MgO-ZrO₂-P₂O₅-SiO₂-B₂O₃ 系無アルカリ珪瑯の結晶化、熱膨張及び珪瑯表面粗度に及ぼす二価金属酸化物の添加効果

池田正樹・水野康男・平賀将浩・西野 敦

松下電器産業(株)生活システム研究センター, 570 大阪府守口市八雲中町 3-1-1

Effect of Addition of Divalent Metal Oxides on the Crystallization, Thermal Expansion, and Surface Roughness of Alkali-Free Porcelain Enamel in the MgO-ZrO₂-P₂O₅-SiO₂-B₂O₃ System

Masaki IKEDA, Yasuo MIZUNO, Masahiro HIRAKA and Atsushi NISHINO

Living Systems Research Center, Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., 3-1-1, Yagumonakamachi, Moriguchi-shi, Osaka 570

[Received January, 14, 1993; Accepted August 18, 1993]

The effect of addition of CaO, SrO, BaO and ZnO on the crystallization, thermal expansion, and surface roughness of alkali-free porcelain enamel in the MgO-ZrO₂-P₂O₅-SiO₂-B₂O₃ system was investigated by means of DTA, XRD, SEM observations, thermal expansion measurements, and surface roughness observations. The addition of CaO, SrO and BaO in frit affected the temperature of crystallization in DTA, while the addition of ZnO did not affect the temperature. CaO and BaO raised the thermal expansion coefficient, while ZnO lowered it. The surface of porcelain enamel was smoother in the frit containing CaO than in the frit containing BaO.

Key-words: Alkali-free porcelain enamel, Crystallization, Thermal expansion, Surface roughness

1. 緒 言

珪瑯基板は、セラミックス基板に比べ優れた機械的強度を有しており、高強度エレクトロニクス回路基板として用いられている¹⁾。回路基板には、電極体、抵抗体ペーストを印刷、500~800℃で焼成する工程があるため、珪瑯層の電気絶縁性と耐熱性が重要な因子となる。一般にガラス中で二価の金属酸化物成分 CaO, BaO, ZnO などは電気絶縁性を向上させるが、アルカリ金属酸化物成分 Na₂O, K₂O, Li₂O はイオンマイグレーションで絶縁性に悪影響を及ぼすとされている²⁾。このため、電気絶縁性の観点から、回路基板用としてアルカリ成分を添加しない無アルカリ珪瑯の研究がなされている。大橋らは珪瑯フリットに高軟化点 PbO-SiO₂-B₂O₃ 系ガラス³⁾を、Hang らは、MgO-BaO-SiO₂-B₂O₃ 系結晶化ガラス⁴⁾を用いて、電気絶縁性と耐熱性に優れた無アルカリ珪瑯基板を作製したと報告している。特に、後者のガラスを用いて、エレクトロニクス回路基板⁵⁾や耐摩耗性基板⁶⁾への展開が盛んになされている。この基板の製造条件、焼成条件等による析出結晶の結晶化度の影響についての報告^{4), 6)}はあるが、ガラス組成による析出結晶への影響に関する報告は少ない。

本研究では、ステンレスをベース材とした、平滑で、耐

熱性、密着性に優れたエレクトロニクス回路基板の開発を目的として、MgO-ZrO₂-P₂O₅-SiO₂-B₂O₃ 系無アルカリ珪瑯の MgO 成分を CaO, SrO, BaO, ZnO と置換し、結晶化温度、熱膨張に及ぼす影響を調べた。更に、これらのフリットを用いて、ステンレス板上に形成した珪瑯の表面粗度に及ぼす析出結晶の影響及び密着性について検討した。その結果、ステンレス基板に適した無アルカリ結晶化珪瑯組成を見いだしたので報告する。

