

平成27年度
革新的ものづくり産業創出連携促進事業
戦略的基盤技術高度化支援事業

「無水銀紫外線ランプに対応する真空ガラス接合技術の開発」

研究開発成果等報告書

平成28年11月

担当局 近畿経済産業局
補助事業者 株式会社 コメックス

目 次

第1章 研究開発の概要	
1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標	1
1-2 研究体制（研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者）	4
1-3 成果概要	6
1-4 当該研究開発の連絡窓口	10
第2章 本論	
2-1 部品実装技術課題への対応	11
2-1-1 電界電子放出素子の実装技術開発	11
2-1-2 電極搭載用ステムベースの開発	11
2-1-3 制御電極構造とゲッターの実装技術開発	11
2-2 真空ガラス容器の接合技術課題への対応	12
2-2-1 無鉛結晶性ガラスフリットの検討	12
2-2-2 必要部分のみを効率的に加熱し、真空接合の 消費電力を 500W 以下に低減する技術開発	20
2-2-3 高真空排気装置を使用して、無水銀紫外線 ランプを 5 個同時に試作する、製造技術開発	20
2-3 試作と性能評価課題への対応	21
2-3-1 真空封止直後における残存ガスの確認と評価	21
2-3-2 無鉛ガラスフリットによる真空接合部分の 真空封止性能と強度確認	21
2-3-3 長期安定性の確認	28
2-3-4 歩留り 90%以上の確認	29
最終章 全体総括	
3-1 複数年の研究開発成果	30
3-2 研究開発後の課題及び事業化展開	30

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

【研究開発の背景】

紫外線は家電の製造工程や医療機器などに利用されている。しかし、現行の紫外光源である水銀ランプは有毒物質「水銀」の利用が大変問題視されている。「水銀」は、2006年には欧州連合(EU)でRoHS(Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment)指令が施行され、また2013年10月19日に日本の熊本県で「水銀に関する水俣条約」が採択、署名され、現在より一層厳しい使用規制が導入される。そのため、「グリーン調達」を推進し「環境負荷の低減」を目指す川下業者から、無水銀の紫外線ランプを開発して提供することが求められている。

当社は国立大学法人神戸大学や兵庫県工業技術センターと共同で、深紫外域において透明で熱的・機械的特性の優れている多結晶窒化アルミニウム(AlN)薄膜に、安全で豊富な希土類元素ガドリニウム(Gd)を均一に添加する独自のスパッタリング法の技術を構築した。この紫外蛍光薄膜及び既存の紫外蛍光体粉末を利用した紫外線発光ランプを製品化する事により、波長250~380nmの任意のスペクトルで発光する、水銀ランプの代替光源の実用化を目指している。

2013年度までの研究開発において、蛍光体を高真空中で電子線励起することにより発光させるFEL(Field Emission Lamp)構造を利用して、無水銀ランプの試作開発を実施してきたが、カーボンを主成分とした冷陰極電子源をガラス容器内に実装する電界電子放出型ランプでは、ガスバーナーによりガラス材料を1000℃以上に加熱して溶着する、当社が有する従来の接合・実装技術を利用することが出来なかった。

そこで、ブラウン管の接合加工に使用されてきた鉛入りガラスフリット材料を利用して、冷陰極電子源をスポット溶接で実装したソーダライムガラス製のステムベースと円筒ガラス管を、窒素ガスを充填した真空置換型の電気雰囲気炉中で加熱接合し、更にFED(Field Emission Display)の試作用に開発された真空封止装置を利用して、真空ガラス容器の接合を行ってきた。しかし、既存の装置やFED用の接合技術を利用した試作品開発では、歩留まり率が30%未満で、長期間安定動作可能で信頼性の高い無水銀紫外線ランプの製造方法を確立するに至っていない。

無水銀紫外線ランプの今後の量産化に向けて、製品の信頼性を確保するために、水銀や鉛材料等の環境負荷物質を一切用いることなく、低コストで省エネルギー化可能な真空ガラス接合技術の確立と導入が求められている。

【研究の目的および目標】

Ⅰ. 環境負荷物質を用いない接合用部品の実現

従来技術による無水銀紫外線ランプの試作開発では、有害化学物質である鉛入りのガラスフリットを使用して、合計 7kW 以上の電力を消費する高額な製造装置により延べ 2 日間を要して完成する歩留まり率が、30%程度であった。水銀や鉛材料等の環境負荷物質を一切用いることなく、無水銀紫外線ランプに必要な各種部材を短時間で正確に搭載する実装技術と、低コストで省エネルギー化可能な真空ガラス接合技術の高度化を図る。

1. 部品実装技術課題への対応

1-1 電界電子放出素子の実装技術開発

6mm口のND エミッターを簡単かつ正確に取付けできる、電子線制御電極構造の設計試作を行い、これまでの試作品開発では 1 時間程度を要していた工程時間を、1 個当たり 5 分以内に短縮する実装技術を確立する。

1-2 電極搭載用専用ステムベースの開発

鉛材料が一切含まれていないコバルトガラスにNi ピンを4本封着した、天板開放型の専用ステムベースを、技術評価用 50 個、試作品評価用 100 個を設計試作する。

1-3 制御電極構造とゲッターの実装技術開発

制御電極構造をステムベース上へ実装する工程と、ゲッター材料を所定の位置へ固定する工程を合わせて、これまでの試作品開発では 30 分程度を要していた工程時間を、1 個当たり 5 分以内に短縮する実装技術を確立する。

2. 真空ガラス容器の接合技術課題への対応

2-1 無鉛結晶性ガラスフリットの検討

大気中で 1 時間以内に完全な脱バイが完了する熱処理プロセスと、高真空中で加熱して、溶解及び結晶化させる、昇温—保持—冷却の熱処理プロセス技術を確立する。無鉛ガラスフリットの結晶化に必要な加熱保持条件は、メーカー指定の 480℃/40 分間保持を目処とする。

2-2 必要部分のみを効率的に加熱し、真空接合の消費電力を 500W 以下に低減する技術開発

これまでの開発では、真空ガス置換炉使用で 3 kW の大電力が必要であった真空ガラス容器の接合を、高真空中で効率的に加熱できる治具を設計試作し、500W 以下の電力で一体化させる、真空接合技術を確立する。

2-3 高真空排気装置を使用して、無水銀紫外線ランプを 5 個同時に試作する、製造技術開発

従来技術では、消費電力が 4kW で装置価格約 1,200 万円の真空封止装置を使用して、24 時間に 1 個の試作品製作が限界であったが、消費電力が 300W 以下で装置価格が 500 万円程度の高真空排気装置を製作し、12 時間以内に 5 個同時に試作品製作できる、製造技術を確立する。

3. 試作と性能評価課題への対応

3-1 真空封止直後における残存ガスの確認と評価

試作した無水銀紫外線ランプの Cathode (陰極) - Anode (陽極) 間へ最高 10kV を印加し、プラズマ発光及び放電発生がなく、高真空状態が維持できていることを確認する。

3-2 無鉛ガラスフリットによる真空接合部分の真空封止性能と強度確認

無水銀紫外線ランプを試作直後に 0.5W/cm² の発光電力で 24 時間の連続動作を行い、Gate 制御電圧の変動率が 10%以下であることの確認と、鋼鉄製ハンマーを用いて破壊試験を行い、真空隔壁用の円筒ガラス管と紫外線フィルターガラスの界面が、一体化していることを確認する。また、製品の安全性を保証する落下試験も実施する。

3-3 長期安定性の確認

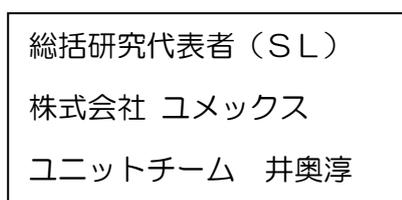
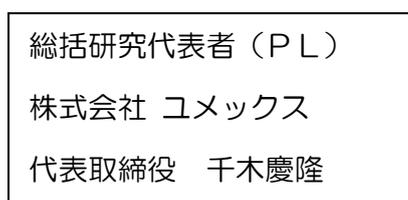
無水銀紫外線ランプの試作品を、実用仕様の励起高圧 7kV、発光電力 0.5W/cm² で長期間連続発光させて、紫外線出力と電子線制御電圧の変化を観測し、5,000 時間以上の長期安定性が確保出来ていることを確認する。

3-4 歩留り 90%以上の確認

1 日 5 個で延べ 20 日間に渡り 100 個の無水銀紫外線ランプを試作し、歩留まり率が 90%以上確保出来ていることを確認し、今後の製品製造に必要な問題点の抽出と分析を行う。

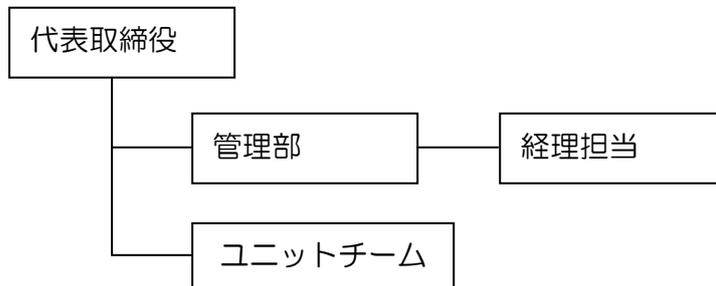
1-2 研究体制

(1) 研究組織

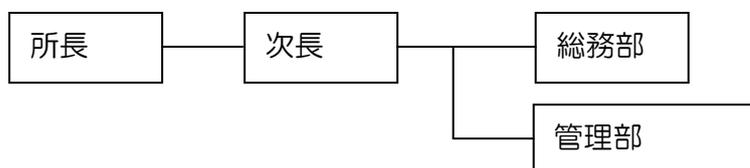


(2) 管理体制

株式会社 ヌメックス (事業管理機関)



