T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ Science Tokyo Research Repository

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)	
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

日	_¥⁄r
н	- ハ

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	
2.2.1 ガラス化の判定	
2.2.2 熱的物性	
(1) 示差熱分析	
(2) 熱膨張計測	
(3) 軟化流動試験	
2.2.3 化学的物性	
(1) 温水浸漬試験	
(2) 高温高湿試験	
(3) 高温高圧高湿試験	
2.2.4 機械的物性	
2.2.5 電気的物性	
2.3 ガラスの構造評価	
2.3.1 密度測定	
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	

2.3.3 IR スペクト	、ルによる化学結合状態の評価	
2.3.6 X 線光電子	マ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 V2O5-P2O5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	7
3.2 実験	8
3.3 結果及び考察	9
3.3.1 ガラスの物性	9
(1) 熱的物性	9
(2) 機械的物性4	2
(3) 化学的物性	3
3.3.2 ガラス構造の検討4	8
3.4 まとめ	2
3.5 参考文献	3

第4章 V₂O₅-P₂O₅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
4.2 実験
4.3 結果及び考察
4.3.1 ガラスの物性
(1) 化学的物性
(2) 熱的物性
(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
(2) Vイオンの還元イオン分率
(3) X 線光電子スペクトル72
(4) 密度
4.4 まとめ
4.5 参考文献

第5章 V₂O₅-P₂O₅-TeO₂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	
5.2 実験	85
5.3 結果及び考察	
5.3.1 ガラスの物性	86
(1) 熱的物性	

	(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 V₂O₅-P₂O₅-TeO₂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	5.3.1 ガラスの物性	106
	(1) 熱的物性	106
	(2) 化学的物性	109
6	5.3.2 ガラス構造の検討	110
6.4	- まとめ	
6.5	参考文献	

第7章 低温気密封止への応用展開

7.1 はじめに	
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	ላ	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 SiO₂の結晶とガラスの構造モデルを示す³⁾。(a)の SiO₂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 SiO₂ 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 SiO₂ crystal (a) and SiO₂ 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 Tg(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、Tg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Tm 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 Tm 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 Tg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 10²poise から 10¹⁵poise まで連続的に大きく増加する。Tg での粘度は、物質によらず 10¹³poise 程度の値を取り、Tg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 ~ 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、溶融法と非溶融法がある。溶融法は、一成分或いは多成

4

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。この溶融法は、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。非溶融法 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ブル・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。ブル・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、 SiO₂、B₂O₃、P₂O₅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。SiO₂、B₂O₃、P₂O₅ 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 SiO₂、B₂O₃、P₂O₅、GeO₂、BeF₂、As₂S₃、SiSe₂、GeS₂等、NCGF としては TiO₂、TeO₂、Al₂O₃、Bi₂O₃、V₂O₅、Sb₂O₃、PbO、CuO、ZrF₄、AlF₃、InF₃、ZnCl₂、ZnBr₂等、MOD としては Li₂O、Na₂O、K₂O、MgO、CaO、SrO、BaO、LiCl、NaCl、BaF₂、LaF₃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。

6

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(SiO₂)、ケイ 酸塩ガラス(SiO₂-Na₂O系)、ホウケイ酸塩ガラス(SiO₂-B₂O₃-Na₂O系)、ソーダ 石灰ガラス(SiO₂-CaO-Na₂O系)、クリスタルガラス(SiO₂-PbO-K₂O系)、アルミ ノホウケイ酸塩ガラス(SiO₂-B₂O₃-Al₂O₃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 10¹³poise、 軟化点(Softening point)は 10^{7.65}poise、及び作業点(Working point)は 10⁴poise 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 $T_g を境に熱膨張曲線の勾配が大きく異なる。 <math>T_g を超える温度では、ガラス転移$ 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.

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 Tg以下の熱膨張曲線の勾配 a、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)。

No.	ガラスの種類	線膨張係数	·温度範囲 (°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
		(99	$19{\sim}461$
4	板ガラス	l 373	563~579
5	びんガラス	92	ò~400
6	ワイングラス	98	$0{\sim}400$
7	クリスタルガラス	117	0~350
		(88	22~494
8	バリウムフリント, BS 145	¹ 331	$519 \sim 550$
		(90	23~499
9	バリウムクラウン, BS 87	1 649	$589{\sim}610$
10	温度計ガラス, Jena 16 ^Ⅲ	80	0~100
11	温度計ガラス, Jen 59 ^{II}	56.6	0~100
		(91	21~338
12	ジュメット封着ガラス, Corning 0010	1 236	464~483
13	コバール封着ガラス, Coring 7050	46	20~300
14	タングステン封着ガラス, Corning 7720	36	20~300
	-	1	1

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

Table 1.2.Glass compositions of table 1.1.

No.	SiO_2	B_2O_3	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe2O3	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	^A S ₂ O ₃ , 0.9
5	71.6		13.5		9.40	2.17	1.98	0.36	SO3, 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	<i>6</i> .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	l			1.7		PbO, 5.7

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 Tg(粘度:10^{13.3}poise)、そのピーク温度が屈伏点 Mg(粘度:10¹¹poise)、第二吸熱ピーク温度が軟化点 Ts(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 Tsint(粘 度: 10⁶poise)、流動点 Tf(粘度: 10⁵poise)、及び作業点 Tw(粘度: 10⁴poise)も暫定 的に測定でき²⁵⁾、10^{13~4}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 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-B₂O₃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—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

14

(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

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℃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℃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-melti	ng glasses	AuSn solders	Seam welds	
Cross-sectiona diagram of sealing part	Cap(Ceramics Low Substrate(Cera	or glass) - melting glass mics or glass)	Ni plate Ni plate AuSn solder Au plate Ni plate Wi plate Wi plate Wi plate	Metal cap Ni plate Ni plate Ni plate Metal ring Ag solder W metalization	
	PbF ₂ -based Bi ₂ O ₈ -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)	△ (Bi)	0	0	
Capability	A Not vacuum lock	∆ High-temp. sealing	© Low-temp. sealing in a vacuum	O Vacuum lock	
Miniaturization	0	0	0	× (Weld)	
Reliability	Δ	0	٥	Ø	
Cost reduction	Ø	0	× (AuSn, Au)	△ (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、P₂O₅、TeO₂、GeO₂、 BaO、PbO、As₂O₃とともにガラス化することが報告された⁴²⁾。特に V₂O₅ と P₂O₅ 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、V₂O5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、V₂O5 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はい 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

19

液相線よりTgを予測することが可能である。

T_g/T_m ≒ 2/3 (T_gとT_m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。 $V_2O_5 とガラス化する P_2O_5$ 、TeO₂、GeO₂、BaO、PbO 及び As₂O₃について、二元 系状態図を調査した。その結果、 V_2O_5 -TeO₂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 -P₂O₅系状態図の 存在は確認できなかった。図 1.11 に V_2O_5 -TeO₂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 V₂O₅-TeO₂.



