	8.64
Run 6	3.4	3.1	3.86	299.1	310.9	466.1	79.1	8.58



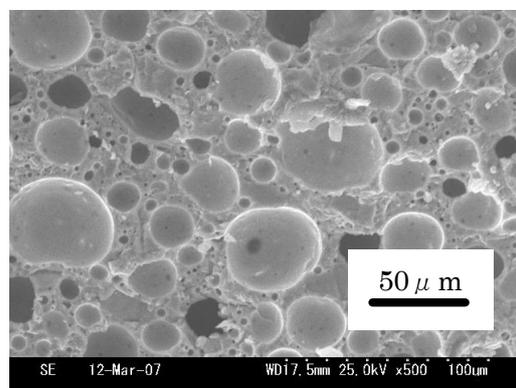
Run No. 1



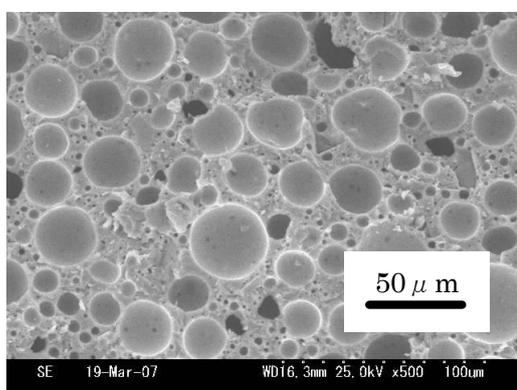
Run No.2



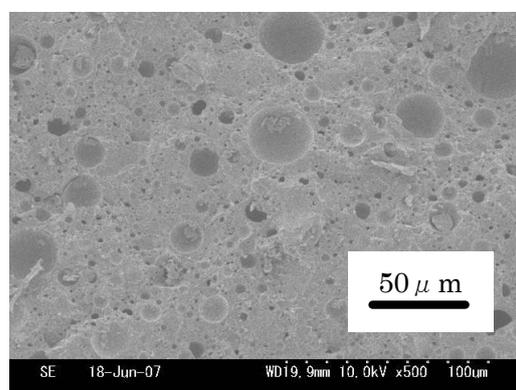
Run No. 3



Run No. 4



Run No. 5



Run No. 6

図 5.11 ペーストの発泡状態の比較

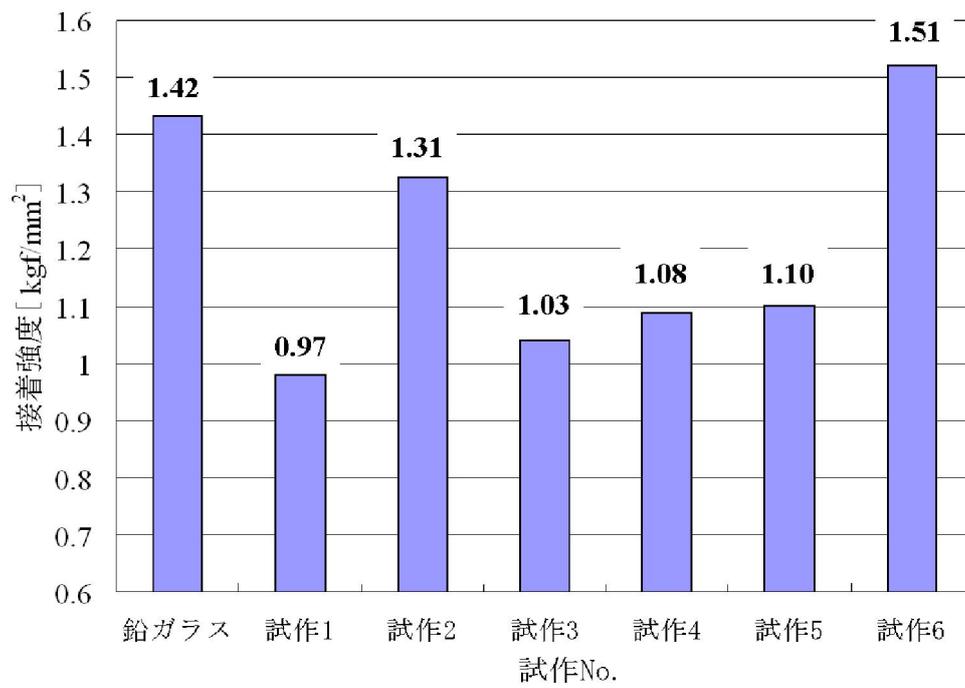
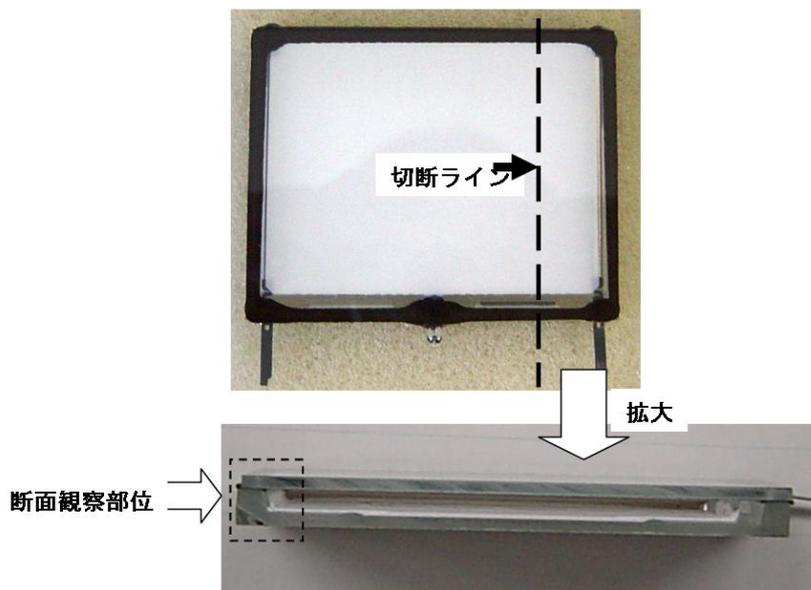


