

# バナジウム系低融性鉛フリーガラスの粒度最適化

甲原 好浩\* 岩崎 宏\*\* 竹宮 鉄史\*\*\* 武井 孝之\*\*\*  
吉田 昌弘\*\*\* 幡手 泰雄\*\*\*

## Particle Optimize of the Vanadium System Low-Melting Lead-Free Glass

Yoshihiro KOUHARA\*, Hiroshi IWASAKI\*\*, Tetsushi TAKEMIYA\*\*\*, Takayuki TAKEI\*\*\*,  
Masahiro YOSHIDA\*\*\* and Yasuo HATATE\*\*\*

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,  $TeO_2$  were chosen for development of low melting lead-free sealing glasses. In this study, it was adjustment of particle design of the lead-free glasses, and tried to some examination. Results of this study, adjusted sealing glass were showed an excellent performance when it was compared to usual non-adjustment lead-free sealing glass.

**Keywords :** lead-free glass,  $V_2O_5$ -ZnO-BaO- $TeO_2$  system glass, low-melting point glass, Sealing glass

### 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は酸化ホウ素 (BaO)-酸化鉛 (PbO) 系の鉛ガラスが主流である<sup>1),2)</sup>。しかし、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<sup>3)</sup>。

また、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、我々はバナジウムを主成分とする鉛フリーガラスの開発に成功した<sup>4)-6)</sup>。その中で  $V_2O_5$ -ZnO-BaO- $TeO_2$  かなるガラス (以下 VTE と略記)<sup>4)</sup> においては特に封着作業温度が 430°C と従来の鉛ガラスと比較しても低い温度で作業可能なガラスであった。一方、VTE の問題点として焼成後に多くの泡が発生する点があった。焼成後封着ガラスに泡が多く存在した場合の問題点として接着強度の低下並びに平面

---

2007年7月20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専攻

\*\*\* 応用化学工学科

蛍光管の様な真空容器にした場合スローリークの原因となる<sup>7)</sup>。

そこで本研究では、VTE の封着後の発泡を抑制した封着ガラスの設計を検討し、その封着ガラスの発泡状態/作業マージン/接着強度の検証を行った。

## 2. 実験

### 2.1 鉛フリーガラスの調製

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))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 8,600 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 の石英つぼに移し、回分式電気炉 (B-M、(株)ノリタケ TCF)にて 1000℃、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 (ジョークラッシュャ JCA-100、(株)マキノ)と二次粉砕機 (ロールクラッシュャ MRCA-1、(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、(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)。

### 2.2 フリットガラスの調製

熱膨張調整用セラミックファイラー(ケイ酸ジルコニウム:以下ファイラーと略記)をアルミナ製ボールミルで平均粒子径 [ $\mu m$ ] (以下 D50%と略記)を、10-12、5-7、2-4 になるように調整した。2.1 節で調製したガラス粉末と先に粒度調整を行ったフィ

ラーを同じ比率でポットミルを使用し 10 分間混合し、3 種の異なる粒度設計を有するフリット(試作①-③)を調製した。調製したフリットはガラス D50%/ファイラーD50%でそれぞれ試作 1(5.28/11.3)、試作 2(5.28/6.21)、試作 3(5.28/3.22)で調製した。

### 2.3 ガラスペーストの調製

2.2 節で調製した 3 種類のフリットガラスをシンナー(セルロース系バインダー/ブチルカルビトールアセテート系溶剤)と 10/1~10/1.5 の範囲で混合し、粘度を混合機(LABO-Mi11 UT22、ヤマト科学(株))にて 60-80Pa $\cdot$ s のガラスペーストを調整した。

### 2.4 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 (以下  $T_g$ )、軟化点 (以下  $T_f$ )、結晶化開始温度 (以下  $T_x$ ) を示差熱分析装置 (TG8120 (株)リガク)を用いて測定した。測定条件は全て昇温速度 10  $^{\circ}C \cdot min^{-1}$ 、で 30~600  $^{\circ}C$  の範囲で測定した。標準試料は、 $\alpha$ - $Al_2O_3$  を用いた。

### 2.5 熱膨張係数測定

鉛フリーガラスの熱膨張係数は示差熱型熱機械分析装置(TMA8310 (株)リガク)を用いて測定した。測定に使用したサンプルは 5 $\times$ 5 $\times$ 20mm 以下の寸法からなる四角柱を作成し、30  $^{\circ}C$  から屈伏点まで 10  $^{\circ}C \cdot min^{-1}$  で昇温させ、30~250  $^{\circ}C$  までの熱膨張係数(以下  $\alpha$  [ $\times 10^{-7}/^{\circ}C$ ])を求めた。標準試料は、石英ガラスを用いた。

