

6

2007年10月

**HITACHI**  
Inspire the Next

# 日立粉末冶金

**Technical Report**  
テクニカルレポート



日立粉末冶金株式会社

## RoHS指令対応バナジウム-リン系低温ガラス封着技術の開発

立 蘭 信一<sup>☆1</sup>、吉村 圭<sup>☆1</sup>、沢井 裕一<sup>☆2</sup>

☆1 日立粉末冶金(株)、〒289-2247 千葉県香取郡多古町水戸1番地

☆2 (株)日立製作所 材料研究所、〒319-1292 茨城県日立市 大みか町七丁目1番1号

## 要 旨

薄型ディスプレイ(FPD)等の低温気密封着に用いられている低融点ガラス(ガラスフリット)にはPb(鉛)系材料が使われている。しかし、2006年7月のRoHS指令への対応や近年の環境意識の高まりなどにより、PbフリーのBi(ビスマス)系低融点ガラスが使われ始めている。BiによるPbの代替はガラスのみならず各方面で急速に進行し、その結果、Biの価格が急激に高騰している。そこで、資源的に豊富で安定して入手できる $V_2O_5$ - $P_2O_5$ (バナジンリン酸)系低融点ガラスの開発を進めている。途中経過ではあるが、耐水性を改良した $V_2O_5$ - $P_2O_5$ - $Sb_2O_3$ (バナジンリン酸アンチモン)系低融点ガラスにBaO(酸化バリウム)を5 mass%添加することで、軟化点687K、かつ結晶化開始温度が803Kの低融点ガラスを得た。また、この低融点ガラスに熱膨張調整用フィラーとしてシリカ粉末を添加した低融点ガラスペーストは従来のPb系低融点ガラスと同等以上の封着性能を示し、今後の適用拡大が期待される。

## キーワード

鉛フリーフリット、 $V_2O_5$ - $P_2O_5$ 系ガラス、熱膨張係数、封着、低融点ガラス

## 1. 緒 言

ディスプレイパネルを封着するために必要な低融点ガラス技術は既に確立されているが、Pb系ガラスによるものであった。2006年7月にはRoHS指令が施行され、Pbを含む有害な化学物質の使用が禁止されたため、プラズマディスプレイの一部ではBi系低融点ガラスが適用され始めている<sup>1,2)</sup>。BiによるPbの代替は急速に進行しており、今後、さらにこの傾向が加速するものと考えられる。しかしながら、BiはPbの副産物であり、Bi単独の製造プロセスは存在しないため、すべてがPb精錬プロセスにより製造されている<sup>3)</sup>。そのため、Pbが規制される中、Biは新たな供給源も無く価格は急激に高騰している。

そこで、我々はPbフリーでかつ資源的に安定して入手できる $V_2O_5$ - $P_2O_5$ 系低融点ガラスに着目し、ディスプレイパネル封着用Pbフリー低融点ガラスの開発に着手した。

$V_2O_5$ - $P_2O_5$ 系低融点ガラスは電気抵抗率が $10^6 \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ の半導体性ガラスであり、 $V_2O_5/P_2O_5$ の割合が大きいほど転移温度や変形温度が低い特徴を有している。しかし、封着材として使用するには、結晶化傾向が大きく、しかも耐水性が乏しいと言った問題があった。内藤等は、重量比で $V_2O_5/P_2O_5 \leq 3/1$ にすることによって結晶化を制御できると、また、 $Sb_2O_3$ (酸化アンチモン)をガラス成分として添加することによって転移温度や変形温度を上昇させるこ

となく、耐水性を向上できることを明らかにした<sup>4,5)</sup>。しかしながら、 $V_2O_5$ - $P_2O_5$ - $Sb_2O_3$ 系低融点ガラスは粉末にした時やバインダ、溶剤を入れ、ペースト化した際のガラス状態の安定性、さらに加熱した際のガラス流動性が不十分であり、封着材としては実用レベルにまで至らなかった。

そこで、本開発では $V_2O_5$ - $P_2O_5$ - $Sb_2O_3$ 系低融点ガラスのフリット焼成時におけるガラス流動性を確保することを目的に、BaO添加により結晶化温度を高めた軟化点623K~723Kの低融点ガラスの開発を行った。さらに、RoHS指令対応低温ガラス封着技術の開発を目的に、ディスプレイパネル封着材としての実用性の検討を行った。

