

電子デバイス封着用無鉛低融点ガラスの開発

徳留 政隆* 皿田 二充** 前園 潤二*** 吉田昌弘**** 上村芳三*****

幡手泰雄**** 岩下正弘*****

PREPARATION OF LEAD-FREE AND LOW-MELTING POINT GLASSES FOR SEALING TECHNIQUE

Masataka TOKUDOME* Tsugumitsu SARATA** Junji MAEZONO*** Masahiro YOSHIDA****
Yoshimitsu UEMURA***** Yasuo HATATE***** Masahiro IWASHITA*****

The sealing glass is utilized as a sealing material in various electronic components. Recently, the interest to the lead-free system glass has been increasing rapidly, because serious damage of lead to a human body and an environment was worried. The removal of lead from the sealing glass is a demanded technology in the field of electronic industry. The sealing glass is important to possess both low-melting temperature and low-thermal expansion. It is also important that the sealing glass is excellent in an adhesive property.

In this study, the lead-free glasses with various compositions were prepared, and the good glass formation region as a lead-free sealing glass was decided. The evaluation of physicochemical properties such as a glass transition point (T_g), a softening point (T_f), and a SEM observation were quantitatively carried out. We found that it was able to prepare the lead-free sealing glass, which is equivalent to the lead one.

Keywords: lead-free glass, low-melting point, sealing glass, low-thermal expansion

1. 緒言

封着用ガラスは、様々な電子部品の封着剤として利用されている(特に、本研究に於いては、蛍光管用の封

着用ガラスについて検討を行う)。現在、製造されている蛍光管等の封着用ガラスには主原料として酸化鉛(PbO)が使用されている。これを含むガラス(鉛ガラス)は、低温軟化性(低融点)や低熱膨張率、また、接着性および封止性に優れている、といった特徴を持っているので、電気用ガラスの重要な成分となっている。^{1,2)}

鉛系ガラスとは、一般に PbO の量が多いほど低融点となる。被封着材料(平面蛍光管)の熱影響を低減するためガラスの封着温度は、できるだけ低い方が望ましく、ガラス中により多量の PbO が必要となる。このため化学

2001年 8 月 31 日受理

- * 博士前期課程応用化学工学専攻
- ** 博士後期課程応用化学工学専攻
- *** 工学部応用化学工学科
- **** 応用化学工学科
- ***** ヤマト電子(株)

的耐久性が悪い金属鉛が析出するなどの問題もある。また、鉛ガラスを含んだ電子部品等を廃棄処分する際には、鉛の漏出による環境汚染が懸念され大きな問題となっている。さらに、この酸化鉛は、誤って人体に摂取された場合、有毒性を示す物質であるため、平面蛍光管製造に携わる作業員の鉛の曝露による中毒なども懸念されている。

近年、これらの問題への対応などから、無鉛系ガラスへの関心が高まってきている。しかし現段階では、プロセス条件、接着性や強度など製品の信頼性の点で満足出来ず、未だ鉛ガラスの代替品として実用化された例はほとんどない。

そこで、本研究においては、製品の信頼性も十分に満たす無鉛系ガラスの調製を行い、現在、平面蛍光管(図1)の封着用ガラスとして利用されている鉛系ガラスとの代替材料を開発することを目的とする。