### 2.6 ペースト断面の発泡状態の検証

2.3 節で調製した 3 点の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 mm、幅:2 $\pm$ 0.5 mm、長さ:100 $\pm$ 10 mm

になるように塗布を行った。塗布したサンプルを図1に示す焼成 Profile 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。

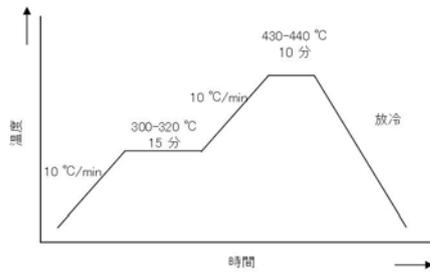


図1 発泡検証用焼成プロファイル

## 2.7 作業マージンの検証

2.3 節で調製したガラスペーストを使用し、図2に示す Flow に従い、2 インチの平面蛍光管を作成した。ペーストの作業マージンを確認する方法として図 3a)、b)、c)に示す焼成プロファイルで行った。作製した平面蛍光管を入力電力量 0.6W で点灯確認と作製した平面蛍光管を図4に示す破線に沿って切断を行い顕微鏡観察で封着面の潰れ面の観察を行い、封着マージンの評価を行った。

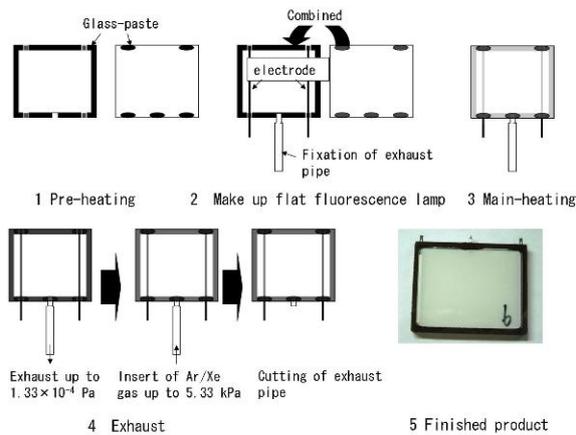


図2 平面蛍光管作製フロー

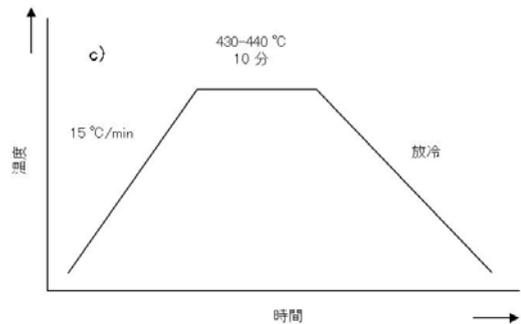
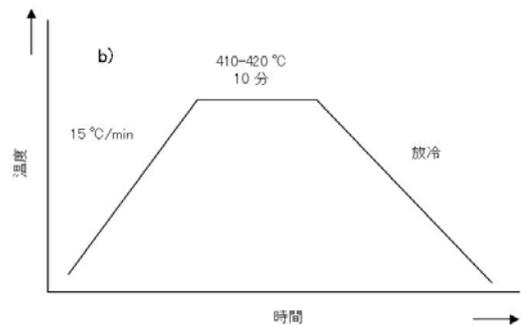
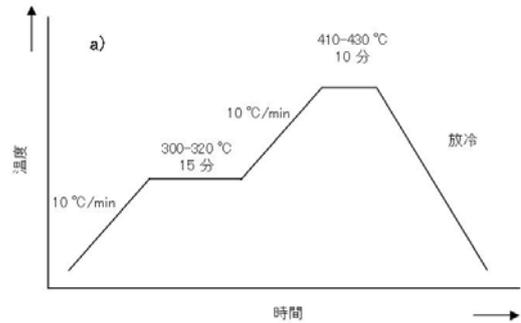


図3 作業マージン検証用焼成プロファイル

a) 仮焼成条件 b, c) 封着条件

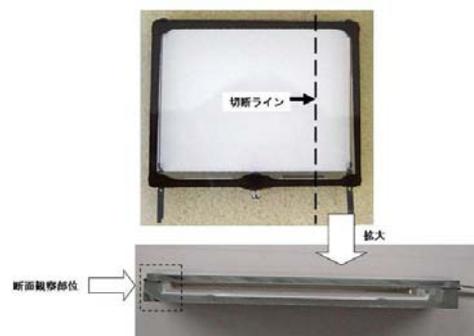


図4 作業マージン検証における断面観察部位

表 1 調製したフリットガラス及びペーストの特性

サンプル名	$T_g$ [°C]	$T_f$ [°C]	$T_x$ [°C]	$\alpha$ [ $\times 10^{-7}$ /°C]	粘度 [Pa·s]
試作 1	298.2	310.3	455.5	78.2	77
試作 2	297.4	309.3	452.3	77.9	69
試作 3	297.0	309.9	453.6	78.5	75

