

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	低温気密封止用の鉛フリーバナジウム系低融点ガラスに関する研究
Title(English)	Study on lead-free low-melting vanadate glass applicable to low-temperature sealing
著者(和文)	内藤孝
Author(English)	Takashi Naito
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9136号, 授与年月日:2013年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:吉本 護
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9136号, Conferred date:2013/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

低温気密封止用の鉛フリーバナジウム系
低融点ガラスに関する研究

Study on Lead-free Low-melting Vanadate Glass
Applicable to Low-temperature Sealing

内藤 孝

東京工業大学大学院総合理工学研究科
物質科学創造専攻

平成 25 年 3 月

低温気密封止用の鉛フリーバナジウム系低融点ガラスに関する研究

Study on Lead-free Low-melting Vanadate Glass Applicable to Low-temperature Sealing

目 次

第 1 章 序論

1.1 研究の背景	1
1.1.1 ガラスの定義	1
1.1.2 ガラスの形成	4
1.1.3 ガラスの物性	6
1.1.4 ガラスの工業応用	12
1.1.5 低融点ガラスの研究背景	13
1.1.6 低温気密封止材料の現状	15
1.1.7 バナジウム系ガラスの研究背景	19
1.2 研究目的	22
1.3 参考文献	23

第 2 章 実験方法

2.1 ガラスの作製方法	27
2.2 ガラスの物性評価	31
2.2.1 ガラス化の判定	31
2.2.2 熱的物性	32
(1) 示差熱分析	32
(2) 熱膨張計測	32
(3) 軟化流動試験	32
2.2.3 化学的物性	33
(1) 温水浸漬試験	33
(2) 高温高湿試験	33
(3) 高温高压高湿試験	33
2.2.4 機械的物性	34
2.2.5 電気的物性	34
2.3 ガラスの構造評価	34
2.3.1 密度測定	34
2.3.2 化学滴定による V イオンの還元イオン分率の評価	34

2.3.3 IR スペクトルによる化学結合状態の評価	35
2.3.6 X 線光電子スペクトルによる電子状態の評価	35
2.4 参考文献	35

第3章 V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスの物性及び構造に及ぼす基本組成の影響

3.1 はじめに	37
3.2 実験	38
3.3 結果及び考察	39
3.3.1 ガラスの物性	39
(1) 熱的物性	39
(2) 機械的物性	42
(3) 化学的物性	43
3.3.2 ガラス構造の検討	48
3.4 まとめ	52
3.5 参考文献	53

第4章 V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスの物性及び構造に及ぼす添加物の影響

4.1 はじめに	55
4.2 実験	56
4.3 結果及び考察	57
4.3.1 ガラスの物性	57
(1) 化学的物性	57
(2) 熱的物性	63
(3) 機械的物性	65
4.3.2 物性とガラス構造との関係	66
(1) IR スペクトル	66
(2) V イオンの還元イオン分率	69
(3) X 線光電子スペクトル	72
(4) 密度	77
4.4 まとめ	81
4.5 参考文献	81

第5章 V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラスの物性及び構造に及ぼす基本組成の影響

5.1 はじめに	84
5.2 実験	85
5.3 結果及び考察	86
5.3.1 ガラスの物性	86
(1) 熱的物性	86

(2) 電気的物性	91
(3) 化学的物性	92
5.3.2 物性とガラス構造との関係	93
(1) IR スペクトル	93
(2) V イオンの還元イオン分率	95
(3) 密度	97
5.4 まとめ	100
5.5 参考文献	101
 第 6 章 V_2O_5-P_2O_5-TeO_2 系低融点ガラスの物性及び構造に及ぼす添加物の影響	
6.1 はじめに	104
6.2 実験	105
6.3 結果及び考察	106
6.3.1 ガラスの物性	106
(1) 熱的物性	106
(2) 化学的物性	109
6.3.2 ガラス構造の検討	110
6.4 まとめ	113
6.5 参考文献	114
 第 7 章 低温気密封止への応用展開	
7.1 はじめに	116
7.2 低温気密封止への応用	117
7.2.1 磁気ヘッドへの適用	117
7.2.2 PDP への適用	120
7.2.3 水晶デバイスへの適用	122
 第 8 章 結論	125
 業績リスト	129
 謝辞	133

第 1 章

序論

1.1 研究背景

1.1.1 ガラスの定義

物質の形態には、固体、液体及び気体の三態がある。固体は、熱力学的に安定であり、原子・分子の配列が規則的な結晶として存在する。しかし、室温において液体のように流動性がなく、硬い物質が固体であるとするのであれば、原子配列が不規則なガラスも固体となる。ガラスの定義は、結晶との対比でよく論じられる^{1,2)}。また、従来から工業的に製造されているガラスに共通な性質に基づくことも重要であることから、ここでは、以下の二条件を満足する固体をガラスと定義する。

- (1) 原子配列が X 線的に無秩序であること
- (2) ガラス転移現象を有すること

上記(1)は、ガラスが不規則な構造を有する非晶質であることを示している。

図 1.1 に SiO_2 の結晶とガラスの構造モデルを示す³⁾。(a)の SiO_2 結晶では、原子配列が規則的であり、Si と O の結合からなる一つの構造単位であるリングが網目全体でほぼ同じである。それに対し、(b)の SiO_2 ガラスでは、原子配列が不規則であり、リングのサイズも様々であり、しかもその網目全体にも規則性はない。このために、ガラスの X 線回折では、鋭い回折ピークは得られず、ガラスは非晶質である。このガラスの網目構造モデルは、不規則網目構造説と呼ばれ、Zachariasen によって 1932 年に提唱された³⁾。その後、この不規則網目構

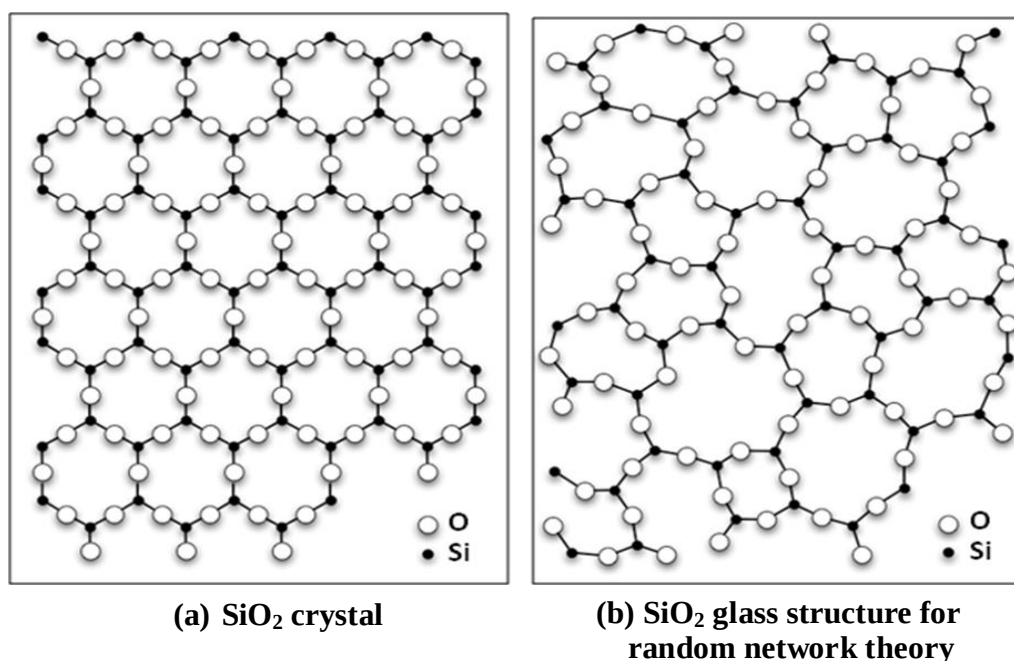


Fig. 1.1 Structure models of SiO_2 crystal (a) and SiO_2 glass (b).

造説は、1940 年代より Warren⁴⁾や Sun⁵⁾をはじめとする多数のガラス研究者によって支持され、現在に至っている。

ガラスには、不規則網目構造説の他に微結晶説がある。この微結晶説は、Randall によって 1930 年に提唱され⁶⁾、Porai-Koshits によって 1959 年に改善された⁷⁾。そのガラス構造モデルを図 1.2 に示す。これによれば、ガラスは 20 Å以下の微結晶が非晶質のマトリックス中に分散されている。不規則網目構造説と微結晶説の論争は、未だに続いているが、微結晶サイズが大変小さく、構造解析による差異が明確には認められていない^{8~11)}。

上記(2)は、非晶質の中で特にガラスを区別する条件である。今までのガラスは、すべてがガラス転移現象を有する。図 1.3 にガラス形成液体の温度による体積変化(比容温度曲線)を示す。ガラスを加熱すると、体積膨張するが、ガラス転移温度 T_g (Glass transition temperature)でガラスは過冷却液体(Super-cooled liquid)に変化し、その膨張の程度が大きくなる。逆に、その過冷却液体を冷却

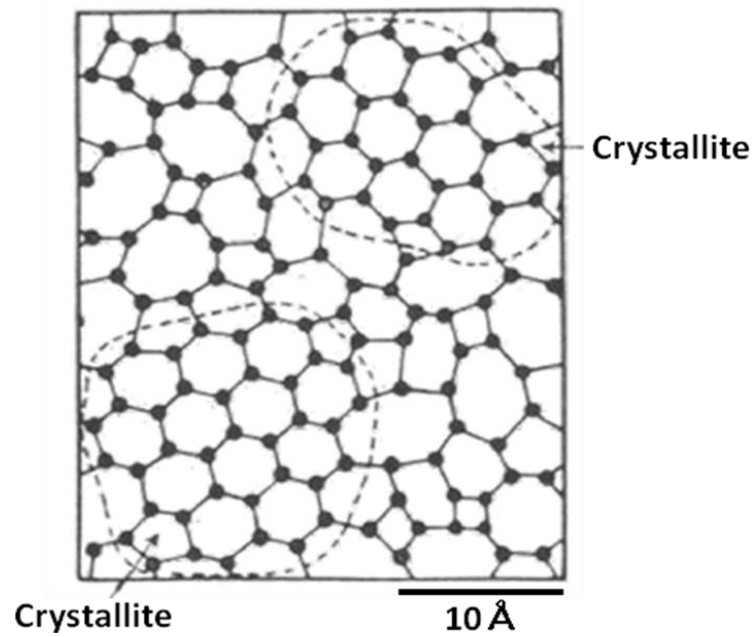


Fig. 1.2 Glass structure model for crystallite theory.

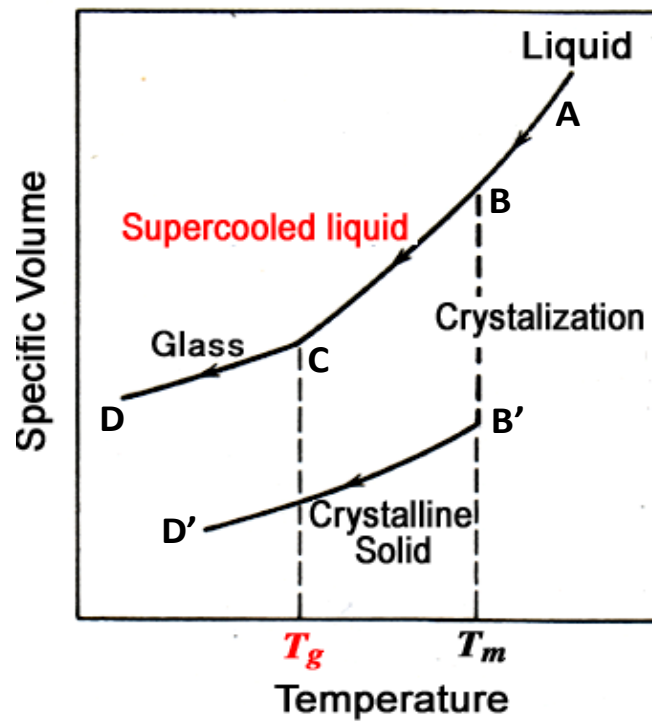


Fig. 1.3 Contrast of specific volume versus temperature of crystalline and noncrystalline materials.

すると、 T_g で固体のガラスに変化する。これがガラス転移現象であり、ガラス特有な性質である。

次に、ガラスができる過程について、図 1.3 の比容温度曲線を用いて説明する。比容温度曲線で A における融液をゆっくりと融点 T_m まで冷却すると、A→B の曲線に沿って温度の低下とともに体積が収縮する。一般には、融点 T_m で融液が固化して結晶固体(Crystalline solids)となる。その際に、結晶化(Crystalization)による B→B'の顕著な体積収縮が伴う。温度をさらに低下すると、結晶の体積は結晶の膨張曲線に相当する B'→D'に沿って徐々に減少する。ガラスの場合には、A における融液が融点 T_m に達しても B→B'のような顕著な収縮が起こらず、B→C の曲線に沿って過冷却液体となる。その過冷却液体は、C に対応する T_g にまで冷却されると、過冷却液体は固化して図 1.1(b)で示したようなガラス状態の固体となる。その後、ガラス状態となった固体は、ガラス特有の膨張曲線に相当する C→D に沿って徐々に収縮する。液体(融液)→過冷却液体→ガラス化の過程で、注目すべきガラスの性質の一つに温度による粘度変化がある。ガラス形成融液では、粘度は途中で異常点を通ることなく、たとえば 10^2poise から 10^{15}poise まで連続的に大きく増加する。 T_g での粘度は、物質によらず 10^{13}poise 程度の値を取り、 T_g 以下の温度では、固化してガラス状態となり、軟化流動性はほぼないに等しい^{12, 13)}。

以上より、結晶が平衡状態にあるのに対し、ガラスは、非平衡のまま融液が過冷却されて、固化した非晶質固体であり、ガラス特有の T_g を有し、 T_g 以下の温度ではガラス状態、 $T_g\sim T_m$ の温度範囲では過冷却液体となる物質である。

1. 1. 2 ガラスの形成

ガラスの形成には、熔融法と非熔融法がある。熔融法は、一成分或いは多成

第 1 章 序論

分の固体出発物質を加熱して融液にした後に、結晶を析出させないように冷却してガラス状態の固体とする手法である。この熔融法は、伝統的な手法ではあるが、現在においても数多くのガラスの工業製品に適用されている。非熔融法では、新しい手法でガラスを得るための研究や開発が多数進められ、代表的な手法として、金属アルコキシド(液体)の加水分解によって得られるゾル・ゲル法、固体を物理的に蒸発させて堆積させる PVD 法(Physical Vapor Deposition Method)、気体原料の化学反応によって堆積させる CVD 法(Chemical Vapor Deposition Method)等が挙げられる。PVD 法では、真空蒸着やスパッタリング等、CVD 法では、MCVD(Modified CVD)、OVD(Outside Vapor Deposition)、VAD(Vapor-phase Axial Deposition)等が知られている。ゾル・ゲル法、PVD 法及び CVD 法は、ガラス膜として形成されることが多く、電子機器等の機能性薄膜として既に展開されている。CVD 法では、バルクのガラスを形成することもあり、通信用光ファイバーのプリフォームがその代表例である。

ガラスの出発物質や作る条件によって、ガラス形成の可能性が異なる。これをガラス化傾向と言い、逆からみれば結晶化傾向に対応する。ガラス化傾向は、物質を構成する原子、分子間の化学結合の状態、及び結晶化速度と密接な関係がある融点 T_m 付近での粘度(η)によって大きく影響される。 T_m より僅かに低い温度(T)での過冷却液体の結晶成長速度(u)は、次式で表すことができる¹⁴⁾。

$$u = L(T_m - T) / 3\pi a^2 \eta T_m$$

ここで、 L は T_m における融解熱、 a は結晶格子の間隔である。 u が大きいほど、結晶化傾向は大きくなるので、ガラス化傾向を大きくするには、 u を小さくする必要がある。 u は η と逆比例の関係にあるので、ガラス形成には η を大きくすることが有効である。 η が大きいと、冷却時に原子や分子がすぐには配列できず、結晶化しにくく、ガラス化しやすい。融液の η を大きくできる物質としては、

SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 等がよく知られており、ガラスの不規則網目構造を形成することから、網目形成酸化物(network formers, NWF)と言われている。また、NWF はガラス化させるときに含有させることから、ガラス化成分とも呼ばれる。NWF には、構成原子間の化学結合において共通した性質がある。 SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 の代表的な NWF では、陽性原子と、陰性原子である酸素の間の化学結合のイオン結合性が 40～50%、すなわち共有結合性が 50～60%であり、ガラスを形成する場合には、結晶と異なり、結合角等に広い分布が許容される¹⁵⁾。共有結合性が大きい物質は、結晶角の分布が小さく、またイオン結合性の大きい物質は、結合に方向性がないため、どちらもガラス形成の可能性は低い。

Rawson によれば、多くの無機物質は、単独でガラス化するもの(Conventional Glass Former, CGF)、単独ではガラス化しないが、多成分とすることによってガラス化するもの(Non-conventional Glass Former, NCGF)、及びまったくガラス化しないもの(Modifier, MOD)に分類できる¹⁶⁾。CGF としては SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、 GeO_2 、 BeF_2 、 As_2S_3 、 SiSe_2 、 GeS_2 等、NCGF としては TiO_2 、 TeO_2 、 Al_2O_3 、 Bi_2O_3 、 V_2O_5 、 Sb_2O_3 、 PbO 、 CuO 、 ZrF_4 、 AlF_3 、 InF_3 、 ZnCl_2 、 ZnBr_2 等、MOD としては Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 LiCl 、 NaCl 、 BaF_2 、 LaF_3 等が挙げられる。

1. 1. 3 ガラスの物性

一般的なガラスの特徴を結晶との比較で以下に示す。

- (1) 組成や物性の自由度が高い。
- (2) 粒界がない。
- (3) 融点がない。
- (4) 低温で軟化流動する。
- (5) 気密性が高い。

第 1 章 序論

結晶は、一定の化学量論比でなければ、一様な固体は得られないが、ガラスは非晶質であるために、相当の組成変化を与えても一様なガラスとなり得る。そのため、種々の物質を混入させたり、組成を操作したりして、物性値を制御することが可能である。着色ガラスは、この特性を利用しており、遷移金属酸化物や希土類酸化物の着色成分を混入することによって、様々な色のガラスを作製可能である。

ガラスは、一様な非晶質であり、結晶粒界が存在しないため、可視光を吸収しない成分から構成される一般的なガラス、たとえばシリカガラス(SiO_2)、ケイ酸塩ガラス($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系)、ホウケイ酸塩ガラス($\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 系)、ソーダ石灰ガラス($\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ 系)、クリスタルガラス($\text{SiO}_2\text{-PbO-K}_2\text{O}$ 系)、アルミノホウケイ酸塩ガラス($\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系)等は可視光域で透明である。ただし、遷移金属酸化物等の着色成分を含有すると、その着色により可視光透過率は低下する。

また、ガラスは非晶質であり、結晶ではないので、結晶特有の融点を持たない。しかし、加熱とともに、ガラスは粘度が連続的に大きく低下する。その際に、結晶と比較すると、ガラスの方が低温から軟化流動するので、その粘度を制御することによって、いろいろな形状に熱加工或いは熱成形することができる。これは、ガラスの方が結晶に比べると各原子間の結合距離が大きく、結合力も弱く、しかもその結合距離や結合力が様々であるためである。

また、ガラスはガス透過性がない。このため、上記加工性や成形性を活かして、気密性を要求される高真空の容器等にも使われる。

ガラスを加工したり、成形したりする場合には、温度による粘度変化が重要になる。図 1.4 に一般的なガラスの粘度曲線を示す^{17, 18)}。ガラスによって粘度曲線は異なるが、温度上昇による粘度低下の傾向は類似しており、低温側で急勾

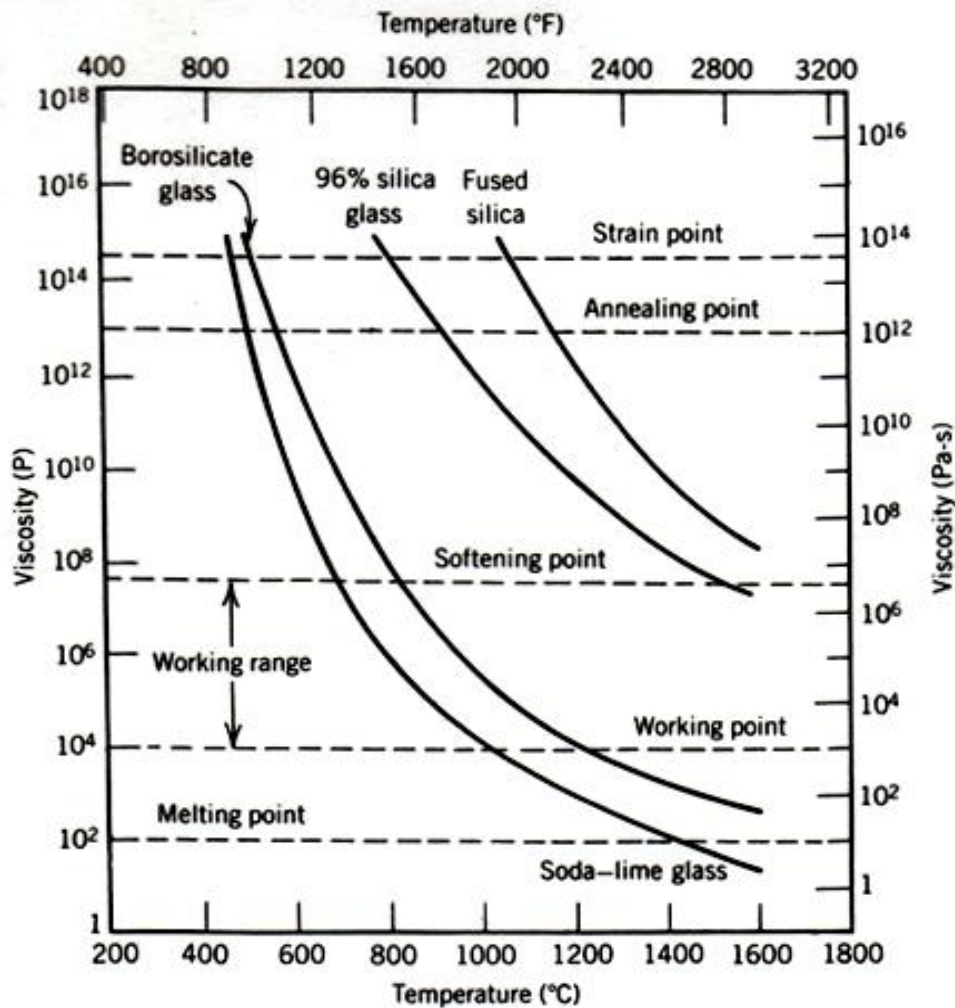


Fig. 1.4 Viscosity versus temperature of glass materials.

配、高温側で緩やかに変化する。ガラスには、粘度により定義された特性温度がある。歪点(Strain point)は $10^{14.5}$ poise、徐冷点(Annealing point)は 10^{13} poise、軟化点(Softening point)は $10^{7.65}$ poise、及び作業点(Working point)は 10^4 poise のときの温度であり、軟化点と作業点の間が加工や成形するための作業温度領域(Working range)となっている^{19~21)}。これらの特性温度は、ガラスを取り扱う上で大変重要であり、実用上広く用いられている。歪点は、これ以下の温度ではガラス中の歪は除去できない。徐冷点は、ガラス中の歪を取り除く際の上限温度であり、15 分間の保持で内部歪が除去される。軟化点は、リトルトン点(Littleton point)とも呼ばれ、所定形状のガラス線を加熱したときに 1mm/分の

速度で伸びる温度である。また、作業点は、液状を示す開始点に相当する。

ガラスの熱膨張測定から、ガラスの極めて重要な基礎的物性が得られる。さらに、ガラスの熱膨張特性は、ガラスの加工、成形、徐冷等、及び他の材料への封止、封着、被覆等、加熱と冷却を伴う場合に、実用上大きな意義を持つ性質でもある。図 1.5 にガラスの熱膨張曲線を示す。この熱膨張曲線よりガラス特有の転移温度 T_g (Glass transition temperature) を求めることができる。この T_g を境に熱膨張曲線の勾配が大きく異なる。 T_g を超える温度では、ガラス転移に伴う構造上の変化(ガラス状態→過冷却液体)によって、それまでよりも一段と急激な膨張が始まることを示している。しかし、 T_g は明確な屈曲として現れるのではないので、通常は接線の交点より決定されることが一般的である。また、変形温度 T_d (Deformation temperature) は、ガラスの変形によって見かけ上収縮が見られる温度であり、膨張の極大点で決定される。この T_d はガラス転移と

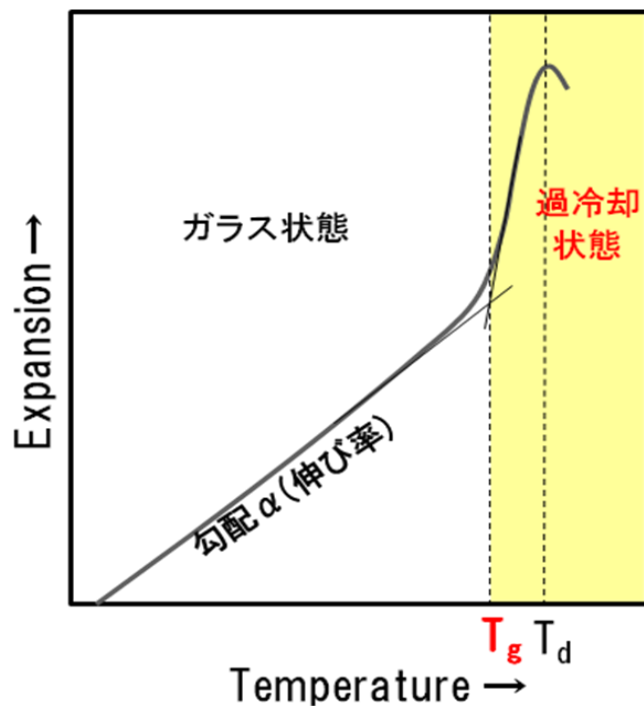


Fig. 1.5 Thermal expansion curve of glass.

第 1 章 序論

は関係のないデータである。ガラスの熱膨張係数は、室温付近から T_g 以下の熱膨張曲線の勾配 α 、すなわちガラス状態での伸び率によって決定されることが多い。表 1.1 に代表的な実用ガラスの熱膨張係数、及び表 1.2 にそのガラスの化学組成を示す²²⁻²⁴⁾。

Table 1.1 Thermal expansion coefficients of the general service application glasses.

No.	ガラスの種類	線膨張係数 $\alpha \times 10^7$	温度範囲 ($^{\circ}\text{C}$)
1	バイコールガラス, Corning 7900	7.8	200~900
2	パイレックスガラス, Corning 7740	33	0~300
3	耐熱性ガラス, Jena 1447 ^{III}	50	20~100
4	板ガラス	{ 99 373	19~461 563~579
5	びんガラス	92	0~400
6	ワイングラス	98	0~400
7	クリスタルガラス	117	0~350
8	バリウムフリント, BS 145	{ 88 331	22~494 519~550
9	バリウムクラウン, BS 87	{ 90 649	23~499 589~610
10	温度計ガラス, Jena 16 ^{III}	80	0~100
11	温度計ガラス, Jen 59 ^{III}	56.6	0~100
12	ジュメット封着ガラス, Corning 0010	{ 91 236	21~338 464~483
13	コパール封着ガラス, Corning 7050	46	20~300
14	タングステン封着ガラス, Corning 7720	36	20~300

Table 1.2. Glass compositions of table 1.1.

No.	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	その他
1	96.3	2.9	<0.02	<0.02			0.4		
2	80.27	12.23	3.97	0.40	0.80		2.79		
3	64.5	10.3	7.4				6.3		ZnO, 11.7
4	71.5		13.4	0.1	12.5	0.3		0.1	As ₂ O ₃ , 0.9
5	71.6		13.5		9.40	2.17	1.98	0.36	SO ₃ , 0.88; MnO, 0.12
6	72.82		17.78		8.97				{ Sb ₂ O ₃ , 0.18; As ₂ O ₃ , 0.14, MnO, 0.11
7	51.15	1.88	15.79	1.18					PbO, 29.99
8	58.8	1.7	1.7	8.3					{ BaO, 14.3; ZnO, 2.5 PbO, 12.7
9	47.6	4.0	2.0	6.0					BaO, 29.2; ZnO, 9.9
10	67.9	2.7	5.8		7.5		6.5		ZnO, 2.5; BaO, 7.1
11	72	12	11				5		
12	63.1		7.9	5.5	1		0.3		PbO, 20.2
13	67	22	3.5	4			2		
14	73	14	4.4				1.7		PbO, 5.7

第 1 章 序論

ガラスの粘度によって定義される特性温度を示差熱分析(DTA)により簡易的に評価することができる。ガラスの代表的な DTA 曲線を図 1.6 に示す。第一吸熱ピークの開始温度が転移点 T_g (粘度: $10^{13.3}$ poise)、そのピーク温度が屈伏点 M_g (粘度: 10^{11} poise)、第二吸熱ピーク温度が軟化点 T_s (粘度: $10^{7.65}$ poise)に相当すると考えられている²⁵⁾。また、高精度なマクロ DTA を用いると、焼結点 T_{sint} (粘度: 10^6 poise)、流動点 T_f (粘度: 10^5 poise)、及び作業点 T_w (粘度: 10^4 poise)も暫定的に測定でき²⁵⁾、 $10^{13\sim4}$ poise の粘度範囲における模擬的な粘度曲線を描くことが可能である。さらに、DTA では、ガラスが結晶化する際の発熱ピークやその析出結晶の融解による吸熱ピークも観測することができる。このように DTA は、ガラスの熱的物性を広い温度範囲で大まかに知ることができるので、大変便利な手法である。

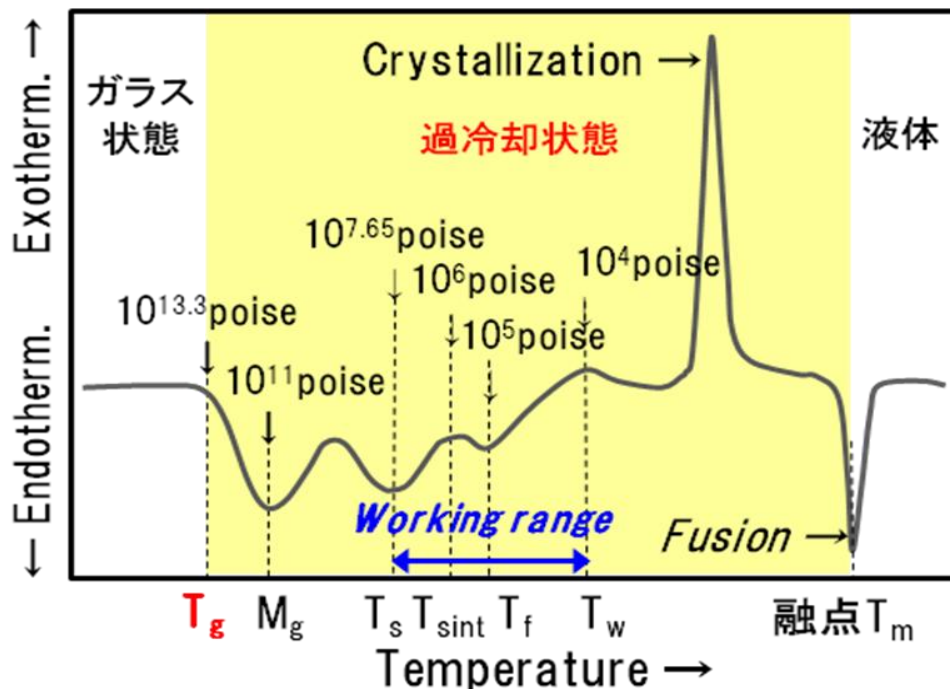


Fig. 1.6 DTA curve of glass.

1.1.4 ガラスの工業応用

ガラスは、古くから装飾品、工芸品、窓、鏡、食器、ビン等に使われ、身近な生活に密接した材料であるが、一方で新規な機能性ガラスの研究や開発によって、様々な製品分野の電子機器にも展開され、産業の発展に大いに貢献してきた。現在においても、その役割は大きく、産業基盤を支える重要な材料の一つである。その新規な機能性ガラスは、「ニューガラス(New glasses)」と呼ばれている。図 1.7 にニューガラスの代表的な工業応用を示す。ニューガラスは、エネルギー、照明、情報通信、ディスプレイ、記録メディア、医療、パッケージング等の幅広い製品分野に活用及び展開されている。それぞれに展開、適用されているニューガラスは、各製品分野毎に様々であり、各製品分野向けに研究開発されてきたものである。

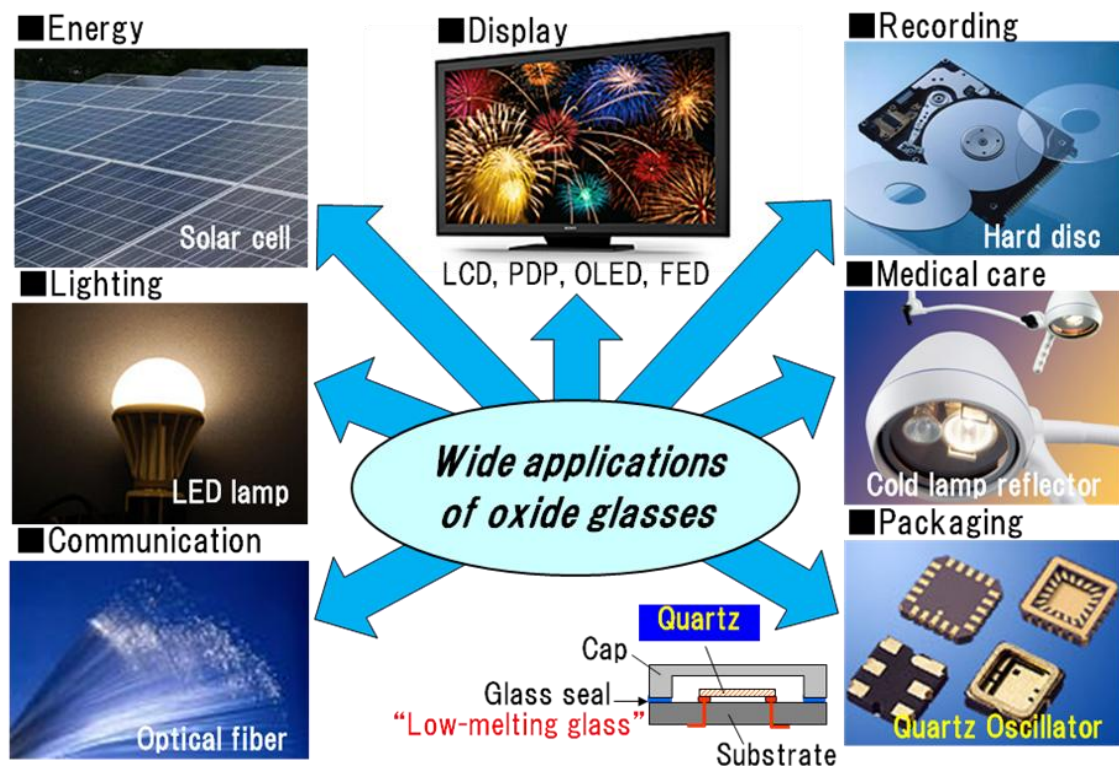


Fig. 1.7 Representative glass application.

本研究では、水晶振動子、MEMS(Microelectromechanical systems)、IC セラミックパッケージ、半導体センサー等のパッケージングデバイスや PDP(Plasma display panel)、OLED(Organic light-emitting display)、FED(Field emission display)等のディスプレイ等の電子機器の低温気密封止へ展開するための新規な鉛フリーバナジウム系低融点ガラスに関して検討した。

1.1.5 低融点ガラスの研究背景

ガラスは、加工性や成形性がよく、しかも高い気密性、化学的安定性及び電気絶縁性が得られることから、各種の電子機器の気密封止や封着、被覆に広く活用されている²⁶⁾。このようなガラスには、熱膨張係数が相手材と整合が取れること、その封止・封着・被覆温度が相手材の耐熱限界より低いこと、及び実用に耐え得る化学的安定性や機械的強度を有することが要求される。そのため、実用面での信頼性を確保した上で、ガラス転移温度 T_g や軟化点 T_s が極力低いガラスが望まれる。そのガラスの T_g は、絶対温度において液相温度 T_L 或いは融点 T_m の $2/3$ 程度であり、ガラス形成のための溶融温度が低いために低融点ガラスと呼ばれている^{12, 27, 28)}。

T_g が低い低融点ガラスとしては、鉛系^{29~35)}、タリウム系^{35, 36)}、ビスマス系^{35, 36)}、カドニウム系^{35, 36)}、テルル系^{35, 37~41)}、バナジウム系^{35, 42~44)}、銀系³⁵⁾等が知られていたが、はじめて低温気密封止に実用化された低融点ガラスは鉛系である。これは、鉛系低融点ガラスが他の低融点ガラスより低温流動性、低熱膨張性、耐水性及び電気絶縁性の面で総合的に優れていたためである。

低温気密封止用鉛系低融点ガラスの実用化は、1950 年代に Corning 社が CRT(Cathode ray tube)のパネルとファンネルの気密封止用に結晶性の $PbO-ZnO-B_2O_3$ 系低融点ガラスを開発したことからはじまった⁴⁵⁾。この低融点ガ

第 1 章 序論

ラスは、440℃-45 分の条件で軟化流動し、さらに結晶化して頑固な気密封止部を形成した。この結晶化によって、その後の排気工程での熱処理でも封止部の位置ズレを生じないと言った特徴があった。この技術によってカラー-CRT の製品化が実現した。製品に採用された結晶性低融点ガラスの組成の一例は、76PbO - 11ZnO - 9B₂O₃ - 2SiO₂ - 2BaO (wt.%)であり、PbO を非常に多く含んでいた。

その後、1970 年代に日本の硝子メーカーである日本電気硝子によって、PbO-B₂O₃ 系低融点ガラスの粉末にチタン酸鉛やβ-ユークリプタイト等の負の熱膨張を有するフィラー粉末を混入させた複合系低融点ガラスが開発された⁴⁶⁾。この複合系低融点ガラスは、CRT 封止工程の短縮に大きく貢献し、さらにパネルとファンネルの接合強度も大きく向上し、Corning 社の結晶性低融点ガラスを置き換えることになった。PbO-B₂O₃ 系低融点ガラスの組成の一例は、86PbO - 12B₂O₃ - 1SiO₂ - 1Al₂O₃ (wt.%)であり、Corning 社の結晶性低融点ガラス以上に PbO を非常に多く含んでいた。また、この PbO-B₂O₃ 系低融点ガラスの T_g は、305℃と低く、400℃前後の封止温度も達成した。その熱膨張係数は大きいですが、チタン酸鉛等のフィラー粉末の混入により低膨張化が可能であった。その後、この複合系低融点ガラスは、CRT に留まらず、低温気密封止が要求されるパッケージングデバイスやディスプレイ等の様々な電子機器に幅広く展開された。

電子機器の高性能化にともなって、PbO-B₂O₃ 系低融点ガラスには、封止温度のさらなる低温化が要求されるようになった。そこで、開発されたのが、PbF₂-PbO-B₂O₃ 系低融点ガラスであり、封止温度を 320℃まで低温化させることに成功した⁴⁷⁾。このガラスは、網目構造中の酸素(O)を部分的にフッ素(F)で置換してやることによって低温化を図った。携帯電話等に多数搭載される水晶振動子等の電子機器に実用化されている。

しかし、近年、RoHS 指令(Restriction of Hazardous Substances)や REACH 規則

(Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals)等の環境規制が発令され、電子・電気機器中の鉛、カドニウム、水銀、六価クロム、ポリ臭化ビフェニル、及びポリ臭化ジフェニルエーテルが厳しく規制されるようになった。これらの物質は、環境負荷への影響が大きく、指定値を超えた電子・電気機器は上市できなくなる。カドニウムの指定値は 100ppm 以下、その他は 1000ppm 以下である。ただし、適切な代替手段がない場合には、一定の範囲で規制適用が免除される。

今まで電子機器の低温気密封止に使われてきた鉛系低融点ガラスからも鉛フリー化が強く要求されるようになり、新規の鉛フリー低融点ガラスの開発が必要になった。400℃を超える温度で封止する鉛系低融点ガラスに関しては、鉛フリーのビスマス系やスズ系の低融点ガラスに代替されようになった^{48, 49)}。しかし、ビスマスは鉛の副産物と採掘されることが多く、その精製時には鉛廃棄物が発生するために、ビスマス系低融点ガラスは必ずしも環境保全に十分に配慮したとは言えない。スズ系低融点ガラスは、ビスマス系より封止温度が低く、しかも環境負荷への影響が小さいが、大気中で焼成すると、ガラス中のスズイオンが酸化され、耐水性、耐湿性等の信頼性が低下してしまう問題がある。このため、ビスマス系に比べると、スズ系は僅かに代替されているのみである。また、400℃以下のガラス封止では、適切な代替材料(ガラス)がないため、未だに鉛系(PbF₂-PbO-B₂O₃系)が使われている。

このような背景から、環境負荷を低減した新規な鉛フリー低融点ガラスの開発は重要である。

1.1.6 低温気密封止材料の現状

水晶振動子、IC セラミックパッケージ、MEMS、半導体センサー、PDP、蛍

第 1 章 序論

光表示管等の電子機器は、低融点ガラスや半田等を用い、加熱することによって気密に封止されている。水晶デバイス等の小型電子機器では、 400°C 以下の低温で気密封止されることが多い。また、銀ろう等を用いて、封止部をシーム溶接されることもある。図 1.8 に各種低温気密封止材料の封止温度と環境負荷への影響を示す。また、図 1.9 に代表的な気密封止方法における封止部の断面構造を示す。 400°C を超える気密封止材料には、鉛系低融点ガラスが適用されていたが、RoHS 指令や REACH 規則によって Pb フリーのビスマス系やスズ系の低融点ガラスが使用されるようになった。代表的な低温ガラス封止工程は、図 1.10 に示すように低融点ガラス粉末、熱膨張調整フィラー粉末、バインダー及び溶剤からなるペーストをスクリーン印刷法やディスペンサー法によって、キャップ外

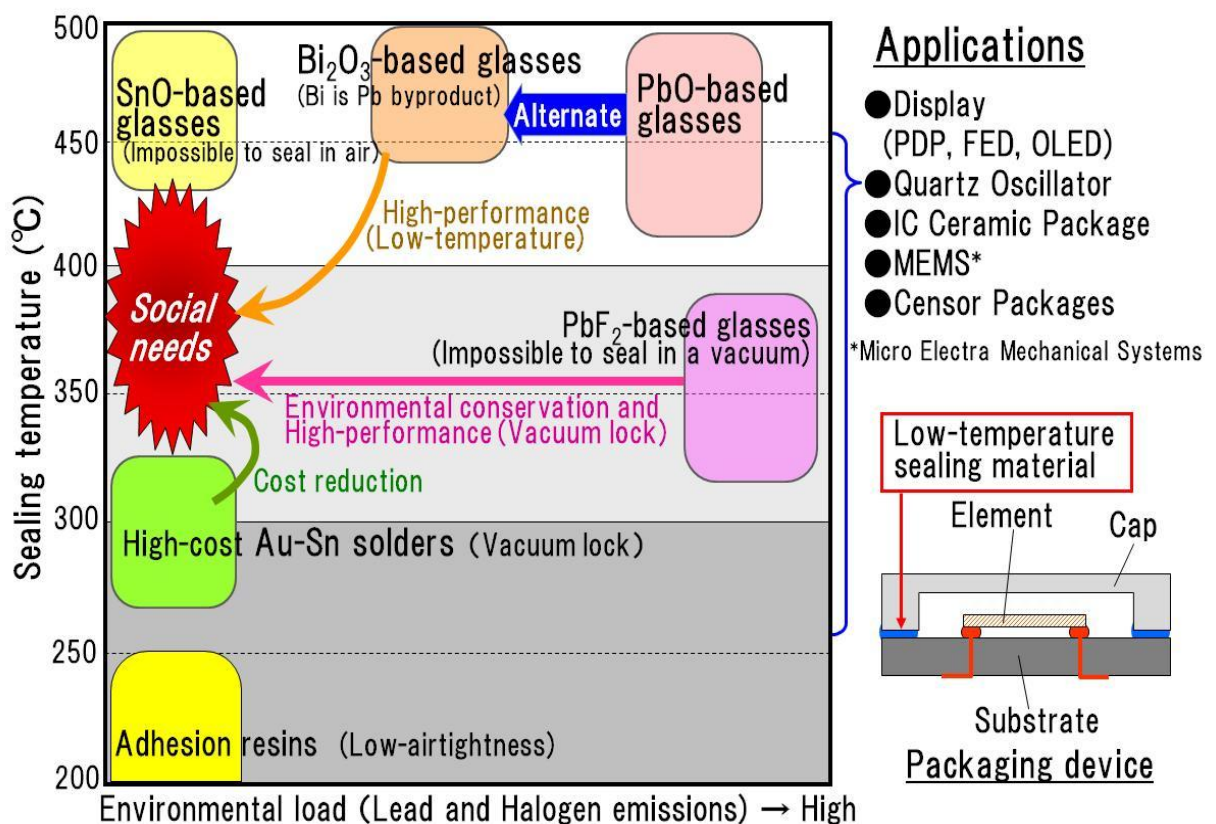


Fig. 1.8 The situation of low-temperature sealing materials.

