

学位論文の要旨

氏名 甲原 好浩

学位論文題目 低融性鉛フリーガラスの実用化に向けた開発

本論文は、封着加工用シールガラスに環境負荷物質である鉛を使用しない鉛フリーガラスの開発とその評価をまとめたものである。

第1章は、本研究の意義として封着加工用シールガラスが必要な理由と現在使用されている鉛ガラスの問題点とその解決方法について既往の鉛フリーガラスの研究内容についてまとめた。

第2章は、ホウ素系鉛フリーガラスの調製を行った。ホウ素系鉛フリーガラスとして、 B_2O_3 -ZnO-BaOの三成分系ガラスの調製を行った。その中で良好な流動性を示した30 wt% B_2O_3 -20 wt% ZnO-50 wt% BaOに対して第四成分として TeO_2 または Bi_2O_3 を添加して、四成分系ガラスの調製を行い、その特性の評価を実施した。特性評価は、ガラスの熱特性(ガラス転移点、軟化点、結晶化温度、熱膨張係数)の測定と構造確認を行った。その結果、三成分系では $450^\circ C$ 以上あったガラス転移点が、10 wt% B_2O_3 -6.7 wt% ZnO-16.7 wt% BaO-66.7 wt% TeO_2 又は66.7 wt% Bi_2O_3 の場合、 $350^\circ C$ 付近まで下がることと熱的安定性が $50^\circ C$ 以上向上することが確認された。また、本ガラス組成物で平面蛍光管を作成した結果1000時間以上の点灯が確認された。

第3章では、 $Li_2B_4O_7$ -ZnO-BaO系ガラスの調製とその評価を実施した。特性評価は、ガラスの熱特性(ガラス転移点、軟化点、結晶化温度、熱膨張係数)の測定と構造確認と封着確認を行った。その中で比較的大きな熱的安定性と良好な接着性を示した80 wt% $Li_2B_4O_7$ -20 wt% ZnOに対して KPO_3 を添加したガラスの開発とその特性の評価を実施した。特性評価は、ガラスの熱特性と構造確認、封着確認を行った。その結果、24 wt% $Li_2B_4O_7$ -6.0 wt% ZnO-70 wt% KPO_3 において先に開発した $Li_2B_4O_7$ -ZnO-BaO系ガラス以上の熱的安定性と良好な封着性が確認された。

第4章は、比較的高い軟化性を示すホウ素系ガラスに対し、低い軟化性を有するバナジウム系鉛フリーガラスの調製を行った。バナジウム系鉛フリーガラスの開発を行うにあたり、 V_2O_5 -ZnO-BaOの三成分系ガラスの調製と評価を行った。特性評価は、ガラスの熱特性(ガラス転移点、軟化点、結晶化温度、熱膨張係数)の測定と構造確認を行った。評価の結果、三成分系ガラスの中で60 wt% V_2O_5 -10 wt% ZnO-30 wt% BaOが最も優れた熱的安定性と低温軟化性を有していた。そこで比較的良好な特性を示した60 wt% V_2O_5 -10 wt% ZnO-30 wt% BaO系に TeO_2 又は P_2O_5 を第四成分として添加し四成分系ガラスの調製を行った。特性の評価は、ガラスの熱特性(ガラス転移点、軟化点、結晶化温度、熱膨張係数)の測定と構造確認と接着試験を行った。その結果、先の三成分系ガラスと比較すると低温軟化性には変化は無かったが、より優れた熱的安定性を持つ37.2 wt% V_2O_5 -6.2 wt% ZnO-18.6 wt% BaO-38 wt% TeO_2 及び46.2 wt% V_2O_5 -7.7 wt% ZnO-23.1 wt% BaO-23 wt% P_2O_5 の2種類のガラスが開発できた。その2種類のガラス組成径を使用し、平面蛍光管を作成した結果、1000時間以上の点灯が確認された。

