

N117

バナジウム系鉛フリーガラスへの修飾物添加が及ぼすガラスの低融点化

(鹿大院理工) (学)竹宮鉄史・(正)吉田昌弘・(正)幡手泰雄
(ヤマト電子(株))(正)甲原好浩

緒言

液晶ディスプレイ(LCD)、プラズマディスプレイパネル(PDP)、有機ELのシールガラスは、鉛を含む“鉛ガラス”が最も多く使われている。鉛ガラスは、低熱膨張性、接着・封止性についてはかなり優れているが、鉛ガラスのガラス転移点は約290であり接着を行う時の操作性および被封着材への熱影響を少なくするために大幅な低融点化を実現することが望ましい。また、廃棄された鉛ガラスの人体及び環境に与える有害性、有毒性が問題となっており欧州では、2006年7月以降、基準値以上の鉛を使用する電化製品の販売を禁止した。これよりメーカーも無鉛化の方向へと動き出している。このため鉛ガラスの代替物質の開発が求められている。

本研究では、低融点を期待できるV₂O₅を主成分として選択して、現在、主流になっている鉛ガラスよりも、より低い融点を持つV₂O₅系の鉛フリーガラスの開発を目的とした^{1,2)}。

実験

鉛フリーガラスの調製 所定の組成で原料金属酸化物(V₂O₅、Li₂O、TeO₂)を混合させた後、白金るつぼに入れ電気炉にて約1000で1時間溶融し、ガラスを回収した。

TMA測定 回収したガラスを用いて熱機械分析装置(TMA)にて熱膨張係数を測定した。

DTA測定 回収したガラスを粉碎して、示差熱分析装置(DTA)で、T_g(ガラス転移点)およびT_f(ガラス軟化点)、T_x(結晶化開始温度)を測定した。

耐水試験及びイオンクロマトグラフィー測定 調製したガラスを1g(±0.01g)の立方体に加工し、耐水試験用サンプルを作成した。95以上の蒸留水に1時間浸して、重量変化率を以下の式で算出した。

$$\text{重量変化率(\%)} =$$

{(試験後の質量 - 試験前の質量) / 試験前の質量} × 100
また、耐水試験後の蒸留水を使用して、Li⁺イオンとV⁵⁺イオンの溶解量を調査した。分析された値は、各成分がmol比に対応して溶解したと考えて算出した理論値と比較した。

$$\text{理論量} =$$

{(ガラス1gに含まれる成分の量) × (重量変化率)} / {100 × 実験後の蒸留水の体積}

封着実験及び引っ張り試験 作成した鉛フリーガラスと板ガラス(ソーダ石灰シリカガラス)を使用し、封着実験及び引っ張り試験を行った(詳細略)。

結果及び考察

本研究では様々な組成のV₂O₅-Li₂O-TeO₂ガラスを調製し、その物性、接着性を調査した。表1に調製したガラスと特許で公開されたの低融性鉛ガラスの物性値を示した。Li₂Oの添加量が増加することによりガラス転移点及びガラス軟化点

が低下した。これよりLi₂Oがガラスの低融点化を促すことが明らかになった。また、耐水試験に関しては、Li₂Oの添加量が増加することによりガラスの耐水性が低下した。これを裏付ける結果として、耐水試験後のイオンクロマトグラフィー測定でもLi⁺イオンが理論量よりも多く検出された。(E)のサンプルに関しては理論量を下回っているが、耐水試験後の外観が図1ようになっていたため、他のサンプルに比べて溶け残りが多く存在したためと考えられる。

表1 V₂O₅-Li₂O-TeO₂系ガラスと鉛ガラスの熱的特性、耐水性、接着強度²⁾

	組成(mol%)			DTA			耐水試験	接着実験
	V ₂ O ₅	Li ₂ O	TeO ₂	Tg(°C)	Tf(°C)	Tx(°C)	重量変化率(%)	接着強度(kgf/cm ²)
(A)	10	0	90	273	295	341	0.2	接着不可
(B)	10	10	80	254	276	396	0.4	接着不可
(C)	10	20	70	239	261	361	1.7	2.0
(D)	10	30	60	223	252	347	5.2	0.4
(E)	10	40	50	218	247	352	59	接着不可
鉛ガラス(日本電気板硝子)				293	312	370	1.5	2.9

表2 耐水試験後の蒸留水に含まれるV⁵⁺イオンとLi⁺イオンの測定結果

	イオンクロ(実測値)		イオンクロ(理論値)	
	V ⁵⁺ 濃度(mg/L)	Li ⁺ 濃度(mg/L)	V ⁵⁺ 濃度(mg/L)	Li ⁺ 濃度(mg/L)
(A)	0	0	0.21	0
(B)	0	0.15	0.61	0.10
(C)	0	1.2	2.7	0.89
(D)	0	3.1	9.2	2.7
(E)	39	49	114	75

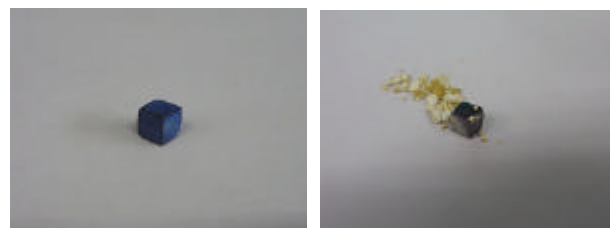


図1 耐水試験後の外観図

左 (C) 10mol%V₂O₅-20mol%Li₂O-70mol%TeO₂

右 (E) 10mol%V₂O₅-40mol%Li₂O-50mol%TeO₂

結言

低融性鉛ガラスより低融性を有する鉛フリーガラスが調製できた^{1,2)}。

参考文献

1) 吉田昌弘, 吉中忠, 日高隆太, 幡手泰雄, 甲原好浩, 血田二充
化学工学論文集, Vol.31, No.5, pp.372-376(2005)

2) 日本電気板硝子株式会社 特開 2001-89188

〒890-0065 鹿児島市郡元 1-21-40

*Tel/Fax: 099-285-8526