

## 無鉛低融点ガラスの開発

田中 実\* 上部 隆男\* 伊東 洋一\*\* 小島 大介\*\*\* 小野 順三郎\*\*\*

## Leadless Low-Melting Glass

Minoru Tanaka\*, Takao Uwabe\*, Yoichi Ito\*\*, Daisuke Kojima\*\*\*, Junzaburo Ono\*\*\*

Low-melting glass is used as a material for electrical and electronic products. A leadless low-melting glass of borosilicate system ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ), that does not include lead oxide, was produced. Glass was made sintering under about  $590^\circ\text{C}$ , without including lead at all. The glass did not crystallize even when it is heat treated by increasing to the range of sintering temperature. The thermal expansion coefficient was about  $65\sim 80\times 10^{-7}/\text{K}$ , and the low-melting glass on the slide glass was excellent, with no cracks, etc. Also, water resistance, acid resistance, and chemical durability were not remarkably inferior in comparison with lead system glass. The volume resistance constant was  $10^{12}\Omega\text{cm}$  or greater.

キーワード: 無鉛, 低融点, ホウ珪酸系ガラス

Keywords: Leadless, Low-melting, Glass of the borosilicate system

## 1. はじめに

ソーダ石灰系の通常のガラスに比べ, 低い温度で軟化・変形するガラスを低融点ガラスといい, そうした材料はその低融性を利用して, ガラス部品の接合, ガラス基板に配置された金属配線上への被覆, 金属粉末の焼結バインダーなど主に電気・電子分野の用途で利用されてきた。従来, 低融点ガラスは酸化鉛を主成分としたものであった。国内外の鉛規制 (特に欧州においては RoHS 規制) や環境負荷の低減課題から無鉛化が求められ, 製品中における鉛の代替実用化対策が望まれている。

酸化鉛含有ガラスの代替対策として, これまでリン酸塩系ガラス, ビスマス酸塩系ガラスを用いたものがあるが<sup>(1)</sup>, 化学的安定性の悪さや鉛同様環境負荷が懸念されるなどの問題がある。本研究では耐化学性, 汎用性や安定性があり, 実用性の高いホウ珪酸塩系ガラスで無鉛化を試みた<sup>(2)(3)</sup>。

本報告では, 実用的で無鉛, 低融点のホウ珪酸塩系ガラスの化学組成などについて述べるとともに, プラズマディスプレイパネル (PDP), 蛍光表示管への利用部材として実用化を試みたので合わせて報告する<sup>(2)(3)</sup>。

## 2. 実験方法

## 2.1 ガラス, ガラスフリット作製

ガラス作製の出発原料として, 表 1 にあげた試薬を用いた。 $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  が主成分のガラス組成となるよう

にし, 次にあげる 3 点の実用的な特性に留意してガラス原料の調合組成を検討した。

- 基材 (ソーダ石灰ガラス基板) の耐熱性を考慮して, 約  $590^\circ\text{C}$  以下で焼成可能 (ガラス転移点  $500^\circ\text{C}$  以下) である。
- 基材である被接触材と熱膨張係数を合わせ ( $80\times 10^{-7}/\text{K}$  以下), 焼成後密着不良や亀裂, 破損しない。
- 既存のガラス製造工程で作製することができ, 実用に耐える絶縁性 ( $10^{12}\Omega\text{cm}$  以上) などの電気的特性, 化学的耐久性 (酸化鉛系相当) がある。

原料を秤量, 攪拌混合してバッチ (約 100g) とした。バッチは白金ルツボに入れ, 図 1 の手順に従い  $1240\sim 1260^\circ\text{C}$  で約 20 分間熔融し, 鉄板上に流し出して急冷した後, タングステンカーバイド製ボールミルで粉碎して 120 メッシュ ( $125\mu\text{m}$ ) 以下のガラスフリット (ガラス粉末) を作製し