2. 実験方法

2.1 ガラスフリットの合成

シリカ、ホウ酸、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、酸化亜鉛、ジルコニア、リン酸マグネシウムを出発物質（関東化学製、試薬一級）として、表 1 に示す組成（調合組成）になるように原料を調合（200 g バッチ）し、十分混合した後、容量が 500 cc の Pt-Rh るつぼで、1450℃の電気炉中で30分間熔融した。その後、熔融物をローラレッターで急冷して試料用ガラスフリットとした。更にフリットを、らいかい機で30分間粉碎した。表 1（モル%と重量%を並記）に示したフリットの各シリーズは SiO₂, B₂O₃, ZrO₂, P₂O₅ の含量（重量%）及び、二価金属酸化物のトータル含量を一定にして（重量%で58%）、成分含量を変化させたものである。A シリーズは MgO と CaO を、B シリーズは MgO と SrO を、C シリーズは MgO と BaO を、D シリーズは MgO と ZnO を変化させたものである。

2.2 ガラスフリットの熱特性の評価

熱特性評価は、DTA 特性及び熱膨張特性の測定で行った。DTA 評価は、粒度が44~75 μm のフリット粉末約 20 mg を石英セルに入れ、α-アルミナを基準物質として、示差熱分析装置（理学電機製、TAS-200）を用いて行った。10℃/分の昇温速度での DTA 曲線データから、ガラス転移点 (T_g) 及び結晶化温度 (T_p) を求めた。

熱膨張率の測定には、300メッシュアンダーのガラス粉末を直径 4 mm、長さ20 mm の円筒形に成形、900℃で熱処理した試料を用いた。熱膨張測定装置（理学電機製、

Table 1. Composition of porcelain enamel frits studied in the present paper.

Samples		Compositions mol%(wt.%)									Ratio of mol%
Series	Nortation	SiO ₂	B ₂ O ₃	MgO	CaO	SrO	BaO	ZnO	ZrO ₂	P ₂ O ₅	RO/MgO
A	A1	12.2(15)	16.1(23)	70.0(58)	0(0)				1.3(3)	0.4(1)	0
	A2	12.8(15)	16.8(23)	56.4(45)	12.3(13)				1.3(3)	0.4(1)	0.22
	A3	12.8(15)	16.8(23)	54.9(43)	13.7(15)				1.3(3)	0.4(1)	0.25
	A4	13.0(15)	17.1(23)	51.5(40)	16.7(18)				1.3(3)	0.4(1)	0.32
	A5	13.1(15)	17.3(23)	48.3(37)	19.6(21)				1.3(3)	0.4(1)	0.41
	A6	13.3(15)	17.6(23)	44.7(34)	22.8(24)				1.3(3)	0.4(1)	0.51
B	B1	12.2(15)	16.1(23)	70.0(58)		0(0)			1.3(3)	0.4(1)	0
	B1	13.7(15)	18.1(23)	58.6(43)		7.9(15)			1.3(3)	0.4(1)	0.13
	B2	14.2(15)	18.6(23)	55.8(40)		9.8(18)			1.3(3)	0.4(1)	0.18
	B3	14.5(15)	19.0(23)	53.1(37)		11.7(21)			1.3(3)	0.4(1)	0.22
	B4	14.9(15)	19.7(23)	49.9(34)		13.8(24)			1.3(3)	0.4(1)	0.28
	B5	15.3(15)	20.2(23)	43.9(29)		17.1(29)			1.3(3)	0.4(1)	0.39
C	A1	12.2(15)	16.1(23)	70.0(58)			0(0)		1.3(3)	0.4(1)	0
	C1	13.4(15)	17.7(23)	63.8(48)			3.5(10)		1.3(3)	0.4(1)	0.05
	C2	14.1(15)	18.5(23)	60.1(43)			5.5(15)		1.3(3)	0.4(1)	0.09
	C3	14.6(15)	19.3(23)	57.6(40)			6.8(18)		1.3(3)	0.4(1)	0.12
	C4	15.1(15)	19.8(23)	55.2(37)			8.2(21)		1.3(3)	0.4(1)	0.15
	C5	15.7(15)	20.6(23)	52.3(34)			9.7(24)		1.3(3)	0.4(1)	0.19
	C6	16.0(15)	21.1(23)	50.0(32)			10.8(26)		1.3(3)	0.4(1)	0.22
C7	16.6(15)	21.9(23)	47.4(29)			12.4(29)		1.3(3)	0.4(1)	0.26	
D	A1	12.2(15)	16.1(23)	70.0(58)				0(0)	1.3(3)	0.4(1)	0
	D1	13.4(15)	17.7(23)	57.4(43)				9.9(15)	1.3(3)	0.4(1)	0.17
	D2	13.7(15)	18.1(23)	54.3(40)				12.1(18)	1.3(3)	0.4(1)	0.22
	D3	14.0(15)	18.4(23)	51.4(37)				14.4(21)	1.3(3)	0.4(1)	0.28
	D4	14.3(15)	18.9(23)	48.1(34)				16.9(24)	1.3(3)	0.4(1)	0.35
	D5	14.9(15)	19.6(23)	42.6(29)				21.1(29)	1.3(3)	0.4(1)	0.50