Fig. 1.12 Phase diagram of system V₂O₅-BaO.



. Fig. 1.13 Phase diagram of system V₂O₅-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 TeO₂を加えると、図 1.11 で示した V_2O_5 -TeO₂ 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 V₂O₅-BaO 系状態図や図 1.13 で示した V₂O₅-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 V₂O₅-P₂O₅ 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 V₂O₅-P₂O₅-TeO₂ 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、及び電気的な諸物性、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

第1章 序論

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

 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
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

第1章 序論

- 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 ーつと言える。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 、TeO₂、GeO₂、BaO、PbO 及び As₂O₃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 GeO₂と TeO₂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 -TeO₂系である²⁻⁸⁾。 すなわち、ガラス成分として P_2O_5 と TeO₂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

Glass system	V₂O₅ content range wt. % —→ mol %			
V ₂ O ₅ -P ₂ O ₅	< 95	< 93.7		
V_2O_5 -Te O_2	10 ~ 60	8.9 ~ 56.8		
V_2O_5 -Ge O_2	10 ~ 75	6.0 ~ 63.3		
V₂O₅-BaO	63 ~ 73	58.9 ~ 69.5		
V ₂ O ₅ -PbO	46 ~ 62	51.1 ~ 66.7		
V_2O_5 -As $_2O_3$	> 50	> 52.1		

Table 2.1Composition range of vanadate glass formation.

Dentonら, nature(1954年)

熱膨張化も期待される²⁾。一方、 V_2O_5 -TeO₂系は、 V_2O_5 -P₂O₅系よりも T_gの低温 化が期待されるものの、TeO₂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 -TeO₂ 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、Al₂O₃、B₂O₃、Bi₂O₃、Fe₂O₃、 Sb₂O₃、GeO₂、SnO₂、TeO₂、TiO₂及び ZrO₂をそれぞれ含有した V₂O₅- P_2O_5 系低 融点ガラス、及び BaO、Fe₂O₃、Sb₂O₃及び MnO₂ をそれぞれ含有した V₂O₅- P_2O_5 -TeO₂系低融点ガラスを作製した。

本研究で検討した V₂O₅-P₂O₅ 系低融点ガラスと V₂O₅-P₂O₅-TeO₂ 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。 V₂O₅-P₂O₅ 系低融点ガラスではアルミナルツボ、 V₂O₅-P₂O₅-TeO₂ 系低融点ガラスではアルミナルツボ、 V₂O₅-P₂O₅-TeO₂ 系低融点ガラスでは1050℃、V₂O₅-P₂O₅-TeO₂ 系低 融点ガラスでは900℃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 V₂O₅-P₂O₅ 系低融点ガラスでは1050℃、V₂O₅-P₂O₅-TeO₂ 系低 融点ガラスでは900℃まで加熱し、その温度で撹拌しながら1~2時間保持した。 700℃で保持せずに、いきなり1050℃または900℃の温度まで昇温すると、カラ 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言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 V₂O₅ の融点(690℃)に近い700℃の温度



Fig. 2.1 Preparation of vanadate glasses.



Fig. 2.2 Temperature profile for preparation of vanadate glasses.

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時間撹拌した。V₂O₅-P₂O₅系低融点ガラスでは1050℃、 V₂O₅-P₂O₅-TeO₂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。V₂O₅-P₂O₅系 低融点ガラスでは1100℃以上、V₂O₅-P₂O₅-TeO₂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 V₂O₅-P₂O₅ 系低融点ガラスでは 200~250℃、 V₂O₅-P₂O₅-TeO₂ 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(<63μm)とした。粉砕後のガラス粉末を図 2.4 に示す。

30



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 Tg 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
X 線源として Cu(波長:0.15406nm)、走査軸を 2 θ/θ 連動、X 線出力を 50kV-150mA、走査範囲を 5 $\leq 2\theta \leq$ 100deg、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℃/分の昇温条件によって行った。なお、標準試料には α-Al₂O₃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 4×4×15mm 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℃/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 ϕ 5×15mm 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℃から T_gより 30℃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

型とハンドプレスを用いて、1ton/cm²の条件でφ10×5mmの円柱状圧粉成形体 とした。この圧粉成形体を大気中10℃/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5×5×5mmの立方体に加工した。 耐水性は、これを70℃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℃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℃-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) 高温高圧高湿試験

ガラスの高温高圧高湿試験には、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℃ -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 電気的物性

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 ([V⁴⁺]/[V_{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[V⁴⁺]と全Vイオン量[V_{total}]を分析し、 [V⁴⁺]/[V_{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(V⁵⁺) と4価(V⁴⁺)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 1×10⁻⁶Torr、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

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

V₂O₅-P₂O₅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

V₂O₅を主原料とする V₂O₅-P₂O₅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。V₂O₅の含有量が多い ガラスほど、電気抵抗は小さくなり、10³Ω 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、V₂O₅-P₂O₅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 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 U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 $50 \sim 90 \text{ mol } \%$ (P_2O_5 の含有量: $10 \sim 50 \text{ mol } \%$)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 °C で 2 時間の溶融条 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 V₂O₅-P₂O₅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。

Glass No.	Composition (mol %)	
	V_2O_5	$P_{2}O_{5}$
VP1	90	10
VP2	80	20
VP3	75	25
VP4	70	30
VP5	65	35
VP6	60	40
VP7	50	50

Table 3.1Composition of V2O5-P2O5 glasses.

溶融冷却条件: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 -P₂O₅ 系のガラス化範囲は、Denton らの報告によれば P₂O₅ の含有量が 5wt.%以上である¹⁾。P₂O₅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 V₂O₅-P₂O₅ 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 90V₂O₅-10P₂O₅ 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 V₂O₅ 結晶と思われる。その他の VP2~7 の V₂O₅ を 80~50mol %、P₂O₅ 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 V₂O₅-P₂O₅ 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 V₂O₅-P₂O₅ 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 V₂O₅含有量の減少(P₂O₅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 50V₂O₅-50P₂O₅ 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、V₂O₅ 含 有量が多い VP2(80V₂O₅-20P₂O₅)と VP3(75V₂O₅-25P₂O₅)のガラスは、T_gと M_gが 300℃未満と



第3章 V₂0₅-P₂0₅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.

