

# CERAMIC DATA BOOK 2012/13

セラミックデータブック 2012/13

工業と製品 **Vol.40** No.94 工業製品技術協会（株式会社 テクノプラザ）



# 環境適合バナジウム系低融点ガラスの開発

沢井 裕一<sup>\*1)</sup>, 内藤 孝<sup>\*1)</sup>, 立 蘭 信一<sup>\*2)</sup>, 吉村 圭<sup>\*2)</sup>

## 【要 旨】

400℃以下の低温で気密に封止・接着・被覆できる鉛フリーバナジウム系低融点ガラスを開発した。開発したガラスは、その微細構造を改良することによって、封止温度を低温化させるとともに、耐湿性等の信頼性を向上した。また、熱膨張係数を柔軟に制御できることから、セラミックス、ガラス、半導体、金属等、熱膨張係数が異なる様々な材料と整合をとりやすい。このため、高い気密性と信頼性が要求される水晶デバイス、IC パッケージなど、高機能電子部品の封止等への展開が期待されている。

## 1. は じ め に

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、プラズマディスプレイパネル(PDP)、蛍光表示管等の電子部品は、低融点ガラスや半田等を用い、加熱することによって気密に封止や接着されている。水晶デバイス等の小型電子部品では、400℃以下の低温で気密封止されることが多い。また、銀ろう等を用いて、封止部や接着部をシーム溶接されることもある。図1に各種低温気密封止材料の封止温度と環境負荷への影響を示す。また、図2に代表的な気密封止方法における封止部の断面構造を示す。400℃を超える気密封止材料には、低融点ガラスが適用されている。以前は、有害な鉛を主成分とした低融点ガラスが各種の電子部品に採用されていたが、RoHS 指令やジョイント・インダストリー・ガイドライン(JIG)等の規制によって、ここ近年では、ビズマスやスズを主成分とする鉛フリー低融点ガラスに代替されるようになった<sup>1),2)</sup>。代表的な低温ガラス封止工程は、図3に示すように低融点ガラス粉末、熱膨張調整フィラー粉末、バインダー及び溶剤からなるペーストをスクリーン印刷法やディスペンサー法によって、キャップ外周部に塗布し、大気中にて乾燥、仮焼成される。それを素子が搭載された基板に合せ、真空中或いは不活性ガス中で加熱することによって気密封止される。

従来の400℃以下の気密封止材料には、低温化のためフッ素を含有した鉛系低融点ガラスや高価な金スズ半田が挙げられる。このフッ素含有鉛系低融点ガラスは、環境負荷への影響が

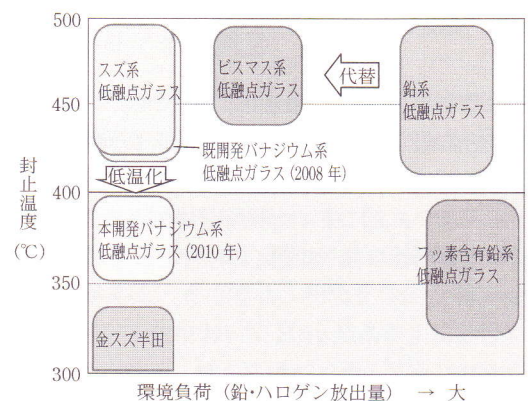


図1 各種低温気密封止材料の封止温度と環境負荷への影響

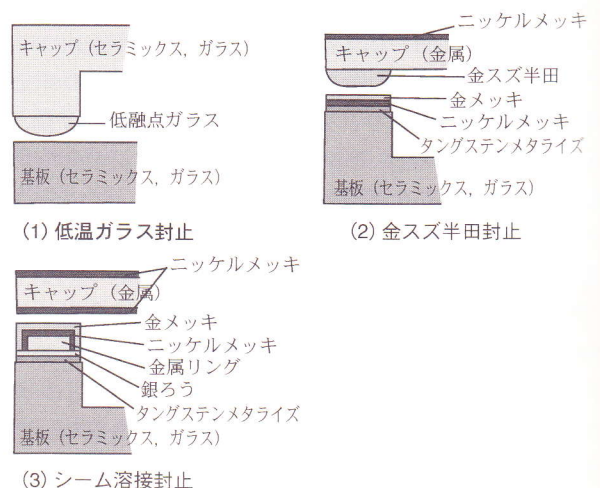


図2 代表的な気密封止方法における封止部の断面構造

大きい他、加熱によりフッ素(F)が揮発しやすいため、電子部品の品質を向上する真空封止が適用できない問題もある。一方、金スズ半田は、環境負荷への影響が小さく、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が、その材料費が