図 5.12 圧縮せん断接着強さ試験

表 5.2 平面蛍光管の作製条件

	脱バイ温度	仮焼成温度	封着温度
条件①	300-320℃,	410-430℃,	410-420℃
条件②	15分	15分	430-440℃



シール面の観察部位

図 5.13 平面蛍光管の断面観察

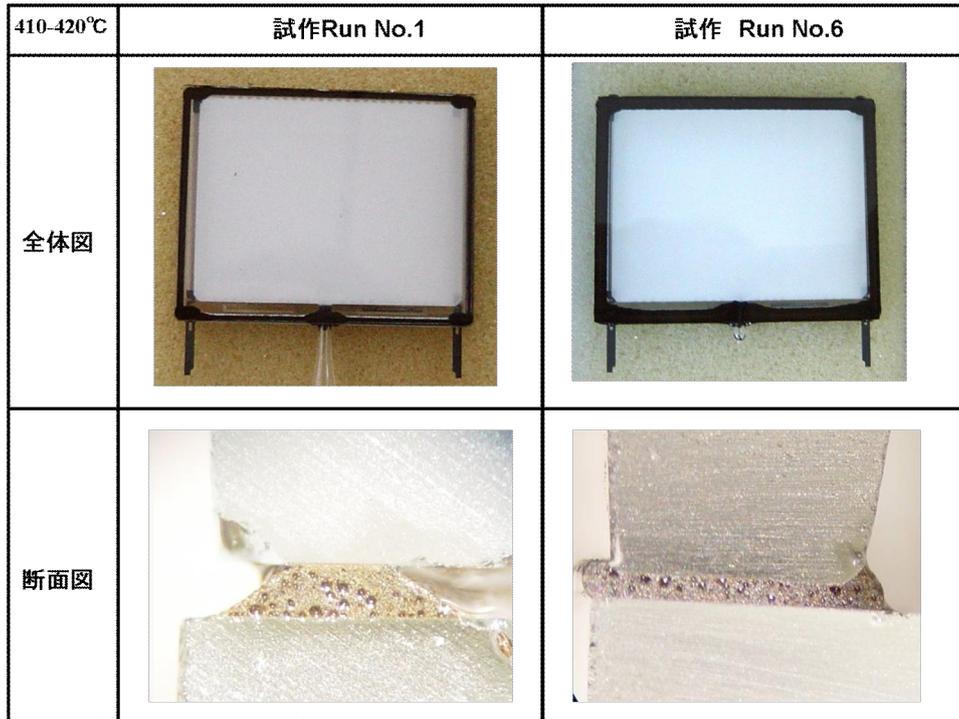


図 5.14 410-420°C封着における比較

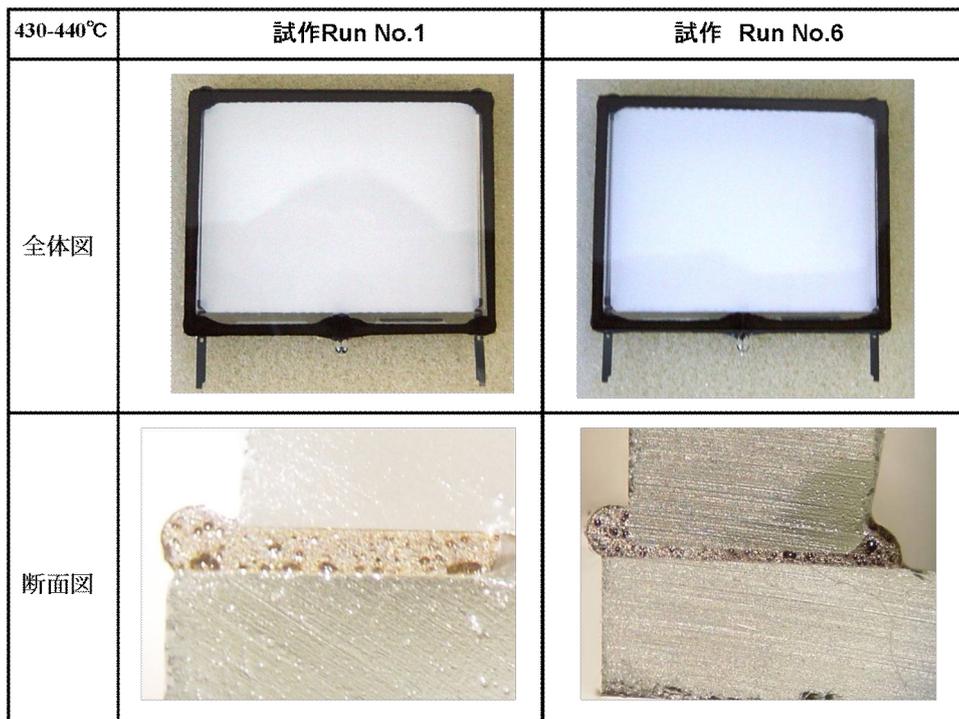


図 5.15 430-440°C封着における比較

#### 5.4 平面蛍光管の特性評価結果

41.8mol%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-3.1mol%ZnO-17.6mol%BaO-37.5mol%TeO<sub>2</sub> 及び 53.0mol%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-4.0mol%ZnO-22.4mol%BaO-20.6mol%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(以下 VP)からなるバナジウム系鉛フリーガラスとレファレンスとして市販の鉛ガラス(以下 Pb)を用いて行った平面蛍光管の光学特性評価結果を図 5.16 及び図 5.17 に示す。放電管の一つである平面蛍光管を点灯させるためには、その内部の空気を排気後アルゴン等の希ガスを挿入しガスの濃度を一定に保たなければならない。本研究で作製した鉛フリーガラスが平面蛍光管内のガスの濃度を一定に保ち、良好に点灯させることが可能であるか検証した結果 Pb で作製された平面蛍光管は、輝度の経時的な減少傾向が確認された。このような輝度の低下は蛍光体の劣化によるものである。