第5章では第4章で調製した37.2 wt% V_2O_5 -6.2 wt% ZnO-18.6 wt% BaO-38 wt% TeO_2 及び46.2 wt% V_2O_5 -7.7 wt% ZnO-23.1 wt% BaO-23 wt% P_2O_5 の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、(1)シールガラスと被封着材との適合性を確認するフローボタンテスト、(2)焼成後のガラス内部の発泡確認、(3)被封着材同士の接合を行いフリットガラスの接着強度を確認する圧縮せん断強度試験を行った。先の3つの評価の結果、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リ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)を行った。リファレンスである鉛ガラスと比較した結果、ライフ試験で差が無いことが確認された。この結果、本論文で開発した鉛フリーガラスのシールガラスとしての長期信頼性は鉛ガラスと同等であることが確認された。

第6章は、本論文に記載した鉛フリーガラスに関する開発結果を総括した。

論文審査の要旨

報告番号	理工研 第268号	氏名	甲原 好浩
審査委員	主査	幡手 泰雄	
	副査	伊地知 和也	甲斐 敬美
		吉田 昌弘	
<p>学位論文題目 「低融性鉛フリーガラスの実用化に向けた開発」 (Development of practical use of low-melting lead-free glasses)</p> <p>審査要旨</p> <p>提出された学位論文及び論文目録等を基に学位論文審査を実施した。本論文は、封着加工用に広く使用されている鉛ガラスに代わる鉛フリーガラスとして酸化ほう素類を主成分としたホウ酸塩ガラスと五酸化バナジウムを主成分としたバナジン酸塩ガラスの開発とそのガラスの実用化に向けた研究にかいしてまとめたものであり、全文6章より構成されている。</p> <p>第1章は序論で、現在広く使用されている鉛ガラスの利点と問題点について総括し、鉛フリーガラスの既往の研究と、本研究の意義と目的について述べている。</p> <p>第2章は、ホウ素系鉛フリーガラスの調製を行いその特性の評価を実施している。特性評価は、ガラスの熱特性(ガラス転移点、軟化点、結晶化温度、熱膨張係数)の測定と構造確認を行い、その結果350℃程度のガラス転移点とガラスの安定性を示す熱的安定性が150℃以上を有するガラスであることが確認された。また、本ガラス組成物で平面蛍光管を作製した結果1000時間以上の点灯が実証された。</p> <p>第3章は、四ホウ酸リチウム系鉛フリーガラスの調製とその評価を実施した。特性評価は、ガラスの熱特性(ガラス転移点、軟化点、結晶化温度、熱膨張係数)の測定と構造確認と封着確認を行った。その結果、2章で調製されたホウ素系鉛フリーガラスと同等の熱的安定性と350℃以下のガラス転移点並びに良好な封着性を有するガラスであることが確認された。</p> <p>第4章は、バナジウム系鉛フリーガラスの調製と評価を行った。特性評価は、ガラスの熱特性(ガラス転移点、軟化点、結晶化温度、熱膨張係数)の測定と構造確認と接着試験を行った。その結果、第2章及び第3章で調製された鉛フリーガラスと同等以上の熱的安定性と封着性を有し、ガラス転移点においては更に低い300℃以下のガラスの調製に成功し、既存の鉛ガラスよりも更に低融性を有するガラスであることが示された。</p> <p>第5章で既存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を実用化に向けたシール特性の評価と実装レベルでの評価を実施した。シール特性としては、(1)シールガラスと被封着材との適合性を確認するフローボタンテスト、(2)焼成後のガラス内部の発泡確認、(3)被封着材同士の接合を行いフリットガラスの接着強度を確認する圧縮せん断強度試験を行った結果、既存の鉛ガラスと遜色のない接着性を有することが示された。また、実装レベルの評価は、(1)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、(2)外部からの衝撃に対する耐性を検証する耐圧試験、(3)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)を行い、既存の鉛ガラスと比較したいずれの結果においても同等の特性が示され、本論文で調製された鉛フリーガラスのシールガラスの代替としての性能を満足していることが確認された。</p> <p>これらの結果は、既存の鉛ガラスに代わる鉛フリーガラスの提案とその評価を行ったことは高く評価できる。</p> <p>以上本論文は、環境負荷物質である鉛を使用しない低優性鉛フリーガラスに関する開発とその実用化に向けた研究をおこなったものであり、工学的にその内容は高く評価できる。よって、審査委員会は博士(工学)の学位論文として合格と判断する。</p>			