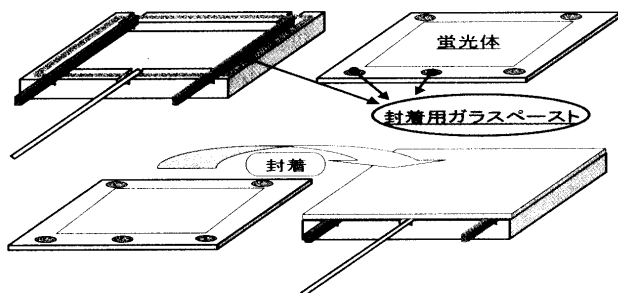


図1 平面蛍光管模式図

2. 実験方法

2.1. 原料

表1に本実験で使用した金属酸化物を示す。

表1 原料金属酸化物

【B ₂ O ₃ 系】		
B ₂ O ₃	ZnO	BaO

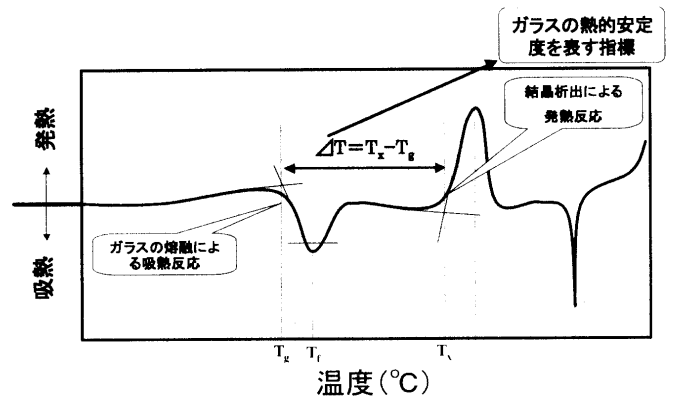
2.2. 低融点ガラスの調製

表1の原料金属酸化物を所定の組成で、十分混合させたものを白金るつぼに入れ、焼成炉(約1,000℃)で30~60分間焼成した。その後、素早くるつぼを取り出し、

融けた低融点ガラスをアルミナボートに流し込み、ガラスバーを作成した。その後、ガラスバーは、自動乳鉢にて粉碎し、物性評価用の粉ガラスを得た。

2.3. DTA 測定

示差熱分析装置(DTA)を用いてT_g(ガラス転移点)、T_i(軟化点)およびT_x(結晶析出開始温度)を測定した。測定は、全て昇温速度10℃/minで常温~600℃まで昇温して行った。リファレンスには、α-アルミナを使用した。図2に一般的なDTA曲線を示す。



T_g:ガラス転移点 T_i:軟化点 T_x:発熱開始温度

図2 一般的なDTA曲線

2.4. XRD 測定

ガラスの結晶化状態を確認するために、X線回折装置(XRD)を用いて構造解析を行った。

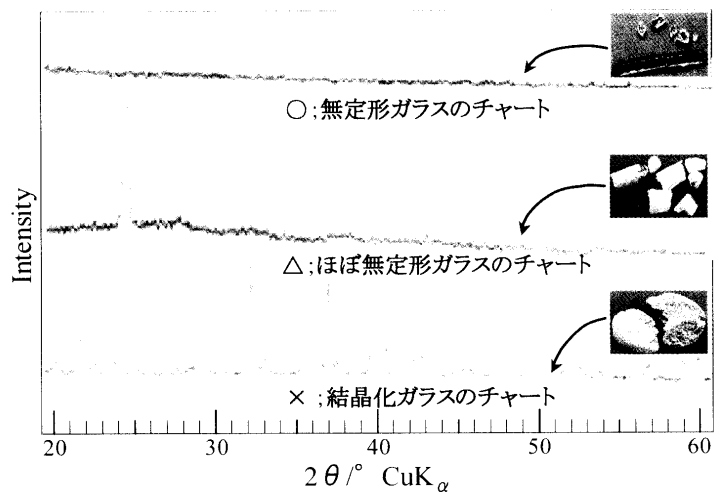


図3 XRDチャート

図 3 に、無定形ガラス・ほぼ無定形ガラス(一部結晶化)・結晶化ガラスについての XRD チャート及び、それらのチャートを示すガラスの熔融状態の写真を示す。この測定により、調製したガラスが、無定形(非結晶)であるか、分相化しているか、結晶化しているかを判別し、良好なガラスが得られる領域の決定を行った。

