

●低熱膨張性フィラー「ウルテア™」の開発

新材料研究所 杉浦 晃治

1 はじめに

鉛は、その高いイオン分極能により安定且つ高濃度にガラスへ含有させることができ、得られる鉛ガラスは多くの優れた特徴があるため、古くから様々な用途に利用されてきた。たとえば、高屈折率が得られることで装飾用クリスタルガラスや光学用レンズ、高電気抵抗性を活かしてテレビのブラウン管やPDP隔壁、蛍光灯、さらには低融点化できることで電子回路用ガラスや封着用ガラスなどの用途が挙げられる¹⁾。特に電球には、発明者のエジソンが金属電極線の封入のためガラスと金属を封着する材料として使用して以来、低融点で低熱膨張性の鉛ガラスが用いられてきた。

このように有効利用される一方、鉛は人体に対し消化器症状、神経症状、貧血などの影響を及ぼし、小児には少量でも神経障害の原因となる問題も知られていた。欧州では、廃電気・電子機器の埋立地で酸性雨により溶出した鉛などの有害成分が、地下水に混入し深刻な問題となった。そこで、廃電気・電子機器のリサイクル率を向上させ、廃棄物の減量と環境負荷低減を目的とした欧州のWEEE指令(電気・電子機器廃棄に関する指令)や、電気電子機器類に対して特定有害化学物質が含まれた素材などの使用を制限したRoHS指令(電気・電子機器の有害物規制)が2003年に公布された。これらの規制の影響力は強く、鉛フリー化の動きは世界的なものとなり、無鉛ガラスの開発が近年著しく進むことになったのである。

ガラスは構成成分を調整することで、鉛フリーでも低融点化を図ることは可能である。既にリン酸塩系ガラス、ホウ酸塩系ガラス、ビスマス系ガラスおよびバナジウム系ガラスなどの鉛フリーで低融点を実現した無鉛ガラスが次々と提案されている。しかし、ガラス組成の調整により低融点化は対応

できても、同時に低熱膨張性までも発現することは難しく、一般的に低熱膨張性フィラーを配合することで膨張性は制御されている。特に封着用ガラスのように低融点化が重視されるガラス組成物は、膨張しやすく、低熱膨張性フィラーの配合が必須となる。

一般に低熱膨張性材料とは、線熱膨張係数が $2 \times 10^{-6}/K$ 以下を示す材料であり²⁾、このような材料自体が多くない。代表的な低熱膨張性材料を表1に示す。これら低熱膨張性材料は、耐熱衝撃性を有するセラミック材料として主に検討されており、フィラー用としての開発は殆ど行われていないのが現状である。

ガラス用フィラーとして用いる際の低熱膨張性材料には、特定の要求事項を満足する必要がある。たとえば、封着用ガラスは通常粉末化してペースト状で用いられるため、封着ガラスに配合するフィラーも粒径を制御する必要がある。また、ガラスに配合した後、加熱溶融したガラス成分と反応しないこと、フィラーがガラスに融解しないこと、さらに溶融したガラスの流動性を損ねないことなどが挙げられる。本稿では、封着用ガラスに応用可能な低熱膨張性フィラーとして設計したリン酸ジルコニウム系化合物「ウルテア™」を紹介する。

2 リン酸ジルコニウム系化合物の低熱膨張性

リン酸ジルコニウム系化合物である $(ZrO)_2P_2O_7$ が低熱膨張性を示すことは、50年以上前に報告されている³⁾。しかし、その他のリン酸ジルコニウム系化合物の低熱膨張性に関する報告は比較的新しく、殆どがここ25年以内の報告である。

リン酸ジルコニウム系化合物の低熱膨張性は、特異な結晶構造による現象であり、熱を加えた際に特定方向に結晶構造が縮むことで膨張が抑制される。リン酸ジルコニウム系化合物の網目構造骨格は、図1に示すように ZrO_6 八面体と PO_4 四面体の角共有により構成される。網目構造のような結晶構造中に開いた空間を有する結晶では、角共有の配位多面体は容易に回転をし、この動きの熱膨張率への寄与が、熱振動による原子間距離の増大より大きい場合のあることが知られている³⁾。

リン酸ジルコニウム系化合物も、 ZrO_6 八面体と PO_4 四面体の角共有箇所での回転により結晶軸のa軸方向の収縮が生じることで、全体的には低熱膨張性が得られると推測されている。熱膨張性制御に関するイメージを図2に示す。