表 1 使用ガラス原料

$\text{SiO}_2$	$\text{MgO}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3$
$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{CaCO}_3$	$\text{Cu}_2\text{O}$
$\text{H}_3\text{BO}_3$	$\text{SrCO}_3$	$\text{CuO}$
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$\text{BaCO}_3$	$\text{Ag}_2\text{O}$
$\text{ZnO}$	$\text{KNO}_3$	$\text{Ag}_2\text{CO}_3$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{CO}_3$	

た。さらにペースト化 (印刷用) などの目的に応じて微粉化をおこない 320 メッシュ ( $47\mu\text{m}$ ) 以下のガラスフリット

\* 材料グループ

\*\* デザイングループ

\*\*\* 日本珪瑯釉薬株式会社

を作製した。

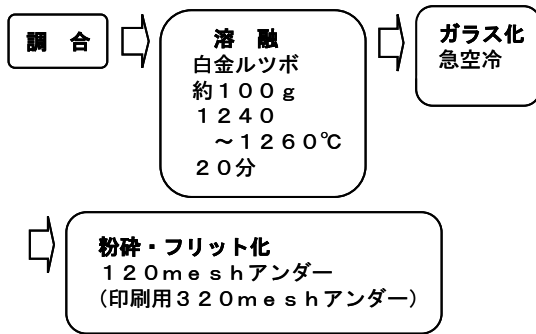


図1 ガラスおよびガラスフリット作製手順

表2 使用ペースト原料

開発ガラスフリット
無機酸化物
無機顔料 (Cu-Cr系、Cu-Cr-Mn系)
無機充填材 (β-スボジュメン、コージェライト)
有機バインダー (エチルセルロース)
有機溶剤 (ブチルカルビトールアセテート、ターピネオール)

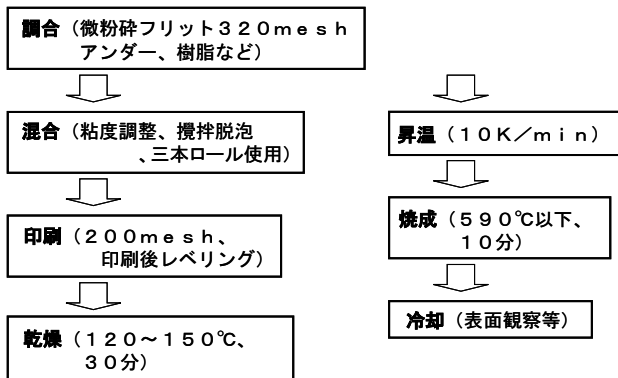


図2 印刷および焼成手順

## 2.2 ガラスフリットのペースト化、印刷と焼成

上記作製のガラスフリット、表2の無機酸化物(無機顔料および無機充填材)、有機バインダー、有機溶剤を用いてペースト調合組成を検討した。更に図2の手順に従い攪拌脱泡、三本ロールを経て平均粒径1~5μm、最大粒径が20μm以下のフリット粒度のペーストとした。印刷は、200メッシュ(75μm)スクリーン印刷版を用いてソーダ石灰ガラス基板におこない、印刷後レベリングし、120~150℃で乾燥、590℃以下で10分間焼成した。

## 2.3 諸特性測定・試験

上記作製のガラスフリットならび焼成膜の評価や特性を

調べるため以下の測定、試験をおこなった。

マッフル炉ならび高温ビデオマイクロスコープを用いた焼成試験(ガラス基板への焼き付け観察、高温観察)、熱機械分析装置によるガラス転移点(Tg;℃)・屈伏点(Td;℃)測定、平均線熱膨張係数測定(40~300℃)、X線回折(40~800℃)、体積固有抵抗率・比誘電率測定、耐薬品性試験(耐水性:80℃水24h保持、耐酸性:50℃1N硫酸24h保持)をおこなった。

## 2.4 実用化検討

PDP前面ガラス基板用ブラックストライプを作製するために、ガラスフリットおよび無機充填材、無機顔料としてCu-Cr系またはCu-Cr-Mn系の黒色顔料を混合し、さらにビヒクル(有機バインダー、有機溶剤)で混練したガラスペーストをガラス基板に印刷・焼成する方法を検討した。