大変低いが、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、 Ts が不明瞭であった。VP2 ガラスの発熱ピークは、約 420 $^{\circ}$ (T_{c1})と約 490 $^{\circ}$ (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 $^{\circ}$ の T_{c1}の発熱ピ ークのみで、約 490 $^{\circ}$ の T_{c2}の発熱ピークは消滅した。V₂O₅含有量の減少(P₂O₅

第3章 V₂0₅-P₂0₅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 $VP4(70V_2O_5-30P_2O_5)$ のガラスでは、約 420℃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℃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 $VP5(65V_2O_5-35P_2O_5)$ 、 $VP6(60V_2O_5-40P_2O_5)$ 、及び $VP7(50V_2O_5-50P_2O_5)$ 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、 $VP4(70V_2O_5-30P_2O_5)$ 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 80×10^{-7} 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。

41



Fig. 3.2 Composition dependence of the glass transition temperature (T_g) , deformation temperature (T_d) , and thermal expansion coefficient (α) in the V₂O₅-P₂O₅ 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 Hvは、先に述べた転移温度 Tgと変形温度 Tdとまったく同じ挙動を示し、V₂O₅ 含有量の増加(P₂O₅含有量の減少)によって低下し、その低下率は V₂O₅が 70mol % を越える結晶化組成領域で小さくなった。これは V₂O₅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、V₂O₅ 含有量の増加(P₂O₅ 含有量の減少)とともに顕著に増加 した。特に V₂O₅ 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。V₂O₅ 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。V₂O₅を少なくしたガラスでは、そのひび割れが少



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

なくなり、VP7(50V₂O₅-50P₂O₅)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。V₂O₅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、V₂O₅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



100 µ m

Fig. 3.5 Surfaces of V₂O₅-P₂O₅ 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。V₂O₅含有量の増加 (P₂O₅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。V₂O₅含有量の増加(P₂O₅含有量の減



Fig. 3.6 Composition dependence of the amount of dissolved elements into water in the V₂O₅-P₂O₅ 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、V₂O₅ が多いガラスほど増加した。これは、V₂O₅ が多いガラスほど、P₂O₅ が少ないが、P が溶出しやすいと言うことである。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、V₂O₅ 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 V₂O₅ と P₂O₅ 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



Fig. 3.7 Composition dependence of V/P atomic ratio of dissolved elements into water in the V₂O₅-P₂O₅ glass system.

が多い VP7(50V₂O₅-50P₂O₅)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、V₂O₅ 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、P₂O₅ 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。V₂O₅ 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 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、70V₂O₅-30P₂O₅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 -VOPO₄及び(VO)₂P₂O₇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 $(VO)_2P_2O_7$.



Fig. 3.9 Crystal structure of orthorhombic V₂O₅.



Fig. 3.10 Crystal structure of β-VOPO₄.

第3章 V₂0₅-P₂0₅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 V₂O₅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 V2O5は、V2O5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 V₂O₅ 結晶に類似している^{7,8)}。非晶質 V₂O₅の IR スペクト において、約 1020cm⁻¹ の吸収は V=O₁結合の伸縮振動、約 820cm⁻¹ の吸収は約 1.8Åの距離を持つ V-O_I結合の伸縮振動、及び約 600cm⁻¹の吸収は約 2.0Åの距 離を持つ $V-O_m$ 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=O₁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)₂P₂O₇結晶の IR スペクトルでは、 1300~1100cm⁻¹の範囲にある吸収は PO3結合の非対称伸縮振動、約 1050cm⁻¹の 吸収は PO3 結合の対称伸縮振動、約 980 cm⁻¹の吸収は V=O1 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と報告されている^{11,12)}。VP2(80V₂O₅-20P₂O₅) ガラスと VP3(75V2O5-25P2O5)ガラスは、非晶質 V2O5 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、 P2O5を含有することによって、V-On結合やV-Om結合が強くなっていること を示唆している。さらに V₂O₅含有量を少なくし、P₂O₅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(70V2O5-30P2O5)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)₂P₂O₇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(65V₂O₅-35P₂O₅)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

出現し始めた。そして、VP7(50V₂O₅-50P₂O₅)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、P₂O₅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 V₂O₅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 V₂O₅層間に水分子が浸入すると構造破壊が起こり、V₂O₅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 V₂O₅と同様な構造を有すると考えられる VP2(80V₂O₅-20P₂O₅)ガラスと VP3(75V₂O₅-25P₂O₅)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 V₂O₅ 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。P₂O₅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 V₂O₅ 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¹⁰⁰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 P₂O₅ 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、V₂O₅を多く含む V₂O₅-P₂O₅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 るものと考えられる。



Fig. 3.11 Structure model of V₂O₅-P₂O₅ glass.

3.4 まとめ

以上より、V₂O₅ と P₂O₅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、V₂O₅含有量の減少と P₂O₅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(70V₂O₅-30P₂O₅) 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(80V₂O₅-20P₂O₅)ガラスと VP3(75V₂O₅-25P₂O₅)ガラスの浸食状態と

第3章 V₂0₅-P₂0₅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 V₂O₅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 いことから、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、V₂O₅ と P₂O₅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 P₂O₅含有量 の増加と同じような構造変化をもたらし、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
- 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

- 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

V₂**O**₅-**P**₂**O**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、V₂O₅とP₂O₅からなる二元系低融点ガラスを検討した結果、 VP4(70V₂O₅-30P₂O₅)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、V₂O₅含有量の減少(P₂O₅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、V₂O₅と P₂O₅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 (70V₂O₅-30P₂O₅)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、 $VP4(70V_2O_5-30P_2O_5)$ ガラス組成の添加物として BaO、MgO、

第4章 V₂0₅-P₂0₅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、Al₂O₃、 B_2O_3 、 Bi_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Sb_2O_3 、 GeO_2 、 SnO_2 、 TeO_2 、 TiO_2 及び ZrO₂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 70V₂O₅-30P₂O₅ 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 時間の溶融条件で作製した。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 70V₂O₅-30P₂O₅ ガラスについては、歪取り後 に立方体に加工し、先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 70V₂O₅-30P₂O₅ 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 1.20。

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、Al₂O₃、B₂O₃、Bi₂O₃、Fe₂O₃、Sb₂O₃、GeO₂、 SnO₂、TeO₂、TiO₂及びZrO₂のどの添加物を含有した70V₂O₅-30P₂O₅ガラスも無 添加の70V₂O₅-30P₂O₅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 4.1Water 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 ₂ O 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	AI_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

表4.1 にそれぞれの添加物を含有した70V₂O₅-30P₂O₅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70V₂O₅-30P₂O₅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 Fe₂O₃³⁾より耐水性向上効果がある添加物として、PbO、Sb₂O₃、Bi₂O₃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70V₂O₅-30P₂O₅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、Sb₂O₃、Bi₂O₃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 70V₂O₅-30P₂O₅ glasses added with PbO, Sb₂O₃, Bi₂O₃ and BaO.



20 µ m

Fig. 4.2 Surfaces of 70V₂O₅-30P₂O₅ glasses added with 7mol.% of Sb₂O₃ 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 $Sb_2O_3 & PbO$ 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、 $Sb_2O_3 & PbO$ 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 Sb₂O₃ 及び PbO をそれぞれ添加した 70V₂O₅-30P₂O₅ 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 Sb₂O₃ 及び PbO をそれぞれ添加した 70V₂O₅ -30P₂O₅ 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。



Fig. 4.3 Additive-concentration dependence of the amount of dissolved elements into water in $70V_2O_5$ - $30P_2O_5$ glasses added with Sb_2O_3 and PbO.

