

# フリット材料

旭テクノグラス㈱ 開発部

弘井 淳雄

## Frit material

Atsuo Hiroi

Research & Development Division, Asahi Techno Glass Corporation

### Abstract

ディスプレイの封着に用いられるフリット材料の解説とその使用上の注意点、選定方法を紹介する。ディスプレイに使用されるガラス基板の種類、製造工程の制約及び耐熱温度からフリット材料を選定することが重要である。

## 1. はじめに

一般的にフリット材料とよばれるガラスは、電子部品の気密封止や基板のオーバーコート等多くの用途に使用されている。最近ではプラズマディスプレイパネル (PDP) の誘電体膜、リブで利用されているガラス、低温焼成基板用ガラスなどもフリット材料と呼ばれている。ここではディスプレイの封着に用いられるフリット材料を紹介する。

封着用フリットは  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$  系あるいは  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  系の組成の物が一般的に知られている。封着用フリットはその組成から結晶化する結晶性フリットと結晶化を起こさない非晶質フリットがあり、それぞれの長所を生かし使い分けされている。表 1 にディスプレイの封着用に使用されているフリット材料を示す。

## 2. 結晶性フリット

結晶性フリットは  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  系の組成を有し、加熱によりフリットが流動し、その後  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$  系、 $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  系の結晶が析出し固化する。結晶後は、析出した結晶の融点まで耐熱温度が上昇し、さらに機械的強度が大きくなる。ただし、結晶が十分に析出するには 30~60 分の加熱保持時間が必要である。さらに結晶を均質に析出させるためには、昇温速度、温度分布の管理が必要である。また、フリット塗布後の仮焼成で温度が高すぎると微細な結晶が析出し、封着時のフリット流動性を阻害することがあり、注意が必要である。結晶性フリットの写真を図 1 に示す。針状の結晶が析出していることがよくわかる。

結晶性フリットの代表的な用途は、カラー CRT のパネル部とファンネル部の封着である。封着後に真空排気工程があり、約 350°C まで加熱されるため、フリットが軟化しないように結晶性のフリットが用いられる。近年 CRT の大型化、フラット化が進みフリット

〒273-0044 千葉県船橋市行田 1-50-1

旭テクノグラス㈱

TEL 047-421-2231

FAX 047-421-2058

E-mail: atsuo\_hiroi@atgc.co.jp

表1 フリット材料の特性と用途<sup>1)</sup>

ガラスコート	ガラスタイプ	組成系	熱膨張係数 ( $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )	封着温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	用途
ASF1307	結晶性	$\text{PbO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{ZnO}$	99	440	CRT
ASF1304M	結晶性	$\text{PbO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{ZnO}$	83	450	PDP(PD200)
ASF1304Z	結晶性	$\text{PbO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{ZnO}$	88	450	PDP(ゾーグライム)
ASF1200M	非晶質	$\text{PbO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$	72	450	VFD、PDP(PD200)
ASF1200A	非晶質	$\text{PbO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$	73	450	VFD、PDP(ゾーグライム)
ASF2300M	非晶質	$\text{PbO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$	68	430	PDP、FED(PD200)
ASF2300A	非晶質	$\text{PbO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$	74	430	PDP、FED(ゾーグライム)



図1 結晶化フリットの顕微鏡写真

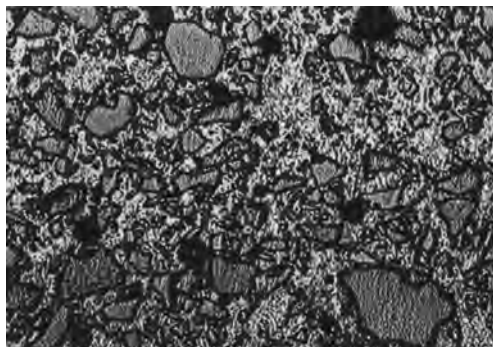


図2 非晶質フリットの顕微鏡写真

に、より大きな応力がかかるようになったため、機械的強度の高いフリットが開発され、実用化されている。

### 3. 非晶質フリット

非晶質フリットは  $\text{PbO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$  系の組成を有し、加熱によりフリットが流動し、非晶質状態を維持する。結晶化させる必要がないことから結晶性フリットと比較して短時間に封着が可能である。また、加熱すれば何回でも流動性が得られることから、封着後に不具合を修正することが可能である。図2に非晶質フリットの写真を示す。フィラー材がガラスに分散していることがわかる。