兵庫県立工業技術センター



(3) 管理員及び研究者

【事業管理機関】

所属企業・団体名	氏名	所属・役職
株式会社 ユメックス	千木 慶隆	代表取締役
	井奥 淳	ユニットチーム チーフ

【研究者氏名】

所属企業・団体名	氏名	所属・役職
株式会社 ユメックス	井奥 淳	ユニットチーム チーフ
	西本 哲朗	ユニットチーム チーフ
	田中 寛之	ユニットチーム 技師
	杉下 裕基	ユニットチーム
	小林 幹弘	ユニットチーム
	宮前 志基	ユニットチーム
兵庫県立工業技術センター	石原 嗣生	材料・分析技術部 部長
	泉 宏和	材料・分析技術部

1-3 成果概要

1. 部品実装技術課題への対応

1-1 電界電子放出素子の実装技術開発

6mm口のNDエミッターを簡単かつ正確に取付けできる、電子線制御電極構造の設計試作を行い、これまでの試作品開発では1時間程度を要していた工程時間を、1個当たり5分以内に短縮する実装技術を確立する。

・成果概要

真空管中で高電圧を印加した際に、不要な放電が発生しないように電極形状の改良を行いつつ、正確に6mm口に切断されたNDエミッターを、GND(OV)電位であるカソード電極板に嵌め込む工程のみで機械的固定強度を確保し、かつ電氣的導通を図ることが出来る電子線制御電極構造の設計試作を行い、実装方法を確立した。組立工程を1個5分以内に短縮した。

1-2 電極搭載用ステムベースの開発

鉛材料が一切含まれていないコバルガラスにNiピンを4本封着した、天板開放型の専用ステムベースを、技術評価用50個、試作品評価用100個を設計試作する。

・成果概要

鉛材料が一切含まれていないコバルガラスに8A以上の電流容量を有するNiピンを封着し、また、後に実装する電極構造に一切の酸化や有機物質による汚染を与えないよう、真空隔壁となるガラス管材料を融着した天板開放型の無水銀紫外線ランプ専用ステムベースの開発試作を100個実施した。併せて、電極がランプ専用ステムベースに搭載し易いように形状の改良を行った。

1-3 制御電極構造とゲッターの実装技術開発

制御電極構造をステムベース上へ実装する工程と、ゲッター材料を所定の位置へ固定する工程を合わせて、これまでの試作品開発では30分程度を要していた工程時間を、1個当たり5分以内に短縮する実装技術を確立する。

・成果概要

ステムベース上へ取付けるための制御電極構造は、コバルガラスとほぼ等しい熱膨張係数を有する42Ni(42インバー材)で設計試作を行い、ゲッター材料を含めた実装方法の研究を実施した。また、電極ピンにサイズの大きなゲッター材を取り付けられるように改良を行った。組立工程を1個5分以内に短縮した。

2. 真空ガラス容器の接合技術課題への対応

2-1 無鉛結晶性ガラスフリットの検討

大気中で1時間以内に完全な脱バイが完了する熱処理プロセスと、高真空中で加熱して、溶解及び結晶化させる、昇温－保持－冷却の熱処理プロセス技術を確立する。無鉛ガラスフリットの結晶化に必要な加熱保持条件は、メーカー指定の480℃/40分間保持を目処とする。

・成果概要

大気中でガラスフリットが溶解に至る直前の温度で完全に脱バイが出来る熱処理プロセスと、脱バイ処理が完了し仮焼成状態にあるガラスフリットを高真空中で加熱して溶解及び結晶化させる接合技術の研究を実施した。ガラス部材の接合に必要なガラスフリットの熱処理条件について、最適化を行った。加熱保持条件が495℃/4時間でガラス材料を接合できるようになった。

2-2 必要部分のみを効率的に加熱し、真空接合の消費電力を500W以下に低減する技術開発

これまでの開発では、真空ガス置換炉使用で3kWの大電力が必要であった真空ガラス容器の接合を、高真空中で効率的に加熱できる治具を設計試作し、500W以下の電力で一体化させる、真空接合技術を確立する。

・成果概要

ガス放出量の極めて少ない真空用ヒーターを取付けた、ガラス接合部分を真空中で効率的に加熱できる治具を設計試作し、天板開放型のステムベースと硼硅酸ガラス系紫外線透過ガラス板を無鉛ガラスフリットにより一体化させる真空接合技術の研究を実施した。併せて、真空接合の消費電力を低減させるように開発を行い、400W以下になった。

2-3 高真空排気装置を使用して、無水銀紫外線ランプを5個同時に試作する製造技術開発

従来技術では、消費電力が4kWで装置価格約1,200万円の真空封止装置を使用して、24時間に1個の試作品製作が限界であったが、消費電力が300W以下で装置価格が500万円程度の高真空排気装置を製作し、12時間以内に5個同時に試作品製作できる、製造技術を確立する。

・成果概要

ガラス容器の真空接合技術を完成させた後、消費電力 300W 以下の排気装置へ 5 個同時に無水銀紫外線ランプの試作品を接続し、350℃～400℃程度の温度でベーキングしながら 1E-4Pa 以下の真空度に到達するまで 6 時間程度の排気を行い、冷却後にゲッター材料へ通電加熱して活性させるプロセスと排気管を溶断する真空封止技術を研究した。

3. 試作と性能評価課題への対応

3-1 真空封止直後における残存ガスの確認と評価

試作した無水銀紫外線ランプの Cathode（陰極）－Anode（陽極）間へ最高 10kV を印加し、プラズマ発光及び放電発生がなく、高真空状態が維持できていることを確認する。

・成果概要

高真空状態で封止された無水銀紫外線ランプが安定動作するためには、真空封止後のランプ内部に 1E-3Pa を超える残存ガスの存在が無く、ND エミッターから放出される電子線により励起される蛍光体基板や制御電極構造から、真空度の低下要因となる吸蔵ガスの噴出が無い事が求められる。真空封止後のランプ内部に長期安定性を阻害する残存ガスが存在していないことを確認するために、Cathode（陰極）－Anode（陽極）間へ徐々に高電圧を印加し、希薄ガスの存在時に発生するプラズマ発光、及び高濃度ガスの存在時に発生する放電現象等の挙動を分析した。試作したランプについて、高電圧印加時にプラズマ発光や放電現象が発生するか否かのデータを収集した

3-2 無鉛ガラスフリットによる真空接合部分の真空封止性能と強度確認

無水銀紫外線ランプを試作直後に 0.5W/cm² の発光電力で 24 時間の連続動作を行い、Gate 制御電圧の変動率が 10%以下であることの確認と、鋼鉄製ハンマーを用いて破壊試験を行い、真空隔壁用の円筒ガラス管と紫外線フィルターガラスの界面が、一体化していることを確認する。また、製品の安全性を保証する落下試験も実施する。

・成果概要

無鉛ガラスフリットで真空接合した円筒ガラスと紫外線透過ガラスに、ポーラス化や剥離・ひび割れ等の接合不良に伴う大気のスローリークが発生していないことを確認するため、真空封止後に 0.5W/cm² の発光電力で 24 時間の連続動作を行い、真空封止前後の ND エミッターから放出される電子線量の特性（いわゆる I-V 特性）を比較評価す

る。また、真空接合面の機械的強度を確認するために、鋼鉄製ハンマーを用いて真空接合部分に衝撃を与えて破壊し、無鉛フリットガラスによる接合状態の分析を行う。また、製品の信頼性を確保するために、LED 電球の S 認証規格に準じた落下試験を兵庫県立工業技術センターにて実施した。ガラス材の接合箇所を兵庫県立工業技術センターで分析し、接合時の問題点を調べた。

3-3 長期安定性の確認

無水銀紫外線ランプの試作品を、実用仕様の励起高圧 7kV、発光電力 0.5W/cm² で長期間連続発光させて、紫外線出力と電子線制御電圧の変化を観測し、5,000 時間以上の長期安定性が確保出来ていることを確認する。

・成果概要

従来の水銀を使用した紫外線ランプの平均的な動作寿命 1,000 時間～2,000 時間に対し、高真空内で無機蛍光体を電子線励起により発光させる無水銀紫外線ランプは、5,000 時間以上の動作寿命を保証する長期安定性を目指した。真空封止した無水銀紫外線ランプの試作品を、実用仕様の励起高圧 7kV、発光電力 0.5W/cm² で長期間連続発光させて、紫外線出力と電子線制御電圧の変化を観測し、目標とする長期安定性の確保を評価し、安定動作が確保できることを確認した。紫外線ランプの出力が安定するように FEL の試作・改良を行いながら評価を継続した。

3-4 歩留り 90%以上の確認

1 日 5 個で延べ 20 日間に渡り 100 個の無水銀紫外線ランプを試作し、歩留まり率が 90%以上確保出来ていることを確認し、今後の製品製造に必要な問題点の抽出と分析を行う。

・成果概要

真空置換型ガス雰囲気炉と FED 試作用の真空封止装置を使用した過去の研究試作では、動作性能を確保できる試作品の完成率が 30%程度であったが、無水銀紫外線ランプの製品化を目指すためには、試作レベルにおいて少なくとも 90%以上の歩留まりが必要となる。1 日 5 個で延べ 20 日間に渡り 100 個の無水銀紫外線ランプを試作し、動作性能の評価することにより、90%以上の歩留りを確保できるか、試作評価を継続し、年度前半は部品の不具合で歩留り悪化に苦労したが、年度後半には歩留り 100%近くを達成した。FEL を試作して解決する必要がある問題点の抽出と分析を行った。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