TMA-8140) を用いて、10°C/分の昇温速度での熱膨張曲線を測定し、30~800°Cの範囲での熱膨張率を求めた。

2.3 析出結晶の同定

300メッシュアンダーのガラスフリット粉末を、電気炉で700~920°Cまで、10°C/分の昇温速度で熱処理し、試料表面に析出した結晶相をX線回折装置（理学電機製、Ru-200B）で同定した。

2.4 珪瑯試料の作製

珪瑯用基材としては、サイズが50×50×0.8 mm のフェライト系ステンレス基板（日本ステンレス製、JIS 合金記号 SUS430）を用いた。前処理として、基板表面を脱脂した後、25°C、5 %の王水中に5分間浸漬して表面をエッチングし、更に60°C、8 %の硫酸ニッケル液中で10 mA/cm²の電流密度で5分間、電気メッキによって基板表面にニッケル層を形成した。

前処理基板表面に形成する珪瑯用スラリーは次の手順で作製した。合成したフリットを、粉碎機（富士産業製、JETMILL 100AS）で平均粒径5 μm に乾式粉碎した。粉碎したガラス粉末200 g を2-プロパノール970 ml、脱イオン水30 ml とともに、2時間ボールミル粉碎し、平均粒径3 μm の電気泳動電着用スラリーとした。

このスラリー中に前処理形成基材を浸漬した。基材を陰極とし、ステンレス製対極との間に、直流電圧を150 V/cm で印加し、基材表面にガラス粒子を電着析出させた。乾燥後、700~920°Cに加熱した電気炉で10分間焼成し、珪瑯試料とした。なお、珪瑯層の膜厚は焼成後で、約100 μm になるようにした。

2.5 珪瑯特性の評価

珪瑯の表面評価は表面粗度及び走査型電子顕微鏡（SEM）観察により行った。表面粗度はタリサーフ表面粗さ計（Rank Taylor Hobson 製、5T120-1S）を用い、表面中心線平均粗さ R_a で評価した。更に、SEM（日立製作

所製、S-800）で珪瑯表面の観察を行った。また、一部の試料については光学顕微鏡（ニコン製、UFX-II）で、珪瑯層断面の観察を行った。珪瑯の密着性は23 mm φの半球状の鋼球をセットしたハンドプレス機で珪瑯基板を深さ4 mm に変形（変形圧力2000 psi）させ、変形個所の珪瑯層の剝離度合をPEI 密着試験機（フーバーインストルメント社製、13型）を用いて評価した。

3. 結果及び考察

3.1 結晶化に及ぼす二価金属酸化物の影響

表1のMgO成分を二価金属酸化物（以下RO成分と略す。RO=CaO, SrO, BaO, ZnO）で置換した組成のフリットは1450°Cの熔融温度で試料の採取ができたが、MgO成分のみのAl組成は、1500°Cの熔融温度でも、粘性が高く、試料の採取が不可能で、特性評価ができなかった。これは、本研究組成系ではSiO₂量及びB₂O₃量が異なり、等価には比較できないが、MgO成分をRO成分で置換することにより、熔融温度が低下する可能性があることを示している。なお、表1の組成は調合組成で表しており、当然試料組成とは異なることが予想される。一部試料の分析結果では、調合組成と試料組成には最大約0.3 wt%のずれが見られたが、その差が比較的小さいので、本研究での組成表示としては調合組成で表した。

図1に、RO/MgOのモル比が0.22のA2, B3, C6, D2フリットのDTA曲線を示す。図中にはガラス転移点と推定される吸熱ピークと結晶析出によると推定される発熱ピークが認められた。

RO成分の種類によってガラス転移点及び結晶化温度が異なる。CaO, BaO成分では二つの明瞭な発熱ピークが観察される。一方、SrO成分、ZnO成分では低温側に明瞭な発熱ピークと高温側に小さな発熱ピークが観察され、特にZnO成分では低温側ピークはシャープで、高温側には

Fig. 1. DTA curves at a heating rate of 10°C/min for various series frits of RO/MgO ratio of 0.22 in Table 1.