今回調製したシールガラスも Pb と同じ軌跡を描いている。即ち、連続点灯による蛍光体と劣化に伴う輝度の低下は見られるがその変化の割合は Pb と同等であり、内部のガスの維持能力については Pb と同等の性能を有していることが示唆された。また、色度 x,y は経時的な増加傾向が確認されたが、Pb と比較すると輝度の場合と同様色度に関しても Pb, VTE, VP を使用した平面蛍光管は経時的に同様なプロファイルをとっており、シールガラスにより発光特性に与える影響はないことが実証された。以上の結果より、今回調製したガラスは平面蛍光管の内部のガス保持のために、有用なシール材であると考えられる。サーマルショック試験の結果を表 5.3 に示す。鉛フリーガラス VTE 及び VP で作成した平面蛍光管と既存の Pb を使用し作成した蛍光平面管とを比較した結果、VTE 及び VP ではそれぞれ 32 及び 33 サイクルの耐性があり、リファレンスである Pb と比べると 2~3 回程度の早いサイクル数で破損した。しかし、得られた V 系ガラスのサイクル数は十分実用レベルに適合する数値である。耐圧試験の結果を表 5.4 に示す。結果より、鉛フリーガラス VTE 及び VP を使用した平面蛍光管に求められる耐圧値の規格値である 1.0kg/cm<sup>2</sup> はクリアしていることを確認した。また、本試験に使用した平面蛍光管が最初に破壊が確認された圧力は Pb, VTE, VP のいずれも 1.5kg/cm<sup>2</sup> であった。すべてが破壊された圧力は、Pb 及び VTE, VP 共に相違が無く 2.0kg/cm<sup>2</sup> であった。しかし、1.5kg/cm<sup>2</sup> で破壊されたサンプルの本数は VTE が最も多く 2 サンプル破壊が確認された。また、Pb と VP が同じ本数(共に 1 サンプル)破壊が確認された。VTE の耐圧特性が若干劣っていた理由と