Sb₂O₃の添加では、図 4.3(a)に示すように Sb₂O₃ 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、 Sb₂O₃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 Sb₂O₃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、Sb₂O₃ 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 V₂0₅-P₂0₅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。

Sb₂O₃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 70V₂O₅-30P₂O₅ ガラスにおける Sb₂O₃及び PbO の添加量と 溶出比 P/V の関係を示す。Sb₂O₃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、Sb₂O₃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 70V₂O₅-30P₂O₅ glasses added with Sb₂O₃ and PbO.

第4章 V₂0₅-P₂0₅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。Sb₂O₃ 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、Sb₂O₃を 7mol %添加した 70V₂O₅-30P₂O₅ 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。Sb₂O₃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(50V₂O₅-50P₂O₅)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 PO4 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、70V₂O₅-30P₂O₅ガラスは、Sb₂O₃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、Sb₂O₃ 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、Sb₂O₃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。 (2) 熱的物性

図 4.5 に 70V₂O₅-30P₂O₅ ガラス、及びそのガラス組成に 7mol %の Sb₂O₃ 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、Sb₂O₃ や PbO の添加によって上昇したが、前第3章で説明した P₂O₅ 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、Sb₂O₃ の添加では結晶化による発熱ピーク T_c が約 500℃で観測された。このように、Sb₂O₃ 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 Sb₂O₃ and PbO.

このガラスの T_sは約 370℃と低く、結晶化を起こさない 450℃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 V₂O₅ 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 70V₂O₅-30P₂O₅ ガラスの Sb₂O₃ 及び PbO の添加量と熱膨張特性の関係 を示す。Sb₂O₃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℃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 70V₂O₅-30P₂O₅ glasses added with Sb₂O₃ and PbO.

第4章 V₂0₅-P₂0₅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 Sb₂O₃の添加より少なかった。Sb₂O₃と PbO で熱的物性に多少の違いがで 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 70V₂O₅-30P₂O₅ ガラスの Sb₂O₃ 及び PbO の添加量とマイクロビッカース硬さ Hv の関係を示す。Sb₂O₃ 及び PbO の添加量に対するマイクロビッカース 硬さ Hv 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、Sb₂O₃ の添加では、その添加量の増加とともに Hv 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もに僅かに Hv 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(Hv) in 70V₂O₅-30P₂O₅ glasses added with Sb₂O₃ and PbO.

第4章 V₂0₅-P₂0₅系低融点ガラスの物性及び構造 に及ぼす添加物の影響

Sb₂O₃の添加は、PbO の添加より Td や Hv が大きくなることから、ガラス構造の結合状態が PbO より Sb₂O₃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 70 V_2O_5 -30 P_2O_5 ガラスに Sb₂O₃ 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 Sb₂O₃ 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_1)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=O₁結合が 1.585Å、V-O_II結合が 1.780Å、 及び V-O_{II}結合が 1.878~2.021Åである。3 配位の酸素は、一般的なガラスでは 考えにくいが、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_{II}の結合間隔は、2 配位の V-O_{II}より大きく、V-O_{II} の結合力は小さい²⁶⁻²⁹⁾。さらに、 V_2O_5 結晶では、この V-O_{II}の結合間隔より大 きく、結合力が弱い V…O₁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]>50mol%の 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 -VOPO₄結晶 のように、PO₄四面体が V₂O₅結晶に似たピラミッド型 VO₅ユニットの頂点に存 在する二重結合性酸素(V=O₁)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…O₁結合や PO₄四面 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_{II}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が十分にあると考えられる。



Fig.4.8 Infrared spectra of 70V₂O₅-30P₂O₅ glasses added with Sb₂O₃.


Fig.4.9 Infrared spectra of 70V₂O₅-30P₂O₅ glasses added with PbO.

図 4.8 に Sb₂O₃を添加した 70V₂O₅-30P₂O₅ ガラス、図 4.9 に PbO を添加した 70V₂O₅-30P₂O₅ ガラスの IR スペクトルを示す。ここで、約 1000cm⁻¹ の吸収は V=O₁ 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 $-O_{II}$ 結合の伸縮振動によるものとされている ^{24,30-34})。また、 1150~1050cm⁻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 結合の非対称伸縮振動、及び約 750cm⁻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 結合のと考えられている ³¹⁻³⁴)。Sb₂O₃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 V₂0₅-P₂0₅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 $V-O_{II}$ 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($V\cdotsO_{I}$ 結合)、 $V-O_{II}$ 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 $V=O_1$ 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 1150~1050cm⁻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、1150~1050cm⁻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、吸収がブロードなるのは、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 70V₂O₅-30P₂O₅ ガラスにおける Sb₂O₃ 及び PbO の添加量と V イオンの還元イオン分率[V⁴⁺]/[V_{total}]の関係を示す。Sb₂O₃ と PbO では、その添加量による[V⁴⁺]/[V_{total}]の変化に大きな違いが認められた。Sb₂O₃の添加では、その添加量

第4章 V₂0₅-P₂0₅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 70V₂O₅-30P₂O₅ glasses added with Sb₂O₃ and PbO.

とともに[V⁴⁺]/[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、[V⁴⁺]/[V_{total}]は約 20%とほぼ一定であった。すなわち、70V₂O₅-30P₂O₅ ガラスに添加された Sb₂O₃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 VO₅ ユニットは、5 価の V イオン(V⁵⁺)で構成されることから、その V⁵⁺が V⁴⁺へ還元されることは、 層状構造が変化すると言うことである。その際に V⁴⁺は VO₄四面体になることが 考えられる。この VO₄四面体は、VO₅ ピラミッドとは異なり V=O₁や V-O₁の 結合をもたず、安定な V-O₁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=O₁結合や V-O₁結合による吸収が小さくなって、 V-O₁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 V₂0₅-P₂0₅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 70V₂O₅-30P₂O₅ 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、Sb₂O₃ 添加量と[V⁴⁺]/[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、Sb₂O₃: 1mol 当た り、2mol の V₂O₅ が還元され、2mol の V₂O₄ 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 Sb₂O₃ は酸化され、Sb₂O₅ の状態で存在しているもの と考えられる。

