

酸化銅 リン酸塩系低融点ガラスの物性評価

環境材料科学研究室 高草木俊之
指導教官 松下和正

1. 緒言

現在、環境汚染問題の高まりを受け、環境化社会への移行が行われている。社会基盤も浪費型社会からリサイクル社会へと変革されつつある。環境影響を考慮した法規制の整備により、材料分野でも変換の時期が訪れている。

材料分野において、Pbは多くの特性を持ち、且つ安価であるため様々な用途で用いられてきた。しかし、現在は環境汚染物質として規制対象とされ、削減を求められ将来的に使用禁止の方向に進んでいくと考えられている。このような背景から、現在様々な分野において Pb-free 化が強く望まれている。

低融点ガラスはエレクトロニクス産業、オプトエレクトロニクス産業にとって非常に重要な材料である。実際、我々の生活環境においても目に見えない部分で多く使用されている。しかし、従来の PbO 含有低融点ガラスは、環境汚染物質として規制対象材料となる。よって、現在の低融点ガラスの主流である PbO 含有ガラスに変わる低融点ガラスの開発が、産業技術、環境保全の両面で強く望まれている。

本研究は、従来の PbO 含有ガラスに変わる環境影響不可の小さい新規低融点ガラスの開発を目的とするものである。P₂O₅-CuO-ZnO 3成分系ガラス組成に着目し、まずこの組成系のガラス化範囲を明らかにした。ガラス化範囲の確定後、還元剤として Glucose を添加しガラス中の Cu イオン平衡を変化させた時、還元作用がガラスの諸物性に与える影響を調査し、低融点ガラスとしての可能性を検討した。

2. 実験方法

2.1 大気雰囲気溶融ガラスの作製

化学試薬を用いて Fig.1 に示す手順で大気雰囲気溶融ガラスの作製を行った。化学試薬を様々なモル比で秤量・混合し、アルミナ坩堝に入れ電気炉内で 300 で 2 時間乾燥を行った。乾燥後、1100 で 30 分間溶融を行い、大気雰囲気中で炭素鋳型にキャスト急冷した。DTA 測定により得られたガラス転移温度(T_g)より、(T_g-20) で 2 時間熱処理を行い分析試料とした。

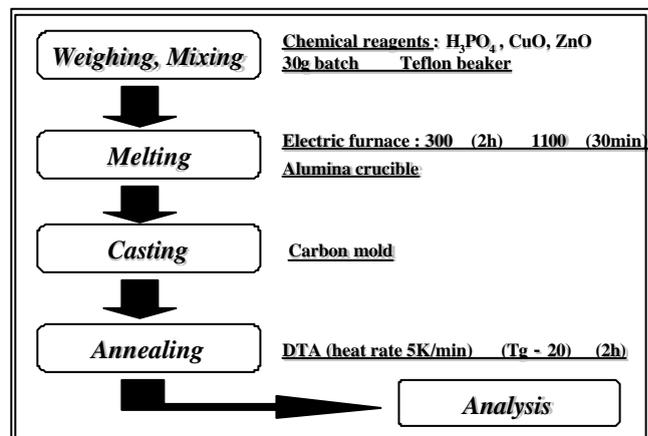


Fig.1 Preparation procedure of P₂O₅-CuO-ZnO glass systems in open atmosphere

2.2 還元雰囲気溶融ガラスの作製

2.1 で作製した大気雰囲気溶融ガラスを用いて、Fig.2 に示すような手順で還元雰囲気溶融ガラス

の作製を行った。大気雰囲気溶融ガラスを粉末状に粉砕した後、還元剤として Glucose を添加・混合した。これをアルミナ坩堝に入れ、アルミナ蓋で密閉状態し還元雰囲気とした。これを電気炉内で 1100 で 30 分溶融を行い、大気雰囲気中で炭素鋳型にキャスト急冷した。DTA 測定により得られたガラス転移温度 (T_g) より、($T_g - 20$) で 2 時間熱処理を行い分析試料とした。