しては、VP や Pb に比べ熱膨張係数が高いことが考えられる。従って、今回作成した VTE に関しては VP や Pb に合わせた熱膨張係数のガラスフリットを調整することで VTE に関しても、改善可能であると考えられる。

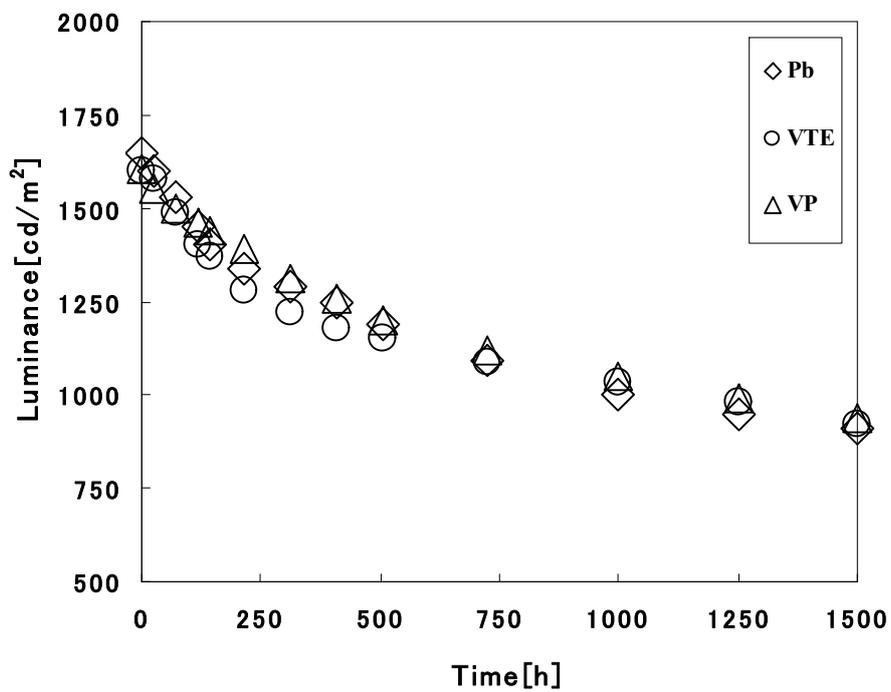


図 5.16 輝度の経時変化

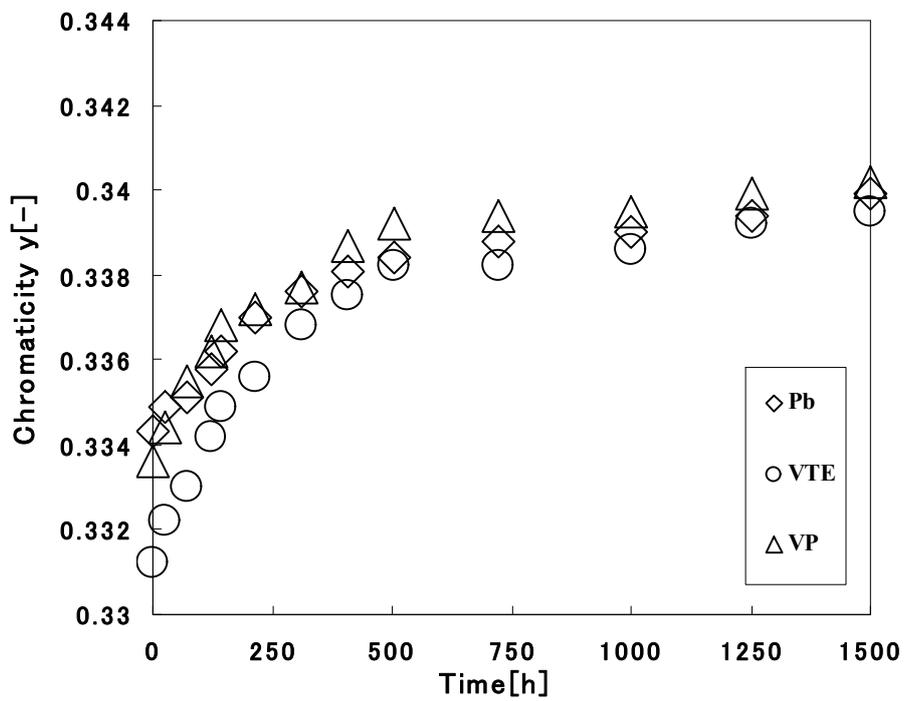
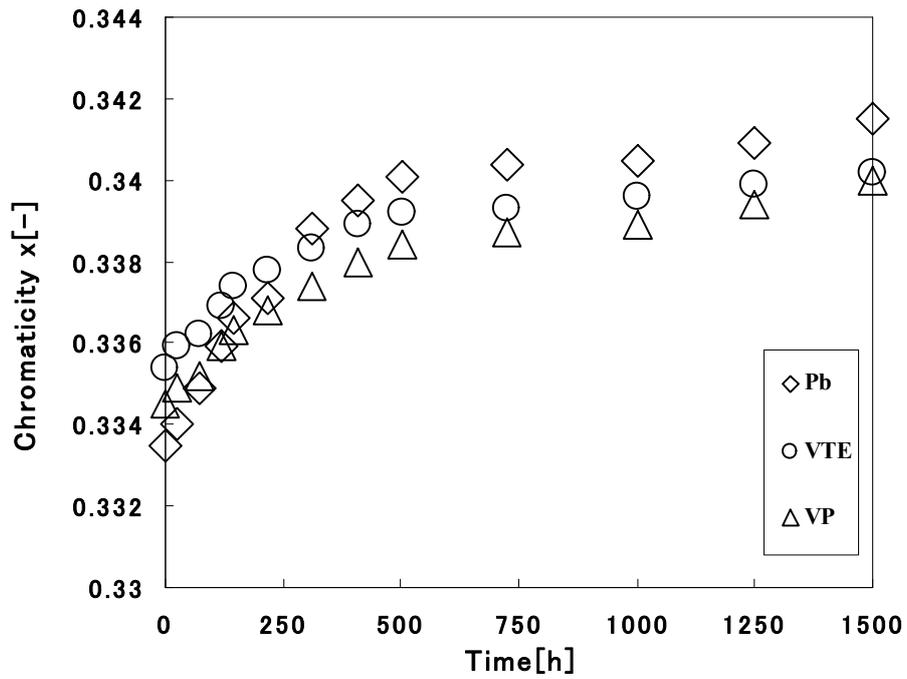


