

SrO-ZnO-P₂O₅系ガラスの熱膨張係数と作業温度

豊田, 誠司
九州大学大学院総合理工学研究科量子プロセス理工学専攻

菅村, 邦夫
三菱マテリアル株式会社

黒光, 祥郎
三菱マテリアル株式会社

森永, 健次
九州大学大学院総合理工学研究科量子プロセス理工学専攻

<https://doi.org/10.15017/16660>

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 24 (2), pp.173-177, 2002-09. 九州大学大学院総合理工学府
バージョン :
権利関係 :

SrO-ZnO-P₂O₅系ガラスの熱膨張係数と作業温度

豊田誠司*1・菅村邦夫*2・黒光祥郎*2・森永健次*1†

(平成14年7月31日 受理)

Thermal expansion of coefficient and working temperature of SrO-ZnO-P₂O₅ glasses

Seiji TOYODA, Kunio SUGAMURA, Yoshirou KUROMITSU,
and Kenji MORINAGA

E-mail of corresponding author: *morinaga@asem.kyushu-u.ac.jp*

The glass forming region in the ternary system SrO-ZnO-P₂O₅ has been determined. Thermal expansion of coefficient(α) and working temperature(T_w) of SrO-ZnO-P₂O₅ glasses have been measured. Compositional dependencies of these properties have been investigated. The variations of α and T_w were depended on ZnO content. The α of the glasses decreased linearly with increasing ZnO content. The T_w of the glasses increased linearly with increasing ZnO content. The features of Zn phosphate glass (ZnO/P₂O₅ > 0.25), that is low α , are related to the small oxygen coordination number of the cations (=4). The 50ZnO-10SrO-40P₂O₅ glass was found to have T_w (520 °C) and it was tailored to match the α of PDP glass substrate($85 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). The glass would be useful in a practical application for PDP glasses.

Key words: *SrO-ZnO-P₂O₅ glasses, PDP, Thermal expansion of coefficient, working temperature, structure,*

1. 緒 言

プラズマディスプレイパネル(Plasma Display Panel: PDP)における隔壁(Barrier-rib: バリアリブ)にはガラスにセラミックスフィラーを添加したガラス-セラミックス複合材(Glass-Ceramics Composite: GCC)が用いられている。PDPを含む電子材料において用いられてきたGCCでは、低温焼成基板²⁾の場合と同様に、ガラスには主としてケイ酸塩系ガラス等が用いられ、フィラーにはアルミナやジルコニアが使用されてきた。この中でも、ガラスについては低融点を有し、基板との反応性や濡れ性、熱膨張特性の整合性の調整が容易である等の観点から、Pbを多く含むPbO-B₂O₃-SiO₂系ガラスが多く用いられている。

しかしながら、Pbを含む材料は有害性を示すため、使用規制物質の一つになっており³⁾、人的安全衛生面や地球環境面からも重要視されている^{4),5)}。そのため、近年Pbの使用規制によりPbOフリーガラスの開発が要請されてきた。従来からのPDP用PbO含有ガラスの主たる物性としては、熱膨張係数(α)が $85 \pm 5 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 、作業温度(T_w)が570°C以下であることが要請されている。詳述すると、厚膜材料に用いられるバイン

ダーとしてのガラス材料に要求される特性としては、(1)膜形成後において基板からの剥離や膜の割れ等を避けるために基板との α に近いこと、(2)基板上にスクリーン印刷法等で厚膜ペーストを塗布し、焼成した時にガラス成分が軟化流動を起こし、ペースト中の金属粒子やセラミックスフィラーとの濡れが良く、膜が緻密になることが重要であり、そのためにはガラスの流動性すなわち作業温度(粘性が $10^2 \sim 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ になる時の温度)が重要な物性となる。

これらの課題に対して、PbO含有ガラスの代替品としてリン酸塩ガラスが注目されている⁶⁾。この系に関しては多くの研究が行なわれ、多数の特許が出願されている⁷⁾。リン酸塩系ガラスはケイ酸塩やホウ酸塩系ガラスと比較して低融性を示すことから、多種多様な機能性ガラスとしても期待される。しかしながら、実装業パラメータとして重要なリン酸塩ガラスの熱膨張係数、作業温度の報告例が極めて少ないのが現状である。