\*1) 株式会社 日立製作所 日立研究所 環境材料プロセス研究部

\*2) 日立化成工業株式会社 無機材料事業部 無機材料開発部



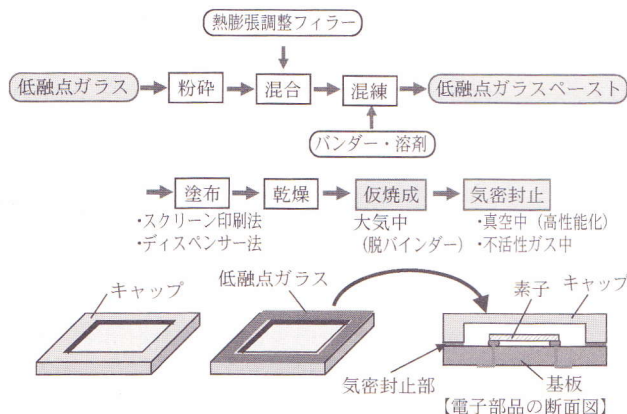


図3 代表的な低温ガラス封止工程の概略

非常に高く、しかも図2に示すように封止部へのメタライズ、メッキ等、前処理が複雑である。

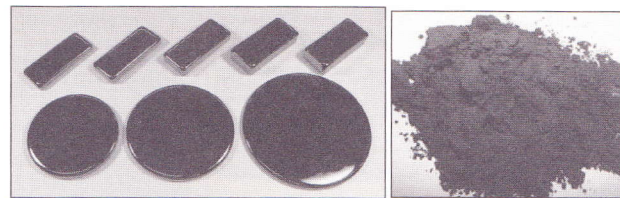
シーム溶接での気密封止は、電子部品の小型化が難しく、大きな電子部品に適用されている。また、図2に示すように、金スズ半田同様に封止部へのメタライズ、メッキ等の前処理が複雑であり、低温ガラス封止より高価である。

以上のような背景から、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な低温気密封止材料の出現が要求されていた。

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<sup>3)~16)</sup>、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<sup>17),18)</sup>。この度、有害な鉛等の規制物質やフッ素等のハロゲンを含まず、しかも350~400℃の低温で気密に封止・接着・被覆できる環境適合バナジウム系低融点ガラスを開発した<sup>19)</sup>。現在、サンプル提供中であり、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な低温気密封止材料として注目されている。

## 2. 開発ガラスとその構成元素

図4に開発した環境適合バナジウム系低融点ガラスの外観と粉末の写真を示す。開発ガラスは、バナジウム、リン、酸素を主要構成元素とし、鉄、タングステン、バリウム、テルル等の元素を含む黒色の低融点ガラスである。RoHS指令やJIG等で規制される鉛等の有害物質は含有されない。また、フッ素等のハロゲンも含まれないので、真空封止にも対応可能である。後章で、詳細は説明するが、開発ガラスは、ガラスの微細構造を改良することによって、封止温度の低温化、耐湿性の改善及び結晶化の防止を達成した。以下に開発したガラス技術の内容とその特長について説明する。



(1) ガラスブロック (2) ガラス粉末  
図4 開発した環境適合バナジウム系低融点ガラス

## 3. 開発技術の内容と特長

### 3.1 ガラス構造の改良

図5に従来のバナジウム系低融点ガラスのモデル微細構造と信頼性(耐湿性)を示す。従来のバナジウム系低融点ガラスは、VO<sub>5</sub>ピラミッドからなるV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>層が積み重なったような層状構造を有し、そのV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>層を2つのPO<sub>4</sub>四面体がつなぎ留めている。その層間は、~10Åと広く、水分子が容易に入り込める。層間に入り込んだ水分子は、PO<sub>4</sub>四面体に作用し、ガラス構造から遊離させる。これにより層状構造が容易に崩壊するため、図5の恒温恒湿試験後の写真に示すように、従来のバナジウム系低融点ガラスでは、耐湿性や耐水性等の信頼性が乏しかった。これがバナジウム系低融点ガラスを低温気密封止等へ実用化するに当たっての最大の障壁となっていた。