## 2.8 接着強度試験

2.3 節で作製した 3 種類のガラスペーストを使用し、図 5 に示す Flow chart に従い接着強度試験用サンプルの作製及び接着強度試験を実施した。また、試験片作製の焼成プロファイルは図 3 a)、c) に示す焼成 Profile に従い作成し、接着材の圧縮せん断接着強さ試験 (JIS K 6852 に準じる) を実施した。

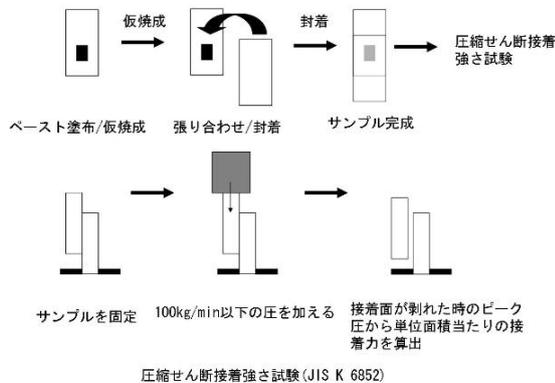


図 5 接着強度試験方法

## 3. 結果及び考察

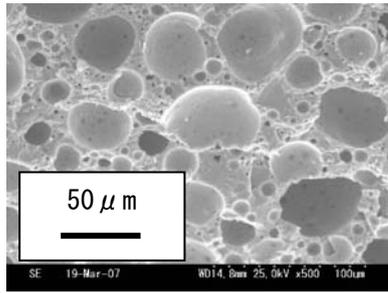
### 3.1 調製したフリット/ペースト特性

表 1 に 2.2 節で調製したフリットガラスの熱特性と 2.3 節で調製したガラスペーストの粘度を示す。結果より、フリットガラスに使用されるフィラーの粒度設計を変更したガラスフリットの場合

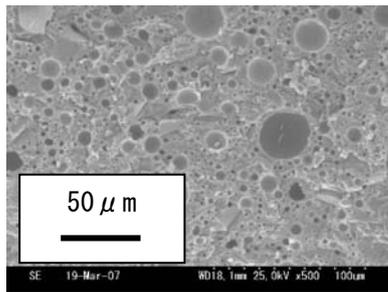
でも熱特性に及ぼす影響はほとんどないことが確認できた。

### 3.2 ペースト断面の発泡状態の検証

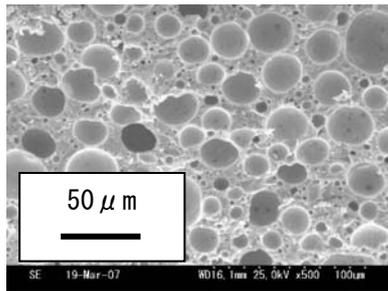
図 6 に 2.3 節で調製したガラスペーストを 2.6 節の焼成プロファイルに従い焼成した試験片の SEM による断面観察の結果を示す。結果より、焼成後発生したガラスの発泡の量が多く、発泡のサイズが大きかったものは、フィラーの粒度が最も粗い粒度設計のフリットガラスであった。また、最も泡の発生が抑制でき発生した泡のサイズが最も小さかったものは、フィラーの粒度設計であった。一方、フィラーの D50% を最も細かくした粒度設計のフリットガラスに関しては粗いフィラーに比べると発生した泡のサイズは小さくなっているが、泡の発生量はまだ多いことが確認できた。この原因としては、ガラスとフィラーの粒度設計が離れていたためにガラスペースト内部の空間の形状にムラが生じ結果として焼成時にガラスペースト内部に抜け切れなかった空気が泡として表れたと考えられる。一方、ガラスとフィラーの粒度設計がマッチングしたガラスペーストであれば、ペースト内部の空間も均一になり、その結果仮焼成時のガラスペースト内部の空気も容易に抜け発泡等の減少が起り難かったものと考えられる。



a) 試作 1



b) 試作 2



c) 試作 3

図 6 試作 1-3 におけるペースト内部の SEM 写真

### 3.3 作業マージンの検証

表 2 に二つの封着条件における平面蛍光管作製結果を二つの封着条件における封着面の断面写真を図 7 に示す。結果より封着温度を 410-420°Cまで下げた条件では、試作 2 のみ封着/点灯が出来た。試作 3 では封着は可能であったが、点灯は出来できなかった。試作 1 においては、封着/点灯共に実施できない結果であった。一方、従来の 430-440°Cの封着条件ではいずれ場合においても封着/点灯が可能であった。また、封着外観を比較すると封着温度を下げた条件では、試作 1 では一部分が接着できているだけであった。試作 3 に関しては均