表1 代表的な低熱膨張性材料

低熱膨張性材料	線熱膨張係数 $10^{-6}/K$
$Mg_2Al_3Si_5AlO_{18}$ (cordierite)	2.5 ³⁾
β - $LiAlSi_2O_6$ (β -spodumene)	1.9 ³⁾
石英ガラス	0.5 ³⁾
$ZrSiO_4$ (zircon)	4.1 ³⁾
ZrW_2O_8	-8.7 ⁴⁾
$(ZrO)_2P_2O_7$	1.7 ⁵⁾
$KZr_2(PO_4)_3$	-0.4 ⁶⁾
$Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$	-3.5 ⁷⁾

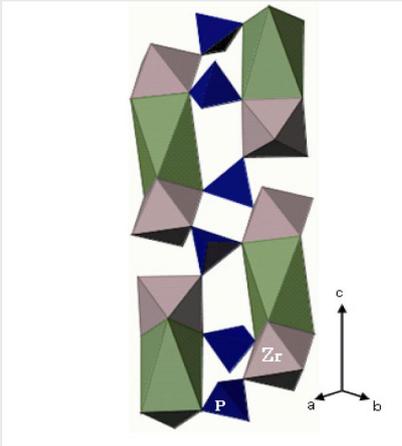


図1 リン酸ジルコニウムの結晶構造

表2 ウルテアWD25の特性

項目	特性値
外観	白色粉末
水分量	<0.5 wt%
真比重	3.5
かさ密度	1.5 g/ml
メジアン径	23 μm
比表面積	0.5 m^2/g
体積抵抗率	$10^8 \Omega \cdot \text{m}$
熱伝導率	0.13 W/mK
耐熱性	1200 $^\circ\text{C}$

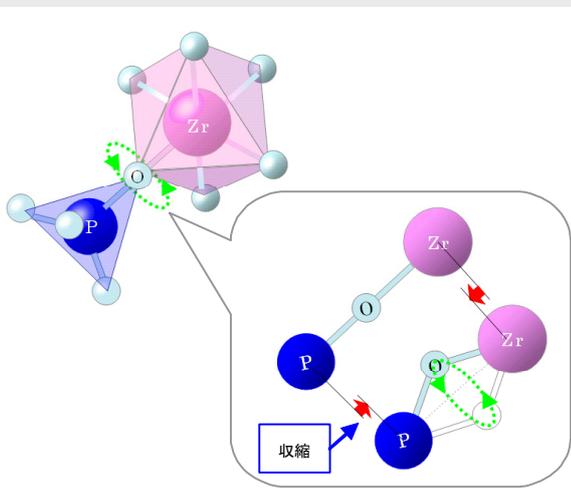


図2 リン酸ジルコニウムの熱膨張性制御のイメージ

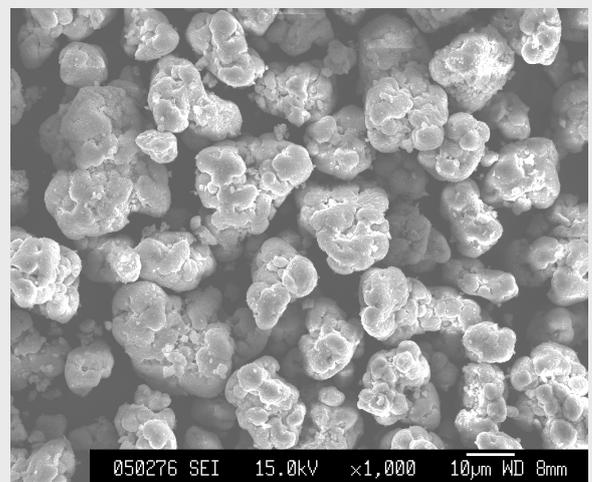


図3 ウルテアWD25の電子顕微鏡写真

3 ウルテアの特徴

乾式法で合成が行われている従来のリン酸ジルコニウム系化合物と異なり、ウルテアは湿式合成により高純度で粒径が制御されたフィラー用として開発された製品である。湿式合成法は、粒径制御が容易であるため、数 μm ～数十 μm のフィラーを得ることが可能である。また、ウルテアは配合したガラスの熔融時の流動性を損ねにくい特徴も有している。

