

## V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZnO-BaO-TeO<sub>2</sub>系無鉛ガラス粉末のレーザー封止技術への応用

小波 誉幸 (鹿児島大学 大学院理工学研究科, k3392998@kadai.jp)

甲原 好浩 (YEJ ガラス株式会社, kouhara@yamato-elc.co.jp)

高尾 良成 (YEJ ガラス株式会社, takao@yamato-elc.co.jp)

大角 義浩 (鹿児島大学 大学院理工学研究科, ohzuno@cen.kagoshima-u.ac.jp)

武井 孝行 (鹿児島大学 大学院理工学研究科, takei@cen.kagoshima-u.ac.jp)

吉田 昌弘 (鹿児島大学 大学院理工学研究科, myoshida@cen.kagoshima-u.ac.jp)

### Application to laser sealing of lead-free glass composed of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZnO-BaO-TeO<sub>2</sub>

Takayuki Koba (Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University, Japan)

Yoshihiro Kouhara (YEJ Glass Co., Ltd., Japan)

Yoshinari Takao (YEJ Glass Co., Ltd., Japan)

Yoshihiro Ohzuno (Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University, Japan)

Takayuki Takei (Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University, Japan)

Masahiro Yoshida (Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University, Japan)

#### 要約

レーザー加工は新たな封止技術として注目されている。この技術は従来の封止方法である熱封止と比較し、材料への熱負荷の低減が可能であり、さらに封止時間の短縮が可能である。しかし、過度なエネルギー照射は被封着材である基板ガラスにクラックが生じるため、レーザー封止の操作条件の決定が必要である。本研究で使用したV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZnO-BaO-TeO<sub>2</sub>系ガラス (V-Te系ガラス) は黒色で低融性を有しているガラスであるため、レーザーの吸収性に豊み、レーザー照射の出力を抑えることが可能であり、クラックの発生が抑制できる。本報では既往の研究で開発された41.9 wt% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-7.0 wt% ZnO-30.1 wt% TeO<sub>2</sub>-21.0 wt% BaO (V-8-Te30) ガラスに低熱膨張性セラミックフィラーであるリン酸タングステン酸ジルコニウム (ZWP) を15 wt%添加し、レーザー封止に最も適したガラス封止材として使用した。V-8-Te30ガラスに15 wt%ZWPを添加したガラスを用いて、ソーダ石灰ガラスをレーザー照射速度0.25 mm/s、出力4.83 Wで気密封止を行ったところ、低出力で封止できることを実証した。

#### キーワード

封着加工用ガラス, レーザー封止, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZnO-BaO-TeO<sub>2</sub>ガラス, 低融性ガラス, ソーダ石灰ガラス

#### 1. はじめに

封着加工技術とは接着内部にガスや水分の浸透を防ぎ、ガラスや金属を接合する技術である。封着加工に用いられる封止材としては有機系封止材、無機系封止材の二つに分類される。その中で封着加工用ガラスは無機系封止材に分類され、一般的に有機系封止材よりも高い耐久性、耐候性を有している。そのため、長期間安定した使用が求められる電子デバイス等には最適であり、セラミックパッケージや携帯電話の封止材として用いられている (Dresbach et al., 2006; Kim et al., 2006; Song and Choi, 2006; Sun et al., 2004)。

封着加工用ガラスには低熱膨張性、低融性、高耐水性の特性を有することが求められる。低熱膨張性は封止時に被封着材と封着加工用ガラスの熱膨張係数差による接着面で発生するずれおよび割れを防ぐ。また低融性は封着プロセスにおいて、高温加熱が必要であるが、周りの材料への熱負荷を削減するために必要である。最後に高耐水性は封止後に封止内部に水分の侵入を防ぐために必要である。従来、これらの特性を有するガラスとして酸化鉛を主成分とするPbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系ガラス (鉛ガラス) が広く使用されてきた (Bobkova, 2009; Cheng et al., 2007; Ganguli and Rao, 1999; Morena, 2000)。しかし、近年鉛の環境および人体への有害性が問題になっており、先