株式会社 ユメックス

兵庫県姫路市夢前町糸田 400

担当者 技術部 田中 寛之

電話 079-335-5111

FAX 079-335-5212

E-mail tanaka@yumex-inc.co.jp

第2章 本論

2-1 部品実装技術課題への対応

2-1-1 電界電子放出素子の実装技術開発

ND エミッター(電界電子放出素子)の実装では、これまで1時間程度を要していた工程を1個5分以内に短縮する実装技術の確立を進めた。ND エミッターとカソード電極板の固定は、これまで無機導電性接着剤により電氣的接触を図り、セラミック接着剤により機械的強度を確保していたが、電極板材料に使用した42Niの弾性力を利用して、ND エミッターをカソード電極板へ容易に嵌め込むことが出来る構造設計と試作を実施した。その結果、機械的固定強度の確保と電氣的導通を同時且つ容易に図ることが出来、ND エミッターを固定するために要した無機接着剤の塗布と乾燥時間を削除することで、大幅に工程時間を短縮することが出来た。

2-1-2 電極搭載用ステムベースの開発

鉛材料が一切含まれていないコバルガラスに8A以上の電流容量を有するNiピンを封着し、また、後に実装する電極構造に一切の酸化や有機物質による汚染を与えないよう、真空隔壁となるガラス管材料を融着した無水銀紫外線ランプ専用ステムベースの開発試作を実施した。当初、天板開放型ステムベースで設計試作を進めていたが、電子線制御電極構造の搭載方法を検討した結果、先に円筒ガラス管が取り付けられたステムベース上へ電極構造を正確且つ短時間で取り付けることは極めて困難であり、ステムベース単体に電極構造を取付けた後に、天板接着した円筒ガラス管をステムベースへ真空接合するべきとの結論に達した。また、テーマ(2-1-3)の検討を進めた結果、ステムピンは4本から8本に増やす必要性が判明したので変更した。

2-1-3 制御電極構造とゲッターの実装技術開発

ステムベース上へ取付けるための制御電極構造は、コバルガラスとほぼ等しい熱膨張係数を有する42Ni(42インバー材)で設計試作を行い、ゲッター材料を含めた実装方法の研究を実施した。現在のランプではこれまでの開発品と比べて、発光面積が4倍以上大きく、電子線励起に伴う残存ガスの噴出量が増加するために、イオン吸着ゲッターを大きくし、またゲッターへ外部電源から通電加熱して、強力な活性化が必要となった。ステムピンを4本から8本に増やすことで、大面積ゲッターが容易に実装でき、通電による熱活性化を可能とした。

制御電極構造をSTEMベース上へ実装する工程と、ゲッター材料を所定の位置へ固定する工程を合わせて、これまでの試作品開発では30分程度を要していた工程時間を、1個当たり5分以内に短縮する実装技術の確立を進めた。

2-2 真空ガラス容器の接合技術課題への対応

2-2-1 無鉛結晶性ガラスフリットの検討

無鉛ガラスフリットを高真空中で加熱して、脱バイのための仮焼成と溶解及び結晶化させる、昇温-保持-冷却の熱処理プロセスを確立した。仮焼成ではフリットガラスペースト中に含まれている有機溶剤及び油脂成分は脱バイするが、フリットガラス自体は溶解及び結晶化しない状態を調べる必要があり、加熱速度と到達温度及び保持時間の最適化検討を実施した。

ランプ用ガラスとして、2種類の珪酸系紫外線透過ガラス（#8337B：UVC用、#7056：UVB用）を用いることとしている。その2種類のガラスの紫外領域の透過率測定を島津製作所製 紫外可視近赤外分光光度計（SolidSpec3700）を用いて行った。測定は、直接受光での透過率測定および積分球を用いた透過率および反射率の測定を行った。その結果を図1に示す。どちらの紫外線透過ガラスも可視光領域では、90%以上の透過率であった。#8337B：UVC用は、紫外領域では300nmより短波長になると透過率が減少しはじめ、252nmで透過率が80%に減少した。#7056：UVB用は、350nmより短波長になると透過率が減少しはじめ、309nmで透過率が80%に減少した。#8337B：UVC用ガラスの反射率は、紫外領域で7~8%であり、#7056：UVB用ガラス反射率は、5~8%である。反射率に大きな変化がないことより、短波長側の透過率の減少は、ガラスの吸収により生じていることがわかった。

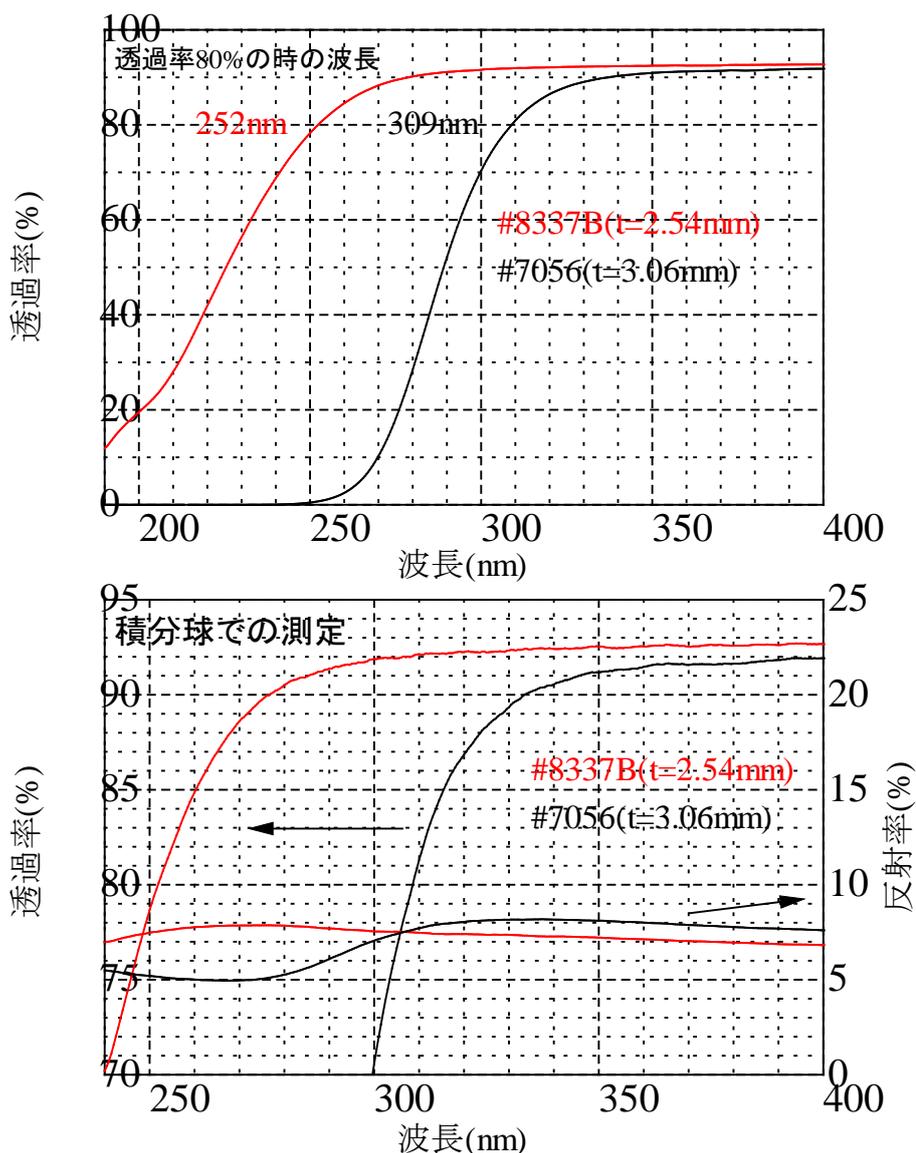


図 1 硼珪酸系紫外線透過ガラスの透過率および反射率測定結果

硼珪酸塩系紫外線透過ガラスおよびコバルガラスの熱膨張率測定結果を図 2 に示す。測定は、(株)リガク製 熱機械分析装置 TMA8310 を用い、アルミナの検出棒を用いた示差熱膨脹方式により、大気気流中、98mN の一定圧縮荷重を印加して毎分 10°C の昇温速度で行った。図 2 よりコバルガラスは、512°C までは単調に膨脹し、その後、膨脹の増加割合が減少し、580°C から再度大きく膨脹している。一方、硼珪酸塩系紫外線透過ガラスは、どちらもガラス転移点を境に膨脹率が増加する挙動を示している。また、そのガラス転移点は、#8337B : UVC 用ガラスでは 438°C であり、#7056 : UVB 用ガラスでは、520°C である。#8337B : UVC 用ガラスと #7056 : UVB 用ガラスを

比較すると、#7056：UVB用ガラスの方が高温まで安定であり、また、400℃までの膨張係数もコバルガラスの $5.36 \times 10^{-6}/K$ に近い値 $4.91 \times 10^{-6}/K$ を示していることがわかる。無鉛ガラスフリットを用いたコバルガラスと硼珪酸塩系紫外線透過ガラスの接着温度を約480℃と設定していることより、熱膨張係数が近く、500℃まで安定な#7056：UVB用ガラスを用いた方が、コバルガラスとの接着性に優れていると考えられる。