Sb₂O₃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ものと考えられ る。また、Sb₂O₃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、 V₂O₄の融点(1967°C)は、V₂O₅の融点(690°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、Sb₂O₃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 Hv が上昇する現象は V⁴⁺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、Sb₂O₃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 Hv 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、耐水性が向上したものと考えられる。 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 70V₂O₅-30P₂O₅ ガラスにおいても V⁴⁺が生成 する。これは、V₂O₅ と P₂O₅ 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 V₂O₅/P₂O₅ が小さいほど、また作製温度が高 いほど[V⁴⁺]/[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、Sb₂O₃ 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 Sb₂O₃ 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 70V₂O₅-30P₂O₅ ガラスと、これに Sb₂O₃ を 7mol %添加して耐水 性を改善した 70V₂O₅-30P₂O₅ 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。Sb₂O₃ を 7mol %添加した 70V₂O₅-30P₂O₅ 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 70V₂O₅-30P₂O₅ 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。70V₂O₅-30P₂O₅ ガラスでは、数分間程度のエッチングで V₂O₄の束縛エネルギーにほぼ一致したのに対し、これに Sb₂O₃ を 7mol %添加し たガラスでは、40 分間エッチングしても V₂O₄の束縛エネルギーには達しなかっ た。すなわち、Sb₂O₃ を添加したガラス内の V イオンは、ほとんどが V⁴⁺の状 態であり、一方 Sb₂O₃ を添加したガラス内の V イオンの還元イオン分率 [V⁴⁺]/[V_{total}]の結果と相反する。70V₂O₅-30P₂O₅ ガラスの[V⁴⁺]/[V_{total}]は約 20%、そ



Fig. 4.11 V2p_{3/2} photoelectron spectra of 70V₂O₅-30P₂O₅ glass and the glass added with Sb₂O₃.

れに Sb₂O₃を添加したガラスはその約2倍の40%であり、Sb₂O₃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、Sb₂O₃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、P₂O₅ と P(metal)の間に位置することから、配合時(P₂O₅)の酸 化数より低い状態、たとえば P₂O₄ や P₂O₃ が混入した状態で存在している可能性



Fig. 4.12 P2p_{3/2} photoelectron spectra of $70V_2O_5$ - $30P_2O_5$ glass and the glass added with Sb₂O₃.

がある。しかし、Sb₂O₃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、Sb₂O₃の添加は、P₂O₅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、Sb₂O₃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、Sb₂O₃ 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、Sb₂O₃を添加した場合ではその傾向が非 常に小さかった。V₂O₅を多く含むガラスでは、二重結合性 O₁と 3 配位の O₁₁の 束縛エネルギーは 2 配位の O₁₁(架橋酸素)のそれより小さく、非架橋酸素の束



Fig. 4.13 O1s photoelectron spectra of $70V_2O_5$ - $30P_2O_5$ glass and the glass added with Sb₂O₃.

縛エネルギーに近いものと考えられている¹¹⁾。すなわち、Sb₂O₃の添加は、二重 結合性 O₁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 O₁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。 Sb₂O₃ 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 Sb₂O₃.

 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 Sb₂O₃ 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(Sb₂O₃)の酸化数より 高い状態にある Sb₂O₅ 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 Sb³⁺ではなく Sb⁵⁺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 Sb₂O₃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、V₂O₅-P₂O₅系ガラスに Sb₂O₃を添加すると、ガラス内では Sb³⁺から Sb⁵⁺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 V⁵⁺が還元されて V⁴⁺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 V₂0₅-P₂0₅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_1 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、Sb₂O₃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、Sb₂O₃ 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 70V₂O₅-30P₂O₅ ガラスにおける Sb₂O₃ 及び PbO の添加量と密度 D の 関係を示す。Sb₂O₃ 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[V⁴⁺]/[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 V₂0₅-P₂0₅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_0 を計算した^{26,29,38)}。なお、Sb₂O₃添加 70V₂O₅-30P₂O₅ガラスの V_0 は下記の 【2】式、及び PbO 添加 70V₂O₅-30P₂O₅ガラスの V_0 は下記の【3】式により算出 した。

Sb₂O₃添加 70V₂O₅-30P₂O₅ ガラスの Vo

 $V_0 = \{(M_{V2O5}-16C_V)X + M_{P2O5}Y + M_{Sb2O5}Z\}/D\{(5-C_V)X + 5Y + 5Z\}$ [2] PbO 添加 70V₂O₅-30P₂O₅ ガラスの V₀

 $V_{0}=\{(M_{V2O5}-16C_{V})X+M_{P2O5}Y+M_{PbO}Z\}/D\{(5-C_{V})X+5Y+Z\}$ 【3】 ここで、 M_{V2O5} 、 M_{P2O5} 、 M_{Sb2O5} 及び M_{PbO} は $V_{2}O_{5}$ 、 $P_{2}O_{5}$ 、 $Sb_{2}O_{5}$ 及び PbO の分 子量、X、Y 及び Z は $V_{2}O_{5}$ 、 $P_{2}O_{5}$ 及び $Sb_{2}O_{5}$ 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 70V₂O₅-30P₂O₅ ガラスにおける Sb₂O₃ 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 V₀ との関係を示す。Sb₂O₃ の添加では、 その添加量の増加ともに L_vは直線的に増加したが、V₀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、Sb₂O₃ 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、Sb₂O₃ 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 V₀ の変化は、添加量の増加 にともなって僅かに減少してから増加し、元の V₀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言うこ 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。Sb₂O₃ 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。



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 70V₂O₅-30P₂O₅ glasses added with Sb₂O₃ and PbO.

以上の知見より、図 4.17 に Sb₂O₃及び PbO をそれぞれ添加した V_2O_5 -P₂O₅ 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 PO₄ 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、Sb₂O₃ 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、Sb³⁺イオンは酸化されて、Sb⁵⁺イオンとなる。これよって、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。



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、VO₅ 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 Pb²⁺イオンが入ることが予想される。この Pb²⁺イオンは、VO₅ ピラ ミッドが有する、いくつかの二重結合性酸素O₁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 Pb²⁺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 Pb²⁺イオンが層間 に導入されることよって、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、Sb₂O₃ や PbO の添加によって、V₂O₅・P₂O₅ 系低融点ガラスの耐水性を改善できること を見出した。

4.4 まとめ

以上より、V2O5-P2O5系低融点ガラスの耐水性改善には、Sb2O3やPbOの添加 が極めて有効であることが分かった。70V2O5-30P2O5ガラスにSb2O3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、Sb2O3の添加では、V2O5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 V₂O₅-P₂O₅-Sb₂O₃-PbO 系低融点ガラス、PDP の気密封止用には鉛フリーの V₂O₅-P₂O₅-Sb₂O₃-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 V₂0₅-P₂0₅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
- 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 V₂0₅-P₂0₅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