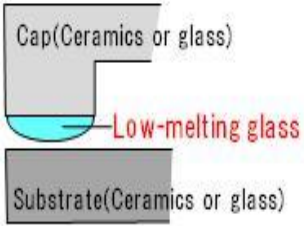
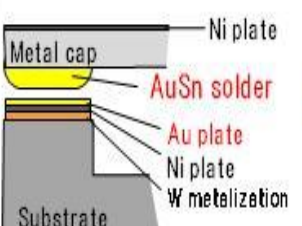
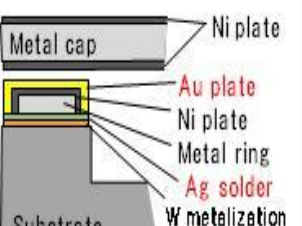
Sealing tech.	Low-melting glasses		AuSn solders	Seam welds
Cross-sectiona diagram of sealing part				
	PbF ₂ -based	Bi ₂ O ₃ -based	(Ceramics or glass)	(Ceramics or glass)
Sealing condition	<400°C in nitrogen gas	≥440°C in a vacuum	≤320°C in a vacuum	Local heating in a vacuum
Environment	× (Pb, F)	Δ (Bi)	○	○
Capability	Δ Not vacuum lock	Δ High-temp. sealing	⊙ Low-temp. sealing in a vacuum	○ Vacuum lock
Miniaturization	○	○	○	× (Weld)
Reliability	Δ	○	⊙	⊙
Cost reduction	⊙	○	× (AuSn, Au)	Δ (Au, Ag)

Fig. 1.9 The present low-temperature sealing technologies.

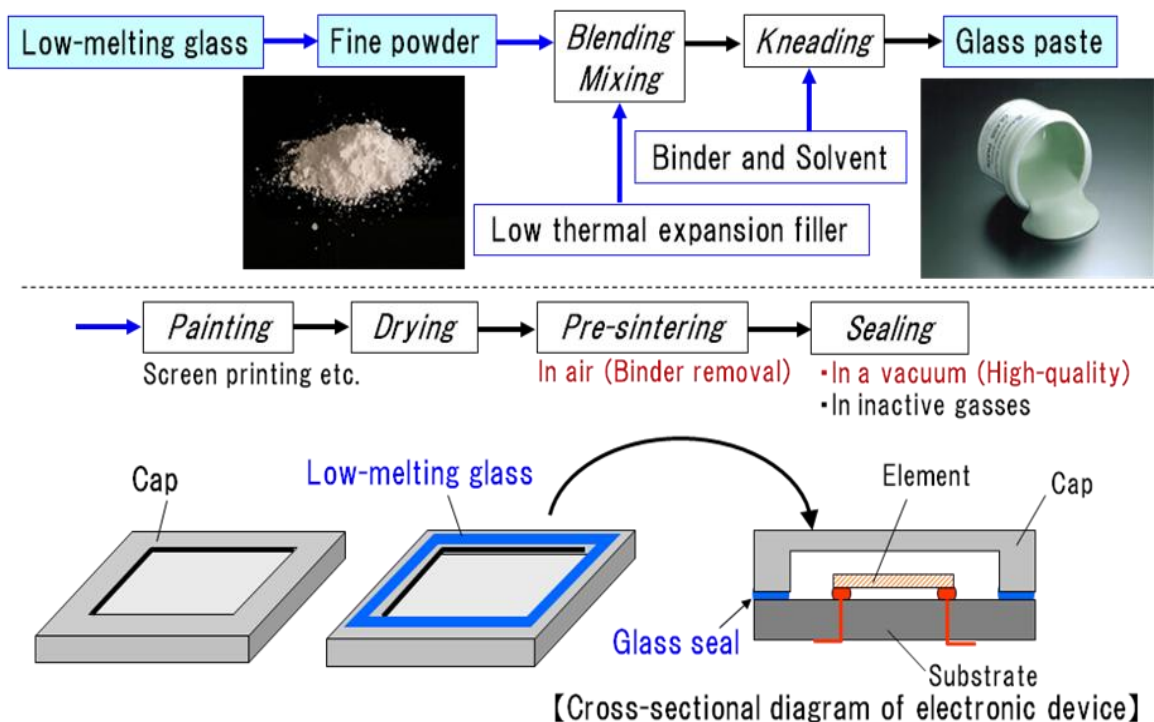


Fig. 1.10 Low-temperature sealing process flow using low-melting glass.

第1章 序論

周部に塗布し、大気中にて乾燥、仮焼成される。それを素子が搭載された基板に合わせ、真空中或いは不活性ガス中で加熱することによって気密封止される。ビスマス系低融点ガラスは、図 1.8 に示すように鉛系低融点ガラスより封止温度が高めではあるが、鉛系低融点ガラスと同様な使い方ができるため、ほとんどの鉛系低融点ガラスがこのビスマス系低融点ガラスに切り替わりつつある。

400℃以下の気密封止材料には、低温化のためフッ素を含有した鉛系低融点ガラスや高価な金スズ半田が挙げられる。有害なフッ素含有鉛系低融点ガラスは、代替できる鉛フリー低融点ガラスが出現していないため、RoHS 指令の対象外となっており、未だに広く使用されている。このフッ素含有鉛系低融点ガラスは、環境負荷への影響が大きい他、加熱によりフッ素 (F) が揮発しやすいため、電子機器の品質を向上する真空封止が適用できない問題もある。また、揮発するフッ素ガスは有毒である。一方、金スズ半田は、環境負荷への影響が小さく、しかもフッ素含有鉛系低融点ガラスより耐湿性等の信頼性が高い。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機器に適用されている。しかし、その材料費が非常に高く、しかも図 1.9 に示すように封止部へのメタライズ、メッキ等、前処理が繁雑であることから、金スズ半田を採用した電子機器は高価である。

シーム溶接での気密封止は、電子部品の小型化が難しく、大きめな電子機器に適用されている。また、図 1.9 に示すように、金スズ半田同様に封止部へのメタライズ、メッキ等の前処理が繁雑であり、低温ガラス封止より高価である。

エポキシ等の樹脂で低温封止する方法もある。樹脂封止の場合は、低融点ガラスや半田を使うより低温で封止できる特徴がある。200℃以下でも封止可能である。しかし、樹脂は、低融点ガラスや半田と比較すると、ガス透過性があり、気密な封止が難しかった。また、硬化させるのに時間がかかる問題もある。

以上のような背景から、低温気密封止が適用される電子機器では、環境やコストに十分に配慮した上で、低温気密封止が可能であり、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な低温気密封止材料の出現が要求されていた。

1.1.7 バナジウム系ガラスの研究背景

鉛フリー低融点ガラスの中で、バナジウム系に着目した。そのバナジウム系低融点ガラスは、1954 年に Denton らによって発見され、 P_2O_5 、 TeO_2 、 GeO_2 、 BaO 、 PbO 、 As_2O_3 とともにガラス化することが報告された⁴²⁾。特に V_2O_5 と P_2O_5 からなるガラスは、ガラス化傾向が大きいために、ガラス化の組成範囲(ガラス化範囲)が非常に幅広く、 V_2O_5 を主成分とした低融点ガラスを形成しやすいと言った特徴がある。このガラスが最も注目を浴びたのは、ガラスとしては珍しく、電子伝導性を有する半導体ガラスであったことである。通常のガラスは、電気絶縁体か、或いはアルカリ金属等の 1 価の陽イオンによるイオン伝導を有する材料である。このため、バナジウム系低融点ガラスは、半導体ガラスとして、数多くの基礎研究や応用研究が活発に行われた^{50)~63)}。その基礎研究によって、バナジウム系半導体ガラスの導電機構が解明され、ガラス構造中の 5 価と 4 価のバナジウムイオン間の電子のホッピング伝導であることが明らかにされた。また、そのガラス構造は、 V_2O_5 結晶に類似した層状構造を有し、その層内で電子のホッピング伝導が起こることも究明された。しかし、応用研究では、スイッチングやセンサー等の検討が多数進められたが、未だ実用化には至っていない。また、低温気密封止用途にも展開はされていなかった。

ガラスは、1.1.5 項で述べたとおり、絶対温度における転移温度 T_g と融点 T_m の間に次式の関係が成立する。すなわち、ガラス化範囲が分ければ、状態図の

液相線より T_g を予測することが可能である。

$$T_g/T_m \div 2/3 \quad (T_g \text{ と } T_m \text{ は絶対温度})$$

低融点ガラスでは、 T_g を低温化する必要がある。 T_g が低い低融点ガラスを得るためには、ガラス化範囲で T_m が低い組成を状態図から狙えばよいことになる。 V_2O_5 とガラス化する P_2O_5 、 TeO_2 、 GeO_2 、 BaO 、 PbO 及び As_2O_3 について、二元系状態図を調査した。その結果、 V_2O_5 - TeO_2 系、 V_2O_5 - BaO 系及び V_2O_5 - PbO 系の二元系状態図を見つけ出すことができた。しかし、所望の V_2O_5 - P_2O_5 系状態図の存在は確認できなかった。図 1.11 に V_2O_5 - TeO_2 系⁶⁷⁾、図 1.12 に V_2O_5 - BaO 系⁶⁸⁾、及び図 1.13 に V_2O_5 - PbO 系⁶⁹⁾の二元系状態図を示す。なお、これらの状態図には、Denton らの報告によるガラス化範囲を記載した⁴²⁾。系によって、共晶組成は異なるが、どの系においても、共晶の近傍でガラス化しやすいことが分る。これは、1.1.2 項で述べたとおり共晶近傍の液相の粘度が高いためである。

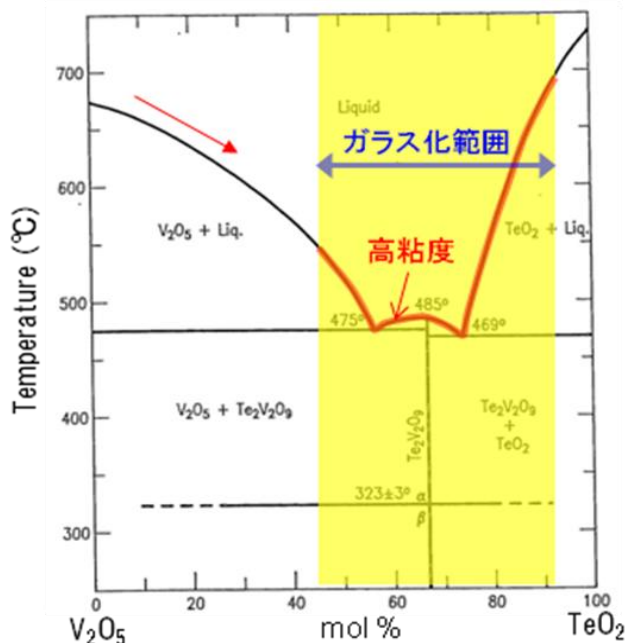


Fig. 1.11 Phase diagram of system V_2O_5 - TeO_2 .

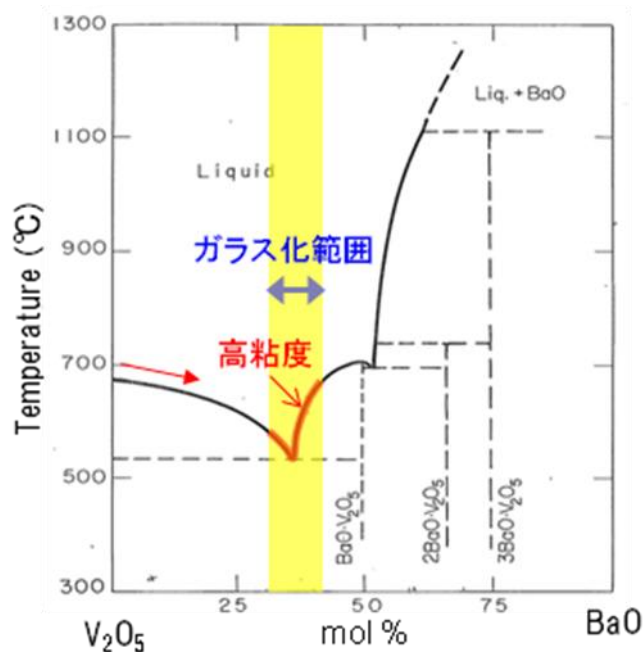


Fig. 1.12 Phase diagram of system V_2O_5 -BaO.

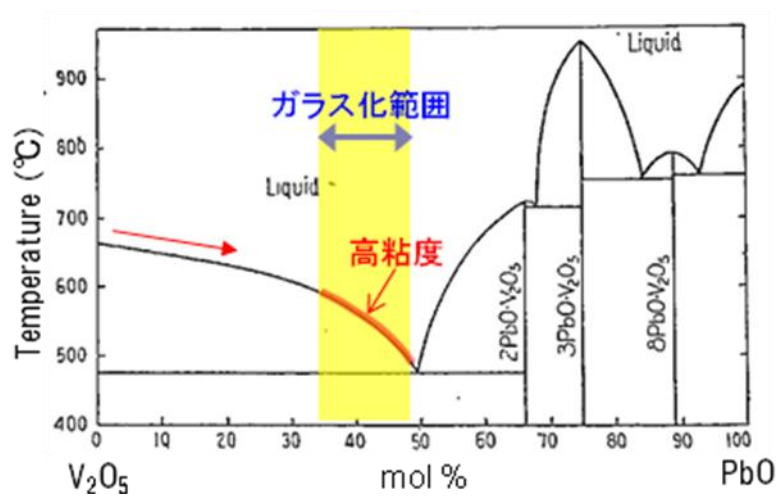


Fig. 1.13 Phase diagram of system V_2O_5 -PbO.

V_2O_5 - P_2O_5 系の二元系状態図を見つけ出すことはできなかったが、 V_2O_5 が多いガラスほど T_g が低いことから⁶⁴⁾、 T_m も低いことが予測される。 V_2O_5 を多く含む V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラス組成に TeO_2 を加えると、図 1.11 で示した V_2O_5 - TeO_2

系状態図より T_g をさらに低温化できる可能性があることが分る。一方、BaO や PbO を加えた場合には、図 1.12 で示した V_2O_5 -BaO 系状態図や図 1.13 で示した V_2O_5 -PbO 系状態図より T_g を大きく低温化することが難しいことが予測される。このように、ガラス化範囲や状態図を活用することによって、より深い研究を進めることが可能である。本研究では、ガラス化範囲が広い V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラス組成、さらにより低温化を図れる可能性がある V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラスについて基本組成と添加物を検討した。

1.2 研究目的

低温気密封止材料として、バナジウム系半導体ガラスに着目した理由は、従来の低融点ガラスと比較すると、転移温度 T_g が低く、低融点であるにも関わらず、特異的に熱膨張係数が低かったためである。しかし、一方で低温気密封止ガラスとしては、致命的な問題が 2 点あった。1 つ目が耐水性、耐湿性等の化学的安定性が著しく乏しいこと、2 つ目は加熱時の結晶化が顕著であり、良好な軟化流動性が得られないことであった。このため、バナジウム系低融点ガラスは、低温気密封止用途としては注目されず、これまであまり研究されてこなかった。

そこで、本研究では、鉛を含有しないバナジウム系低融点ガラスに着眼し、電子機器の製造における新規な低温気密封止材料としての可能性を検討して工学的応用展開を図ることを目指して、当該ガラスの基本組成や添加物が、作製したガラスの熱的、化学的、機械的、及び電氣的な諸物性、さらにガラス構造等に及ぼす影響について系統的に解明することを目的とした^{64~66)}。そして、本基礎研究の成果をベースにして、実用レベルでの低温気密封止に適用可能な新規鉛フリーバナジウム系低融点ガラスの開発研究を行った。さらに、開発した

ガラスを用いて各種の電子機器の試作も行い、有害なフッ素含有鉛系低融点ガラスや高価な金スズ半田に代替できる新規な低温気密封止材料としての実用性も検討した。

1.3 参考文献

- 1) 作花済夫, 境野照雄, 高橋克明, ガラスハンドブック, 朝倉書店(1987)865
- 2) 山根正之, 安井至, 和田正道, 国分可紀, 寺井良平, 近藤敬, 小川晋永, ガラス工学ハンドブック, 朝倉書店(2005)2
- 3) W. H. Zachariasen, J. Am.Chem. Soc.,54(1932)3841
- 4) B. E. Warren, Chem. Rev., 35(1940)239
- 5) Kuan-Han Sun, J. Am. Ceram. Soc., 30(1947)277
- 6) J. T. Randall, H. P. Rooksby and B. S. Cooper, J. Soc. Glass Tech., 14(1930)219T
- 7) E. A. Porai-Koshits, Glastech. Ber., 32(1959)450
- 8) A. Howie, O. Krivanek and M. Rudel, Phil. Mag., 27(1973)235
- 9) Y. Bando and K. Ishizuka, J. Non-Cryst. Solids, 33(1979)375
- 10) O. Krivanek, P. Gaskell and A. Howie, Nature, 262(1976)454
- 11) A. Howie, J. Non-Cryst. Solids, 31(1978)41
- 12) S. Sakka and J. D. Mackenzie, J. Non-Cryst. Solids, 6(1971)145
- 13) A. B. Bestul, Glastech. Ber. 32K(1959)VI/59
- 14) 作花済夫, 境野照雄, 高橋克明, ガラスハンドブック, 朝倉書店(1987)875
- 15) R. L. Mozzi and B. E. Warren, J. Appl. Cryst.,2(1969)164
- 16) H. Rawson, Inorganic Glass-Forming System, Academic Press (1967)
- 17) T. H. Elmar and M. E. Nordberg, Corning Research, (1961)225
- 18) R. H. Doremus, Glass Science Second Edition. Wiley & Sons, (1994)100

- 19) H. R. Lillie, J. Am. Ceram. Soc., 35(1952)149
- 20) H. R. Lillie, J. Am. Ceram. Soc., 37(1954)111
- 21) J. T. Littleton, J. Soc. Glasstech., 24(1940)176
- 22) G. W. Morey, The Properties of Glass, Reinhold Publ. Co. (1954)263
- 23) M. B. Volf, Technical Glasses, Pitman & Sons (1961)
- 24) 作花済夫, 窯協誌, 72(1964)C776
- 25) 土橋正二, ガラスの化学, 講談社(1985)121
- 26) T. Takamori, Treatise on materials science and technology, Glass II, Academic Press Inc., 17(1979)173
- 27) W. Kauzmann, Chem., Rev., 43(1948)219
- 28) A. Winter, Verres et Refract., 17(1963)88
- 29) J. Gallup and A. G. F. Dingwall, J. Research N. B. S., 13(1934)237, 18(1937)585, 20(1938)57, 23(1939)275
- 30) A. E. Dale and J. E. Stanworth, J. Soc. Glass. Tech., 33(1949)167
- 31) J. Gallup and A. G. F. Dingwall, Ceram. Bull., 36(1957)47
- 32) R. H. Dalton, J. Am. Ceram. Soc., 39(1956)109
- 33) 疋田中一, 工業材料, 7(1959)77
- 34) W. Sack and H. Scheidler, Glastech. Ber., 41(1968)138
- 35) 今岡稔, 生産研究, 13(1961)441
- 36) 今岡稔, 工化誌, 64(1961)64
- 37) 今岡稔, 工化誌, 64(1961)871
- 38) J. E. Stanworth, Nature, 169(1952)581
- 39) J. E. Stanworth, J. Soc., Glass Tech., 36(1952)217
- 40) J. E. Stanworth, J. Glass Tech. Soc., 38(1954)425

- 41) 今岡稔, 佐竹一謙, 生産研究, 9(1957)505
- 42) E. P. Denton, H. Rawson and J.E. Stanworth, *Nature*, 173(1954)1030
- 43) E. P. Denton and H. Rawson, *J. Soc. Glass Tech.*, 40(1956)252
- 44) 宗像元介, 窯協, 67(1959)344, 68(1960)126
- 45) 特公昭 36-17821 号, 熱失透性封着ガラス, コーニング
- 46) 特開昭 50-55612 号, 封着用組成物, 日本電気硝子
- 47) 片岡長正, 川本貴道, 大工試季報, 4(1953)39, 6(1955)44, 8(1957)106
- 48) L. Wen, C. Jijan, W. Haipeng, and L. Hui, *Phys. Chem. Glasses*, 43(2002)158
- 49) M. Busio and O. Steigelman, *Glastech. Ber. Sci. Technol.*, 73(2000)319
- 50) E. P. Denton, H. Rawson, and J. E. Stanworth, *J. Electrochem. Soc.*, 104(1957)207
- 51) C. A. Hogarth and A. A. Hosseini, *J. Mater. Sci.*, 18 (1983) 2697
- 52) A. A. Hosseini and C. A. Hogarth, *J. Mater. Sci.*, 20 (1985) 261
- 53) A. Ghosh and B. K. Chaudhuri, *J. Non-Cryst. Solids*, 103 (1988) 83
- 54) B. Dutta, N. A. Fahmy, and I. L. Pegg, *J. Non-Cryst. Solids*, 351 (2005) 1958
- 55) I. Kashif, S. A. EL-Sahhar, A. M. Sanad, and S. A. EL-Henawii, *J. Mater. Sci. Lett.* 5 (1986) 827
- 56) T. Tsuchiya and M. Otonari, *J. Mater. Sci.*, 24 (1989) 343
- 57) C. A. Hogarth and A. A. Hosseini, *J. Mater. Sci. Lett.*, 3 (1984) 359
- 58) N. A. Ghoneim, *J. Non-Cryst. Solids*, 56 (1983) 367
- 59) Y. Dimitriev, V. Dimitrov, M. Arnaudov, and D. Topalov, *J. Non-Cryst. Solids*, 57 (1983) 147
- 60) I. Kashif, A. M. Sanad, A. A. EL-Saghier, S. A. EL-Sahhar, and A. Abdel-Razek, *J. Mater. Sci. Lett.*, 5 (1986) 109
- 61) A. M. Abo-El-Azm, I. Kashif, H. Farouk, A. M. Sanad, and Y. M. Abo-Zeid, *Phys.*

Chem. Glasses, 30 (1989) 251

62) I. Kashif, H. Farouk, S. A. Aly, E. E. Assem, and A. M. Sanad, Phys. Chem. Glasses, 31 (1990) 156

63) F. Abdel-Wahab, G. A. Yahya, and K. A. Ali, J. Mater. Res., 19 (2004) 2849

64) T. Naitoh, T. Namekawa, S. Yamada, and K. Maeda, J. Ceram. Soc. Jpn. Inter. Ed., 97 (1989) 822

65) T. Naitoh, T. Namekawa, A. Katoh, and K. Maeda, J. Ceram. Soc. Jpn. Inter. Ed., 100 (1992) 679

66) T. Naito, T. Aoyagi, Y. Sawai, S. Tachizono, K. Yoshimura, Y. Hashiba and M. Yoshimoto, Jpn. J. Appl. Phys., 50(2011)088002

67) M. Marinov, V. Kozhukharov, G. Bliznakov, D. Klissurski, and I. Pavlova, Z. Anorg., Allg. Chem., 463(1980)213

68) R. Kohlmuller and J. Perraud, Bull. Soc., Chem., France, 3(1964)644

69) M. Amadori, Att reale ist. Veneto sci., 76[II](1917)419

第2章

実験方法

2.1 ガラスの作製方法

バナジウム系半導体ガラスは、転移温度 T_g が低いことから、低融点ガラスの一つと言える。二元系のバナジウム系ガラスのガラス化範囲が、Denton らによって報告されている¹⁾。そのガラス化範囲を表 2.1 に示す。 V_2O_5 は単独ではガラス化しないが、 P_2O_5 、 TeO_2 、 GeO_2 、 BaO 、 PbO 及び As_2O_3 とガラス化する。 V_2O_5 は、 P_2O_5 とのガラス化範囲が最も広く、続いて GeO_2 と TeO_2 がガラス化しやすい。また、 T_g の低温化が可能なのは、 V_2O_5 - P_2O_5 系と V_2O_5 - TeO_2 系である^{2~8)}。すなわち、ガラス成分として P_2O_5 と TeO_2 を用いることは、結晶化を抑制し、さらに T_g の低温化とともに低温流動性が期待される。また、 V_2O_5 - P_2O_5 系では、低

Table 2. 1 Composition range of vanadate glass formation.

Glass system	V_2O_5 content range	
	wt. %	mol %
V_2O_5 - P_2O_5	< 95	< 93.7
V_2O_5 - TeO_2	10 ~ 60	8.9 ~ 56.8
V_2O_5 - GeO_2	10 ~ 75	6.0 ~ 63.3
V_2O_5 - BaO	63 ~ 73	58.9 ~ 69.5
V_2O_5 - PbO	46 ~ 62	51.1 ~ 66.7
V_2O_5 - As_2O_3	> 50	> 52.1

Dentonら, nature(1954年)

第2章 実験方法

熱膨張化も期待される²⁾。一方、 V_2O_5 - TeO_2 系は、 V_2O_5 - P_2O_5 系よりも T_g の低温化が期待されるものの、 TeO_2 は熱膨張係数を非常に大きくする成分である^{9~12)}。

そのため、本研究では、 V_2O_5 と P_2O_5 を必須成分とし、 V_2O_5 - P_2O_5 系と V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系を基本組成とした低融点ガラスを作製し、その基本組成が熱的、化学的、機械的、及び電気的な諸物性やガラス構造へ与える影響を検討した。また、これらの低融点ガラスの諸物性や構造への添加物の影響を検討するために、添加物として BaO 、 MgO 、 ZnO 、 PbO 、 CdO 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 Bi_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Sb_2O_3 、 GeO_2 、 SnO_2 、 TeO_2 、 TiO_2 及び ZrO_2 をそれぞれ含有した V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラス、及び BaO 、 Fe_2O_3 、 Sb_2O_3 及び MnO_2 をそれぞれ含有した V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラスを作製した。

本研究で検討した V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスと V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラスは、第1章で述べた溶融法によって作製した。これらの低融点ガラスの作製方法を図2.1に示す。ガラス原料には、和光純薬工業或いは高純度科学研究所の試薬を用いた。ガラス原料を所定の割合で配合した混合物 100~200g を電気炉中のルツボに投入し、図2.2に示す温度プロファイルによってルツボ内の混合物を加熱し、溶融した。 V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスではアルミナルツボ、 V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラスでは白金ルツボを用いた。その溶融条件は、大気中約 300°C/時間の昇温速度で 700°Cまで加熱し、その温度で2時間保持した後に同様の昇温速度で V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスでは 1050°C、 V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラスでは 900°Cまで加熱し、その温度で攪拌しながら1~2時間保持した。700°Cで保持せずに、いきなり 1050°Cまたは 900°Cの温度まで昇温すると、ガラス化反応が一気に進行し、ルツボから融液が噴きこぼれ、ガラスの組成ズレが発生したり、炉底の耐火材が腐食されるといった問題が発生した。この噴きこぼれを対策するために、主原料である V_2O_5 の融点(690°C)に近い 700°Cの温度

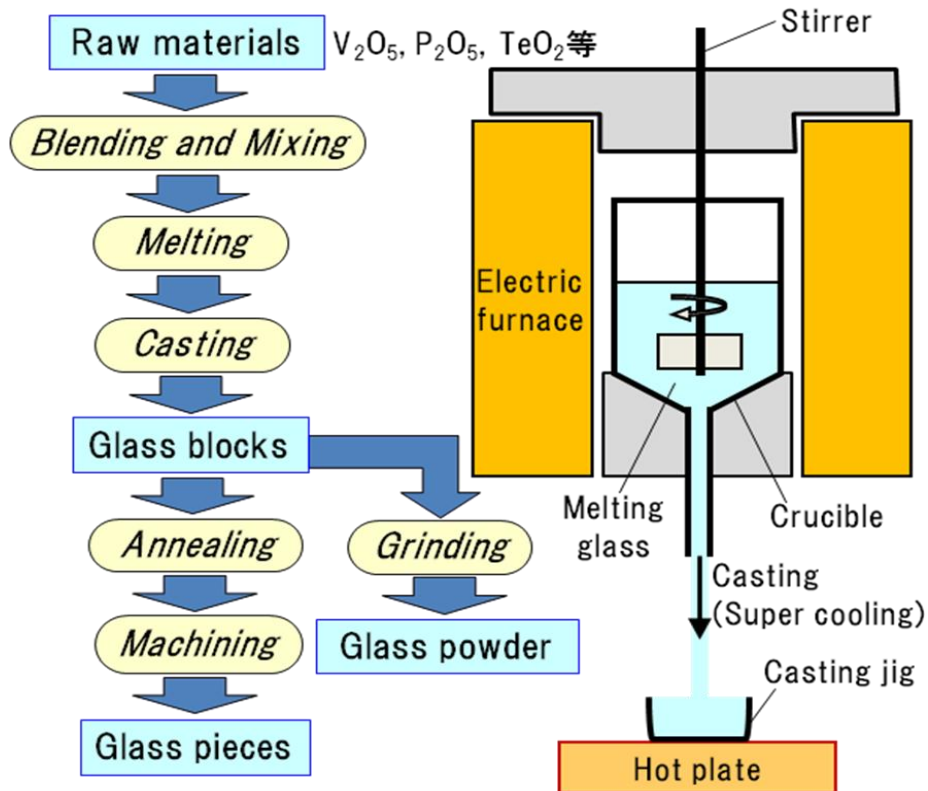


Fig. 2. 1 Preparation of vanadate glasses.

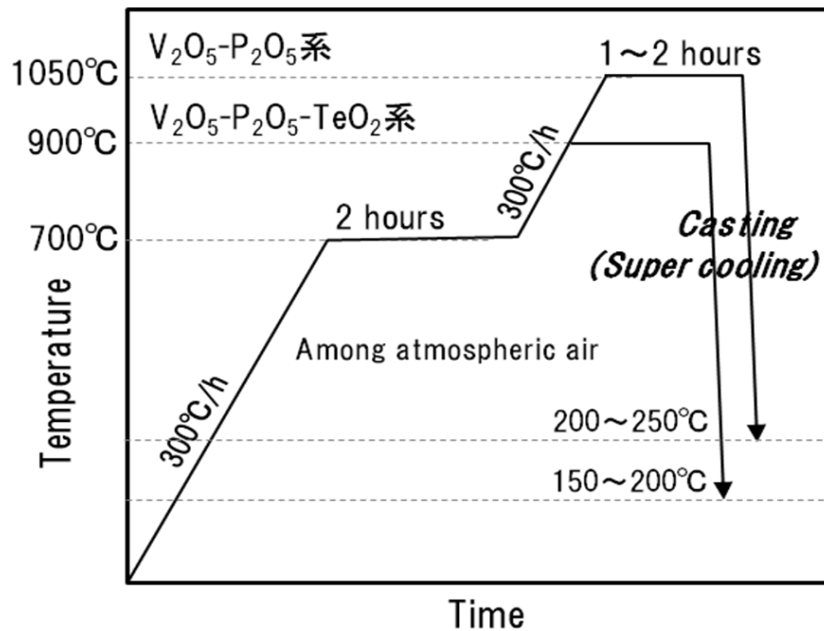


Fig. 2. 2 Temperature profile for preparation of vanadate glasses.

第2章 実験方法

において、ガラス化反応を調整した。また、均質なガラスとするために、1050℃または900℃の温度で1～2時間攪拌した。 V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスでは1050℃、 V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラスでは900℃とした理由は、ガラス化反応が十分に完了し、さらにガラス成分を揮発させないようにするためである。 V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスでは1100℃以上、 V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラスでは950℃以上で溶融すると、ガラス成分の一部が揮発し、ガラスの組成ズレが発生した。

均質化を図った融液を V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスでは 200～250℃、 V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラスでは 150℃～200℃に保持したホットプレート上に置いた黒鉛ジグ或いはステンレスジグに流し込み、図 2.3 で示すようなガラスブロックを得た。このホットプレートの温度範囲を下回るとガラスブロックが割れ、一方上回るとジグにガラスが接着してしまい、ジグからガラスブロックを取り外すことができなかった。

次に、放冷したガラスブロックを示差熱分析(DTA)により求めた転移点 T_g より 10～20℃高い温度まで電気炉中で加熱し、1 時間保持した後に 1℃/分の冷却速度で徐冷することによってガラス内部に発生していた熱歪を除去した。すなわち、ガラスの歪取りを行った。これによって、諸物性の評価に必要な試験片が加工できるようにした。適切な歪取りを行わないと、加工時にガラスが破損してしまい、所望の形状の試験片が得られなかった。

ガラス粉末の形態で物性を評価する場合には、ジグに流し込んだ後のガラスブロックを空冷後にライカイ機或いはジェットミルで粉砕した。その粒径は 250 メッシュアンダー(<63 μm)とした。粉砕後のガラス粉末を図 2.4 に示す。



Fig. 2.3 The appearance of vanadate glass blocks.



Fig. 2.4 The appearance of vanadate glass powder.

2.2 ガラスの物性評価

2.2.1 ガラス化の判定

ガラス化の判定は、第1章で述べた「ガラスの定義」に基づき評価した。すなわち、作製したガラスの粉末を用い、X線回折によって鋭い回折ピークが観測されないこと、及び熱膨張計測によって転移温度 T_g が観測されることの2点によった。X線回折にはリガク製広角X線回折装置 RU200B を用い、測定条件は

第2章 実験方法

X線源として Cu(波長:0.15406nm)、走査軸を $2\theta/\theta$ 連動、X線出力を 50kV-150mA、走査範囲を $5 \leq 2\theta \leq 100\text{deg}$ 、走査速度を 2.0deg/min とした。熱膨張計測の詳細に関しては、後節で説明するが、 T_g は真空理工製熱分析装置 MTS-9000 を用い、大気中 5°C/分の昇温条件で測定した。

2.2.2 熱的物性

(1) 示差熱分析

ガラスの示差熱分析(DTA)は、ガラス粉末を用い、真空理工製示差熱分析装置 DT-1500 で大気中 5°C/分の昇温条件によって行った。なお、標準試料には $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末を用いた。使用した DT-1500 は、マクロセルタイプであり、通常のミクロセルタイプより高精度な DTA 測定が可能である。得られた DTA 曲線をより、簡易的にガラスの特性温度、たとえば転移点 T_g 、屈伏点 M_g 、軟化点 T_s 等を測定した。また、DTA 曲線には、結晶化による発熱ピークも現われることから、各ガラスの結晶化傾向についても調べた。

(2) 熱膨張計測

歪取り後のガラスをスライシングマシンで $4 \times 4 \times 15\text{mm}$ の角柱に加工した。これを熱膨張計測試料とし、真空理工製熱分析装置 MTS-9000 を用いて、大気中 5°C/分の昇温条件で熱膨張曲線を計測した。なお、標準試料として $\phi 5 \times 15\text{mm}$ の円柱形状の石英ガラスを用いた。この熱膨張曲線から熱膨張係数 α 、転移温度 T_g 及び変形温度 T_d を測定した。 α は 30°C から T_g より 30°C 低い温度までの平均膨張率を測定することにより求めた。また、 T_g は低温側と高温側からの接線の交点、 T_d は見かけ上最も膨張した温度から求めた。

(3) 軟化流動試験

ガラスの軟化流動性をボタンフロー試験によって評価した。ガラス粉末を金

第2章 実験方法

型とハンドプレスを用いて、 $1\text{ton}/\text{cm}^2$ の条件で $\phi 10 \times 5\text{mm}$ の円柱状圧粉成形体とした。この圧粉成形体を大気中 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温条件で加熱し、軟化流動性を評価した。

2.2.3 化学的物性

(1) 温水浸漬試験

歪取り後のガラスをスライシングマシンで $5 \times 5 \times 5\text{mm}$ の立方体に加工した。耐水性は、これを 70°C の温水(精製水)40cc に 0.5 時間浸漬し、浸漬前後の状況の変化で評価した。なお、浸漬後には 100°C の恒温槽中で 8 時間乾燥させた。状況の変化は、重量とガラス表面の変化によった。ガラス表面は、日立製走査型電子顕微鏡 S-4300 によって観察した。さらに温水中に溶出したガラス成分の化学分析(ICP)を行うことによって、各元素の溶出量を測定した。

(2) 高温高湿試験

ガラスの耐湿性は、歪取り後のガラス片を高温高湿試験機に入れ、 85°C ・85% Rh の条件で 1000 時間実施し、概観を観察することによって評価した。また、創製したバナジウム系低融点ガラスを用いて低温気密封止した電子機器においても同様な高温高湿試験を実施し、He リーク試験によってガラス封止部の気密性を評価した。

(3) 高温高压高湿試験

ガラスの高温高压高湿試験には、プレッシャークッカー試験(PCT)を適用した。この PCT は、低融点ガラスとしては大変過酷な環境試験である。ガラスの PCT 耐性は、歪取り後のガラス片をプレッシャークッカー試験機に入れ、 120°C ・100%Rh-202kPa の条件で 2 時間と 5 時間実施し、概観を観察することによって評価した。

2.2.4 機械的物性

歪取り後のガラスの硬度を明石製作所製 MVK-E 型マイクロビッカース硬度計を用いて鏡面加工した面で測定した。測定条件は荷重 100g、荷重時間は 15 秒とした。さらに、創製したバナジウム系低融点ガラスにおいては、圧子を打ち込んだときのクラックや剥離の状態も観察した。

2.2.5 電氣的物性

歪取り後のガラスの体積抵抗を三菱化学製高抵抗率計ハイレスタ UP MCP-HT450 を用いて室温で測定した。

2.3 ガラスの構造評価

2.3.1 密度測定

ガラスの密度 D は、ガラスバルクを用いたアルキメデス法またはガラス粉末を用いた定容積膨張法によって測定した。定容積膨張法には島津製作所製乾式自動密度計を用いた。

2.3.2 化学滴定による V イオンの還元イオン分率の評価

ガラス中の V イオンの状態を調べるために、V イオンの還元イオン分率 ($[V^{4+}]/[V_{\text{total}}]$) を測定した。鉄鋼中のバナジウム定量方法 JIS-G1221 を参考に、酸化還元滴定法によって 4 価の V イオン量 $[V^{4+}]$ と全 V イオン量 $[V_{\text{total}}]$ を分析し、 $[V^{4+}]/[V_{\text{total}}]$ を求めた。なお、この際の分析値は、ガラス中の V イオンが 5 価 (V^{5+}) と 4 価 (V^{4+}) の二通りから構成されるものとした。

2.3.3 IR 吸収スペクトルによる化学結合状態の評価

ガラス粉末を用いて IR 吸収スペクトルを測定した。この測定には、KBr 錠剤法にて作製した測定試料とニコレ製フーリエ変換赤外分光装置 170SX を用い、透過法によって行った。

2.3.4 X 線光電子スペクトルによる電子状態の評価

ガラス表面を Ar^+ イオンスパッタでエッチングしながら深さ方向に X 線光電子スペクトル(XPS)を測定した。その測定装置には、クラトス製 X 線光電子分光分析装置 XSAM800 を用い、真空度を $1 \times 10^{-6} \text{Torr}$ 、加速電圧を 2.5kV、及び励起電流を 15mA の条件で行った。なお、束縛エネルギーの補正は、付着 C の C_{1s} スペクトルによって行った。

2.4 参考文献

- 1) E. P. Denton, H. Rawson and J.E. Stanworth, Nature, 173(1954)1030
- 2) E. P. Denton and H. Rawson, J. Soc. Glass Tech., 40(1956)252
- 3) E. P. Denton, H. Rawson and J. E. Stanworth, J. Electrochem. Soc., 104(1957)207
- 4) 宗像元介, 窯協, 67(1959)344, 68(1960)126
- 5) 今岡稔, 生産研究, 13(1961)441
- 6) G. S. Linseley, J. Non-Cryst., Solids, 4(1970)208
- 7) 平島碩, 三橋実, 吉田哲郎, 窯協, 90(1982)411
- 8) 吉田哲郎, 平島碩, 加藤宗則, 窯協, 93(1985)244
- 9) H. Hirashima, K. Nishi and T. Yoshida, J. Am. Ceram. Soc., 66(1983)704
- 10) D. Souri, Middle-East J. Sci. Res., 5(2010)44

第 2 章 実験方法

- 11) A. A. Hosseini and C. A. Hogarth, J. Mater. Sci., 20(1985)261
- 12) B. I. Sharma, P. S. Robi and A. Srinivasan, Materials Letters, 57(2003)3504

第3章

V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスの物性及び構造に及ぼす 基本組成の影響

3.1 はじめに

V_2O_5 を主原料とする V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスは、ガラス化範囲が非常に広く、ガラス化させやすいために、今まで半導体ガラスとしての研究が盛んに行われてきた¹⁻⁵⁾。このガラスの導電機構は、ガラス中の5価と4価のバナジウムイオン間の電子のホッピングによる。4価のバナジウムイオンは、ガラス作製時に5価のバナジウムイオンの一部が還元されて生成する。 V_2O_5 の含有量が多いガラスほど、電気抵抗は小さくなり、 $10^3 \Omega \text{ cm}$ ぐらいまでの低抵抗化が可能である。

一方で、この V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスは、転移温度 T_g が低いにも関わらず、熱膨張係数が比較的に低いために、低温気密封止用の低融点ガラスとしても大変興味深い^{4,5)}。しかし、水や湿気によりガラスが容易に腐食されてしまうこと、及び結晶化傾向が大きいために良好な軟化流動性が得られないことから、低温気密封止用途にはほとんど注目されず、これまであまり研究されてこなかった。このため、低温気密封止用途に必要な物性と組成、或いは構造との因果関係が明らかにされてこなかった。

そこで、本第3章では、 V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスの基本組成が、作製したガラスの熱的、機械的及び化学的な諸物性に及ぼす影響、特に結晶化と耐水性に与える影響について系統的に検討した。さらに、これら物性とガラス構造との

第3章 V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす基本組成の影響

関連性についても調べた。

3.2 実験

作製した V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスの組成を表 3.1 に示す。Denton らの報告¹⁾による V_2O_5 - P_2O_5 系のガラス化範囲と T_g の低温化に考慮し、 V_2O_5 の含有量を 50～90mol % (P_2O_5 の含有量：10～50 mol %)とした。これらのガラスは、第2章で述べたとおり、アルミナルツボを用いて、大気中 1050℃で2時間の熔融条件で作製した。ガラス化の判定は、目視により失透していないこと、光学顕微鏡観察により均質であること、及び X 線回折により鋭い回折ピークが認められないことによった。

ガラス化が確認できた V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスについて、示差熱分析、熱膨張計測、硬さ測定、温水浸漬試験、及び IR 吸収スペクトル測定を実施した⁶⁾。

Table 3.1 Composition of V_2O_5 - P_2O_5 glasses.