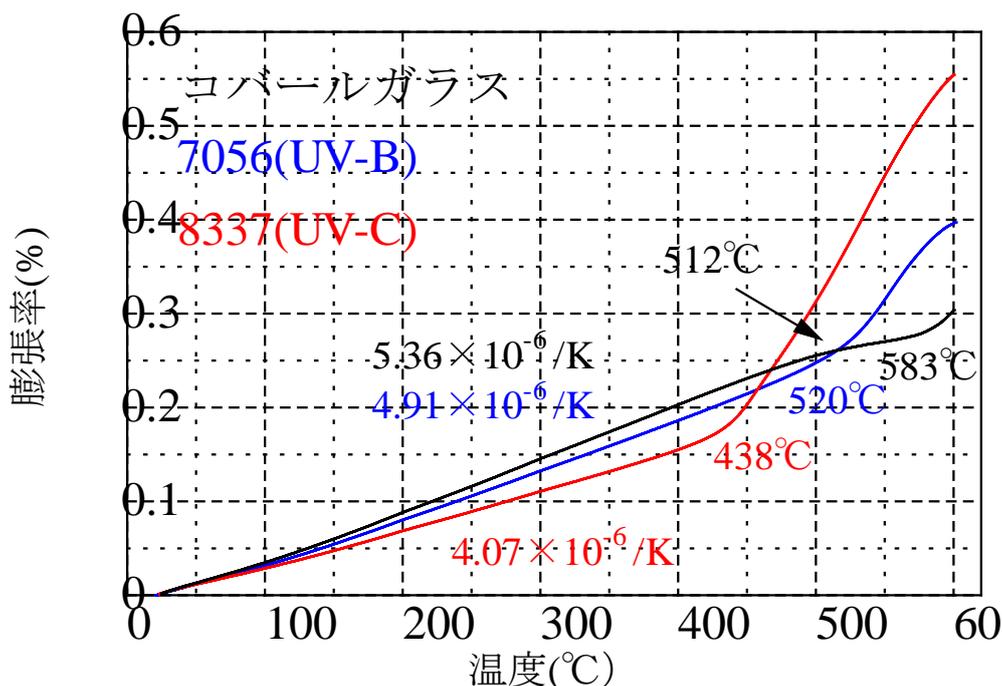


図2 硼珪酸系紫外線透過ガラスおよびコバルガラスの熱膨張率測定結果

表1に(株)リガク製 波長分散型蛍光X線分析装置 ZSX PrimusII を用いて行った組成分析結果を示す。#8337B：UVC用ガラスおよび#7056：UVB用ガラスは、同様の酸化硼素および酸化珪素の含有量であるが、#8337B：UVC用ガラスでは、酸化バリウムおよびフッ素が存在し、#7056：UVB用ガラスは、酸化カリウムの量が多く、また、清澄材として酸化アンチモンおよび酸化ヒ素が添加されたものである。これらの硼珪酸塩系紫外線透過ガラスと比較して、コバルガラスは、酸化硼素の量が少なく、酸化ナトリウムおよび酸化アルミニウムの量が多い組成であった。無鉛ガラスフリットは、有機成分を十分に除去していない状態で測定を行ったため、炭素を多く含有しているが、酸化硼素が主成分であり、酸化ビスマス、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化亜鉛、酸化バリウムからなることがわかる。

表 1 硼珪酸系紫外線透過ガラス、コバルガラス
および無鉛ガラスフリットの組成分析結果(wt%)

	7056 (UV-B)	8337 (UV-C)	コバル ガラス	無鉛ガラス フリット
B_2O_3	14.3	14.0	7.8	61.5
Na_2O	1.2	1.8	5.7	0.0
MgO	0.0	0.0	0.1	0.0
Al_2O_3	4.0	5.8	8.1	1.3
SiO_2	70.9	72.6	73.5	1.2
K_2O	9.1	2.3	2.3	0.0
CaO	0.0	0.7	0.8	0.0
ZnO	0.0	0.0	0.0	0.4
BaO	0.0	1.6	1.5	0.1
Bi_2O_3	0.0			2.5
CO_2				32.9
F		1.1		
Sb_2O_3	0.16			
As_2O_3	0.29			

図 3 に(株)リガク製 差動型示差熱天秤 TG8120 TG-DTA 装置を用いて、ペースト状の無鉛ガラスフリットを大気気流中、毎分 10℃で昇温を行った時の、重量変化および DTA の変化を示す。昇温直後から吸熱を伴う重量減少が約 320℃まで続いており、溶剤が蒸発していると考えられる。その後、発熱を伴うごく僅かの重量減少が 400℃付近まで生じており、残存する有機成分が燃焼したと考えられる。これらのことから、硼珪酸系紫外線透過ガラスとコバルガラスの接着は、400℃までは大気中で焼成する必要があると考えられる。

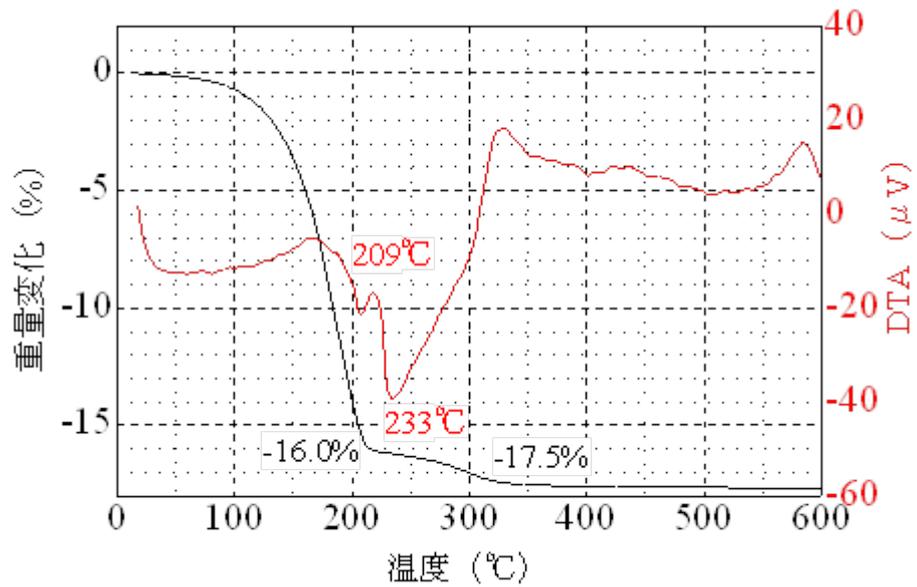


図3 無鉛ガラスフリットの熱分析結果

図4に無鉛ガラスフリットの熱膨張率測定結果を示す。ガラスペーストをφ5×3tに成形し、150°Cで乾燥した試料を測定した。400°Cまで試料に変化は観察されなかったが、419°Cから収縮が始まり、480°Cでショルダーが観察され、さらに温度が高くなるに従い収縮が進行した。このことは、ガラスフリットの溶融ならびに結晶化が約420°Cから始まっていることを示しており、また、約480°Cで状態が変化していることを示している。

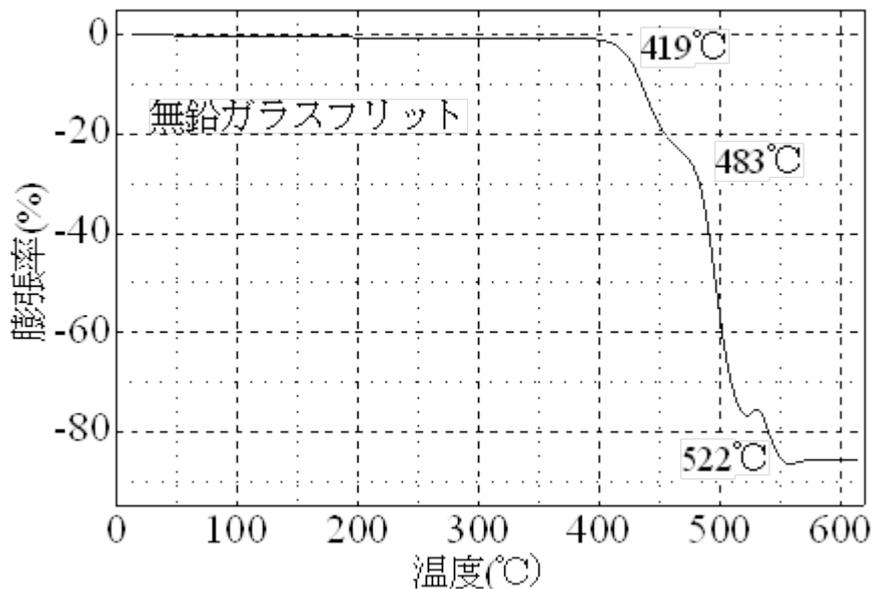


図4 無鉛ガラスフリットの熱膨張率測定結果

図5にペースト状の無鉛ガラスフリットを150°Cで乾燥した試料および乾燥後420°C、440°C、460°Cおよび500°Cで1時間仮焼した試料のX線回折測定結果を示す。乾燥後の試料では、ガラスによるハローパターンに加えて、明瞭に回折線が観察され、その回折線の結晶相を同定した結果、 β -LiAlSiO₄であることがわかった。この β -LiAlSiO₄は低熱膨張率の結晶相であることから、無鉛ガラスフリットの熱膨張率を抑制し、硼珪酸ガラス系の紫外線透過ガラスの熱膨張率に近づけるために添加していると考えられる。仮焼温度420°Cでは、回折図形に変化はほとんど観察されない。440°Cになると、Bi₂(ZnB₂O₇)の結晶が析出し始め、460°C以上ではその回折線強度が大きくなった。また、460°CになるとBi₂(ZnB₂O₇)の結晶に加えてBi₂O₃の結晶も析出していることがわかった。さらに、500°Cになるとガラスのハローパターンは、ほぼ消失していることから結晶相が主になっていると考えられる。また、全ての試料において β -LiAlSiO₄が観察されることより、仮焼温度500°C以下では、ガラス相との反応は生じていない。