進国を中心に規制法などが制定され鉛の使用が制限されてきている。このため、近年では鉛を成分に含まない封着加工用鉛フリーガラスの開発が求められている。

封着加工用ガラスの封止方法は従来、熱封止が実施されている。この方法は使用しているデバイス全体を高温加熱することによって封止を行う。しかし、この方法では封着加工用ガラス以外の材料も過熱してしまうため、熱負荷により熱劣化を起こす問題が発生する。従って、できる限り低温で接着することが必要となる。そのため、多くの電子デバイスに応用困難であり、低温封止が可能な鉛ガラスや有機系接着材であるエポキシ樹脂が広く使用されている (Stephan et al., 2012)。有機系接着剤は、常温域で利用可能であるが、耐久性が弱く、耐候性が弱いいため、長年の使用によって劣化を引き起こし、最終的に製品自体に影響を与えてしまう問題が発生する (Fernando et al., 2012; Fernando et al., 2014)。

これらの問題の解決方法として封着加工用ガラスを使用し、新たな封止技術としてレーザー封止の応用が考えられる。この方法は封止部のみを局所加熱するために熱封止と比較し封止対象となる材料自体への熱負荷を削減することができる。そのため、これまで封着加工用ガラスが使用できなかった電子デバイスにも応用が可能である。それに加えて熱封止よりも封止時間が短いため生産の効率化が期待できる。これまでに報告があるレーザー封止では封止用ガラスとして低融性でないガラスを使用している (Stephan et al., 2012; Fernando et al., 2014)。これでは、ガラスを溶融させるため

に出力が増加してしまい、基板ガラスが割れる可能性が高くなる。一方、我々はこれまでにV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZnO-BaO-TeO<sub>2</sub>系ガラス、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-KPO<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系ガラスおよびV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MnO<sub>2</sub>-KPO<sub>3</sub>-CuO系ガラスなど) からなる低融性封着加工用ガラスの開発を行ってきた(Yoshida et al., 2003; 2004; 2005; 2007; 2009; 2010; Goto et al., 2013; Kubo et al., 2014)。このガラスをレーザー封止技術に応用することで、低温で封止が可能になりエネルギーコストの低減が期待できる。

そこで、本研究グループでは既往の研究で開発された41.9 wt% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-7.0 wt% ZnO-30.1 wt% TeO<sub>2</sub>-21.0 wt% BaOガラス(V-8-Te30ガラス)(Yoshida et al., 2004)を用いてソーダライムガラス基板を低出力で封止することを検討した。

まず、ソーダライムガラスとV-8-Te30ガラスとでは熱膨張率に差があるためV-8-Te30ガラスに低熱膨張性セラミックフィラーのリン酸タングステン酸ジルコニウム(ZWP)を添加することで、熱膨張係数を被封着材であるソーダライムガラスに調整した。その後レーザー封止の出力および照射速度による封止状態への影響について調査した。

## 2. 実験

### 2.1 試薬

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (純度99.0%)、ZnO (純度99.0%)、TeO<sub>2</sub> (純度98.0%)、BaO (純度99.0%)は和光純薬工業株式会社製のもの、粉末低熱膨張セラミックフィラーのリン酸タングステン酸ジルコニウム(ZWP, 粒子径: 2 μm、熱膨張係数:  $-3.2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ )は共立マテリアル株式会社製のものを使用した。

### 2.2 鉛フリーガラスの調製

V-Te系ガラスとして41.9 wt% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-7.0 wt% ZnO-30.1 wt% TeO<sub>2</sub>-21.0 wt% BaOの組成からなるガラスを調製した(表1)。混合した表1の各金属酸化物を白金るつぼ(30 ml容積, 田中貴金属工業株式会社製)に入れ、電気炉(FO300, ヤマト科学株式会社製)にて1000 °C、1 hで熔融した。その後、熔融物をアルミナボート(幅×長さ×深さ: 16×80×12 mm, 株式会社ニッカトー製)に回収し大気中にて自然冷却しガラスバーの調製を行った。調製したガラスバーをスタンプミル(ANS-143PL, 日陶科学株式会社製)にて粉碎し、粒子径が16 μm以下になるように分級した。その後、熱膨張係数を低下させるためにZWPの添加を行った。ZWPと調製した無鉛粉末ガラスを所定の量測り取り、乳鉢で混合後アルミナボードに押し固めて、電気炉で結晶析出点より50 °C低い温度で1h焼結させることでガラスバーの調製を行った。調製したZWP添加ガラスを上記の方法と同様に16 μm以下の粉ガラスになるよう調製した。その後、2.3 ~ 2.6の評価を行った。