本研究はPDP用ガラス材料の開発を念頭におき、SrO-ZnO-P₂O₅系ガラスの熱膨張係数、作業温度を測定し、組成依存性を明らかにすることを目的とし、物性とガラス構造との相関について検討した。

*1 量子プロセス理工学専攻

*2 三菱マテリアル株式会社

2. 実験方法

2.1 ガラスの調製

本研究では出発原料としてSr(CO₃) (和光純薬工業製、特級、99.99%)、ZnO (関東化学製、特級、99.9%)、(NH₄)₃PO₄・3H₂O (関東化学製、鹿1級、95%)を用いた。所定の組成比に混合した約0.03kgのバッチを、アルミナるつぼ(ニッカトー製、SSA-S)を用い、1200℃で1時間熔融した。これらの融液については、その一部はカーボン板上に約0.01kgほど流し出し、冷却した後、粉碎用アルミナ乳鉢で細かく碎き、325#(メッシュ)のふるいを用いて、分級し、X線回折測定用試料とした。また、残りの融液についてはカーボンモールド内に流し込み、ガラス転移温度(T_g)付近で1時間アニールを行った。アニール後に得られた試料については、3mm×3mm×15mmの柱状に切り出し、各面を研磨した後、熱膨張係数測定用試料とした。

2.2 測定

粉碎後、分級を施した粉末試料については、X線回折装置(XRD、理学電機製、MJ210EX)を用い、回折角: $2\theta = 10 \sim 70^\circ$ の範囲で測定を行い、ガラス化範囲の決定を行った。熱膨張係数は柱状のAl₂O₃を標準試料とする熱機械分析装置(理学電機製、TAS-100 system, TMA8140)を用い、温度範囲25~300℃、昇温速度5℃/minで測定した。また、粉末状試料を12mmφ×5mmのペレット状に成形し、その成形体をソーダライムガラス基板上に置き、ガラス基板を30°傾斜させて、所定の温度で30分間焼成を行った。上記ガラスが軟化流動を起こし始めた時の温度を作業温度(T_w)とした。

3. 結果

3.1 SrO-ZnO-P₂O₅系におけるガラス化範囲

Fig.1に、SrO-ZnO-P₂O₅系におけるガラス化範囲を示す。図中には比較のため、MgO-ZnO-P₂O₅系でのガラス化範囲⁹⁾を併せて示す。なお、P₂O₅量が80mol%以上の組成領域では吸湿性が激しくなるため、実用化には適しない。図中の○はXRD測定においてハローパターンのみ観測された組成を表し、●は回折パターン中に結晶の存在を示すピークを含む組成を示した。図中で、ZnO-P₂O₅系及びSrO-P₂O₅系でそれぞれ、P₂O₅量35~75mol%、50~70mol%の領域でガラス化が確認でき、従来の二元系ガラスの報告⁹⁾と良い一致を示した。また同図より、ZnO-P₂O₅系に対する第3成分としてはMgOよりもSrOの方がP₂O₅の少ない領域(40mol%以下)にてガラス化範囲を広くすることがわかる。

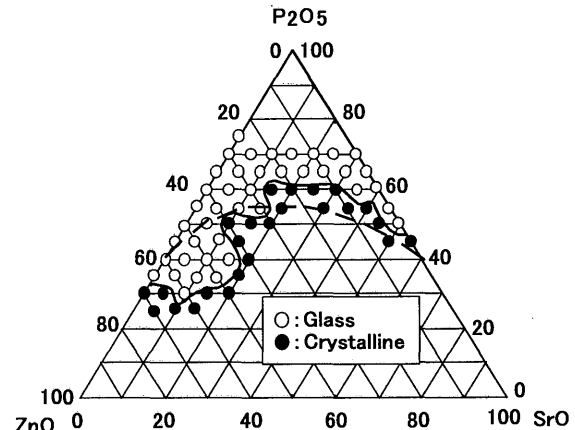


Fig. 1 Glass forming region of the ternary ZnO-SrO-P₂O₅ system. The dot line is the boundary between glass formation and crystallization in the ZnO-MgO-P₂O₅ system⁹⁾