図6に改良したバナジウム系低融点ガラスの微細構造をモデル的に示す。V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>層からなる層状構造が信頼性を低下させているため、二段階のガラス構造制御技術の開発によって、信頼性の改善、封止温度の低温化及び結晶化の防止を図った。第一段階目の開発技術は、ガラス作製時にバナジウムを還元できる元素を導入することによって、ガラス中のバナジウムイオンの価数を5価から4価へ還元し、ガラス構造を層状から3次元的な網目構造へ変化させた。これによって、耐湿性や耐水性等の信頼性を改善でき、420~500℃での低温気密封止を実現した。次に、第二段階目の開発技術は、上記網目構造の隙間に

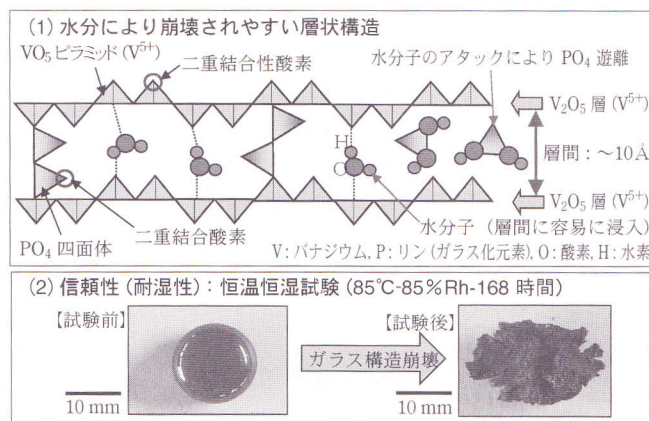


図5 従来のバナジウム系低融点ガラスのモデル微細構造と信頼性(耐湿性)



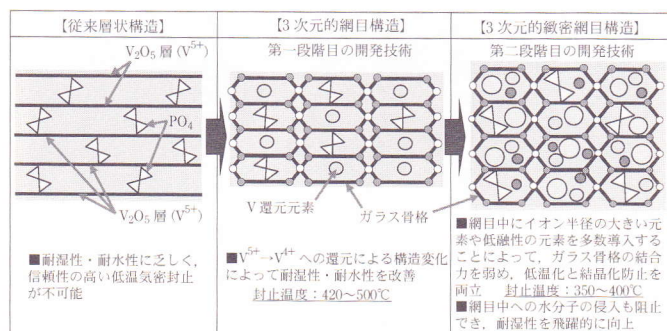


図6 開発技術により改良したバナジウム系低融点ガラスのモデル微細構造

イオン半径の大きい元素や低融性の元素を多数導入することによって、網目構造を形成する骨格の結合力を弱め、封止温度を350～400℃へ低温化するとともに結晶化も防止した。また、網目構造内への水分子の侵入も阻止できるようになり、低温化したにも関わらず、耐湿性を飛躍的に向上することもできた。

### 3.2 低温化と高信頼化の両立

開発した代表的な環境適合バナジウム系低融点ガラスの軟化流動性を図7、耐湿性を図8に示す。軟化流動性の評価は、ガラス粉末の圧粉成形体を用いたボタンフロー試験による。耐

加熱条件	加熱前	360℃-10分	380℃-10分	400℃-10分
上面写真	圧粉成形体			
(流動径)	(10.0 mm)	(8.5 mm)	(9.8 mm)	(12.3 mm)
側面写真				

開発ガラスの軟化点 ( $10^{7.65}$  poise) : 320～360℃ 昇温：大気中 10℃/分

図7 開発した環境適合バナジウム系低融点ガラスの軟化流動性(ボタンフロー試験)

封止ガラス	形態	試験前	12時間後	50時間後
開発ガラス 環境適合 バナジウム系 低融点ガラス	バルク 10 mm			
	焼成 細線 0.2 mm			
従来ガラス フッ素含有鉛系 低融点ガラス	バルク 10 mm			
	焼成 細線 0.2 mm			

開発/従来ガラスとも 85℃-85% Rh-1000 時間ヘリウムリーク試験合格

図8 開発ガラス及び従来ガラスの信頼性：過酷環境下での耐湿性  
※飽和型プレッシャークーカ試験(PCT: 120℃-100% Rh-202 kPa)

湿性は、ボタンフロー試験後のサンプルと、細線印刷した後に乾燥、焼成したサンプルの2種類を用い、飽和型プレッシャークーカ試験(PCT)によって評価した。なお、PCTは一般の低融点ガラスでは非常に過酷な環境条件(120℃-100% Rh-202 kPa)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性の両立に成功した。得られた耐環境性は、従来の低融点ガラスでは成し得なかった極めて高いものであり、これまで金スズ半田が用いられていた高い信頼性が要求される電子部品への適用も可能である。

