

鉛フリー低融点ガラスの実用化に向けた研究開発

甲原 好浩*・吉中 忠**・日高 隆太**・吉田 昌弘***・幡手 泰雄***

皿田 二充****

Investigation and Development for Utility of the Low-melting Lead-free Sealing Glass

Yoshihiro KOUHARA, Tadashi YOSHINAKA, Ryuta HIDAHA, Masahiro YOSHIDA,
Yasuo HATATE and Tsugumitsu SARATA

Lead-free glasses with a low melting point and good chemical durability are desirable for the sealing process in the ceramic and electronic fields. In this study, V_2O_5 , ZnO , BaO , TeO_2 , P_2O_5 were chosen for development of low melting lead-free sealing glasses. The glass forming region, glass transition temperature, softening temperature, thermal stability, thermal expansion property, and X-ray properties were investigated in detail in the ternary (V_2O_5 - ZnO - BaO) and quaternary (V_2O_5 - ZnO - BaO - TeO_2 or P_2O_5) systems. It was exhibited that the lead-free glasses had good sealing property in some tests with a flat fluorescence lamp. Hence, the sealing properties of these lead-free glasses were showed an excellent performance as a substitute for the commercial lead sealing glass.

Keywords : lead-free glass, V_2O_5 - ZnO - BaO - TeO_2 (P_2O_5)glass, low-melting point glass ,Sealing glass, flat fluorescence lamp

1. 緒言

現在、エレクトロニクス産業を中心に、様々な電子部品・セラミック材料の封着材として使用されている。封着ガラス(シールガラス)は酸化ホウ素(BaO)-酸化鉛(PbO)系の鉛ガラスが主流である。封着ガラスの主な用途としては、回路のハイブリッド接合、プラズマディスプレイ基盤、シリコン

半導体、などの封着材として数多くの電子部品に適用されている¹⁾。鉛ガラスが使用される主な理由としては、低温軟化性(低融点性)・低熱膨張性を有するガラスである事に加え、封着ガラスに求められる良好な封着性及び流動性という封着ガラスに望まれる理想的な特性を有している²⁾。特に他の部分に負荷を掛けずに作業が行える低い温度が望まれる電子部品の封着材料として理想的なものとされている。また、鉛ガラスに含まれる酸化鉛の含有量に鉛ガラスの軟化温度が左右される為、広範囲の温度領域で利用されている。

2005 年 8 月 31 日受理

* 博士後期課程物質生産工学専攻

** 博士前期課程

*** 応用化学工学科

**** ヤマト電子株式会社

しかしながら、様々な分野で利用されている鉛ガラスであるが鉛ガラスの主成分である酸化鉛による人体や環境に与える有害性に関して問題が指摘され出した。主な有害性としては、酸化鉛が人体に摂取されると造血酵素障害例、赤血球中の変性血球の増加、ヘモグロビンの減少、脳中枢を犯して痴呆症を生じる等の有害性が報告されている³⁾。その様な懸念が生じる理由としては、電子デバイスの封着・封止材として鉛ガラスを使用した電子機器の廃棄に際し、有害物質が含有された部分のみを除去・回収し処分することは容易なことではない。それ故、それらの廃棄方法としてほとんどの地域で埋め立て処分が主流となっている。従って、酸性雨等により鉛が地下に浸透し、土壤汚染、地下水汚染にもつながることが問題視されている。一方、世界的な流れとして欧米などの先進国を中心に六価クロム・鉛・水銀などの特定有害物質の使用の制限若しくは全面撤廃の方向にメーカーを中心に向かっている。このような背景から、現在使用されている鉛系封着加工用ガラスの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)の開発が現在緊急の課題である。

そこで本研究では、次世代ディスプレイとして注目を集めているプラズマディスプレイ及び環境負荷を軽減させた次世代蛍光灯(図 1)等の封着加工用に最適な低融点鉛フリーガラスの開発及びそれを利用した製品の開発・量産化に向けた製造工程の確立を目的とする。