3.2 熱膨張係数

Fig.2(a)~(c)に、SrO-ZnO-P₂O₅系ガラスにおける各成分の組成と熱膨張係数(α)との関係を示す。Fig.2(a)はZnO量を一定にしたときのガラス中のP₂O₅量と α 値との関係である。この図より、P₂O₅量と α との間には一義的な相関関係は認められなかった。同様に、Fig.2(b)はP₂O₅量を一定にしたときのガラス中のSrO量と α 値との関係であり、この図より分かるようにSrO量の変化に対して、 α はほぼ一定の値を示した。一方、Fig.2(c)はSrO量を一定にしたときのガラス中のZnO量と α との関係を示しており、図より α はSrO量に依存せず、ZnO量が増大するとともに直線的に減少した。この結果より、SrO-ZnO-P₂O₅系ガラスにおける α はZnO量に大きく依存することが明らかとなった。

3.3 作業温度

Fig.3(a)~(c)に、SrO-ZnO-P₂O₅系ガラスにおける各成分の組成と作業温度(T_w)との関係を示す。図(a)及び(b)は熱膨張係数の場合と同様に、ガラス中の各成分量とT_wの間には、P₂O₅量及びSrO量の増減に対しては、一貫した変化は認められなかった。しかしながら、Fig.3(c)では、ガラス中のZnO量に対しては、同量が増大するとともにT_wはほぼ直線的に増加する傾向にあり、ガラス中のSrO量には依存しないことが読み取れる。

以上の結果より、SrO-ZnO-P₂O₅系ガラスの α やT_wの熱的特性に関しては、ガラス中のZnO量に大きく依存することが明らかとなった。

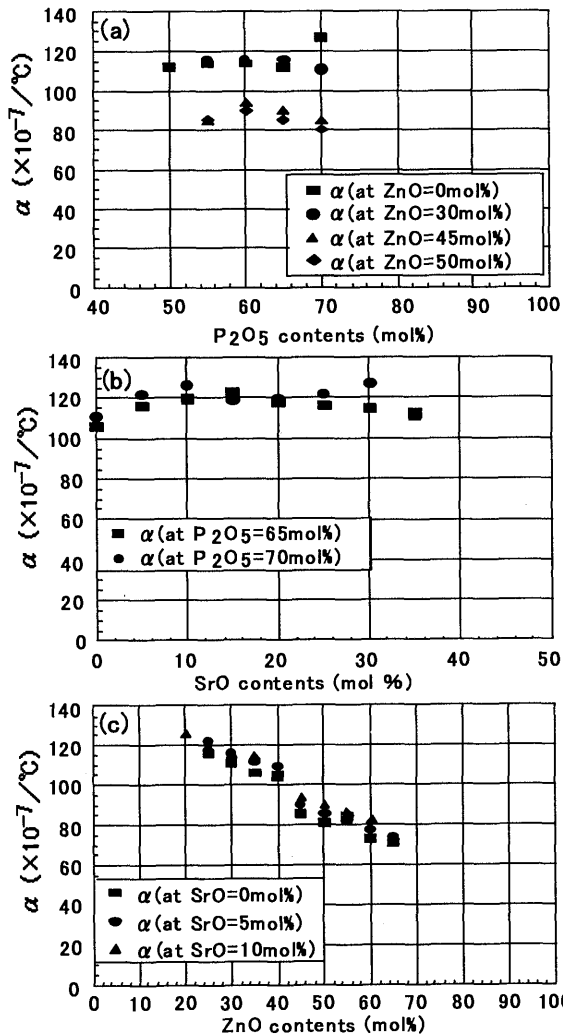


Fig.2 Relationships between thermal expansion of coefficient and (a)P₂O₅, (b)SrO and (c)ZnO contents for ternary ZnO-SrO-P₂O₅ glasses