Glass No.	Composition (mol %)	
	V_2O_5	P_2O_5
VP1	90	10
VP2	80	20
VP3	75	25
VP4	70	30
VP5	65	35
VP6	60	40
VP7	50	50

熔融冷却条件：大気中1050℃-2h(アルミナルツボ) → 200～250℃

3.3 結果及び考察

3.3.1 ガラスの物性

V_2O_5 - P_2O_5 系のガラス化範囲は、Denton らの報告によれば P_2O_5 の含有量が 5wt.%以上である¹⁾。 P_2O_5 の含有量を mol %換算すると、6.3mol %以上となる。すなわち、表 3.1 で示した V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスは、すべてがガラス化するはずである。しかし、VP1 の 90 V_2O_5 -10 P_2O_5 ガラスでは、溶融ガラスを流し込む際に表面に失透が発生し、X 線的にも結晶の析出が若干認められた。その結晶は、明確ではないが、回折ピークの位置より V_2O_5 結晶と思われる。その他の VP2~7 の V_2O_5 を 80~50mol %、 P_2O_5 を 20~50mol %を含むガラスでは、このような現象は認められなかった。ガラス化範囲が狭くなった原因としては、ガラス作製条件の違いによるものと考えられる。本研究のガラス作製条件では、ガラスブロックを得るために、溶融ガラスを流し込むジグを予め 200~250℃に加熱している。このため、冷却効果が不十分となって、ガラス化しにくかったものと考えられる。特にガラス表面の冷却速度が小さかったものと思われる。そこで、本第3章においては、均質なガラス化が確認された VP2~7 の V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスについて、物性の評価を行った。

(1) 熱的物性

図 3.1 に作製した V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラス VP2~7 の示差熱分析(DTA)曲線を示す。DTA 曲線より簡易的に予測される転移点 T_g 、屈伏点 M_g 及び軟化点 T_s が V_2O_5 含有量の減少(P_2O_5 含有量の増加)にともなって、高温側にシフトした。特に VP7 の 50 V_2O_5 -50 P_2O_5 ガラスの T_g 、 M_g 及び T_s は 400℃を超えており、低温気密封止用途には好ましいとは言えない。また、 V_2O_5 含有量が多い VP2(80 V_2O_5 -20 P_2O_5)と VP3(75 V_2O_5 -25 P_2O_5)のガラスは、 T_g と M_g が 300℃未満と

第3章 V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす基本組成の影響

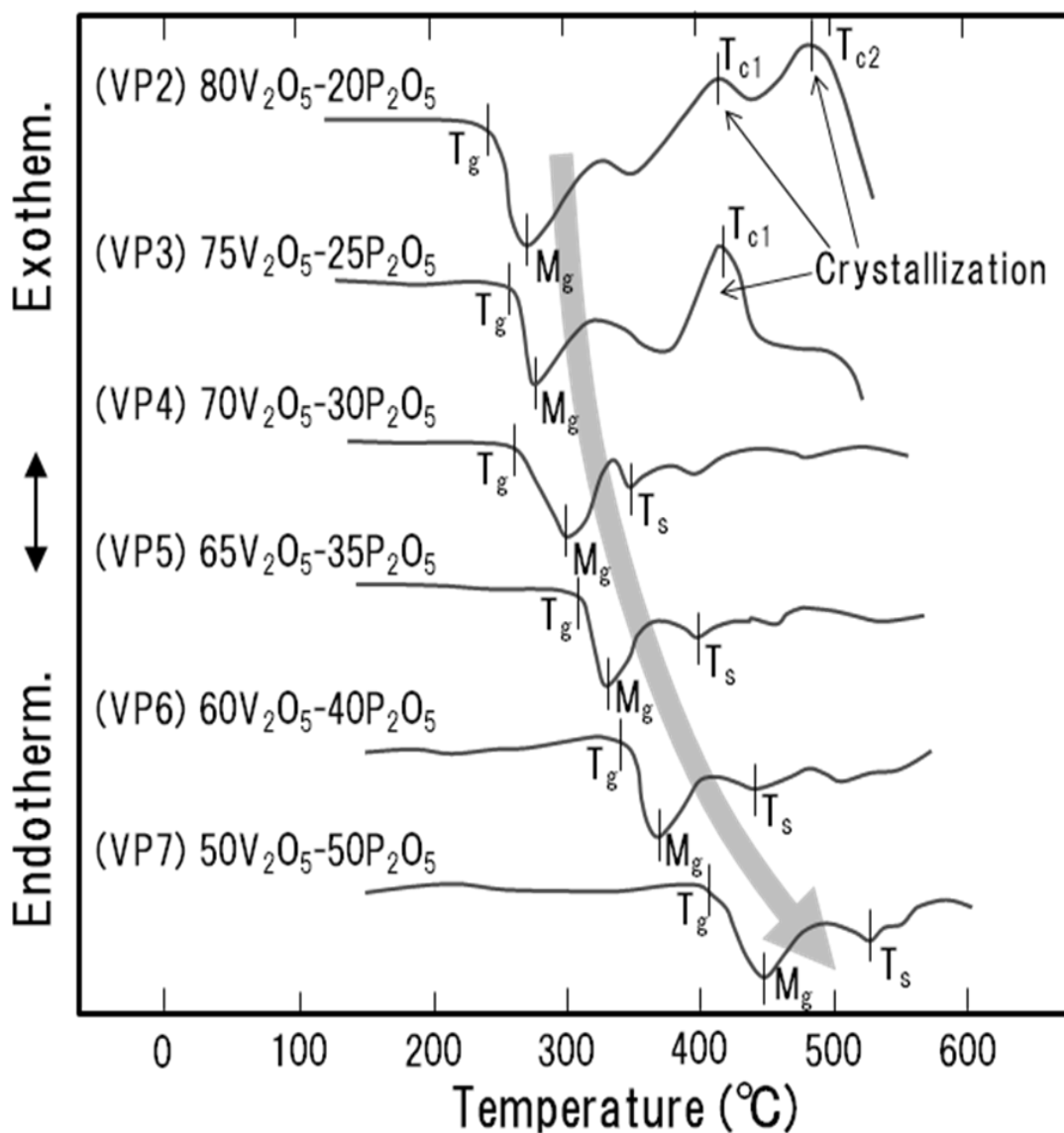


Fig. 3.1 DTA curves of compositionally different V_2O_5 - P_2O_5 glasses.

大変低い、結晶化による発熱ピークが観測された。この発熱ピークにより、 T_s が不明瞭であった。VP2 ガラスの発熱ピークは、約 420°C (T_{c1}) と約 490°C (T_{c2}) の2か所に認められ、 T_{c1} の発熱ピークの方が T_{c2} より大きかった。2つの発熱ピークは、2種類の結晶が析出することを示唆した結果であり、 T_{c2} での結晶析出量の方が T_{c1} より多いと考えられる。VP3 ガラスでは、約 420°C の T_{c1} の発熱ピークのみで、約 490°C の T_{c2} の発熱ピークは消滅した。 V_2O_5 含有量の減少(P_2O_5

第3章 V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす基本組成の影響

含有量の増加)によって、 T_{c2} での結晶化が防止された。さらに V_2O_5 含有量を減少し、 P_2O_5 含有量を増加させた VP4(70 V_2O_5 -30 P_2O_5)のガラスでは、約 420°Cの T_{c1} の発熱ピークも消滅し、結晶化が防止された。また、約 350°Cで T_s が観測されるようになった。VP2 と VP3 のガラスでは、 T_g と M_g は低かったが、結晶化によって良好な流動性は得られなかった。VP4 ガラスでは、結晶化を防止でき、しかも T_g 、 M_g 及び T_s が比較的低くかったので、良好な軟化流動性が得られた。さらに V_2O_5 含有量を減少し、 P_2O_5 含有量を増加させた VP5(65 V_2O_5 -35 P_2O_5)、VP6(60 V_2O_5 -40 P_2O_5)、及び VP7(50 V_2O_5 -50 P_2O_5)のガラスにおいても、結晶化は認められず、 T_s が観測されるようになったが、 V_2O_5 含有量の減少(P_2O_5 含有量の増加)にともなって T_s が高温化した。検討した表 3.1 のガラスの中では、VP4(70 V_2O_5 -30 P_2O_5)が最も低温で軟化流動する V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスであった。

図 3.2 に作製したガラスの組成と熱膨張特性の関係を示す。各ガラスの熱膨張曲線より求めた転移温度 T_g と変形温度 T_d は、 V_2O_5 含有量の増加(P_2O_5 含有量の減少)によって低下し、その低下率は V_2O_5 が 70mol %を超える結晶化組成領域で小さくなった。 V_2O_5 が 70mol %当たりを境に、ガラス状態やその結合状態が異なっている可能性が有るものと考えられる。一方、熱膨張係数 α は、組成による変化が小さく、約 $80 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ とほぼ一定であった。一般的なガラスでは、 T_g や T_d が低温化すると、 α が大きくなる傾向を示す。これに対し、この V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスでは、平島らの報告^{4,5)}にもあるが、このような傾向は認められず、このガラス特有の物性であると言える。この原因については、このガラス特有の構造が起因しているものと考えられる。これに関しては、後節のガラス構造の検討の際に考察する。

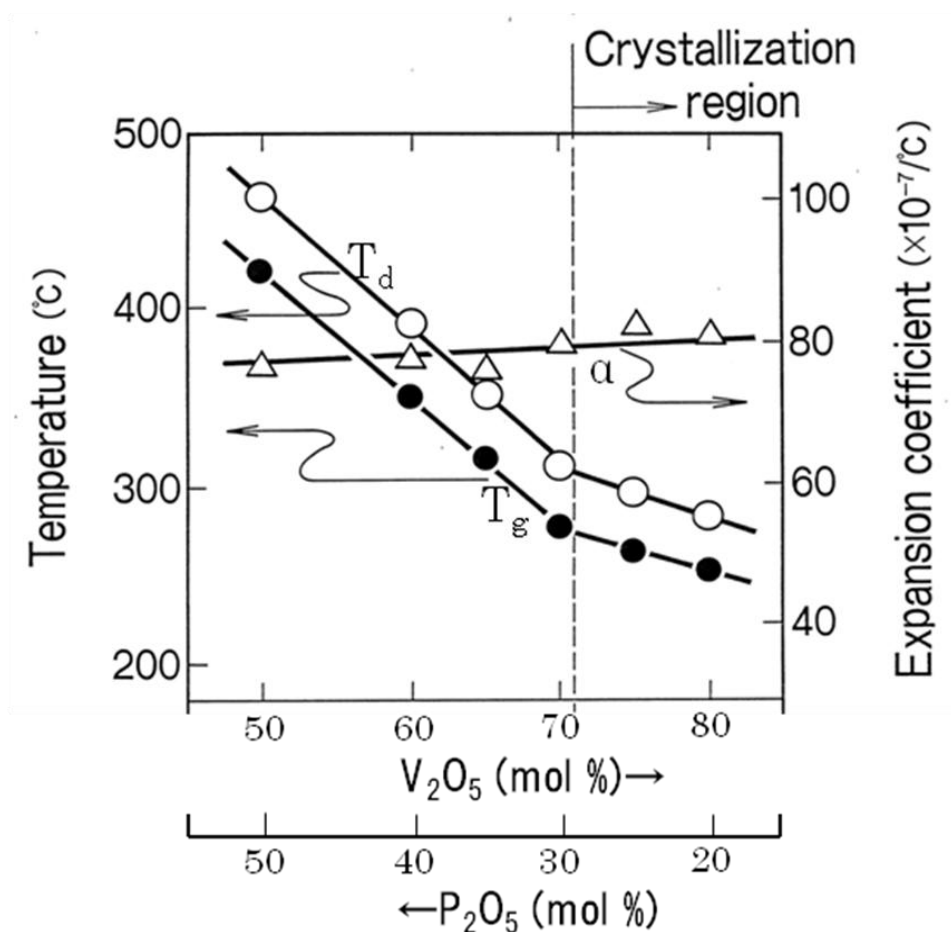


Fig. 3.2 Composition dependence of the glass transition temperature (T_g), deformation temperature (T_d), and thermal expansion coefficient (α) in the V_2O_5 - P_2O_5 glass system.

(2) 機械的物性

図 3.3 に作製したガラスの組成と硬度の関係を示す。マイクロビッカース硬さ H_v は、先に述べた転移温度 T_g と変形温度 T_d とまったく同じ挙動を示し、 V_2O_5 含有量の増加(P_2O_5 含有量の減少)によって低下し、その低下率は V_2O_5 が 70mol % を越える結晶化組成領域で小さくなった。これは V_2O_5 が 70mol % 当たりを境にガラス状態やその結合状態に違いがあることを後押しする結果でもある。

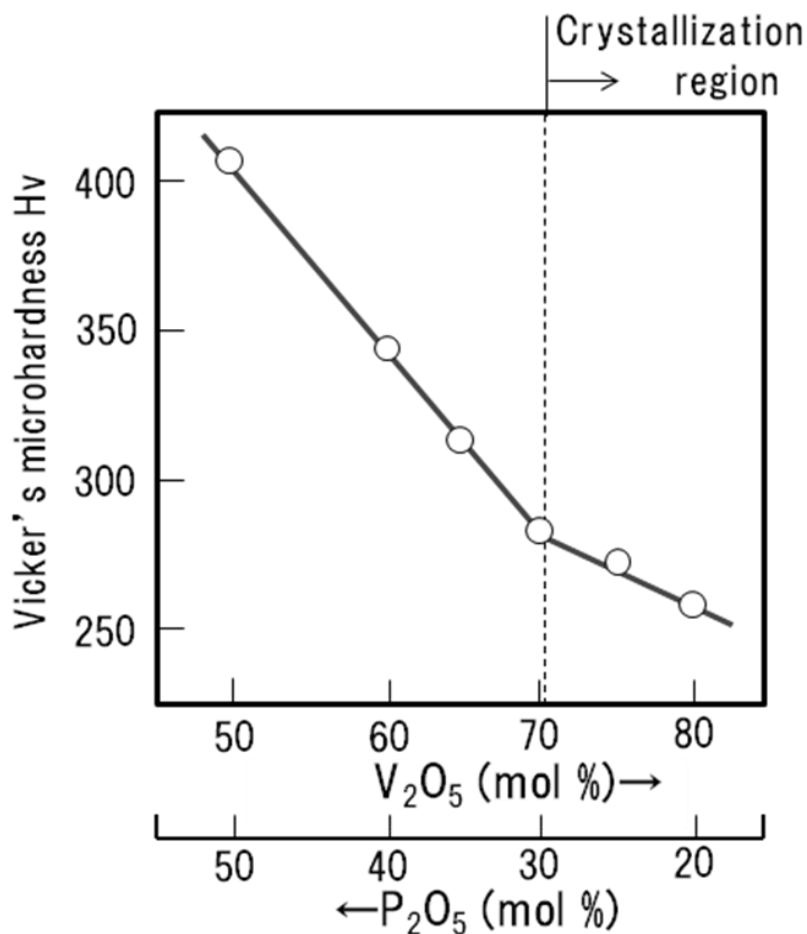


Fig. 3.3 Composition dependence of Vicker's microhardness in the V_2O_5 - P_2O_5 glass system.

(3) 化学的物性

図 3.4 に作製したガラスの組成と温水浸漬試験による重量減少率の関係を示す。また、図 3.5 に温水浸漬後のガラス表面を SEM 観察した結果を示す。温水での重量減少率は、 V_2O_5 含有量の増加(P_2O_5 含有量の減少)とともに顕著に増加した。特に V_2O_5 が 70mol %以上の結晶化組成領域及びその近傍では、耐水性が著しく乏しかった。これは、図 3.5 に示すガラス表面の浸食状態からも明らかである。 V_2O_5 が多いガラスでは、表面にひび割れした膜が見られる等、温水によって大きく浸食されていた。 V_2O_5 を少なくしたガラスでは、そのひび割れが少

第3章 V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす基本組成の影響

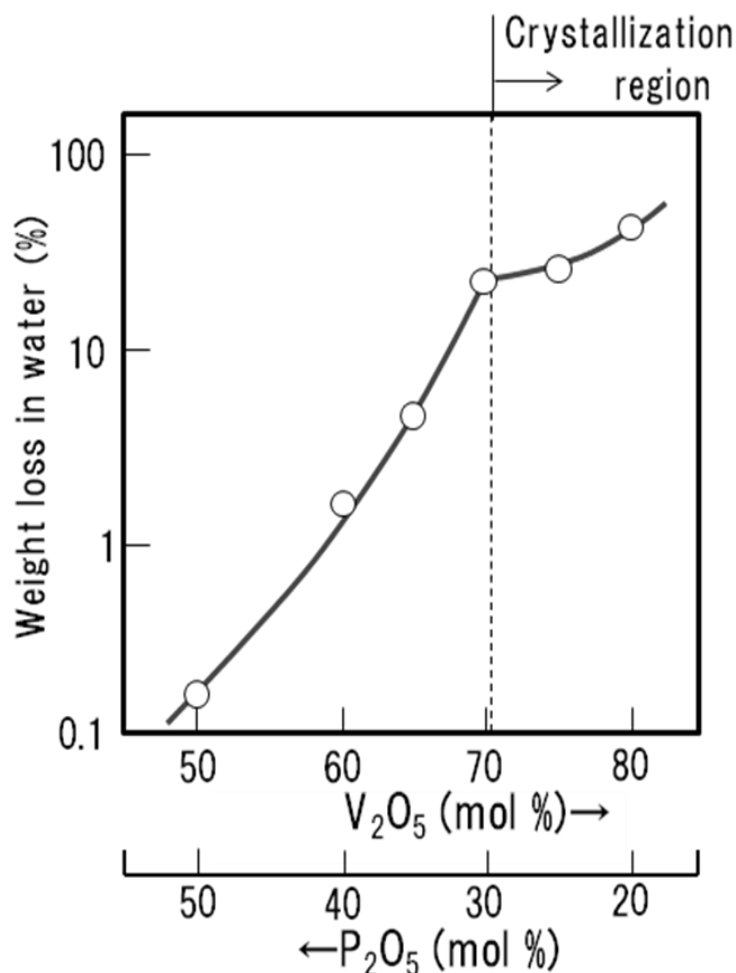


Fig. 3.4 Composition Dependence of the water resistance in the V_2O_5 - P_2O_5 glass system.

なくなり、VP7(50 V_2O_5 -50 P_2O_5)のガラスでは、表面の所々にくぼみが観察されるものの、研磨傷が残っており、温水へのガラス成分の溶出が少ないことが分かった。 V_2O_5 が多いガラス表面のひび割れは、試験直後には観察されず、乾燥後に発生することから、ガラス構造に入り込んだ水が蒸発したことが原因と考えられる。すなわち、 V_2O_5 が多いガラスほど、ガラス構造内部にまで水分子が浸入し、厚い水和層を生成しやすいものと考えられる。このひび割れした膜中のVとPをEDXで分析した結果、ガラス母材中のV/Pの比より大きいことが分かった。これは、ガラス構造中のVよりPの方が優先的に溶出しやすいことを示唆

第3章 V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす基本組成の影響

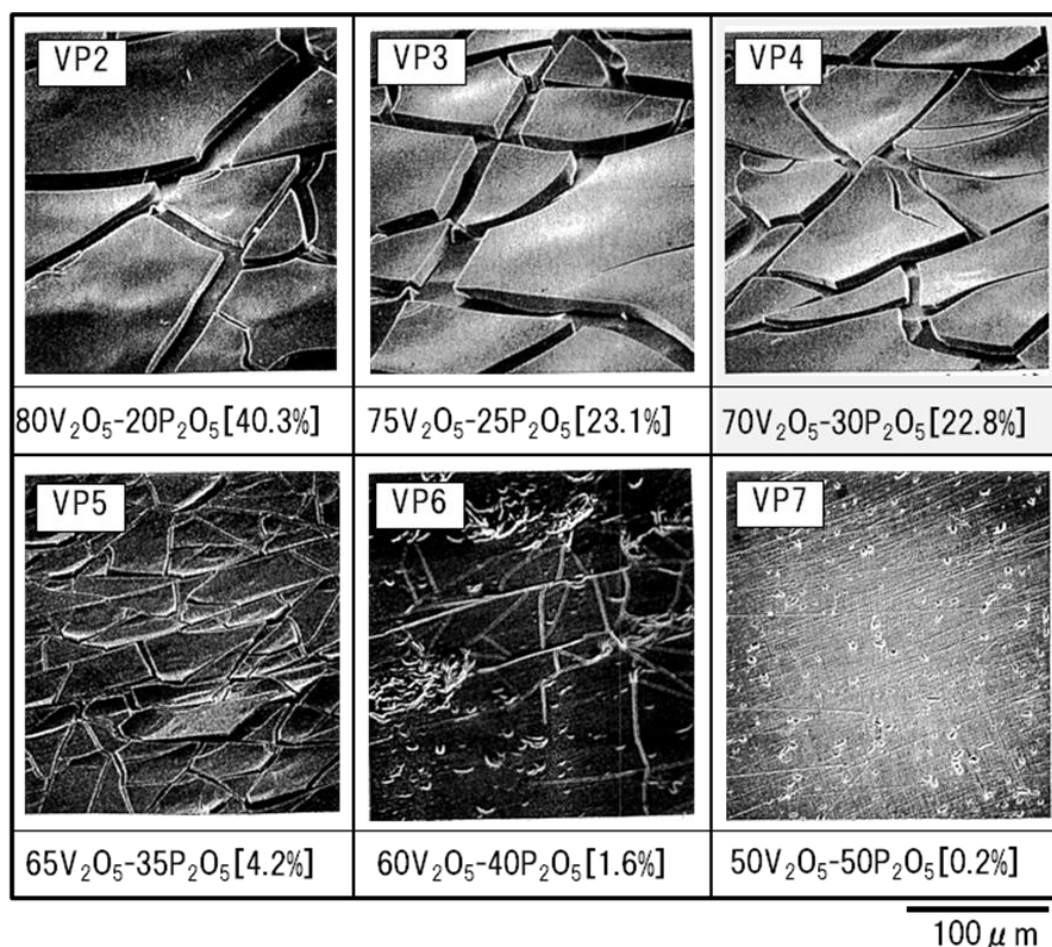


Fig. 3.5 Surfaces of V_2O_5 - P_2O_5 glasses eroded by water.
[]: Weight loss in water

した結果であり、これを確認するために、温水中に溶出した V と P を ICP で定量的に化学分析することにした。その結果を図 3.6 に示す。 V_2O_5 含有量の増加(P_2O_5 含有量の減少)とともに、ガラスからの V と P の溶出量は顕著に増加した。この傾向は、図 3.4 で示した温水浸漬試験による重量減少率の変化とよく対応している。温水中に溶出した V と P について、V/P のモル比をとり、ガラス組成の V/P と比較した。その結果を図 3.7 に示す。ガラス組成比 V/P=1 の VP7(50V₂O₅-50P₂O₅)ガラスでは、温水溶出比もほぼ V/P=1 であり、ガラス組成に対して均一に浸食されることが分かった。 V_2O_5 含有量の増加(P_2O_5 含有量の減

第3章 V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす基本組成の影響

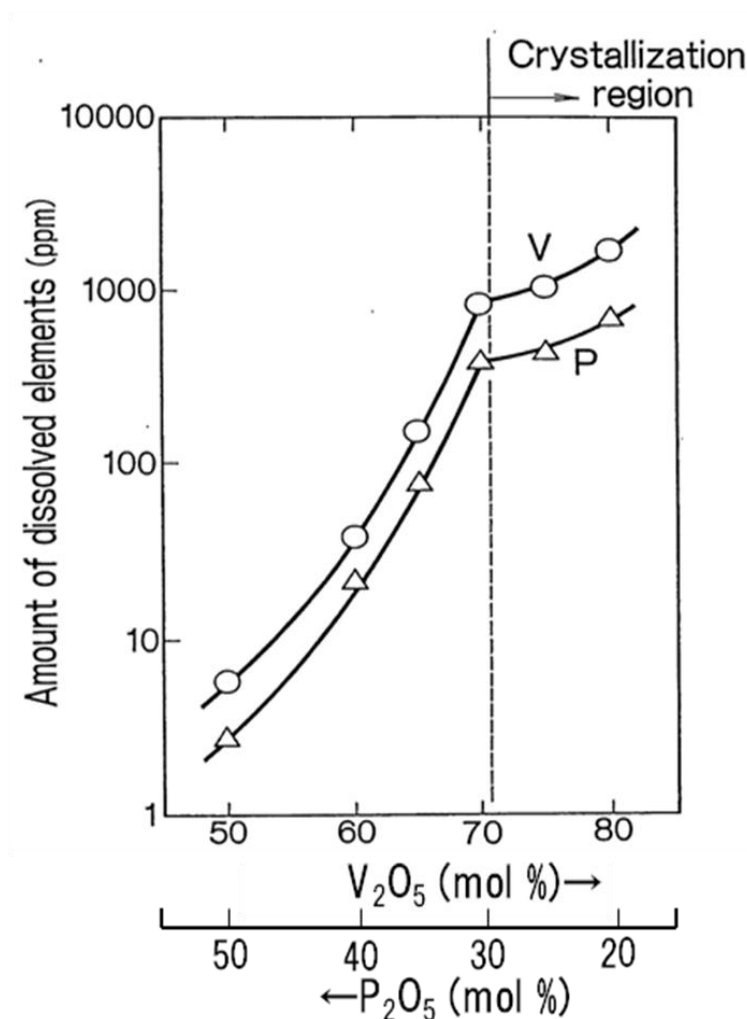


Fig. 3.6 Composition dependence of the amount of dissolved elements into water in the V_2O_5 - P_2O_5 glass system.

少)によって、温水溶出比の V/P は、ガラス組成比の V/P より小さくなり、両者の差は、 V_2O_5 が多いガラスほど増加した。これは、 V_2O_5 が多いガラスほど、 P_2O_5 が少ないが、 P が溶出しやすいということである。これによって、ひび割れした膜中の V/P がガラス組成よりも大きくなったものと考えられる。また、 V_2O_5 含有量が 50~70mol %の範囲では、温水溶出比がほぼ $V/P=1$ であることは大変興味深い。これは、ガラス構造で V_2O_5 と P_2O_5 が結合している箇所、すなわち $V-O-P$ の結合箇所が優先的に浸食されることが考えられる。しかし、 $V-O-P$ の結合箇所

第3章 V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす基本組成の影響

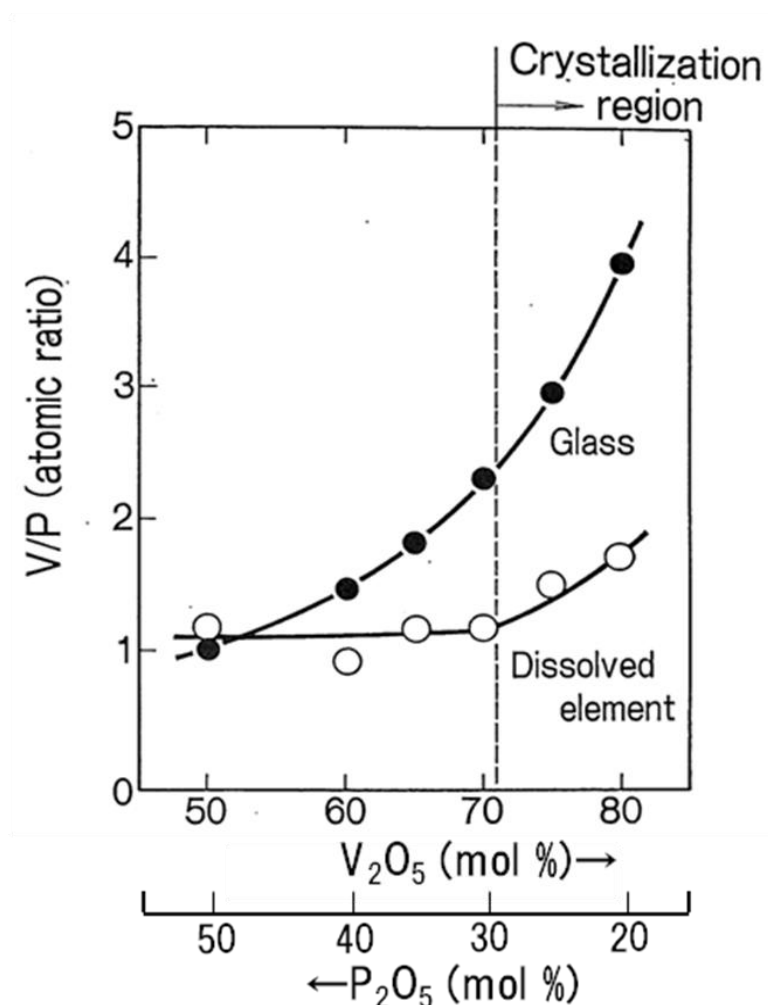


Fig. 3.7 Composition dependence of V/P atomic ratio of dissolved elements into water in the V_2O_5 - P_2O_5 glass system.

が多い VP7(50 V_2O_5 -50 P_2O_5)ガラスが、検討したガラスの中では、最も耐水性が良好であった。これは、 V_2O_5 が多いガラスほどガラス構造が開放的であり、その構造内に水分子が容易に入り込み、P と結合し、その P が溶出するとともにガラス構造が崩壊するものと考えられる。このために、重量減少率が非常に大きかったものと思われる。一方、 P_2O_5 を増加したガラスでは、水分子がガラス構造内に入り込みにくくなり、ガラス表面から浸食されるようになるので、耐水性が向上したものと推察される。 V_2O_5 が 70mol %を超えるガラス組成では、温水溶出比 V/P が増加するが、これはガラス構造の崩壊とそれによるガラス成分

第3章 V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす基本組成の影響

の溶出が顕著に起こるためであると考えられる。

以上より、70 V_2O_5 -30 P_2O_5 のVP4ガラスでは、結晶化を防止でき、特性温度が低いことから、低温での軟化流動性は良好ではあったが、耐水性が非常に悪いことが分かった。この原因を明らかにするために、次にガラス組成によるガラス構造の変化を調べた。

3.3.2 ガラス構造の検討

図 3.8 に作製したガラスの IR スペクトルを示す。比較のため、図 3.8 に非晶質 V_2O_5 、 β - $VOPO_4$ 及び $(VO)_2P_2O_7$ 結晶の IR スペクトルも示す。また、図 3.9 に層

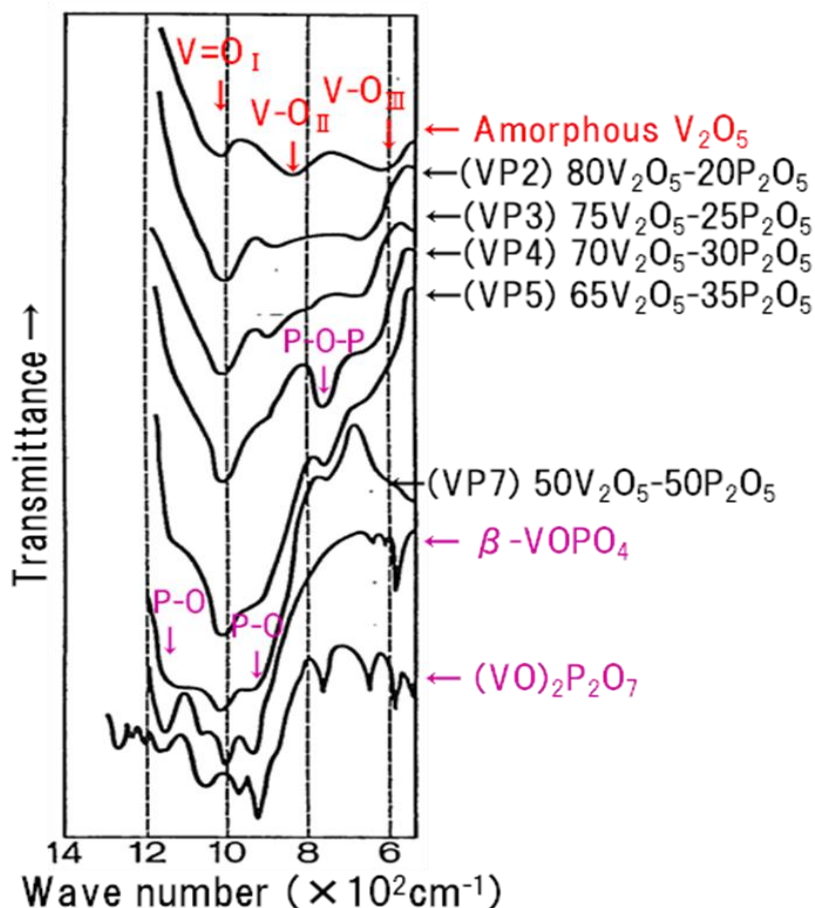


Fig. 3.8 Infrared spectra of V_2O_5 - P_2O_5 glasses as well as amorphous V_2O_5 , crystal $(VO)_2P_2O_7$ and $(VO)_2P_2O_7$.

第3章 V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす基本組成の影響

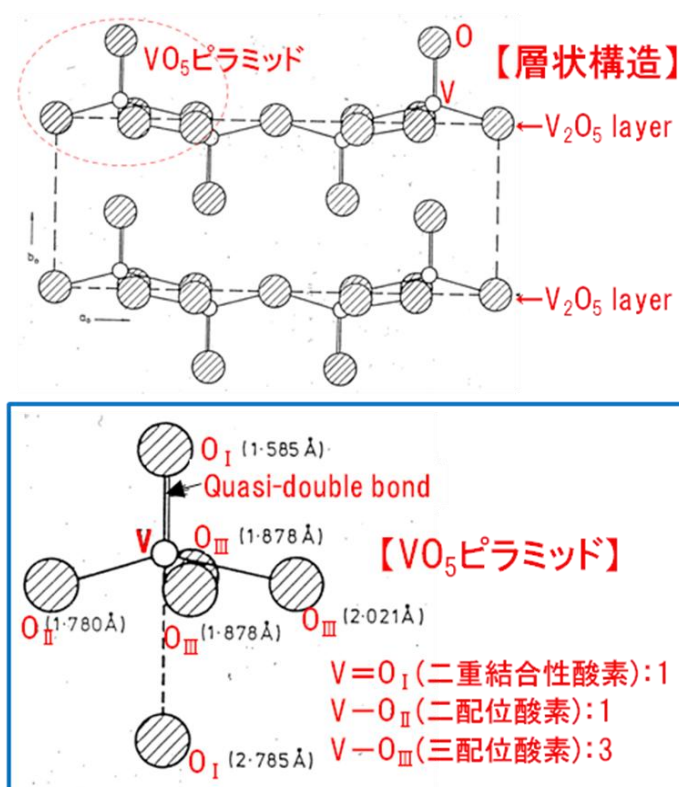


Fig. 3.9 Crystal structure of orthorhombic V_2O_5 .

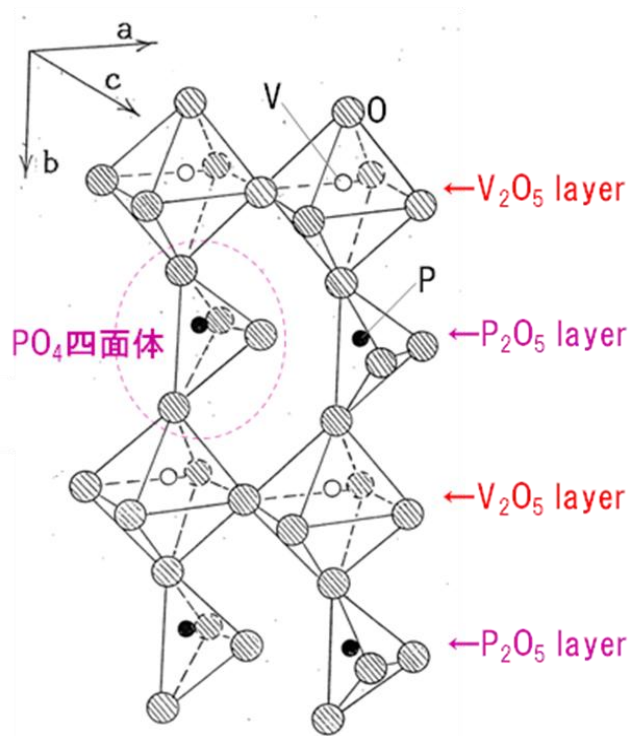


Fig. 3.10 Crystal structure of β -VOPO₄.