2. 実験

2.1 鉛フリーガラスの調製

原料金属酸化物(V_2O_5 , ZnO , BaO は和光純薬(株)の特級試薬を使用)の仕込み重量が 15g になるように調製した。各金属酸化物は、0~100wt%- V_2O_5 , 0~60wt%- ZnO , 0~60wt%- BaO の範囲で 34 個(V-1~34)の異なる鉛フリーガラスを調製した。各金属

酸化物を所定の配合割合で十分に混合したものを白金るつぽに入れ、電気炉内にて 1000℃, 1h 溶解を行った。その後、融液をアルミナボートに流し込み、ガラス棒を作成した。大気中で自然冷却後、ガラス棒をスタンプミルにて粉碎し、粒子サイズを 100 μm 以下に分級した。

2.2 鉛フリーガラスの熱物性測定

調製した鉛フリーガラスのガラス転移点(T_g), 軟化点(T_f), 結晶化開始温度(T_x)を示差熱分析装置(TG8120 (株)理学)を用いて測定した。測定条件は全て昇温速度 10℃・min⁻¹, で 25~600℃の範囲で測定した。標準試料には、 α - Al_2O_3 を用いた。

2.3 粉末 X 線回折法(XRD)による構造確認

調製した鉛フリーガラスの構造確認を粉末 X 線回折(XRD)装置(ガレガーフレックス 2013 型, 理学電機製)を用いて測定を行った。走査速度は、2°・min⁻¹で行った。

2.4 熱膨張係数測定

調製した鉛フリーガラス及び熱膨張を調整するために添加する低熱膨張特性を有するセラミックフィラー(ケイ酸ジルコニウム)を混合した鉛フリーガラスフリットの熱膨張係数は熱機械分析装置(TMA-60 島津製作所(株))を用いて測定した。測定に使用したサンプルは 5×5×20mm 以下の寸法からなる四角柱で行った。30~250℃までを 5℃・min⁻¹で昇温させ、熱膨張係数 α を求めた。

2.5 ソーダライム板ガラスの張り合わせ試験

図 1 に封着実験の手順を概略図として示す。封着実験は 2 枚のソーダライムガラスを張り合わせることで評価した。粉末ガラスにシンナー(アクリル樹脂等を α -ターピネオール等の有機溶剤に溶

解したもの)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 20:5 の混合比で調整した。調製したガラスペーストを板ガラス 1 枚の上に均一になるように塗布し、ペースト中の脱バインダーを行うために板ガラスを電気炉でガラス転移点付近の温度で 30 分間仮焼成を行った。その後、電気炉から取り出したガラスの上に、塗布を行っていない板ガラスを重ね、クリップで固定し、再度電気炉で 10 分間張り合わせ(本焼成)を行った。

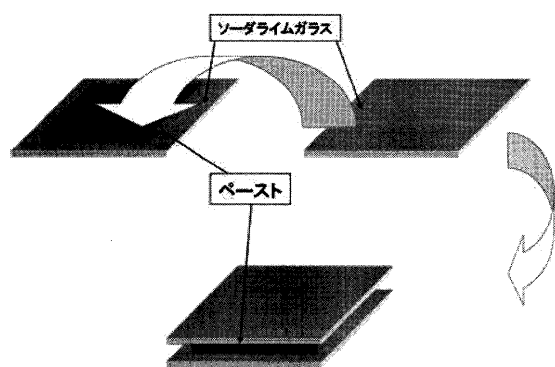


図 1 張り合わせ試験の概略図

2.6 第四成分(P_2O_5 及び TeO_2)の添加

2.1 で調製し、良好な熱特性(低ガラス転移点及び低熱膨張性)を示した V_2O_5 -ZnO-BaO 系ガラスに第四成分金属酸化物である P_2O_5 及び TeO_2 を添加し V_2O_5 -ZnO-BaO- P_2O_5 系及び V_2O_5 -ZnO-BaO- TeO_2 系ガラスを調整した。調製したガラスの物性評価方法は、2.2-2.4 の操作方法に従い、張り合わせ実験は 2.5 の操作条件に従った。