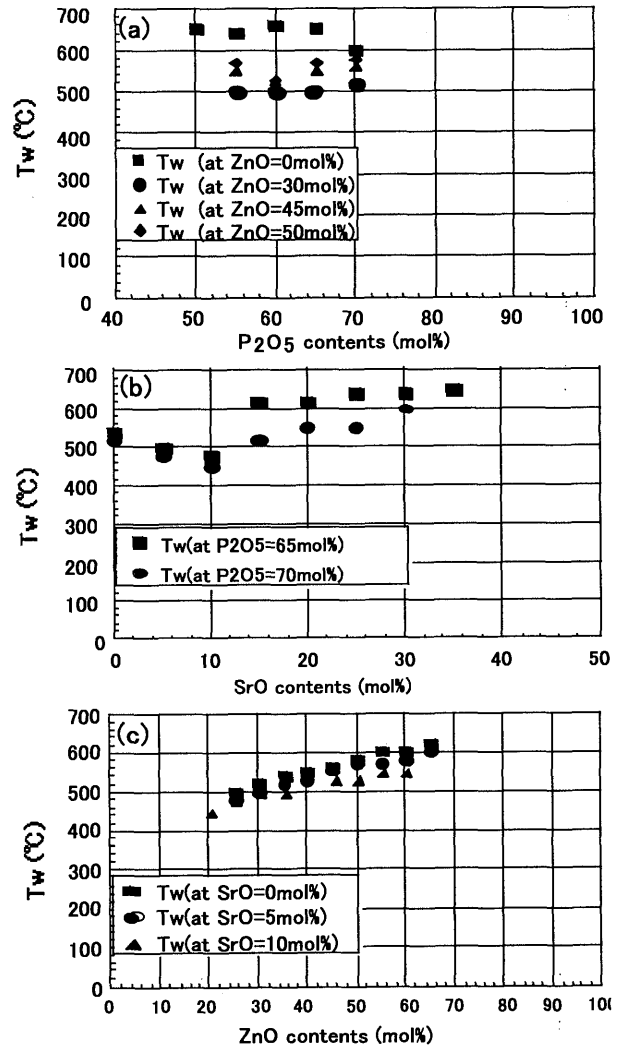


Fig.3 Relationships between thermal expansion of coefficient and (a)P₂O₅, (b)SrO and (c)ZnO contents for ternary ZnO-SrO-P₂O₅ glasses

4. 考察

4.1 熱物性とガラス構造の相関

前節ではSrO-ZnO-P₂O₅系ガラスにおける α やTwの熱物性は、ガラス中のZnO量依存することを示した。そこで、Fig.4に上記3元系ガラスを擬似ZnO-P₂O₅二元系としたときのZnO比と α との関係を示す。図より分かるように、ZnO-P₂O₅中のZnO比が0.25（またはZnO/P₂O₅の値が約0.3）を境に、ZnO比の増減に対する α の挙動が2通りに分かれる。

更に、Fig.5にFig.4と同様にSrO-ZnO-P₂O₅系ガラスを擬似ZnO-P₂O₅系としたときのZnO比とガラスのTwとの関係を示す。この図からもZnO比が0.25（またはZnO/P₂O₅の値が約0.3）を境に、ZnO比の増減に対してTwの挙動が2通りに分かれることが読み取れる。これらの図より、2つの領域の物性変化は、ガラスの構造の違いに反映されたものと推察される。

両図より、擬似ZnO-P₂O₅系ガラスにおけるZnO/(ZnO+P₂O₅)の値が0.25未満（または、ZnO/P₂O₅の値が0.3未満）の範囲を「領域-1」とし、0.25以上（または、ZnO/P₂O₅の値が0.3以上）の範囲を「領域-2」と分けて、各領域でのZnO-P₂O₅系ガラスの構造について検討を行った。