### 2.3 示差熱分析装置(DTA)による熱物性測定

示差熱分析装置DTA(TG-8120, 株式会社リガク製)を用いて、調製した封着加工用鉛フリーガラスのガラス転移点(T<sub>g</sub>)、ガラス軟化点(T<sub>f</sub>)、結晶析出点(T<sub>x</sub>)を測定した。測定条件は30-500 °Cで10 °C/minで行った。また、基準試料としてα-アルミナ(純度99.9%)を使用した。

### 2.4 熱機械分析(TMA)による熱膨張係数測定

熱機械分析装置(TMA-60, 島津製作所株式会社製)を用いて調製した鉛フリーガラスの熱膨張係数を測定した。測定は、窒素雰囲気下で行い、30-250 °Cの温度範囲を5 °C/minの昇温速度で行った。

TMA測定サンプルは、紙やすり(耐水ペーパー No.1000, FUCHIOKA 株式会社製)を用いて円柱状のサンプル(外径×高さ: 5×10 mm)を作成した。円柱状に作製したサンプルは30 °C-250 °C(昇温速度10 °C/min)まで加熱することで、歪みを取り除いたものを使用した。

### 2.5 耐水試験による重量減少率の測定

紙やすりを用いて立方体状のサンプル(重量1.00±0.01 g)になるように作製した。作製したサンプルを沸騰した1Lの蒸留水中に1 h浸し、試験前後の重量より重量減少率(%)を算出した。算出式は以下に示す。

$$\Delta W = 100 \times (W_i - W_f) / W_i \quad (1)$$

ΔW: Weight loss ratio (%)

W<sub>i</sub>: Mass of sample before waterproof test (mg)

W<sub>f</sub>: Mass of sample after waterproof test (mg)

### 2.6 粒度分布測定

2.2で調製したV-8-Te30とZWPの粒子径はレーザー回折/散乱式粒度分布測定装置(LA-920, 株式会社堀場製作所製)を使用して測定した。

### 2.7 レーザー封止実験

レーザー封止では前項同様2枚のソーダライムガラスを接着させ、封着能力の評価を行った。1枚のソーダライムガラス基板に粉末ガラスとバインダーを混合したものを塗布した。その後、仮焼成を行い、バインダーを除去し、本焼成を行うことで封着加工用ガラスを基板ガラスに固定した。仮焼成は室温から230 °Cまで5 °C/minで昇温し、30分間保持し、さらに5 °C/minでガラスのガラス軟化点(T<sub>f</sub> = 310 °C)まで昇温し30 min保持した。また、本焼成は、室温から結晶析出(T<sub>x</sub> = 400 °C)点まで5 °C/minで昇温し、20 min保持した。作製したサンプルにもう1枚のソーダライムガラスを重ねレーザー

表1: V-8-Te30の組成および特性評価

ガラス	組成(wt%)				DTA			熱膨張係数 $\alpha (\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1})$	重量減少率 $\Delta W (\%)$
	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZnO	TeO <sub>2</sub>	Bao	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	T <sub>x</sub> (°C)		
V-8-Te30 *	41.9	7.0	30.1	21.0	293	310	400	12.9	0.5

注: \* (Yoshida et al., 2004)

表2：レーザー封止における実験条件

条件	レーザー出力 (W)	レーザー照射速度 (mm/s)
1	4.83	1.00
2	4.83	0.50
3	4.83	0.25

装置 (High Light DUO, 株式会社コヒレントジャパン製) 内に配置した。圧着させるために、上から磁石を用いて荷重をかけた。レーザー封止の出力および照射速度を変更させ封着能力の評価を行った。レーザー封止の操作条件を表2に示す。