二つのピークが観察される。それぞれの低温側の発熱ピーク温度の比較では、ZnO < CaO < SrO < BaO の順に高温側にシフトする。

図1のフリットを900°Cで熱処理した試料のX線回折から、CaO成分を置換したA2フリットでは2MgO·B₂O₃とカルシウム化合物(CaO·B₂O₃, 2CaO·B₂O₃, 2CaO·SiO₂, 2CaO·P₂O₅のいずれかと推定される)の結晶が、SrOのB3フリットでは2MgO·B₂O₃と2SrO·MgO·2SiO₂の結晶が、BaO成分のC6フリットでは2MgO·B₂O₃とBaO·2MgO·2SiO₂の結晶が、ZnOのD2フリットでは2MgO·B₂O₃と不明結晶相(二つの結晶相と推定される)が観察された。

図2に、C6フリットを各温度で熱処理したときのX線

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of C6 frit fired at various temperatures.

回折パターンを示す。熱処理温度760°Cから2MgO·B₂O₃の結晶が、850°CからBaO·2MgO·2SiO₂の結晶が観察される。このことから、図1のC6フリット(BaO含有試料)のDTA曲線の低温側の発熱ピークは2MgO·B₂O₃に、高温側の発熱ピークはBaO·2MgO·2SiO₂に相当するものと推定される。

同様に、熱処理温度と析出結晶の観察から、いずれのフリットにおいても低温域での析出結晶は2MgO·B₂O₃であった。すなわち、図1のDTAで観察された低温側の発熱ピークは2MgO·B₂O₃結晶の析出によるものであり、高温側の発熱ピークはそれぞれの成分の化合物の結晶析出に伴うものと推定される。

3.2 結晶析出温度に及ぼすフリット組成の影響

図3に、MgOをBaOで置換させたCシリーズ試料のDTA曲線を示す。BaO/MgO比の増加につれ、ガラス転移点(T_g)は低温側にシフトしている。低温側の第一発熱ピーク(T_{p1})はBaO/MgO比のいずれでも観察され、その比が増加するにつれ、高温側にシフトし、ピークの高さは小さくなっている。高温側の第二発熱ピーク(T_{p2})はBaO/MgOのモル比が0.05のときは観察されないが、BaO/MgOのモル比が0.09以上で明瞭に観察される。BaO/MgO比が増加するにつれ、ピークは第一発熱ピークとは逆に、低温側にシフトし、ピークの高さは大きくなっている。これはBaOの添加量が多くなるにつれて、2MgO·B₂O₃の結晶に比べてBaO·2MgO·2SiO₂の結晶析出の割合が多くなったためと推定される。しかも、それぞれの結晶は独立した関係でなく、互いに影響しあって析出するものと推定される。

MgOをアルカリ土類金属酸化物CaO, SrOで置換したAシリーズのフリット、BシリーズのフリットのDTA曲

Fig. 3. DTA curves at a heating rate of 10°C/min for the C-series frits in Table 1.

線とも、図3のBaOのDTA曲線と似た挙動を示した。

図4に、MgOを中間酸化物ZnOで置換したDシリーズの試料のDTA曲線を示す。ZnO/MgOのモル比の増加につれ、ガラス転移点(T_g)は図3のBaO成分と同様に、低温側にシフトしている。しかしながら、低温側の第一発熱ピーク及び高温側の二つの発熱ピークとも、ZnO/MgO比に関係なくピーク温度及びピークの高さに変化は認められなかった。

図5に、それぞれのRO成分とMgO成分を置換させた

Fig. 4. DTA curves at a heating rate of 10°C/min for the E-series frits in Table 1.

Fig. 5. Effect of CaO, SrO, BaO and ZnO contents in frits on glass transition temperatures T_g and crystallization temperatures T_{p1} , T_{p2} .