2.7 サーマルショック試験

市販されている平面蛍光管の主な用途として冷蔵・冷凍庫のような氷点下以下のものから乾燥機のような高い温度の機器のような広い温度で使用されている。その為、既存の平面蛍光管に適用するには大きな温度差の環境であっても耐えうるだ

けの特性が求められる。そこで今回最適化を行った鉛フリーの封着ガラスとして

YEV8-3111 (V_2O_5 -ZnO-BaO- TeO_2 系ガラス)、

YEV3-4003 (V_2O_5 -ZnO-BaO- P_2O_5 系ガラス)、

鉛系封着ガラスとして

LS-0118(日本電気硝子(株))

で小型平面蛍光管を 10 本作成し、その中から任意に 4 本ずつ抜き取り、95℃以上の熱湯に 5 秒以上浸した直後に 5℃以下の氷水に 5 秒以上浸す。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外観及び点灯確認を行い、15 サイクル達成で合格とした。(操作方法は図 2 を参照)

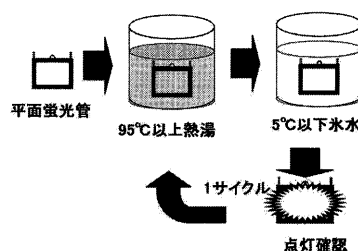


図 2 サーマルショック試験の概略図

2.8 耐圧試験

車載用ランプとして設計された次世代蛍光灯である本平面蛍光管の使用用途として自動車・電車などの様々な乗り物への搭載が期待される。そこで、2 つの鉛フリーガラスで作成した平面蛍光管のいずれが耐圧性に優れているか検証する。YEV8-3111, YEV3-4003 で中型平面蛍光管を 20 本作成し、その中から任意に 10 本抜き取り、圧力釜中に入れた。その後、規定の圧力にあるまで空気を送り込んだ。規定の圧力になったら 3 分間以上保持した。その後、釜の圧力を抜き平面蛍光管を取り出した。取り出した平面蛍光管の外観確認を行い、外観における異常(フロント若しくはバックガラスの割れ・封着面の剥れ等)が確認されなければ、

平面蛍光管の点灯確認を行い不点灯や異常放電が生じなければ合格とした。10 本中 1 本でも不合格のものが発生すれば NG とした。合格した平面蛍光管は再度釜に入れ、圧力は 1.0kg/cm^2 毎に増やし平面蛍光管に異常が生じる又は 4.0 g/cm^2 まで行った。(操作の概略図を図 3 に示す。)

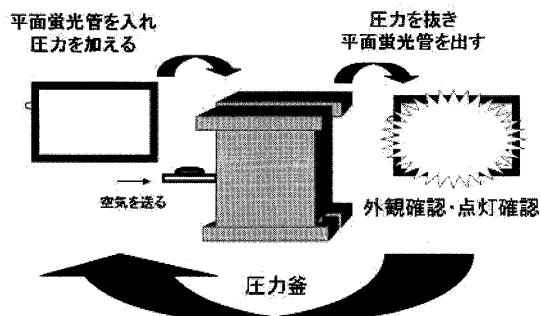


図 3 耐圧試験の概略図

2.9 ライフ試験及び高温高湿試験

前項で作成した 20 本から耐圧試験に用いた 10 本以外から任意に 1 本ずつ抜き取り、ライフ試験では 70°C の恒温槽内にインバーターを用いて連続点灯試験を行った。高温高湿試験では点灯を行わず温度 60°C 、湿度 93% の恒温恒湿槽に設置した。両試験共に所定の時間で点灯を停止し槽から取り出し、30 分以上自然冷却し光学測定を行った。光学測定は輝度計 LS-100 を使用した。入力電圧 $13 \pm 0.1\text{V}$ にて初期輝度の 50% 以下になるまで試験を行った。(操作手順の概略図を図 4 に示す。)