### 2.8 気密封止確認実験

前項で接着が確認できたサンプルを蛍光浸透探傷剤 (ネオグロ, 栄進化学株式会社製) に5 min浸した。その後、表面に付着した浸透材をアセトンで洗浄し、自然乾燥させた。内部に浸透している探傷剤の量より気密性の評価を行った。

また実体顕微鏡 (システム実体顕微鏡 SMZ1500, 株式会社 Nikon 製) を用いて接着後のガラスペースト部を観察し、気泡およびクラックの有無を確認した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 粒度分布測定結果

レーザー封止で使用するガラスの粒子径は、20 μm以下が良好な封着が得られるとされている (Naito et al., 2014)。今回の実験ではV-8-Te30のガラスの粒子径を16 μm以下およびZWPの粒子径を2 μmに調製した。粒度分布測定結果を図1に示す。ここで、V-8-Te30とZWPの粒子径に差をつけた理由は熔融後にZWPが接着面に析出するのを防ぐためである。ZWPは上記でも述べたように封止温度では熔融しない。そのため、V-8-Te30の粒子径と同等のサイズまたはそれより大きいと封止した際にガラスペーストの接着面に析出してしまうと可能性があるからである。そのため、ZWPの平均粒子径をV-8-Te30の平均粒子系より小さくした。

### 3.2 ZWP 添加ガラス特性評価

表3に既往の研究で開発された封着加工用鉛フリーガラス (V-8-Te30) に低熱膨性セラミックフィラーを添加したガラスの組成およびDTA、TMA、耐水試験を示す。まず初めに、ガラスの低融性をガラス転移点を指標に評価した (Hikata et al., 2001; Wang et al., 2011)。結果よりV-8-Te30にフィラーを添加することで熱特性 (表3、DTA測定結果) への極端な差はなかつ

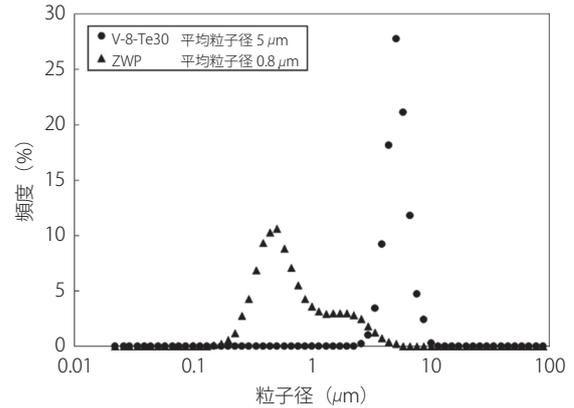


図1：V-8-Te30およびZWPの粒子径測定結果

た。また耐水性に関しても大きな影響はなく、添加量に関係なく重量減少率が1%以下であり、実用化にも対応可能な特性を有している (Yoshida et al., 2003; 2007; 2009; 2010)、一方で熱膨張係数は添加量が増加するにしたがって減少することが確認できた。封着の際には被封着材と封着加工用ガラスの熱膨張係数を合わせる必要がある。ZWPを15 wt%添加したガラスは熱膨張係数がソーダライムガラスの熱膨張係数 ( $7.0\text{--}8.0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) の範囲内の値を有していた。そのためZWPを15 wt%添加したV-8-Te30ガラスをレーザー封止実験に使用した。

### 3.3 レーザー封止実験結果

表2に示した操作条件ではソーダライムガラス基板を接着させることが可能であった。しかし、ソーダライムガラス基板は熱膨張係数が基板ガラスの中では高く割れやすいとされている。そこで、完全な気密封止ができていないかの確認実験を行った。図2は実験後の外観写真である。図2の色の濃い部分は浸透液が浸透していない部分を示しており、条件3以外はガラスペーストで接着させた内部にも液が入り込んでいることが確認できた。一方、条件3ではガラスペースト部を境に内部に液の浸透がなく気密封止が得られた。これはレーザー照射