A, B, C, D シリーズの RO/MgO の比と T_g 及び T_{p1} , T_{p2} との関係を示す。 T_g , T_{p1} は実線で、 T_{p2} は破線で示した。

いずれの RO 成分においても、ガラス転移点 (T_g) は RO/MgO の増加につれて直線的に減少している。すなわち、RO 成分の添加はいずれも網目修飾酸化物として、ガラスの粘性を下げる効果を示していると考えられる。

第一結晶化ピーク温度 (T_{p1}) は、アルカリ土類金属酸化物 (CaO, SrO, BaO) の置換では、RO/MgO 比が増加するにつれ上昇する。また、第二結晶化ピーク温度 (T_{p2}) は、第一結晶化ピークとは逆に、RO/MgO 比の増加につれ低下する。なお、結晶化ピーク温度の変化に及ぼす成分依存性は $\text{CaO} < \text{SrO} < \text{BaO}$ の順に大きくなった。一方、中間酸化物の ZnO では、RO/MgO 比の変化に対して、結晶化ピークの変化は見られない。

すなわち、アルカリ土類金属酸化物の置換は結晶析出に影響するが、中間酸化物の ZnO 置換は結晶化への影響が小さいことを示している。

いずれのフリットも第一結晶化ピーク温度が 750~820°C の範囲にあり、一般珪瑯の焼成温度 (800~850°C) の範囲内で、本研究の目的であるステンレス基材への結晶化珪瑯加工ができる可能性を示している。

3.3 熱膨張係数に及ぼすフリット組成の影響

図6に、表1のフリットを900°Cで熱処理し、結晶化させた試料の30~800°Cまでの熱膨張率と RO/MgO 比の関係を示す。図中には比較のために、SUS430ステンレス基材の熱膨張率の結果も示した (破線)。BaO 置換は、RO/MgO 比の増加とともに、熱膨張率を直線的に増加させ、基材の熱膨張率よりも大きくなる。逆に、ZnO 置換は、RO/MgO 比につれ直線的に低下し、基材の熱膨張率よりも小さくなる。CaO, SrO 成分は BaO, ZnO 成分に比べ、熱膨張率の組成依存性は小さい。熱膨張率に及ぼす RO の影響の大きさの順は BaO, CaO, SrO, ZnO である。

Fig. 6. Effect of CaO, SrO, BaO and ZnO contents in frits on thermal expansion coefficients. The value for stainless steel is also shown for comparison.

アップペンはケイ酸ガラスでの熱膨張率因子は、 $\text{BaO} > \text{SrO} > \text{CaO} > \text{MgO} > \text{ZnO}$ の順⁷⁾であるとしている。本研究のガラスはホウケイ酸系であるが、アップペンの結果と比較的よく一致していると考えられる。

ガラスフリットと基材との熱膨張率のマッチングは珪瑯の密着性にとって重要な因子である。ステンレス基材との熱膨張率のマッチングの観点から、MgO 成分の一部を CaO 成分で置換した A4 フリット、BaO 成分で置換した C2 フリットが適していることがわかる。

3.4 珪瑯の表面粗度、密着性に及ぼす焼成温度の影響

珪瑯の表面粗度に影響を及ぼす因子として、珪瑯表面及びその近傍に存在する気泡及び珪瑯表面の結晶化状態（結晶量、結晶粒の大きさ等）が挙げられる。

図 7 に、C2 フリットを用いて試作した珪瑯層の断面写真を示す。基材近傍及び珪瑯層内部に若干の気泡が観察されるが、珪瑯層表面には気泡はほとんど観察されない。したがって、本研究の珪瑯層の表面粗度には気泡の影響は考えにくく、珪瑯の結晶化状態が支配的と考えられる。

図 8 に、A4 フリット、C2 フリットを用いて珪瑯基板を作製したときの珪瑯の PEI 密着性及び表面中心線平均粗さ R_a と焼成温度との関係を示す。ここで、PEI 密着性は数値が高いほど、優れていることを示す。一般珪瑯において、この数値は90%以上で、密着性が優れているとされている⁸⁾。

両フリットとも各焼成温度で、PEI 密着度がほぼ100%であり、珪瑯層の剥離は観察されない。その理由は両フ

Fig. 7. Optical micrograph of cross-section of porcelain enamel of C2 frit.