第3章 V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす基本組成の影響

状構造を有する V_2O_5 結晶の構造モデル図、及び図 3.10 に β -VOPO₄ 結晶の構造モデル図を示す。非晶質 V_2O_5 は、 V_2O_5 結晶の層間を広げたような構造を有し、その IR スペクトルは V_2O_5 結晶に類似している^{7,8)}。非晶質 V_2O_5 の IR スペクトルにおいて、約 1020cm^{-1} の吸収は $V=O_I$ 結合の伸縮振動、約 820cm^{-1} の吸収は約 $1.8\text{\AA}$ の距離を持つ $V-O_{II}$ 結合の伸縮振動、及び約 600cm^{-1} の吸収は約 $2.0\text{\AA}$ の距離を持つ $V-O_{III}$ 結合の伸縮振動によるものとされている⁷⁻⁹⁾。 β -VOPO₄ 結晶の IR スペクトルでは、約 1150cm^{-1} 、約 1050cm^{-1} 及び約 940cm^{-1} の吸収は $P-O$ 結合の非対称伸縮振動、及び約 1000cm^{-1} の吸収は $V=O_I$ 結合の伸縮振動によるものであることが知られている¹⁰⁻¹²⁾。また、 $(VO)_2P_2O_7$ 結晶の IR スペクトルでは、 $1300\sim 1100\text{cm}^{-1}$ の範囲にある吸収は PO_3 結合の非対称伸縮振動、約 1050cm^{-1} の吸収は PO_3 結合の対称伸縮振動、約 980cm^{-1} の吸収は $V=O_I$ 結合の伸縮振動、約 930cm^{-1} の吸収は $P-O-P$ 結合の非対称伸縮振動、及び約 740cm^{-1} の吸収は $P-O-P$ 結合の対称伸縮振動によるものと報告されている^{11,12)}。VP2($80V_2O_5$ - $20P_2O_5$)ガラスと VP3($75V_2O_5$ - $25P_2O_5$)ガラスは、非晶質 V_2O_5 と類似した IR スペクトルを示すことから、同様な層状構造を有することが考えられる。また、約 820cm^{-1} と約 600cm^{-1} の吸収が非晶質 V_2O_5 に比べて高波数側へシフトしていることは、 P_2O_5 を含有することによって、 $V-O_{II}$ 結合や $V-O_{III}$ 結合が強くなっていることを示唆している。さらに V_2O_5 含有量を少なくし、 P_2O_5 含有量を多くすると、IR スペクトルには大きな変化が認められるようになる。VP4($70V_2O_5$ - $30P_2O_5$)ガラスでは、新たに約 750cm^{-1} に大きな吸収が出現した。この吸収は、 $(VO)_2P_2O_7$ 結晶の IR スペクトルとの比較により、 $P-O-P$ 結合の対称伸縮振動によるものであると考えられる。このような $P-O-P$ 結合は、水分の関与により $P-OH$ $HO-P$ のように容易に切断される¹³⁾。VP5($65V_2O_5$ - $35P_2O_5$)ガラスでは、この約 750cm^{-1} の吸収が小さくなる一方で、 1150cm^{-1} 及び 920cm^{-1} 付近に新たな吸収が

第3章 V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす基本組成の影響

出現し始めた。そして、VP7($50V_2O_5$ - $50P_2O_5$)ガラスでは、さらに約 750cm^{-1} の吸収が小さくなり、 1150cm^{-1} 及び 920cm^{-1} 付近の吸収が大きくなって、 β -VOPO₄ 結晶の IR スペクトルに類似したものになった。これらの結果から、 P_2O_5 含有量を増加させていくと、VP7 ガラスのように β -VOPO₄ 結晶に類似した非晶質構造に近づいていくものと考えられる。

非晶質 V_2O_5 は、水分子が浸入できる空間を有する層状構造をとること、この V_2O_5 層間に水分子が浸入すると構造破壊が起こり、 V_2O_5 層がはがれ落ちるようにして水に溶解することが知られている^{8, 14~16)}。したがって、上記 IR スペクトルの結果から、非晶質 V_2O_5 と同様な構造を有すると考えられる VP2($80V_2O_5$ - $20P_2O_5$)ガラスと VP3($75V_2O_5$ - $25P_2O_5$)ガラスにおいても、同じメカニズムでガラス構造内に水分子が浸入し、図 3.5 で示したように大きくひび割れした膜が発生したものと思われる。また、非晶質 V_2O_5 は、結晶化を起こしやすいことから、類似の構造を有する VP2 ガラスや VP3 ガラスが結晶化を起こしやすいことも説明できる。 P_2O_5 含有量を増加させていくと、IR スペクトルの変化から非晶質 V_2O_5 に類似した層状構造から β -VOPO₄ 結晶に類似した非晶質構造へ変化すると考えられる。 β -VOPO₄ 結晶は三次元的な網目構造をとる¹⁰⁾ために、その結晶構造内には水分子は入り込みにくくなる。したがって、図 3.5 で示したように P_2O_5 含有量が多くなると、耐水性が向上したものと考えられる。また、ガラス組成による熱膨張係数 α の変化が小さい原因は、この構造変化によるものであると思われる。

以上の知見より、 V_2O_5 を多く含む V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスは、図 3.11 に示すような開放的な層状構造を有するために、水分子が容易に層間に入り込み、その層間をつなぎ留めている PO₄ 四面体に作用することが予想される。これにより、層間の PO₄ 四面体が遊離し、層が剥離するように、ガラス構造が崩壊す

第3章 V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす基本組成の影響

るものと考えられる。

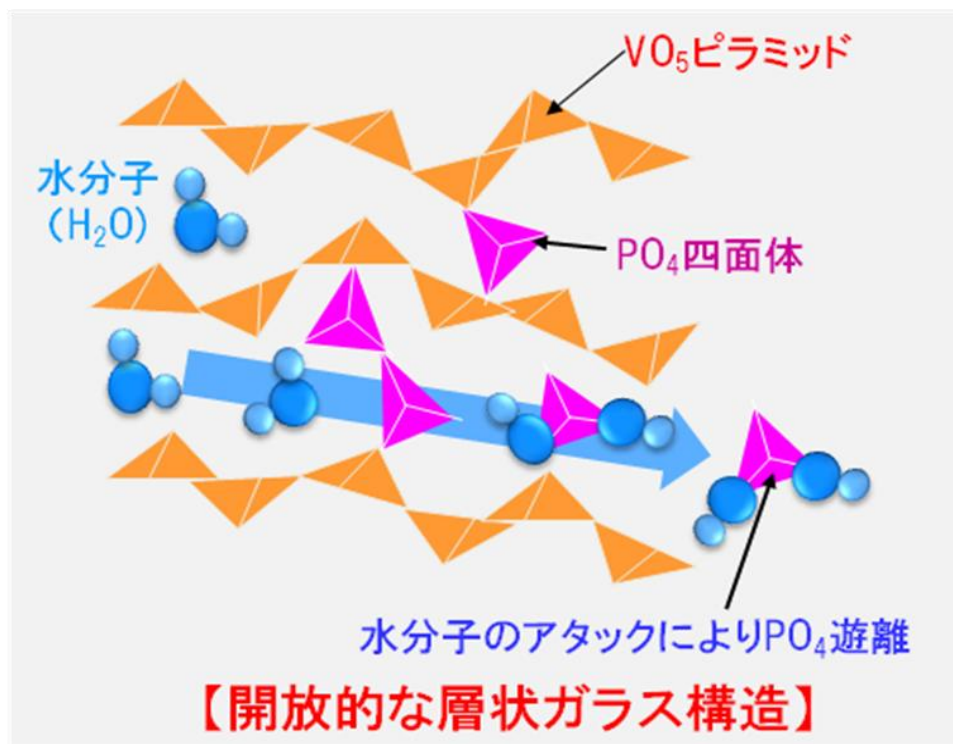


Fig. 3.11 Structure model of V_2O_5 - P_2O_5 glass.

3.4 まとめ

以上より、 V_2O_5 と P_2O_5 の組成比を選ぶことによって、この系のガラスの耐水性を向上できることが分かった。しかし、 V_2O_5 含有量の減少と P_2O_5 含有量の増加は、図 3.1 や図 3.2 で示したようにガラスの特性温度を上昇させる問題がある。低温気密封止用の低融点ガラスとしては、結晶化を起こさず、特性温度が極力低いことが望ましい。この点からは、作製したガラスの中で VP4(70 V_2O_5 -30 P_2O_5)ガラスが最も好ましい。しかし、このガラスの耐水性は大変乏しく、その点を大きく改善しなければ、工学的応用展開は難しい。VP4 ガラスは、図 3.5 で示したように、VP2(80 V_2O_5 -20 P_2O_5)ガラスと VP3(75 V_2O_5 -25 P_2O_5)ガラスの浸食状態と

第3章 V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす基本組成の影響

ほぼ同じであることから、非晶質 V_2O_5 と同様な層状構造をある程度維持していることが考えられる。さらに図 3.8 の IR スペクトルで約 750cm^{-1} の吸収が大きいため、水分子によって切断されやすい $P-O-P$ 結合がガラス構造内に多数存在していることが考えられる。このため、 V_2O_5 と P_2O_5 の二元系では、低温流動性と耐水性向上の両立は難しく、次の第4章では、少量添加で P_2O_5 含有量の増加と同じような構造変化をもたらす、かつそれによって耐水性を改良できる添加成分の探索と検討を実施した。

3.5 参考文献

- 1) E. P. Denton, H. Rawson, and J. E. Stanworth, *Nature* 173 (1954) 1030
- 2) E. P. Denton, H. Rawson, and J. E. Stanworth, *J. Electrochem. Soc.*, 104(1957)207
- 3) G. S. Linseley, *J. Non-Cryst. Solids*, 4(1970)208
- 4) 平島碩, 三橋実, 吉田哲郎, 窯協, 90(1982)411
- 5) H. Hirashima, K. Nishi and T. Yoshida, *J. Am. Ceram. Soc.*, 66(1983)704
- 6) T. Naitoh, T. Namekawa, S. Yamada, and K. Maeda, *J. Ceram. Soc. Jpn. Inter. Ed.*, 97 (1989) 822
- 7) H. G. Bachmann, F. R. Ahmed and W. H. Brarnes, *Z. Krist.*, 115(1961)110
- 8) L. Rivoalen, A. Revcolevschi, J. Livage and R. Collongues, *J. Non-cryst. Solids*, 21(1976)171
- 9) 平島碩, 小山孝隆司, 吉田哲郎, 窯協, 93(1985)554
- 10) R. N. Bhargava and R. A. Condrate, *Appl. Spectrosc.*, 31(1977)230
- 11) T. P. Moser and G. L. Schrader, *J. Catalysis*, 92(1985)216
- 12) E. Bordes and P. Courtine, *J. Catalysis*, 57(1979)236
- 13) F. A. Cotton and G. Wilkinson, 無機化学(上), 中原訳、培風館(1979)452

第3章 V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす基本組成の影響

- 14) J. Livage, P. Pineau, M. C. Leroy and M. Mickaud, Phys. Status Solidi A, 39(1977)73
- 15) A. C. Wright, Philos. Mag. B, 30(1984)L23
- 16) J. Livage, Mat. Res. Soc. Sym. Proc., 32(1984)125

第4章

V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスの物性及び構造に及ぼす 添加物の影響

4.1 はじめに

前第3章において、 V_2O_5 と P_2O_5 からなる二元系低融点ガラスを検討した結果、VP4(70 V_2O_5 -30 P_2O_5)ガラスで結晶化を防止し、良好な低温流動性を得られた。しかし、そのVP4ガラスは、耐水性が著しく乏しく、低温気密封止へ応用展開できるものではなかった。その耐水性は、 V_2O_5 含有量の減少(P_2O_5 含有量の増加)によるガラス構造の変化によって大きく向上したが、一方で特性温度が上昇し、低温での軟化流動性が低下した。すなわち、 V_2O_5 と P_2O_5 の二元系では、低温流動性と耐水性向上の両立は難しかった。

そこで、本第4章では、良好な低温流動性を有するが、耐水性に乏しいVP4(70 V_2O_5 -30 P_2O_5)ガラス組成に第3成分を添加し、その添加物が作製したガラスの熱的、機械的、及び化学的な緒物性に及ぼす影響、特に耐水性と特性温度に与える影響について検討した。また、その添加物がガラス構造へ及ぼす影響についても検討した^{1,2)}。

添加物としては、 V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスの耐水性向上に効果があると報告されている Fe_2O_3 ³⁾をはじめ、 V_2O_5 とガラス化する TeO_2 、 GeO_2 、 BaO 、 PbO 等⁴⁾、一般のガラスの耐水性向上物質である ZnO 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 等^{5,6)}、水分吸着量の低減が期待できる非対称イオンを含む物質である Bi_2O_3 、 SnO_2 、 CdO 等^{7,8)}を選
択した。具体的には、VP4(70 V_2O_5 -30 P_2O_5)ガラス組成の添加物として BaO 、 MgO 、

第4章 V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす添加物の影響

ZnO 、 PbO 、 CdO 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 Bi_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Sb_2O_3 、 GeO_2 、 SnO_2 、 TeO_2 、 TiO_2 及び ZrO_2 の15種類を検討した。なお、添加物の選択に当たっては、 PbO と CdO はRoHS指令やREACH規則に記載されている環境規制物質であるが、従来からの各種低融点ガラスの主成分や添加成分として検討されたり、使われたりした経緯があり^{9~21)}、 V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスの添加物としても、その物性や構造に与える影響を調べておくことは重要である。

4.2 実験

上記添加物をそれぞれ1mol%含有した70 V_2O_5 -30 P_2O_5 ガラスを15種類作製した。添加量を1mol%としたのは、極力結晶化させずに、特性温度を上昇させないようにするためである。また、極力少ない量で耐水性を向上できる添加物を探し出すためである。これらのガラスの作製方法は、第3章で作製したガラスと同じ条件とした。すなわち、第2章で述べたとおり、アルミナルツボを用いて、大気中1050℃で2時間の熔融条件で作製した。ガラス化の判定は、目視により失透していないこと、光学顕微鏡観察により均質であること、及びX線回折により鋭い回折ピークが認められないことによった。

ガラス化が確認できた添加物含有70 V_2O_5 -30 P_2O_5 ガラスについては、歪取り後に立方体に加工し、まずは温水浸漬試験を実施した。耐水性に対して、添加物の有効性が確認できたガラスは、さらにその添加量を増加させた70 V_2O_5 -30 P_2O_5 ガラスを作製し、同様に温水浸漬試験を行い、添加量が耐水性に与える影響を調べた。そして、なるべく少量の添加物で耐水性が改善できる可能性があるガラスを選定して、示差熱分析、熱膨張計測、硬さ測定、IR吸収スペクトル測定、Vイオンの還元イオン分率測定、X線光電子スペクトル測定、及び密度測定を実施した^{1, 2)}。

第4章 V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす添加物の影響

4.3 結果及び考察

4.3.1 ガラスの物性

(1) 化学的物性

BaO、MgO、ZnO、PbO、CdO、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 Bi_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Sb_2O_3 、 GeO_2 、 SnO_2 、 TeO_2 、 TiO_2 及び ZrO_2 のどの添加物を含有した $70V_2O_5$ - $30P_2O_5$ ガラスも無添加の $70V_2O_5$ - $30P_2O_5$ ガラスと同様に問題なくガラス化することができた。また、作製したガラスの歪取りを実施するために、示差熱分析(DTA)によって転移点 T_g を測定した。どのガラスの T_g も無添加の場合とあまり変わらなかった。これは、添加量が 1mol % と少量であったためであると考えられる。測定した T_g をもとに、それぞれのガラスを歪取りし、加工後に温水浸漬試験を実施した。

Table 4.1 Water resistance of $70V_2O_5$ - $30P_2O_5$ glasses added with 1mol % of various additives.

No.	Additive	Weight loss in water (wt.%)
1	PbO	2.8
2	Sb_2O_3	4.2
3	Bi_2O_3	5.1
4	BaO	5.7
5	Fe_2O_3	6.0
6	TiO_2	6.8
7	ZnO	7.3
8	CdO	7.5
9	MgO	7.6
10	Al_2O_3	7.7
11	SnO_2	8.8
12	TeO_2	10.3
13	ZrO_2	11.1
14	B_2O_3	12.9
15	GeO_2	15.6
16	Free	22.8

第4章 V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす添加物の影響

表 4.1 にそれぞれの添加物を含有した $70V_2O_5$ - $30P_2O_5$ ガラスの温水浸漬試験における重量減少率を示す。なお、比較のため、無添加の $70V_2O_5$ - $30P_2O_5$ ガラスの重量減少率も掲載した。また、表中の添加物は、重量減少率が小さい順番、すなわち耐水性がよい順番に並べてある。検討したすべての添加物において、重量減少率を低減でき、耐水性を向上することができた。その中で、従来報告されている Fe_2O_3 ³⁾より耐水性向上効果がある添加物として、 PbO 、 Sb_2O_3 、 Bi_2O_3 及び BaO の 4 種類を挙げられる。これらの添加物について、さらに添加量を増やした $70V_2O_5$ - $30P_2O_5$ ガラスを作製し、温水浸漬試験を実施した。その重量減少率の変化を図 4.1 に示す。 PbO 、 Sb_2O_3 、 Bi_2O_3 及び BaO のどの添加物においても、そ

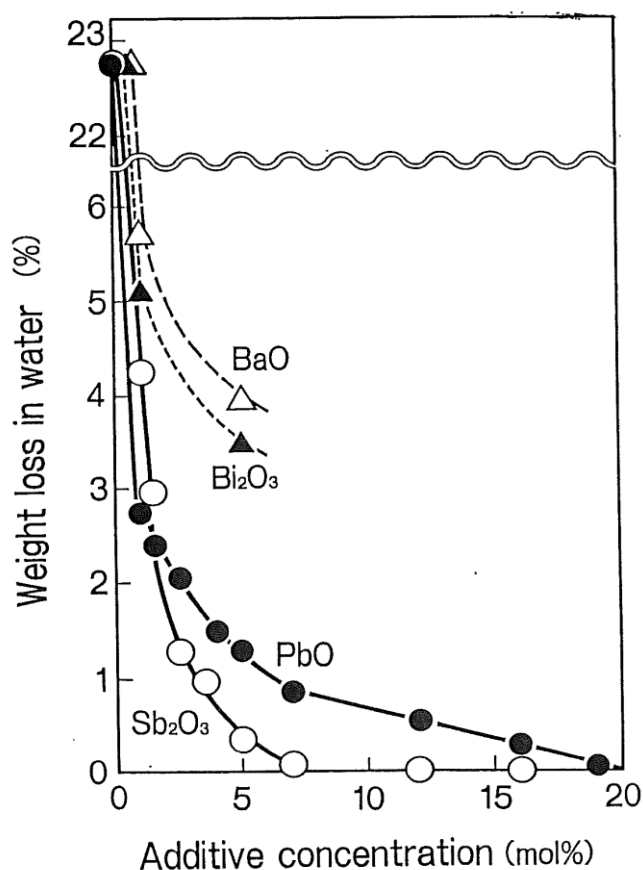


Fig. 4.1 Additive-concentration dependence of water resistance in $70V_2O_5$ - $30P_2O_5$ glasses added with PbO , Sb_2O_3 , Bi_2O_3 and BaO .

第 4 章 V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす添加物の影響

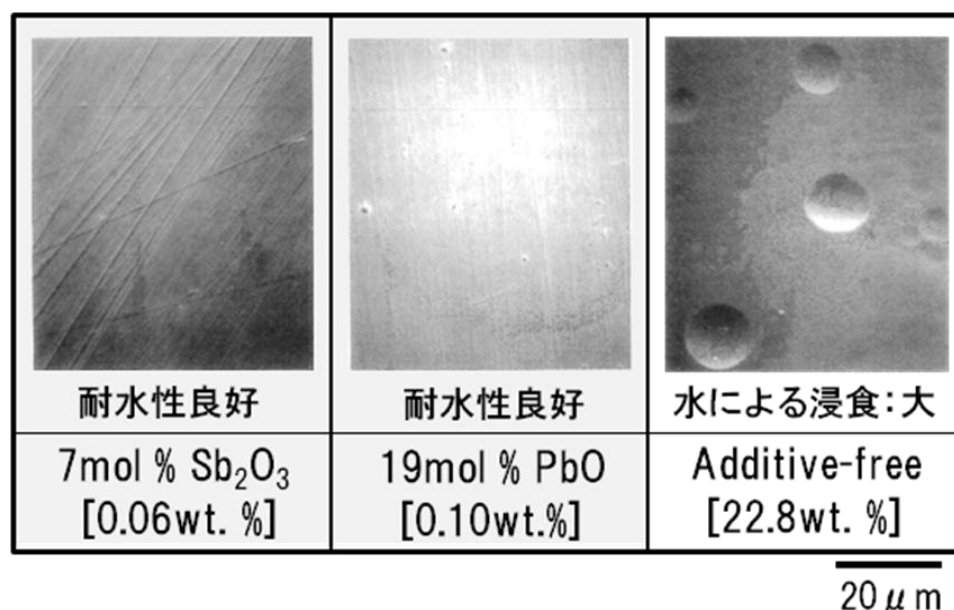


Fig. 4.2 Surfaces of $70V_2O_5$ - $30P_2O_5$ glasses added with 7mol.% of Sb_2O_3 and 19mol % of PbO soaked in water.

[]: Weight loss in water

の添加量の増加によって著しく重量減少率が低下した。その耐水性向上の効果は $Sb_2O_3 > PbO > Bi_2O_3 > BaO$ の順に大きく、特に Sb_2O_3 と PbO の添加が大変有効であった。 $70V_2O_5$ - $30P_2O_5$ ガラスにおいて、7mol %の Sb_2O_3 添加で重量減少率が 0.06wt. %、及び 19mol %の PbO の添加で重量減少率が 0.1wt. %とほぼ 0 近くにまで耐水性を向上することができた。そのときの表面状態を SEM 観察した。その結果を無添加の場合と比較して図 4.2 に示す。どちらのガラスとも研磨傷が残存しており、外観上、浸食されている様子は認められなかった。このことより、 Sb_2O_3 と PbO の添加は、 V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスの耐水性改善に大変有効であることが分った。

次に Sb_2O_3 及び PbO をそれぞれ添加した $70V_2O_5$ - $30P_2O_5$ ガラスにおいて、温水中への溶出メカニズムを調べるために、温水中に溶出したガラス構成元素の溶出量を化学分析した。図 4.3 に Sb_2O_3 及び PbO をそれぞれ添加した $70V_2O_5$ - $30P_2O_5$ ガラスから温水中へ溶出した陽イオン元素の化学分析結果を示す。

第4章 V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす添加物の影響

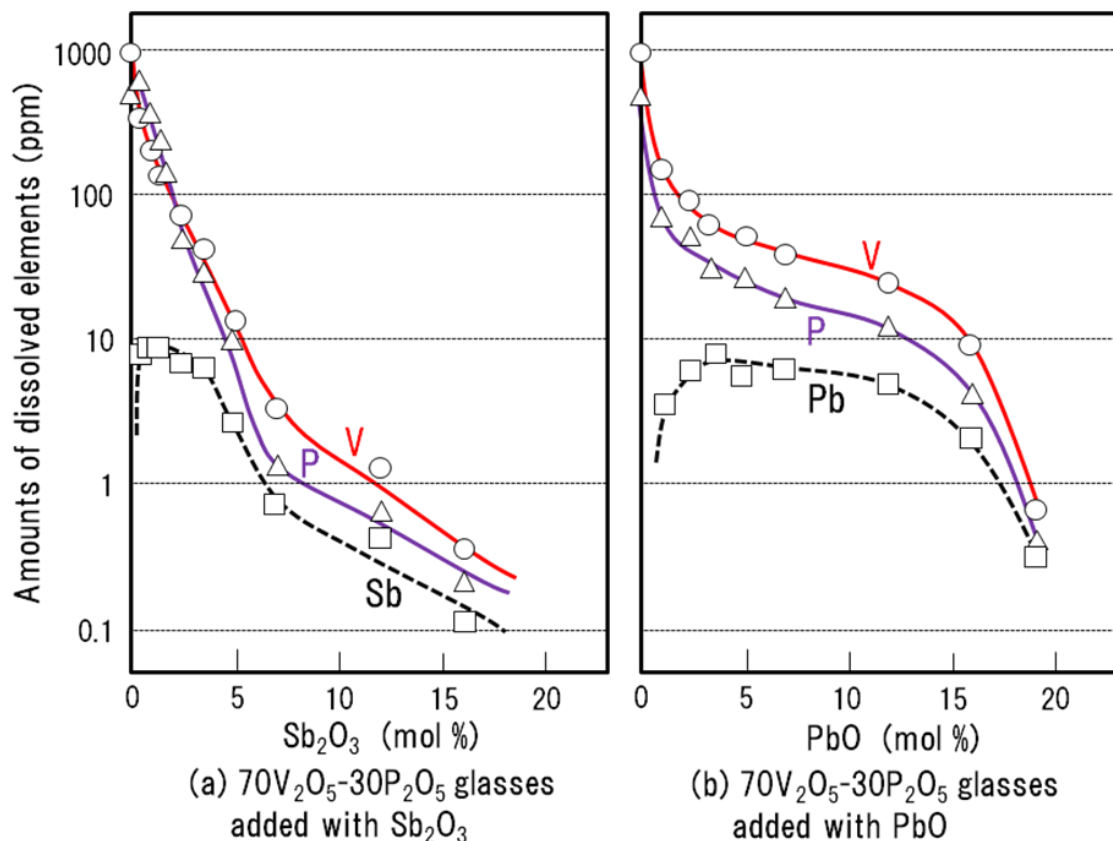


Fig. 4.3 Additive-concentration dependence of the amount of dissolved elements into water in 70V₂O₅-30P₂O₅ glasses added with Sb₂O₃ and PbO.

Sb_2O_3 の添加では、図 4.3(a)に示すように Sb_2O_3 添加量の増加とともに、V と P の溶出量は著しく減少し、7mol %以上の添加で溶出量の減少の度合いが小さくなった。また、無添加の場合には、V の溶出量は P の溶出を上回っていたが、 Sb_2O_3 が 0.5~2mol %の添加範囲では、V より P の溶出量が多くなった。さらに Sb_2O_3 の添加量を増加すると、無添加の場合と同様に V の溶出量が P の溶出量より多くなった。Sb の溶出量は、V と P の溶出量ほどではないが、 Sb_2O_3 添加量が約 4mol %までは多く、それ以上の添加では、V と P の溶出量と同様な傾向で減少した。PbO の添加では、図 4.3(b)に示すように PbO 添加量の増加とともに、V と P の溶出量は著しく減少し、4mol %以上の添加で溶出量の減少の度合いが

第4章 V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす添加物の影響

小さくなり、さらに 12mol %以上でその度合いが大きくなった。Pb の溶出量は、PbO 添加量が 4mol %までは増加し、それ以上の添加では、V と P の溶出量と同様な傾向で減少した。

Sb_2O_3 及び PbO の添加によって、どのような割合でガラス構成元素が温水中へ溶出するのかを調べるために、上記結果をもとに V と P の溶出割合(P/V)をモル比で求めた。図 4.4 に $70V_2O_5$ - $30P_2O_5$ ガラスにおける Sb_2O_3 及び PbO の添加量と溶出比 P/V の関係を示す。 Sb_2O_3 の添加では、その添加量が約 2mol %までは、溶出比 P/V は無添加の場合及びガラス組成比の P/V に比べて非常に大きかった。これは、 Sb_2O_3 の添加によって、重量減少率が著しく減少することから、ガラス主要構成元素である V の溶出が P に比べて飛躍的に抑制されたことを示唆され

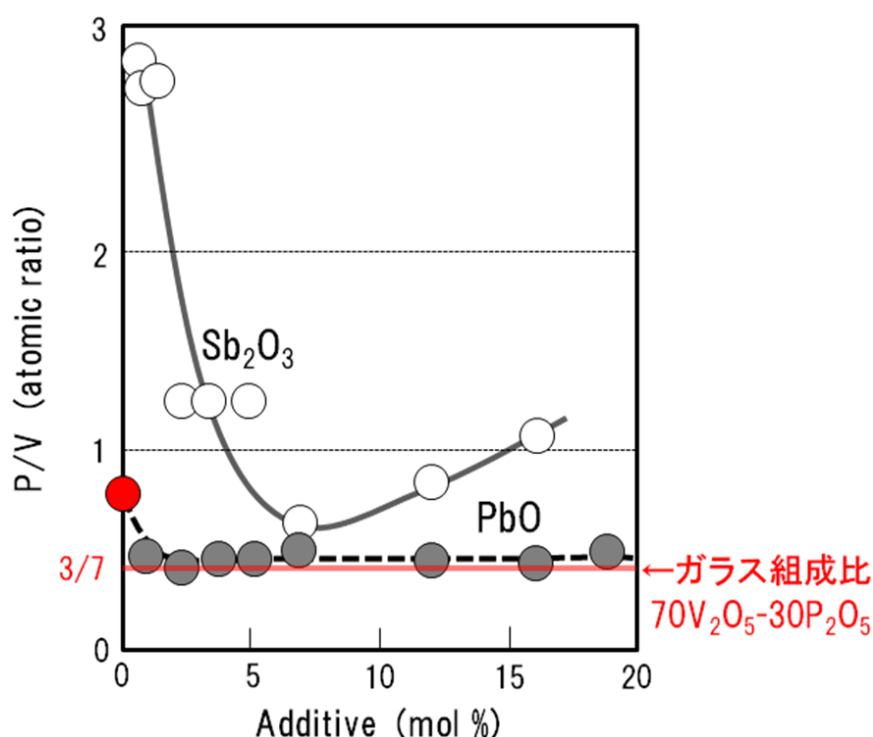


Fig. 4.4 Additive-concentration dependence of P/V atomic ratio of dissolved elements into water in $70V_2O_5$ - $30P_2O_5$ glasses added with Sb_2O_3 and PbO.

第4章 V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす添加物の影響

た結果である。 Sb_2O_3 添加量が約2mol %から約5mol %までの範囲では、溶出比 P/V は著しく小さくなり、この段階では V の溶出だけでなく P の溶出も大きく抑制されることが分かる。しかし、それでも、その溶出比 P/V は無添加の場合及びガラス組成比の P/V よりも大きく、 P よりも V への溶出抑制効果が大きいと言える。そして、約7mol %の添加では、溶出比 P/V はさらに小さくなり、ガラス組成比の P/V に近づく。すなわち、 Sb_2O_3 を7mol %添加した $70V_2O_5$ - $30P_2O_5$ ガラスでは、温水に対してほぼ均一に浸食されるようになる。しかし、7mol %の添加では、図4.2と図4.3(a)で示したとおり、重量減少率がほぼ0であり、しかも各構成元素の溶出量が少ないので、その浸食量は僅かなものであると予想される。 Sb_2O_3 添加量が7mol %を超えると、溶出比 P/V は再び大きくなる傾向が認められた。ただし、この領域では、各ガラス構成元素の溶出量が1ppm以下と極めて少ないことから分析精度にも問題があり、溶出比 P/V を厳密に議論することは難しいと思われる。一方、 PbO の添加では、溶出比 P/V は添加量によらず、ほぼ一定の値を示した。その値は、無添加の溶出比の約1/2であり、ガラス組成比の P/V に近いものであった。そのことから、 PbO の添加は、ガラス構造中の P の溶出を抑制する効果が大きく、それによって、前第3章で述べた $VP7(50V_2O_5$ - $50P_2O_5)$ ガラスと同様に、ほぼ均一に浸食されるようになることが分かった。そのことから、添加した PbO は、第3章の図3.11で示した PO_4 四面体と同様に層状構造の層間に存在しているものと思われる。

以上の結果より、 $70V_2O_5$ - $30P_2O_5$ ガラスは、 Sb_2O_3 と PbO の添加によって、ガラス構成元素の温水へ溶出量を著しく低減できることが分かった。また、 Sb_2O_3 の添加では特に V の溶出量低減、及び PbO の添加では特に P の溶出量低減に非常に大きく寄与することも分かった。これは、 Sb_2O_3 はガラス構造中の V に、 PbO はガラス構造中の P に大きく作用していることが考えられる。

第4章 V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす添加物の影響

(2) 熱的物性

図 4.5 に $70V_2O_5$ - $30P_2O_5$ ガラス、及びそのガラス組成に 7mol %の Sb_2O_3 と 19mol.%の PbO をそれぞれ添加し、耐水性を改善したガラスの示差熱分析(DTA) 曲線を示す。DTA 曲線から簡易的に求められる転移点 T_g 、屈伏点 M_g 及び軟化点 T_s は、 Sb_2O_3 や PbO の添加によって上昇したが、前第3章で説明した P_2O_5 含有量の増加に比べると、その温度上昇は大きなものではなかった。 PbO の添加では認められなかったが、 Sb_2O_3 の添加では結晶化による発熱ピーク T_c が約 $500^{\circ}C$ で観測された。このように、 Sb_2O_3 の添加では、結晶化が促進されたが、

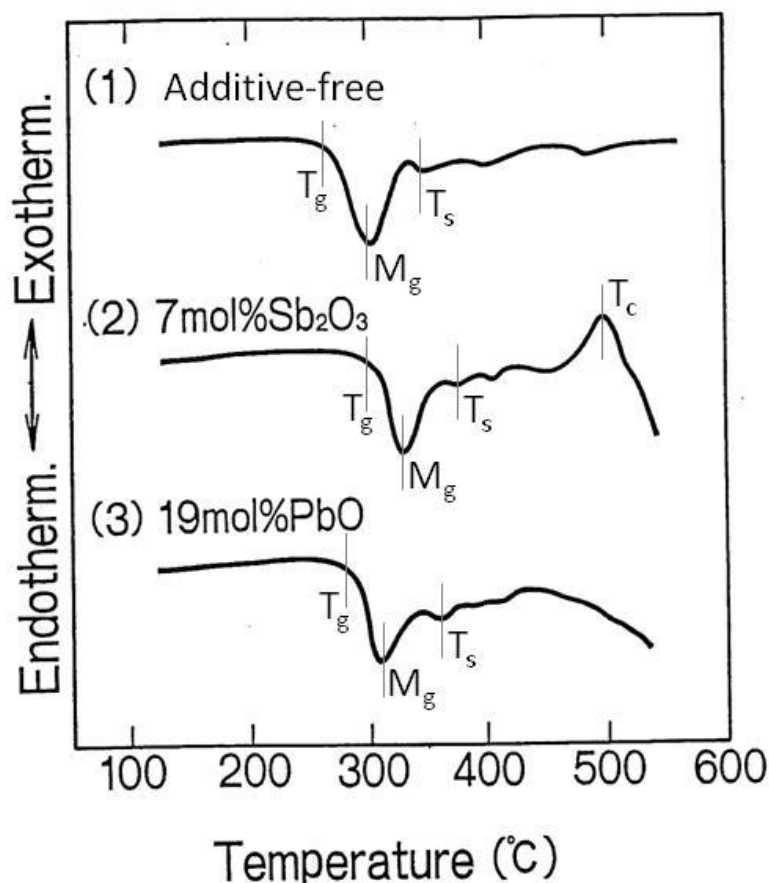


Fig. 4.5 DTA curves of $70V_2O_5$ - $30P_2O_5$ glasses added with Sb_2O_3 and PbO .

第4章 V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす添加物の影響

このガラスの T_s は約 370°C と低く、結晶化を起こさない 450°C 以下で、良好な流動性が得られた。低温気密封止用途には、この高温領域での結晶化は、軟化流動性に悪影響を及ぼすものではないので、あまり問題とはならないと考えられる。PbO の添加では、このような結晶化が発生しなかった。これは、PbO が V_2O_5 のガラス化成分であるためであると考えられる⁴⁾。

図 4.6 に $70V_2O_5$ - $30P_2O_5$ ガラスの Sb_2O_3 及び PbO の添加量と熱膨張特性の関係を示す。 Sb_2O_3 の添加では、熱膨張係数 α の変化は大変小さかったが、その添加量とともに変形温度 T_d が上昇した。しかし、その T_d の上昇は、16mol %の添加であっても約 50°C と比較的に小さく、低温気密封止用途には使用できる範囲で

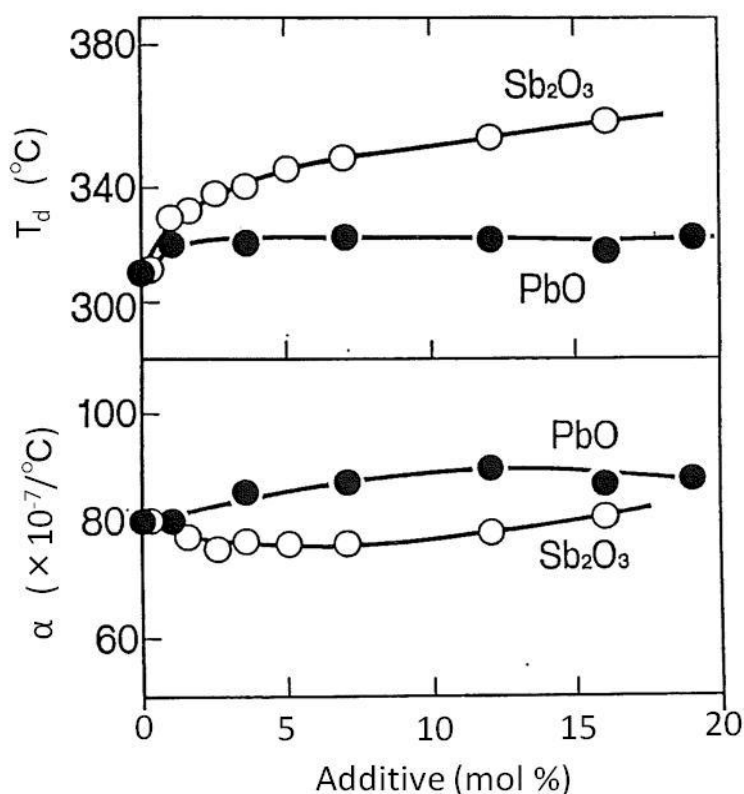


Fig. 4.6 Additive-concentration dependence of deformation temperature(T_d) and expansion coefficient(α) in $70V_2O_5$ - $30P_2O_5$ glasses added with Sb_2O_3 and PbO.

第4章 V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす添加物の影響

ある。これに対して、 PbO の添加では、 α は大きくなる傾向を示したが、 T_d の上昇は Sb_2O_3 の添加より少なかった。 Sb_2O_3 と PbO で熱的物性に多少の違いがあるのは、ガラス構造に与える影響が異なるためであると考えられる。

(3) 機械的物性

図 4.7 に $70V_2O_5$ - $30P_2O_5$ ガラスの Sb_2O_3 及び PbO の添加量とマイクロビッカース硬さ H_v の関係を示す。 Sb_2O_3 及び PbO の添加量に対するマイクロビッカース硬さ H_v の変化は、先に述べた変形温度 T_d の変化と同様な挙動を示した。すなわち、 Sb_2O_3 の添加では、その添加量の増加とともに H_v が大きくなり、機械的物性が向上した。一方、 PbO の添加では、その添加量の増加とともに僅かに H_v が増加する程度であったが、機械的物性が劣化する訳でなく、低温気密封止用途で問題になるものではない。

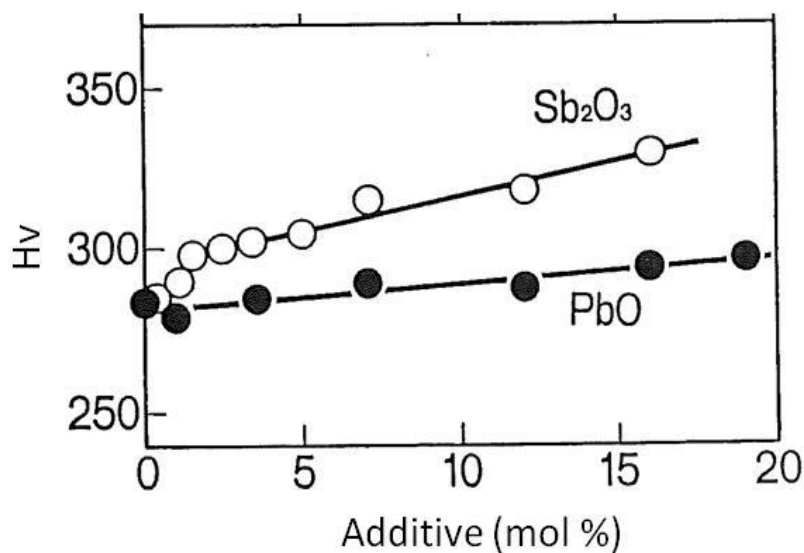


Fig. 4.7 Additive-concentration dependence of Vicker's microhardness(H_v) in $70V_2O_5$ - $30P_2O_5$ glasses added with Sb_2O_3 and PbO .