Table 1にP₂O₅系ガラスにおけるネットワークの最小単位である(PO₄)³⁻四面体構造の種類を表す¹⁰⁾。ZnO-P₂O₅系ガラスの構造については、Browら¹⁰⁾やHoopeら¹¹⁾をはじめ、多くの研究者により報告されている。上記の報告を基にZnO-P₂O₅系ガラスの構造解析ではNMRを用いて以下のような手法が採られている。

四面体中心のPイオンに結合しているOイオンの架橋数により構造の種類をQ³、Q²、Q¹、Q⁰と呼ぶ。こ

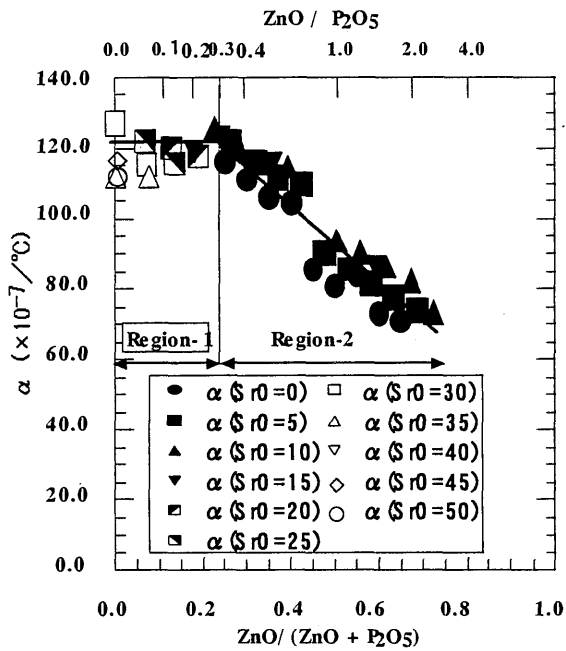


Fig.4 Relationship between thermal coefficient of expansion and ZnO contents of pseudo-binary ZnO-P₂O₅ system.

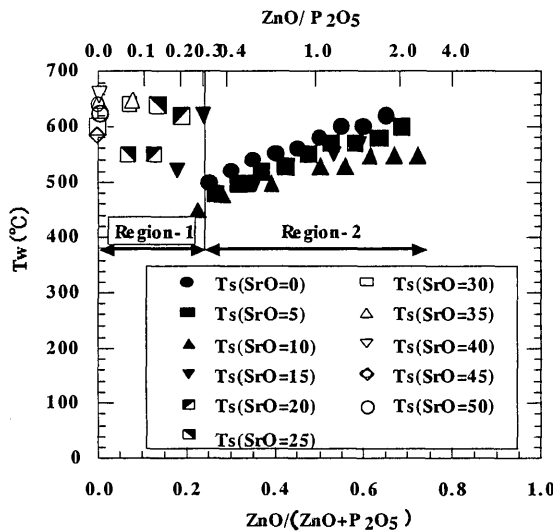


Fig.5 Relationship between working temperature and ZnO contents of pseudo-binary ZnO-P₂O₅ system.

Table 1 Schematic model of phosphate tetrahedral sites.

Q-value	Q ³	Q ²	Q ¹	Q ⁰
Phosphate tetrahedral sites				

これらの (PO₄)³⁻四面体の架橋酸素数は第2成分であるZnOの添加によって、Q値の右肩の数字が変化する。

理論的なQⁿ量と添加するZnO量 ([ZnO]:モル分率)との関係¹²⁾は以下の通りである。

$$f_{Q^3} = (1 - 2[ZnO]) / (1 - [ZnO]) \dots (1)$$

$$f_{Q^2} = [ZnO] / (1 - [ZnO]) \dots (2)$$

(for 0 < [ZnO] < 0.5)

$$f_{Q^2} = (2 - 3[ZnO]) / (1 - [ZnO]) \dots (3)$$

$$f_{Q^1} = (2[ZnO] - 1) / (1 - [ZnO]) \dots (4)$$

(for 0.5 ≤ [ZnO] < 0.667)

$$f_{Q^1} = (3 - 4[ZnO]) / (1 - [ZnO]) \dots (5)$$

$$f_{Q^0} = (3[ZnO] - 2) / (1 - [ZnO]) \dots (6)$$

(for 0.667 < [ZnO] < 0.75)