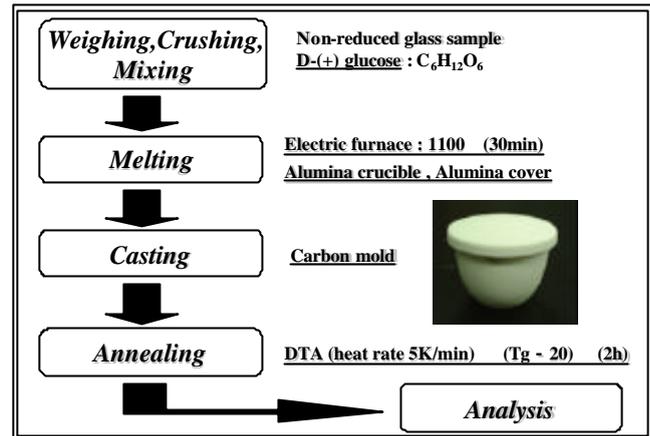


Fig. 2 Preparation procedure of P_2O_5 -CuO-ZnO glass systems in reducing atmosphere

2.3 Glucose 還元

Glucose は大気中で燃焼すると以下の(2.3-1)式のように反応すると考えられる。



Glucose による還元反応は炭素の酸化によって起こる。よって反応機構は炭素を導入した時と同様であると考えられる。本研究において Glucose はガラス中の Cu^{2+} イオンを Cu^+ イオンに還元するために導入している。炭素での還元反応式を考えると(2.3-2)式のようにになると考えられる。



この(2.3-2)式から Glucose での反応式を考えると以下の(2.3-3)式の様になると考えられる。



以前、大気雰囲気で作製したガラス中の銅イオンは 99% 以上が Cu^{2+} イオンの状態であることが報告されている¹⁾。この報告から大気雰囲気で作製したガラス中の銅イオンは、ほぼ 100% が Cu^{2+} イオンの状態であると仮定することができる。よって化学量論的に Glucose の添加量を考えることが可能になる。

2.4 分析

得られたガラス試料のガラス転移温度 (T_g)、軟化温度 (T_f)、線熱膨張係数 (α) を熱機械分析 (TMA) で得られた熱膨張曲線から算出した。熱膨張曲線の例を Fig.3 に示す。ガラス転移温度 (T_g) は熱膨張曲線の屈曲部の高温側、低温側の各直線を外挿し、その交点とした。軟化温度 (T_f) は熱膨張曲線の降伏点の温度とした。線熱膨張係数は室温 25 からガラス転移温度までの範囲から求めた。ガラス試料のガラス化状態は目視及び X 線回折分析 (XRD) を用いて確認した。

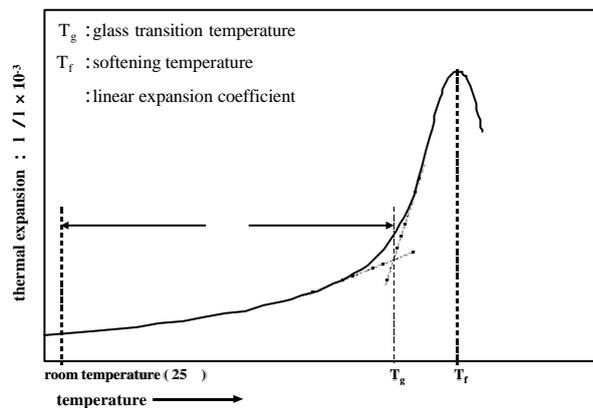


Fig.3 thermal expansion curve for thermodilatometry (TMA)

ガラス試料の化学組成は高周波誘導結合プラズマ発光分析 (ICP-AES) より求めた。またガラス中の Cu^+ イオン量はセリウム塩滴定²⁾ を用い決定した。

還元雰囲気溶融に伴う析出物を、X線回折分析(XRD)及び蛍光X線分析(XRF)を用いて同定した。還元雰囲気溶融ガラスの結晶化相の分析には、走査型電子顕微鏡(SEM)、電子線マイクロ分析(EPMA)、光電子分光分析(XPS)を用いた。