第4章 V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす添加物の影響

Sb_2O_3 の添加は、 PbO の添加より T_d や H_v が大きくなることから、ガラス構造の結合状態が PbO より Sb_2O_3 の方が強化されているものと予想される。このために、耐水性もより良好であったと考えられる。

以上より、耐水性が非常に悪い $70V_2O_5$ - $30P_2O_5$ ガラスに Sb_2O_3 或いは PbO を添加すると、その耐水性が飛躍的に向上することを見出した。また、それら添加による特性温度や熱膨張係数 α の上昇は小さく、低温気密封止用途にとっては大変有効である。また、機械的物性も向上させることができた。これらのメカニズムを解明するために、次に Sb_2O_3 及び PbO の添加物が V_2O_5 と P_2O_5 からなるガラス構造にどのような影響を及ぼすのかを検討した。

4.3.2 物性とガラス構造との関係

(1) IR スペクトル

V_2O_5 を多く含むガラスは、前第3章の図3.9で示した V_2O_5 結晶に類似した層状構造を形成すると言われている^{22~29)}。その層状構造は、ピラミッド型 VO_5 ユニットから構成されており、その VO_5 ユニットは V イオン1つに対して二重結合性酸素($V=O_I$)が1つ、2配位の酸素($V-O_{II}$)が1つ、及び3配位の酸素($V-O_{III}$)が3つからなる^{26~29)}。また、それぞれの V と O の結合間隔は、前第3章の図3.9で示した V_2O_5 結晶において、 $V=O_I$ 結合が 1.585Å 、 $V-O_{II}$ 結合が 1.780Å 、及び $V-O_{III}$ 結合が $1.878\sim 2.021\text{Å}$ である。3配位の酸素は、一般的なガラスでは考えにくい、ピラミッド型 VO_5 ユニットが稜及び頂点で結合した V_2O_5 結晶では存在し、3配位の $V-O_{III}$ の結合間隔は、2配位の $V-O_{II}$ より大きく、 $V-O_{III}$ の結合力は小さい^{26~29)}。さらに、 V_2O_5 結晶では、この $V-O_{III}$ の結合間隔より大きく、結合力が弱い $V\cdots O_I$ 結合(2.785Å)が存在し、これによって層状構造の層間をつなぎとめている。 V_2O_5 と P_2O_5 の二元系ガラスでは、 $[V_2O_5]>50\text{mol \%}$ の

第4章 V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす添加物の影響

ときに上記のような層状構造をとり、前第3章の図 3.10 で示した β - $VOPO_4$ 結晶のように、 PO_4 四面体が V_2O_5 結晶に似たピラミッド型 VO_5 ユニットの頂点に存在する二重結合性酸素($V=O_I$)の位置に存在していると考えられている^{26, 27, 29)}。

このガラスの耐水性が悪い原因は、第3章の図 3.11 で示したとおり水分子が層状構造の層間に容易に入り込み、層間を結びつけている $V\cdots O_I$ 結合や PO_4 四面体に作用することによってその層間力が弱まり、層が剥離するように構造崩壊するためであると考えられている^{1, 22~25)}。また、 $V-O_{III}$ 結合もその結合力が弱いことから、水分子の作用を受ける可能性が十分にあると考えられる。

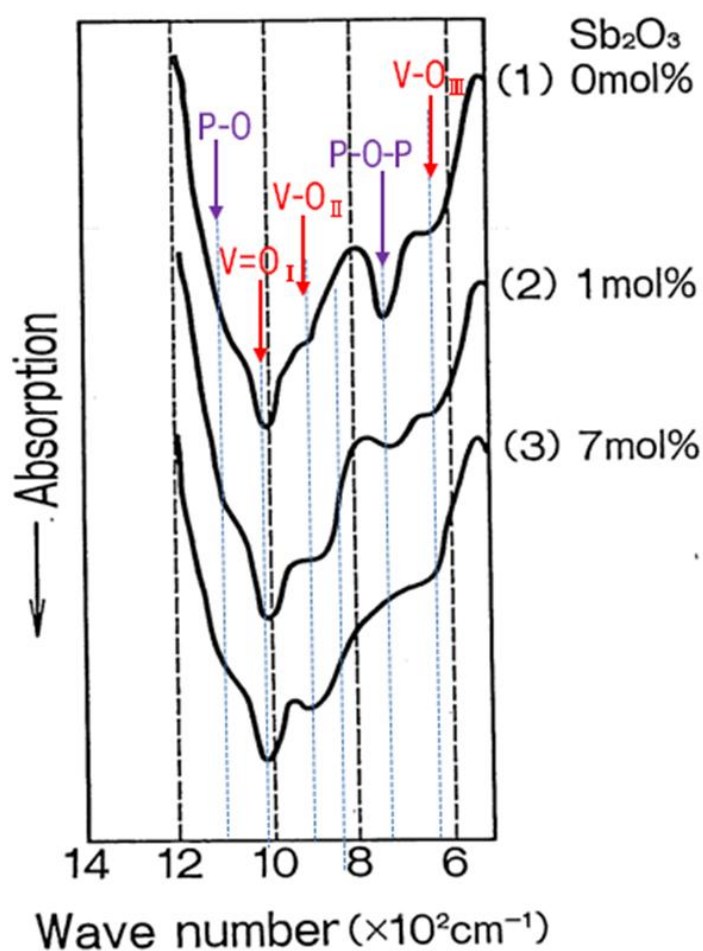


Fig.4.8 Infrared spectra of 70 V_2O_5 -30 P_2O_5 glasses added with Sb_2O_3 .

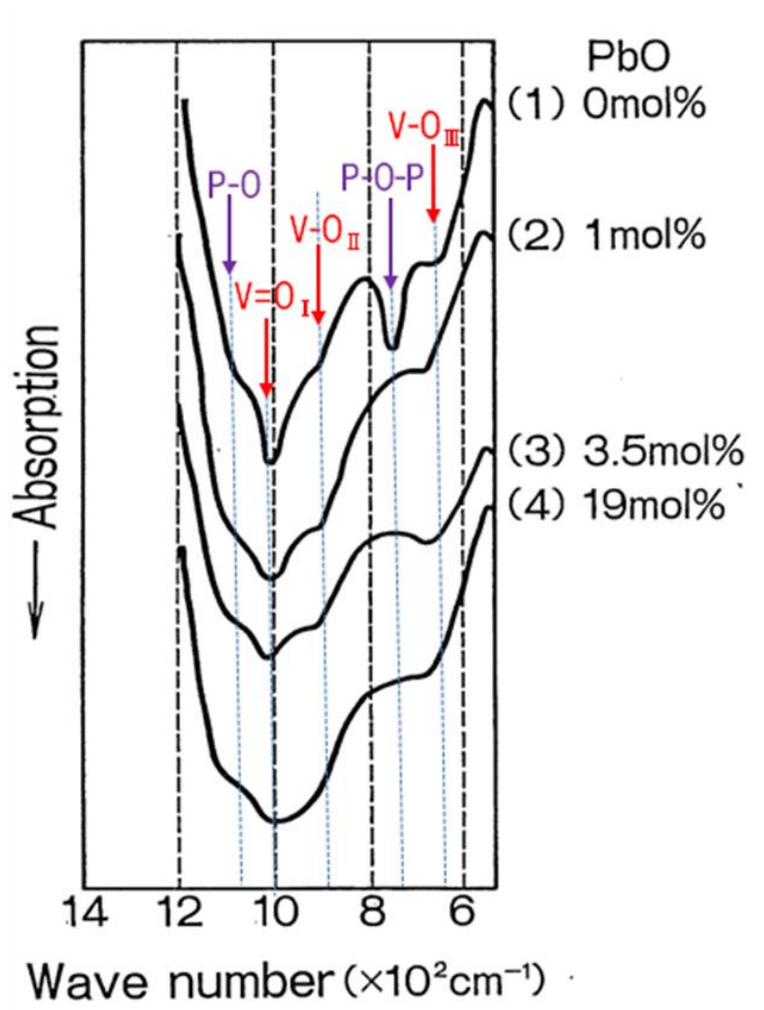


Fig.4.9 Infrared spectra of 70 V_2O_5 -30 P_2O_5 glasses added with PbO.

図 4.8 に Sb_2O_3 を添加した 70 V_2O_5 -30 P_2O_5 ガラス、図 4.9 に PbO を添加した 70 V_2O_5 -30 P_2O_5 ガラスの IR スペクトルを示す。ここで、約 1000cm^{-1} の吸収は $V=O_I$ 結合の伸縮振動、約 900cm^{-1} の吸収は $V-O_{II}$ 結合の伸縮振動、及び約 650cm^{-1} の吸収は $V-O_{III}$ 結合の伸縮振動によるものとされている^{24, 30~34)}。また、 $1150\sim 1050\text{cm}^{-1}$ の吸収は P-O 結合の非対称伸縮振動、及び約 750cm^{-1} の吸収は P-O-P 結合の対称伸縮振動によるものと考えられている^{31~34)}。 Sb_2O_3 の添加では、図 4.8 に示すとおり、その添加量の増加とともに、P-O-P 結合の対称伸縮

第4章 V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす添加物の影響

振動と $V-O_{III}$ 結合の伸縮振動による吸収が小さくなり、一方で $V-O_{II}$ 結合の伸縮振動による吸収が大きくなった。また、 $V=O_I$ 結合の伸縮振動によるシャープな吸収が $P-O$ 結合の非対称伸縮振動による吸収に比べて、小さくなっているように見える。すなわち、 Sb_2O_3 の添加によって、耐水性に悪影響を及ぼすと考えられる $V=O_I$ 結合($V\cdots O_I$ 結合)、 $V-O_{III}$ 結合、及び $P-O-P$ 結合が減少し、安定な 2 配位を有する $V-O_{II}$ 結合が増加するものと考えられる。これによって、ガラス構造が開放的な層状構造でなくなるために、水分子が入り込みにくくなり、しかもその水分子が結合したり、水分子によって切断されやすいサイトが減少するために、耐水性が著しく向上したものと考えられる。

PbO の添加では、図 4.9 に示すとおり、その添加量の増加とともに、 $P-O-P$ 結合の対称伸縮振動による吸収が小さくなり、しかも $V=O_I$ 結合の伸縮振動によるシャープな吸収がブロードになった。 Sb_2O_3 の添加と同様に約 900cm^{-1} にも吸収が認められるが、この吸収の挙動は $1150\sim 1050\text{cm}^{-1}$ の吸収に対応していることから、 $V-O_{II}$ 結合の伸縮振動ではなく、 $1150\sim 1050\text{cm}^{-1}$ の吸収と同じ $P-O$ 結合の非対称伸縮振動によるものであることが考えられる。これらの吸収が大きくなっていることから、 PbO の添加は、水分子によって容易に切断されてしまう $P-O-P$ 結合を減少し、一方それよりは安定な $P-O$ 結合を増加させるためであると考えられる。また、吸収がブロードなのは、ガラス状態が安定していることを示唆した結果であると思われる。このために、 Sb_2O_3 の添加とは異なり、示差熱分析(DTA)で結晶化しにくかったものと考えられる。

(2) V イオンの還元イオン分率

図 4.10 に $70V_2O_5$ - $30P_2O_5$ ガラスにおける Sb_2O_3 及び PbO の添加量と V イオンの還元イオン分率 $[V^{4+}]/[V_{\text{total}}]$ の関係を示す。 Sb_2O_3 と PbO では、その添加量による $[V^{4+}]/[V_{\text{total}}]$ の変化に大きな違いが認められた。 Sb_2O_3 の添加では、その添加量

第4章 V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす添加物の影響

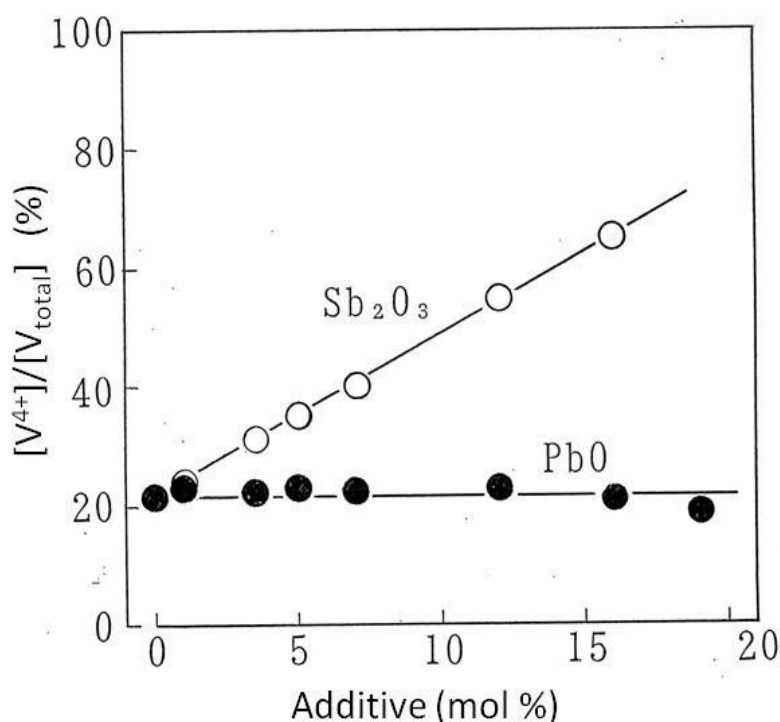


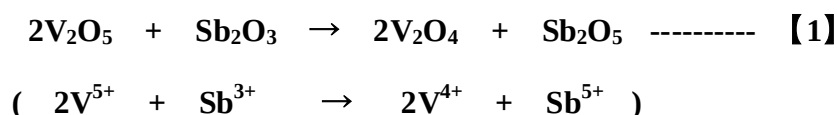
Fig. 4.10 Additive-concentration dependence of fraction of reduced V-ion ($[V^{4+}]/[V_{total}]$) in 70 V_2O_5 -30 P_2O_5 glasses added with Sb_2O_3 and PbO .

とともに $[V^{4+}]/[V_{total}]$ が直線的に増加した。一方、 PbO の添加では、その添加量によらず、 $[V^{4+}]/[V_{total}]$ は約20%とほぼ一定であった。すなわち、70 V_2O_5 -30 P_2O_5 ガラスに添加された Sb_2O_3 は、ガラス中のVイオンを還元するが、 PbO は還元しないことが分かった。層状構造を形成するピラミッド型 VO_5 ユニットは、5価のVイオン(V^{5+})で構成されることから、その V^{5+} が V^{4+} へ還元されることは、層状構造が変化することである。その際に V^{4+} は VO_4 四面体になることが考えられる。この VO_4 四面体は、 VO_5 ピラミッドとは異なり $V=O_I$ や $V-O_{III}$ の結合をもたず、安定な $V-O_{II}$ 結合4つから構成される。このために、先に説明したIRスペクトルでは、 $V=O_I$ 結合や $V-O_{III}$ 結合による吸収が小さくなって、 $V-O_{II}$ 結合による吸収が大きくなったものと考えられる。一方、 PbO の添加で

第4章 V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす添加物の影響

は、V イオンの価数変化が認められなかったので、基本的には $70V_2O_5$ - $30P_2O_5$ ガラスと同様な層状構造を有しているものと考えられる。

図 4.10 において、大変興味深いことに、 Sb_2O_3 添加量と $[V^{4+}]/[V_{total}]$ にしっかりとした直線関係が成立することが分かった。その傾きから、 Sb_2O_3 : 1mol 当たり、2mol の V_2O_5 が還元され、2mol の V_2O_4 が生成することが分かった。この結果は、下記【1】式のように酸化還元反応がガラス作製時に起こることを示唆している。その際に添加した Sb_2O_3 は酸化され、 Sb_2O_5 の状態で存在しているものと考えられる。



Sb_2O_3 の添加は、この【1】式によって、耐水性に乏しい開放的な層状構造が三次元的な網目構造へ変化するために耐水性が著しく向上したのと考えられる。また、 Sb_2O_3 の添加量が 7mol %以上で耐水性が改善することから、ガラス構造としては、 $[V^{4+}]/[V_{total}]$ を 40%以上にすることが重要である。結晶において、 V_2O_4 の融点($1967^{\circ}C$)は、 V_2O_5 の融点($690^{\circ}C$)より非常に高く、しかも水への溶解性もなく、結合がしっかりとしている。このことから、ガラスにおいても同じようなことが言え、 Sb_2O_3 の添加によって変形温度 T_d やマイクロビッカース硬さ H_v が上昇する現象は V^{4+} の生成によるものと考えられる。一方、 PbO の添加においては、 Sb_2O_3 の添加のような構造変化が起こらないため、変形温度 T_d やマイクロビッカース硬さ H_v の上昇が僅かであったものと思われる。また、 PbO の添加は、ガラス中の P イオンに作用し、水分子により容易に切断されてしまう $P-O-P$ 結合を消滅させること、及び Pb イオンは極性が大きく^{7,8)}、水分子の結合を阻止することができることから、耐水性が向上したのと考えられる。そのため、 PbO の添加によって、耐水性を改善するには、より多くの添加量が

第4章 V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす添加物の影響

必要になるものと思われる。

図 4.10 から分かるように無添加の $70V_2O_5$ - $30P_2O_5$ ガラスにおいても V^{4+} が生成する。これは、 V_2O_5 と P_2O_5 の配合比とガラス作製条件が影響することが知られている^{35~38)}。これによれば、配合比 V_2O_5/P_2O_5 が小さいほど、また作製温度が高いほど $[V^{4+}]/[V_{total}]$ が大きくなることが分かっている。この場合には、耐水性も向上するが、ガラスの特性温度も大きく上昇してしまい、低温気密封止用途としては好ましくはない。これに対して、 Sb_2O_3 や PbO の添加は、耐水性を改善できる上に、特性温度に与える影響が少ないと言った特徴がある。また、低温気密封止への工学的応用展開を考慮すると、 PbO は環境規制物質であるので、 PbO より Sb_2O_3 を使う方が有効である。

(3) X 線光電子スペクトル

耐水性に乏しい $70V_2O_5$ - $30P_2O_5$ ガラスと、これに Sb_2O_3 を 7mol % 添加して耐水性を改善した $70V_2O_5$ - $30P_2O_5$ ガラスについて、その表面部を X 線光電子スペクトル(XPS)によって分析した。両ガラスの $V2p_{3/2}$ 、 $P2p_{3/2}$ 、 $O1s$ 、及び $Sb3d_{3/2}$ スペクトルを図 4.11~14 に示す。 Sb_2O_3 を 7mol % 添加した $70V_2O_5$ - $30P_2O_5$ ガラスの $V2p_{3/2}$ スペクトルは、図 4.11 に示すように無添加の $70V_2O_5$ - $30P_2O_5$ ガラスより高エネルギー側に観測され、両ガラスとも Ar^+ スパッタエッチングによって低エネルギー側へシフトした。 $70V_2O_5$ - $30P_2O_5$ ガラスでは、数分間程度のエッチングで V_2O_4 の束縛エネルギーにほぼ一致したのに対し、これに Sb_2O_3 を 7mol % 添加したガラスでは、40 分間エッチングしても V_2O_4 の束縛エネルギーには達しなかった。すなわち、 Sb_2O_3 を添加しないガラス内の V イオンは、ほとんどが V^{4+} の状態であり、一方 Sb_2O_3 を添加したガラス内の V イオンは V^{5+} と V^{4+} の間の原子価で存在していることになるが、これは前項の V イオンの還元イオン分率 $[V^{4+}]/[V_{total}]$ の結果と相反する。 $70V_2O_5$ - $30P_2O_5$ ガラスの $[V^{4+}]/[V_{total}]$ は約 20%、そ

第4章 V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす添加物の影響

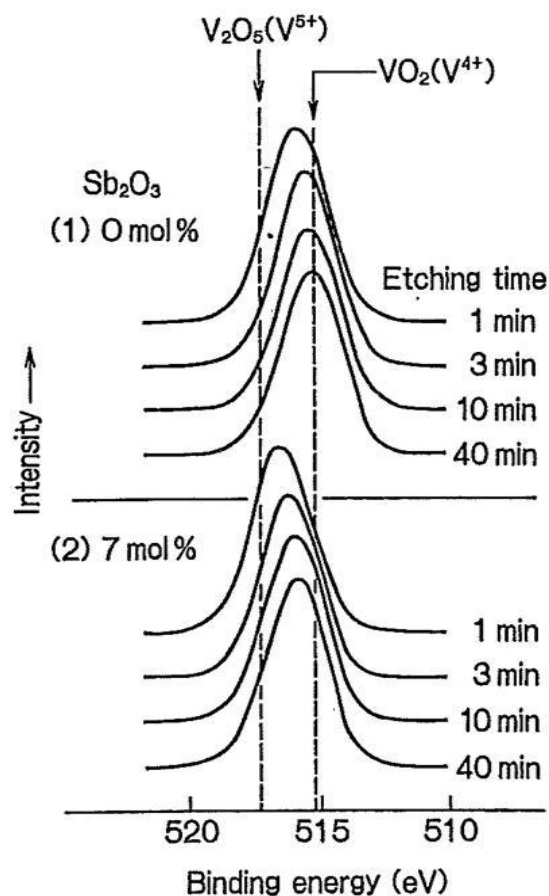


Fig. 4.11 $V2p_{3/2}$ photoelectron spectra of 70 V_2O_5 -30 P_2O_5 glass and the glass added with Sb_2O_3 .

れに Sb_2O_3 を添加したガラスはその約 2 倍の 40%であり、 Sb_2O_3 を添加した方が V イオンの原子価は低く現れるはずである。この原因としては、 Ar^+ スパッタエッチングによって V イオンが還元されている可能性が高い。すなわち、 Ar^+ スパッタエッチングによる還元のしやすさの差を見ているのにすぎず、 Sb_2O_3 を添加したガラスでは、その影響が小さいものと考えられる。

図 4.12 に示した両ガラスの $P2p_{3/2}$ スペクトルとも Ar^+ スパッタエッチングによる束縛エネルギーの変化はほとんど認められなかった。これらのスペクトルの束縛エネルギーは、 P_2O_5 と P(metal)の間に位置することから、配合時(P_2O_5)の酸化数より低い状態、たとえば P_2O_4 や P_2O_3 が混入した状態で存在している可能性

第4章 V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす添加物の影響

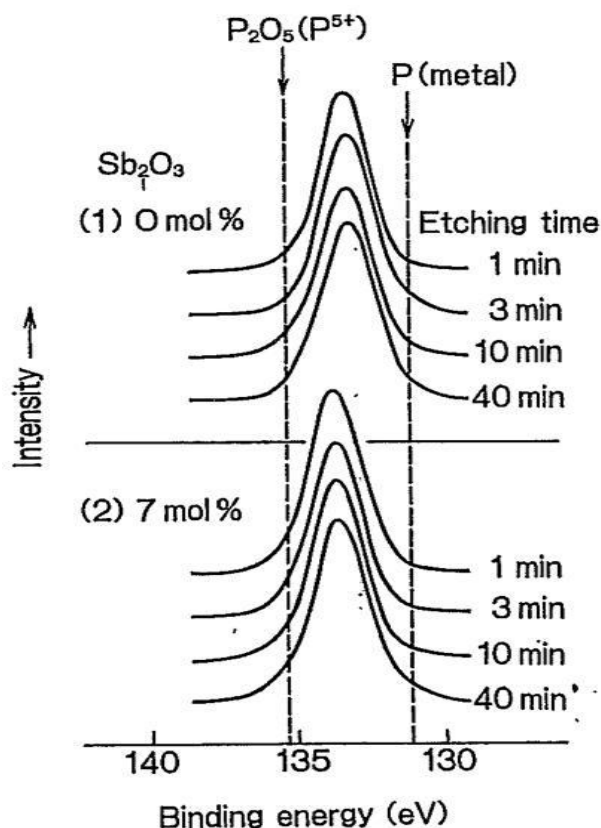


Fig. 4.12 $P2p_{3/2}$ photoelectron spectra of $70V_2O_5$ - $30P_2O_5$ glass and the glass added with Sb_2O_3 .

がある。しかし、 Sb_2O_3 を添加したガラスの $P2p_{3/2}$ スペクトルの方が高エネルギー側に位置していることから、 Sb_2O_3 の添加は、 P_2O_5 の還元を抑制しているものと思われる。

図 4.13 に示した両ガラスの $O1s$ スペクトルを比較すると、両ガラスとも $V2p_{3/2}$ スペクトルと同様に Ar^+ スパッタエッチングによって低エネルギー側へシフトするものの、 Sb_2O_3 を添加したガラスの方が、高エネルギー側に観測された。また、数分間の Ar^+ スパッタエッチングでは、 Sb_2O_3 無添加の場合にはスペクトルの非対称性が強く現れているのに対し、 Sb_2O_3 を添加した場合にはその傾向が非常に小さかった。 V_2O_5 を多く含むガラスでは、二重結合性 O_I と3配位の O_{III} の束縛エネルギーは2配位の O_{II} (架橋酸素)のそれより小さく、非架橋酸素の束

第4章 V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす添加物の影響

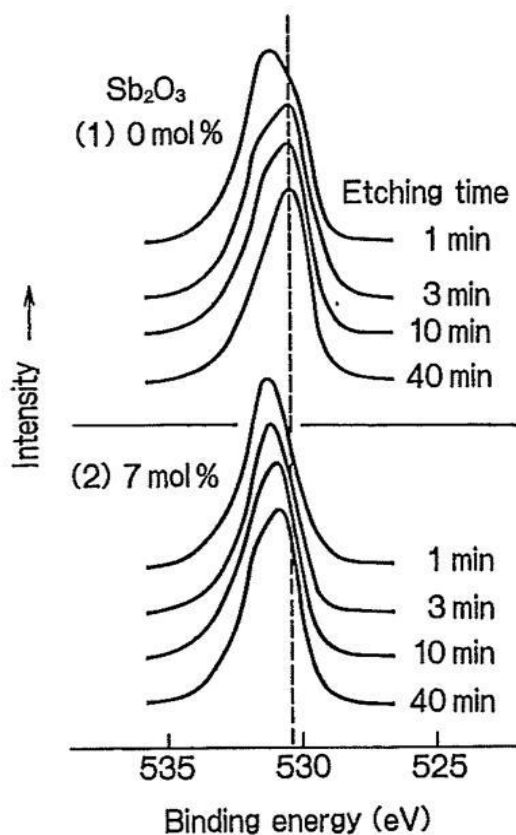


Fig. 4.13 O1s photoelectron spectra of 70 V_2O_5 -30 P_2O_5 glass and the glass added with Sb_2O_3 .

縛エネルギーに近いものと考えられている¹¹⁾。すなわち、 Sb_2O_3 の添加は、二重結合性 O_I や 3 配位の O_{III} の減少だけでなく、非架橋酸素の生成をも抑制している可能性がある。一般に、非架橋酸素は水に攻撃されやすいサイトであるので、その存在は耐水性の向上や改善には好ましくはない。さらに、 Ar^+ スパッタエッチングによる束縛エネルギーの変化は、二重結合性 O_I や 3 配位の O_{III} の増加とは考えにくく、図 4.10 で示した V イオンの還元によって結合力の弱い 3 配位の O_{III} が V イオンから切断されて、非架橋酸素が増加したためであると思われる。 Sb_2O_3 を添加したガラスでは、このシフト量が小さいことから、 Ar^+ スパッタエッチングによる非架橋酸素の増加が抑制されているものと推測される。これは

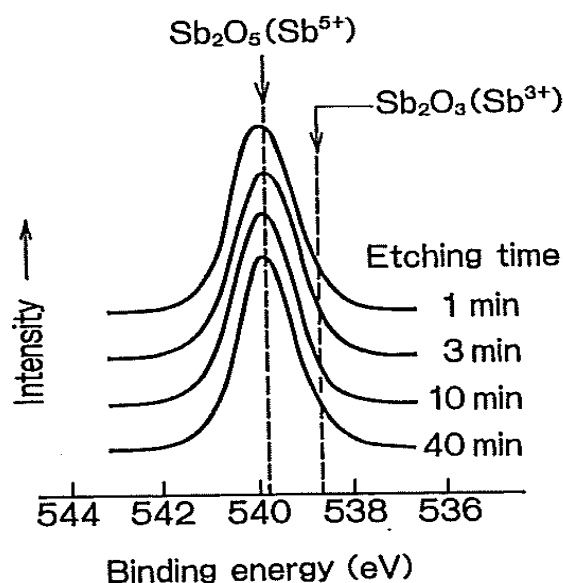


Fig. 4.14 $Sb3d_{3/2}$ photoelectron spectra of $70V_2O_5$ - $30P_2O_5$ glass and the glass added with Sb_2O_3 .

Sb_2O_3 を添加しない場合より 3 配位の O_{III} が少なく、一方安定な 2 配位の O_{II} が多いことを示唆しており、構造的に安定であると考えられる。

図 4.14 に示した Sb_2O_3 を 7mol % 添加したガラスの $Sb3d_{3/2}$ スペクトルは、 $P2p_{3/2}$ スペクトルと同様に Ar^+ スパッタエッチングによる束縛エネルギーの変化はほとんど認められなかった。その束縛エネルギーは、配合時(Sb_2O_3)の酸化数より高い状態にある Sb_2O_5 のそれにほぼ一致した。この結果より、ガラス構造内の Sb イオンは Sb^{3+} ではなく Sb^{5+} の状態で存在している可能性が高い。すなわち、先に示したように Sb_2O_3 の添加は、【1】式の酸化還元反応がガラス作製時にガラス化反応の 1 つとして進行することが明らかになった。

以上の結果より、 V_2O_5 - P_2O_5 系ガラスに Sb_2O_3 を添加すると、ガラス内では Sb^{3+} から Sb^{5+} へと酸化することが分かった。これによって、層状構造を形成する V^{5+} が還元されて V^{4+} が生成するので、ガラス構造は水分子によって崩壊されにくい三次元的な網目構造へと変化することが考えられる。また、これにともなって

第4章 V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす添加物の影響

水分子に攻撃されやすいサイト、すなわち V_2O_5 がもつ二重結合性 O_I と 3 配位の O_{III} 、及び非架橋酸素を減少させ、一方安定な 2 配位の O_{II} (架橋酸素)を増加させることができる。さらに、 Sb_2O_3 の添加は、水分子により簡単に切断されてします $P-O-P$ 結合を減少させることもできる。これらのことから、 Sb_2O_3 を添加した V_2O_5 - P_2O_5 系ガラスは、水により浸食されにくく、耐水性が向上できたものと考えられる。

(4) 密度

図 4.15 に $70V_2O_5$ - $30P_2O_5$ ガラスにおける Sb_2O_3 及び PbO の添加量と密度 D の関係を示す。 Sb_2O_3 及び PbO とも、添加量の増加とともに、ガラスの密度 D はほぼ同じ傾向で直線的に増加した。この密度の結果と、ガラス組成及び V イオンの還元イオン分率 $[V^{4+}]/[V_{total}]$ より、平均 V イオン間距離 L_V と O イオンモル体

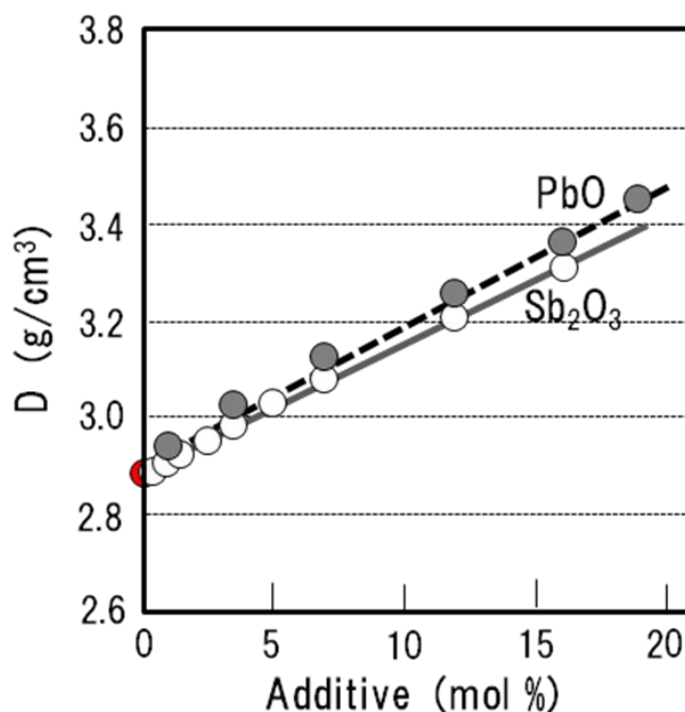


Fig. 4.15 Additive-concentration dependence of density(D) in $70V_2O_5$ - $30P_2O_5$ glasses added with Sb_2O_3 and PbO .

第 4 章 V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす添加物の影響

積 V_O を計算した^{26, 29, 38)}。なお、 Sb_2O_3 添加 $70V_2O_5$ - $30P_2O_5$ ガラスの V_O は下記の

【2】式、及び PbO 添加 $70V_2O_5$ - $30P_2O_5$ ガラスの V_O は下記の【3】式により算出した。

Sb_2O_3 添加 $70V_2O_5$ - $30P_2O_5$ ガラスの V_O

$$V_O = \{(M_{V_2O_5} - 16C_V)X + M_{P_2O_5}Y + M_{Sb_2O_5}Z\} / D\{(5 - C_V)X + 5Y + 5Z\} \quad \text{-----} \quad \text{【2】}$$

PbO 添加 $70V_2O_5$ - $30P_2O_5$ ガラスの V_O

$$V_O = \{(M_{V_2O_5} - 16C_V)X + M_{P_2O_5}Y + M_{PbO}Z\} / D\{(5 - C_V)X + 5Y + Z\} \quad \text{-----} \quad \text{【3】}$$

ここで、 $M_{V_2O_5}$ 、 $M_{P_2O_5}$ 、 $M_{Sb_2O_5}$ 及び M_{PbO} は V_2O_5 、 P_2O_5 、 Sb_2O_5 及び PbO の分子量、 X 、 Y 及び Z は V_2O_5 、 P_2O_5 及び Sb_2O_5 または PbO のモル分率、 D は密度、 C_V は $[V^{4+}]/[V_{total}]$ である。

図 4.16 に $70V_2O_5$ - $30P_2O_5$ ガラスにおける Sb_2O_3 及び PbO の添加量と平均 V イオン間距離 L_V 、及び O イオンモル体積 V_O との関係を示す。 Sb_2O_3 の添加では、その添加量の増加とともに L_V は直線的に増加したが、 V_O はほとんど変化しなかった。これは、 O イオンの充填度が変わらないのに、 V イオンの充填度が低下することであり、 Sb_2O_3 の添加はガラス構造を変化させていることであると思われる。 PbO の添加による L_V の変化は、 Sb_2O_3 の添加と同様な傾向を示したが、 L_V の変化量は僅かであった。また、 PbO の添加による V_O の変化は、添加量の増加に伴って僅かに減少してから増加し、元の V_O に戻った。これは、 PbO の添加によって O イオンの充填度も V イオンの充填度もあまり変わらないということであり、層状構造が維持されているものと考えられる。そのことから PbO は層状構造の層間に入っているものと思われる。 Sb_2O_3 の添加も PbO の添加も O イオンの充填度の変化が少なかったために、ガラスの熱的物性や機械的物性に与える影響も小さかったものと考えられる。

第4章 V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす添加物の影響

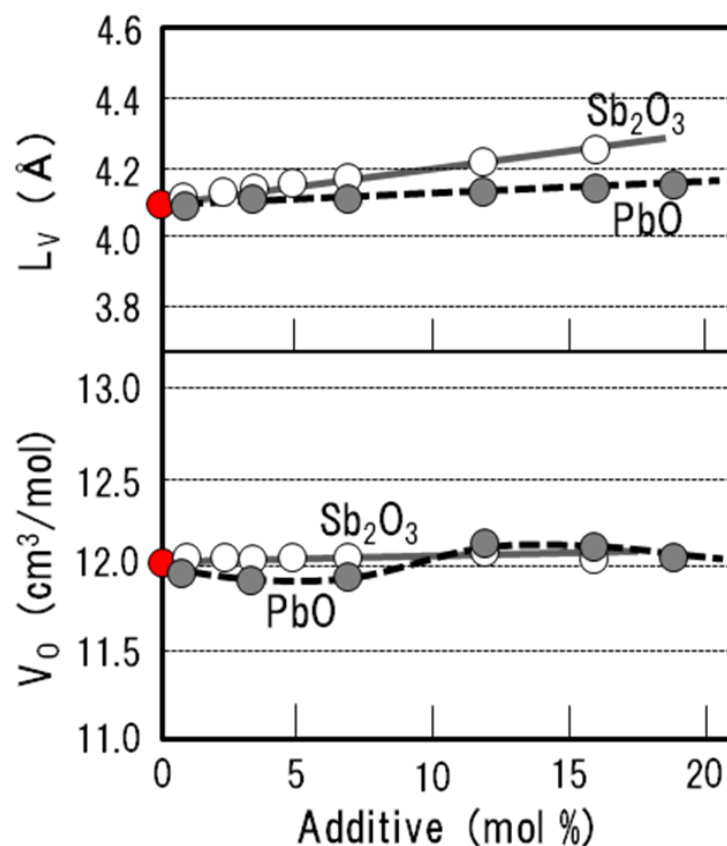


Fig. 4.16 Additive-concentration dependence of the average interionic distance of the V ions (L_V) and the apparent molar volume of the O ion (V_O) in 70 V_2O_5 -30 P_2O_5 glasses added with Sb_2O_3 and PbO .

以上の知見より、図 4.17 に Sb_2O_3 及び PbO をそれぞれ添加した V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスの予想される構造モデルを示す。無添加では、 VO_5 ピラミッドからなる層状構造の層間に水分子が容易に入り込み、その水分子が層間の PO_4 四面体と結合して遊離するために、水によってガラス構造が崩壊しやすいものと考えられる。これに対し、 Sb_2O_3 を添加すると、 VO_5 ピラミッドを形成する V^{5+} イオンを V^{4+} イオンへ還元し、 VO_4 四面体が生成するものと考えられる。その際、 Sb^{3+} イオンは酸化されて、 Sb^{5+} イオンとなる。これによって、開放的な層状構造が三次元的な網目構造へ変化し、耐水性が改善されるものと推察される。

第4章 V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす添加物の影響

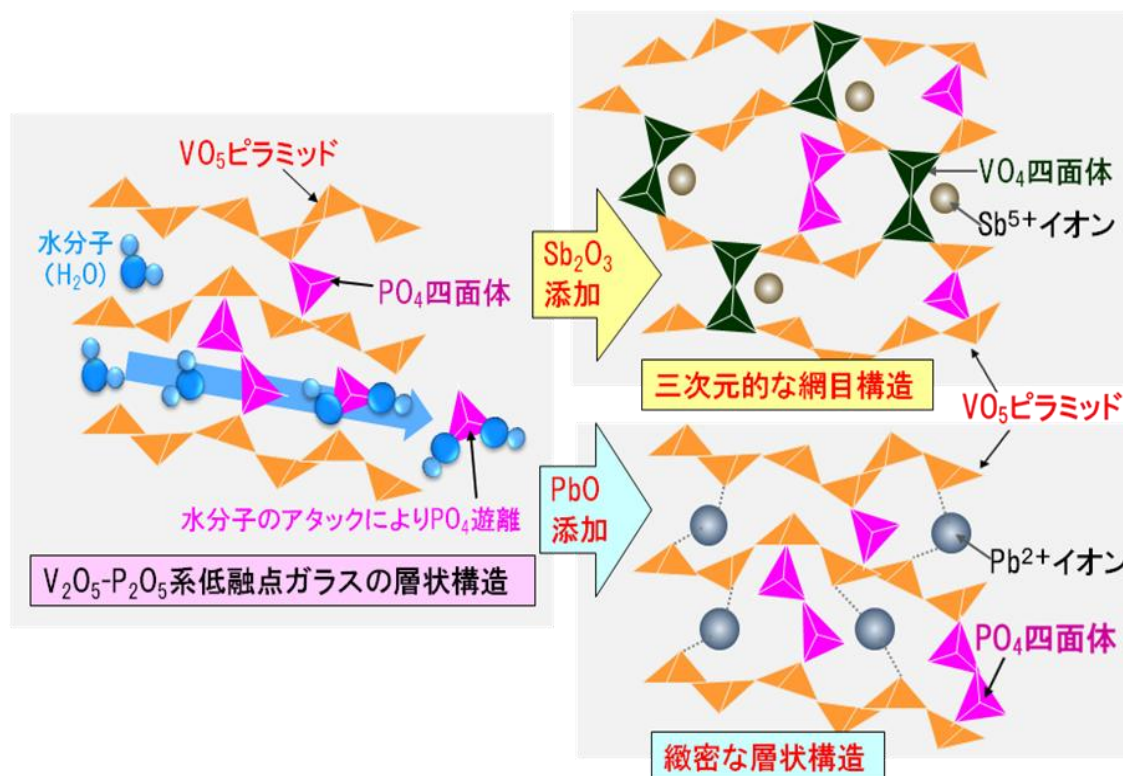


Fig. 4.17 Structure models of V_2O_5 - P_2O_5 glasses added with Sb_2O_3 and PbO .