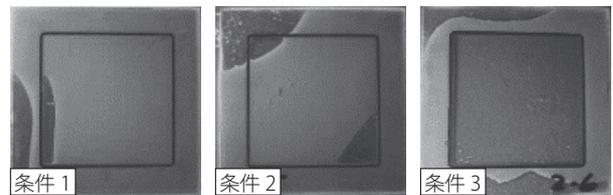


図2：V-8-Te30 ZWP15 wt%添加ガラスのレーザー封止実験後外観写真

表3：ZWP 添加V-8-Te30ガラスの組成および特性評価

ガラス	組成 (wt%)			DTA			熱膨張係数 $\alpha (\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1})$	重量減少率 L (%)
	Glass	ZWP	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	T <sub>x</sub> (°C)			
V-8-Te30	100	0	293	310	400	12.90	0.5	
90 wt% (V-8-Te30) + 10 wt%ZWP	90	10	291	305	406	9.36	0.1	
85 wt% (V-8-Te30) + 15 wt%ZWP	85	15	291	316	386	7.14	0.5	
80 wt% (V-8-Te30) + 20 wt%ZWP	80	20	288	306	408	6.32	0.3	

速度を減少させ局所加熱時間を増加させたことでガラスペースト部が十分に加熱され、他の条件より完全な封止ができた。

本研究ではV-8-Te30にZWP15 wt%添加ガラスを使用した時、レーザーの出力を4.83 Wおよび照射速度を0.25 mm/sで最も良好な気密封止を得ることができた。以上の結果は、熱封止と同様にレーザー封止でも封着可能であることを示した。また、黒色で低融点ガラスを用いることで、ソーダライムガラスを低出力で気密封止することが可能であった。

#### 4. まとめ

本研究でソーダライムガラス基板のレーザー封止に適したガラスの調製を行い、レーザー封止の最適条件の検討を行った。既往の研究で開発されたガラスに低熱膨張性セラミックフィラー（リン酸タングステン酸ジルコニウム：ZWP）を添加したガラスは、低融性、低熱膨張性、高耐水性を有しているガラスである。その中でもフィラーを15 wt%添加したガラスは基板のソーダライムガラスの熱膨張係数（ $7.0\text{-}8.0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ）と一致していた。ZWPを15wt%添加したガラスを用いてレーザー封止実験を行った結果、ソーダライムガラス基板を接着させることが可能であった。ZWPを15 wt%添加したガラスではレーザーの速度を0.25 mm/s、出力を4.83 Wとしたときに封止内部に浸透液が浸透しない高い気密封止が得られた。本研究グループで開発した低融性ガラスはレーザー封止技術の封着材としても有用であると考えられる

#### 引用文献

Bobkova, N. M. (2009). Low-melting glasses based on lead-borate systems (review). *Steklo Keram*, Vol. 6, 12-15.

Cheng, Y., Xiao, H., and Guo, W. (2007). Influence of compositions on sealing temperature and properties of lead borate non-crystallizing sealing glasses. *Materials Science and Engineering*, Vol. 464, 210-215.

Dresbach, C., Krombholz, A., Ebert, M., and Bagdahn, J. (2006). Mechanical properties of glass frit bonded micro packages. *Microsystem Technologies*, Vol. 12, 473-480.

Fernando, R. Jose, M. Rui, C. Joaquim, G. Luisa, A., and Adelio, M. (2012). Laser assisted glass frit sealing of dye-sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 96, 43-49.

Fernando, R., Jose, M., Isabel, M., Joaquim, G., Luisa, A., and Adelio, M. (2014). Laser assisted dye-sensitized solar cell sealing: From small to large cells areas. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, Vol. 6, 0112081- 01120811.

Ganguli, M. and Rao, K. J. (1999). Structural role of PbO in  $\text{Li}_2\text{O-PbO-B}_2\text{O}_3$  glasses. *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 145, 65-76.

Goto, S., Kouhara, Y., Takei, T., and Yoshida, M. (2013). Properties of lead-free sealing glasses composed of  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{WO}_4\text{-KPO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ . *Kagaku Kougaku Ronbunshu*, Vol. 39, 213-218.