3.1 物性

代表グレードであるウルテアWD25の特性値を表2、電子顕微鏡写真を図3に示す。低熱膨張性フィラーにとって粒径は重要な特性であり、微粒子の混入は、ガラスとの反応性を高めることで流動性を低下させるおそれがある。ウルテアWD25のメジアン径は、一般に適正粒径といわれる10～30 μm 内の23 μm であり、微粒子も混入していない。

3.2 熱膨張性

線熱膨張係数は一定の大きさを有する塊状でなければ直接測定ができない。微粉末状でしか得られないウルテアは、熱機械分析装置(TMA)での線熱膨張性が測定できないため、高温粉末X線回折測定により格子定数の変化を求めることで低熱膨張性を確認した。図4に25 $^\circ\text{C}$ と800 $^\circ\text{C}$ での粉末X線回折測定した広角X線回折パターンを示す。25 $^\circ\text{C}$ の回折ピーク位置と比較し、800 $^\circ\text{C}$ ではa軸を示す(300)は高角へ、c軸を示す(119)は低角へシフトし、昇温により格子定数がa軸方向に短く、c軸方向に長くなることわかる。25 $^\circ\text{C}$ および800 $^\circ\text{C}$ での格子定数の変化からウルテアWD25の線熱膨張係数を計算すると、 $0.5 \times 10^{-6}/\text{K}$ となり、低熱膨張性に優れることがわかった。

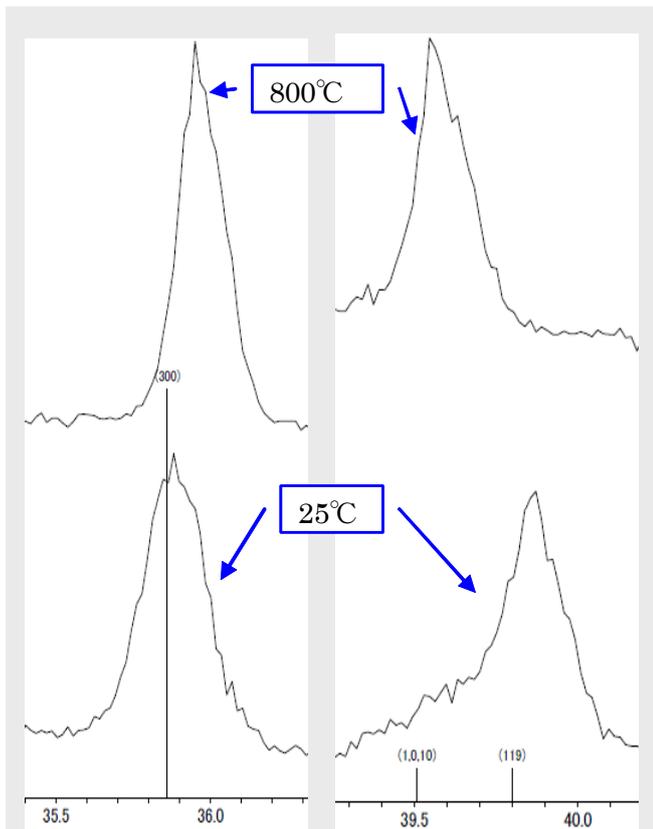


図4 ウルテアWD 25の広角X線回折パターン

左図：25°Cおよび800°Cで測定したa軸(300)ピーク付近

右図：25°Cおよび800°Cで測定したc軸(119)ピーク付近

4 無鉛ガラスへの応用例

無鉛リン酸塩系ガラスである P_2O_5 -ZnO-BaO- Al_2O_3 や P_2O_5 - K_2O - Al_2O_3 および無鉛ビスマス系ガラスである BiO_2 -ZnO-BaOにウルテアWD25を配合して性能評価を実施した。

これらの無鉛ガラスは封着用に使われる粉末状製品であり、約 $10\mu m$ の粒径のものを使用した。この粉末ガラスに対し、ウルテアWD25を10、20および30質量%配合し、よく混合後、 $\phi 10mm$ の円柱状ボタンを成型した。得られたボタンを電気炉を用いて各々 $550^\circ C$ 、 $590^\circ C$ 、 $500^\circ C$ で10分間加熱した。加熱により均一なガラス塊状となったボタンの線熱膨張係数を、ティー・エイ・インストルメント社製TMA2940を用いて測定した。測定条件は、荷重0.1N、昇温 $3^\circ C/min$ 、測定温度 $100^\circ C \sim 250^\circ C$ とし、得られた線熱膨張係数結果を図5に示す。3種類全てのガラスに対しウルテア配合量の増加に伴う線熱膨張係数の低下が生じており、ウルテアが熱膨張性制御に利用可能なことが確認できた。