### 3.3 400℃以下の低温封止と熱膨張係数の制御

図9に各種低融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融点ガラスでは、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、開発した環境適合バナジウム系低融点ガラスは、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。また、低熱膨張フィラー粉末の含有により更なる低熱膨張化も図ることが可能である。このことから、開発ガラスは、セラミックス、ガラス、半導体、金属等、熱膨張係数が異なる様々な材料と整合を取りやすいといった特徴がある。

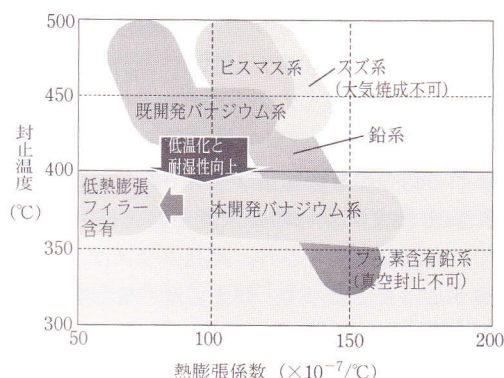


図9 各種低融点ガラスの封止温度と熱膨張係数との関係



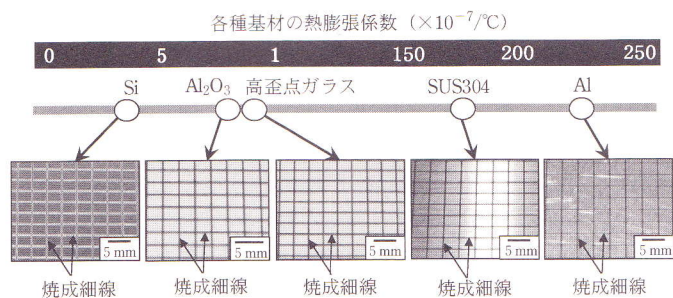


図10 開発した環境適合バナジウム系低融点ガラスの各種基材への細線焼成状態

図10に開発した環境適合バナジウム系低融点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(Si)、アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、高歪点ガラス、ステンレス(SUS304)及びアルミニウム(Al)の基材に断線することなく、細線焼成できることを確認した。従来の低融点ガラスや半田は、相手材料を選ぶが、開発したガラスは、様々な材料に焼成可能である。これによって、水晶振動子、ICセラミックパッケージ、MEMS、半導体センサー、PDP、蛍光表示管等、様々な電子部品の封止や接着等へ幅広く展開及び適用できる可能性がある。

### 3.4 安定供給の確保

各種鉛フリー低融点ガラスの主原料元素の埋蔵量、可採年数及び主な産出国を図11に示す。ここで、可採年数は埋蔵量を年間生産量で割った数値である。ビスマス(Bi)の主な産出国は、中国1ヶ国であり、しかもその埋蔵量は68万トンと非常に少ない。また、ビスマス(Bi)は、有害な鉛の副産物として採掘されるケースが多く、約400kgの鉛から1kg産出される。スズ(Sn)は、ビスマス(Bi)よりは埋蔵量は1100万トンと多いが、生産量が多いため、可採年数が24年と非常に短くなっている。これらに対して、バナジウム(V)は、ビスマス(Bi)の55倍、スズ(Sn)の3.5倍の埋蔵量(3800万トン)があり、しかも可採年数もそれらに比べると非常に長い(295年)。また、バナジ

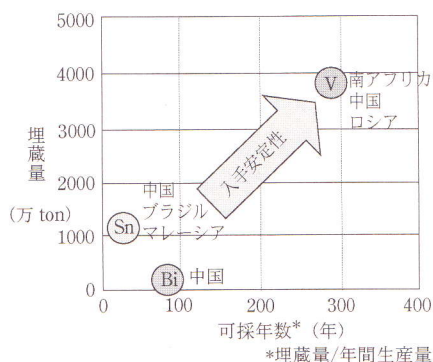


図11 各種鉛フリー低融点ガラスの主原料元素の埋蔵量と可採年数及び主な産出国(出展: Mineral Commodity Summaries)

ウム(V)の主な産出国は、南アフリカ、ロシア及び中国の3ヶ国であり、ビスマス(Bi)のように1ヶ国に偏ってはいない。さらに、バナジウム(V)は、石油(原油)や石炭等の化石燃料にも含まれ、石油精製所や火力発電所から廃棄物として放出される。この廃棄物をバナジウム(V)資源としても活用できる。