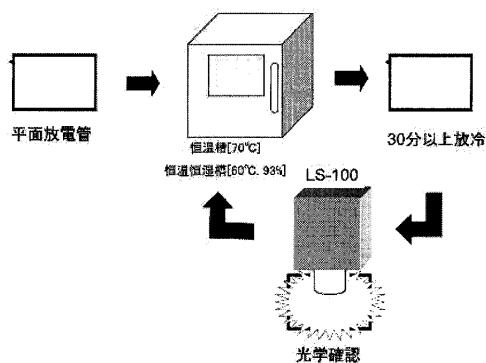


図 4 連続点灯(高温高湿放置)試験の操作手順

3.結果及び考察

3.1 V_2O_5 - ZnO - BaO 系ガラスの実験結果

三成分系の金属酸化物からなるガラスを調整し、熱特性の分析及び張り合わせ試験等の結果を経て得られたバナジン酸塩ガラスの結果を図 5 に熱膨張測定結果を図 6 に示す。三角線図中に示す◇内の数字はガラスの組成ナンバーを示し、◇の下に示す数字が図 5 はガラス転移点・図 6 では熱膨張係数を示す。10wt% ずつ三成分の配合を変え作成したガラス組成の中で非晶質ガラスとして得られた配合を赤い線で示している。その結果、 V_2O_5 :40~80wt%, ZnO :0~50wt%, BaO :10~60wt% で配合した組成系で良好な非晶質ガラスが得られた。その中で良好な張り合わせ強度を示した V-8 系と最も低融点性と低熱膨張性を有している V-20 系に着目した(図 5 及び 6 参照)。

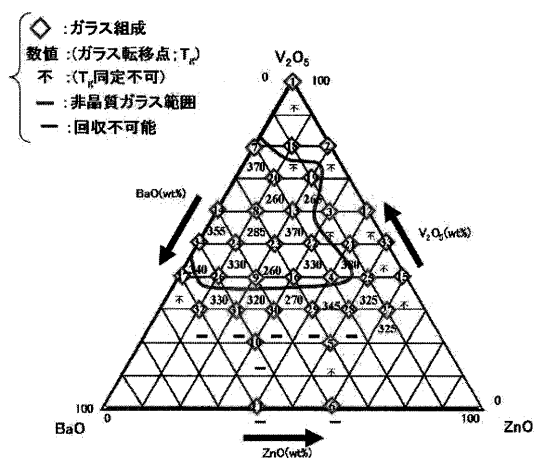


図 5 V_2O_5 - ZnO - BaO 系ガラスのガラス転移点

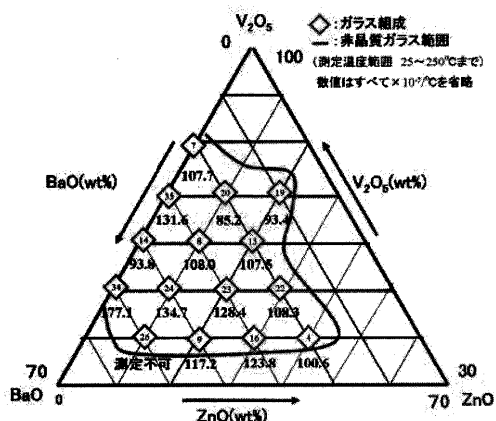


図6 V₂O₅-ZnO-BaO 系ガラスの熱膨張測定結果

V₂O₅-ZnO-BaO 成分系でガラス転移点が 300℃以下の低融点ガラスが複数開発できた。しかしながら、そのほとんどはガラスの作業温度の領域に影響を及ぼす熱的安定性 ΔT が 100℃以下となっている。つまり鉛ガラスの様な広範囲での利用が期待できなく限られた範囲での適用のみになる事を意味する。そこでより広い範囲で利用できる鉛フリーガラスを開発する為に第四成分として酸化テルル及び五酸化ニリンを添加した結果、酸化テルルを添加したガラスでは、V₂O₅:28~56wt%, ZnO:0~40wt%, BaO:7~42wt%, TeO₂:30~40wt%・五酸化ニリンを添加した系のガラスでは、V₂O₅: 28~56wt%, ZnO: 0~40wt%, BaO:7~42wt%, P₂O₅:20~40wt%であれば熱的安定性 ΔT の増加と共に良好な封着性が得られた。その中で最も良好な物性を示した 37wt%V₂O₅-6.2wt%ZnO-18.6wt%BaO-38wt%TeO₂ 系ガラスの熱膨張係数をケイ酸ジルコニウムをフィラーとして添加し調整した YEV8-3111 と 51.8wt%V₂O₅-7.4wt%ZnO-14.8wt%BaO-26wt%P₂O₅ 系ガラスの熱膨張係数を同様にケイ酸ジルコニウムをフィラーとして添加し調整した YEV3-4003 を作成し、その特性データを表 1 に示す。また、この結果より既存の鉛ガラスの作業領域と今回開発した鉛フリーガラスの作業領域の比較図を図 7 に示