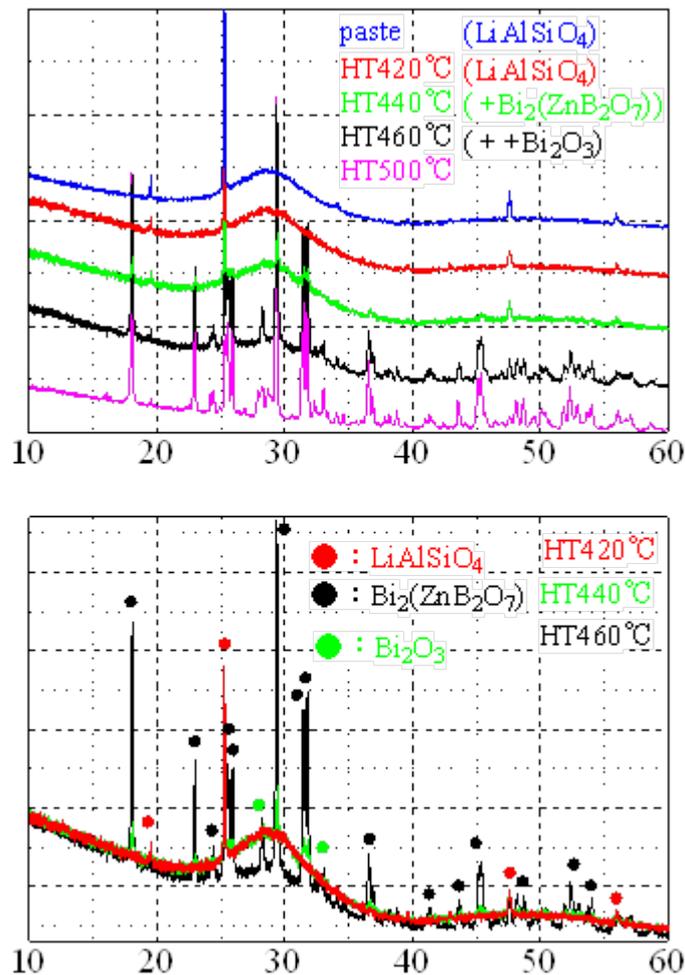


図5 無鉛ガラスフリットの加熱によるX線回折図形の変化

図6に#7056：UVB用ガラスとコバルガラスを無鉛ガラスフリットを用いて接着し、大気中480℃で熱処理を行った試料の接合面を日本エフイー・アイ（株）製 走査型電子顕微鏡 Sirion で観察した結果を示す。また、同時に、エネルギー分散型の検出器を用いて組成の分析も行った。試料表面に金を蒸着し、導電性処理を行ったものを測定に用いている。図6写真の上側が#7056：UVB用ガラスで、中央が無鉛ガラスフリット、下側がコバルガラスであり、写真より無鉛ガラスフリットの接着層の厚さは約100μmである。無鉛ガラスフリットの接着層の部分に、黒い粒子状のものが観察されるため、さらに倍率を上げて観察した結果を図7に示す。無鉛ガラスフリット中に見られる黒色の部分と母材の白色の部分の組成分析を行った結果、黒色部分はアルミニウムと珪素からなり、白色部分はビスマスと亜鉛が主成分であった。X線回折測定の結果と併せて考えると、黒色部分は、 β -LiAlSiO₄であり、白色部分は、ガラス成分の結晶化により析出したBi₂(ZnB₂O₇)であると思われる。さらに、高倍率で#7056：UVB用ガラスおよびコバルガラスと無鉛ガラスフリットとの接合界面を観察した結果を図8に示すが、両者は、隙間無く緻密に接合している状態であることがわかった。

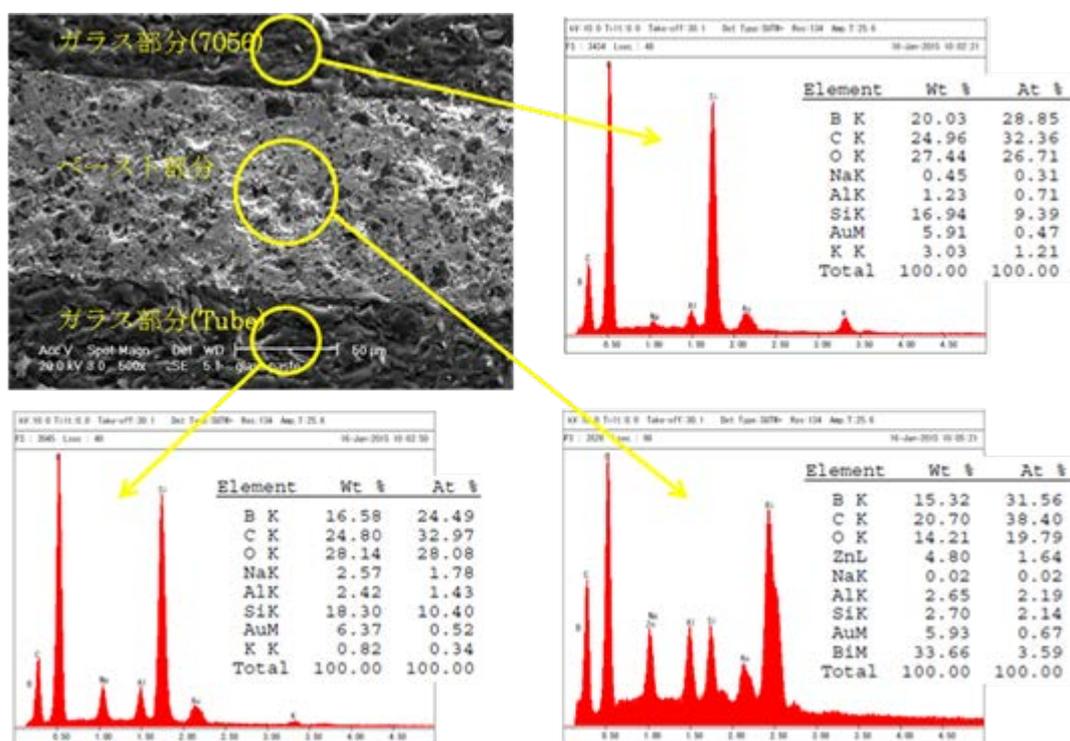


図6 無鉛ガラスフリットとガラスとの接着の様子

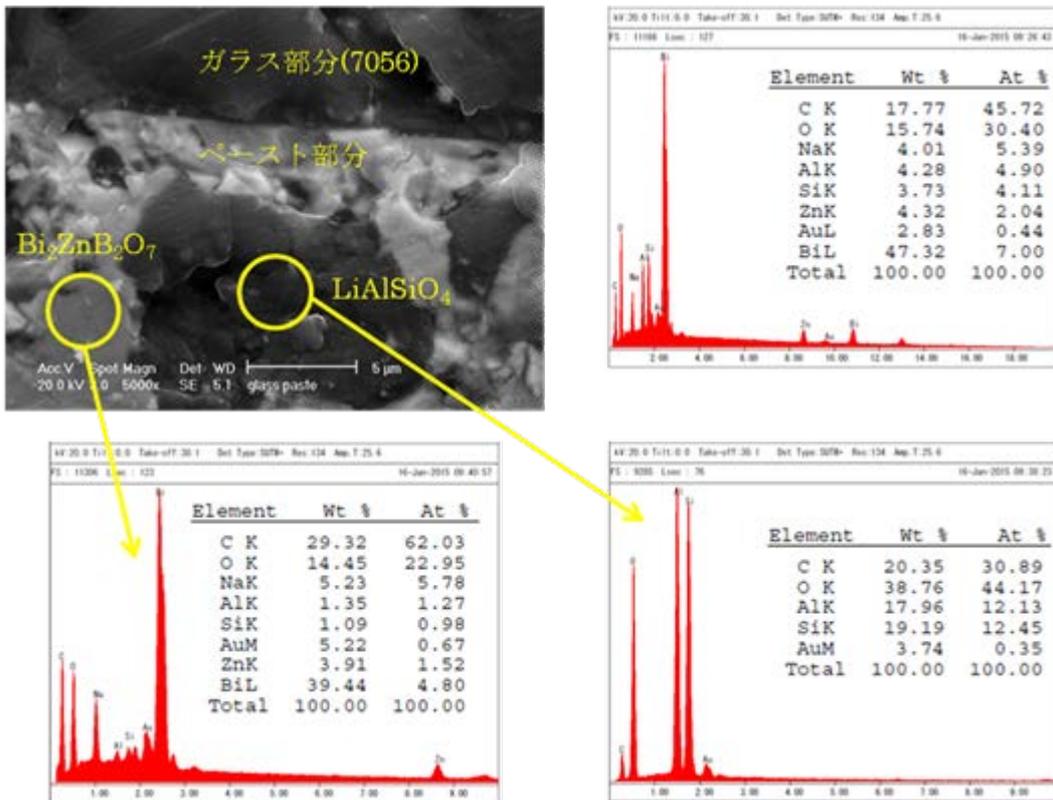


図7 無鉛ガラスフリット中の析出結晶の様子

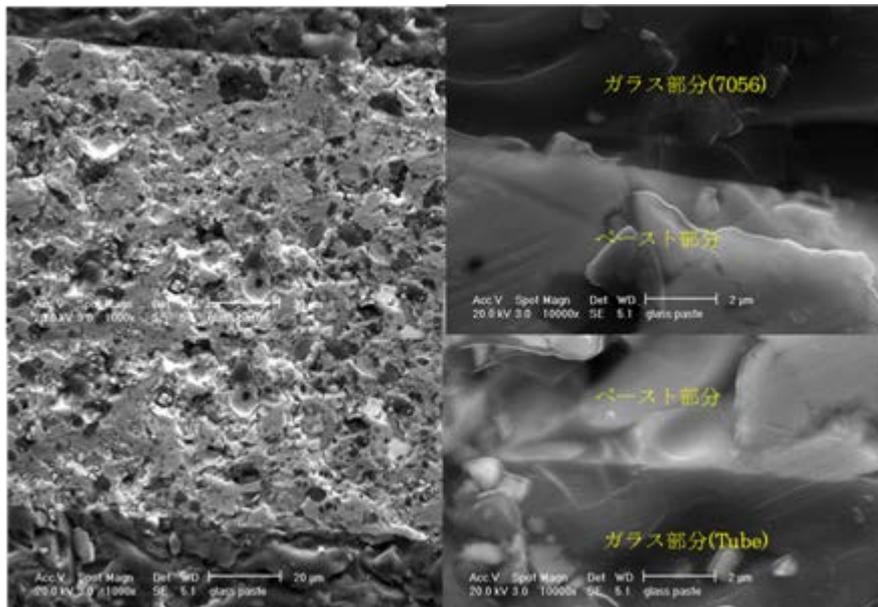


図8 無鉛ガラスフリットとガラスの接合界面の様子

その結果、真空中での接合時に残存ガスを噴出することなく結晶化させる目標を達成する目処がたった。無鉛ガラスフリットの結晶化に必要な加熱保持条件は、メーカー指定の480°C/40分間保持であり、仮焼成状態にあるガラスフリットでガラス材料同士を接合する目標を達成した。