## 2. 封着用低融点ガラスの必要特性

ディスプレイパネル封着用低融点ガラスに要求される特性は次の通りである。

1. 軟化点：623K~723K
2. 結晶化開始温度：773K以上
3. 熱膨張係数：基板の熱膨張係数とのマッチング
4. 実用性：融解性、接合強度、耐湿性、真空特性が現行同等以上であること
5. 環境性：問題なきこと

### 3. 実験方法

#### 3.1 試料の作製

##### 3.1.1 低融点ガラスの作製

ガラス原料には、和光純薬工業製の特級試薬 $V_2O_5$ 、 $P_2O_5$ および一級試薬 $Sb_2O_3$ 、 $BaO$ を用いた。

$V_2O_5$ - $P_2O_5$ 系低融点ガラスの作製は、各原料酸化物試薬を所定の重量比で混合した。

上記の原料混合粉末が入ったるつぼをガラス溶融炉に設置し、大気中にて1323Kで7.2ksec加熱溶融した。その際、ガラスの均質化を図るために、溶融物を十分に攪拌した。加熱後、この溶融物とるつぼを溶融炉から取り出し、黒鉛鑄型に鑄込みガラス塊を作製した。このガラス塊をさらに加熱し、徐冷することにより歪を除去した。

##### 3.1.2 低融点ガラス粉末・ペーストの作製

低融点ガラス粉末はガラス塊をボールミルで粉碎後、篩で粒径を調整し作製した。

低融点ガラスペーストは以下の手順で作製した。低融点ガラス粉末と熱膨張調整用フィラーのシリカ粉末（熱膨張係数 $5 \times 10^{-7}/K$ ）を混合し、エチルセルロースを溶解したブチルカルビトールアセテート溶液に加え混合した。さらに分散処理を行い、低融点ガラスペーストとした。

#### 3.2 低融点ガラスの特性評価

作製した低融点ガラスの基本特性を評価した。

##### (1) 特性温度測定

ガラスの特性温度（転移点； $T_g$ 、軟化点； $T_s$ 、結晶化開始温度； $T_{crys}$ ）は以下のように測定した。特性温度測定用試料は低融点ガラス粉末を用いた。この粉末を示差熱分析装置（DTA；Differential Thermal Analysis）を使用し測定した。測定条件は昇温速度 5 K/minで823Kまで測定した。また、参照試料には $\alpha$ -アルミナ粉末を用いた。

##### (2) 熱膨張係数測定

熱膨張係数評価用試料は以下のように作製した。低融点ガラス粉末を金型成形し、 $50 \times 40 \times 10$ mmの成形体を作製した。この粉末成形体を大気中723Kで焼成した後、スライディングマシンで $4 \times 4 \times 15$ mmの角柱状に切り出し評価用試料とした。熱膨張係数測定には縦型熱膨張計を用いた。昇温速度 5 K/minで加熱した際の試料の長手方向（15mm長）の伸び縮みを測定して298K-553Kの熱膨張係数を求めた。

#### 3.3 封着ガラス基板の応力評価

ディスプレイパネルを封着するために必要な、低融点ガラスとガラス基板との熱膨張係数の整合性を、ガラス基板内に発生する応力を測定して評価を行った。

ガラス基板の応力評価は高精度応力制御評価設備を用いた。この設備は波長633nmのレーザをガラス試料に照射し、透過光あるいは反射光からガラス内部の応力を評価するものである。本実験では、透過光による応力評価（光弾性応力解析法（位置-位相差測定））を行った。

応力評価試料は $4 \times 4 \times 15$ mmに切り出したガラス基板の

レーザ照射面を鏡面研磨し、上底面にフィラーを含有した低融点ガラスペーストを塗布・乾燥した。その後743Kで1.8ksec焼成し試料とした。熱膨張調整用のシリカ粉末はペースト中の添加量を5～25mass%の範囲で変化させた。

応力評価測定方法をFig.1に示す。レーザスポット初期位置は試料直下に設定し、ステップ幅0.1mmで、Z軸方向に走査し、レーザの位相差を測定した。この測定は1試料につき3点行い、応力評価とフィラー添加量の影響を検討した。

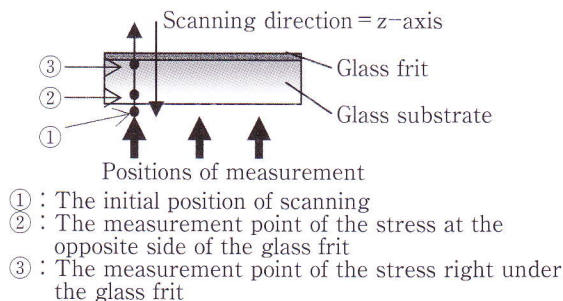


Fig.1 Configuration of the sample morphology, scanning direction and the position of stress measurements.