理論的な上記(1)~(6)式を用いて[ZnO]に擬似ZnO-P₂O₅二元系ガラスのZnO量(0~0.75)を代入し、[ZnO]に対する各Qⁿの変化を示したものがFig.6である¹⁶⁾。図よりわかるように、各[ZnO]においてそれぞれ支配的なQⁿが存在する。具体的に述べると[ZnO]が少ない領域ではQ³が主な(PO₄)³⁻四面体種であり、[ZnO]が増加するに従い、Q²→Q¹→Q⁰と主な四面体種が変化する。

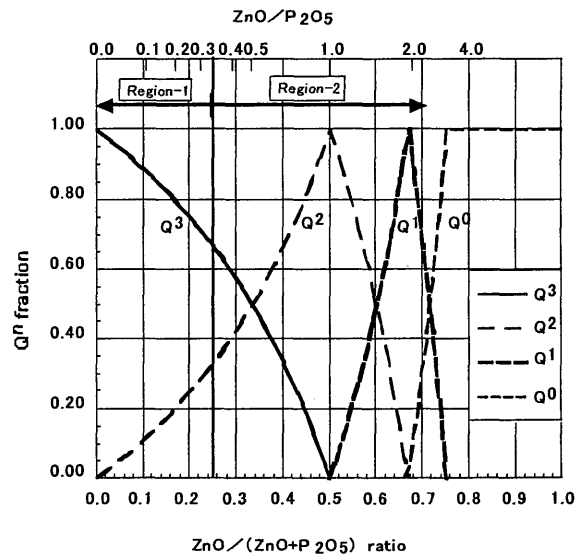


Fig.6 Relationship between Qⁿ distributions and ZnO contents of binary ZnO-P₂O₅ glasses¹²⁾.

Table 2に示すように「領域・1」では、Q³の割合が他のQⁿ種のそれよりも多く、そのネットワーク構造を類推すると、[ZnO]量の含有量に関わらず、表に示すように(PO₄)³⁻が鎖状構造を取るため、αの変化にほとんど影響を及ぼさなかったと考えられる。Twに関しては[ZnO]量が少なく、[SrO]量の影響が出てくるために[ZnO]量に対するTwの変化には規則性が見られなくなる。これらのことはZn²⁺やSr²⁺は網目修飾

Table 2 Relationship between micro-structure model of phosphate glass and species of Q^n .

	Main species of Q^n	Structure model of glasses
Region-1	Q^3	
Region-2	Q^2 or Q^1 or Q^0	

酸化物(Network modifier:NWM)として働いていることを示唆している。

一方、「領域・2」では、 $[ZnO]$ 量の増加に伴って $(PO_4)^{3-}$ の連結によって形成されていた鎖状構造が、次第に分断されて、それに代わって Q^2 、 Q^1 、 Q^0 量が順次増加している。更に Hoppe の報告¹¹⁾では、 $ZnO \cdot P_2O_5$ 系ガラスにおける Zn^{2+} イオンの酸素配位数は実験値では、 ZnO/P_2O_5 の値が約0.3以上のとき酸素四配位の状態が現れ初めることを報告している。このことから、「領域・2」におけるガラスの構造を考えると、Table2の下段のような構造が類推できる。

$SrO \cdot ZnO \cdot P_2O_5$ 系ガラスにおける α の組成依存性を領域分けしている境界値(=約0.25)は、先の Hoppe¹¹⁾ の報告による酸素四配位の Zn^{2+} イオンが存在し始めるときの ZnO/P_2O_5 の値 (=約0.30、すなわち $ZnO/(ZnO+P_2O_5) = 0.23$) と極めて近い値を示しており、 T_w の場合でも同様である。約0.25以上の「領域・2」において同ガラスの α 及び T_w を支配している因子は、ガラス中で酸素四配位を示し、網目形成酸化物(Network former:NWF)としてガラスの網目構造内に組み込まれた Zn^{2+} イオンの存在と解釈できる。