最終試験結果の要旨

報告番号	理工研 第268号	氏名	甲原 好浩
審査委員	主査	幡手 泰雄	
	副査	伊地知 和也	甲斐 敬美
		吉田 昌弘	

最終試験は、平成20年2月4日午後1時半から1時間にわたり行われた。著者より30分間の論文の概要説明があった。概要の説明は、序論としての第1章の説明と論文の中核をなす第4章と第5章を中心に発表し、最後に簡潔に第6章の総括を行った。概要の説明の後、副査および発表会出席者との質疑応答が行われた。主な質問と回答は以下の様であった。

- ① 非晶質であることが前提に説明があったが、結晶質の問題点について質問がなされた。これに対して、シール用ガラスを使用する場合、作業工程として2度の焼成プロセスがあり、結晶性ガラスの場合、結晶が析出した温度以下では軟化流動しない性質があり、1度目の焼成プロセスの方が高い温度であれば2度目の焼成プロセスでは利用できないため、結晶質のガラスであれば使用用途が限定される可能性が高いとの回答がなされた。
- ② 熱特性の内、軟化点と結晶析出温度との差の重要性について質問がなされた。これに対して、シール用ガラスの重要な特性として広い作業マージンが要求される。作業マージンの指標として軟化点と結晶化開始温度の差が利用される。シールガラスの使用範囲は、一般的に軟化点から結晶化開始温度の範囲で使用される。従って、この二つの温度差が大きければ作業マージンの広いガラスといえる。反対にこの二つの温度差が小さければ作業マージンの狭いガラスである。広い作業マージンが望まれる理由としては、シールガラスは焼成炉で行われるため、作業マージンが狭いガラスであれば量産工程で焼成不具合の原因になる傾向にあるとの回答がなされた。
- ③ ガラスとフィラーを混合した時の泡の発生要因について質問された。これに対して、加熱することによりガラスとフィラーで反応が起こっている可能性は少なく、ガラスとフィラーの充填状態が起因している。仮に、ガラスとフィラーの反応であれば、どのような条件でも発泡が生じるはずであるが、ガラスとフィラーの粒度設計により発泡の状態が大きく変化することが確認されていることからガラスとフィラーの充填状態が影響していると考えられ、これまでの結果からガラスのフィラーの粒度設計が小さくなるほど発泡が抑制される点を考えると、ガラスとフィラーの充填状態が密になるほど有機成分の抜けが効率的に行われる傾向にあると回答がなされた。
- ④ 封着度をあらかじめ知る物性や特性について質問がされた。これまで、様々なシールガラスについて検討が行われおり、ガラスの特性の評価内容として、ガラス転移点、軟化点、熱膨張係数などの熱特性やヤング率、剛性率、ポアソン比等の機械特性等がガラスの開発過程で検討されているが、これらの特性は、作業条件の決定には有用なデータとして扱われるが、封着度を推測するデータにはなり得ない。従って、封着度を知る方法としては、実装レベルで使用しなければ判断することが出来ないと回答がなされた。
- ⑤ 実用化に向けた開発とビジネスとのギャップについて質問がなされた。実用化に向けた開発は、開発したシール用ガラスを最も効率的に使用するための条件の決定に使用されているが、ビジネスでは使用するユーザーによって変えられない条件等が多々あり、それに合わせた仕様変更が多々ある。また、シールガラスに関する絶対的な評価方法も無いため、ユーザーにより評価方法も多様に変化することが開発とビジネスが直接的にリンクしない要因になっていると回答がなされた。

上記の様に申請者の質問に対して明瞭かつ的確に回答した。これらの質疑応答のレベルは高いものであった。以上に基づき、4名の審査員は申請者が大学院博士後期課程修了者としての学力を有していると判断し、最終試験を合格と判断した。