



社団法人 日本ファインセラミックス協会
Japan Fine Ceramics Association

平成23年4月27日 発行 ISSN 0911-5269

未来を創るファインセラミックス

FINE CERAMICS REPORT

2011 春号

Vol.29
No.2

環境適合バナジウム系低融点ガラスの開発

株式会社 日立製作所 内藤 孝, 沢井 裕一, 青柳 拓也,
日立化成工業株式会社 立蘭 信一, 吉村 圭, 橋場 裕司

1. 背景

水晶振動子, ICセラミックパッケージ, MEMS (Micro Electro Mechanical Systems), 半導体センサー等の電子部品は, 有害な鉛を多く含む低融点ガラスや高価な金スズ半田を用いて400℃以下の低温で気密封止されることが多い。この鉛系低融点ガラスは, 低温化を図るために, フッ素も含有され, そのフッ素が揮発しやすいことから, 電子部品の品質を向上する真空封止が適用できない。また, 一般にガラスの低温化は, 耐湿性等の信頼性を低下させる。一方, 金スズ半田は, 環境負荷に配慮され, しかもフッ素含有鉛系低融点ガラスより信頼性は高い。また, 真空封止できることから, 高い性能と信頼性が要求される電子部品に適用されている。しかし, その材料費が高いことや封止部分にメタライズ等の前処理が必要なことから, 金スズ半田を採用した電子部品は高価である。

これら以外にも無鉛のビスマス系低融点ガラスやシーム溶接で気密封止する方法がある。ビスマス系低融点ガラスでは, 真空封止が可能であるが, 450℃前後の封止温度が必要であり, 耐熱性の高い電子部品に適用されている。また, ビスマスは鉛の副産物として産出されることが多く, その精製時に鉛廃棄物が発生することがあり, 環境保全に十分に配慮したガラスとは言えない。シーム溶接では, 電子部品の小型化が難しく, 大きめな電子部品に適用されている。さらに, 金スズ半田同様に封止部分へのメタライズ等の前処理が繁雑であり, ガラス封止より高価である。

このような背景から, 低温気密封止が適用される電子部品では, 環境やコストに配慮した上で, 400℃以下の低温封止が可能であり, しかも高い性能と信頼性が得られ, さらに小型化できる新規封止材料の出現が要求されていた。

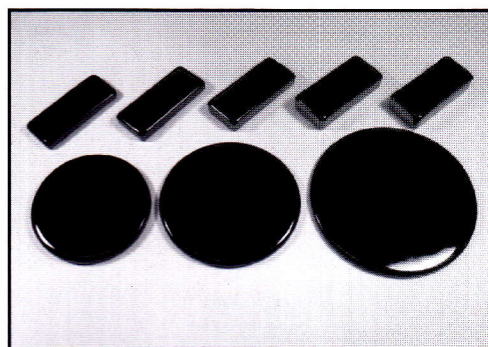


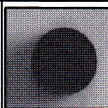
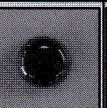
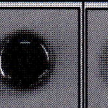





図1 開発ガラスの外観写真

2. 開発内容

バナジウム系低融点ガラスは, 通常のガラスにはない興味深い特性を有していることから, 1984年より研究開発に着手し, 所望の特性を発現するためのガラス構造制御技術を構築してきた。この度, 350~400℃の低温で気密に封止・接着・被覆でき, しかも有害な鉛等の規制物質を含有しない環境適合バナジウム系低融点ガラスを開発した。図1に開発したガラスの外観写真を示す。開発ガラスは, バナジウムイオンの価数制御によりガラス構造を層状から3次元網目構造へ変化させ, その網目構造の隙間にイオン半径の大きい元素や低融性の元素等を多数導入することによって, 低温化させるとともに結晶化を防止し, しかも耐湿性等の信頼性を飛躍的に向上した。以下に開発したガラスの特徴を示す。