す。この結果より、既存の鉛ガラスが作業を行っている 350~500℃の領域で作業することが可能な鉛フリーガラスの開発に成功したと考えられる。

表 1 鉛フリーガラスにおける物性値

	YEV8-3111	YEV3-4003
ガラス転移点[℃]	294	323
軟化点[℃]	309	340
結晶化開始温度[℃]	425	495
ΔT [℃]	131	172
α [$\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$]	62-68	60-65

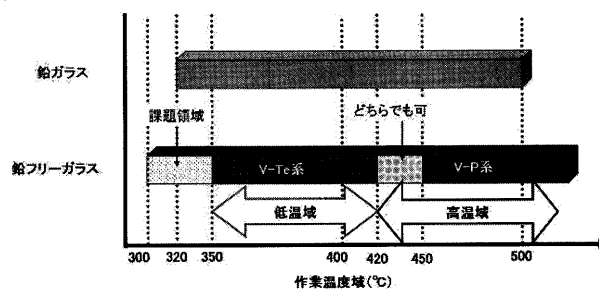


図 7 鉛ガラスと V₂O₅-ZnO-BaO-TeO₂(P₂O₅)系ガラスの作業温度領域の比較

3.2 サーマルショック試験結果

サーマルショック試験の結果を表 2 に示す。結果より、今回開発を行った 2 種類の鉛フリーガラス(YEV8-3111 及び YEV3-4003)で作成した平面蛍光管と既存の鉛ガラスフリットを使用した蛍光平面管を比較しても遜色のない特性を有している事が確認できた。従って、急激な温度変化に対する耐性としては鉛ガラスと同等の性能を有していることが考察できる。

表 2 サーマルショック試験結果の比較

	サンプル数	合格数	評価
LS-0118	4	4/4	合格
YEV8-3111	4	4/4	合格
YEV3-4003	4	4/4	合格

3.3 耐圧試験結果

耐圧試験の結果を表 3 に示す。結果より、平面蛍光管の様なランプに求められる耐圧値としては 2.0kg/cm^2 と考えられている。従ってその値に関しては YEV8-3111 及び YEV3-4003 共にその 2 倍以上の性能を有していることが確認された。このことから、現在平面蛍光管のようなランプ等に使用されている鉛ガラスの代替としてこの 2 つの鉛フリーガラスが十分に利用できることが分った。

表 3 耐圧試験結果の比較

	1.0	2.0	3.0	4.0	評価
YEV8-3111	OK	OK	OK	OK	合格
YEV3-4003	OK	OK	OK	OK	合格

単位: kg/cm^2

3.4 ライフ試験及び高温高湿試験結果

ライフ試験における輝度及び色度の経時変化を図 8 及び図 9 に、高温高湿試験における輝度と色度の経時変化を図 10 及び図 11 にそれぞれ示す。結果より輝度では YEV8-3111 と YEV3-4003 を比較すると、時間の経過と共に徐々に減少していることが確認できる。この主な理由としては、平面蛍光管を常時点灯している為に蛍光体が劣化したことが原因であると考えられる。しかし、その減少も 500 時間を境にほとんど減少していないことが確認できた。