一に封着出来ているが接着面積が試作 2 の結果に比べ狭いことが確認できた。従って、試作 3 の場合封着を行うことはできたが、排気やガス挿入時に接着面が剥れたことが考えられる。この結果より、試作 2 の粒度設計を行うことでより広い範囲の作業性を有するガラスフリットが調製でき、量産工程において焼成条件が多少ばらついた条件においても安定した生産が期待できると考えられる。

表 2 平面蛍光管の作製結果

封着温度	試作 1	試作 2	試作 3
410-420°C	×	○	△
430-440°C	○	○	○

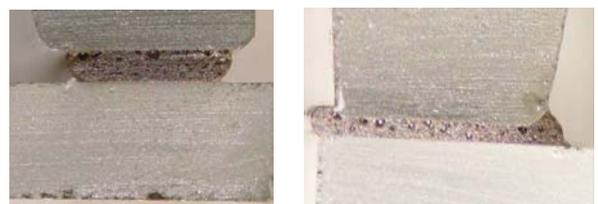
○:封着/点灯可能, △:封着可能/点灯不可能  
×:封着/点灯不可能



a) 試作 1



b) 試作 2



c) 試作 3

図 7 平面蛍光管の封着面の断面観察

左:410-420°C, 右:430-440°C

### 3.4 接着強度試験

接着強度試験の結果を図 8 に示す。接着強度は試作 2 が最も高く、次いで試作 3 最も低かったのは試作 1 であった。試作 2 が最も接着力が高かった理由としては、試作 1 及び 3 に比べて泡の発生が抑制されていたことが考えられる。即ち、接着強度は接着面積の増加に伴い向上する傾向にある。従って、見掛けは同じ塗布面積であっても、シール面に泡が発生することにより接着面積が低下する。そのため、泡の発生が最も少なかった試作 2 が最も接着強度が強く、泡の発生が最も多かった試作 1 が最も接着力が低くなる結果になったと考えられる。

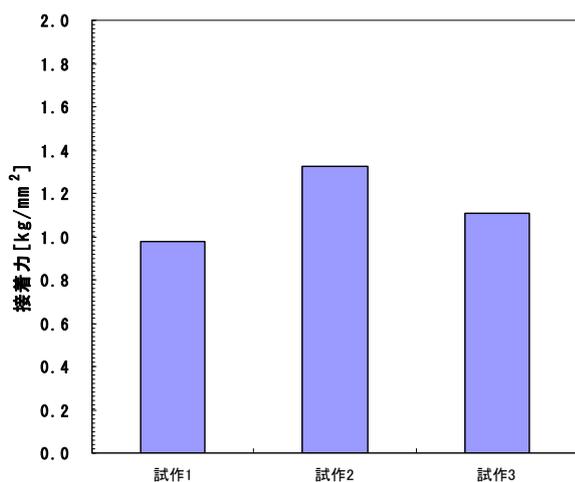


図 8 接着強度結果

## 4. 結言

今回の研究において、下記の結果が得られた。

1. ガラスとフィラーの平均粒子径をあわせることで、ガラスペーストとして焼成後のペースト内部における発泡を抑制する事ができた。
2. 発泡を抑制した結果、ガラスとフィラーの平均粒子径をあわせていないフリットガラスに比べて、作業マージンが広がる傾向にあっ

た。また、接着強度においても、ガラスとフィラーの平均粒子径をあわせたフリットガラスが最も強度があった。

## 参考文献

- 1) Busio, M. and O. Steigelman (2000): New frit glasses for displays. *Glatech. Ber. Glass Sci. Technol.*, Vol.73, pp.319-325.
- 2) Wen, L., C. Jijian and Z. Meifang (1999): Improvement of moisture resistance of sealing glass by surface coating. *Glass Technol.*, Vol.40, pp.184-186.
- 3) Ogihara, S (1998): Environmental prescriptions and countermeasure for lead-containing glasses. *New Glass*, Vol.13, pp.33-35.
- 4) 吉田 昌弘・本田 知之・上村 芳三・幡手 泰雄・皿田 二充 (2004) :  $V_2O_5$ -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*, 30 巻, 2 号, pp. 233-239.
- 5) 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 (2004) :  $B_2O_5$ -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.*, 12 巻, pp. 184-189.
- 6) 吉田 昌弘・吉中 忠・日高 隆太・幡手 泰雄・甲原好浩・皿田二充 (2005) :  $V_2O_5$ -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*, 31 巻, 5 号, pp. 372-376.
- 7) 甲原 好浩・吉中 忠・日高 隆太・吉田 昌弘・幡手 泰雄・皿田 二充 (2005) : 鉛フリー低融点ガラスの実用化に向けた研究開発. *鹿児島大学工学部研究報告*, 47 号, pp. 79-86.