また、 PbO を添加すると、 VO_5 ピラミッドからなる層状構造は維持されており、その層間に Pb^{2+} イオンが入ることが予想される。この Pb^{2+} イオンは、 VO_5 ピラミッドが有する、いくつかの二重結合性酸素 O_1 に結合されるものと考えられる。また、層間に取り込まれた Pb^{2+} イオンは、非対称イオンであり、水分の吸着量を減らす効果も期待される。このような非対称イオンである Pb^{2+} イオンが層間に導入されることによって、耐水性が著しく向上されるものと考えられる。一方で、これらの添加は、ガラス構造中の酸素イオンの充填度を大きく変化させないので、特性温度へ与える影響が少なかったものと思われる。よって、 Sb_2O_3 や PbO の添加によって、 V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスの耐水性を改善できることを見出した。

第4章 V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす添加物の影響

4.4 まとめ

以上より、 V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスの耐水性改善には、 Sb_2O_3 や PbO の添加が極めて有効であることが分かった。 $70V_2O_5$ - $30P_2O_5$ ガラスに Sb_2O_3 を7mol %、或いは PbO を19mol %を添加すると、温水による浸食は認められなくなった。この場合、変形温度、熱膨張係数及び硬度などのガラス物性の変化は小さかった。それぞれの耐水性向上メカニズムは異なり、 Sb_2O_3 の添加では、 V_2O_5 を還元することによって、耐水性に乏しい開放的な層状構造が三次元的な網目構造へ変化するものと考えられる。また、 PbO の添加では、その層状構造を基本的には維持し、その層間に入ることによって、耐水性を向上しているものと考えられる。

本基礎研究をもとに、実用レベルでの低温気密封止に適用できる新規なバナジウム系低融点ガラスの開発に成功した。ビデオヘッドの接合用には鉛レスの V_2O_5 - P_2O_5 - Sb_2O_3 - PbO 系低融点ガラス、PDPの気密封止用には鉛フリーの V_2O_5 - P_2O_5 - Sb_2O_3 - BaO 系低融点ガラスを開発した。詳細に関しては、第7章で述べる。

4.5 参考文献

- 1) T. Naitoh, T. Namekawa, S. Yamada, and K. Maeda, J. Ceram. Soc. Jpn. Inter. Ed., 97 (1989) 822
- 2) T. Naitoh, T. Namekawa, A. Katoh, and K. Maeda, J. Ceram. Soc. Jpn. Inter. Ed., 100 (1992) 679
- 3) 平島碩, 三橋実, 吉田哲郎, 窯協, 90(1982)411
- 4) E. P. Denton, H. Rawson, and J. E. Stanworth, Nature 173 (1954) 1030

第4章 V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす添加物の影響

- 5) 土橋正二, ガラスの化学, 講談社(1982)85
- 6) 土橋正二, ガラス表面の物理化学, 講談社(1986)145
- 7) M. K. Roman, E. C. Marboe and W. A. Weyl, Trans. Soc. Glass Technol., 32(1948)247
- 8) D. Hubbard, J. Res. Nat. Bur. Standards, 36(1946)365
- 9) J. Gallup and A. G. F. Dingwall, J. Research N. B. S., 13(1934)237, 18(1937)585, 20(1938)57, 23(1939)275
- 10) A. E. Dale and J. E. Stanworth, J. Soc. Glass. Tech., 33(1949)167
- 11) J. Gallup and A. G. F. Dingwall, Ceram. Bull., 36(1957)47
- 12) R. H. Dalton, J. Am. Ceram. Soc., 39(1956)109
- 13) 疋田中一, 工業材料, 7(1959)77
- 14) W. Sack and H. Scheidler, Glastech. Ber., 41(1968)138
- 15) 今岡稔, 生産研究, 13(1961)441
- 16) 今岡稔, 工化誌, 64(1961)64
- 17) 今岡稔, 工化誌, 64(1961)871
- 18) J. E. Stanworth, Nature, 169(1952)581
- 19) J. E. Stanworth, J. Soc., Glass Tech., 36(1952)217
- 20) J. E. Stanworth, J. Glass Tech. Soc., 38(1954)425
- 21) 今岡稔, 佐竹一謙, 生産研究, 9(1957)505
- 22) J. Livage, P. Pineau, M. C. Leroy and M. Mickaud, Phys. Status Solidi A, 39(1977)73
- 23) A. C. Wright, Philos. Mag. B, 30(1984)L23
- 24) L. Rivoalen, A. Revcolevschi, J. Livage and R. Collongues, J. Non-cryst. Solids, 21(1976)171

第4章 V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす添加物の影響

- 25) J. Livage, Mat. Res. Soc. Sym. Proc., 32(1984)125
- 26) 平島碩, 田中富美子, セラミックス論文誌, 97(1989)1150
- 27) F. R. Landsberger and P. J. Bray, J. Chem. Phys., 53(1970)2757
- 28) H. G. Bachmann, F. R. Ahmed and W. H. Brarnes, Z. Krist., 115(1961)110
- 29) H. Hirashima, H. Kurokawa, K. Mizobuchi and T. Yoshida, Glastech. Ber., 61(1988)151
- 30) 平島碩, 小山孝隆司, 吉田哲郎, 窯協, 93(1985)554
- 31) A. Satsuma, A. Hattori, A. Furuya, A. Miyamoto, T. Hattori and Y. Murakami, J. Phys. Chem., 92(1988)2275
- 32) T. P. Moser and G. L. Schrader, J. Catalysis, 92(1985)216
- 33) G. Centi, F. Trifiro and G. Poli, Applied Catalysis, 19(1985)225
- 34) E. Bordes and P. Courtine, J. Catalysis, 57(1979)236
- 35) G. S. Linseley, J. Non-Cryst. Solids, 4(1970)208
- 36) 平島碩, 三橋実, 吉田哲郎, 窯協, 90(1982)41
- 37) H. Hirashima, K. Nishi and T. Yoshida, J. Am. Ceram. Soc., 66(1983)704
- 38) T. Szorenyi, K. Bali and I. Hevesi, J. Non-Cryst. Solids, 70(1988)297

第5章

V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす基本組成の影響

5.1 はじめに

近年、環境規制が厳しくなり、400℃以上での低温気密封止に使われてきた PbO - B_2O_3 系低融点ガラス^{1, 2)}の大部分が鉛フリーの低融点ガラスに代替されつつある。この代表的な鉛フリー低融点ガラスとしては、 Bi_2O_3 - B_2O_3 系が挙げられる。この Bi_2O_3 - B_2O_3 系低融点ガラスは、 PbO - B_2O_3 系低融点ガラスより転移温度 T_g 等の特性温度が若干高くなるが、 PbO - B_2O_3 系と同じく B_2O_3 でガラス化するため、数多くの類似した物性を有している。このため、封止工程や設備等を大きく変えることなく、 PbO - B_2O_3 系低融点ガラスを代替できる特長がある。 Bi_2O_3 - B_2O_3 系低融点ガラス以外にも、適用する電子機器によって SnO - P_2O_5 - ZnO 系や TeO_2 - BaO - V_2O_5 系、及び先に述べた第1章、第2章での基礎研究によって開発に成功した V_2O_5 - P_2O_5 - Sb_2O_3 系等も使われるようになった。

一方、400℃以下の低温気密封止では、未だ代替できる鉛フリー低融点ガラスが開発できておらず、 PbF_2 - PbO - B_2O_3 系低融点ガラス³⁾が使われている。このガラスは、上記 PbO - B_2O_3 系低融点ガラスの酸素(O)をフッ素(F)に置換することによって、 T_g 等の特性温度を低温化している。しかし、このガラスは、加熱によりガラス構造中のFが揮発しやすいために、真空封止用途には適していない。真空封止用途には、被封止材料にメタライズ等の前処理を施し、高価な金スズ(80Au-20Sn)半田を用いて低温気密封止されている。このため、400℃以下の低

第5章 V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす基本組成の影響

温領域で真空中でも気密封止できる鉛フリー低融点ガラスの開発は、社会的かつ経済的ニーズは大きい。

前第2章の表 2.1 で示したとおり、 V_2O_5 は P_2O_5 以外、 TeO_2 、 GeO_2 、 BaO 、 PbO 及び As_2O_3 とガラス化する⁴⁾。その中で、 V_2O_5 - TeO_2 系は、前第3章で検討した V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスに比べると、さらに結晶化しやすく、しかも非常に熱膨張係数が大きいと言った問題はあるが、 T_g が大変低いと言った物性を有する⁴⁻⁹⁾。

そこで、本第5章では、今まで検討してきた V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスの封止温度を低温化するために、 TeO_2 を加えた V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 の三元系の基本組成が、作製したガラスの物性や構造に及ぼす影響について検討した。

5.2 実験

作製した V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラスの組成を表 5.1 に示す。これらのガラスは、前第2章で述べた方法によって作製した。ガラス原料には、高純度化学研究所製 V_2O_5 、 P_2O_5 及び TeO_2 (特級試薬グレード)を用いた。ガラスの作製は、表 5.1 のガラス組成で、それぞれ 200g になるようにガラス原料を配合、混合し、電気炉中の白金ルツボに投入した。ここで、アルミナルツボに換えて白金ルツボを使用したのは、ガラスへのアルミナ混入により、作製したガラスの特性温度が上昇したり、結晶化が促進したりすることを防止するためである。 V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラスでは、約 950℃で TeO_2 が揮発するため、溶融は 900℃で行った。電気炉中 900℃で攪拌しながら 1 時間溶融した後に、融液を 150~200℃のステンレスジグに流し込み、ガラスブロックを作製した。作製したガラスブロックは、粉碎して粉末にする他に、さらに加熱し、徐冷することによって歪取りを行った。

第5章 V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす基本組成の影響

作製したガラスの示差熱分析(DTA)、軟化流動試験、熱膨張計測、電気抵抗測定、及びプレシャークッカー試験を実施し、熱的、電氣的及び化学的な物性を評価した。軟化流動は、ガラス粉末を $\phi 10\text{mm} \times 5\text{mm}$ の形状に圧粉成形し、 $380^\circ\text{C} \cdot 0.5\text{h}$ と $400^\circ\text{C} \cdot 0.5\text{h}$ のボタンフロー試験(昇温速度: $10^\circ\text{C}/\text{min}$)によって評価した。

また、これらの特性とガラス構造の関係を明らかにするために、IR 吸収スペクトル、V イオンの還元イオン分率 $V^{4+}/[V_{\text{total}}]$ 及び密度 D を測定した。また、ガラス組成、 $[V^{4+}]/[V_{\text{total}}]$ 及び D から平均バナジウムイオン間距離 L_v と酸素イオンモル体積 V_o を算出した。これらによってガラス構造を考察した。

Table 5.1 Composition of V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 glasses.

Glass No.	Composition (mol %)		
	V_2O_5	P_2O_5	TeO_2
VPT1	57	7	36
VPT2	57	20	23
VPT3	57	32	11

溶融冷却条件: 大気中 $900^\circ\text{C} \cdot 1\text{h}$ (白金ルツボ) $\rightarrow 150 \sim 200^\circ\text{C}$

5.3 結果及び考察

5.3.1 ガラスの物性

(1) 熱的物性

表 5.1 で示した V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラスは、どのガラスにおいても表面が失透するような問題はなく、均一なガラスとして作製できた。図 5.1 に作製

第5章 V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす基本組成の影響

した V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラスの示差熱分析(DTA)曲線を示す。DTA 曲線より簡易的に求められる転移点 T_g 、屈伏点 M_g 及び軟化点 T_s は、 P_2O_5 含有量が多く、 TeO_2 含有量が少ないガラスほど高温化した。すなわち、検討したガラスの中では、VPT1 ガラスが最も低い T_g 、 M_g 及び T_s を有していた。しかし、VPT1 ガラスは、結晶化による発熱ピーク T_c が約 360°C で観測された。VPT2 ガラスでは、このような発熱ピークは認められなかった。また、VPT1 ガラスより T_g 、 M_g 及び T_s が上昇したと言っても、 T_s が約 330°C と従来の PbO - B_2O_3 系低融点ガラスに比較すると十分に低い温度である。VPT3 ガラスでは、さらに T_g 、 M_g 及び T_s が上昇し、 T_s が約 390°C まで上昇した。また、VPT3 ガラスでは、

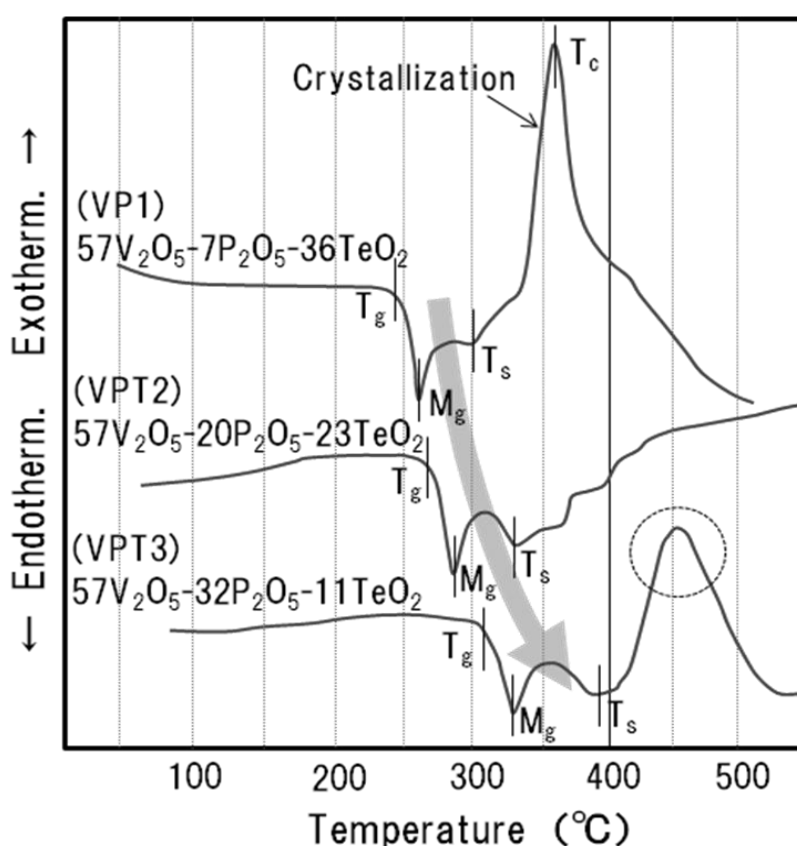
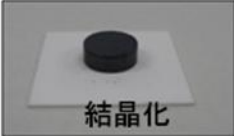
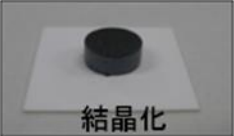
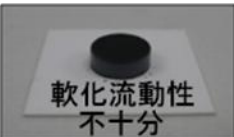
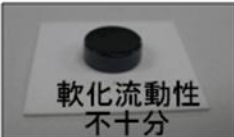
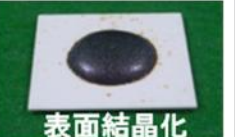


Fig. 5.1 DTA curves of V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 glasses.

第 5 章 V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす基本組成の影響

Glass	380°C-0.5h	400°C-0.5h	450°C-0.5h	500°C-0.5h
VPT1 10mm	 結晶化	 結晶化		
VPT2 10mm				
VPT3 10mm	 軟化流動性 不十分	 軟化流動性 不十分		 表面結晶化

(Heat rate: 10°C/min)

Fig. 5.2 Softening flowability of V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 glasses by button flow test.

450°C付近に小さめのブロードな発熱ピークが観測された。図 5.2 に作製した V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラスのボタンフロー試験結果を示す。また、VPT3 ガラスの発熱ピークの原因を究明するために、VPT3 ガラスのみ 450°C と 500°C でボタンフロー試験を実施した。最も軟化流動性が良かったガラスは、VPT2 ガラスであり、400°C以下で良好な軟化流動性を有していた。しかし、VPT1 ガラスと VPT3 ガラスは、400°C以下で良好な軟化流動性を示さなかった。 TeO_2 含有量が多い VPT1 ガラスでは、 T_g 、 M_g 及び T_s が非常に低かったが、顕著な結晶化が発生したため、良好な軟化流動性が得られなかった。 P_2O_5 含有量が多い VPT3 ガラスでは、このような結晶化の発生は 400°C以下では認められなかったが、 T_g 、 M_g 及び T_s の上昇により、軟化流動性が高温化した。VPT3 ガラスは、450°Cで良好な軟化流動性を有し、500°Cでガラス表面が結晶化した。その結晶化の度合いは、VPT1 ガラスに比べると、著しく小さいものであった。図 5.1 で示した VPT3 ガラスの DTA 曲線における 450°C付近の発熱ピークは、この結晶化が原因しているものと考えられる。しかし、VPT3 ガラスのボタンフロ

第5章 V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす基本組成の影響

一試験では、 450°C で結晶化は認められなかった。これは、DTA とボタンフロー試験の昇温速度の違いが影響しているものと考えられる。DTA では $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 、ボタンフロー試験ではその 2 倍の $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で実施した。昇温速度が大きいほど、結晶が析出するための核形成が抑制されることから、ボタンフロー試験ではその結晶化が高温側に移行したものと推察される。

図 5.3 に作製した V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラスの熱膨張曲線を示す。また、図 5.4 にその熱膨張曲線から求めた熱膨張係数 α 、転移温度 T_g 及び変形温度 T_d と、ガラス組成との関係を示す。図 5.3 より熱膨張曲線は、VPT1、VPT2、VPT3 の順に高温側へシフトした。図 5.4 より α は P_2O_5 含有量の増加及び TeO_2 含有

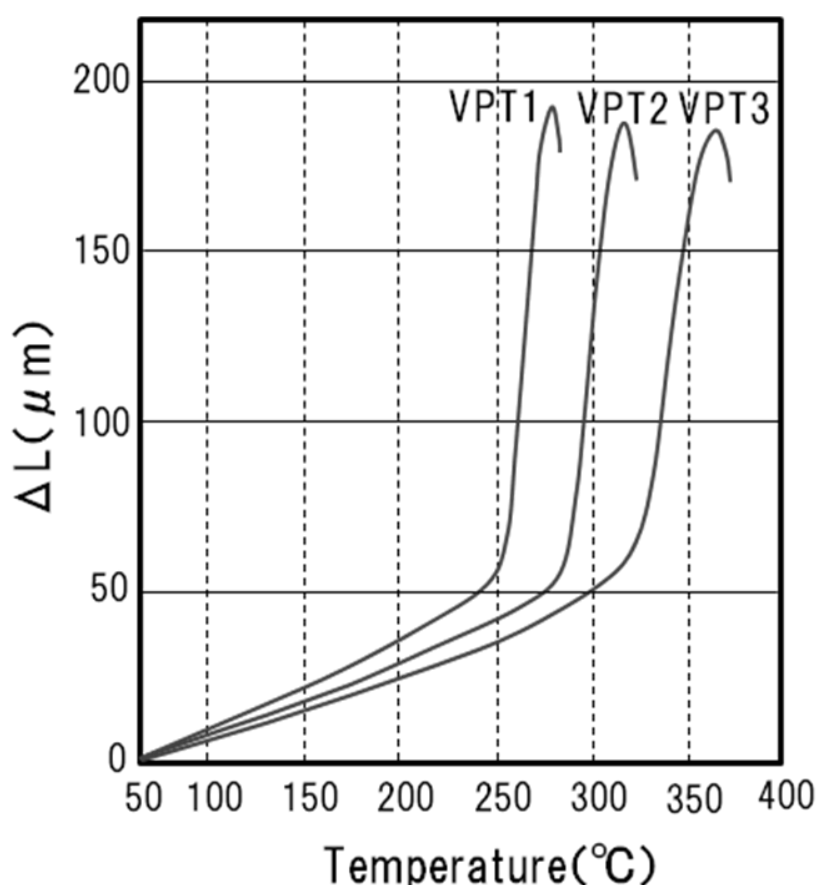


Fig. 5.3 Thermal expansion curves of V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 glasses.

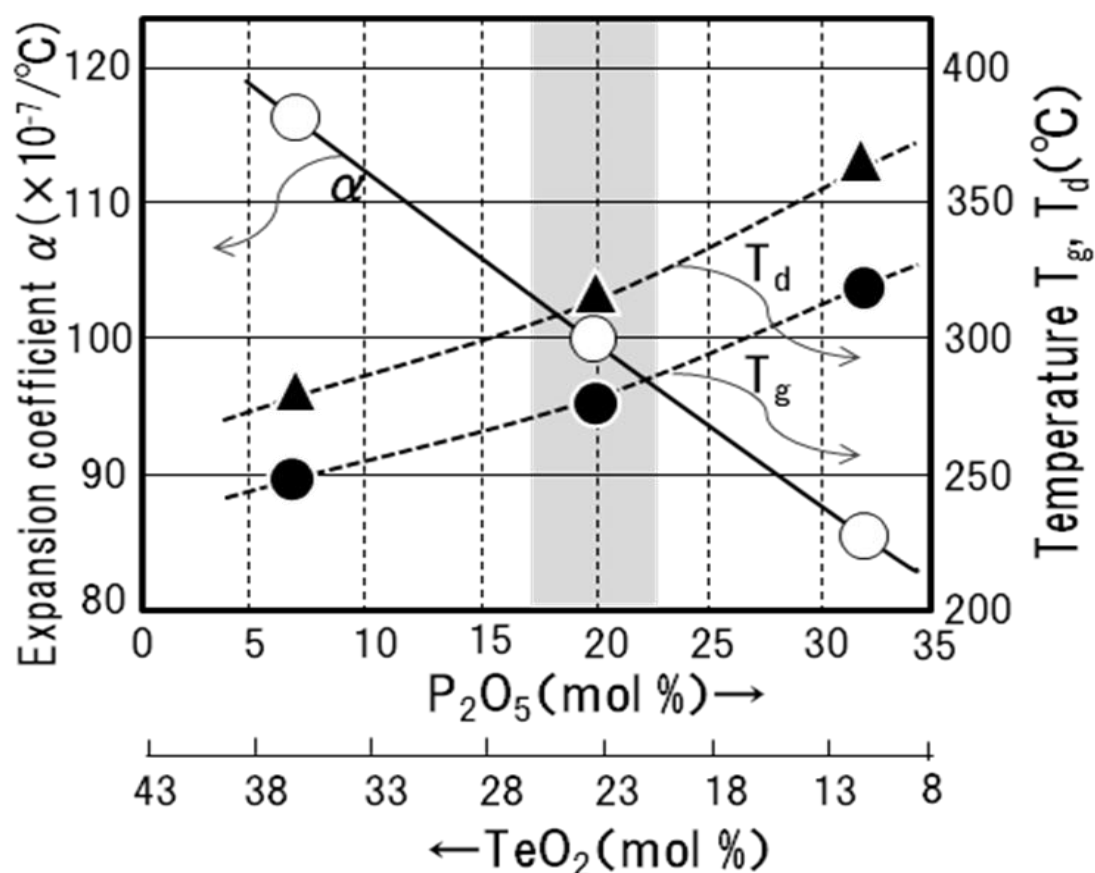


Fig. 5.4 Composition dependence of thermal properties in V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 glass system.

量の減少とともに直線的に大きく低下した。その低下率は、 P_2O_5 含有量が7mol %から32mol %へ増加すると27%もあった。しかし、 T_g と T_d は、その逆で大きく上昇し、その上昇率は $P_2O_5 \geq TeO_2$ で大きくなった。また、その上昇量は、 P_2O_5 含有量が7mol %から32mol %へ増加すると、 T_g で約70 $^{\circ}C$ 、 T_d で約80 $^{\circ}C$ もあった。このように、 V_2O_5 含有量が一定であっても、 P_2O_5 と TeO_2 の含有割合が異なると、熱的物性が大きく変化した。

V_2O_5 を主成分とする V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラスは、 TeO_2 含有量が多く、 P_2O_5 含有量が少ないと、 T_g 等の特性温度を低くできるが、 α が大きく、また結

第5章 V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす基本組成の影響

晶化傾向が促進することが分かった。一方、 P_2O_5 含有量が多く、 TeO_2 含有量が少ないと、 α を小さくできるが、特性温度が上昇し、低温での良好な軟化流動性を得られなくなることが分かった。このことから、低温気密封止用途には、結晶化傾向が小さい組成範囲で、極力、特性温度が低いことが要求されることから、 P_2O_5 と TeO_2 の含有量は、等モル程度が有効であると考えられる。 α は小さいことが望ましいが、多少大きくても、低熱膨張フィラーの添加によって見かけ上の α を小さくすることが可能である。

(2)電氣的物性

作製した V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラス VPT1~3 の電気特性についても評価した。図 5.5 に V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラスの組成による体積抵抗(R)の

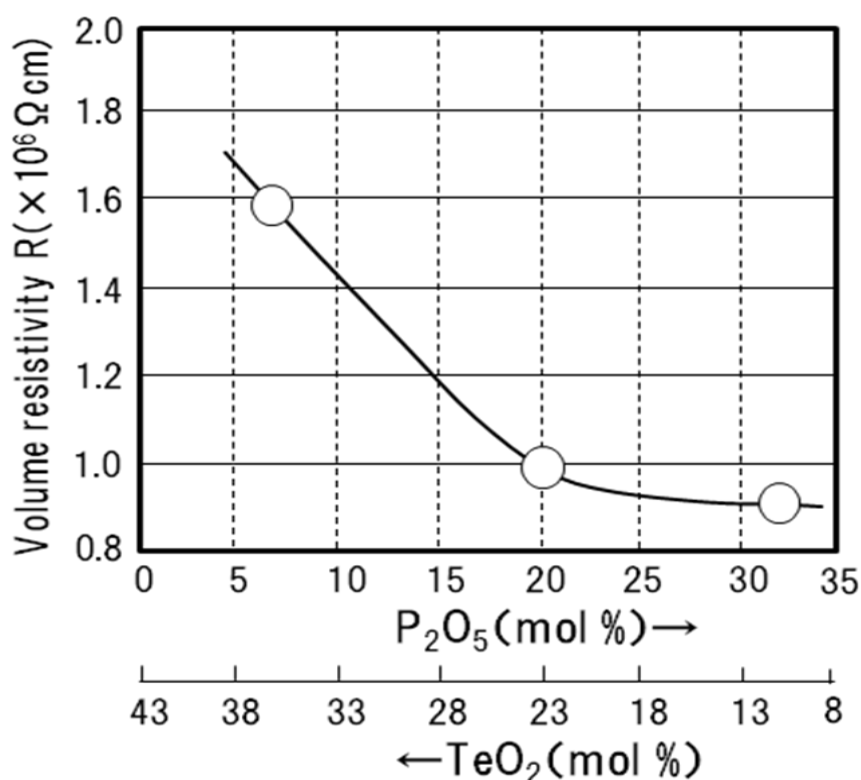


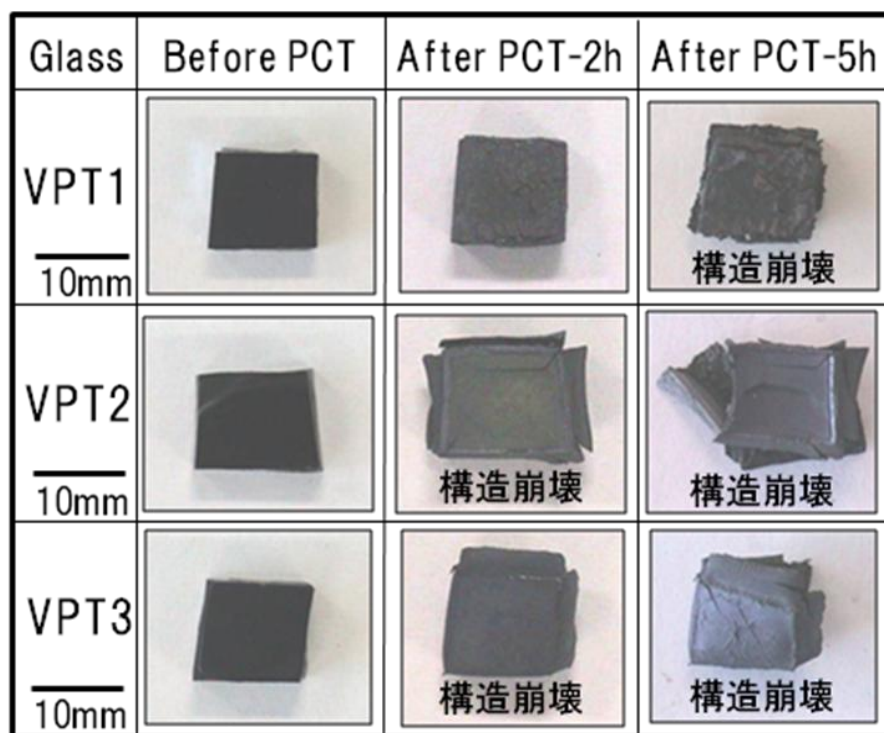
Fig. 5.5 Composition dependence of volume resistivity at room temperature in V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 glass system.

第5章 V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす基本組成の影響

変化を示す。VPT1~3 ガラスの R は、 $10^5 \sim 10^6 \Omega \text{cm}$ の範囲にあり、 P_2O_5 含有量の増加及び TeO_2 含有量の減少とともに低下し、 $P_2O_5 \geq TeO_2$ でその低下量が小さくなった。その低下率は、 P_2O_5 含有量が 7mol% から 32mol% へ増加すると 42% であった。

(3) 化学的物性

V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラス VPT1~3 のプレシャークッカー試験(PCT)を実施した。PCT は、低融点ガラスとしては非常に厳しい環境下での耐湿性試験である。1 時間の PCT が実用 1 万時間に相当すると言われている。VPT1~3 ガラスの PCT 前後の状態を図 5.6 に示す。どのガラスも 5 時間の PCT でガラス構造が崩壊してしまった。2 時間の PCT では、VPT1 ガラスは外観が何とか



(PCT condition: 120°C-100%Rh-202kPa)

Fig. 5.6 Water-vapor resistance of V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 glasses after PCT treatment.

第5章 V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす基本組成の影響

保たれたが、VPT2 と VTP3 のガラスでは構造破壊が発生してしまった。VPT1 ガラスにおいても、水に浸食されてない訳ではないが、 TeO_2 含有量が多く、 P_2O_5 含有量が少ないガラスの方が PCT 耐性はあるように思われる。

以上のように、主成分である V_2O_5 含有量が一定な V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラスにおいて、 P_2O_5 含有量と TeO_2 含有量の割合が異なると、各種物性に大きく影響することが分かった。これはガラスの構造やその結合状態が P_2O_5 含有量と TeO_2 含有量の割合によって変化していることを示唆した結果であり、次にガラス物性とその構造との関連性について検討した。

5.3.2 物性とガラス構造との関係

(1) IR スペクトル

V_2O_5 含有量が 50mol %を超えるガラスは、 V_2O_5 結晶に類似した層状構造を有していると言われている¹⁰⁻¹⁸⁾。この層状構造は、ピラミッド型 VO_5 ユニットから構成されており、5 価の V イオン 1 つに対して二重結合性酸素($V=O_I$)が 1 つ、2 配位の酸素($V-O_{II}$)が 1 つ及び 3 配位の酸素($V-O_{III}$)が 3 つからなる¹¹⁻¹⁹⁾。それぞれの結合間距離は、 V_2O_5 結晶において、 $V=O_I$ 結合が 1.585 Å、 $V-O_{II}$ 結合が 1.780 Å 及び $V-O_{III}$ 結合が 1.878~2.021 Å である¹⁰⁻¹⁸⁾。3 配位の酸素は、一般のガラスでは考えにくい、 VO_5 ピラミッドからなるガラスでは存在し、結合力は弱い。更に、 V_2O_5 結晶では、 $V-O_{III}$ より結合間距離が大きい $V\cdots O_I$ 結合(2.785 Å)が存在し、これによって層状構造の層間を結びつけている¹⁰⁻¹⁸⁾。 V_2O_5 結晶の IR スペクトルでは、1020 cm^{-1} 付近に $V=O_I$ 結合の伸縮振動によるシャープな吸収、830 cm^{-1} 付近に $V-O_{II}$ 結合の伸縮振動による吸収、及び 620 cm^{-1} 付近に $V-O_{III}$ 結合の伸縮振動による吸収が存在する¹³⁻²⁶⁾。

図 5.7 に作製した V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラス VPT1~3 の IR スペクトル

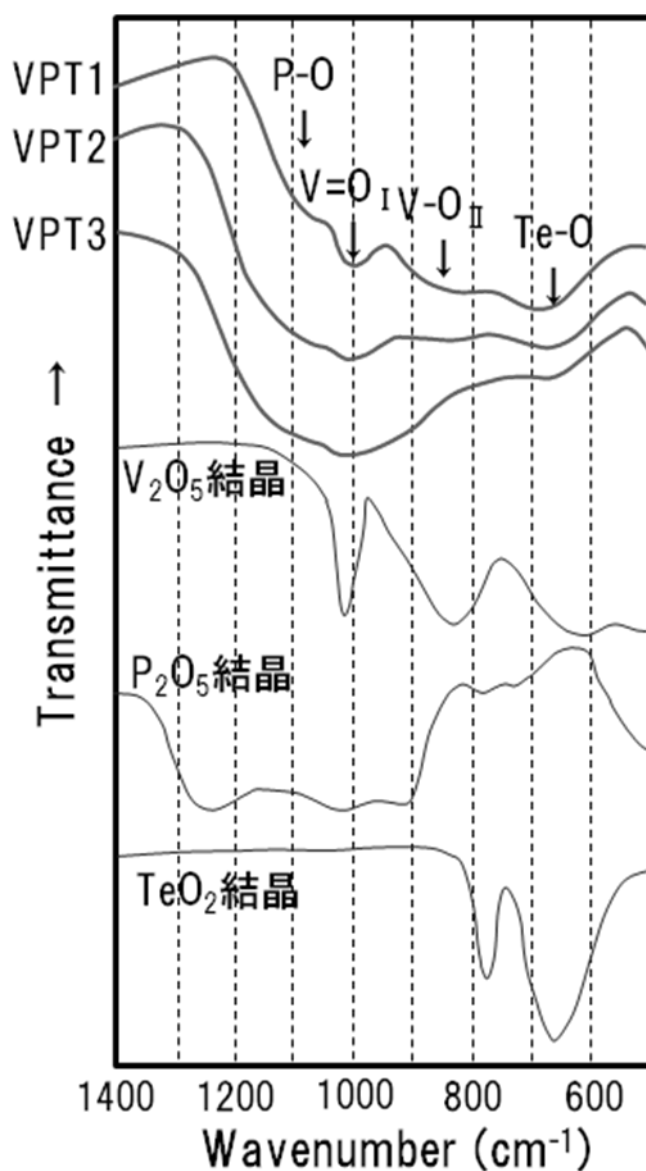


Fig. 5.7 Infrared spectra of V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 glasses and crystals of V_2O_5 , P_2O_5 and TeO_2 .

を示す。また、同時にガラス原料として用いた V_2O_5 結晶、 P_2O_5 結晶及び TeO_2 結晶のスペクトルも示す。VPT1～3 のどのガラスも基本的には層状構造を有することが考えられるが、3つのガラスの中で最も VTP1 ガラスが V_2O_5 結晶の IR スペクトルに類似していることから、 V_2O_5 の層状構造に最も近いガラス構造を有しているものと思われる。約 $1070cm^{-1}$ の吸収は P—O 結合の非対称伸縮振動、

第5章 V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす基本組成の影響

約 1000cm^{-1} の吸収は $V=O_I$ 結合の伸縮振動、約 850cm^{-1} の吸収は $V-O_{II}$ 結合の伸縮振動、及び約 670cm^{-1} の吸収は $Te-O$ 結合の伸縮振動によるものと考えられる¹³⁻²⁶⁾。 $V-O_{III}$ 結合の伸縮振動による 620cm^{-1} 付近の吸収は、明確には認められなかった。 $VTP2$ ガラスと $VTP3$ ガラスでは、 P_2O_5 含有量の増加と TeO_2 含有量の減少とともに約 1070cm^{-1} 、約 1000cm^{-1} 及び約 850cm^{-1} の吸収が明確でなくなり、一つの大きなブロードな吸収となった。これは P_2O_5 含有量を増加したことが原因であり、結晶化傾向が小さくなること、すなわちガラス化安定性が増加することを示唆した結果であると考えられる。また、約 670cm^{-1} の吸収は、この大きなブロードな吸収に対して小さくなり、これは TeO_2 含有量を減少したことが原因である。また、 $VTP2$ ガラスと $VTP3$ ガラスにおいても、 $VPT1$ ガラス同様に、 $V-O_{III}$ 結合の伸縮振動による 620cm^{-1} 付近の吸収は、明確には認められなかった。

(2) V イオンの還元イオン分率

半導体バナジン酸ガラスの導電機構は、ガラス構造中の V^{5+} イオンとガラス作製中に生成した V^{4+} イオンとの間での電子のホッピング伝導であると言われている^{4, 19, 27-31)}。そこで、V イオンの還元イオン分率 ($[V^{4+}]/[V_{\text{total}}]$) を測定した。図 5.8 に V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラスの組成による $[V^{4+}]/[V_{\text{total}}]$ の変化を示す。 $[V^{4+}]/[V_{\text{total}}]$ は、 P_2O_5 含有量の増加及び TeO_2 含有量の減少とともに増加した。これは P_2O_5 の含有が 5 価の V イオンを 4 価へ還元するためである。層状構造は前述したように 5 価の V イオンから形成されるために、 P_2O_5 含有量が少ないガラスほど、 V_2O_5 結晶により近い層状構造を有する。これは、IR スペクトルの結果と一致する。組成による $[V^{4+}]/[V_{\text{total}}]$ の変化は、図 5.4 で示した T_g と T_d の変化の様子に類似していることから、V イオンの還元が T_g と T_d の上昇に関与していることが分かる。 P_2O_5 含有量の増加及び TeO_2 含有量の減少による R の低

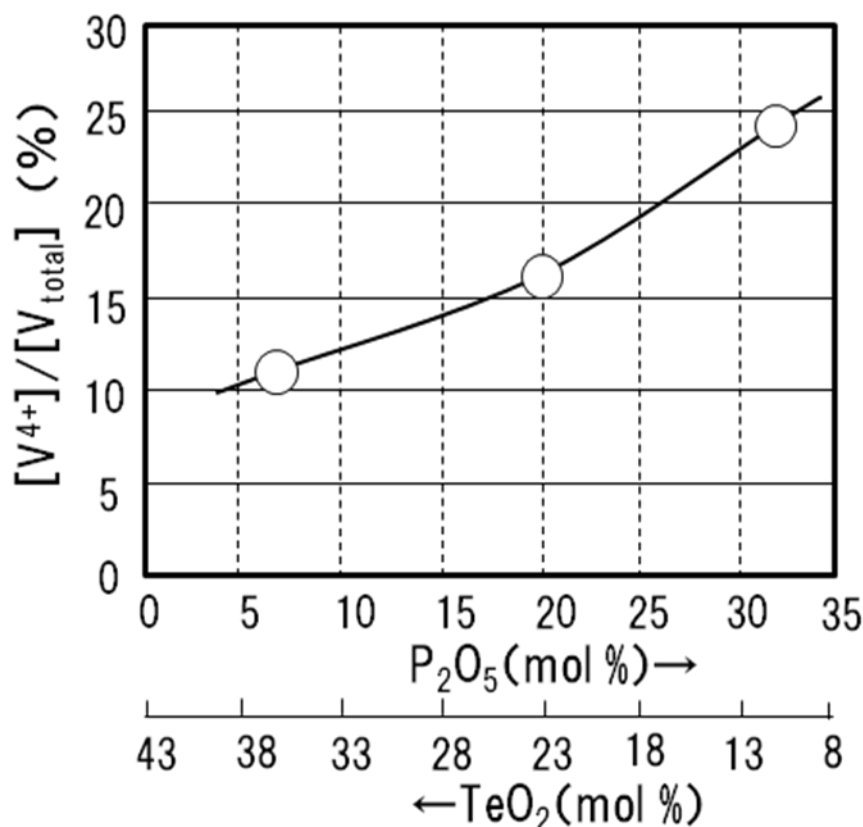


Fig. 5.8 Composition dependence of reduced V-ion fraction, $[V^{4+}]/[V_{total}]$ in V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 glass system.

下は、 $[V^{4+}]/[V_{total}]$ の増加によるものと考えられるが、 $P_2O_5 \geq TeO_2$ で $[V^{4+}]/[V_{total}]$ の増加量が大きくなる傾向にあるのに対して、 R の低下量は減少した。

そこで、ガラス構造中でのVイオンの還元が R 、 T_g 及び T_d に及ぼす影響について検討した。図5.9に V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラスの $[V^{4+}]/[V_{total}]$ と R 、 T_g 及び T_d との関係を示す。 $[V^{4+}]/[V_{total}]$ の増加とともに R は、急激に低下し、 $P_2O_5 \geq TeO_2$ でなだらかに低下した。これは、比抵抗が $[V^{4+}]/[V_{total}]$ だけでは決まらず、層状構造に何らかの変化が生じていることを示唆した結果である。一方、 T_g と T_d は直線的に増加し、4価のVイオンの増加が、結合力を増したためであると考えられる。また、このために、 α が低下したと思われる。

第5章 V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラスの物性及び構造
に及ぼす基本組成の影響

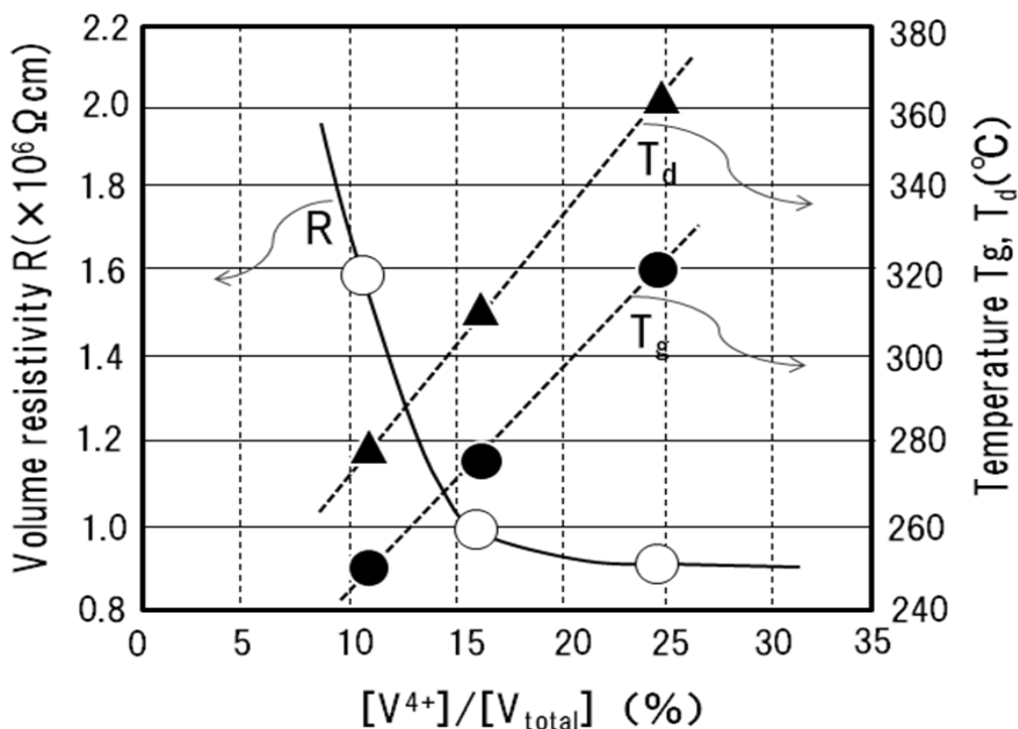


Fig. 5.9 Influence of reduced V-ion fraction, $[V^{4+}]/[V_{total}]$ on volume resistivity(R), transformation temperature(T_g) and deformation temperature(T_d) in V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 glass system.