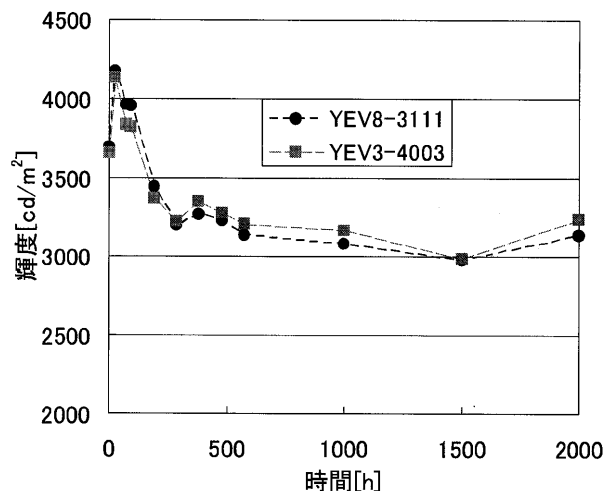


図 8 ライフ試験における輝度の経時変化の比較

(輝度 cd/m^2 : 単位面積当たりの光の強さを示す)

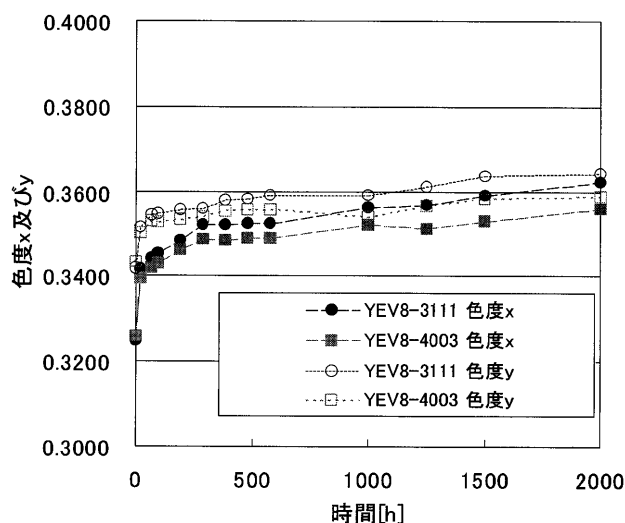


図 9 ライフ試験における色度の経時変化の比較

1500 時間で YEV8-3111 と YEV3-4003 のいずれ共に輝度が減少しているが、2000 時間では増加している。この結果より 1500 時間における測定結果は装置による測定誤差であると考えられる。一方、色度 x, y (色度: 光の三原色, 赤・緑・青に関して数値化した値であり、基本式として $x+y+z=1$ で定義される。) について点灯時間の経過に伴い増加していることが確認できる。その理由としては、常時点灯している為に蛍光体が劣化し、平面蛍光管

から出される色彩が劣化した事が原因であると考えられる。しかしながら、その色彩に関しても肉眼で確認する限りでは初期との差は明確には分らない。従って、平面放電管の連続点灯による輝度及び色度の変化は平面放電管の使用過程で生じる蛍光体の劣化であり、封着ガラスのスローリークによる変化ではないと考えられる。従って、2000時間経過しただけであるが、YEV8-3111 及び YEV3-4003 共に封着ガラスとして十分な性能を有していると考えられる。

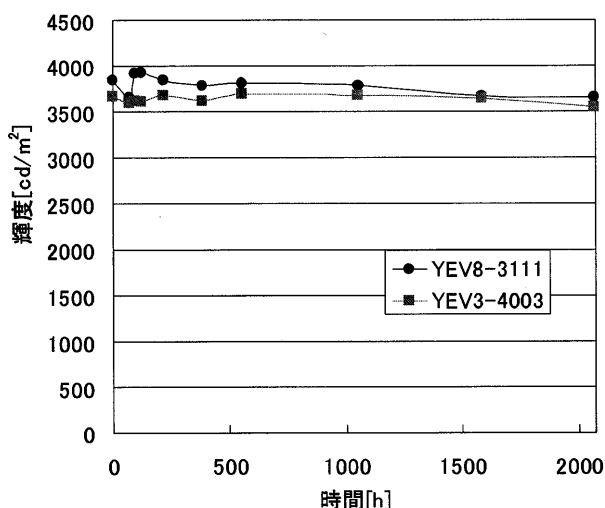
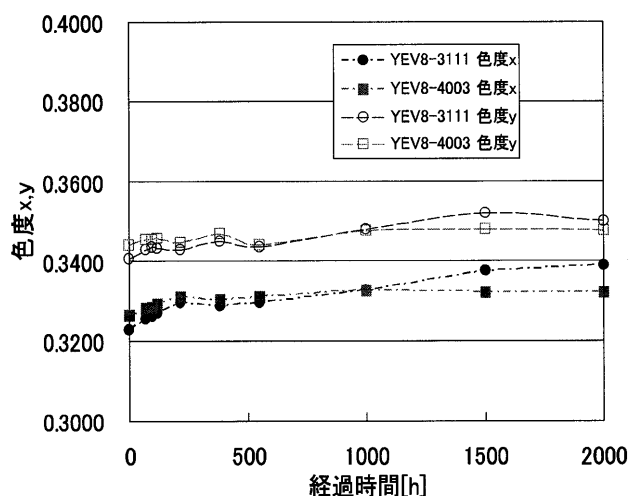