2.5. 封着実験

物性評価(DTA 測定及び XRD 測定)の結果から、良好と思われるガラスを用いて封着実験を行った。封着手順を 1)-4) に示し、封着行程の模式図を図 4 に示す。

- 1) 粉ガラスをシンナーと適量ずつ混合させ、ガラスペーストを調製する。
- 2) 調製したガラスペーストを板ガラスに均一に塗布する。
- 3) ガラスペーストを塗布した板ガラスを焼成炉で、550℃で 30 分間仮焼成を行う。
- 4) その後、焼成炉から取り出した板ガラスにガラスペーストを塗布していない板ガラスを重ねて、クリップで固定し再び焼成炉に入れ、600℃で 60 分間本焼成(封着)を行う。

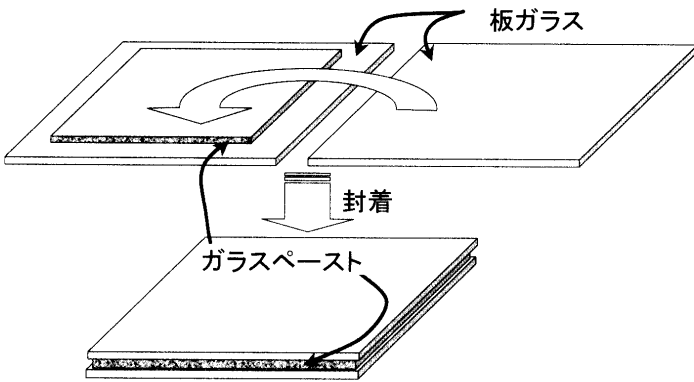


図 4 封着実験の行程

3. 結果と考察

3.1. 低融点ガラスの調製

原料供給量とガラス回収量からガラス回収率を求めた。その結果を図 5 の三角線図に示す。また、図 3 の

○・△・×の記号と図 5、図 7 の○・△・×の記号は対応している。

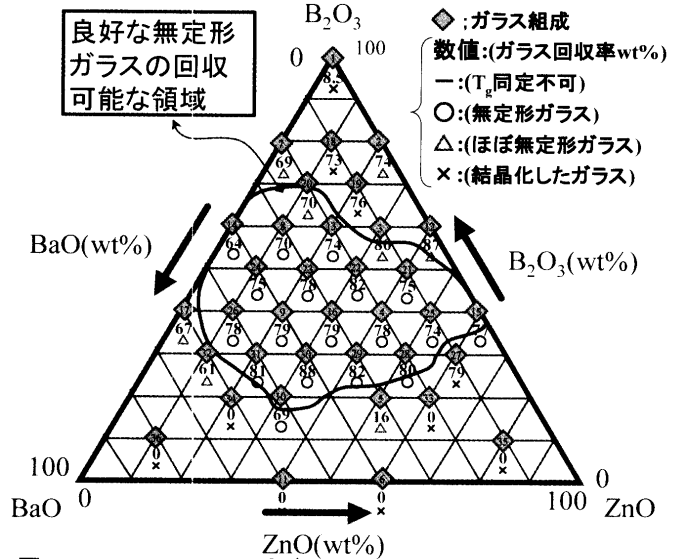


図 5 B₂O₃-BaO-ZnO 系ガラスの回収率及び XRD 測定結果からのガラス化領域

3.2. DTA 測定

それぞれのサンプルの T_g(ガラス転移点)および T_f(軟化点)、T_x(結晶析出開始温度)の測定結果およびΔTの値を表 2 に示す。

表 2 ガラス転移点(T_g)測定および X 線分析結果

	T _g (C)	T _f (C)	T _x (C)	ΔT=T _f -T _g	X線分析	析出結晶
市販鉛ガラス	309	324	480	480	無定形	—
Pb-1鉛ガラス	302	320	432	130	無定形	無し
Pb-2鉛ガラス	294	316	451	157	無定形	無し
B-1	同定不可	同定不可	同定不可	同定不可	結晶化	B ₂ O ₃
B-2	(600以上)	(600以上)	(600以上)	同定不可	ほぼ無定形	B ₂ O ₃
B-3	562	578	(600以上)	(38以上)	ほぼ無定形	B ₂ O ₃
B-4	540	565	(600以上)	(60以上)	無定形	無し
B-5	482	503	575	93	ほぼ無定形	ZnO
B-6	同定不可	同定不可	同定不可	同定不可	結晶化	ZnO, BaO
B-7	(600以上)	(600以上)	(600以上)	同定不可	ほぼ無定形	B ₂ O ₃
B-8	564	572	(600以上)	(36以上)	無定形	無し
B-9	530	560	(600以上)	(70以上)	無定形	無し
B-10	465	485	550	85	無定形	無し