図 5.17 色度の経時変化  
(上)色度 x, (下)色度 y

表 5.3 サーマルショック試験結果

ガラス名	サイクル数
Pb	35
VTE	32
VP	33

表 5.4 耐圧試験結果

ガラス名 \ 圧力	0.5	1.0	1.5	2.0
Pb	4 <sup>*2</sup> /4 <sup>*1</sup>	4/4	3/4	0/4
VTE	4/4	4/4	2/4	0/4
VP	4/4	4/4	3/4	0/4

単位: kg/cm<sup>2</sup>

\*1 評価サンプル数

\*2 合格サンプル数

## 5.5 結言

本章の目的である、2種類のパナジウム系鉛フリーガラスの実用化に向けた検討を実施した結果以下の様な結果が得られた。

### 鉛フリーガラスの最適化について

- ・ シール用鉛フリーガラスの最適化を行うに当たり重要な要因として、シール材のベースになるマザーガラスの粒度設計と熱膨張係数調整用セラミックフィラーの粒度設計は、近い必要がある。
- ・ 同じ様に粒度設計を合わせる上でも、ガラスとフィラーの粒子を細かくした方がペースト焼成後のフリット内部の発泡を抑制することが確認できた。
- ・ 接着強度に関しても同様に、フリットガラスの発泡状態を抑制したペーストの方が、接着強度は向上することが確認された。

### 平面蛍光管への適用について

- ・ 平面蛍光管を使用し、真空保持能力の検証を行った結果最適化を行ったガラスフリットで評価した場合、市販の鉛ガラスと比較しても遜色のない真空保持能力を有することが確認できた。
- ・ サーマルショック試験では、市販の鉛ガラスと比較した場合、若干劣っていることが示された。しかし、その欠点に関しても更なる最適化により克服できる欠点である。
- ・ 耐圧試験では、市販の鉛ガラスと同等の強度を有していることが確認された。しかし、市販に鉛ガラスと比較すると安定性の面で課題が残ったが、その課題に関しても更なる最適化の追求により克服できる課題である。

以上、市販の鉛ガラスと比較した場合克服すべき課題はあるが、その課題についてもガラスフリットの作製工程の最適化を迫及することで克服可能であることが示され、十分に市販の鉛ガラスの代替品と成りえることが実証された。

## 第6章 結論

序論でも述べたように、現在 PDP や CRT などのディスプレイ産業で生産されている電子デバイスには様々なガラス材料が使用されている。その多くは低温軟化性を実現させるため、その組成に酸化鉛が使用されている。特に真空容器の封止材であるシールガラスの 50%以上は酸化鉛を含む材料である。しかし環境保全の観点からガラス材に含まれる酸化鉛を除いた無鉛化は世界的な流れとして進んでいる。その様な観点から本論文は数種類のシールガラス用の鉛フリーガラスの調製を行った。