V₂O₅-P₂O₅-TeO₂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-B₂O₃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、Bi₂O₃-B₂O₃系が挙げら れる。この Bi₂O₃-B₂O₃系低融点ガラスは、PbO-B₂O₃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-B₂O₃系と同じく B₂O₃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-B₂O₃系低融点ガラスを代替できる特長がある。 Bi₂O₃-B₂O₃ 系 低 融 点 ガ ラ ス 以 外 に も 、 適 用 す る 電 子 機 器 に よ っ て SnO-P₂O₅-ZnO 系や TeO₂-BaO-V₂O₅ 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 V₂O₅-P₂O₅-Sb₂O₃ 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、PbF2-PbO-B2O3系低融点ガラス³⁾が使われている。この ガラスは、上記 PbO-B2O3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、Tg 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 V₂0₅-P₂0₅-TeO₂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 V₂O₅-P₂O₅-TeO₂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 V₂O₅、P₂O₅ 及び TeO₂(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。 V₂O₅-P₂O₅-TeO₂ 系低融点ガラスでは、約 950°Cで TeO₂が揮発するため、溶融 は 900°Cで行った。電気炉中 900°Cで撹拌しながら 1 時間溶融した後に、融液を 150~200°C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、粉砕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。 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、電気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φ10mm×5mmの形状に圧粉成形し、 380℃-0.5hと400℃-0.5hのボタンフロー試験(昇温速度:10℃/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 V⁴⁺]/[V_{total}]及び密度 D を測定した。また、 ガラス組成、[V⁴⁺]/[V_{total}]及び D から平均バナジウムイオン間距離 Lv と酸素イ オンモル体積 Vo を算出した。これらによってガラス構造を考察した。

Glass No.	Composition (mol %)			
	V ₂ O ₅	P_2O_5	TeO ₂	
VPT1	57	7	36	
VPT2	57	20	23	
VPT3	57	32	11	

Table 5.1Composition of V2O5-P2O5-TeO2 glasses.

溶融冷却条件:大気中900℃-1h(白金ルツボ)→ 150~200℃

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

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℃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℃と従来の PbO-B₂O₃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℃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 -TeO₂ glasses.

第5章 V₂0₅-P₂0₅-TeO₂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	結晶化	結晶化		
VPT2	•	•		
VPT3 10mm	軟化流動性 不十分	秋 化流動性 不十分	0	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℃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 V₂O₅·P₂O₅·TeO₂ 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℃と 500℃ 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℃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℃以下で良好な軟化流動性を示さなかった。TeO₂ 含有量が多い VPT1 ガラスでは、 Tg、Mg及び Ts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。P₂O₅ 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℃以下では認められなか ったが、Tg、Mg及び Tsの上昇により、軟化流動性が高温化した。VPT3 ガラス は、450℃で良好な軟化流動性を有し、500℃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℃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 V₂0₅-P₂0₅-TeO₂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

ー試験では、450℃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℃/分、ボタンフロー試験ではその 2 倍の 10℃/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 V₂O₅-P₂O₅-TeO₂ glasses.



Fig. 5.4 Composition dependence of thermal properties in V_2O_5 - P_2O_5 -TeO₂ 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、 $T_g \ge T_d$ は、その 逆で大きく上昇し、その上昇率は $P_2O_5 \ge TeO_2$ 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°C、 T_d で 約 80°Cもあった。このように、 V_2O_5 含有量が一定であっても、 $P_2O_5 \ge TeO_2$ 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 V₂0₅-P₂0₅-TeO₂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 が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)電気的物性

作製した V₂O₅-P₂O₅-TeO₂ 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 V₂O₅-P₂O₅-TeO₂ 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 -TeO₂ glass system.

第5章 V₂O₅-P₂O₅-TeO₂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、 $10^{5^{\sim}6}\Omega$ cm の範囲にあり、 P_2O_5 含有量の 増加及び TeO₂含有量の減少とともに低下し、 $P_2O_5 \ge TeO_2$ 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

V₂O₅-P₂O₅-TeO₂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 -Te O_2 glasses after PCT treatment.

第5章 V₂0₅-P₂0₅-TeO₂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、TeO₂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_1)が 1 つ、2配位の酸素(V-O_I)が 1 つ及び 3 配位の酸素(V-O_II)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_1結合が 1.585Å、 V-O II結合が 1.780Å 及び V-O_II結合が 1.878~2.021Å 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が、 VO₅ 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··· O₁結合(2.785Å)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⁾。 V₂O₅結晶の IR スペクトルでは、1020cm⁻¹付近に V=O₁結合の伸縮振動による シャープな吸収、 830cm⁻¹付近に V-O_{II}結合の伸縮振動による吸収、及び 620cm⁻¹付近に V-O_{II}結合の伸縮振動による吸収、及び

図 5.7 に作製した V₂O₅-P₂O₅-TeO₂系低融点ガラス VPT1~3の IR スペクトル



第5章 V₂0₅-P₂0₅-TeO₂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. 5.7 Infrared spectra of V_2O_5 - P_2O_5 -TeO₂ glasses and crystals of V_2O_5 , P_2O_5 and TeO₂.

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 TeO₂ 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 V₂0₅-P₂0₅-TeO₂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 $V=O_1$ 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)}。 $V-O_{II}$ 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、P₂O₅含有量の増加と TeO₂ 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 P₂O₅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 TeO₂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、 $V-O_{II}$ 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 V⁵⁺イオンとガラス作 製中に生成した V⁴⁺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([V⁴⁺]/[V_{total}])を測定した。 図 5.8に V₂O₅-P₂O₅-TeO₂系低融点ガラスの組成による[V⁴⁺]/[V_{total}]の変化を示す。 [V⁴⁺]/[V_{total}]は、 P₂O₅含有量の増加及び TeO₂含有量の減少とともに増加した。 これは P₂O₅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、P₂O₅含有量が少ない ガラスほど、V₂O₅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[V⁴⁺]/[V_{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。 P₂O₅含有量の増加及び TeO₂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 V₂O₅-P₂O₅-TeO₂ glass system.

下は、 $[V^{4+}]/[V_{total}]$ の増加によるものと考えられるが、 $P_2O_5 \ge TeO_2$ 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 V₂O₅-P₂O₅-TeO₂系低融点ガラスの[V⁴⁺]/[V_{total}]と R、 T_g及び T_dとの関係を示す。 [V⁴⁺]/[V_{total}]の増加とともに R は、急激に低下し、 P₂O₅ \geq TeO₂ でなだらかに低下した。これは、比抵抗が[V⁴⁺]/[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、a が低下したものと思われる。

V₂0₅-P₂0₅-TeO₂系低融点ガラスの物性及び構造 第5章 に及ぼす基本組成の影響 2.2 380 Volume resistivity $R(\times 10^6 \Omega cm)$ 2.0 360 Τ¦d 340 1.8 \rightarrow R emperature Tg, 1.6 320 300 1.4 1.2 280 1.0 260 0.8 240 5 15 10 20 25 30 35 0 $[V^{4+}]/[V_{total}]$ (%)

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 V₂O₅-P₂O₅-TeO₂ 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[V⁴⁺]/[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(V₀)^{9, 32, 33)}を算出し、ガラス 構造を検討した。なお、V₀は下記【1】式より求めた。

$V_{0} = \{ (M_{V205} - 16C_{V})X + M_{P205}Y + M_{TeO2}Z \} / D\{ (5 - C_{V})X + 5Y + 2Z \}$ (1)

ここで、M_{V2O5}、M_{P2O5}及び M_{TeO2}は V₂O₅、P₂O₅及び TeO₂の分子量、X、Y 及 び Z は V₂O₅、P₂O₅及び TeO₂のモル分率、D は密度、C_Vは[V⁴⁺]/[V_{total}]である。 (3)密度

図 5.10 に V₂O₅-P₂O₅-TeO₂系低融点ガラスの組成による密度(D)の変化を示す。 D は、 P₂O₅含有量の増加及び TeO₂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、P₂O₅含有量が 7mol %から 32mol %



Fig. 5.10 Composition dependence of density (D) in V_2O_5 - P_2O_5 -TeO₂ glass system.