2-2-2 効率的な加熱により、真空接合の消費電力を 500W 以下に低減する技術開発

真空中でガラス容器を効率的に加熱できる治具を設計試作して、組立てと高真空槽内への取付けを行い、内装した真空ヒーターへ投入する電力に対する加熱治具の到達温度及び分布に付いて、検証作業を進めた。

これまでの開発では真空ガス置換炉で 3kW の大電力が必要であった真空ガラス容器の接合を、高真空中で効率的に必要な部分を主に加熱することで、目標とする 500W 以下の電力で部材を接合させる真空接合技術の確立を図ってきた。組立てと評価試験が完了した高真空ガラス接合装置を使用して、無水銀紫外線ランプの試作品を製作し、動作確認を実施した。



図 9 高真空接合装置

2-2-3 高真空排気装置の使用により、ランプを 5 個同時に試作する製造技術開発

従来、消費電力が 4kW で装置価格約 1,200 万円の真空封止装置を使用していたが、平成 26 年度は、消費電力が 300W 以下で装置価格が 500 万円程度の高真空排気装置を設計・製作した。ランプを 5 個同時に接続し、350℃～400℃程度の温度でベーキングしながら 1E-4Pa 以下の真空度に到達するまで 6 時間程度の排気を行い、冷却後にゲッター材料へ通电加熱して活性させるプロセスと排気管を溶断する真空封止技術を確立した。その後、無水銀紫外線ランプを試作して動作確認を行い、製造技術を確立した。



図 10 高真空接合装置

2-3 試作と性能評価課題への対応

2-3-1 真空封止直後における残存ガスの確認と評価

真空封止直後における残存ガスの確認と評価を実施した。真空封止後に高真空状態が維持されていれば、アノード - カソード間に 10kV の高電圧を印加してもプラズマ発光や放電が発生しないが、大気が入ると放電を起こし、希ガス状態になるとプラズマ発光が発生する。アノード-カソード間に高電圧を印加することにより、高真空状態が維持できているか確認しながらランプの試作評価を行った。

2-3-2 無鉛ガラスフリットによる真空接合部分の真空封止性能と強度確認

①真空接合部分の SEM 観察による接着状態の解明

無鉛ガラスフリットで真空接合した円筒ガラスと紫外線透過ガラスに、スローリークの原因となるポーラス化や剥離・ひび割れ等の接合不良について真空封止箇所を分析して問題点を調べた。

接合状態は、スローリークが生じている試作品（不良品 No150814）と真空漏れのない試作品（良品 No150817）のペーストでの接合部位を SEM 観察により検討した。

図 11 に試作品 FEL ランプの構造を示すが、天板側のガラスと底板側のガラスの間に円筒ガラスを挟んだサンドイッチ構造であり、円筒ガラスの空間に発光デバイスを組み込んだものである。それぞれ組成が異なるガラスを用いており、天板側のガラスおよび

底板側のガラスは円筒ガラスとガラスペーストで加熱融着したものである。



SEM 観察は、テクニカットで縦方向に切断後、研磨紙で鏡面研磨したものに炭素を蒸着して導電処理を行ったものを観察試料とし、日本電子製 JSM-7610 を用いて行った。図 12 に試作 FEL No150817 (良品) および No150814 (不良品) の断面観察結果を示す。良品および不良品のいずれも接合部からはみ出た部分のペーストに大きな気泡が存在していることがわかる。

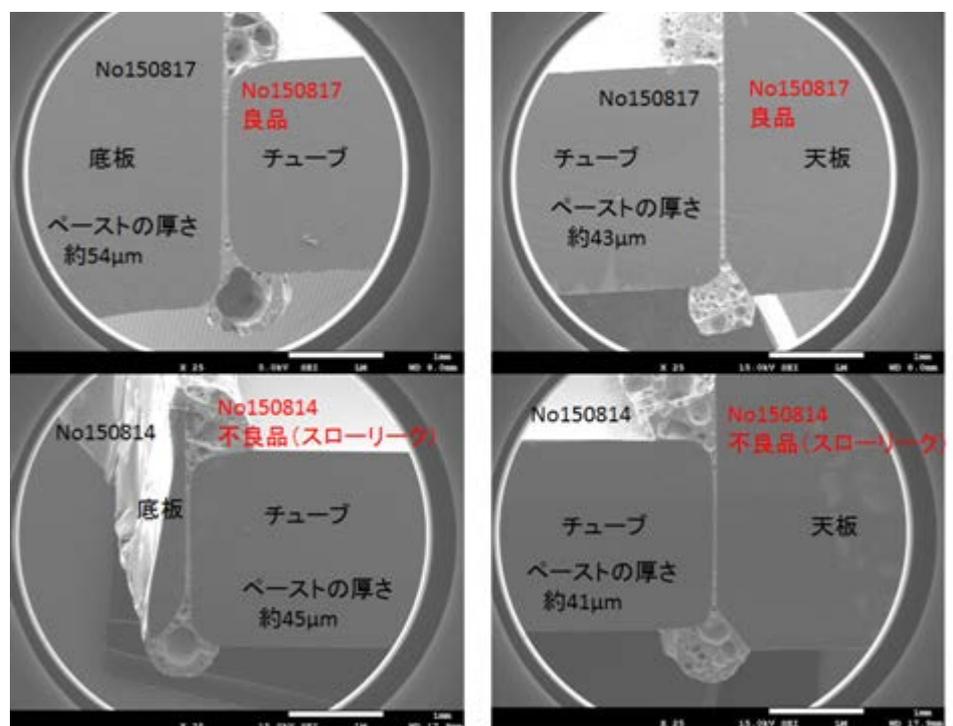


図 12 試作 FEL No150817 (良品) および No150814 (不良品) の断面観察結果

接合部を拡大して観察した結果を図 13 に示すが、No150814（不良品）は天板側および底板側のいずれの接合部においても気泡が存在していることがわかる。さらに、拡大して観察した結果を図 14 に示すが、天板側のペーストの厚さは約 $41\mu\text{m}$ でほぼそれと同じ大きさの気泡の存在も確認できる。また、底板側のペーストの厚さは約 $45\mu\text{m}$ で僅かに天板側よりも厚くなっているが、同様に大きな気泡の存在が確認できる。さらに、天板ガラスと比較して底板ガラスは接着強度を向上させる目的で表面を鏡面研磨まで仕上げていないため、ペーストの厚さに対して表面の凸凹が 20%程度もあることがわかる。すなわち、ペーストの厚さに対してガラス表面の凸凹が大きく、さらに大きな気泡が存在しているため密封性が低下し、スローリークが生じていると考えられる。

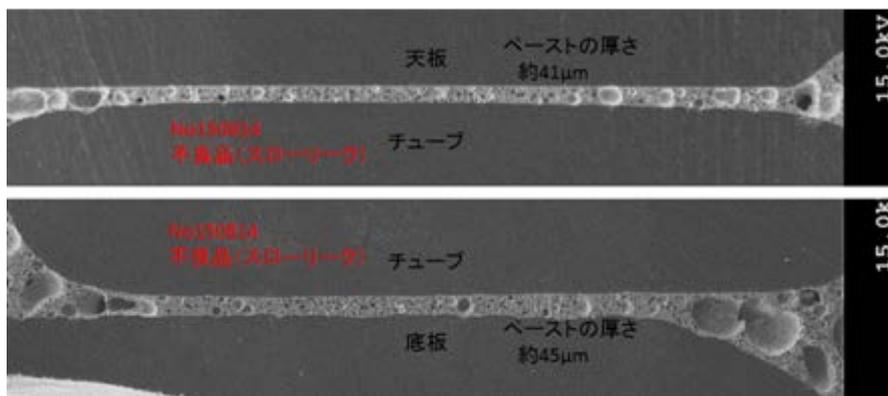


図 13 試作 FEL No150814（不良品）の接合部の全体図

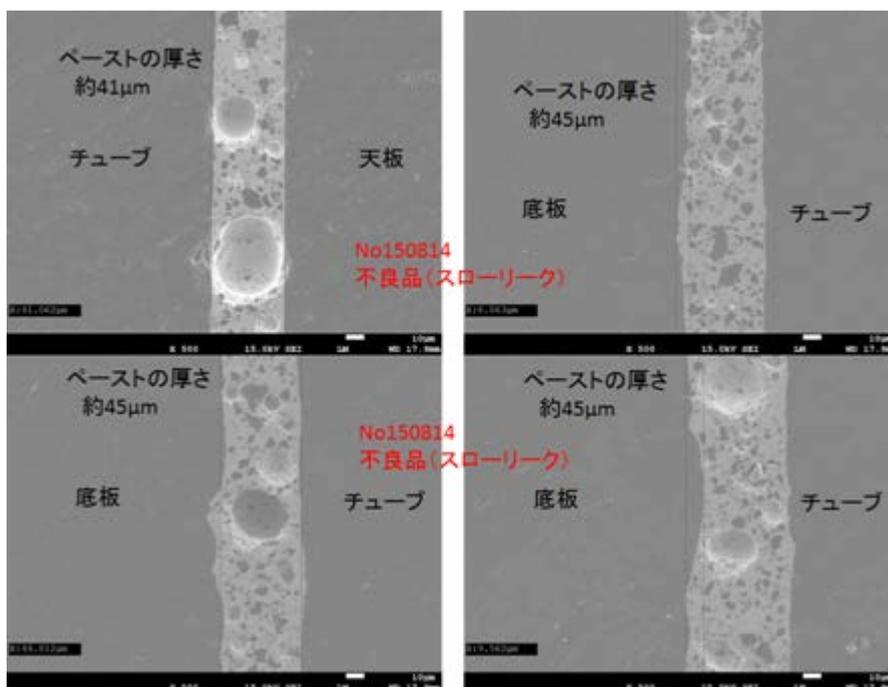


図 14 試作 FEL No150814（不良品）の接合部の拡大図

次に、No150817（良品）の接合部を拡大して観察した結果を図 15 に示すが、No150814（不良品）と同様に天板側および底板側のいずれの接合部においても気泡が存在していることがわかる。さらに、拡大して観察した結果を図 16 に示すが、天板側のペーストの厚さは約 43 μm で No150814（不良品）とほぼ同程度の厚さであるが、底板側のペーストの厚さは、約 54 μm で 2 割ほど厚くなっている。天板側および底板側の何れにも大きな気泡の存在が確認できるが、底板ガラスは鏡面研磨しているため表面の凸凹もほとんど確認できず、ペーストも厚くなっているため密封性が向上し、スローリークが抑制されたと考えられる。