#### 3.4 低融点ガラスペーストの実用性評価

ガラス基板との熱膨張を整合した低融点ガラスペーストについて以下の評価を行った。

##### (1) 融解性評価

塗布・乾燥した低融点ガラスペースト塗膜を5 K/minの温度で昇温し、743Kの温度で保持した。保持時間0sec、900sec、1.8ksecの時のガラス塗膜の融解状態をSEMで観察した。

##### (2) 接合強度評価

低融点ガラスペーストを接合後の直径が約3mmとなるように点状に基板に塗布・乾燥し753Kで1.8ksec焼成した。次いで対向基板を30mmの重なりができるようにクリップでとめ743Kで1.8ksec焼成し接合した。プッシュプルゲージで試料に荷重Wをかけ、接合部が破壊したときのWを接合面積で割ったものを接合強度とした。Fig.2は接合強度の評価方法を示す。

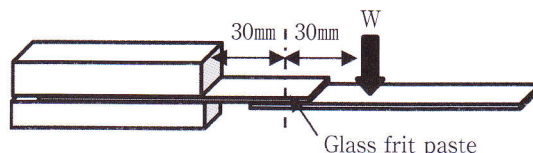


Fig.2 Schematic diagram of bonding strength test.

##### (3) 真空特性評価（昇温脱離ガス分析）

Fig.3は真空特性の評価装置を示す。測定機のプレートはSUS304のステンレス鋼であり、ターボ分子ポンプ（TMP：Turbo-Molecular Pump）と回転ポンプ（RP：Rotary Pump）からなる排気系とターボ分子ポンプと回転ポンプ、および4重極質量分析計（QMS：Quadrupole Mass Spectrometer）からなる測定系で構成されている。容器の体積は0.03m<sup>3</sup>であり、ポンプの実効排気速度は0.049m<sup>3</sup>/secである。低融点ガラスペーストを塗布・乾燥し、743Kで

1.8ksec焼成した試料を測定機に装着し、排気系で $1.0 \times 10^{-5}$ Paになるまで排気した後、分析を開始した。試料は通電加熱し、SUS304ステンレス鋼基板に点溶接したアルメル-クロメル熱電対で温度を測定した。

試料は室温から773Kまで昇温速度10K/minで直線的に加熱し、昇温脱離法によるガス分析をおこなった。なお、脱離ガスはQMSで測定し、脱離スペクトルを得た<sup>6)</sup>。

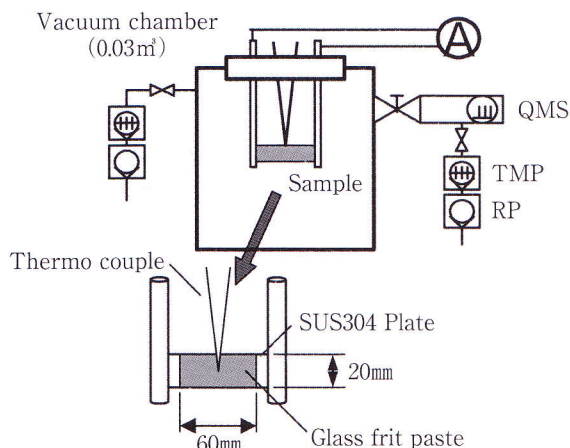


Fig.3 Apparatus of thermal desorption spectroscopy.