2.1 低温化と高信頼化の両立

開発したガラスの軟化流動性を図2, 耐湿性を図3に示す。軟化流動性はガラス粉末の圧粉成形体を用いたボタンフロー試験, 耐湿性はボタンフロー試験後のサンプルを用いた飽和型プレッシャークーラー試験(PCT)によって評価した。なお, PCTは一般の低融点ガラス

温度	加熱前	360℃	380℃	400℃
上面写真				
(流動径)	(10.0mm)	(8.5mm)	(9.8mm)	(12.3mm)
側面写真				

圧粉成形体

図2 開発ガラスの軟化流動性(ボタンフロー試験：大気中10℃/分-10分保持)


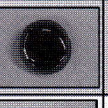
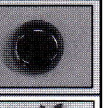
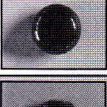



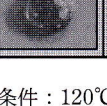
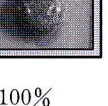
	ガラス系	試験前	12時間後	50時間後
開発ガラス	バナジウム系 (三次元網目構造) 10mm			
従来ガラス	バナジウム系 (層状構造) 10mm			
	フッ素含有鉛系 10mm			

図3 開発ガラスの耐湿性(PCT 条件：120℃-100% Rh-202 kPa)

では非常に過酷な環境条件で実施した。開発ガラスは、軟化点(粘度： $10^{7.65}$ poise)が320～360℃の範囲にあり、400℃以下の低温で良好な軟化流動性を示した。さらに、接着不良等を起こす結晶化は認められなかった。

また、通常ではガラスの低温化は耐湿性等の信頼性を低下させるが、開発したガラスはその相矛盾した低温化と高信頼化の両立に成功した。得られた耐環境性は、従来の低熔点ガラスより優れていることから、金スズ半田が適用されている信頼性が高い電子部品への展開可能性もある。

2.2 400℃以下の低温封止と熱膨張係数の制御

図4に各種低熔点ガラスの封止温度と熱膨張係数の関係を示す。従来の鉛系、ビスマス系及びスズ系の低熔点ガラスでは、封止温度の低下とともに熱膨張係数が大きくなる傾向がある。また、ビスマス系とスズ系では400℃以下の低温封止が達成できていない。さらにスズ系では、大気中で焼成すると、スズイオンの価数が増加し、耐湿性等の信頼性が低下してしまう。鉛系ではフッ素を含有することによって400℃以下の低温封止を達成している。ただし、フッ素の揮発により真空封止への適用は難しい。これらに対し、開発したガラスは、350～400℃の低温封止を達成した。また、フッ素等の揮発成

