

環境適合バナジウム系低融点ガラス“Vaneetect[®]”

日立化成工業(株), (株)日立製作所
立 蘭 信 一, 内 藤 孝

Environmentally-compatible Low-melting Vanadate Glasses “Vaneetect[®]”

Shinichi Tachizono, Takashi Naito

Senior Researcher, Inorganic Materials R&D Department, Inorganic Materials Sector, Hitachi Chemical Co., Ltd
Senior Researcher, Department of Green Materials and Process Research, Materials Research Center, Hitachi Research Laboratory, Hitachi, Ltd.

1. 背景

水晶振動子, ICセラミックパッケージ, MEMS (Micro Electro Mechanical Systems), 半導体センサー等の電子部品は, 有害な鉛を多く含む低融点ガラスや高価な金スズ半田を用いて400℃以下の低温で気密封止されることが多い。この鉛系低融点ガラスは, 低温化を図るために, フッ素も含有され, そのフッ素が揮発しやすいことから, 電子部品の品質を向上する真空封止が適用できない。また, 一般にガラスの低温化は, 耐湿性等の信頼性を低下させる。一方, 金スズ半田は, 環境負荷に配慮され, しかもフッ素含有鉛系低融点ガラスより信頼性は高い。また, 真空封止できることから, 高い性能と信頼性が要求される電子部品に適用されている。

このような背景から, 低温気密封止が適用される電子部品では, 環境やコストに配慮した上で, 400℃以下の低温封止が可能であり, しかも高い性能と信頼性が得られ, さらに小型化できる新規封止材料の出現が要求されていた。

2. 開発内容

この度, 350~400℃の低温で気密に封止・接着・被覆でき, しかも有害な鉛等の規制物質を含有しない環境適合バナジウム系低融点ガラス“Vaneetect[®]”を開発した。図1に“Vaneetect[®]”の外観写真を示す。“Vaneetect[®]”は, バナジウムイオンの価数制御によりガラス構造を層状から三次元網目構造へ変化させ, その網目構造の隙間にイオン半径の大きい元素や低融性の元素等を多数導入することによって, 低温化させるとともに結晶化を防止し, しかも耐湿性等の信頼性を飛躍的に向上した。以下に“Vaneetect[®]”の特徴を示す。



図1 “Vaneetect[®]”の外観写真

温度	加熱前	360℃	380℃	400℃
上面写真				
(流動径)	(10.0mm)	(8.5mm)	(9.8mm)	(12.3mm)
側面写真				

図2 “Vaneectect[®]” の軟化流動性
(ボタンフロー試験：大気中 10℃/分-10分保持)

	ガラス系	試験前	12時間後	50時間後
開発ガラス	“Vaneectect [®] ” (三次元網目構造) 10mm			
従来ガラス	バナジウム系 (層状構造) 10mm			
	フッ素含有鉛系 10mm			

図3 “Vaneectect[®]” の耐湿性
(PCT 条件：120℃-100% Rh-202 kPa)

【1】低温化と高信頼化の両立

“Vaneectect[®]” の軟化流動性を図2，耐湿性を図3に示す。軟化流動性はガラス粉末の圧粉成形体を用いたボタンフロー試験，耐湿性はボタンフロー試験後のサンプルを用いた飽和型プレッシャークッカー試験 (PCT) によって評価した。なお，PCT は一般の低融点ガラスでは非常に過酷な環境条件で実施した。“Vaneectect[®]” は，軟化点 (粘度：10^{7.65}poise) が320~360℃の範囲にあり，400℃以下の低温で良好な軟化流動性を示した。さらに，接着不良等を起こす結晶化は認められなかった。

また，通常ではガラスの低温化は耐湿性等の信頼性を低下させるが，開発したガラスはその相矛盾した低温化と高信頼化の両立に成功した。

【2】400℃以下の低温封止と熱膨張係数の制御

図4に各種低融点ガラスの封止温度と熱膨張係数の関係を示す。従来の鉛系，ビスマス系及びスズ系の低融点ガラスでは，封止温度の低下とともに熱膨張係数が大きくなる傾向がある。