3. 実験結果及び考察

3.1 大気雰囲気溶融ガラスの諸物性

3.1.1 P₂O₅-CuO-ZnO 3成分系ガラスのガラス化範囲

大気雰囲気で作製したP₂O₅-CuO-ZnO 3成分系ガラスのガラス化範囲を決定した。大気雰囲気溶融ガラスのガラス化範囲を Fig.4 に示す。Fig.4 の結果から P₂O₅ 含有量が 50mol% 以下になるとガラス化しにくいことがわかる。これは本組成において、ガラスの網目形成酸化物である P₂O₅ が減少することによりガラス構造を維持できなくなるためだと考えられる。本組成において、網目修飾酸化物である CuO の含有量や両性酸化物である ZnO の含有量の変動は、ガラス形成に対し大きな影響はなく、網目形成酸化物である P₂O₅ の減少がガラス化範囲を決める最大の要因であると言える。

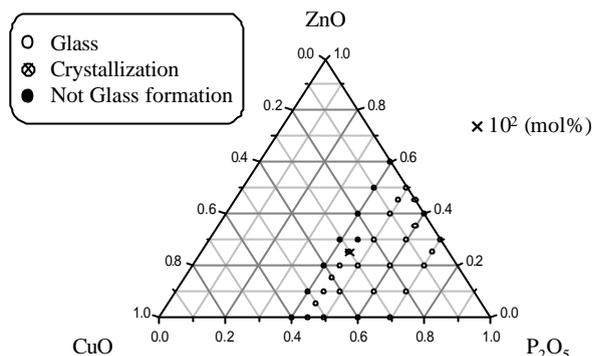


Fig.4 Glass-forming region for P₂O₅-CuO-ZnO glass systems in open atmosphere

3.1.2 P₂O₅-CuO-ZnO 3成分系ガラスの化学組成

ガラス化した試料に対して、IPC-AES とセリウム塩滴定を用いて組成分析を行った。分析により得られたガラス試料の化学組成を Table 1 に示す。

分析の結果、各組成ともバッチ組成から多少変動することがわかった。特に P₂O₅ 含有量が減少することがわかる。バッチ組成の P₂O₅ 含有量が増加するに従い、溶融による P₂O₅ 成分の揮発が多くなる傾向を示した。ガラス組成により異なるが P₂O₅ 含有量が約 2~5mol%減少することがわかった。P₂O₅ 含有量の減少に伴い、CuO 含有量および ZnO 含有量はバッチ組成より多少増加した。溶融容器であるアルミナ坩堝からの Al₂O₃ 成分の溶解量は約 1~2mol%程度であったが、P₂O₅ 含有量が増加するに伴い、Al₂O₃ 成分の溶解量は増加する傾向を示した。また CuO 含有量が増加しても、P₂O₅ 含有量が増加しても、大気雰囲気で作成したガラス中の銅イオンの状態は、ほぼ 100%が Cu²⁺イオンであることがわかった。

Table1 Chemical compositions determined by ICP-AES and Cu²⁺/Cu_{total} analyzed by cerate titration of P₂O₅-CuO-ZnO glass systems

Batch composition (mol%)	Glass compositions (mol%)				
	P ₂ O ₅	CuO	Cu ₂ O	ZnO	Al ₂ O ₃
50P ₂ O ₅ -10CuO-40ZnO	48.32	10.11	<0.00	40.63	0.94
50P ₂ O ₅ -20CuO-30ZnO	48.49	19.65	<0.00	30.79	1.06
50P ₂ O ₅ -30CuO-20ZnO	48.77	29.83	<0.00	20.53	0.87
50P ₂ O ₅ -40CuO-10ZnO	48.05	40.78	<0.00	10.40	0.77
50P ₂ O ₅ -45CuO-5ZnO	48.56	45.25	<0.00	5.32	0.87
50P ₂ O ₅ -50CuO	48.11	50.94	<0.00	-----	0.95
50P ₂ O ₅ -50ZnO	49.23	-----	-----	49.82	0.95
60P ₂ O ₅ -10CuO-30ZnO	57.93	10.20	<0.00	30.91	0.96
60P ₂ O ₅ -20CuO-20ZnO	57.53	20.76	<0.00	20.36	1.35
60P ₂ O ₅ -30CuO-10ZnO	56.91	30.89	<0.00	10.67	1.54
60P ₂ O ₅ -35CuO-5ZnO	57.49	35.79	<0.00	5.61	1.50
70P ₂ O ₅ -10CuO-20ZnO	65.78	11.71	<0.00	21.30	1.22
70P ₂ O ₅ -20CuO-10ZnO	65.74	21.50	<0.00	11.19	1.57
70P ₂ O ₅ -25CuO-5ZnO	66.01	25.79	<0.00	6.32	1.88