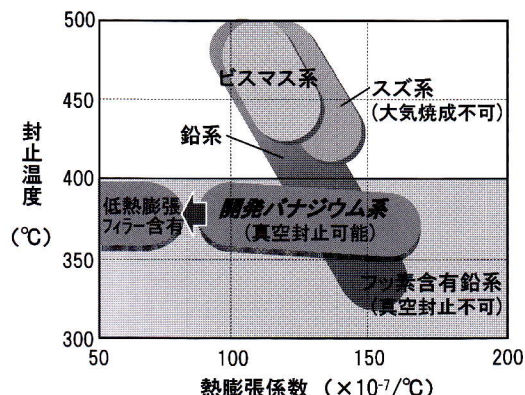


図4 各種低熔点ガラスの熱膨張係数と封止温度の関係

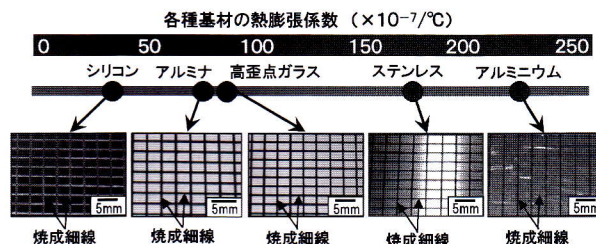


図5 開発ガラスの各種基材への細線焼成状態

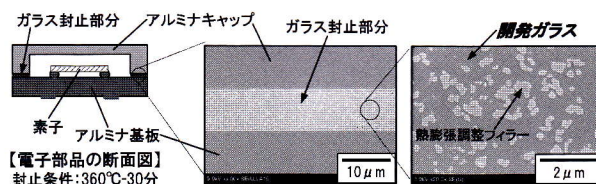


図6 開発ガラスを適用した電子部品のガラス封止部分の断面 SEM 像

分を含まないため、大気中、不活性ガス中の他、電子部品の品質を向上できる真空封止にも対応可能である。さらに、封止温度を大きく上昇させることなく、熱膨張係数を幅広く調整可能であることから、セラミックス、ガラス、金属、半導体の熱膨張に整合できる。

図5に開発ガラスの各種基材への細線焼成状態を示す。熱膨張係数が大きく異なるシリコン、アルミナ、高歪点ガラス、ステンレス、アルミニウムの基材に断線することなく、細線焼成でき、様々な電子部品へ広く適用、展開できる可能性がある。開発ガラスを適用した電子部品のガラス封止部分の断面 SEM 像を図6に示す。ガラス封止部分の気密性は高く、ガラスに鉛やフッ素を含有しなくとも400℃以下での低温気密封止を達成した。

2.3 環境負荷の低減と安定供給の確保

開発したガラスは、酸化バナジウムを主成分として、リン、鉄、タングステン、バリウム、テルル等の酸化物

から構成された低融点ガラスであり、有害な鉛等の規制物質を含まず、環境負荷の低減(生態系の保全)を図った。株菌を用いた安全性試験(変異原性試験)も実施しており、その試験結果は陰性であった。

バナジウム原料は、石油精製所や火力発電所から放出されるバナジウム廃棄物を資源として活用できる。また、バナジウムの埋蔵量(3800万トン)は、ビスマスの55倍、スズの3.5倍あり、ガラスの安定供給は可能である。なお、主な産出国は南アフリカ、ロシア、中国である。

3. まとめ

以上、開発したバナジウム系低融点ガラスは、環境保全を考慮した上で、安定供給やコストにも配慮し、電子部品の高信頼化、小型高性能化に貢献できる。有害なフッ素含有鉛系低融点ガラスや高価な金スズ半田に代替できる新規封止材料として期待されている。現在、サンプル提供中であり、2011年度より製品化される計画である。

〈著者紹介〉

内藤 孝(ないとう たかし)

株式会社 日立製作所 日立研究所 材料研究センタ

環境材料プロセス研究部 主任研究員

【〒319-1292 茨城県日立市大みか町7-1-1

E-mail : takashi.naito.gb@hitachi.com】

〈共著者紹介〉

沢井 裕一(さわい ゆういち)

同左 主任研究員

青柳 拓也(あおやぎ たくや)

同左 企画員

立園 信一(たちぞの しんいち)

日立化成工業株式会社 無機材料事業部 無機材料開発部

主任研究員

吉村 圭(よしむら けい)

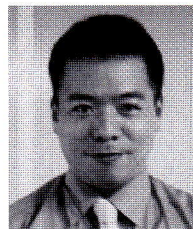
同上 研究員

橋場 裕司(はしば ゆうじ)

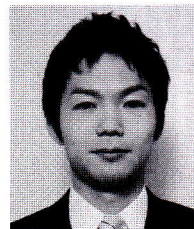
同上 企画員



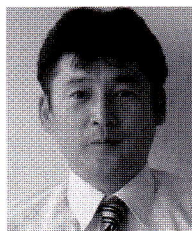
内藤 孝



沢井 裕一



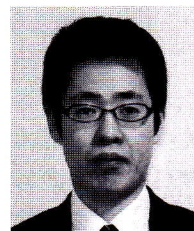
青柳 拓也



立園 信一



吉村 圭



橋場 裕司