#### (4) 耐湿性評価

低融点ガラスペーストをガラス基板にディスペンサを用いて塗布・乾燥した。乾燥後の塗膜は、743Kの温度で1.8ksec焼成した。その後343K、90%RHの恒温恒湿槽に入れ、7日後の塗膜の外観を観察した。

### 3.5 低融点ガラスペーストの環境性評価

#### (1) 溶出性評価

溶出性評価用試料は以下の方法で作製した。低融点ガラスペーストを乾燥・解砕し低融点ガラス粉末を得た。得られた粉末を加圧成形し、743Kの温度で3.6ksec焼成後に歪取りをしてガラスブロックを得た。歪取りを行ったガラスブロックをボールミルで粉碎後、篩で分級し測定試料を得た。溶出試験は試料5gを超純水50mlに混合し沸騰水浴で372Kの温度で3.6ksec間加熱し、静置放冷後に、上澄み液へのガラス成分溶出量を測定した。測定方法として誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-OES: Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy) を用いた。

#### (2) 変異原性評価 (Ames) 条件

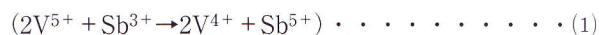
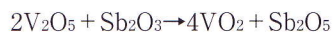
使用菌種は (ネズミチフス菌) TA100、TA1535、TA98、TA1537、(大腸菌) WP2uvrAの5種を用いた。試験方法はS9 (±)、プレインキュベーション法 (310K、1.2ksec) で行った。培養時間は172.8ksec行った。使用溶媒は蒸留水を用いた。容量は最高容量として5000μg/plateで公比4.7容量にした。試料数は各2プレートとした。

## 4. 実験結果及び考察

### 4.1 $V_2O_5$ - $P_2O_5$ - $Sb_2O_3$ 系ガラスの組成と軟化点

$V_2O_5$ - $P_2O_5$ 系低融点ガラスの軟化点は $V_2O_5/P_2O_5$ の重量

比により概ね定まる。目標温度範囲に軟化点を調整するには $V_2O_5/P_2O_5$ 重量比2.4~2.8程度のガラスを作製すれば良いことが報告されている。<sup>4)</sup> また、 $V_2O_5$ - $P_2O_5$ 系低融点ガラスに $Sb_2O_3$ を添加すると、(1)式の反応により $V^{5+}$ が還元され、 $V^{4+}$ が生成し、 $Sb_2O_3$ は酸化され $Sb_2O_5$ の状態が存在する<sup>6)</sup>。



この反応により $V_2O_5$ - $P_2O_5$ 系低融点ガラスの層状構造を形成するピラミッド型 $VO_5$ が消失し、 $VO_4$ 四面体が生成することで、耐水性が向上することが知られている。 $Sb_2O_3$ の添加量と $V_2O_5$ - $P_2O_5$ 系低融点ガラス中の $V^{4+}/V_{total}$ 比の相関をFig.4に示す。 $Sb_2O_3$ の添加量に比例して $V^{4+}/V_{total}$ 比が増加する。一方 $V^{4+}/V_{total}$ が60mass%を越えると結晶化しやすくなるため、 $Sb_2O_3$ の添加量は実質20mass%程度が上限値となる。

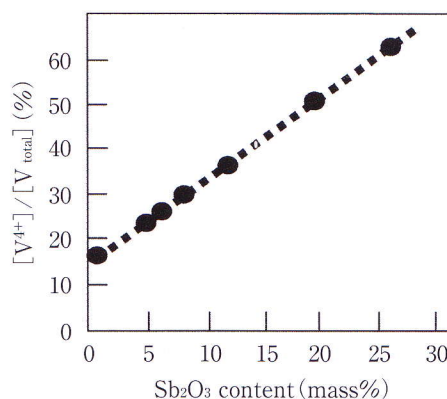


Fig.4 Influence of  $Sb_2O_3$  addition on fraction of reduced V-ion,  $[V^{4+}]/[V_{total}]$  in 70 $V_2O_5$ /30 $P_2O_5$  glass.<sup>5)</sup>

### 4.2 BaO添加量のガラス軟化点に与える影響

Fig.5は $V_2O_5/P_2O_5$ 重量比2.4~2.8程度の $V_2O_5$ - $P_2O_5$ 系低融点ガラスのBaO添加量と軟化点の相関を示す。BaOは網目修飾酸化物であり、 $V_2O_5$ - $P_2O_5$ 系低融点ガラスのガラス状態を安定化する効果があるため必須成分としているが、Fig.5に示すようにBaOの添加量の増加は軟化点を高めることがわかる。したがって、本開発では軟化点の目標値を考慮してBaOの添加量を5 mass%とした。