非晶質フリットに使用されるガラスの熱膨張係数は  $100\sim 130\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  と高く、被封着物のガラス基板にマッチングしていないことから、フィラー材と呼ばれる無機材料を添加することが一般的である。フィラー材には熱膨張係

数を低下させる目的から  $\beta$ -ユークリプタイト、コージェライト、チタン酸鉛等の低熱膨張材料が使用されている。熱膨張係数の異なる材料を複合材料とした場合、その熱膨張係数は次式が提案されており、おおよそのフリット材料設計が可能である。

複合材料の熱膨張係数

$$= \frac{\sum (\alpha_i P_i K_i / d_i)}{\sum (P_i K_i / d_i)}$$

K：体積弾性率，d：密度，P：質量分率，

$\alpha$ ：熱膨張係数

また、フィラー材は、熱膨張係数の調整に限らず、フリットの機械的強度の向上、電気特性の向上にも効果があり、これらの目的のために添加される場合もある。ただし、フィラー材はその粒度により各種特性に寄与する度合いが異なるため、注意して使用することが必要である。

結晶性、非晶質フリット共に酸化鉛を大量に含有している。酸化鉛はエリンガム<sup>2)</sup>から明らかかなように還元されやすい。還元雰囲気、カーボンの残留、金属との接触等で酸化鉛が還

元され、金属鉛となり絶縁性が損なわれることがあるため注意が必要である。

非晶質フリットの用途は、PDP、蛍光表示管 (VFD)、フィールドエミッションディスプレイ (FED) の前面ガラス基板と背面ガラス基板との封着がある。これらディスプレイに使われるガラス基板はソーダライム、高歪点ガラス、無アルカリガラスがあり、それぞれ熱膨張係数が異なるため、各ガラス基板にあったフリット材料を使用する必要がある。

### 3.1 PDP

初期の PDP ガラス基板は、一般的なソーダライム基板が使用されていたが熱処理での変形を防ぐために高歪点ガラスが開発された。ソーダライム基板と高歪点ガラスの特性は若干異なるが、小型サイズでは同一のフリット材料を使用しても問題とならない。しかしながら、大型のサイズとなると、わずかな熱膨張係数の差でもガラス基板の割れにつながることからそれぞれに適した封着フリットが必要である。このため、近年の大型 PDP に使用するフリットを選定する場合は、熱膨張係数がガラス基板にあった物を使うことが重要となる。

### 3.2 VFD

VFD 用のガラス基板は、価格の面から汎用ソーダライム基板が使用されている。比較的小型であるため、フリット材料の制限は比較的少ない。

### 3.3 FED

FED に使用されるガラス基板は、他のディスプレイ用ガラス基板が流用されている。PDP 用に開発された高歪点ガラス、TFT 液晶用の無アルカリガラス、汎用ソーダライムがあるが、製品化され市場に出回れば、より FED に合ったガラス基板が開発される可能性がある。フリット材料選定の注意点としては、高真空が必要であるため、フリットからの脱ガス、揮発分がない物を選ぶ必要がある。

## 4. フリット材料の選定

各種ディスプレイのガラス基板にあったフリット材料を選定するには、熱膨張係数がマッチングしていること、フリットの種類（結晶性 or 非晶質）、封着温度、電気特性（誘電率、抵抗、耐電圧）等が適していることが大切である。熱膨張係数に関しての注意点として、結晶性フリットであればガラス基板と同等なフリット材料を選択すれば良いが、非晶質フリットの場合はガラス基板より小さい熱膨張係数の材料を選択する必要がある。一般的にフリットの熱膨張係数はフリットが固着する温度より 50°C 以上低い温度までの平均値として提示される。しかし、非晶質フリットの場合、図 3 に示すようにガラス転移点付近で固着し、歪みが発生する。非晶質フリット A はガラス基板に近い熱膨張係数を示すが、室温付近ではフリットに引っ張り応力となり、フリット部の機械的強度が低下し、パネルの信頼性が低下する。図 3 の非晶質フリット B は、理想的な材料構成である。