2章では、酸化ホウ素を網目形成酸化物として用いたホウ素ガラスの調製を行い、封着温度 530°C以下で作業可能なガラスが調製できた。しかし、市販の鉛ガラスと比べると 50°C以上高い温度が必要であるため、ホウ素系原料である四ホウ酸リチウムを網目形成酸化物として選択した四ホウ酸リチウムガラスの調製を3章で報告した。その結果、2章で調製したホウ素ガラスよりも作業温度が 30°C以上低く市販の鉛ガラスに類似した熱特性を有するガラスの調製ができた。一方、4章では2及び3章で使用した網目形成酸化物とはことなる原料として酸化バナジウムを使用したバナジン酸塩ガラスの調製を行った。その結果、これまでに調製した鉛フリーガラスに比べ熱特性が 40°C以上、市販の鉛ガラスと比較しても、20°C以上低いバナジウムテルルガラスの調製に成功した。また、ホウ素ガラス/バナジウム系ガラスの調製を行う場合使用する原料のガラスに与える影響に関しても同時に検討した。その結果、ホウ素系ガラスとバナジウム系ガラスとは異なる特性を示すことが確認された。特に、ホウ素系ガラスでは特性にほとんど影響を与えない酸化亜鉛がバナジウム系ガラスでは熱特性に与える影響が確認された。一方、5章では市販の鉛ガラスと同等の熱特性を有するバナジウム系ガラスに着目し、そのシールガラスとしての最適化の検証を報告した。その結果、調製した鉛フリーガラスの最適化を行うことで市販の鉛ガラスと比較しても遜色のない真空保持能力や接着強度等のシール特性を有するガラスであることが確認できた。

以上、本論文で調製された鉛フリーガラスは市販の鉛ガラスに替わることの出来る特性が示され、実用化に向けた取り組みとしては十分な成果が確認された。

## 謝辞

鹿児島大学工学部幡手研究室の幡手泰雄先生,吉田昌弘先生および愛甲涼子技官、武井孝行氏には、本論文に関する実験をはじめ、あらゆる面でのご指導および御助力に心からの謝意を表わします。

また、鹿児島大学工学部応用化学工学科の諸先生方からは、都度適切な助言をいただきましたこと深く感謝いたします。

本研究の低融性無鉛ガラスの調製から評価までの一連の実験を担当していただいた鹿児島大学工学部幡手研究室の学生である吉中忠氏、日高隆太氏、松原鋭治氏、岩崎宏氏、竹宮鉄史氏に謝意を表わします。また幡手研究室のその他多くの先輩及び友人達に深く感謝致します。

平成 20 年 3 月

## 参考文献

### 第1章

- 1) S.Ogihara, "Environmental prescriptions and countermeasures for lead-containing glasses", *New Glass*, Vol.13, No.3, p.33-35 (1998)
- 2) 発明者:吉田昌弘, 幡手泰雄, 上村芳三, 皿田二充, 本田知之, 岩下正弘, 出願人:ヤマト電子株式会社, 吉田昌弘, 幡手泰雄, "封着加工用無鉛ガラス材とこれを用いた封着加工物及び封着加工方法", 国際出願特許, PCT/JP03/08263 (2003)
- 3) 発明者:吉田昌弘, 幡手泰雄, 上村芳三, 皿田二充, 本田知之, 岩下正弘, 出願人:ヤマト電子株式会社, 吉田昌弘, 幡手泰雄, "封着加工用無鉛ガラス材とこれを用いた封着加工物及び封着加工方法", 台湾特許出願 921170653 (2003)
- 4) N.Shinkai, R.C.Bradt, "The hardness of PbO-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses", *J.Mater. Sci.*, Vol.18, p.2466-2470 (1983)
- 5) J.M.Clinton, W.W.Coffen, "Low melting glasses in the system B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, Vol.63, No.11, p.1401-1404 (1984)
- 6) L.Wen, C.Guorong, C.Jijian, Z.Meifang, "Improvement of moisture resistance of sealing glass by surface coating", *Glass Technol.*, Vol.40, No.6, p.184-186 (1999)
- 7) P.Y.Shih, S.W.Yung, T.S.Chin, "Thermal and corrosion behavior of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Na<sub>2</sub>O-CuO glasses", *J. Non-Cryst. Solids*, Vol.224, p.143-152 (1998)
- 8) K.Morinaga, S.Fuino, "Preparation and properties of SnO-SnCl<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass", *J. Non-Cryst. Solids*, Vol.282, p.118-124 (2001)
- 9) M.Busio, O.Steigelmann, "New frit glasses for displays", *Glatech. Ber. Glass Sci. Technol.*, Vol.73, No.10, p.319-325 (2000)
- 10) 発明者:田辺隆一, 杉本直樹, 伊藤節郎, 真鍋恒夫, 出願人:旭硝子株式会社, "封着用ガラスセラミックス組成物", 特開平 9-175833
- 11) 発明者:田辺隆一, 杉本直樹, 伊藤節郎, 出願人:旭硝子株式会社, "封着用組成物特", 開平 9-227154
- 12) 発明者:杉本直樹, 真鍋恒夫, 伊藤節郎, 出願人:旭硝子株式会社, "ガラス組成物", 特開平 9-188544
- 13) 発明者:杉本直樹, 真鍋恒夫, 伊藤節郎, 出願人:旭硝子株式会社, "低融点ガラス", 特開平 8-183632