以上より、バナジウム資源は豊富に存在し、しかも入手しやすいことから、開発ガラスは安定的に供給可能である。

## 4. おわりに

以上、開発した環境適合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、400℃以下の低温で信頼性の高い気密封止を可能とする。また、熱膨張係数を幅広く調整可能であり、様々な電子部品へ幅広く展開及び適用できるため、現行の低温気密封止材料や気密封止方法を全面的に開発ガラスへ切り替えることが可能である。それぞれの低温気密封止材料や気密封止方法に対して、電子部品として期待される代替効果をまとめたものを図12に示す。400℃以下の低温気密封止においては、フッ素含有鉛系低融点ガラスの代替では、鉛フリー、ハロゲンフリーによる生態系の保全や真空封止による高性能化、及び金スズ半田の代替では、材料コスト低減と工数削減による低コスト化が大いに期待される。また、ビスマス系低融点ガラスの代替では、封止温度の低温化による高性能化、ビスマスフリーによる環境負荷低減及びガラス安定供給による生産量の確保が期待される。さらに、シーム溶接の代替では、小型化や工数低減が期待される。

開発した環境適合バナジウム系低融点ガラスを粉末或いはペーストの形態で日立化成工業㈱より製品化している。表1に製品として提供している代表的な開発ガラスの特性を示す。熱膨張係数を大きく変化させていることが特長である。また、耐湿性等の信頼性も確保している。

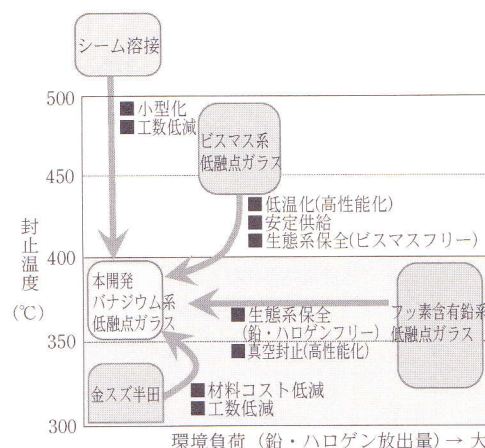


図12 開発ガラスへの代替による期待される効果

表1 代表的な開発ガラスの特性(サンプル提供可)

ガラス製品 No.	1	2	3	4
規制/管理物質の含有 <sup>*1</sup>	対象なし	←	←	←
標準焼成条件	370°C-10分	380°C-10分	390°C-10分	400°C-10分
色 調	黒色	←	←	←
比 重	4.0	3.7	3.8	3.7
熱膨張係数 <sup>*2</sup> ( $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )	160	105	75	60
標準中心粒径( $\mu\text{m}$ )	3	←	←	←
耐湿性: PCT <sup>*3</sup>	良好	←	←	←
耐酸性 <sup>*4</sup> (%)	<1	←	←	←

\*1: RoHS 指令, ジョイント・インダストリー・ガイドライン

\*2: 25~250°C

\*3: 飽和型プレッシャーグッカー試験(PCT: 120°C-100%Rh-202 kPa)

\*4: 希硝酸への溶解量

現在我々は、上述のパナジウム系ガラス構造の網目骨格を広げ、その中にイオンを多数導入することで、300°C以下という低温で気密封止できるパナジウム系超低融点ガラスを開発中である。

## 参 考 文 献

- 1) L. Wen, C. Jijian, W. Haipeng and L. Hui; *Phys. Chem. Glasses*, **43**, p158 (2002)
- 2) M. Busio, O. Steigelmann; *Glastech. Ber. Sci. Technol.*, **73**, p319 (2000)
- 3) E. P. Denton, H. Rawson and J. E. Stanworth; *Nature*, **173**, p1030 (1954)
- 4) C. A. Hogarth, A. A. Hosseini; *J. Mater. Sci.*, **18**, p2697 (1983)
- 5) A. A. Hosseini, C. A. Hogarth; *J. Mater. Sci.*, **20**, p261 (1985)
- 6) A. Ghosh, B. K. Chaudhuri; *J. Non-Cryst. Solids*, **103**, p83 (1988)