f : 0.998 (Cerate titration factor)

4.1.2 P₂O₅-CuO-ZnO 3 成分系ガラスのガラス転移温度 (T_g)

本組成における大気雰囲気溶融ガラスのガラス転移温度 (T_g) を Fig.5 に示す。

CuO 含有量が増加するにしたがい、ガラス転移温度 (T_g) は上昇する傾向を示した。

一般にガラス転移温度 (T_g) は非架橋酸素の数、結合強度、充填密度 (イオン半径、配位数) に影響されると考えられている。本組成中のガラス形成能における元素の単結合エネルギーを計算してみると、PO_{5/2} は 111 ~ 89kcal/mol、CuO は 186 kcal/mol、ZnO は 151kcal/mol である。それぞれの酸素との配位数は、PO_{5/2} では 4 配位 3 架橋、CuO では 4 配位 4 架橋および 6 配位 6 架橋、ZnO では 4 配位 4 架橋である。CuO の結合エネルギーが最も大きい Cu は酸素との配位数も最も大きい。このエネルギー差がガラス転移温度 (T_g) に影響を与え、ガラス組成中の CuO 含有量が増加するにしたがいガラス転移温度 (T_g) が上昇したものと推定できる。Cu と Zn は周期表で隣接しているため、原子半径、イオン半径 (2 価イオン) は非常に近値である。そのため 2 者の大きな相違点は配位数および単結合エネルギーであると言える。CuO 含有量と ZnO 含有量によるガラス転移温度 (T_g) の大きな差異はこれらに起因するものであろう。

P₂O₅ 含有量の増加にしたがいガラス転移温度が低下した要因は、ガラス組成中の CuO 含有量および ZnO 含有量が相対的に減少した影響であると考えられる。

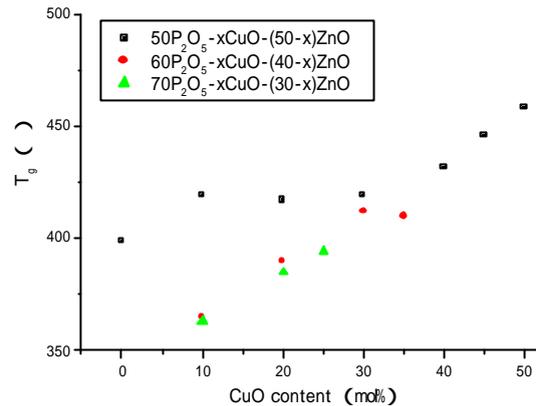


Fig.5 Relationship between T_g and glass composition (CuO content)

3.2 還元雰囲気溶融ガラスの諸物性

3.2.1 還元雰囲気溶融に伴うガラスの結晶化及び析出物生成

還元雰囲気溶融ガラスのキャスト急冷時 (大気雰囲気) の状態変化を観察した。例として 50P₂O₅-40CuO-10ZnO ガラスに対し Glucose を 200% 添加溶融したもののキャスト時の状態変化を Fig.6 に示す。

各組成とも Glucose の添加量の増加と CuO 含有量の増加に伴い、Fig.6 のようなガラス表面の結晶化現象が観察された。この結晶化現象はガラス組成、Glucose 添加量といった条件により多少の違いがあることが確認された。急冷過程の観察において、各組成中 CuO 含有量が 10mol% のものでは表面結晶化は観察されなかった。この表面の結晶化相は金属光沢のような様相を呈しており、また CuO 含有量の多い組成ほど灰色から赤色に変化していた。しかし、この表面結晶化したガラスを切断し