- 14) 発明者:弘井淳雄, 出願人:岩城硝子株式会社, “無鉛系低融点ガラス”, 特開平 6-263478
- 15) 発明者:ヘザー・ポエック, ニコラス・フランシス・ボレリー, ジョージ・ビジェロー・ハーレス, 出願人:コーニング・インコーポレイテッド, “褐変しない陰極線管ガラス”,特開平 8-277140
- 16) 発明者:リチャード・シー・マーロー, アール・ブルース・ビダルフ, 出願人:オスラム・シルバニア・インコーポレーション, “鉛および砒素を含まない耐ソラリゼーションガラス” 特開平 8-325031
- 17) 発明者:バールソロメウス・フィルマー, 出願人:フィリップ・エレクトロニクス・ヌムローゼ・フェンノートジャップ, “電灯用ガラス組成物” 特開平 6-206737
- 18) 発明者:白井寛, 大崎康子, 真鍋恒夫, 出願人:旭硝子株式会社,, “無鉛フリット組成物”, 特開平 9-208259
- 19) 発明者:ヤコブ・ホーマダリー, 出願人:イー・アイ・デュポン・ヌムール・アンド・カンパニー, “無カドミウムかつ無鉛ガラス組成物および厚膜ペースト組成物” 特開平 8-67533
- 20) 発明者:山中俊郎,出願人:日本電気硝子株式会社, “絶縁用ガラス組成物”特開平 9-268026
- 21) 発明者:山中俊郎,出願人:日本電気硝子株式会社, “ビスマス系ガラス組成物” 特開平 9-278483
- 22) 発明者:内藤孝, 鈴木康隆, 滑川孝, 山本浩貴, 元脇成久, 高橋研, 西高志, 出願人:株式会社日立製作所, “耐アルカリ性低融点ガラス及びそれを用いた廃棄物の処理方法” 特開平 10-101365
- 23) 発明者:吉田昌弘, 幡手泰雄, 上村芳三, 皿田二充, 本田知之, 出願人:ヤマト電子株式会社, 吉田昌弘, 幡手泰雄, “封着加工用無鉛ガラス材とこれを用いた封着加工物及び封着加工方法”, 特許登録 3914245 (2007)
- 24) 発明者:菊谷武民, 出願人:日本電気硝子株式会社, “バナジウムリン酸系ガラス”, 特開平 2006-342044
- 25) Y.Katsuya, “PDP 用材料の技術動向”, 日立化成テクニカルレポート No.33, p.5-16 (1999)
- 26) L.Koudelka, P.Mosner, “Borophosphate glass of the ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system”, *Mater. Lett.*, Vol.42, p.194-199 (2000)
- 27) 日本セラミックス協会編, “セラミック工学ハンドブック“, 技報堂出版, p.114-144 (2002)

## 第2章

- 1) K.H.Sun, “Fundamental condition of glass formation”, *J. Am.Ceram.Soc.*, Vol.30, p.277-281 (1947)
- 2) 山根正之, “はじめてガラスを作る人のために”, 内田老鶴圃 (1989) p.149
- 3) 吉田昌弘, 幡手泰雄, 上村芳三, 田二充, 徳留政隆, 前園潤二, “封着加工用無鉛低融点ガラス”, 特開 2003-192378 (2003)
- 4) 山根正之, 安井至, 和田正直, 国分可紀, 寺井良平, 近藤敬, 小川普永編, “ガラス工学ハンドブック”, (1999) p.25
- 5) 吉田昌弘, 徳留正隆, 池島靖浩, 上村芳三, 幡手泰雄, 皿田二充, 甲原好浩, “ $B_2O_3$ -ZnO-BaO- $TeO_2$  および  $B_2O_3$ -ZnO-BaO- $Bi_2O_3$  系鉛フリー封着ガラスの開発”, *無機マテリアル学会誌*, Vol.12, p.184-190, (2005)