蛍光表示管の絶縁層(被膜)の形成のため、PDPの場合と同様な手順で印刷・焼成する方法を検討した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 ガラスフリット、ペースト作製、焼成

(1) ガラス調合条件の検討とガラスフリット作製  
表3のガラス組成になるようにガラスを作製した。この時のガラスの諸特性は、ガラス転移点が500℃以下、約590℃以下で焼成可能であり、平均線熱膨張係数が $65\sim 80 \times 10^{-7}/K$ 、X線回折によれば40から800℃まで非晶質であった。また体積固有抵抗率および比誘電率は、 $10^{12}\Omega\text{cm}$ 以上、9~10であった。耐薬品性試験の耐水性は、0.1mg/cm<sup>2</sup>以下、耐酸性は、0.3mg/cm<sup>2</sup>以下であった。表3の組成範囲内で目的のガラスを得ることができた。

SiO<sub>2</sub>はガラスネットワークフォーマーで、16mol%未満ではガラスの安定性が悪くなり、32mol%を超えるとガラス転移点ならび焼成温度が高くなり低融性が悪くなる。16~32mol%が適正であり、特に良好な場合は18~25mol%であった。

表3 調合時目標ガラス組成

成分	適正な割合	最適な割合(mol%)
SiO <sub>2</sub>	16~32	18~25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4~8	4.5~7
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20~35	25~30
Li <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	8~14 (2種以上)	9~12.5 (2種以上)
MgO+CaO+SrO+BaO	3~16 (1種以上)	3~16 (1種以上)
BaO	3以上	3以上
ZnO	6~33	10~28
ZnO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.27~1.3	0.27~1.3
Cu <sub>2</sub> O	0.01~3	0.1~2.5
Ag <sub>2</sub> O	0.01~1	0.05~0.5

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はガラスの化学的耐久性に効果があり、4mol%未満ではガラスの耐久性が悪くなり、8mol%を超えるとガラス転

移点ならび焼成温度が高くなり低融性が悪くなる。4～8mol%が適正であり、特に良好な場合は4.5～7mol%であった。

$B_2O_3$ はガラスの安定性と流動性に効果があり、20mol%未満ではこの効果はなく、熱膨張係数が大きくなる。35mol%を超えるとやはりこの効果はなく、ガラスの耐久性が悪くなる。20～35mol%が適正であり、特に良好な場合は25～30mol%であった。

$Li_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$  のアルカリ金属酸化物は、ガラス転移点ならび焼成温度が低くなりガラスの流動性を良くする効果がある。合計含有量が8mol%未満ではこうした効果がなく、焼成温度も低くならない。また14mol%を超えると化学的耐久性の著しい低下、絶縁性の低下、熱膨張係数の増大などの影響があった。8～14mol%が適正であり、特に良好な場合は9～12.5mol%であった。また、必ず2種以上のアルカリ金属酸化物があることで、アルカリ混合効果により、効果的に低融化の目的を果たすことができた。

$MgO$ ,  $CaO$ ,  $BaO$ ,  $SrO$  のアルカリ土類金属酸化物は、ガラスの化学的耐久性、非結晶化など安定化に効果がある。合計含有量が3mol%未満では、ガラスの失透現象や焼成時の結晶化を起こす。16mol%を超えるとガラス転移点ならび焼成温度が高くなり焼成困難となる他、熱膨張係数が $80 \times 10^{-7}/K$ を超えてしまい焼成後の膜にクラックが入ってしまった。3～16mol%が適正であり、特に $BaO$ の効果は高く3mol%以上が含まれることで効果があった。

$ZnO$ はガラスの安定化、ガラス転移点ならび焼成温度の低下、失透抑制の効果がある。6mol%未満では、その効果が無く、33mol%を超えると結晶化しやすくなり、ガラス化が困難になった。6～33mol%が適正であり、特に良好な場合は10～28mol%であった。また、 $ZnO/BaO$ において0.27～1.3にすると、本来無鉛ホウ珪酸ガラスの結晶化しやすい特性を抑えることができた。結晶化は、絶縁被膜の凹凸や絶縁破壊の原因を引き起こすことが考えられ、特に0.3～1.1だと特性の低下を免れることが分かった。