へ増加すると14%であった。

D、ガラス組成及び[V⁴⁺]/[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(V₀)を図 5.11 に示す。L_V は、P₂O₅含有量の増加及び TeO₂含有 量の減少とともに直線的に増加した。これにより、[V⁴⁺]/[V_{total}]が増加しても TeO₂≦P₂O₅で R の低下量が減少したものと考えられる。また、V₀ は、P₂O₅含 有量の増加及び TeO₂ 含有量の減少とともに減少した。これは、 [V⁴⁺]/[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、a 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 V₂O₅の D(3.357g/cm³)から V₂O₅結晶の L_V と V₀を算出したところ、L_V は 6.80Å、V₀ は 10.84cm³/mol であった。この V₂O₅結晶と比較すると、当然ながら V₂O₅-P₂O₅



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 -P₂O₅-TeO₂ glass system.

-TeO₂系低融点ガラスのL_vは大きく、またV₀は小さかった。TeO₂含有量がP₂O₅ 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、 V₂O₅結晶に近い層状構造を有するが、一方でV₀がV₂O₅結晶のそれより非常に 大きいことから、V₂O₅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。P₂O₅含有量がTeO₂含有量より多い VTP3ガラスでは、VPT1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、V₀が小さくなることから、VO₅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。 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 - Te O_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[V⁴⁺]/[V_{total}]と平均 V イオン間距離 Lv $の増加をもたらした。また、<math>P_2O_5$ 含有量が 7mol %から 32mol %へ増加すると、

第5章 V₂0₅-P₂0₅-TeO₂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 Vo が低減された。IR スペクトルの結果から、 ガラス構造は、TeO₂含有量が多い場合には、V₂O₅結晶に類似した層状構造を有 し、一方 P₂O₅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 が比較的に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(57V₂O₅-20P₂O₅-23TeO₂)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 -TeO₂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

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

- 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

V₂O₅-P₂O₅-TeO₂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℃ 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(57V₂O₅-20P₂O₅-23TeO₂)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⁾。

6.2 実験

表 6.1 に示すように VPT2(57V₂O₅-20P₂O₅-23TeO₂)低融点ガラス組成をベース にそれぞれ MnO₂を 21.1mol %、Fe₂O₃を 11.7mol %、BaO を 12.2mol %、及び Sb₂O₃ 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ッカー試験(PCT)を採用した。

Table 6.1	Additive compo	ounds to a	57V ₂ O	$0_5 - 20P_2O_5 - 20$	3TeO₂ 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 、 Fe₂O₃、BaO 及び Sb₂O₃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 MnO₂, Fe₂O₃, BaO and Sb₂O₃.

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 10~20 °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(40~50 °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 °C、 Fe_2O_3 の添加で約 440 °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。



Heat rate: 10°C/min

Fig. 6.2 Softening flowability of 57V₂O₅-20P₂O₅-23TeO₂ glasses added with MnO₂, Fe₂O₃, BaO and Sb₂O₃ in the button flow test.



第6章 V₂0₅-P₂0₅-TeO₂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 MnO₂, Fe₂O₃, BaO and Sb₂O₃.

400℃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℃の軟化流動性にはその影響は認められなか った。380℃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 MnO₂、Fe₂O₃、BaO 及び Sb₂O₃ をそれぞれ添加して作製した V₂O₅-P₂O₅-TeO₂系低融点ガラスの熱膨張曲線を示す。MnO₂を添加したガラス

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℃以下の低温気密封 止には有望である。

(2) 化学的物性

MnO₂、Fe₂O₃、BaO 及び Sb₂O₃をそれぞれ添加して作製した V₂O₅-P₂O₅-TeO₂ 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。MnO₂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。MnO₂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 Sb₂O₃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 ₂ O ₃)	VPT23(BaO)	$VPT24(Sb_2O_3)$
Before PCT					
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	は構造崩壊	構造崩壊

⁽PCT condition: 120°C-100%Rh-202kPa)

Fig. 6.4 Water-vapor resistance of 57V₂O₅-20P₂O₅-23TeO₂ glasses added with MnO₂, Fe₂O₃, BaO and Sb₂O₃ after PCT treatment.

は向上したと言えよう。Fe₂O₃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、Fe₂O₃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[°]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[°]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 MnO₂, Fe₂O₃, BaO and Sb₂O₃.

Glass	D (g/cm ³)	$[V^{4+}]/[V_{total}]$ (%)
VPT2	3.33	16.0
VPT21(MnO ₂)	3.41	13.4
VPT22(Fe ₂ O ₃)	3.36	16.4
VPT23(BaO)	3.55	14.8
VPT24(Sb ₂ O ₃)	3.48	36.9

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、 Sb₂O₃を添加したガラスの[V⁴⁺]/[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 Sb₂O₃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 PO₄四面体に添加した Fe_2O_3 が作用しているものと考えられる。 通常では、この PO₄ 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 PO₄ 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 PO₄四面体に作用するこ 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 MnO₂、Fe₂O₃、BaO 及び Sb₂O₃ をそれぞれ添加して作製した V₂O₅-P₂O₅-TeO₂系低融点ガラスの IR スペクトルを示す。MnO₂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。Sb₂O₃ の添加では、安定な V-O_I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 Fe₂O₃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=O₁結合の吸収より大きくなっており、これは明ら かに Fe₂O₃が層間の PO₄四面体に作用していることと考えられる。



Fig. 6.5 Infrared spectra of of $57V_2O_5$ - $20P_2O_5$ - $23TeO_2$ glasses added with MnO₂, Fe₂O₃, BaO and Sb₂O₃.



Fig. 6.6 Structure model of V₂O₅-P₂O₅- TeO₂-Fe₂O₃ glass.