B-11	同定不可	同定不可	同定不可	同定不可	結晶化	ZnO, BaO
B-12	565	588	(600以上)	(35以上)	ほぼ無定形	B ₂ O ₃
B-13	550	582	(600以上)	(50以上)	無定形	無し
B-14	570	592	(600以上)	(30以上)	無定形	無し
B-15	557	575	(600以上)	(43以上)	無定形	無し
B-16	535	570	(600以上)	(65以上)	無定形	無し
B-17	445	450	477	32	ほぼ無定形	BaO
B-18	541	571	(600以上)	(59以上)	結晶化	B ₂ O ₃
B-19	564	583	(600以上)	(36以上)	結晶化	B ₂ O ₃
B-20	542	575	(600以上)	(58以上)	ほぼ無定形	B ₂ O ₃
B-21	555	592	(600以上)	(45以上)	無定形	無し
B-22	550	587	(600以上)	(50以上)	無定形	無し
B-23	554	590	(600以上)	(46以上)	無定形	無し
B-24	556	591	(600以上)	(44以上)	無定形	無し
B-25	540	583	(600以上)	(60以上)	無定形	無し
B-26	525	578	(600以上)	(75以上)	無定形	無し
B-27	516	582	(600以上)	(84以上)	結晶化	B ₂ O ₃ , ZnO, BaO
B-28	508	538	592	84	無定形	無し
B-29	500	534	(600以上)	(100以上)	無定形	無し
B-30	485	525	583	98	無定形	無し
B-31	480	537	590	110	無定形	無し
B-32	477	540	(600以上)	(123以上)	ほぼ無定形	BaO

ΔT の値が大きいほど、安定なガラスであるという指標になる。特に、B-30, 31 というガラスは、鉛系ガラス (Pb-1, 2) と同等な安定度を有することが分かった。また、 T_g (ガラス転移点) に基づく等温曲線を得た。その結果を、図 6 の三角線図に示す。

図 6 から、 B_2O_3 含有量減少に伴って、ガラス転移点 (T_g) は、低下する傾向があるということが分かった。さらに、BaO 含有量の増加に伴って、ガラス転移点 (T_g) は、低下する傾向があるということが分かった。

3.3. XRD 測定

それぞれのサンプルについて、XRD 測定を行い、図 3 に示した XRD チャートを基に、ガラスの結晶化状態を評価し、析出結晶の同定を行った。表 2 にその結果を示す。また、図 7 の三角線図にガラス転移点 (T_g) 測定と XRD 測定の結果を示す。