また、無鉛でホウ珪酸塩ガラスでの低融化、熱膨張係数の調整に必須成分として $Cu_2O$ ならび $Ag_2O$ が働き、それぞれ0.01～3mol%、0.01～1mol%が適正であり、特に0.1～2.5mol%、0.05～0.5mol%の時、効果的であった。しかしながら、 $Cu$ や $Ag$ は着色成分ゆえにガラスに色がつきフリットそのものの用途が限定されることが分かった。

## (2) ペースト作製

ペースト調合組成は表4の通りである。ペースト化は実験方法に従い、印刷ペーストをスクリーン印刷200メッシュ(75 $\mu$ m)にあわせた適正粘性、キレ、気泡の残留がない等の調整をした。例えば、ガラスフリット45質量%、黒色無機顔料20質量%、無機充填材2.5質量%、エチルセルロース3質量%、有機溶剤29.5質量%を作製した。

表4 ペースト調合組成

開発ガラスフリット	40～50
無機酸化物	
無機顔料 (Cu-Cr系、Cu-Cr-Mn系)	15～25
無機充填材 ( $\beta$ -スポジュメン、コーゼライト)	0～5
有機バインダー (エチルセルロース)	3～5
有機溶剤 (ブチルカルビトールアセテート、ターピネオール)	30～35

## (3) 印刷, 焼成

印刷(図3)、焼成は実験方法に従いおこなった。マッフル炉ならび高温ビデオマイクロスコープを用いた焼成試験(ガラス板への焼き付け観察)にて各試料の焼成試験品を観察したところ、表3に示した化学組成のガラスフリットは、590℃以下での焼成が可能で、結晶化が無く、緻密・平滑であり、剥離・亀裂のないガラス被膜になることが観察できた。また、樹脂や溶剤の未燃焼・発泡による変色変質、残留気泡の焼成膜への影響はなかった。



図3 ガラス基板上へのオーバーコート膜形成印刷例  
(図のペーストには無機顔料は混合してない)

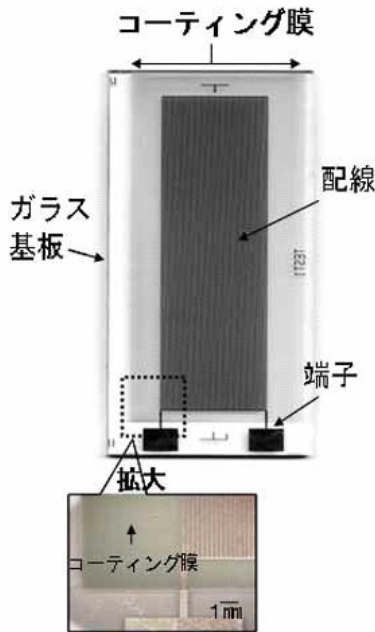


図4 ガラス基板上配線のオーバーコート膜形成試験例  
(図のペーストには黒色無機顔料は混合していない)

ガラス基板上に配置した配線上へのオーバーコート膜を焼成した試験品を図4に示した。

### 3. 2 実用化に向けて

#### (1) PDP用ブラックストライプへの利用

図5はPDPパネルのブラックストライプとして、本開発の無鉛ホウ珪酸塩ガラスを用いる場所を示した。図5に示すように背面ガラス基板はアドレス電極が配置され、誘電体層で被覆されている。リブ(隔壁)が縦、横方向に形成され、蛍光体R、G、Bがリブの間に形成されている。この背面ガラス基板にふたをするように前面ガラス基板を覆い、そこには透明電極、ブラックストライプ、バス電極、誘電体層および保護膜(MgO)が形成されている。ブラックストライプとして利用する際の低融点ガラスに求められることは、他の部材への熱的ダメージを少なくするための低融性、バス電極間の絶縁性の確保、ストライプの緻密さ、密着性、亀裂が無いこと、蛍光体からの光にコントラストをつけるための黒色度が必要であり、それらを考慮して開発したガラスフリットおよび無機顔料であるCu-Cr系またはCu-Cr-Mn系の黒色顔料を混合し、ビヒクル(有機バインダー、有機溶剤)で混練したガラスペーストをスクリーン印刷、580℃で焼成することで目的用途での利用ができる。