図 6.6 に Fe₂O₃を添加した V₂O₅-P₂O₅-TeO₂ 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 PO₄ 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、Fe₂O₃を添加すると、鉄イオン(Fe³⁺)が層間の PO₄ 四面体に結合し、リン酸鉄(FePO₄)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℃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、Fe₂O₃ を添加した V₂O₅-P₂O₅-TeO₂ 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℃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(57V₂O₅-20P₂O₅-23TeO₂)低融点ガラス組成をベースに MnO₂、Fe₂O₃、BaO 及び Sb₂O₃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、Fe₂O₃ 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、Fe₂O₃の添加 では、特性温度の上昇に与える影響が少なく、400℃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 [V⁴⁺]/[V_{total}]と IR スペクトルの結果から、Fe₂O₃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 PO₄ 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、Fe₂O₃ は Sb₂O₃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。Fe₂O₃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°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

- 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 PbO・B₂O₃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 Bi₂O₃・B₂O₃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 PbO・PbF・B₂O₃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、V₂O₅・P₂O₅・TeO₂・Fe₂O₃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、 PbO・PbF・B₂O₃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、 PbO-B₂O₃系低融点ガラスを用いて 450℃前後で接合されていた。使用さていた 従来の PbO-B₂O₃系低融点ガラスの具体的な組成は、79PbO-12B₂O₃-5ZnO -3SiO₂-1Al₂O₃ (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 V₂O₅-P₂O₅-Sb₂O₃-PbO 系低融点ガラスを開発した。代表的 なガラス組成は、50V₂O₅-20P₂O₅-15Sb₂O₃-15PbO(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 V₂O₅-P₂O₅-Sb₂O₃-PbO glass.



Fig. 7.3 Developed 50V₂O₅-20P₂O₅-15Sb₂O₃-15PbO(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 Tg 及び変形温度 Td 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、ワレやクッ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 (Tg), defomation temperature (Td), thermal expansion coefficient (α), and density (D) of 50V₂O₅-20P₂O₅-15Sb₂O₃-15PbO glass and 79PbO-12B₂O₃-5ZnO-3SiO₂ -1Al₂O₃ glass.

低融点ガラス	$50V_2O_5-20P_2O_5-15Sb_2O_3$ -15PbO(wt.%)	79PbO-12B ₂ O ₃ -5ZnO -3SiO ₂ -1Al ₂ O ₃ (wt.%)
Т _g (°С)	343	343
T _d (°C)	382	380
α (×10⁻7/°C)	84	99
D (g/cm³)	3.62	6.27



Fig. 7.3 Surfaces soaked in water and Vicker's hardness testing results of 50V₂O₅-20P₂O₅-15Sb₂O₃-15PbO glass and 79PbO-12B₂O₃-5ZnO-3SiO₂-1Al₂O₃ glass.

第7章 低温気密封止への応用展開

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。



(a) 磁気ヘッド外観

Fig. 7.5 SEM images of the manufactured magnetic head.

7.2.2 PDP への適用

鉛フリーの Bi₂O₃・B₂O₃ 系低融点ガラスに対抗して、鉛フリーV₂O₅・P₂O₅・Sb₂O₃・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、53V₂O₅・ 22P₂O₅・20Sb₂O₃・5BaO(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 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. 7.7 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-B₂O₃系低融点ガラスを用い 400℃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℃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 V₂O₅-P₂O₅-TeO₂-Fe₂O₃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 Fe₂O₃を 11.7mol %添加した 57V₂O₅-20P₂O₅-23TeO₂(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PO₄四面体に鉄イオン(Fe³⁺)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ッカー試



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	圧粉成形体			
(流動径)	(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.



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 PbF2-PbO -B2O3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 V₂O₅-P₂O₅-TeO₂-Fe₂O₃ 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、及び電気的な諸物性、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) V₂O₅ と P₂O₅の二元系ガラスにおいて、V₂O₅含有量の減少と P₂O₅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 70V₂O₅-30P₂O₅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。70V₂O₅-30P₂O₅ガラスは、IR スペクトルの結果より、非晶質 V₂O₅ 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 PO₄四面体に作用し、ガラス構造が崩壊しやすいことが分った。

- (2) 70V₂O₅-30P₂O₅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 Sb₂O₃ や PbO の添加が極めて有効であることが分かった。 70V₂O₅-30P₂O₅ガラスに Sb₂O₃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、Sb₂O₃の添加では、V₂O₅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(V₂O₅-P₂O₅-Sb₂O₃-PbO 系)や PDP の封止(V₂O₅-P₂O₅-Sb₂O₃-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、V₂O₅ を 57mol %含む V₂O₅-P₂O₅-TeO₂ 系低融点ガラスにおいて、組成中の P₂O₅ と TeO₂ 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。 P₂O₅ 含有量の 増加及び TeO₂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[V⁴⁺]/[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、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 Vo が低減された。IR スペクト ルの結果から、ガラス構造は、TeO₂ 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、Tg及び Td が極力低く、a が比較的に低いことが望まれることから、 P2O5 とTeO2 の含有量が等モル程度含まれる 57V2O5・20P2O5・23TeO2 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 57V2O5・20P2O5・23TeO2 ガラス組成への添加物の影響を調べた。
- (6) 57V₂O₅-20P₂O₅-23TeO₂ 低融点ガラス組成をベースに MnO₂、Fe₂O₃、BaO 及び Sb₂O₃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ついて調べ、さらにそのガラス構造を検討した。その結果、Fe₂O₃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、Fe₂O₃の添加では、特性温度の上昇に与える影響が少なく、400℃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[V⁴⁺]/[V_{total}]と IR スペクトルの結果から、Fe₂O₃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 PO₄四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、Fe₂O₃は Sb₂O₃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) Fe₂O₃を加えた V₂O₅-P₂O₅-TeO₂-Fe₂O₃系低融点ガラスは、400℃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 V₂O₅-P₂O₅-TeO₂ 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. <u>T. Naito</u>, T. Namekawa, A. Kato and K. Maeda

"Effect of Sb₂O₃ addition on water durability of V₂O₅-P₂O₅ glass"

J. Ceram, Soc. Japan, 100(1992)685~690

<u>T. Naito</u>, 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. <u>T. Naito</u>, A. Matsuda, T. Aoyagi, Y. Sawai, T. Fujieda, S. Tachizono, K. Yoshimura,
Y. Hashiba and M. Yoshimoto
"Influence of P₂O₅/TeO₂ compositional ratio on the physical properties in

V₂O₅-P₂O₅-TeO₂ glass system for lead-free low-temperature sealing"

J. Ceram, Soc. Japan, (2013) (in press)

 T. Aoyagi, T. Fujieda, Y. Sawai, M. Miyata, <u>T. Naito</u> 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 <u>T. Naito</u>

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

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

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

"Investigations on electrical conduction properties and crystallization conditions of

V2O5-P2O5 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

「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

- (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,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

- 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)
- セミコンジャパン(日本)
 2010 (2010/12/01~03)
- 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」

- 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)
- 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㈱ 児玉弘則技師長(元㈱日立製作所材料研究所所長)、㈱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。㈱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㈱ 機

133

能材料事業本部機能材料開発センタ 立薗信一氏、吉村 圭氏、橋場裕司氏、及 び㈱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