図 10 高温高湿試験における輝度の経時変化



・ 図 11 高温高湿試験における色度の経時変化

高温高湿試験における輝度に関してはライフ試験の場合と比較すると YEV8-3111 及び YEV3-4003 のいずれも初期輝度と比較してもほとんど減少が確認されなかった。この理由としては、常時点灯していないため放電による蛍光体の劣化等が生じないことが原因であると考えられる。しかし、YEV8-3111 と YEV3-4003 共に 1500 時間以降で輝度が減少する傾向にある。この原因としては、常時点灯の時とは異なるが、60℃、93%という過酷な条件である為蛍光体が劣化したものと考えられる。また、色度 x, y について比較すると時間の経過と共に上昇していることが確認された。しかしながら、x, y 共にライフ試験の場合に比べその上昇幅は少ない結果となった。その理由としては、ライフ試験のように常時使用しているわけではないため、ランプ点灯における色彩の変化が現れていないことが考えられた。

4. 結言

低融点鉛フリーガラスの実用化に向けた研究開発において以下のような結果が得られた。

1. 本研究では調製した鉛フリーガラスは、 V_2O_5 :28~56wt%, ZnO :0~40wt%, BaO :7~42wt%, TeO_2 :30~40wt%及び V_2O_5 : 28~56wt%, ZnO : 0~40wt%, BaO :7~42wt%, P_2O_5 :20~40wt%の 2 成分で優れた封着性を有するシールガラスの開発に成功した。
2. 開発した YEV8-3111 及び YEV3-4003 共に既存の鉛ガラスと比較すると同等の封着性能を有するガラスであることが確認できた。
3. YEV8-3111 及び YEV3-4003 共にライフ試験と高温高湿試験を行っても2000時間程度ではランプの劣化は確認できなかった。

参考文献

- 1) Busio, M. and O. Steigelman; “New frit glasses for displays”, *Glatech. Ber. Glass Sci. Technol.*, 73(10) 319-325(2000)
- 2) Liang Wen, Cheng jijian and Zhou Meifang; “Improvement of moisture resistance of sealing glass by surface coating”, *Glass Technol.*, 40(6), 184-186(1999)
- 3) Ogihara, S; “Environmental prescriptions and countermeasure for lead-containing glasses”, *New Glass*, 13(3), 33-35(1998)
- 4) Sun, K. H; “Fundamental condition of glass formation”, *J.Am. Ceram Soc.*, 30, 277-281(1947)
- 5) 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*, 第 30 卷, 第 2 号, pp.233-239 (2004)
- 6) 吉田昌弘, 徳留政隆, 池島靖浩, 上村芳三, 幡手泰雄, 皿田二充, 甲原好浩; “ B_2O_5 -ZnO-BaO- TeO_2 および B_2O_5 -ZnO-BaO- Bi_2O_3 系封着加工用鉛フリーガラスの開発”, *J.Soc.Ing.Mater.Jap.*, Vol.12, pp.184-189 (2004)
- 7) 岸野隆雄編著, “蛍光表示管”, 産業図書 (1990)
- 8) 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)