#### (2) 蛍光表示管絶縁層への利用

図6は蛍光表示管の電子ディスプレイパネルの絶縁層として、本開発の無鉛ホウ珪酸塩ガラスを用いる場所を示した。図6に示すように基板ガラスに成形された配線とリード、絶縁層(被膜)、電極、蛍光体、グリット、フィラメント、透明電極、フロントガラスで構成されているものである。絶縁層(被膜)として利用する際の低融点ガラスに求

められるのは、他の部材への熱的ダメージを少なくするための低融性、電極に対する絶縁性、絶縁層の緻密さ、密着性、亀裂が無いこと、クリアさ、黒色度が得られることであり、それらを考慮して開発したガラスフリット・ペースト(PDP同様の手順)を印刷・焼成することで目的用途での利用ができる。

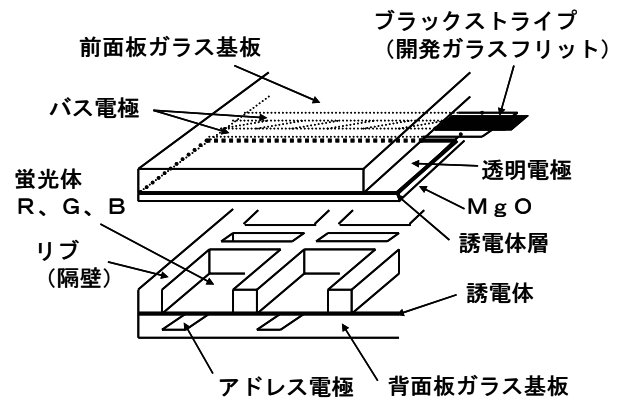


図5 PDP概念図

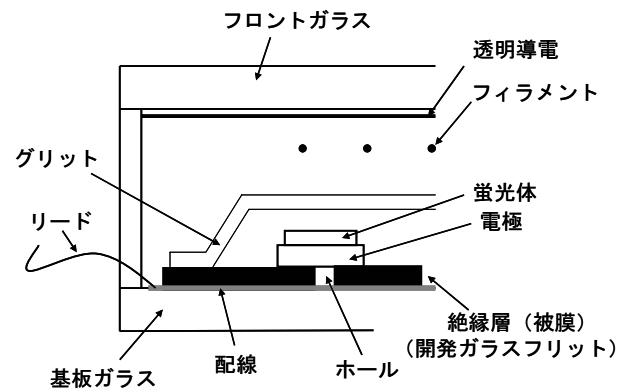


図6 蛍光表示管概念図

## 4. まとめ

従来の酸化鉛を主成分としたガラスから鉛が全く含まれない低融点ガラスとして、耐化学性、汎用性や安定性があり、実用性の高いホウ珪酸塩系ガラスで実現することができた。実用的な無鉛、低融点のホウ珪酸塩系ガラスの化学組成、ペースト化、印刷・焼成方法を明らかにすることができ、PDPパネル、蛍光表示管の部材として実用化利用を提案することができた。

(平成18年10月24日受付, 平成18年11月28日再受付)

## 文 献

- (1) 特開 2001-180972 ; 「無鉛低融点ガラス」
- (2) 田中実, 上部隆男, 大久保一宏, 山本克美, 重松宏志, 小島大介, 小野順三郎 : 「ホウ珪酸塩系無鉛化低融点ガラス」, セラミックス協会 2004 年年会講演予稿集, p.309 (2004)
- (3) 特開 2006-273653 ; 「無鉛ホウ珪酸塩ガラスフリット及びそのガラスペースト」