4.2 従来からの PDP 用ガラス材料との特性比較

従来より使用されている $PbO \cdot B_2O_3 \cdot SiO_2$ 系ガラスと本研究で用いた「領域・2」における $SrO \cdot ZnO \cdot P_2O_5$ 系ガラスの作業温度と熱膨張係数の特性を比較する。PDP 用ガラス基板(ソーダライムガラス、 $13.5Na_2O \cdot 12CaO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 72.5SiO_2$) の α ($85 \times 10^{-7}/^\circ C$) を考慮した場合、同基板上で $PbO \cdot B_2O_3 \cdot SiO_2$ 系では作業温度が $600^\circ C$ を越すガラスしか得られないことに対して、本研究における $SrO \cdot ZnO \cdot P_2O_5$ 系ガラスでは $520^\circ C \sim 570^\circ C$ にて焼成可能であった。

その中でも $ZnO : SrO : P_2O_5 = 50 : 10 : 40$ (mol%) の組成のガラスはガラス基板の α との整合性が最も良く ($\pm 5.0 \times 10^{-7}/^\circ C$)、作業温度が $520^\circ C$ と低く、PDP 用ガラス材料として有望であることが分かった。

4. 結 言

$SrO \cdot ZnO \cdot P_2O_5$ 系ガラスの熱膨張係数と作業温度を測定し、その組成依存性とガラス構造の検討を行った。結論は以下の通りであった。

1. $SrO \cdot ZnO \cdot P_2O_5$ 系ガラスの熱膨張係数(α)と作業温度 (T_w) は ZnO 量に依存した。 ZnO 量が増加すると α は単調に減少し、 T_w は緩やかに増加する傾向にあった。
2. 熱膨張係数(α)と作業温度 (T_w) の変化は擬似 $ZnO \cdot P_2O_5$ 系としたときの ZnO モル比が 0.25 を境に、2通りに分かれた。0.25より ZnO 比が大きくなると、 Zn^{2+} イオンの酸素四配位四面体がガラスのネットワーク構造に組み込まれ、低熱膨張化に寄与したものと考えられる。
3. ガラスの組成依存性を調べることにより、PDP 用ガラス材料として有望な組成を見出した (ガラス組成: $50ZnO \cdot 10SrO \cdot 40P_2O_5$ (mol%))

参 考 文 献

- 1) シーエムシー編: "カラーPDP 技術", シーエムシー (2001), pp.175-176.
- 2) (社)日本セラミックス協会編, "セラミックコンポジット", 日本セラミックス協会 (1989), pp.63-82.
- 3) 萩原覚: NEW GLASS, 第3号(1998), pp.32-35.
- 4) 杉山孝: 月刊ディスプレイ, 第6号(2002), pp.77-79.
- 5) 岩田勇次: 月刊ディスプレイ, 第6号(2002), pp.80-83.
- 6) Morena, A.: "Phosphate glasses as alternatives to Pb-based sealing frits", J.Non-Cryt. Solids, 263&264(2000), pp.382-387.
- 7) 例えば、特開平 11-314936.
- 8) Physical science data 15: "Handbook of glass data, part D", Elsevier Science Publishers B.V.(1991), pp.665..
- 9) 山根正之著: "はじめてガラスを作る人のために", 内田老鶴園(1989), pp.30.
- 10) Brow, R.K.: "the structure pf simple phosphate glasses", J.Non-Cryt. Solids, 263&264(2000), pp.1-28.
- 11) Hooppe, U.: "A structural model for phosphate glasses" J.Non-Cryt. Solids, 195(2000), pp.138-147
- 12) Tischendorf, B., Otaigbe, J.U., Wiench, J.W., Pruski, M., and Sales, B.C., J.Non-Cryt. Solids, 195 (2000), pp.147-158.