Hikata, H., Tanaka, H., and Shindo, K. (2001). Low-melting point seal material (Teiyuuten fuuchakuyou garasu soseibutsu). Japan Patent Disclosure, 2001-89188.

Kim, S. G., Park, J. S., An, J.-S., Sun Hong, K., Shin, H., and Kim, K. (2006). Effects of the addition of different types of fillers on properties of  $\text{BaO-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glass composites for ap-

plication to barrier ribs of plasma display panels. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 89, 902-907.

Kubo, S., Goto, S., Iwata, R., Takei, T., and Yoshida, M. (2014). Characteristic evaluation of lead-free sealing glasses composed of  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MnO}_2\text{-KPO}_3\text{-CuO}$ . *Kagaku Kougaku Ronbunshu*, Vol. 40, 137-142.

Morena, R. (2000). Phosphate glasses as alternatives to Pb-based sealing frits. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 263&264, 382-387.

Song, J. Y. and Choi, S. Y. (2006). Fabrication and characterization of Pb-Free transparent dielectric layer for plasma display panel. *Displays*, Vol. 27, 112-116.

Naito, T., Tachizono, S., Yoshimura, K., Hashiba, Y., Aoyagi, T., Miyagi, M., Kodama, M., Sawai, Y., Fujieda, T., Tsukamoto, T., and Murakami, H. (2014). Electronic component, process for producing same, sealing material paste, and filler particles. Japanese Patent Disclosure, 2014-82142.

Stephan, L., Sasha, M., and Jitendra. B. (2012). Laser assisted frit sealing for high thermal expansion glasses. *JLMN-Journal of Laser Micro/Nanoengineering*, Vol. 7, 326-333.

Sun, Z., Pan, D., Wei, J., and Wong, C. K. (2004). Ceramics bonding using solder glass frit. *Journal of Electronic Materials*, Vol. 33, 1516-1522.

Wang, F., Jinhui, D., Leiyang, S., Xiang, H., Hao, Z., Xia, L., and Ling, W. (2011). Investigation of the melting characteristic, forming regularity and thermal behavior in lead-free  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$  low temperature sealing glass. *Materials Letters*, Vol. 67, 196-198.

Yoshida, M., Hatate, Y., Uemura, Y., Sarata, T., Tokudome, M., and Maezono, J. (2003). Lead-free sealing glass (Fuuchakukakouyou muen teiyuuten garasu). Japanese Patent Disclosure, 2003-192378.

Yoshida, M., Honda, T., Hatate, Y., Uemura, Y., and Sarata, T. (2004). Formation of lead-free sealing glasses in the quaternary system  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-ZnO-BaO-TeO}_2$ . *Kagaku Kougaku Ronbunshu*, Vol. 30, 233-239.

Yoshida, M., Yoshinaka, T., Hidaka, R., Hatate, Y., Kouhara, Y., and Sarata, T. (2005). Characteristic evaluation of lead-free sealing glasses in the quaternary system  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-ZnO-BaO-P}_2\text{O}_5$ . *Kagaku Kougaku Ronbunshu*, Vol. 31, 372-376.

Yoshida, M., Hatate, Y., Sarata, T., Uemura, Y., and Honda, T. (2007). Lead-free glass material for use in sealing and sealed article and method for sealing using the same (Fuuchakuyou muen garasuzai to kore wo mochiita fuuchakukakoubutsu oyobi fuuchakukakou houhou). Japanese Patent No. 3914245.

Yoshida, M., Honda, T., Hatate, Y., Uemura, Y., Sarata, T., Fukunaga, H., and Iwashita, M. (2009). Lead-free sealing material and paste (Fuuchakukakouzai oyobi fuuchakukakouyou pesuto). Japanese Patent No. 4299021.

Yoshida, M., Hatate, Y., Kouhara, Y., and Iwatubo, C. (2010). Lead-free glass and organic electro-luminescence (OEL) display product using lead-free glass (Fuuchakuyou muen garasuzai to kore wo mochiita yuuki EL desupurei paneru). Japanese Patent Disclosure, 2010-052990.

(受稿：2016年11月29日 受理：2016年12月3日)