これらを確認するために、密度(D)を測定し、さらにガラス組成と $[V^{4+}]/[V_{total}]$ から平均 V イオン間距離(L_V)と酸素イオンモル体積(V_O)^{9, 32, 33)}を算出し、ガラス構造を検討した。なお、 V_O は下記【1】式より求めた。

$$V_O = \{(M_{V_2O_5} - 16C_V)X + M_{P_2O_5}Y + M_{TeO_2}Z\} / D \{(5 - C_V)X + 5Y + 2Z\} \quad \text{----- 【1】}$$

ここで、 $M_{V_2O_5}$ 、 $M_{P_2O_5}$ 及び M_{TeO_2} は V_2O_5 、 P_2O_5 及び TeO_2 の分子量、 X 、 Y 及び Z は V_2O_5 、 P_2O_5 及び TeO_2 のモル分率、 D は密度、 C_V は $[V^{4+}]/[V_{total}]$ である。

(3) 密度

図 5.10 に V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラスの組成による密度(D)の変化を示す。 D は、 P_2O_5 含有量の増加及び TeO_2 含有量の減少とともに、図 5.4 で示した α 同様に直線的に低下した。その低下率は、 P_2O_5 含有量が 7mol %から 32mol %

第5章 V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす基本組成の影響

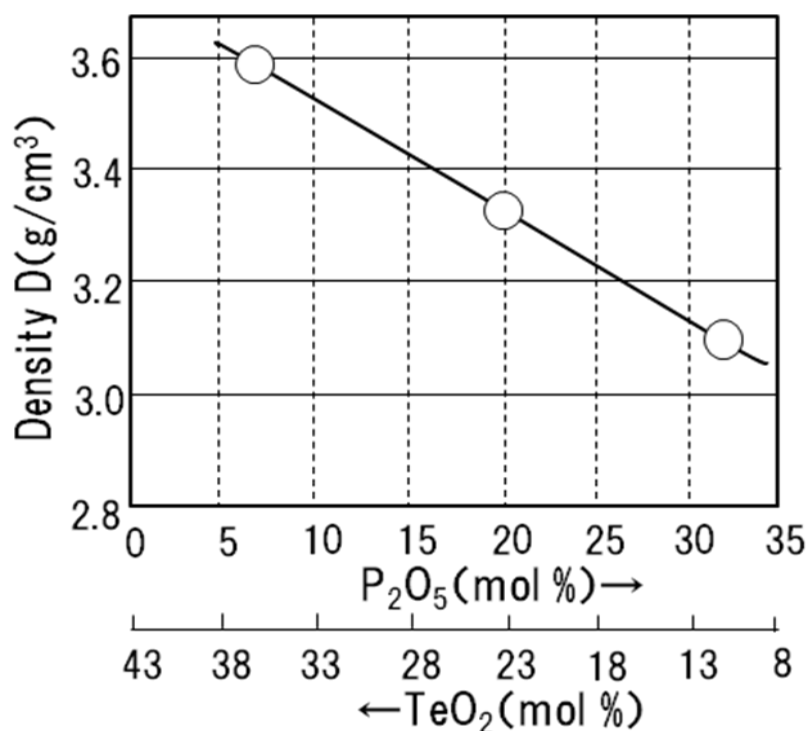


Fig. 5.10 Composition dependence of density (D) in V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 glass system.

へ増加すると 14%であった。

D 、ガラス組成及び $[V^{4+}]/[V_{total}]$ から計算した平均 V イオン間距離(L_V)と酸素イオンモル体積(V_O)を図 5.11 に示す。 L_V は、 P_2O_5 含有量の増加及び TeO_2 含有量の減少とともに直線的に増加した。これにより、 $[V^{4+}]/[V_{total}]$ が増加しても $TeO_2 \leq P_2O_5$ で R の低下量が減少したものと考えられる。また、 V_O は、 P_2O_5 含有量の増加及び TeO_2 含有量の減少とともに減少した。これは、 $[V^{4+}]/[V_{total}]$ の増加により酸素イオンの充填度が高くなってことを示唆した結果であり、ガラスの構造は緻密なものとなっている。これにより T_g や T_d が高くなったり、 α が小さくなるものと考えられる。層状構造を有する斜方晶 V_2O_5 の $D(3.357\text{g/cm}^3)$ から V_2O_5 結晶の L_V と V_O を算出したところ、 L_V は $6.80\text{\AA}$ 、 V_O は $10.84\text{cm}^3/\text{mol}$ であった。この V_2O_5 結晶と比較すると、当然ながら V_2O_5 - P_2O_5

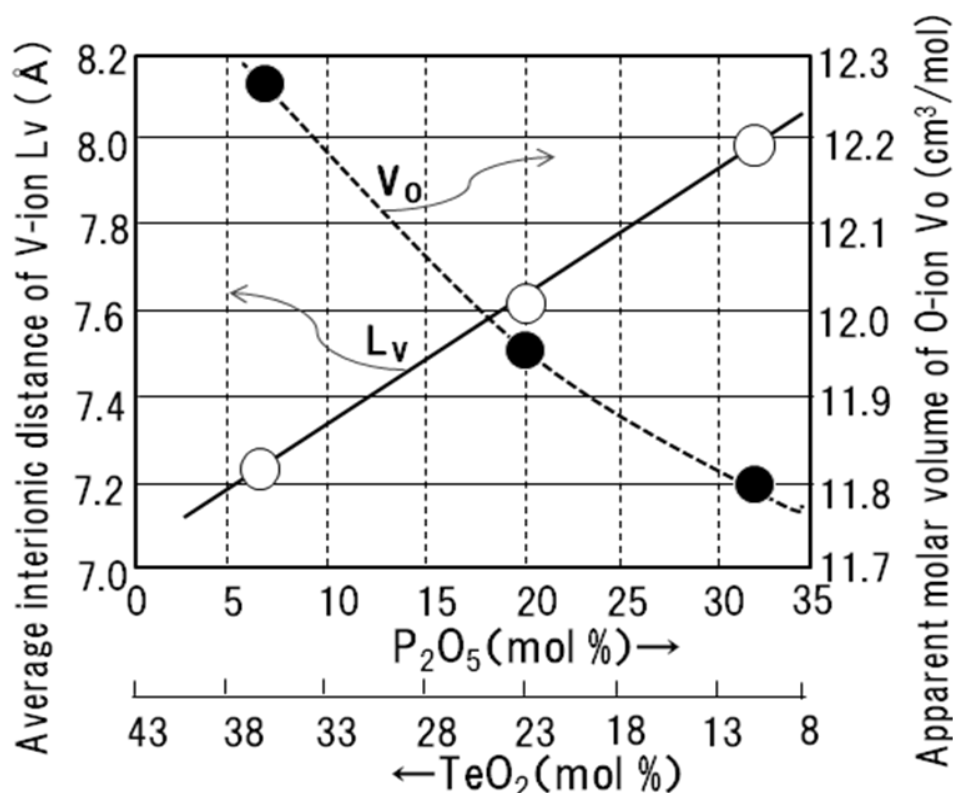


Fig. 5.11 Composition dependence of average interionic distance of V-ion(L_V) and apparent molar volume of O-ion(V_O) in V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 glass system.

$-TeO_2$ 系低融点ガラスの L_V は大きく、また V_O は小さかった。 TeO_2 含有量が P_2O_5 含有量より多いVTP1ガラスでは、図5.7で示したIRスペクトルの結果より、 V_2O_5 結晶に近い層状構造を有するが、一方で V_O が V_2O_5 結晶のそれより非常に大きいことから、 V_2O_5 結晶の層状構造の層間が非常に広がっているような開放的な構造を有していることが考えられる。 P_2O_5 含有量が TeO_2 含有量より多いVTP3ガラスでは、VTP1ガラスよりVイオンの還元量が多く、また L_V が大きくなるにも関わらず、 V_O が小さくなることから、 VO_5 ピラミッドからなる層状構造が部分的に三次元的な網目構造へ変化し、ガラス構造が緻密化しているものと考えられる。

第5章 V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす基本組成の影響

図 5.12 に V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラスの予想される層状構造モデルを示す。また、比較のため、 V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスの予想される層状構造モデルも同時に示す。 V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラスでは、含有される P_2O_5 は V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスと同様に PO_4 四面体の形で層間に、含有される TeO_2 は TeO_4 四面体の形で層内に存在しているものと考えられる^{15, 21, 26})。 V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラスでは、 V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスと同様に、水分子が層間の隙間に入り込み、 PO_4 四面体に作用し、層状構造を崩壊するために、耐水性、耐湿性が乏しいものと思われる。

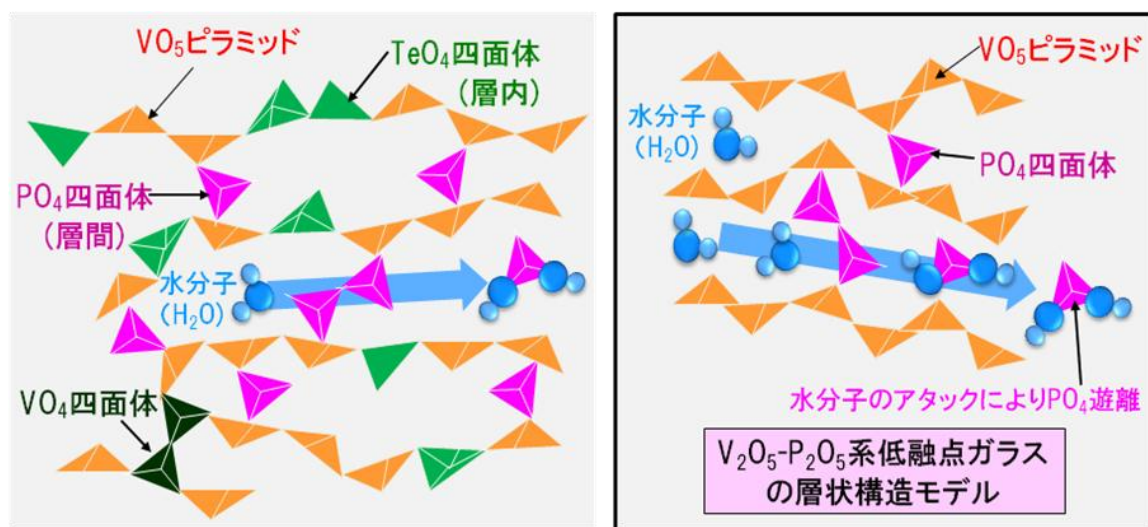


Fig. 5.12 Structure model of V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 glass.

5.4 まとめ

V_2O_5 を 57mol %含む V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラスにおいて、組成中の P_2O_5 と TeO_2 の含有量がガラスの物性や構造に与える影響について検討した。 P_2O_5 含有量の増加及び TeO_2 含有量の減少は、ガラス転移温度 T_g や変形温度 T_d の上昇、及び V イオンの還元イオン分率 $[V^{4+}]/[V_{total}]$ と平均 V イオン間距離 L_V の増加をもたらした。また、 P_2O_5 含有量が 7mol %から 32mol %へ増加すると、

第5章 V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす基本組成の影響

熱膨張係数 α は 27%、体積抵抗 R は 42%、密度 D は 14%減少した。さらに、結晶化傾向と酸素イオンモル体積 V_o が低減された。IR スペクトルの結果から、ガラス構造は、 TeO_2 含有量が多い場合には、 V_2O_5 結晶に類似した層状構造を有し、一方 P_2O_5 含有量が多い場合には、V イオンの還元による酸素イオンの充填度が高くなり、層状構造が緻密化するものと考えられる。

低温気密封止用途の低融点ガラスとしては、結晶化傾向が小さく、 T_g 及び T_d が極力低く、 α が比較的到低いことが望まれることから、 P_2O_5 と TeO_2 の含有量が等モル程度含まれる VTC2($57V_2O_5$ - $20P_2O_5$ - $23TeO_2$)のようなガラスが有望と考えられる。ただし、VTP2 ガラスの耐水性や耐湿性は不十分であり、次の第6章においては、 V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラスの耐湿性を改良できる添加成分の探索と検討を行った。

5.5 参考文献

- 1) L. Wen, C. Jijian, W. Haipeng and L. Hui, Phys. Chem. Glasses, 43(2002)158
- 2) M. Busio and O. Steigelmann, Glastech. Ber. Sci. Technol., 73(2000)319
- 3) 片岡長正, 川本貴道, 大工試季報, 4(1953)39, 6(1955)44, 8(1957)106
- 4) E. P. Denton, H. Rawson and J. E. Stanworth, Nature, 173(1954)1030
- 5) Y. Dimitriev, M. Arnaudov and V. Dimitrov, Mh. Chem. 107(1976)1335
- 6) D. Souri, Middle-East J. Sci. Res., 5(2010)44
- 7) N. Chopra, A. Mansingh and G. K. Chadha, J. Non-Cryst. Solids, 126(1990)194
- 8) H. Hirashima, M. Ide and T. Yoshida, J. Non-Cryst. Solids, 86(1986)327
- 9) 平島碩, 田中富美子, セラミックス論文誌, 97(1989)1150
- 10) T. Naitoh, T. Namekawa, S. Yamada and K. Maeda, J. Ceram. Soc. Japan., 97(1989)834

第5章 V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす基本組成の影響

- 11) T. Naitoh, T. Namekawa, A. Katoh and K. Maeda, J. Ceram. Soc. Japan., 100(1992)685
- 12) T. Naito, T. Aoyagi, Y. Sawai, S. Tachizono, K. Yoshimura, Y. Hashiba and M. Yoshimoto, Jpn. J. Phys., 50(2011)088002
- 13) L. Rivoalen, A. Revcolevschi, J. Livage and R. Collongues, J. Non-Cryst. Solids, 21 (1976)171
- 14) N. A. Ghoneim, J. Non-Cryst. Solids, 56(1983)367
- 15) Y. Dimitriev, V. Dimitrov, M. Arnaudov and D. Topalov, J. Non-Cryst. Solids, 57(1983)147
- 16) I. Kashif, A. M. Sanad, A. A. EL-Saghier, S. A. EL-Sahhar and A. Abdel-Razek, J. Mater. Sci. Lett., 5(1986)109
- 17) I. Kashif, H. Farouk, S. A. Aly, E. E. Assem and A. M. Sanad, Phys. Chem. Glasses, 31(1990)156
- 18) R. A. Condrate, J. Non-Cryst. Solids, 84(1986)26
- 19) T. Tsuchiya and M. Otonari, J. Mater. Sci., 24(1989)243
- 20) S. Kubuki, H. Sakka, K. Tsuge, Z. Homonnay, K. Sinko, E. Kuzmann, H. Yasumitsu and T. Nishida, J. Ceram. Soc. Japan, 115(2007)776
- 21) C. A. Hogarth and A. A. Hosseini, J. Mater. Sci. Lett., 3(1984)359
- 22) A. M. Abo-El-Azm, I. Kashif, H. Farouk, A. M. Sanad and Y. M. Abo-Zeid, Phys. Chem. Glasses, 30 (1989)251
- 23) F. Abdel-Wahab, G. A. Yahya and K. A. Ali, J. Mater. Res., 19(2004)2849
- 24) R. N. Bhargava and R. A. Condrate, Appl. Spectrosc., 31 (1977)230
- 25) F. R. Landsberger and P. J. Bray, J. Chem. Phys., 53(1970)2757
- 26) Y. Dimitriev, V. Dimitrov and M. Arnaudov, J. Mater. Sci., 14(1979)723

第5章 V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす基本組成の影響

- 27) C. A. Hogarth and A. A. Hosseini, J. Mater. Sci., 18(1983)2697
- 28) A. A. Hosseini and C. A. Hogarth, J. Mater. Sci., 20(1985)261
- 29) A. Ghosh and B. K. Chaudhuri, J. Non-Cryst. Solids, 103(1988)83
- 30) B. Dutta, N. A. Fahmy and I. L. Pegg, J. Non-Cryst. Solids, 351(2005)1958
- 31) I. Kashif, S. A. EL-Sahhar, A. M. Sanad and S. A. EL-Henawii, J. Mater. Sci. Lett., 5(1986)827
- 32) H. Hirashima, H. Kurokawa, K. Mizobuchi and T. Yoshida, Glastech. Ber., 61(1988)151
- 33) T. Szorenyi, K. Bali and I. Hevesi, J. Non-Cryst. Solids, 70(1988)297

第6章

V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラスの物性及び構造に及ぼす添加物の影響

6.1 はじめに

前第5章において、 V_2O_5 、 P_2O_5 及び TeO_2 からなる三元系低融点ガラスを検討した結果、VPT2($57V_2O_5$ - $20P_2O_5$ - $23TeO_2$)ガラスで結晶化を防止し、さらにガラス転移温度 T_g や変形温度 T_d の低温化を図ることができた。これによって、 $400^{\circ}C$ 以下で良好な軟化流動性が得られた。また、熱膨張係数 α もそれほど大きくはなく、低熱膨張フィラーを用いることによって、低熱膨張化を有効に図ることができる範囲にあった。しかし、そのVPT2ガラスは、低温気密封止への応用展開を図るためには、耐水性、耐湿性が十分なものではなかった。

そこで、本第6章では、良好な低温流動性を有するが、耐水性、耐湿性が十分でなかったVPT2($57V_2O_5$ - $20P_2O_5$ - $23TeO_2$)低融点ガラス組成に第4成分を添加し、その添加物が作製したガラスの熱的物性や化学的物性に及ぼす影響について調べ、さらにそのガラス構造を検討した¹⁾。

添加物としては、 V_2O_5 - P_2O_5 系低融点ガラスの成分として導電性に影響を及ぼす酸化物、すなわちガラス構造に影響をもたらす可能性がある酸化物を選定した^{2~17)}。具体的には、 MnO_2 、 Fe_2O_3 、 BaO 及び Sb_2O_3 の4種類について検討した¹⁾。

第6章 V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす添加物の影響

6.2 実験

表 6.1 に示すように VPT2($57V_2O_5$ - $20P_2O_5$ - $23TeO_2$)低融点ガラス組成をベースにそれぞれ MnO_2 を 21.1mol %、 Fe_2O_3 を 11.7mol %、 BaO を 12.2mol %、及び Sb_2O_3 を 6.4mol %添加して4種類のガラスを作製した。これらのガラスの作製方法は、前第5章と同様にして白金ルツボを用いて大気中 900℃で1時間の溶融条件で行った。ガラス化の判定は、目視により失透していないこと、光学顕微鏡観察により均質であること、及び X 線回折により鋭い回折ピークが認められないことによった。

ガラス化が確認できたガラスについて、示差熱分析、軟化流動試験、熱膨張計測、耐湿性試験、密度測定、V イオンの還元イオン分率測定、及び IR 吸収スペクトル測定を実施した¹⁾。なお、軟化流動試験にはボタンフロー試験、耐湿性試験にはプレッシャークーラー試験(PCT)を採用した。

Table 6.1 Additive compounds to $57V_2O_5$ - $20P_2O_5$ - $23TeO_2$ glass.

Glass No.	Additive	Concentration (mol.%)
VPT2	Free	0
VPT21	MnO_2	21.1
VPT22	Fe_2O_3	11.7
VPT23	BaO	12.2
VPT24	Sb_2O_3	6.4

溶融冷却条件: 大気中900℃-1h(白金ルツボ) → 150~200℃

6.3 結果及び考察

6.3.1 ガラスの物性

(1) 熱的物性

表 6.1 で示した V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラスは、どのガラスにおいても表面が失透するような問題はなく、均一なガラスとして作製できた。図 6.1 に MnO_2 、 Fe_2O_3 、 BaO 及び Sb_2O_3 をそれぞれ添加して作製した V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラスの示差熱分析(DTA)曲線を示す。DTA 曲線より簡易的に求められる転移

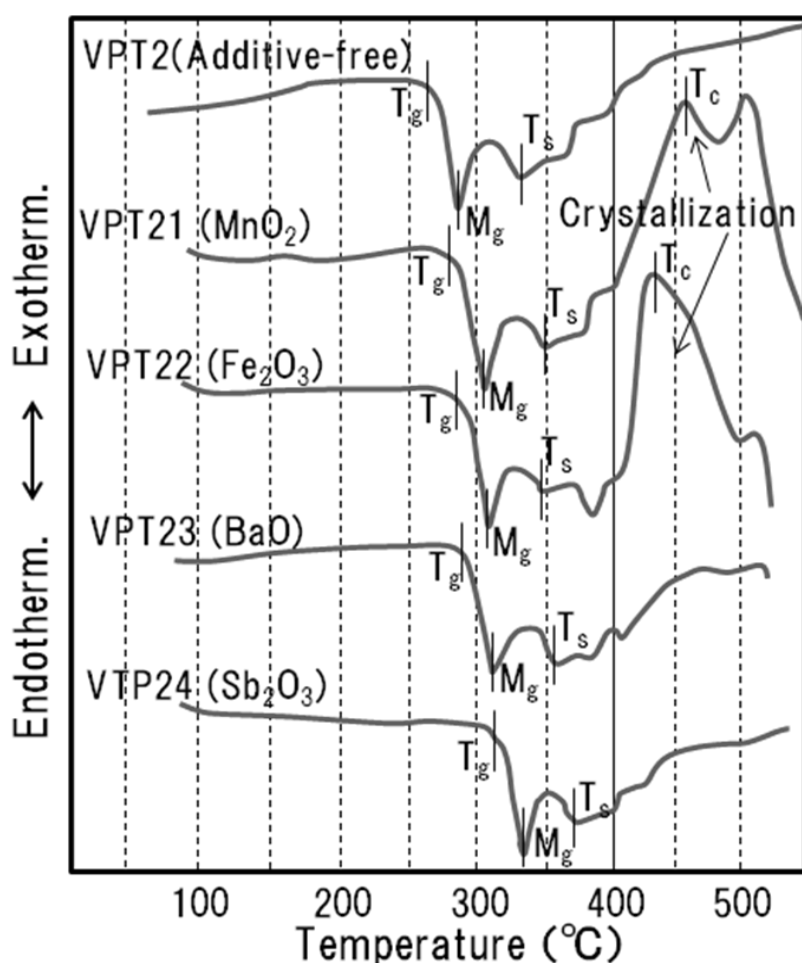


Fig. 6.1 DTA curves of $57V_2O_5$ - $20P_2O_5$ - $23TeO_2$ glasses added with MnO_2 , Fe_2O_3 , BaO and Sb_2O_3 .

第6章 V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす添加物の影響

点 T_g 、屈伏点 M_g 及び軟化点 T_s は、 MnO_2 、 Fe_2O_3 及び BaO の添加では $10\sim 20^\circ C$ の上昇に留まったが、 Sb_2O_3 の添加では大きく上昇した ($40\sim 50^\circ C$)。また、 MnO_2 と Fe_2O_3 の添加では、結晶化による発熱ピーク T_c が観測された。その T_c は MnO_2 の添加で約 $460^\circ C$ 、 Fe_2O_3 の添加で約 $440^\circ C$ であった。それぞれの T_s と比較すると十分に高温側にあり、流動性を阻害する可能性は少ないと考えられる。図 6.2 に作製した V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラスのボタンフロー試験結果を示す。

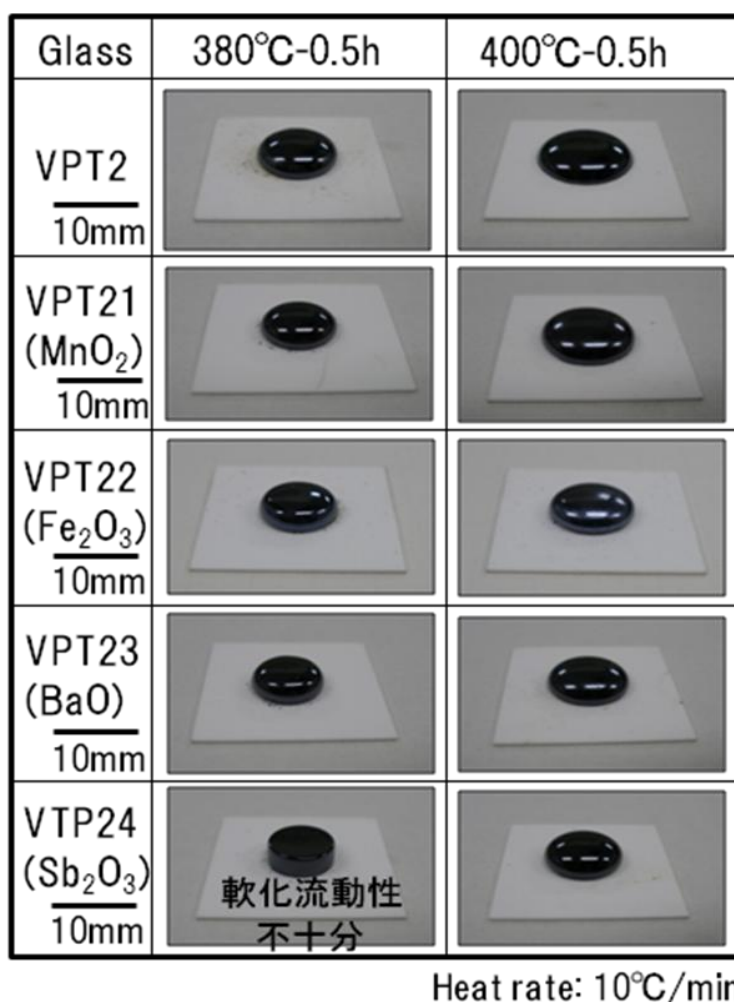


Fig. 6.2 Softening flowability of $57V_2O_5$ - $20P_2O_5$ - $23TeO_2$ glasses added with MnO_2 , Fe_2O_3 , BaO and Sb_2O_3 in the button flow test.

第6章 V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす添加物の影響

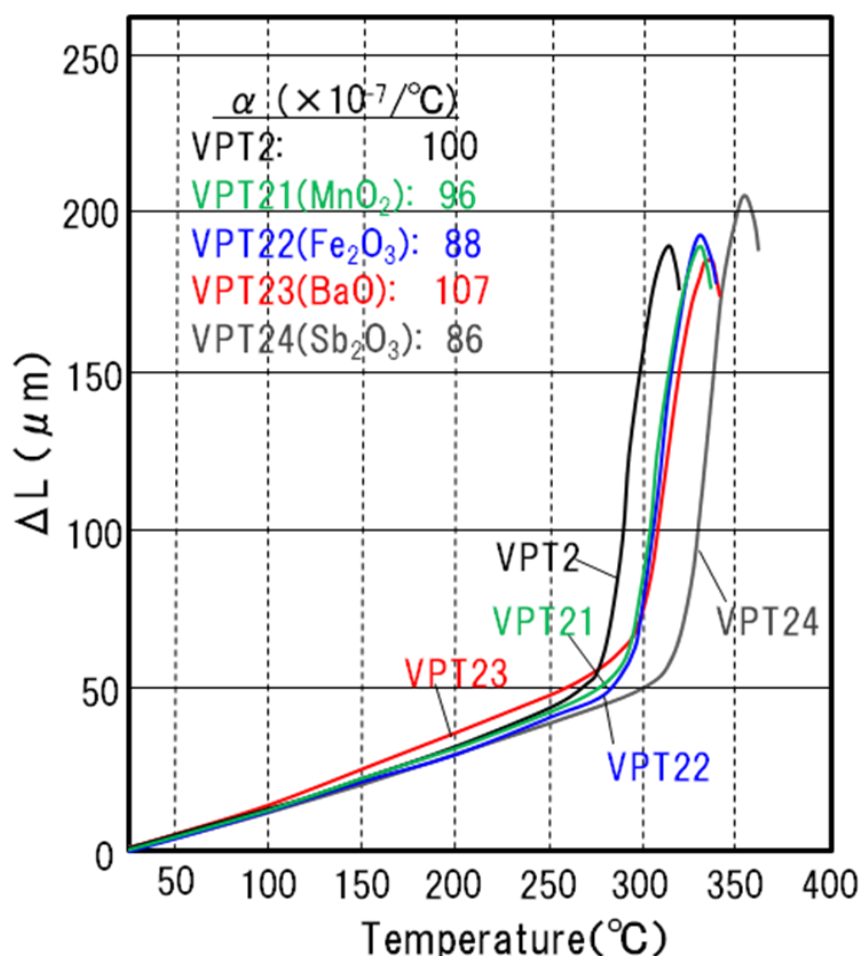


Fig. 6.3 Thermal expansion curves of $57V_2O_5$ - $20P_2O_5$ - $23TeO_2$ glasses added with MnO_2 , Fe_2O_3 , BaO and Sb_2O_3 .

400°Cでは、どのガラスも流動し、特に無添加と MnO_2 を添加したガラスの軟化流動性は良好であった。また、 MnO_2 と Fe_2O_3 の添加では、高温側に結晶化による発熱ピークが観測されたが、400°Cの軟化流動性にはその影響は認められなかった。380°Cでは、 Sb_2O_3 を添加したガラスのみ T_g 、 M_g 及び T_s が非常に高温化したため、軟化流動性が不十分であった。それ以外のガラスでは、 T_g 、 M_g 及び T_s が十分に低く、軟化流動していた。

図 6.3 に MnO_2 、 Fe_2O_3 、 BaO 及び Sb_2O_3 をそれぞれ添加して作製した V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラスの熱膨張曲線を示す。 MnO_2 を添加したガラス

第6章 V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす添加物の影響

の熱膨張係数 α は、無添加の場合とほぼ同程度であった。また、 BaO の添加では 1 割程度高膨張化してしまったが、 Fe_2O_3 と Sb_2O_3 の添加では 1 割強の低熱膨張化を達成できた。特に Fe_2O_3 の添加は、 Sb_2O_3 の添加とは異なり、特性温度の上昇が少なく、低温での軟化流動性も良好なので、 $400^\circ C$ 以下の低温気密封止には有望である。

(2) 化学的物性

MnO_2 、 Fe_2O_3 、 BaO 及び Sb_2O_3 をそれぞれ添加して作製した V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラスのプレシャークッカー試験(PCT)を実施した。これらのガラスの PCT 前後の状態を図 6.4 に示す。 MnO_2 を添加したガラスでは、無添加と同様に 2 時間及び 5 時間の PCT でガラス構造が崩壊した。 MnO_2 の添加は、耐湿性向上には効果がないことが分かった。また、 BaO と Sb_2O_3 の添加では、5 時間の PCT でガラス構造が崩壊したが、2 時間の PCT では外観が保持されており、耐湿性

Glass	VPT2	VPT21(MnO_2)	VPT22(Fe_2O_3)	VPT23(BaO)	VPT24(Sb_2O_3)
Before PCT 10mm					
After PCT-2h 10mm	 構造崩壊	 構造崩壊	 耐湿性改善	 耐湿性向上	 耐湿性向上
After PCT-5h 10mm	 構造崩壊	 構造崩壊	 耐湿性改善	 構造崩壊	 構造崩壊

(PCT condition: $120^\circ C$ -100%Rh-202kPa)

Fig. 6.4 Water-vapor resistance of $57V_2O_5$ - $20P_2O_5$ - $23TeO_2$ glasses added with MnO_2 , Fe_2O_3 , BaO and Sb_2O_3 after PCT treatment.

第 6 章 V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす添加物の影響

は向上したと言えよう。 Fe_2O_3 の添加は、2 時間及び 5 時間の PCT においてもしっかりと外観を保持しており、ガラス構造の崩壊は認められなかった。これにより、 Fe_2O_3 の添加は耐湿性の改善に非常に効果があることが分かった。

以上より、 Fe_2O_3 の添加は、 $400^{\circ}C$ 以下の軟化流動性も良く、また低熱膨張化でき、しかも耐湿性が改善できる可能性があることから、 Fe_2O_3 を加えた V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 - Fe_2O_3 系低融点ガラスは、 $400^{\circ}C$ 以下の低温気密封止用途には大いに期待されることが分かった。

6.3.2 ガラス構造の検討

MnO_2 、 Fe_2O_3 、 BaO 及び Sb_2O_3 をそれぞれ添加して作製した V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラスの密度 D と V イオンの還元イオン分率 $[V^{4+}]/[V_{total}]$ を表 6.2 に示す。 Fe_2O_3 を添加したガラスの D は、無添加の場合とほぼ同程度であったが、それ以外のガラスの D は増加した。また、 $[V^{4+}]/[V_{total}]$ は、 MnO_2 、 Fe_2O_3 及び BaO の添加では無添加の場合と同程度あり、これらの添加物はガラス構造中の V イ

Table 6.2 Density(D) and $[V^{4+}]/[V_{total}]$ of $57V_2O_5$ - $20P_2O_5$ - $23TeO_2$ glasses added with MnO_2 , Fe_2O_3 , BaO and Sb_2O_3 .

Glass	D (g/cm ³)	$[V^{4+}]/[V_{total}]$ (%)
VPT2	3.33	16.0
VPT21(MnO_2)	3.41	13.4
VPT22(Fe_2O_3)	3.36	16.4
VPT23(BaO)	3.55	14.8
VPT24(Sb_2O_3)	3.48	36.9

第6章 V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす添加物の影響

オンにはあまり影響されないことが考えられる。すなわち、無添加の場合と同じような層状構造を有しているものと推察される。また、無添加と同様な層状構造を有するために、特性温度の上昇が少なかったものと考えられる。一方、 Sb_2O_3 を添加したガラスの $[V^{4+}]/[V_{total}]$ は、無添加の2倍以上大きくなっており、前第4章で述べたとおり Sb_2O_3 の添加によって V イオンが還元されていることが分かった。これによって、特性温度が上昇し、他のガラスより軟化流動性が劣っていたものと考えられる。

Fe_2O_3 を添加することによって、耐湿性が向上する原因としては、層状構造の層間に存在する PO_4 四面体に添加した Fe_2O_3 が作用しているものと考えられる。通常では、この PO_4 四面体は水分子と容易に結合するとともに、ガラス構造から遊離してしまう。水分子と結合して、遊離した PO_4 四面体は、リン酸のような形態で酸性になり得るので、さらに加速してガラス構造が崩壊するものと予想される。添加した Fe_2O_3 が層間をつなぎ留めている PO_4 四面体に作用することによって、上記のような現象が抑制されるために、耐湿性が著しく向上したものと予測している。

図 6.5 に MnO_2 、 Fe_2O_3 、 BaO 及び Sb_2O_3 をそれぞれ添加して作製した V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラスの IR スペクトルを示す。 MnO_2 と BaO の添加では、無添加の場合と同様なスペクトルを示し、同等の層状構造を有していることが考えられる。このために、顕著な物性の違いは認められなかった。 Sb_2O_3 の添加では、安定な $V-O_{II}$ 結合による吸収が大きくなっており、5 価の V イオンが還元され 4 価の V イオンが増加していることを示唆した結果であると考えられる。耐湿性が著しく向上した Fe_2O_3 の添加では、約 900cm^{-1} の $P-O$ 結合の対称伸縮振動による吸収が $V=O_I$ 結合の吸収より大きくなっており、これは明らかに Fe_2O_3 が層間の PO_4 四面体に作用していることと考えられる。

第6章 V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす添加物の影響

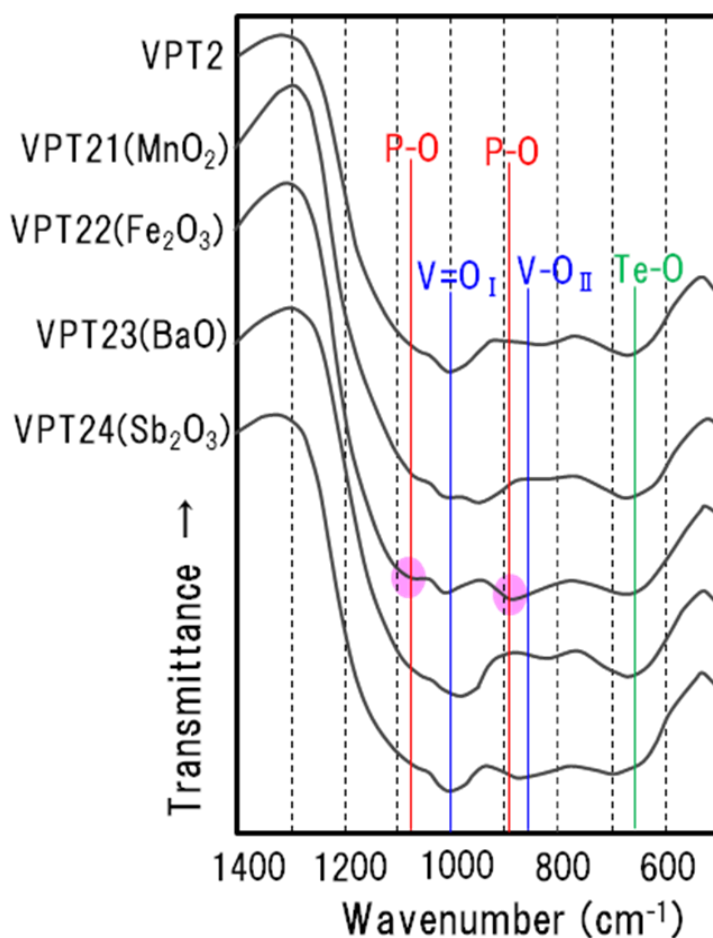


Fig. 6.5 Infrared spectra of of $57V_2O_5$ - $20P_2O_5$ - $23TeO_2$ glasses added with MnO_2 , Fe_2O_3 , BaO and Sb_2O_3 .

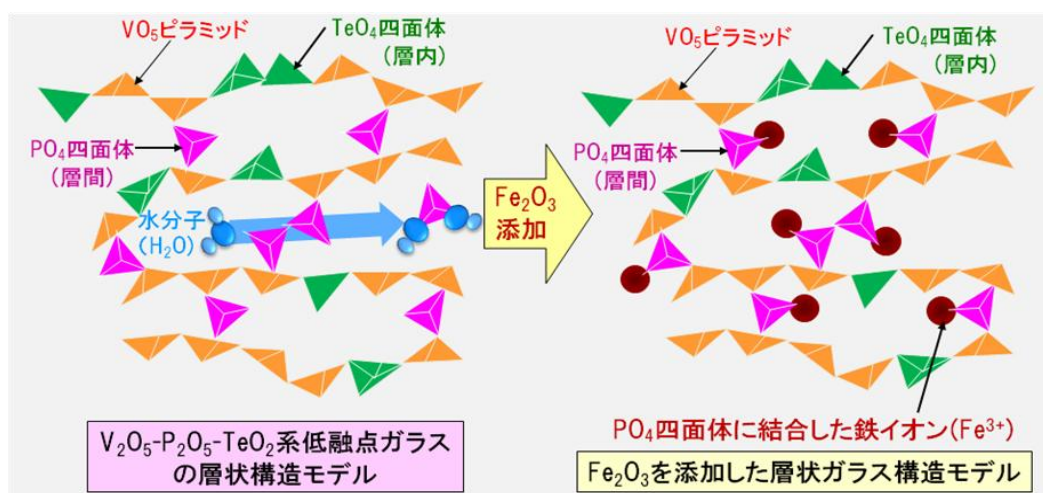


Fig. 6.6 Structure model of V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 - Fe_2O_3 glass.