この測定の結果から、図 7 の枠内が、流動性の高い良好な無定形ガラスが得られる領域であると同定することができた。

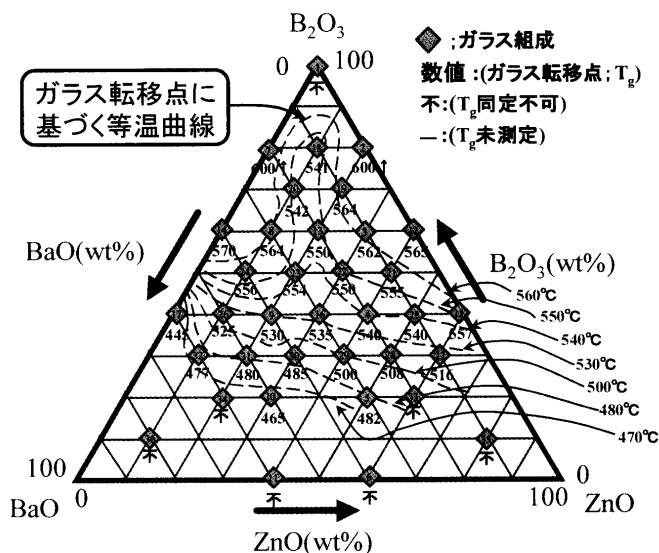


図 6 B_2O_3 -BaO-ZnO 系ガラスのガラス転移点 (T_g) 測定結果に基づく等温曲線

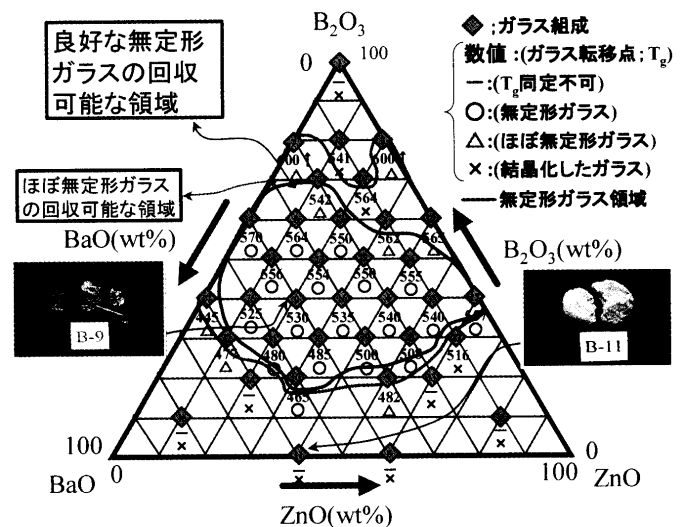


図 7 B_2O_3 -BaO-ZnO 系ガラスのガラス化領域【ガラス転移点 (T_g) 及び X 線回折】

3.4. 封着実験

DTA 測定及び XRD 測定の結果から、最良 (流動性が高く、無定形、ガラス転移点が低い) と判断できた B-31 のガラスサンプルを用いて封着実験を行った。また、比較例として本研究で調製した鉛系ガラス Pb-2 を用いて同様に封着実験を行った。その結果を図 8、図 9 に示す。無鉛系ガラス B-31 を用いても封着できることが分かった。しかし、封止温度が 600°C と高いことが分かった。同様の系にガラス転移点、軟化点を下げる他種金属を二次的に添加することにより、この問題点が解消されるのではないかと推察される。

4. 結言

本研究で得られた結果を以下にまとめる。

- 1) 無鉛系ガラスを調製し、そのガラス転移点測定を行った結果、無鉛系低融点ガラスを調製することができた。
- 2) X 線回折装置による構造解析の結果から、 B_2O_3 -BaO-ZnO 系ガラスの良好なガラスの得られる領域を決定することができた。

3) 封着実験の結果から、本研究で調製を行った、ホウ酸塩系ガラスに十分な封着性能があることが分かった。

今後の課題として、ホウ酸塩系ガラスを更に低融点化させることを目指す。

参考文献

- 1) M.Clinton, W.Coffen, *Ceramic Bulletin*, **63**(11),1401 (1984)
- 2) P.Y.Shin, S.W.Yung, T.S.Chin, *J.Non-Crystalline Solids*,**224**,143(1998)