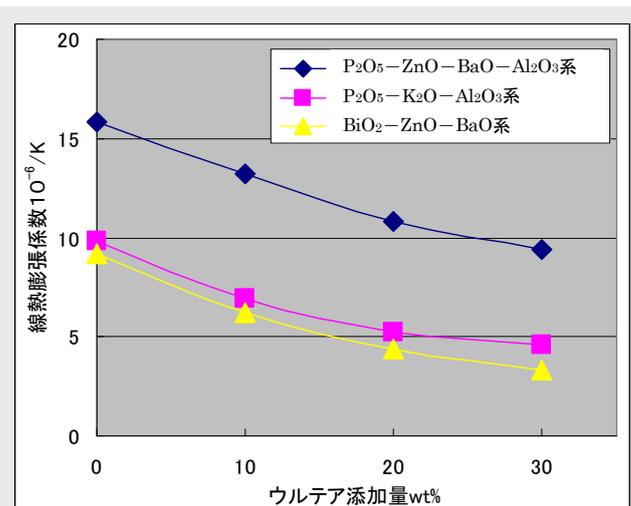


図5 ウルテア配合ガラスの線熱膨張係数

次に、低熱膨張性フィラーを配合したガラスの流動性確認試験を実施した。図6に各種低熱膨張性フィラーを20質量%配合した P_2O_5 -ZnO-BaO- Al_2O_3 系ガラスを、 $\phi 10mm$ の円柱状ボタンに成型し、電気炉を用いて $500^\circ C$ で10分間加熱した後の外観写真を示す。流動性の良否判断は、ガラス配合物が完全に熔融することで表面艶が確認でき、ブランクと類似した饅頭形となるものを流動性に優れると判定し、ガラス配合物が熔融不足となることで表面艶に劣り、加熱前の円柱状ボタンが饅頭形まで達しないものを流動性に劣ると判定した。比較のための同時評価に用いたリン酸ジルコニウム系低熱膨張性フィラー(ZrO) $_2P_2O_7$ および $Mg_2Al_3Si_5AlO_{18}$ (cordierite)配合ガラスは、表面艶が十分でなく、形状もブランク品(ガラス単独)と同等レベルまで達していないことから、流動性に劣っている。一方、ウルテアWD25配合ガラスは、表面艶および形状もブランク品と同等であることから、優れた流動性を有していることが確認できた。



図6 各種低熱膨張性フィラー配合ガラスの流動性

5 おわりに

近年、人の健康や環境に配慮する法規制はますます厳しくなっている。これらの規制により淘汰される製品もあれば、新たな需要が生まれる場合もある。新たな需要には新たな技術課題が付いて回り、これら課題に技術で対応していくことが、メーカーとしての役目であり、責任であると考え。今回紹介した低熱膨張性フィラー「ウルテア」もそのひとつである。ウルテアの応用範囲は広く、その市場は今後、さらに大きく広がるものと期待している。その期待に応えるべく、低熱膨張性フィラーの改良はもちろんのこと、新たな課題への挑戦を続けていく。

引用文献

- 1) 寺井良平, マテリアルインテグレーション, **17**, 51 (2004).
- 2) 太田敏孝, 山井巖, ニューセラミック, **1**, 31 (1995).
- 3) 宇田川重和, 井川博行, セラミック, **14**, 967 (1979).
- 4) J.S.O.Evans, T.A.Mary, T.Vogt, M.A.Subramanian, A.W.Sleight, *Chem.Mater.*, **8**, 2809 (1996).
- 5) 山井巖, 太田敏孝, 川南修一, 名古屋工業大学窯業技術研究施設年報, **9**, 31 (1982).
- 6) 太田敏孝, 山井巖, 窯業協会誌, **95**, 531 (1987).
- 7) 共立マテリアル. 封着材料. 特開2005-35840. 2005-02-10.
- 8) F.A.Hummel, *J.Am.Ceram.Soc.*, **33**, 102 (1950).