フリットの種類（結晶性 or 非晶質）及び封着温度は、仮焼成の処理温度、封着後に必要な耐熱温度、封着工程と同時に処理される他部材の処理温度、パネル内部の耐熱温度等を考慮しフリット材料を選べばよい。

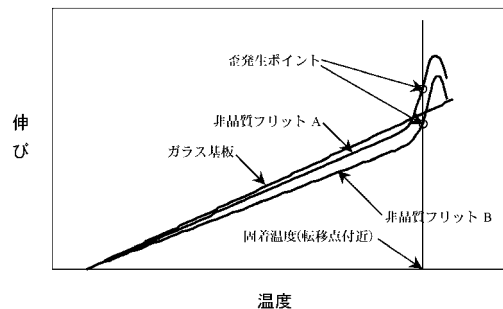


図 3 ガラス基板と非晶質フリットの熱膨張曲線

## 5. おわりに

ここで紹介したフリット材料は40年以上前から使われている歴史をもち、耐熱性があり真空気密できる材料が他にはないことから、今まで重要な部材として使われてきた。今後とも、この材料が使われていくためには、いくつかの課題がある。課題の第一は無鉛化である。今回紹介したフリット材料には多量の酸化鉛が含まれている。酸化鉛は有害物に指定されており、使用工程及び廃棄物に対しては環境上、各種の法的規制が設けられ、更にその規制が拡大する方向にある。無鉛化の取り組みとしてスズリン酸系<sup>3)</sup>やビスマス系、バナジウム系のガラスが提案され始めているが、現状では特性、価格で十分満足される物が得られていない。第二は真空中の封着である。各種ディスプレイは、その製造工程で真空排気が行われる。フリット

の耐熱温度ぎりぎりまで温度を上げて、排気管から真空排気を行うが、真空中で使用できるフリット材料があれば、大幅なコストダウンが可能となる。現状の材料でも大気中で封着可能な温度より過剰な熱処理で脱泡し、封着すれば使用可能だがパネル内部の耐熱温度等を考えると現実的ではない。

これらの課題が解決され、今後ともフリット材料が重要な部材として使われていくことを期待する。

### 参考文献

- 1) 旭硝子カタログ。
- 2) W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. E. Uhlmann, "Introduction to Ceramics" 2nd ed., John-Wiley & Sons (1979), p. 394.
- 3) U. S patent 5281560.

## マメ知識

### ニューガラスとは

これまでのガラスとは違う、新しい組成、新しい製造技術・加工技術、あるいは新しい使い方によるガラス、または、新しい性質を備えたガラスの総称で、エレクトロニクス、オプティクス、新エネルギー、バイオテクノロジーなどの新しい産業を支える、なくてはならない素材です。

もともと、ガラスは、(1)光を良く通す。(2)硬く、劣化しにくい。(3)いろいろな形が作れる。(4)いろいろな性質を創り出すことができる。(5)表面処理により各種の機能を付け加えることができる。などの優れた特徴を持っており、これらの特徴を徹底的に掘り下げて創り出されたものがニューガラスと言えます。

代表的なニューガラスとしては、次のような製品があります。

- |                |                                    |
|----------------|------------------------------------|
| (1)オプティクス分野    | : 光ファイバー、マイクロレンズ、光導波路              |
| (2)エレクトロニクス分野  | : IC フォトマスク、ディスプレイ用基板ガラス、ガラス磁気ディスク |
| (3)精密機械分野      | : 高純度石英ガラス、ゼロ膨張結晶化ガラス、プレス成形非球面レンズ  |
| (4)自動車・建築分野    | : 調光ガラス、結晶化ガラス建材                   |
| (5)新エネルギー分野    | : 太陽電池用ガラス                         |
| (6)化学・バイオメディカル | : 人工骨・歯根・歯冠、抗菌ガラス                  |
- 分野