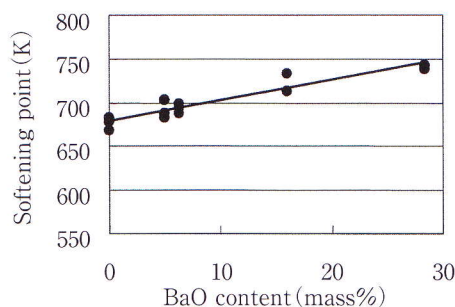


Fig.5 Influence of BaO addition on softening point of  $V_2O_5$ - $P_2O_5$  glass.

### 4.3 開発した低融点ガラスの組成と特性

以上より、目標の軟化点と結晶化しにくいガラス組成は、 $V_2O_5/P_2O_5$ 重量比を2.4~2.8程度、BaOの添加量を約5 mass%、 $Sb_2O_3$ の添加量を20mass%程度と決定した。

Table1は開発した低融点ガラスの基本特性を示す。開発した低融点ガラスは目標の軟化点と結晶化開始温度が得られており、低軟化点で結晶化を起こし難い低融点ガラスである。

Table1 Properties of developed glass frit.

T <sub>g</sub> (K)	619
T <sub>s</sub> (K)	687
T <sub>crys</sub> (K)	803
Thermal expansion coefficient ( $\times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ )	79

#### 4.4 封着ガラス基板の応力評価結果

Fig.6は開発した低融点ガラスに熱膨張係数調整用フィラーとしてシリカを5～25mass%の範囲で添加して、ペースト状にし、ガラス基板に塗布後、焼成した試料のガラス基板内発生応力を示す。実線はフリット直下のガラス基板応力でフィラー量が増えるに従い負の応力（圧縮）から正の応力（引張）に変わることが分る。破線は基板の反対面の応力を示しフィラー量の増加に伴い正から負の応力に変わることが分かる。基板にかかる応力は、フィラー量14mass%で実線と破線が交差し即ちゼロになる。ただし、一般に封着用低融点ガラスはガラス基板より強度が小さく、絶えず低融点ガラスに10～20%の圧縮がかかるように熱膨張係数を設計する必要がある。これよりフィラーとしてシリカ添加量を18～20mass%に決定した。

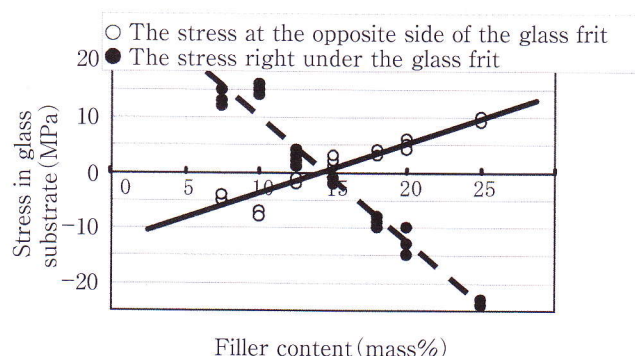


Fig.6 Influence of filler addition on stress in the glass substrate.

以上よりガラス配合組成およびフィラー添加量を決定し、低融点ガラスペースト（開発品）を作製した。開発した低融点ガラスペーストのディスプレイパネル封着剤としての実用性評価結果を以下に示す。

#### 4.5 低融点ガラスペーストの実用性評価結果

##### (1) 融解性評価結果

Table2は開発した低融点ガラスペーストの融解性を示す。ガラス基板に塗布・乾燥した低融点ガラス塗膜は5 K/minの温度で昇温し、743Kの保持温度に到達した時点で融解することがわかる。その後、温度を保持することで表面が滑らかになって行くことからフィラーが沈降したと推察できる。1.8ksec保持後の塗膜表面は、フィラーのほとんどが沈降し、滑らかな表面になった。

Table2 Surfaces and cut planes of developed glass frit paste on thermal treatment.

Holding time	Surfaces	Cut Planes
[0sec]		
[900sec]		
[1.8ksec]		

##### (2) 接合強度の評価結果

Table3は開発した低融点ガラスペーストの接合強度を示す。開発品、Pb系低融点ガラスペーストともに剥離部は接合ガラスの凝集破壊である。開発品はPb系低融点ガラスペーストより30%以上高い接合強度を示し封着材に適することがわかる。

Table3 Bonding strength of developed glass frit paste.