第6章 V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす添加物の影響

図 6.6 に Fe_2O_3 を添加した V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラスの予想される層状構造モデルを示す。無添加では、層間に水分子が容易に入り込み、その水分子が層間の PO_4 四面体と結合して遊離するために、ガラス構造が崩壊しやすいものと考えられる。これに対し、 Fe_2O_3 を添加すると、鉄イオン(Fe^{3+})が層間の PO_4 四面体に結合し、リン酸鉄($FePO_4$)のような形態を取るために、水からの作用を受けにくく、耐湿性が著しく向上したものと考えられる。また、無添加の場合と同様な層状構造を有しているために、特性温度の上昇が少なく、 400°C 以下で良好な軟化流動性が得られたものと考えられる。よって、 Fe_2O_3 を添加した V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラスでは、軟化流動性の低温化と耐湿性の向上を両立して実現できることを見出した。

6.4 まとめ

400°C 以下で良好な低温流動性を有するが、耐湿性が十分でなかった VPT2($57V_2O_5$ - $20P_2O_5$ - $23TeO_2$)低融点ガラス組成をベースに MnO_2 、 Fe_2O_3 、 BaO 及び Sb_2O_3 を添加物し、その添加物が作製したガラスの熱的物性や化学的物性に及ぼす影響について調べ、さらにそのガラス構造を検討した¹⁾。その結果、 Fe_2O_3 の添加が耐湿性の改良に非常に有効であることが分かった。また、 Fe_2O_3 の添加では、特性温度の上昇に与える影響が少なく、 400°C 以下の軟化流動性も良好であり、しかも低熱膨張化できる利点もあった。V イオンの還元イオン分率 $[V^{4+}]/[V_{\text{total}}]$ と IR スペクトルの結果から、 Fe_2O_3 を添加しても、耐湿性が不十分な無添加の場合と同じような層状構造を有するが、その層間をつなぎ留めている PO_4 四面体に作用することによって、耐湿性を著しく向上しているものと考えられる。また、 Fe_2O_3 は Sb_2O_3 の添加のように V イオンを還元し、ガラス構造を大きく変化させる訳ではなく、無添加の場合と同じような層状構造を有する

第6章 V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす添加物の影響

ために、特性温度の上昇が少なかったものと推察される。 Fe_2O_3 の添加では、軟化流動性の低温化と耐湿性の向上を両立して実現できることを見出した。

以上より、 Fe_2O_3 を加えた V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 - Fe_2O_3 系低融点ガラスは、 $400^{\circ}C$ 以下の低温気密封止用途に有効であることが分かった。組成と物性の最適化を図り、水晶振動子等のパッケージングデバイスへ展開した。詳細は第7章にて説明する。

6.5 参考文献

- 1) T. Naito, T. Aoyagi, Y. Sawai, S. Tachizono, K. Yoshimura, Y. Hashiba and M. Yoshimoto, Jpn. J. Phys., 50(2011)088002
- 2) L. Wen, C. Jijian, W. Haipeng, and L. Hui: Phys. Chem. Glasses, 43(2002)158
- 3) M. Busio and O. Steigelmann: Glastech. Ber. Sci. Technol., 73(2000)319
- 4) E. P. Denton, H. Rawson, and J. E. Stanworth: Nature, 173(1954)1030
- 5) C. A. Hogarth and A. A. Hosseini: J. Mater. Sci., 18(1983)2697
- 6) A. A. Hosseini and C. A. Hogarth: J. Mater. Sci., 20(1985)261
- 7) A. Ghosh and B. K. Chaudhuri: J. Non-Cryst. Solids, 103(1988) 83
- 8) B. Dutta, N. A. Fahmy, and I. L. Pegg: J. Non-Cryst. Solids, 351(2005)1958
- 9) I. Kashif, S. A. EL-Sahhar, A. M. Sanad, and S. A. EL-Henawii: J. Mater. Sci. Lett., 5(1986)827
- 10) T. Tsuchiya and M. Otonari: J. Mater. Sci., 24(1989)343
- 11) C. A. Hogarth and A. A. Hosseini: J. Mater. Sci. Lett., 3(1984)359
- 12) N. A. Ghoneim: J. Non-Cryst. Solids, 56(1983) 367
- 13) Y. Dimitriev, V. Dimitrov, M. Arnaudov, and D. Topalov: J. Non-Cryst. Solids, 57(1983)147

第6章 V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす添加物の影響

- 14) I. Kashif, A. M. Sanad, A. A. EL-Saghier, S. A. EL-Sahhar, and A. Abdel-Razek: J. Mater. Sci. Lett., 5(1986)109
- 15) A. M. Abo-El-Azm, I. Kashif, H. Farouk, A. M. Sanad, and Y. M. Abo-Zeid: Phys. Chem. Glasses, 30(1989)251
- 16) I. Kashif, H. Farouk, S. A. Aly, E. E. Assem, and A. M. Sanad: Phys. Chem. Glasses, 31(1990)156
- 17) F. Abdel-Wahab, G. A. Yahya, and K. A. Ali: J. Mater. Res., 19(2004)2849

第7章

低温気密封止への応用展開

7.1 はじめに

本基礎研究をベースにして、実用レベルでの低温気密封止に適用可能な新規な鉛フリーバナジウム系低融点ガラスの開発研究に取り組んできた。当初は、400~500℃で封止や接合が可能な $\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 系低融点ガラスの代替として、多少 PbO を含む鉛レスのバナジウム系低融点ガラスの開発研究に取り組んだ。続いて、鉛フリー化の検討を進め、鉛フリーの $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 系低融点ガラスに対抗した。次に、技術的難易度が非常に高い 400℃以下の低温気密封止に適用できる鉛フリーバナジウム系低融点ガラスの開発研究に挑戦した。この温度領域では $\text{PbO} \cdot \text{PbF} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 系低融点ガラスが使われており、400℃以上の封止とは異なり、鉛フリー化の見通しが立ってはいなかった。本基礎研究をベースに開発研究を進めた結果、 $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{TeO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 系において、組成の最適化を図ることによって、特性温度の低温化と耐水性の改善を同時に達成することができた。また、 $\text{PbO} \cdot \text{PbF} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 系のように、フッ素等のハロゲンを含まないので、この系が使われなかった真空封止等にも展開できる可能性がある。また、現在では、300℃以下の低温で気密封止できる鉛フリーバナジウム系超低融点ガラスの開発研究を推進中である。

今まで数多くの応用展開を進めてきており、ここでは代表的な応用展開について述べる。また、鉛レス或いは鉛フリーのバナジウム系低融点ガラスの特許を多数出願している。

7.2 低温気密封止への応用

7.2.1 磁気ヘッドへの適用

図 7.1 に応用展開を図った磁気ヘッドを示す。この磁気ヘッドは、ビデオ等に搭載されるもので、Co 系アモルファス合金の磁性膜がフェライトに形成され、 $\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 系低融点ガラスを用いて 450°C 前後で接合されていた。使用していた従来の $\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 系低融点ガラスの具体的な組成は、 $79\text{PbO} \cdot 12\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{ZnO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3$ (wt.%) である。これに替わる低融点ガラスとして、本第3章と第4章の知見をもとに $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}$ 系低融点ガラスを開発した。代表的なガラス組成は、 $50\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 20\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 15\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{PbO}$ (wt.%) である。この開発ガラスの V イオンの還元イオン分率は 53% であり、図 7.2 に示すようにガラス構造はもはや層状ではなく、三次元的な網目構造を有しているものと考えられる。

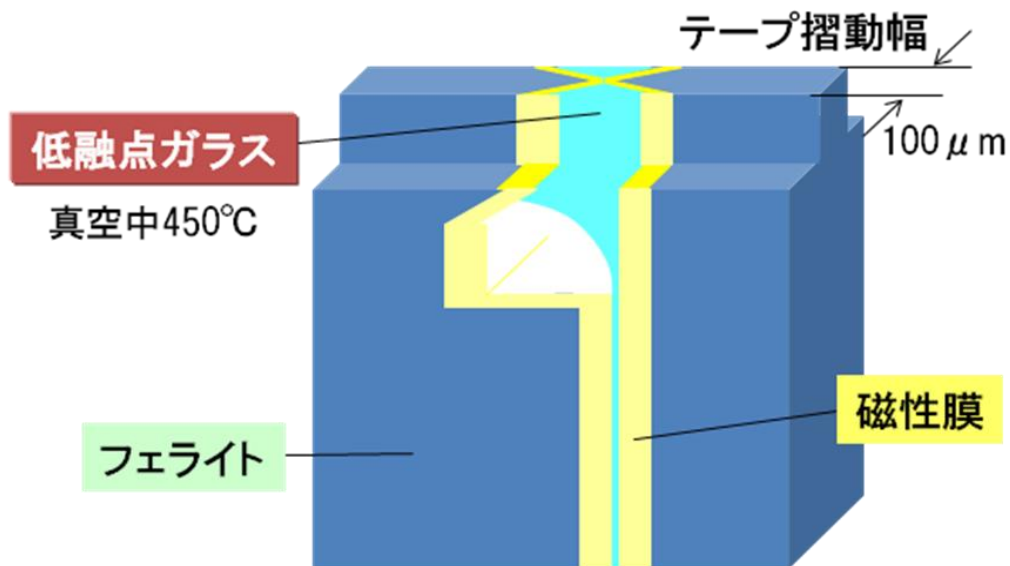


Fig. 7.1 Magnetic head for videos.

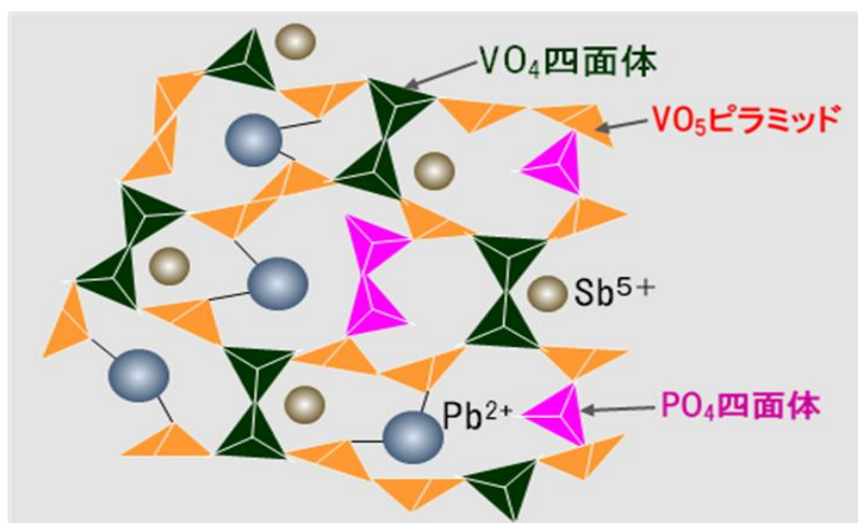


Fig. 7.2 Structure model of V_2O_5 - P_2O_5 - Sb_2O_3 - PbO glass.

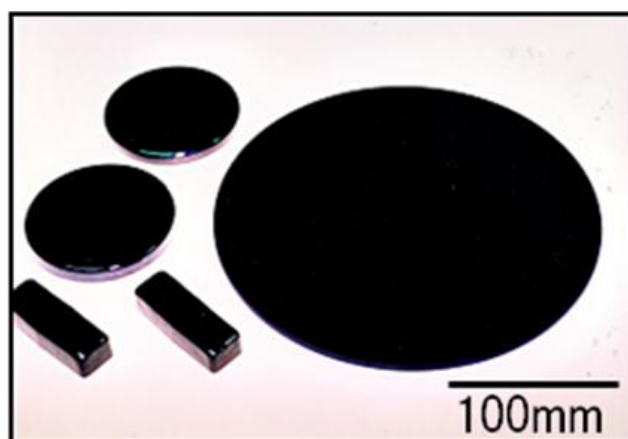


Fig. 7.3 Developed 50 V_2O_5 -20 P_2O_5 -15 Sb_2O_3 -15 PbO (wt.%) glass.

開発ガラスの外観を図 7.3 に示す。また、開発ガラスと従来ガラスの物性比較を表 7.1 と図 7.4 に示す。開発ガラスの転移温度 T_g 及び変形温度 T_d は、従来ガラスと置き換えしやすいように、従来ガラスの特性温度に合わせた。耐水性は、70℃の温水浸漬試験を 2 時間実施し、その表面状態で評価した。開発ガラスは、従来ガラスの耐水性を上回るほどに改善できた。熱膨張係数も従来ガラスより小さく、良好であった。またマイクロビッカース硬さも良好であり、さらに圧子を打ち込んでも、ワレやクツラクの発生が少なかった。しかし、密度が従来

Table 7.1 The glass transition temperature (T_g), deformation temperature (T_d), thermal expansion coefficient (α), and density (D) of $50V_2O_5-20P_2O_5-15Sb_2O_3-15PbO$ glass and $79PbO-12B_2O_3-5ZnO-3SiO_2-1Al_2O_3$ glass.

低融点ガラス	$50V_2O_5-20P_2O_5-15Sb_2O_3-15PbO$ (wt.%)	$79PbO-12B_2O_3-5ZnO-3SiO_2-1Al_2O_3$ (wt.%)
T_g (°C)	343	343
T_d (°C)	382	380
α ($\times 10^{-7}/^{\circ}C$)	84	99
D (g/cm ³)	3.62	6.27

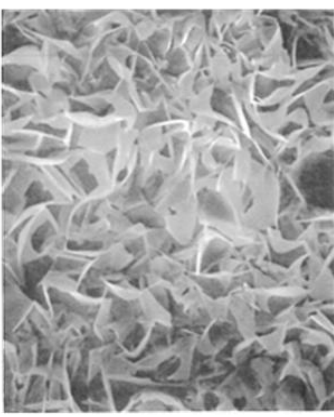
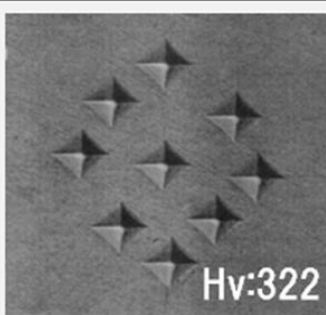
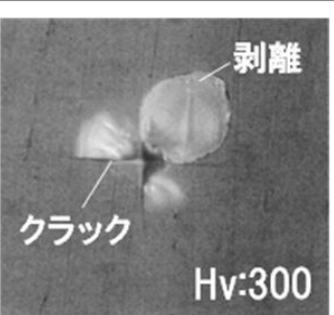
低融点ガラス	$50V_2O_5-20P_2O_5-15Sb_2O_3-15PbO$ (wt.%)	$79PbO-12B_2O_3-5ZnO-3SiO_2-1Al_2O_3$ (wt.%)
耐水性 温水浸漬試験 70°C-2h 20 μm		
マイクロビッカース硬さHv 100gf-15sec 50 μm	 Hv:322	 クラック 剥離 Hv:300

Fig. 7.3 Surfaces soaked in water and Vicker's hardness testing results of $50V_2O_5-20P_2O_5-15Sb_2O_3-15PbO$ glass and $79PbO-12B_2O_3-5ZnO-3SiO_2-1Al_2O_3$ glass.

ガラスよりかなり小さく、気泡を抜くのに時間を要した。開発ガラスを用いて450℃で接合した磁気ヘッドを図 7.5 に示す。この磁気ヘッドは、85℃-85% Rh-1000 時間の高温高湿試験においても問題の発生はなかった。

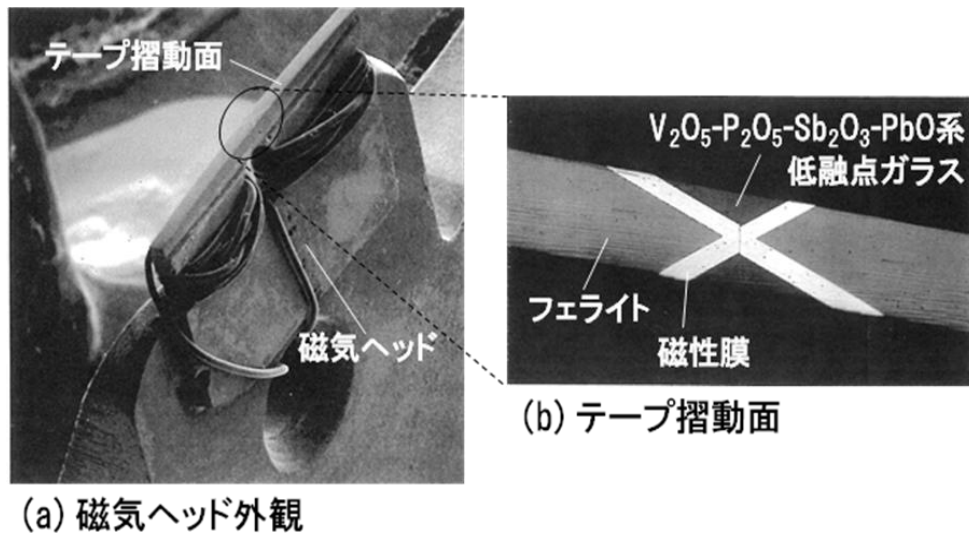


Fig. 7.5 SEM images of the manufactured magnetic head.

7.2.2 PDP への適用

鉛フリーの $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 系低融点ガラスに対抗して、鉛フリー $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ 系低融点ガラスを開発し、図 7.6 に示すように PDP(プラズマディスプレイパネル)の気密封止へ展開した。代表的な開発ガラスの組成は、 $53\text{V}_2\text{O}_5\text{-}22\text{P}_2\text{O}_5\text{-}20\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}5\text{BaO}(\text{wt.}\%)$ であり、上記磁気ヘッドと同様に本第3章と第4章の知見をもとに開発した。この開発ガラスの物性は、上記磁気ヘッド用とほぼ同等であった。しかし、V イオンの還元イオン分率は62%であり、図 7.7 に示すようにガラス構造はさらに三次元的な網目構造をなっていることが考えられる。この開発ガラスを用いて、450℃で封止した42インチと50インチのPDPを図 7.8 に示す。このパネルは、85℃-85% Rh-1000 時間の高温高湿試験におい

第7章 低温気密封止への応用展開

も問題の発生はなかった。また、このガラスは、450℃前後で封止される IC セラミックパッケージ等にも展開した。

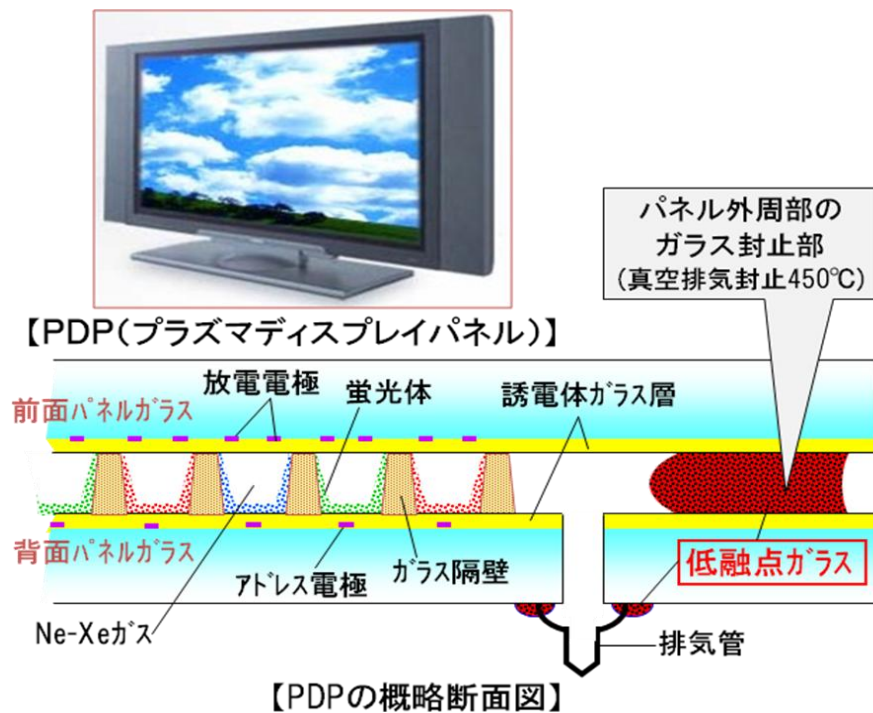


Fig. 7.6 Sectional drawing of the PDP.

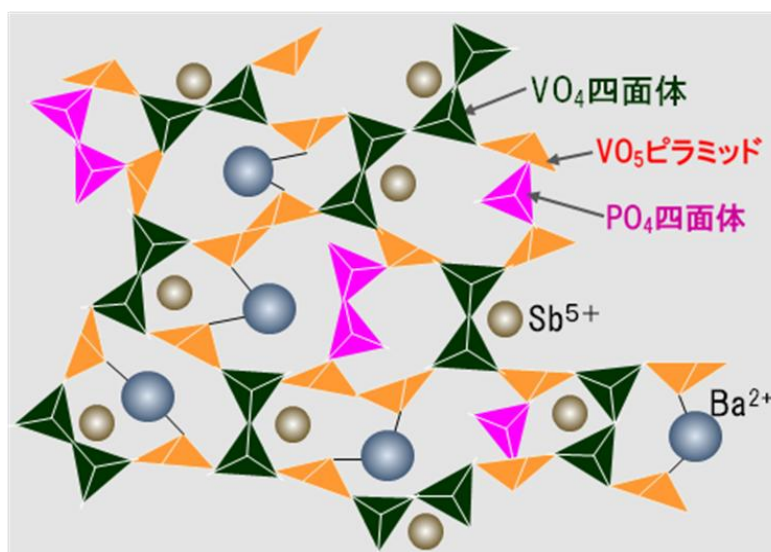


Fig. 7.7 Structure model of V₂O₅-P₂O₅-Sb₂O₃-BaO glass.

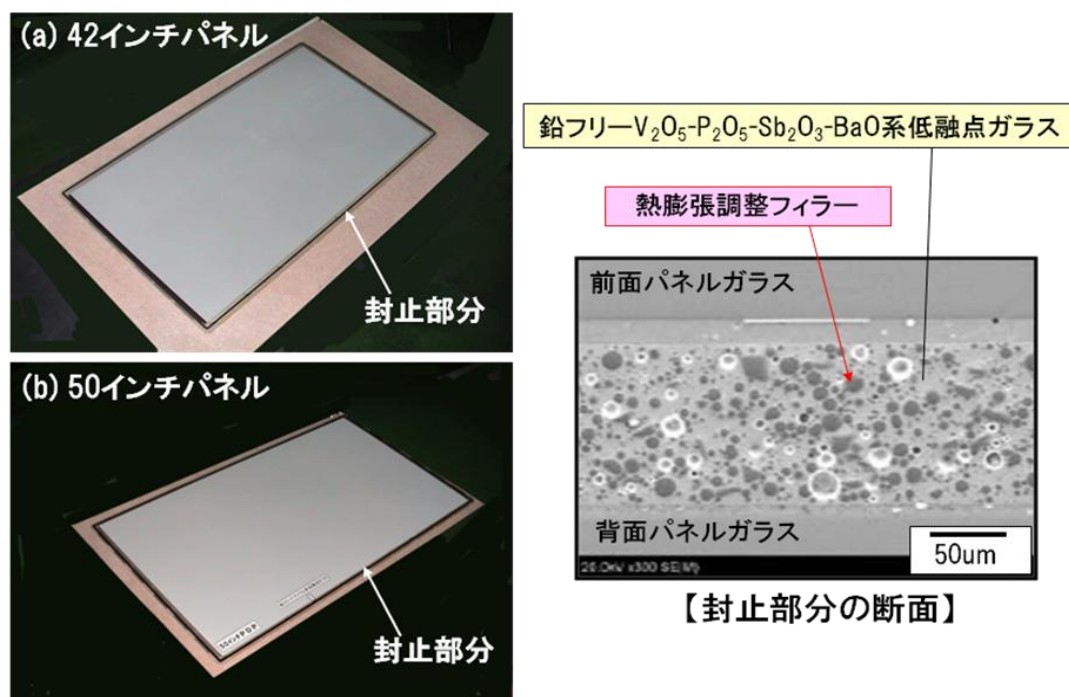


Fig. 7.8 The manufactured PDP.

7.2.3 水晶デバイスへの適用

水晶振動子等の水晶デバイスは、携帯電話、時計等に搭載されている。その水晶デバイスは、 PbO - PbF - B_2O_3 系低融点ガラスを用い $400^{\circ}C$ 以下で低温気密封止されている。高精度な水晶デバイスには、高価ではあるが、真空封止できる金スズ半田が使われている。

この度、第5章及び第6章の研究成果により、 $400^{\circ}C$ 以下の低温気密封止が可能な鉛フリー、ハロゲンフリーの V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 - Fe_2O_3 系低融点ガラスの開発に成功した。このガラスは第6章で示した Fe_2O_3 を 11.7mol % 添加した $57V_2O_5$ - $20P_2O_5$ - $23TeO_2$ (mol %)ガラスの組成をベースに最適化を図ったものである。そのガラス構造は、図7.9に示すとおり基本的には層状構造で、水に弱い PO_4 四面体に鉄イオン(Fe^{3+})を結合させ、耐水性を改善した。この開発ガラスのボタンフロー試験による軟化流動性を図7.10に、またプレッシャークーラー試

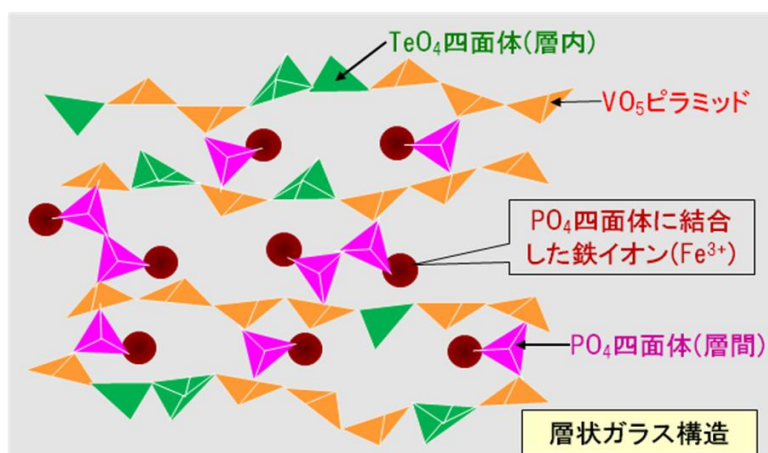


Fig. 7.9 Structure model of V₂O₅-P₂O₅-TeO₂-Fe₂O₃ glass.

加熱条件	加熱前	360°C-10min	380°C-10min	400°C-10min
上面写真 (流動径)	圧粉成形体 (10mm)	(8.5mm)	(9.8mm)	(12.3mm)
側面写真				

昇温: 大気中10°C/min

Fig. 7.10 Softening flowability of V₂O₅-P₂O₅-TeO₂-Fe₂O₃ glass.

低融点ガラス	形態	試験前	12時間後	50時間後
鉛フリー-V ₂ O ₅ -P ₂ O ₅ -TeO ₂ -Fe ₂ O ₃ 系	バルク 10mm			
	焼成細線 0.2mm			
従来ガラス PbF ₂ -PbO-B ₂ O ₃ 系	バルク 10mm			
	焼成細線 0.2mm			

プレッシャークッカー試験(PCT:120°C-100%Rh-202kPa)

Fig. 7.11 Water-vapor resistance of V₂O₅-P₂O₅-TeO₂-Fe₂O₃ glass after PCT treatment.

第7章 低温気密封止への応用展開

験(PCT) による耐湿性を図 7.11 に示す。図 7.10 から分かるように 400℃以下で良好な軟化流動性を示した。また、図 7.11 では比較のため、従来の $\text{PbF}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ 系低融点ガラスを掲載しているが、開発ガラスはかなり優れた PCT 耐性を有することが分かる。このガラスを用いて水晶振動子を 360℃の低温で気密封止した。その断面写真を図 7.12 に示すように、良好に気密封止されることが分かった。また、作製した水晶振動子を 85℃-85%Rh-1000 時間の高温高湿試験を実施し、ヘリウムリーク試験で問題がないことを確認している。

開発した鉛フリー、ハロゲンフリーの $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系低融点ガラスは、水晶デバイス以外の電子機器への展開も大いに期待されているところである。

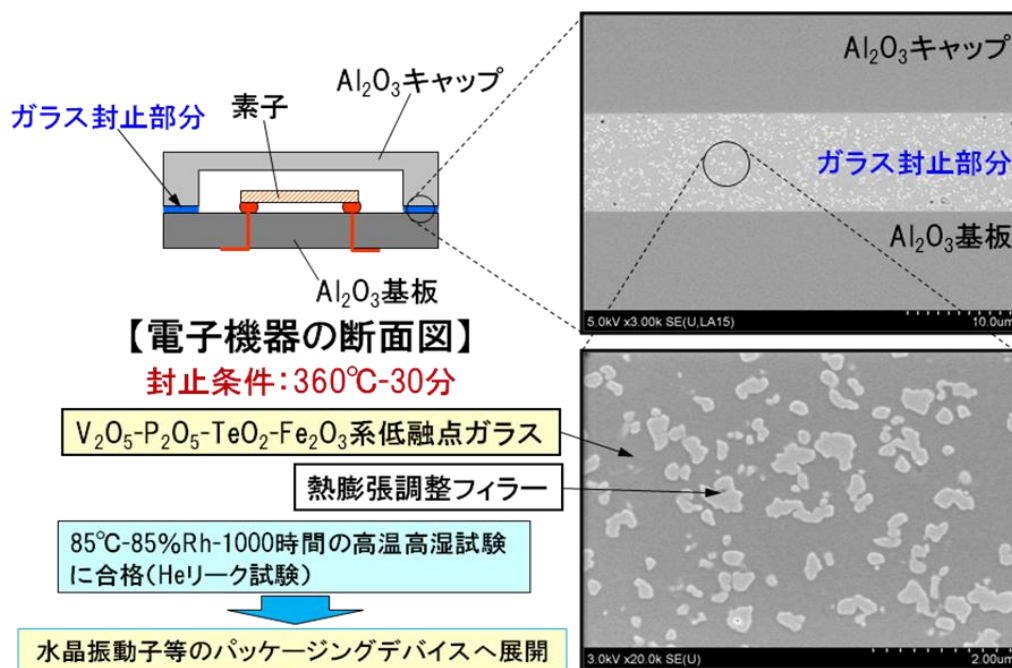


Fig.7.12 The example of low-temperature sealing using Pb-free vanadate glass developed in this work.

第 8 章

結論

本研究では、鉛を含有しないバナジウム系低融点ガラスに着眼し、電子機器の製造における新規な低温気密封止材料としての可能性を検討して工学的応用展開を図ることを目指して研究を進めた。バナジウム系ガラスの基本組成や添加物が、作製したガラスの熱的、化学的、機械的、及び電氣的な諸物性、さらにガラス構造等に及ぼす影響について系統的に解明することを目的とし、バナジウム系低融点ガラスに関する研究を行った。そして、本基礎研究の成果をベースにして、実用レベルでの低温気密封止に適用可能な新規鉛フリーバナジウム系低融点ガラスの開発研究を行った。さらに、開発したガラスを用いて各種の電子機器の試作も行い、有害なフッ素含有鉛系低融点ガラスや高価な金スズ半田に代替できる新規な低温気密封止材料としての実用性も検討した。本研究により得られた結果を概括すると次のようになる。

- (1) V_2O_5 と P_2O_5 の二元系ガラスにおいて、 V_2O_5 含有量の減少と P_2O_5 含有量の増加は耐水性を向上できることが分った。しかし、これはガラスの特性温度を上昇させる問題がある。低温気密封止用の低融点ガラスとしては、結晶化を起こさず、特性温度が極力低いことが望ましい。この点からは、作製したガラスの中で $70V_2O_5$ - $30P_2O_5$ ガラスが最も好ましいことが見出された。しかし、このガラスの耐水性は大変乏しく、その点を大きく改善しなければ、工学的応用展開は難しい。 $70V_2O_5$ - $30P_2O_5$ ガラスは、IR スペクトルの結果より、非晶質 V_2O_5 と同様な層状構造を有するため、その層間

には水分子が入り込みやすく、さらにその層間に存在する PO_4 四面体に作用し、ガラス構造が崩壊しやすいことが分った。

(2) $70\text{V}_2\text{O}_5\text{-}30\text{P}_2\text{O}_5$ ガラス組成への添加物の影響を調べた結果、耐水性の改善

には Sb_2O_3 や PbO の添加が極めて有効であることが分かった。

$70\text{V}_2\text{O}_5\text{-}30\text{P}_2\text{O}_5$ ガラスに Sb_2O_3 を 7mol %、或いは PbO を 19mol %を添加すると、温水による浸食は認められなくなった。この場合、変形温度、熱膨張係数及び硬度などのガラス物性の変化は小さかった。それぞれの耐水性向上メカニズムは異なり、 Sb_2O_3 の添加では、 V_2O_5 を還元することによって、耐水性に乏しい開放的な層状構造が三次元的な網目構造へ変化するものと考えられる。また、 PbO の添加では、その層状構造を基本的には維持し、その層間に入ることによって、耐水性を向上しているものと考えられる。

(3) 上記の本基礎研究結果をもとに、実用レベルでの低温気密封止 (400～

500℃) に適用できる新規なバナジウム系低融点ガラスの開発に成功した。

ビデオヘッドの接合 ($\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ 系) や PDP の封止 ($\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ 系) に適用した。

(4) 400℃以下の鉛フリー低温気密封止を目指し、 V_2O_5 を 57mol %含む

$\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$ 系低融点ガラスにおいて、組成中の P_2O_5 と TeO_2 の含有量がガラスの物性や構造に与える影響について検討した。 P_2O_5 含有量の増加及び TeO_2 含有量の減少は、ガラス転移温度 T_g や変形温度 T_d の上昇、及び V イオンの還元イオン分率 $[\text{V}^{4+}]/[\text{V}_{\text{total}}]$ と平均 V イオン間距離 L_V の増

加をもたらした。また、 P_2O_5 含有量が 7mol % から 32mol % へ増加すると、熱膨張係数 α は 27%、体積抵抗 R は 42%、密度 D は 14% 減少した。さらに、結晶化傾向と酸素イオンモル体積 V_o が低減された。IR スペクトルの結果から、ガラス構造は、 TeO_2 含有量が多い場合には、 V_2O_5 結晶に類似した層状構造を有し、一方 P_2O_5 含有量が多い場合には、V イオンの還元による酸素イオンの充填度が高くなり、層状構造が緻密化するものと考えられる。

- (5) 低温気密封止用途の低融点ガラスとしては、結晶化傾向が小さく、 T_g 及び T_d が極力低く、 α が比較的到低いことが望まれることから、 P_2O_5 と TeO_2 の含有量が等モル程度含まれる $57V_2O_5-20P_2O_5-23TeO_2$ のようなガラスが有望と考えられる。ただし、このガラスの耐水性、耐湿性は不十分であり、次に $57V_2O_5-20P_2O_5-23TeO_2$ ガラス組成への添加物の影響を調べた。

- (6) $57V_2O_5-20P_2O_5-23TeO_2$ 低融点ガラス組成をベースに MnO_2 、 Fe_2O_3 、 BaO 及び Sb_2O_3 を添加物し、その添加物が作製したガラスの熱的物性や化学的物性に及ぼす影響について調べ、さらにそのガラス構造を検討した。その結果、 Fe_2O_3 の添加が耐湿性の改良に非常に有効であることが分かった。また、 Fe_2O_3 の添加では、特性温度の上昇に与える影響が少なく、 400°C 以下の軟化流動性も良好であり、しかも低熱膨張化できる利点もあった。V イオンの還元イオン分率 $[V^{4+}]/[V_{\text{total}}]$ と IR スペクトルの結果から、 Fe_2O_3 を添加しても、耐湿性が不十分な無添加の場合と同じような層状構造を有するが、その層間をつなぎ留めている PO_4 四面体に作用することによって、耐湿性を著しく向上しているものと考えられる。また、 Fe_2O_3 は Sb_2O_3 の添

加のように V イオンを還元し、ガラス構造を大きく変化させる訳ではなく、無添加の場合と同じような層状構造を有するために、特性温度の上昇が少なかったものと推察される。

- (7) Fe_2O_3 を加えた $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系低融点ガラスは、 400°C 以下の低温気密封止が可能であり、組成と物性の最適化を図り、水晶振動子等のパッケージングデバイスへ展開した。

以上、本基礎研究より環境とコストに配慮した新規な低温気密封止材料である鉛フリー低融点ガラスとして $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$ 系低融点ガラスを創製することができた。また、本ガラスの種々の電子デバイスへの適用可能性を明らかにすることができた。

業績リスト

【 1 】 原著論文

1. T. Naito, T. Namekawa, S. Yamada and K. Maeda
“Effects of composition and additives on water durability in V_2O_5 - P_2O_5 glass system”
J. Ceram, Soc. Japan, 97(1989)834~841
2. T. Naito, T. Namekawa, A. Kato and K. Maeda
“Effect of Sb_2O_3 addition on water durability of V_2O_5 - P_2O_5 glass”
J. Ceram, Soc. Japan, 100(1992)685~690
3. T. Naito, T. Aoyagi, Y. Sawai, S. Tachizono, K. Yoshimura, Y. Hashiba and M. Yoshimoto
“Lead-free low-melting and semiconductive vanadate glass applicable to low-temperature sealing”
Jpn. J. Appl. Phys., 50(2011)088002-1~2
4. T. Naito, A. Matsuda, T. Aoyagi, Y. Sawai, T. Fujieda, S. Tachizono, K. Yoshimura, Y. Hashiba and M. Yoshimoto
“Influence of P_2O_5/TeO_2 compositional ratio on the physical properties in V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 glass system for lead-free low-temperature sealing”
J. Ceram, Soc. Japan, (2013) (in press)
5. T. Aoyagi, T. Fujieda, Y. Sawai, M. Miyata, T. Naito and H. Yamamoto
“Thermoelectric properties of crystallized vanadate glasses prepared by using microwave irradiation”
Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1454(2012)15~19

-
6. T. Fujieda, T. Aoyagi and T. Naito

“Selective precipitation of high electrical conductivity crystals from vanadate glasses by microwave heating”

AIP Advances, 2(2012)022164-1~4

7. A. Matsuda, T. Aoyagi, T. Naito, T. Fujieda, K. Ikejiri, K. Koyama, R. Yamauchi, G. Tan, S. Kaneko, and M. Yoshimoto

“Investigations on electrical conduction properties and crystallization conditions of V_2O_5 - P_2O_5 glass based semiconductors”

Mater. Res. Soc. Symp. Proc., (2013) (in press)

【2】特許発明

- ・日立入社～現在：国内出願 293 件（内筆頭執筆特許 49 件, 国外出願 384 件）
- ・代表的な筆頭執筆出願特許(2008 年～)
 - 1) 特願 2008-028294(2008/02/08 出願)「ガラス組成物」
 - 2) 特願 2008-168051(2008/06/27 出願)「無鉛低温ガラスフリット及びそれを用いた電子部品」
 - 3) 特願 2008-316344(2008/12/12 出願)「電極、電極ペースト及びそれを用いた電子部品」
 - 4) 特願 2008-268074(2008/10/17 出願)「ガラス組成物」
 - 5) 特願 2009-007145(2009/01/16 出願)「低融点ガラス組成物及びそれを用いた電子部品」
 - 6) 特願 2009-139766(2009/06/11 出願)「電極、電極ペースト及びそれを用いた電子部品」

-
- 7) 特願 2010-069090(2010/03/25 出願)「アルミニウム電極配線用ガラス組成物及びそれを用いた電子部品」
 - 8) 特願 2010-179919(2010/08/11 出願)「電極用ガラス組成物及びそれを用いた電子部品」
 - 9) 特願 2011-087120(2011/04/11 出願)「電子部品及びそれに適用されるアルミニウム電極」
 - 10) 特願 2011-245282(2011/11/09 出願)「電子部品及びそれに適用されるアルミニウム電極」
 - 11) 特願 2011-246123(2011/11/10 出願)「導電性ガラスペースト及びそれを用いた電子部品」
 - 12) 特願 2011-282622(2011/12/26 出願)「複合部材」
 - 13) 特願 2012-016047(2012/01/30 出願)「電子部品及びその製法、並びにその封止材料ペースト」

【3】解説記事等

- 1) 日立製作所：日立評論 2009 年 1 月号, 2011 年 1 月号
- 2) 日本ファインセラミックス協会：Fine Ceramics Report, 29[2](2011)51～53
- 3) 日立環境財団：季刊 環境研究, 164(2011)12～19
- 4) ニューガラスフォーラム：NEW GLASS, 103[26](2011)62～64

【4】新聞記事等

- 1) 「420～500℃で封着可能な鉛フリーバナジウム系低融点ガラスの開発」
(2008/02/13), 日刊工業新聞

-
- 2) 「350～400℃で低温接着できる鉛フリーバナジウム系低融点ガラスの開発」(2009/12/25), 日刊工業新聞, 電気新聞, 化学工業日報
 - 3) 「220～300℃の温度で融ける鉛フリーバナジウム系低融点ガラス」(2012/11/26), 日本経済新聞, 日経工業新聞, 日刊工業新聞, 産経ビジネス, 化学工業日報

【5】その他（展示会発表等）

環境適合バナジウム系低融点ガラスの開発

- 1) 2008 年国際ナノテクノロジー総合展・技術会議（日本）
”nano tech 2008” (2008/02/13～15)
- 2) セミコンジャパン（日本）
2010 (2010/12/01～03)
- 3) 2012 年国際ナノテクノロジー総合展・技術会議（日本）
”nano tech 2012” (2012/02/15～17)

【6】受賞関連

「環境適合バナジウム系低融点ガラスの開発」

- 1) 日本ファインセラミックス協会
「2010 年度第 25 回 JFCA テクノフェスタ」エクセレントプレゼンテーション賞受賞(2011 年 1 月)
- 2) 日刊工業新聞/日立環境財団主催・環境省後援
「2011 年度第 38 回環境賞」優秀賞受賞(2012 年 6 月)

謝辞

本研究を進めるに当たり、多くの方々から御指導、御助言、そして御協力頂きました。皆様方には、心より深く感謝申し上げます。

東京工業大学大学院 吉本 護教授におかれましては、学位取得と博士課程入学のきっかけをつくって頂きました。入学後も指導教員として研究の進め方や論文のまとめ方、執筆の仕方等を親身に御指導頂きました。大変お世話になりました。

また、東京工業大学大学院 小田原 修教授におかれましても、副指導教員として貴重な御意見、御助言を多数頂きました。

東京工業大学大学院 彌田智一教授、舟窪 浩教授、和田裕之准教授におかれましては、学位審査に当たり副査を御快諾頂き、中間発表や公聴会、最終審査会を通じて発表や論文の内容に対して、大変貴重な御意見や御助言を頂きました。

東京工業大学大学院 松田晃史助教におかれましては、論文のまとめ方や執筆の仕方等、詳細にわたり幅広く丁寧に御指導頂きました。

日立化成(株) 児玉弘則技師長（元(株)日立製作所材料研究所所長）、(株)日立製作所日立研究所環境材料プロセス研究部 村上 元部長には、学位取得を熱心に進められ、博士課程入学の機会をつくって頂きました。また、入学後も吉本 護教授とともに心温まる激励を頂きました。(株)日立製作所日立研究所 小島啓二所長、山田真治センタ長におかれましては、学位取得の機会を与えて頂き、さらに入学後も継続的に多大な御支援を頂きました。

今まで、ガラスの研究や開発、製品化をともに進めてきました日立化成(株) 機

能材料事業本部機能材料開発センタ 立藺信一氏、吉村 圭氏、橋場裕司氏、及び(株)日立製作所日立研究所環境材料プロセス研究部 GP2 ユニット 藤枝 正氏、沢井裕一氏、児玉一宗氏、青柳拓也氏には、ガラス試料の作製やデータの取得、及びその考察等において御支援、御協力を頂きました。

皆様方のお力添えのお陰で、ここに本論文をまとめることができました。心より深く感謝するとともに、厚く御礼申し上げます。最後に、学位取得のため、陰ながら支えてくれました母 房子、妻 ひとみ、長女 桜子に感謝します。

平成 25 年 3 月 内藤 孝

内藤 孝