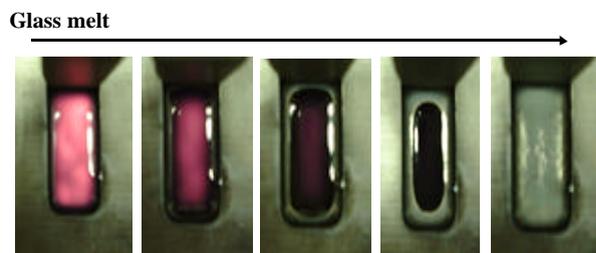


Fig.6 Surface crystallization of 50P₂O₅-40CuO-10ZnO glass melted in reducing atmosphere (glucose 200%)

てみると、表面にのみ極薄い結晶化相が存在し、内部はガラス状態であった。このためガラス質部分と表面結晶化相の分析を個別に行うこととした。なお、ガラス質部分の分析は表面結晶化相から 1~2mm ほどの部分を取り除いたものを用いた。

表面結晶化相の分析の結果、この表面結晶相は Cu 酸化物であることがわかった。しかし CuO といった単一酸化物のみではなく、異なる原子価の酸化物 (CuO, Cu₂O, Cu₃O₄ etc.) が存在しているものと考えられる。

また過剰量の Glucose を添加溶解するとガラス中に析出物が生成した。例を Fig.7 に示す。分析の結果、銀色の塊状析出物はリン化銅 Cu₃P であった。赤色の帯状析出物は金属 Cu 及び P であった。過剰な還元反応により析出したものであることがわかった。析出物の生成をもって還元限界とした。また、この結果よりガラス中の Zn イオンは還元に対し安定であることがわかった。

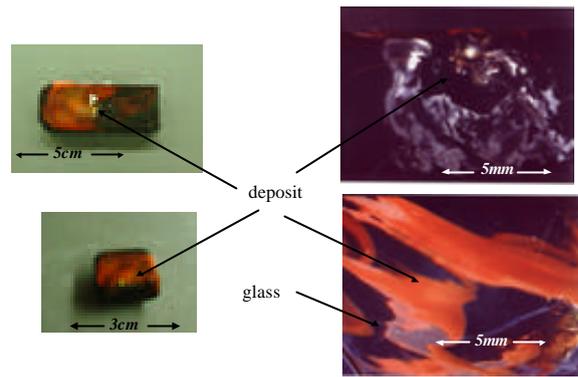


Fig.7 photographs of deposit of 50P₂O₅-40CuO-10ZnO glass melted in reducing atmosphere (glucose 275%)

3.2.2 還元雰囲気溶融ガラスのガラス転移温度 (T_g)

本研究に用いたガラス組成において、Glucose 還元により変化したガラス中の Cu⁺/Cu_{total} 比が熱的性質に与える影響は顕著であった。Cu⁺/Cu_{total} 比とガラス転移温度 (T_g) の関係を Fig.8 ~ Fig.9 に示す。ガラス転移温度 (T_g) の低下は、ガラス中の Cu⁺イオン量の増加に起因するということがわかる。Glucose の還元作用によって、Cu イオンの平衡状態が変化することにより、Cu イオンの配位酸素数の減少が起こる。この結果、ガラス転移温度 (T_g) は低下する。

CuO 含有量が多いほど、相対的に Cu⁺イオン量も多く存在することになる。CuO 含有量の増加に伴ってガラス転移温度 (T_g) の低下範囲が大きくなるのは、単にガラス中の Cu⁺イオン量に影響されるためであると考えられる。温度低下の傾きは CuO 含有量の多い組成ほど急である。このことから、Cu⁺イオンに還元できる存在量が依存していることがわかる。よって温度低下の傾きと温度低下範囲は、CuO 含有量と Cu⁺イオン量によって決定付けられると言える。本研究における物性変化は、ガラス中の銅イオンの原子価変化、配位数変化に起因すると考えられる。