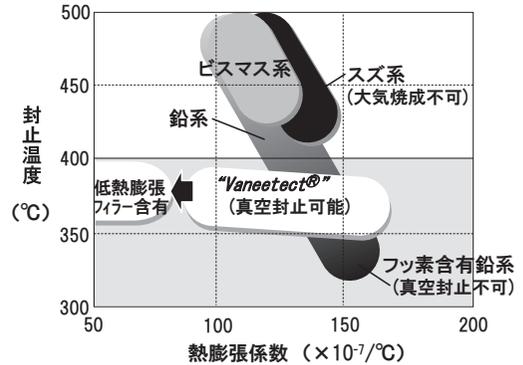


図4 各種低融点ガラスの熱膨張係数と封止温度

また，ビスマス系とスズ系では400℃以下の低温封止が達成できていない。さらにスズ系では，大気中で焼成すると，スズイオンの価数が増加し，耐湿性等の信頼性が低下してしまう。鉛系ではフッ素を含有することによって400℃以下の低温封止を達成している。ただし，フッ素の揮発により真空封止への適用は難しい。これらに対し，“Vaneectect[®]” は，350~400℃の低温封止を達成した。また，フッ素等の揮発成分を含まないため，大気中，不活性ガス中の他，電子部品の品質を向上できる真空封止にも対応可能である。さらに，封止温度を大きく上昇させることなく，熱膨張係数を幅広く調整可能であることから，セラミックス，ガラス，金属，半導体の熱膨張に整合できる。

開発ガラスを適用した電子部品のガラス封止部分の断面 SEM 像を図5に示す。ガラス封止部分の気密性は高く，ガラスに鉛やフッ素を含有しなくとも400℃以下の低温気密封止を達成した。

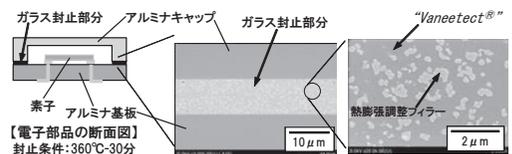


図5 “Vaneectect[®]” を適用した電子部品のガラス封止部分の断面 SEM 像

表1 “Vaneectect[®]” の特性（サンプル出荷中）

ガラス製品No.	VP-1175	VP-1176	VP-1177	VP-1179
規制/管理物質の含有 ^{*1}	対象なし	←	←	←
標準焼成条件	370℃-10分	380℃-10分	390℃-10分	400℃-10分
色調	黒色	←	←	←
比重	4.0	3.7	3.8	3.7
熱膨張係数 ^{*2} ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	160	105	75	60
標準中心粒径 (μm)	3	←	←	←
耐湿性：PCT ^{*3}	良好	←	←	←
耐酸性 ^{*4} (%)	< 1	←	←	←

* 1 : RoHS指令、ジョイント・インダストリー・ガイドライン

* 2 : 25~250℃

* 3 : 飽和型プレッシャークッカー試験 (PCT : 120℃ - 100%Rh - 202kPa)

* 4 : 希硝酸への溶解量

3. 代表的な開発ガラス“Vaneectect[®]” の特性

現在、開発した環境適合バナジウム系低融点ガラス“Vaneectect”を粉末或いはペーストの形態でサンプル提供中である。表1にサンプル提供中の代表的な“Vaneectect[®]” の特性を示す。

“Vaneectect[®]” は、日刊工業新聞社と日立環境財団主催の平成 23 年「第 38 回環境賞」優秀賞を受賞した。電子部品の気密封止等に用いられてきた有害な鉛などの規制物質やフッ素等のハロゲンを含有しないこと、高価な金スズ半田を用いた低温封止の代替、原料の供給不足の問題や、安全性、経済性、独創性が高く評価され受賞に至った。また、今回開発したガラスは、熱膨張係数を幅広く調整可能で、セラミックス、ガラス、金属、半導体と整合できるため、様々な電子部品への適用が期待されている。