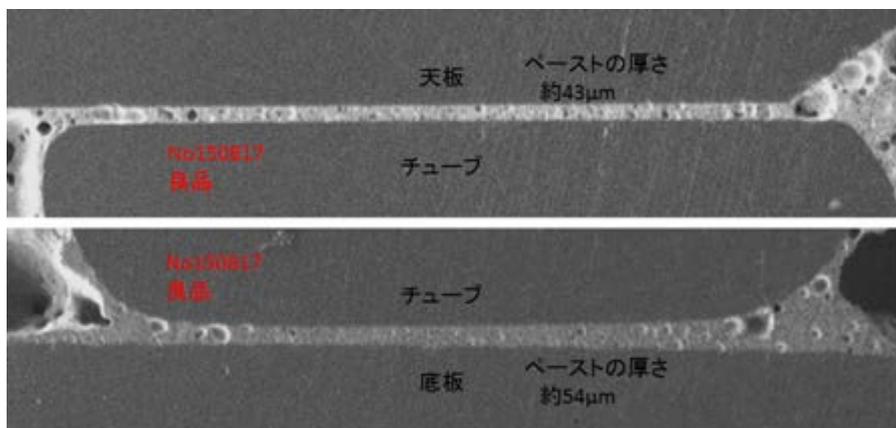


図 15 試作 FEL No150817（良品）の接合部の全体図

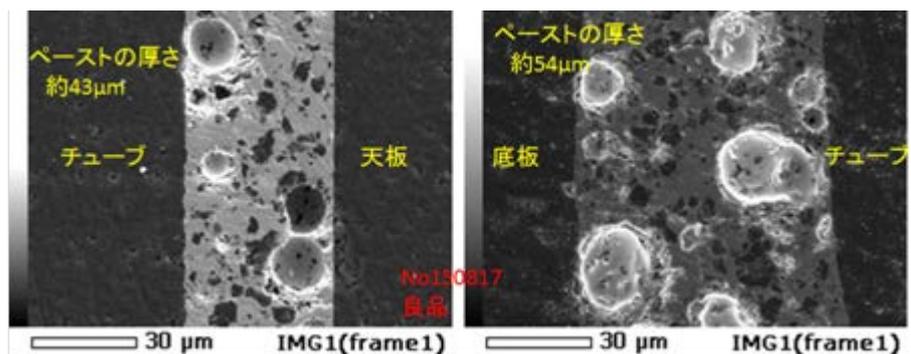


図 16 試作 FEL No150817（良品）の接合部の拡大図

②電球形 LED ランプの S マーク認証に準じた落下試験

電球形 LED ランプの S マーク認証では、コンクリート床板に置いた厚さが 30mm の表面が平らなラワン材の中央部に、光源を下向きにして、0.7m および 2.5m の高さから各 1 回落としたとき、次のいずれかに適合することとしている。

(1) 目視にてLEDランプが壊れていることが確認できること。

(2) 短絡を生じず、かつ、500V絶縁抵抗計により測定した充電部とLEDランプの表面との間の絶縁抵抗は、0.1MΩ以上であること。

これらは、壊れない状態では内部の絶縁距離が変化した状態でLEDランプを取り付けてしまう可能性がある。高さは机から落下する場合(0.7m)とダウンライト等に取り付け中に落下する場合(2.5m)の2種類としている。

本事業で作製している紫外線ランプは、電球形LEDランプほど一般消費者を対象としていないため、同様の試験は必要ないと考えられるが、実験中に万が一実験台から落下することは考えられるため、同様の試験を行うこととした。

JIS Z0202 包装貨物-落下試験で用いているチヨダ工業製の片支持式の落下試験機を使用し、厚さが36mmの表面が平らな赤松材を鉄板の上に置き、試作した紫外線ランプをケーブルの付いた状態で0.7mの高さからの落下試験を実施した。落下試験の様子を図17に示すが、発光面を下向きに設置した状態で落下させると向きを変えることなくそのまま落下し、着地した地点でわずかにバウンドして、回転しながら位置を変えて止まった。外見は、特に破損することなく変化がないように見られたが、ランプ内部の状態を観察すると明らかに内部電極部分が傾いた状態であった。詳細に観察すると、接着剤で接合している部分の一か所が剥がれたためその箇所が浮いた状態になり傾いていることがわかった。配線は繋がったままであるが、電極が傾いているため、使用は不可能である。接着剤を使用せずに、すべて金属で接合する必要があることが判明した。

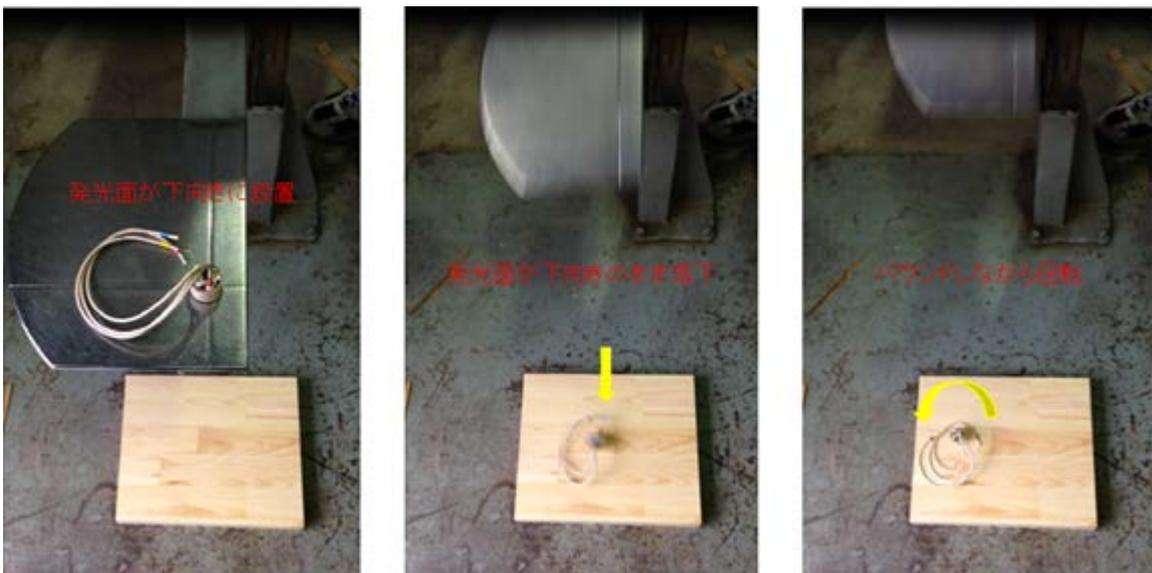


図 17 落下試験での紫外線ランプの落下の様子

また、本事業で作製している紫外線ランプは、輸送中での取り扱いの乱雑さおよび落下による破損が考えられるため、チヨダ工業製の片支持式の落下試験機を用い、JIS Z 0202 包装貨物-落下試験方法に準じた落下試験を実施した。輸送中での落下は、高さ 1 m 程度と考えられるため、高さ 1m からの落下試験を実施した。図 18 に示すように、紫外線ランプはガーゼにくるみ、φ50 高さ 65mm の円筒状プラスチック容器に入れ蓋を閉めた後、シート状の緩衝材でくるみ、上下、左右の 6 面に緩衝材を置いた縦 95mm 横 87mm 高さ 88mm の箱に入れた。その箱二つを図 19 に示すように緩衝材を左右 4 面に緩衝材を配置した縦 173mm 横 235mm 高さ 112mm の段ボールに入れ封を行った包装容器を落下試験に用いた。段ボール箱の上下には、薄い緩衝材を入れて内側の箱を固定した。