## 第3章

- 1) 日高隆太, 吉田昌弘, 幡手泰雄, 甲原好浩, “環境負荷低減下を目指した  $Li_2B_4O_7$ -ZnO-BaO 系封着加工用鉛フリーガラスの開発”, *無機マテリアル学会誌*, Vol.13, p.190-196, (2006)
- 2) 日高隆太, 吉田昌弘, 幡手泰雄, 吉中忠, 甲原好浩, 皿田二充, “ $Li_2B_4O_7$ -ZnO- $KPO_3$  系封着加工用鉛フリーガラスの特性評価”, *化学工学論文集*, Vol.33, No.3, p.267-272, (2007)
- 3) 山根正之, “はじめてガラスを作る人のために”, 内田老鶴圃, (1989) p.149
- 4) 山根正之, 安井至, 和田正直, 国分可紀, 寺井良平, 近藤敬, 小川普永編, “ガラス工学ハンドブック”, (1999) p.25
- 5) A.Hayashi, M.Nakai, M.Tatsumisago, T.Minami, “Structure and properties of glasses in the system  $Li_2O$ - $SnO$ - $B_2O_3$ ”, *C. R. Chimie*, Vol.5, p.751-757 (2002)

## 第4章

- 1) 発明者:吉田昌弘, 本田知之, 幡手泰雄, 上村芳三, 皿田二充, 岩下正弘, 出願人:ヤマト電子株式会社, 吉田昌弘, 幡手泰雄, “封着加工用無鉛ガラス材とこれを用いた封着加工物及び封着加工方法”, 特開 2003-41695 (2003)
- 2) 吉田昌弘, 日高隆太, 幡手泰雄, 吉中忠, 甲原好浩, 皿田二充, “環境負荷低減下を目指した  $V_2O_5$ -ZnO- $TeO_2$  系封着加工用鉛フリーガラスの作成”, *無機マテリアル学会*, Vol.14, p.207-213 (2007)

- 3) 吉田昌弘, 吉中忠, 日高隆太, 幡手泰雄, 皿田二充, 甲原好浩, “ $V_2O_5$ -ZnO-BaO- $P_2O_5$ 系金属酸化物より構成される封着加工用鉛フリーガラスの特性評価”, *化学工学論文集*, Vol.31, No.5, p. 372-376 (2005)
- 4) T.Konishi, T.Hondo, T.Araki, K.Nishio, T.Tsuchiya, T.Matsumoto, S.Suehara, S.Todoroki, S.Inoue, “Investigation of glass formation and color properties in the  $P_2O_5$ - $TeO_2$ -ZnO system“, *J. Non-Crystalline Solids*, Vol.324, p.58-66 (2003)
- 5) K.C.Cheng, F.R.Chen, J.J.Kai, “ $V_2O_5$  nanowires as a functional material for electrochromic device“, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol.90, p.1156-1165 (2006)
- 6) S.Ou, G.Xu, Y.Xu, K.N.Tu, “Optical fiber packaging by lead (Pb)-free solder in V-grooves“, *Ceramics International*, Vol.30, p.1115-1119 (2004)
- 7) S.Sindhu, S.Sanghi, A.Agarwal, V.P.Seth, N.Kishore, “Structural, optical, physical and electrical properties of  $V_2O_5 \cdot SrO \cdot B_2O_3$  glasses“, *spectrochimica Acta Part A*, Vol.64, p.196-204 (2004)
- 8) 吉田昌弘, 本田知之, 上村芳三, 幡手泰雄, 皿田二充; “ $V_2O_5$ -ZnO-BaO- $TeO_2$ の4成分金属酸化物からなる鉛フリー封着加工用ガラスの開発”, *化学工学論文集*, Vo.30, No.2, p.233-239 (2004)

## 第5章

- 1) 蛍光体同学会, “蛍光体ハンドブック“, オーム社, (1987) p.120
- 2) 岸野隆雄編“蛍光表示管”, 産業図書, (1990), p.30-40
- 3) 山根正之, “はじめてガラスを作る人のために”, 内田老鶴圃, (1989) p.149
- 4) 山根正之, 安井至, 和田正直, 国分可紀, 寺井良平, 近藤敬, 小川普永編, “ガラス工学ハンドブック”, (1999) p.25
- 5) 日本セラミックス協会編“セラミック工学ハンドブック“, 技報堂出版, p.114-144 (2002)
- 6) 電気学会放電ハンドブック出版委員会編, “放電ハンドブック”, オーム社, (1998) p. 6-15
- 7) 日本工業規格“JIS K 6852-1994 接着剤の圧縮せん断接着強さ試験方法”, (1994)