	Bonding strength (N/cm <sup>2</sup> )	Surfaces of cohesion failure
Developed glass frit paste	37	
Pb glass frit paste	26	

##### (3) 真空特性の評価結果

開発した低融点ガラスペーストからの主な放出ガスは、H<sub>2</sub>OとCO<sub>2</sub>である。Fig.7はH<sub>2</sub>O、Fig.8はCO<sub>2</sub>の脱離量の温度依存性を示す。従来品のPb系低融点ガラスペーストからは400K付近に物理吸着したと考えられるH<sub>2</sub>Oの脱離ピークと700K付近に化学吸着したと考えられるH<sub>2</sub>OとCO<sub>2</sub>の脱離ピークが検出される。一方、開発品は750K付近にわずかなH<sub>2</sub>OとCO<sub>2</sub>のピークが見られるが低温ではピークの発生が無く、Pb系低融点ガラスに比較しH<sub>2</sub>Oは物理吸着しづらいものと考えられる。

以上の結果、開発した低融点ガラスペーストは従来品と比べガス発生量が少なく真空排気を伴う製品に適することがわかる。

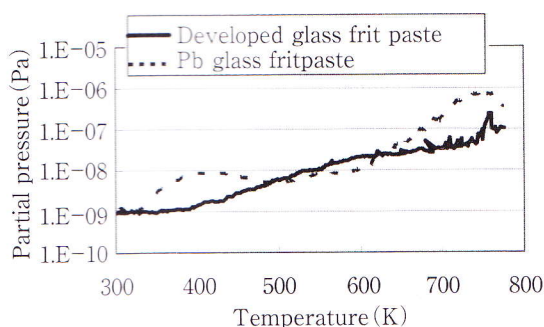


Fig.7 Thermal desorption spectra of H<sub>2</sub>O for glass frit paste baked in the atmosphere.

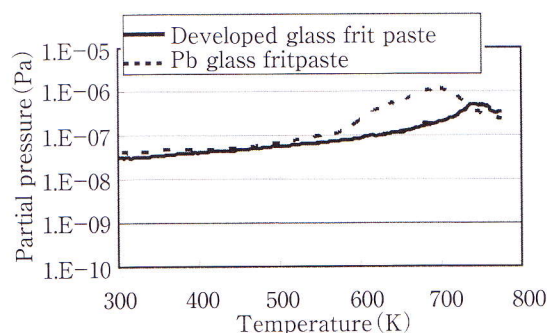

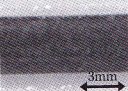
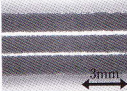
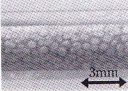


Fig.8 Thermal desorption spectra of CO<sub>2</sub> for glass frit paste baked in the atmosphere.

#### (4) 耐湿性の評価結果

Table4は耐湿性評価結果を示す。比較試料のPb系低融点ガラスペーストの塗膜は1日後の表面に白紋ができるのに対して、開発品は1週間経過後の表面に光沢が無くなる程度である。ただし、7日経過後の両試料共に基板面の接着界面での変化は無く、耐湿性は同等と判断する。

Table4 Surfaces of developed glass frit paste on humidity test.

	Before wetting	After 7 days wetting
Developed glass frit paste		
Pb glass frit paste		

#### 4.5 ガラスペーストの環境性評価結果

環境性の評価結果を以下に示す。

##### (1) 溶出性評価の結果

Table5は開発した低融点ガラスペーストの溶出性評価結果を示す。溶出評価において開発した低融点ガラスペーストは耐水性の低いPを含むにもかかわらず、封着温度の同等のPb系低融点ガラスペーストよりも溶出量が若干少ない。

Table5 Dissolved elements of developed glass frit paste.