Fig. 8. Effect of firing temperature on surface roughness R_a and PEI adherence of porcelain enamel of A4 frit and C2 frit.

Fig. 9. Scanning electron micrographs of specimens fired at 900°C.

(a) porcelain enamel of A4 frit,
(b) porcelain enamel of C2 frit.

リットともステンレス基材の熱膨張率に近いことが一因と推定される。

表面粗度の温度依存性は、A4 フリットでは、焼成温度が740°Cまでは R_a は低下するが、それ以上の焼成温度では R_a はほぼ一定値を示している。一方、C2 フリットでは、焼成温度が740°Cまでは R_a は低下し、740~820°Cで R_a が最小となり、820°C以上の温度では R_a は急激に大きくなる。このことは、700~740°Cまではガラスの軟化流動で表面が平滑になり、 R_a が低下するが、それ以上の温度では結晶の析出によって、再び R_a が増加することを示している。図 3 よりわかるように、A4 及び C2 フリットの第一結晶化ピーク値はそれぞれ、787°C及び784°Cとほぼ同じにもかかわらず、C2 フリットが結晶析出によると推定される表面粗度の変化が大きい理由は、両者の結晶の析出状態（結晶量、結晶粒の大きさ等）が異なると推定される。そこで、両珪瑯層の表面観察を行った。

図 9 に、A4 フリット、C2 フリットを用いて、900°Cで焼成したときの珪瑯表面の SEM 写真を示す。A4 フリットを用いた珪瑯表面（図 9 (a)）は小さな針状の結晶が観察されるが、C2 フリットの珪瑯表面（図 9 (b)）は A4 フリットでの表面に比べ、大きな針状結晶が観察される。

このことは、CaO 置換フリットは BaO 置換フリットに比べ、析出結晶が小さく、表面粗度への影響が小さいことを示している。

4. 結 言

MgO-ZrO₂-P₂O₅-SiO₂-B₂O₃ 系無アルカリ珪瑯の結晶化温度、熱膨張率に及ぼす MgO と二価金属酸化物の CaO, SrO, BaO, ZnO との置換効果を DTA 曲線、X 線回折パターン、熱膨張曲線から検討し、更にステンレス基板と熱膨張率がほぼ一致するものを選びだし、ステンレス基板上に形成した珪瑯の表面粗度に及ぼす析出結晶の影響を検討し、以下の結果を得た。

(1) アルカリ土類金属 (CaO, SrO, BaO) の MgO との置換は結晶化への影響は大きい、ZnO の置換は結晶化への影響が小さい。

(2) BaO 置換量を増すと熱膨張率を直線的に増加させ、ZnO は、置換量を増すと、直線的に低下させた。CaO,

SrO は比較的，熱膨張率の組成依存性を示さない。

(3) CaO 置換フリットは BaO 置換フリットに比べ，針状結晶の析出が少ないことがわかり，熱膨張率のマッチング，表面粗度，密着性の観点から，ステンレス基板に適した無アルカリ結晶化磁瑯組成を見いだした。

謝 辞 本研究を進めるうえで，多大な御助言，御指導を頂いた大阪府立大学工学部機能物質科学科・南 努教授に感謝致します。

文 献

1) T. Yamaguchi, K. Yajima, N. Suzuki and S. Murayama,

Fujikura Technical Review, 14, 94-102 (1985).

2) 土橋正二，“ガラスの化学”，講談社（1985）p. 127.

3) 大橋信昭，小西健久，正木一男，“'87～'88ハイブリッドテクノロジー”，プレスジャーナル（1988）pp. 131-37.

4) K. W. Hang, J. Andrus and W. M. Anderson, *RCA Review*, 42, 159-77 (1981).

5) T. Fukuda, T. Satoh, Y. Yanagisawa and E. Katoh, *IMC 1986 Proceedings*, 474-79 (1986).

6) 平賀将浩，渡辺善博，池田正樹，西野 敦，*J. Ceram. Soc. Japan*, 100, 1074-77 (1992).

7) アッペン，“ガラスの化学”，日ソ通信社（1974）p. 318.

8) 日本フェロー，“フェローほうろうハンドブック”（1976）p. 60.