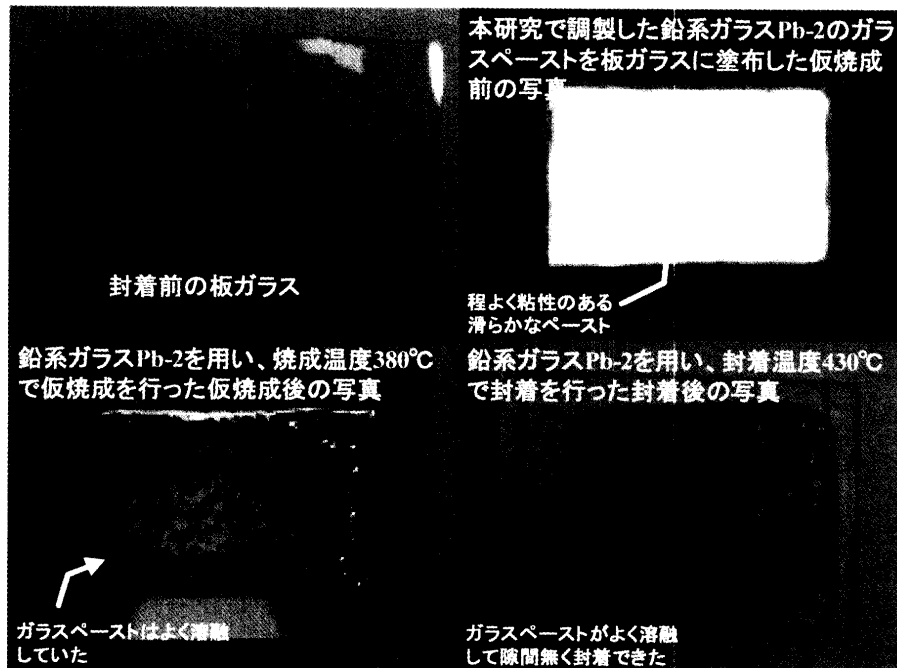


図8 鉛系ガラスを用いた封着実験

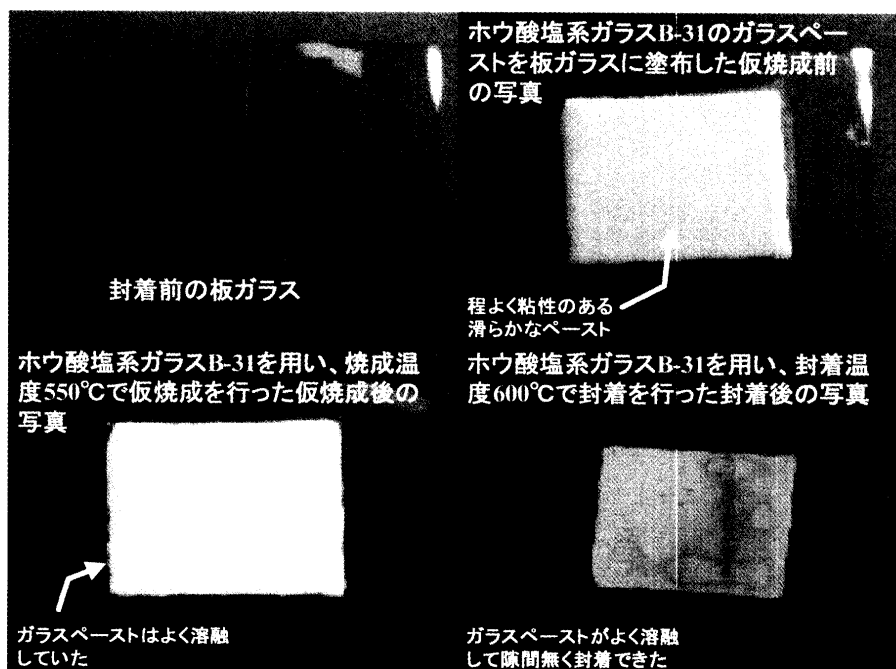


図9 ホウ酸塩系ガラスを用いた封着実験