	Sealing temperature (K)	Quantitative value (mg/L)						
		B	Ba	P	Pb	Sb	Si	V
Developed glass frit paste	723	—	11	59	—	66	—	190
Pb glass frit paste	723	44	—	—	390	—	<0.1	—

##### (2) 変異原性試験の結果

(ネズミチフス菌) TA100、TA1535、TA98、TA1537、(大腸菌) WP2uvrAを使用し開発した低融点ガラスペーストの突然変異誘発能の有無を検索した。その結果、代謝活性化の有無によらず、何れの株菌においても陰性対象と比較して2倍以下の復帰変異コロニー数の増加が認められる。なお陽性対象はそれぞれの菌株に対して陰性対象の2倍以上に復帰変異コロニーを出現させ、試験が適切に実施されたことを示す。したがって本試験条件下において突然変異誘発能を示さないと判定する。また、原料中のSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はJIG (Joint Industry Guide for Material Composition Declaration for Electronic Products) のレベルB物質リスト<sup>8)</sup>に上げられ環境への影響が危惧される。しかしながら2006年4月の欧州委員会/化学物質の分類ラベリングWG審議において生態有害影響なく、リスク警句R52/53分類の必要なし(水性生物への有害影響無し)と結論づけられている<sup>9)</sup>。以上より環境に対する危険性は低いものと判断する。

## 5. 結 言

##### (1) 本研究の結論

RoHS指令対応低温ガラス封着技術の開発を目的とし、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>重量比とSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、BaOの添加量を調整した新規封着用低融点ガラスおよびそれをい熱膨張を調整した低融点ガラスペーストを開発し、以下の結論を得た。

- 1) 開発した低融点ガラスは軟化点が687Kであり、結晶化開始温度が803Kと高く、低軟化点で結晶化を起こし難い低融点ガラスである。
- 2) 開発した低融点ガラスに熱膨張係数調整用フィラーとしてシリカを18~20mass%混合しペースト化することにより、基板との熱膨張を適正化できる。また、熱膨張係数を調整した低融点ガラスペーストは743K、1.8ksecの焼成で融解可能である。
- 3) 開発した低融点ガラスペーストは、従来品(Pb系)に比較し接合強度が30%以上強く、封着に適している。
- 4) 開発した低融点ガラスペーストの真空特性評価の結果、従来品に比べガス発生量が少なく真空排気を伴う製品に適する。
- 5) 開発した低融点ガラスペーストは343K、90%RHの湿潤空气中での耐湿性試験において、7日の保持後に若干の表面の変色がある。ただし、従来品(Pb系)にお

いても表面の変色があり同等の性能を示す。

- 6) 環境試験の結果、溶出量は従来品 (Pb系) より少なく、変異原性試験においても突然変異誘発性は確認できず危険性が少ない。

## 6. 用途展開

本製品は、家庭用大画面平面ディスプレイ等を対象とし、ディスプレイパネルを封着するPbフリー低融点ガラスに適用するものである。

## 参考文献

- 1) 寺井良平：鉛ガラスから鉛を除く(1)：マテリアルインテグレーション、17、(2004) 51-55.
- 2) 寺井良平：鉛ガラスから鉛を除く(2)：マテリアルインテグレーション、17、(2004) 55-61.
- 3) 吉田卓司：ピスマス 鉛の代替材になりうるか：工業材料、54、(2006) 44-45.
- 4) T.Naitoh, T.Namekawa, S.Yamada, K.Maeda : Effects of Composition and Additives on Water Durability in  $V_2O_5$ - $P_2O_5$  Glass, System, J. Ceram. Soc. Jpn. Inter. Ed, 97, (1989) 822-829.
- 5) 内藤孝、滑川孝、加藤明、前田邦裕： $V_2O_5$ - $P_2O_5$ 系ガラスの耐水性に及ぼす $Sb_2O_3$ 添加の効果：日本セラミックス協会学術論文誌、100、(1992) 685-690.
- 6) 内藤孝、滑川孝、山田誠一、前田邦裕： $V_2O_5$ - $P_2O_5$ 系ガラスの耐水性に及ぼす組成と添加物の影響：日本セラミックス協会学術論文誌、97、(1989) 834-841.
- 7) 橋場正男、広畑優子、日野友明、新堀寛、出山貞夫、千代田博宜：ブラウン管用内装塗布材のガス脱離・吸着特性、真空、42、(1999) 1100-1105.
- 8) 古田清人：家電、電気電子機器業界での動きと取り組み：IEEJ Journal、126、(2006) 146-149.
- 9) International Antimony oxide industry association News, 5, (2006)



立 蘭 信 一



吉 村 圭



沢 井 裕 一