九州大学学術情報リポジトリ Kyushu University Institutional Repository

Sr0-Zn0-P\$_2\$0\$_5\$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 Tw (520 °C) and it was tailored to match the α of PDP glass substrate(85 x 10⁻⁷ °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 ーセラミックス複合材(Glass-Ceramics Composite: GCC)が用いられている¹⁾。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±5 × 10⁷/℃、作業温度(Tw)が570℃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

*1 量子プロセス理工学専攻

*2 三菱マテリアル株式会社

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 a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 102~3Pa・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⁷⁰。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。

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0.03 kg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時間溶融した。これらの融液について は、その一部はカーボン板上に約0.01 kgほど流し出 し、冷却した後、粉砕用アルミナ乳鉢で細かく砕 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

粉砕後、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25~3 00° 、昇温速度5 $^{\circ}/min$ で測定した。また、粉末 状試料を12mm $\phi \times 5$ mm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(Tw)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®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バ 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®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(40 mol%以下)にてガラス化範囲を広くすることがわかる。





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(Tw)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Twとの間には、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Tw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Tw 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

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。



coefficient and (a)P₂O₅, (b)SrO and (c)ZnO contents for ternary ZnO-SrO-P₂O₅ glasses

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 Q^3 、 Q^2 、 Q^1 、 Q^0 と呼ぶ。こ

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

 $\label{eq:Fig.5} Fig.5 \qquad Relationship between working temperature and \\ ZnO contents of pseudo-binary ZnO-P_2O_5 system.$

Table 1 Shematic model of phosphate tetrahedral sites.

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。

 $\begin{array}{l} f_Q^3 = & (1 - 2[ZnO]) / (1 - [ZnO]) \cdot \cdot \cdot \cdot (1) \\ f_Q^2 = & [ZnO] / (1 - [ZnO]) & \cdot \cdot \cdot (2) \\ & (\text{for } 0 < & [ZnO] < & 0.5) \end{array}$

 $\begin{array}{l} f_Q^2 = (2 - 3[Z_n O]) / (1 - [Z_n O]) & \cdot & \cdot & \cdot (3) \\ f_Q^1 = (2[Z_n O] - 1) / (1 - [Z_n O]) & \cdot & \cdot & \cdot (4) \\ (\text{for } 0.5 \leq [Z_n O] < 0.667) \end{array}$

 $\begin{array}{l} f_Q^{1}=(3-4[ZnO]) \nearrow (1-[ZnO]) \cdots (5) \\ f_Q^{0}=(3[ZnO]-2) \nearrow (1-[ZnO]) \cdots (6) \\ (\text{for } 0.667 < [ZnO] < 0.75) \end{array}$

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 glasses ¹².

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 .

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 (PO₄)^{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Q²、Q¹、Q⁰量が 順次増加している。更にHoppeの報告¹¹⁾では、 ZnO-P₂O₅系ガラスにおけるZn²⁺イオンの酸素配位数 は実験値では、ZnO/P₂O₅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·ZnO·P₂O₅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Zn²⁺イオンが存在し始め るときのZnO/P₂O₅の値(=約0.30、すなわちZnO/

(ZnO+P₂O₅) =0.23) と極めて近い値を示しており、 Tw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Tw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 fomer:NWF)としてガラスの網目構造内に組み込まれ たZn²⁺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-B₂O₃·SiO₂系ガラス と本研究で用いた「領域・2」におけるSrO-ZnO-P₂O₅ 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、 13.5Na₂O-12CaO-2Al₂O₃·72.5SiO₂)の α (85×10⁻⁷ / \mathbb{C})を考慮した場合、同基板上でPbO-B₂O₃·SiO₂系 では作業温度が600℃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-ZnO-P₂O₅系ガラス では520℃~570℃にて焼成可能であった。 その中でもZnO:SrO:P2O5=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(±5.0 ×10⁻⁷/℃)、作業温度が520℃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·ZnO·P₂O₅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。

- SrO-ZnO-P₂O₅系ガラスの熱膨張係数(α)と作 業温度(Tw)はZnO量に依存した。ZnO量が増 加するとαは単調に減少し、Twは緩やかに増加 する傾向にあった。
- 熱膨張係数(α)と作業温度(Tw)の変化は擬似 ZnO-P₂O₅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、Zn²⁺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。
- 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い出した (ガラス組成:50ZnO·10SrO-40P₂O₅ (mol%))

参考文献

- シーエムシー編:"カラーPDP 技術",シーエムシー (2001)、pp.175-176.
- (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.
- 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 老鶴圃(1989)、pp.30.
- 10) Brow, R.K: "the structure pf simple phosphate glasses", J.Non-Cryt. Solids, 263&264(2000), pp. 1-28.
- 11) Hoope, U: "A structural model for phosphate glasses" J.Non-Cryt. Solids,195(2000),pp.138-147
- Tischendorf,B., Otaigbe,J.U., Wiench,J.W., Pruski,M., and Sales,B.C.,. J.Non-Cryt. Solids, 195 (2000),pp.147-158.