- 7) B. Dutta, N. A. Fahmy and I. L. Pegg; *J. Non-Cryst. Solids*, **351**, p1958 (2005)
- 8) I. Kashif, S. A. EL-Sahhar, A. M. Sanad and S. A. EL-Henawy; *J. Mater. Sci. Lett.*, **5**, p827 (1986)
- 9) T. Tsuchiya, M. Otonari; *J. Mater. Sci.*, **24**, p343 (1989)
- 10) C. A. Hogarth, A. A. Hosseini; *J. Mater. Sci. Lett.*, **3**, p359 (1984)
- 11) N. A. Ghoneim; *J. Non-Cryst. Solids*, **56**, p367 (1983)
- 12) Y. Dimitriev, V. Dimitrov, M. Arnaudov and D. Topalov; *J. Non-Cryst. Solids*, **57**, p147 (1983)
- 13) I. Kashif, A. M. Sanad, A. A. EL-Saghier, S. A. EL-Sahhar and A. Abdel-Razek; *J. Mater. Sci. Lett.*, **5**, p109 (1986)
- 14) A. M. Abo-El-Azm, I. Kashif, H. Farouk, A. M. Sanad and Y. M. Abo-Zeid; *Phys. Chem. Glasses*, **30**, p251 (1989)
- 15) I. Kashif, H. Farouk, S. A. Aly, E. E. Assem and A. M. Sanad; *Phys. Chem. Glasses*, **31**, p156 (1990)
- 16) F. Abdel-Wahab, G. A. Yahya and K. A. Ali; *J. Mater. Res.*, **19**, p2849 (2004)
- 17) T. Naitoh, T. Namekawa, S. Yamada and K. Maeda; *J. Ceram. Soc. Jpn. Inter. Ed.*, **97**, p822 (1989)
- 18) T. Naitoh, T. Namekawa, A. Katoh and K. Maeda; *J. Ceram. Soc. Jpn. Inter. Ed.*, **100**, p679 (1992)
- 19) 内藤 孝, 沢井裕一, 青柳拓也, 立園信一, 吉村 圭, 橋場裕司; *FC Rerort*, **29**[2]春号, p51 (2011)



沢井 裕一



内藤 孝



立園 信一



吉村 圭



平成 24 年 12 月 19 日

沢井 裕一 先生

工業製品技術協会  
セラミックデータブック編集委員会

拝啓

冷気日毎に強まる頃となりましたが、益々ご健勝の御事とお慶び申し上げます。  
毎度、先生には格別のご高配・ご指導を賜り、厚くお礼申し上げます。

さて、「セラミックデータブック」2012 年版、本日漸く上梓いたしましたので、  
ご高覧賜りたく拝送申し上げます。

又、この度は、本書刊行に際しまして、貴重なるお時間を割いてご執筆賜り、誠に有  
難うございました。お蔭をもって示唆に富んだ貴重な玉稿を頂戴でき、内容充実を期し  
得ましたことは喜びに堪えません。ご芳情、心より厚くお礼申し上げます。

ただ、諸事情が重なり、刊行が予定より 1 週間程度遅延いたしました不手際、誠に申  
し訳なく、何卒平にご寛恕賜りますようお願い申し上げます。

また、共同執筆（連名）の先生への献本は、お手数をかけ恐縮に存じますが、窓口  
（校正頂いた）の先生宛、一括同封（2 冊まで）させて頂きました。何卒、宜しく  
お取り計らいの程、重ねてお願い申し上げます。

どうぞ今後共、宜しくご指導、ご支援賜りますよう、重ねてお願い申し上げます。

先ずは取り急ぎ、刊行のご案内旁々お礼とお詫びのご挨拶の事まで。敬具

追伸）原稿料につきましては、既に先生よりお聞かせ頂いた振込先口座に新年 2 月下旬  
頃にお振込みをさせて頂く予定です。

~~⇒原稿料と別刷での相殺のご連絡を頂いております方は、別刷のご送付を持って~~  
~~完了とさせて頂きます。~~

又、「別刷」をご希望される場合は、既にご連絡の通り、誠に恐縮に存じますが、  
実費（別表参照）負担にて承っておりますので、ご連絡頂ければ幸いです。

その他、不明な点やお気付きの事などがございましたら、お手数をかけ恐縮に  
存じますが下記までお問い合わせ【お聞かせ】頂ければ幸甚です。

記

工業製品技術協会 編集部 【堀畑】

株式会社 テクノプラザ 内

〒101-0051 東京都千代田区神田神保町 2 丁目 7-12（昭和ビル 7 階）

TEL. (03)3262-4698 FAX. (03)3262-4952

E-mail : tech.p7@cronos.ocn.ne.jp