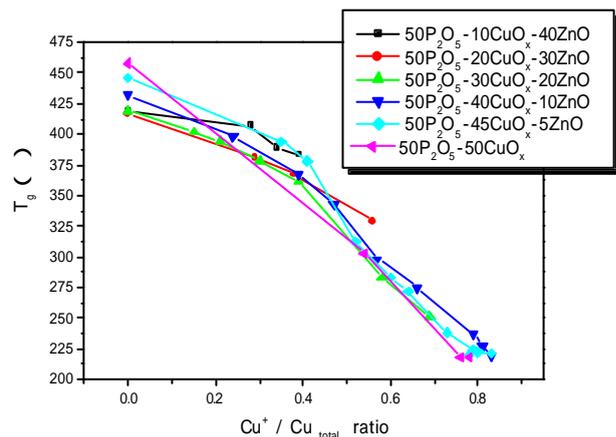


Fig.8 Relationship between T_g and Cu⁺/Cu_{total} ratio in 50P₂O₅ glass systems

Sato ら¹⁾は、リン酸塩ガラス中の Cu イオンの配位状態は Cu²⁺イオンではイオン結合性の 4 配位、Cu⁺イオンは共有結合性の 2 配位をとるモデルを提唱している。Cu²⁺イオンは配位酸素に周囲を囲まれ、原子の移動する空間が狭く、密な構造を形成している。原子の動く領域が少ないことから、熱エネルギーによるガラス構造の緩和現象が起きにくい。よってガラス転移温度 (T_g) が上昇

すると考えられる。Cu⁺イオンの電子配置はエネルギー準位の低い 4s 軌道を満たさない [Ar]4s⁰3d¹⁰ の電子配置をとる。Cu⁺イオンの電子状態は閉殻構造であるため、ガラス構造中でアルカリ金属イオンのような網目修飾酸化物と似た挙動を示すと考えられる。Cu⁺イオンの結合状態を考えると、エネルギー準位の低い 4s 軌道に d 軌道電子が 1 つ入ることによって [Ar]4s¹3d⁹ の電子配置をとると考えられる。この状態で酸素と共有結合を形成すると考えられる。直線 2 配位構造をとる理由も以上のことから説明できる。Cu⁺イオンはガラス構造中で共有結合性の高い直線 2 配位構造でガラス網目単位であるリン酸塩鎖を架橋していると考えられる。この Cu⁺イオンのガラス中における結合状態は、ガラス中の空間を多く有するため、熱エネルギーによるガラス構造の緩和現象が起きやすい。この構造的因子がガラス転移温度 (T_g) の低下を引き起こしているものと考えられる。

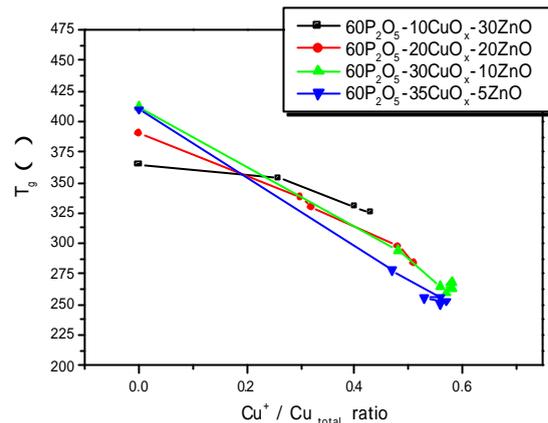


Fig.9 Relationship between T_g and Cu⁺/Cu_{total} ratio in 60P₂O₅ glass systems

4. 結論

本研究に用いたガラス組成において Glucose 還元は有効であり、ガラス転移温度 (T_g) を非常に低下させることができた。この結果は新規の低融点ガラスとして使用できる温度域を実現した。しかし、簡単に結晶化が生じることから、作製時の雰囲気制御を必要とする。

参考文献

- 1) R.Sato, T.Komatsu, K.Matusita, Journal of Non-Crystalline Solids 201 (1996) pp222-230
- 2) W.P.Colse, J.F.Tillman, Glass Technology, Vol.10, No.5, Oct(1969), pp 134-146