図 18 紫外線ランプの包装の様子（その 1）

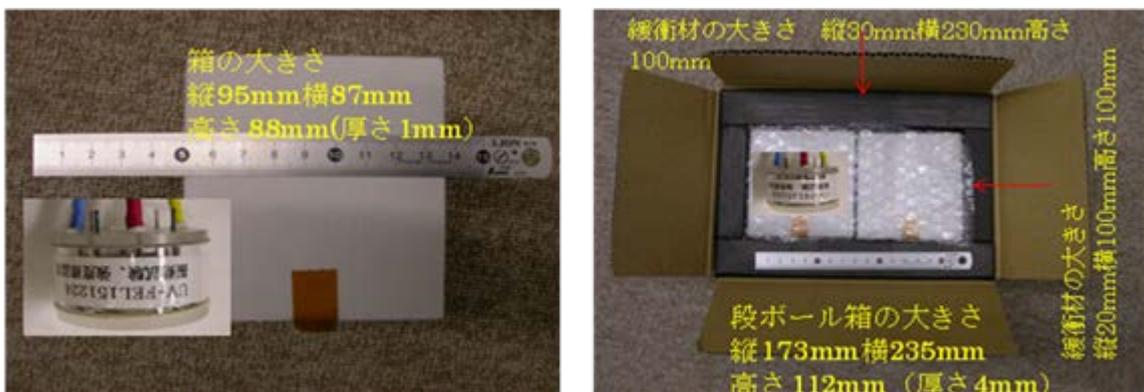


図 19 紫外線ランプの包装の様子（その 2）

落下試験機への設置の様子を図 20 に示すが、高さ 1m に設定した片支持式の落下試験機に紫外線ランプが横向きの状態になるように段ボール箱を設置した。落下試験中の包装容器の動きを図 21 に示すが、設置した状態のまま床の鉄板に落下した後、一度跳ね上がり、一回転して裏返った状態で止まった。



図 20 落下試験機への包装容器の設置の様子

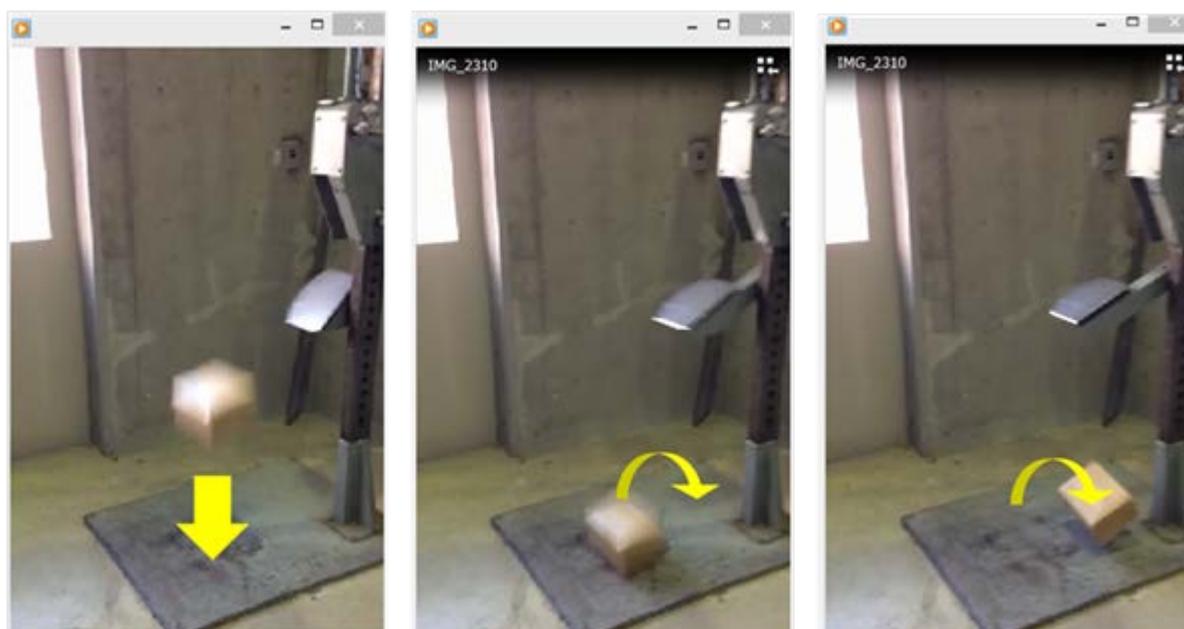


図 21 落下試験中の包装容器の動き

落下試験前後での外観検査の結果、落下試験後の紫外線ランプ No151224 および No160109 は、ガラス容器に、ヒビ・割れ・キズ等の機械的損傷の発生は見られなかった。紫外線ランプ No151224 は、落下試験前後で、発光状態及び動作電圧共に、大きな変化は見られず同等の紫外線強度で発光した。

一方、紫外線ランプ No160109 は、電子線放出の確認最中に Gate-Cathode 間に小放電が発生し、電子線放出に必要な Gate 電圧が、落下試験前より約 300V 上昇した。この原因として、搬送中の振動や落下試験の衝撃により、Gate-Cathode 間に金属性又はカーボンの微細粉塵が付着し、電圧印加により放電が発生したと考えられる。Gate 制御電圧は上昇したが安定しており、目的である真空接合の強度及び内装電極構造の固定は、良好な状態を保持できている。Gate-Cathode 間で発生した小放電の影響により、ND Emitter 上の Emission Site が変形して、発光形状が若干変化した様相が見られる。落下試験前後の紫外発光強度を比較すると、落下試験後は強度がやや弱くなっており、Emission Site の変形により発光面積が小さくなったものと推定される。

上記の落下試験の結果、特に問題が見られなかったため、包装の簡素化を試みた。図 18 に示したものと同様に、ガーゼにくるんだ紫外線ランプをφ50 高さ 65mm の円筒状プラスチック容器に入れ蓋を閉めた後、図 22 に示すように、袋状の気泡緩衝材に入れそのまま縦 95mm 横 87mm 高さ 88mm の箱に入れた。従来の緩衝材を入れた箱とこの箱の二つを図 19 と同様にして縦 173mm 横 235mm 高さ 112mm の段ボールに入れ封を行った包装容器を落下試験に用いた。落下試験後も二つの試料とも正常に紫外線を発光したため、簡易包装でも特に問題がないことがわかった。



図 22 紫外線ランプの簡易包装の様子

2-3-3 長期安定性の確認

紫外線出力と電子線制御電圧の変化を観測して長期安定性の確保を評価した。実用仕様の励起高圧 7kV、発光電力 $0.5\text{W}/\text{cm}^2$ で長期間連続発光させて、ゲート電圧の変化を測定し、3kV を超えない時間が 5,000 時間以上であることを確認した。

また、無水銀紫外線ランプの ON-OFF の繰り返しによる熱履歴による接合部からの真空漏れ、ランプ構成部材からのガスの発生による劣化を検討するため、急速加熱冷却炉を用いて、加熱・冷却の加速試験を実施し、安定性の確認を行った。ヤマト科学製の送風定温乾燥器 DKG610V を用いて、200℃まで 30 分で昇温し、200℃で 30 分保持後、室温まで約 25 分で冷却を行う操作を 25 回繰り返し、紫外線ランプの紫外線発光強度の変化を観察した。図 23 に示すように、加熱・冷却の加速試験後の試料は、正常に紫外線を発光し、試験前の試料が約 0.32mW/cm²であったものが加熱冷却試験後では、約 0.34mW/cm²と僅かに増加した。この僅かな紫外線強度の増加は、紫外線強度の測定時の誤差範囲内であるため、繰り返しの熱履歴による真空漏れならびに劣化は生じていないと考えられる。



図 23 加熱冷却試験前後での発光の様子 (YAB29)

2-3-4 歩留り 90%以上の確認

平成 26 年度は新規に導入した高真空ガラス接合装置と高真空排気装置を用いたランプ製造技術の確立を進めた。ステムベースの形状やステムピンの本数を変更したので、真空接合装置の治具を改良して試作評価を進めた。平成 27 年度より歩留まり率 90%以上を目指して効率的にランプを製作して、製品製造に必要な問題点の抽出と分析を行った。また、FEL を 5 個同時に封止する技術を確立し、1 日に 5 個で 20 日間に渡り 100 個の無水銀ランプを試作し、動作性能を評価することにより、90%以上の歩留まりを確保するために必要な問題点の抽出と分析を実施した。

最終章 全体総括

3-1 複数年の研究開発成果

本事業では、紫外線の光源に求められる環境負荷の低減に対して、無害な紫外蛍光体の電子線励起を基本原理として、核となる電極部材を真空ガラス容器内へ実装する技術とガラス容器全体を高真空中で接合する技術に関する研究・開発により、無水銀紫外線ランプ製造方法の確立を目指した。

部品実装技術については、鉛材料の含まれていないガラスを用いた専用のステムベースの試作に取り組んだ。これと並行して、電界放出素子の取り付け方法の検討と制御電極とゲッターの設計試作も実施することにより、ランプ内部に実装される部材の最適化が図られた。これまではそれぞれが個々に単独で完結させる作業工程であったので、重複するものもあり非効率だったが、本事業に於いて電極部材組立作業の効率化を図ることが出来た。

高真空中で接合する技術については、無鉛結晶性ガラスフリットの熱処理プロセスを公設試と共に解明し、それに応えらる新たな専用の設備を導入することにより、ほぼ達成することが出来た。接合部のマイクロクラックの発生は長期的に検証する必要があるため、今後も継続してテストなどを行う予定である。

3-2 研究開発後の課題及び事業化展開

FPD工場や半導体工場、プリント基板工場などで使われる樹脂硬化用光源は大きな市場ではあるが、要求される紫外線強度は強い。本事業での開発品は、現状ではこれに置き換えが可能なレベルではない。当社の開発品を利用可能にするためには単体での性能向上も必要であるが、硬化用樹脂やランプ点灯装置、光学ユニットなどの開発が必要であり、短期的な目標としては妥当ではなかったため、今後は現状の紫外線強度でも利用可能な医療・分析分野から進める。医療機器メーカーとのチャネルを活用しつつ、従来取引がある水銀ランプの装置メーカーなどにアプローチして現在の開発品の仕様にあった用途を幅広く開拓する。

医療器用の光源は、薬事承認などの課題があるため、当社が単独で製販業の認証を取得するのではなく、医療機器メーカーに部品として納入する形で進める。また、この医療機器メーカーとの海外展開の計画もあることから、環境問題に敏感な欧米での展示会や、国内

外の学会などで紹介されている医療機器への採用を目指す。