

# 酸化ビスマスを中心とした低融点ガラスの開発

環境材料科学研究室

04581585 川中 裕次

## 1. 緒言

ガラス材料の用途の一つとして低融点封着用ガラス、いわゆるハンダガラスがある。電子部品やガラス材料の接合、気密のための封着として用いられており、電子産業分野において重要な材料であるといえる。これまで、このハンダガラスには酸化鉛を主成分としたものが用いられてきたが、近年、鉛・鉛化合物は RoHS<sup>1)</sup>に代表される国内外における法整備により、その用途を厳しく制限されている。そのため鉛を含有しない新たなハンダガラスが求められている。一方、酸化ビスマスを主成分とするガラスは様々な光学的特性を有していることが知られており、その研究の過程において比較的低いガラス転移温度を有していることが明らかとなっている<sup>3)</sup>。しかしながら、このガラスを低融点ガラスとして用いようとする試みはほとんど無かった。本研究では酸化ビスマスを主成分として用いたシンプルなガラスを作成し、ガラス転移温度、結晶化温度、融点、熱膨張率等の低融点ガラスとして重要な熱物性について種々測定を行い、酸化ビスマスを主成分としたガラスがハンダガラスとして応用可能であるか検討した。また、低融点ガラスとしての汎用性の拡張を目的として、第4成分として  $Al_2O_3$  を添加したガラスを作製し、検討を行った。

## 2. 実験方法

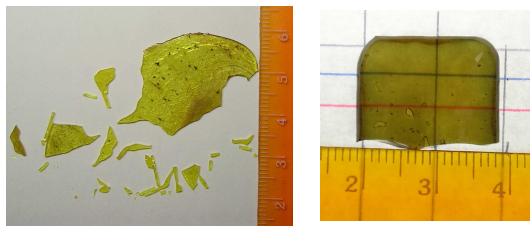
### 2.1 試料調製

$Bi_2O_3$ - $BaO$ - $B_2O_3$  および  $Bi_2O_3$ - $BaO$ - $B_2O_3$ - $Al_2O_3$  を目的組成として本研究で使

用した試薬は  $Bi_2O_3$ (ナカライテクス社 Guaranteed reagent),  $BaCO_3$ (和光純薬工業),  $B_2O_3$ (ナカライテクス社 Guaranteed reagent),  $Al_2O_3$ (ナカライテクス社 Guaranteed reagent), および  $HNO_3$ (ナカライテクス社 Extra pure reagent)である。本実験で使用した蒸留水は ADVANTEC 社 AQUARIUS GS-200 により調製したものをを用いた。バッチ量を 20g としてそれぞれ秤量し、乳鉢にて十分に混合した。これを白金るつぼあるいはアルミなるつぼに入れ、るつぼを電気炉にて 1100°C、大気開放条件下で 30 分溶融した。溶融開始 20 分後一旦炉内より取り出し、シリカガラスロッドにて攪拌を行い、さらに 10 分間再溶融した。この融液を約 250~300°C に予熱したカーボン製鋳型(20×45×15 mm<sup>3</sup>)にキャストし徐冷したものを試料とした。また、ガラス作製方法の検討のために、融液を鉄板上に流しだした後、スチールプレスにより急冷資料を作成した。

### 2.2 測定方法

試料のガラス化の確認は目視あるいは XRD によって行った。ガラス化した試料について DTA(セイコー電子工業 SSC5200H TG/DTA320)により昇温速度 5 K/min、大気開放条件下にて結晶化温度  $T_x$  を測定した。熱膨張率およびガラス転移温度について昇温速度 5 K/min、大気開放条件下にて TMA(Rigaku 社 thermo plus TMA8310)によって測定した。耐水性試験は環境省告示 46 号を参考に、粒径 150~250  $\mu m$  に粉碎した試料を 80°C の蒸留



(a) プレス急冷ガラス (b) バルクガラス

Fig. 1 ガラス試料形状

水中に 72 時間浸漬し、重量減少率を求めた。

ガラスの組成分析について、得られたガラスを  $1\text{mol}/\text{dm}^3$  硝酸にて完全に溶解させた後、ICP 発光分析により組成分析を行った。

### 3 実験結果および考察

#### 3.1 ガラス作製方法の検討

これまでビスマスを多く含むガラスはガラス化しにくいと考えられており、スチールプレス法によって急冷しガラスを作製するのが一般的であった。そのため、バルク体試料を作製することが比較的困難で、ガラス材料としての汎用性に乏しいと考えられてきた。しかし、スチールプレス法でビスマスを主成分とするガラスを作製すると、多くの場合プレス後に自然に割れが生じる。このガラス試料の割れる過程および断面などを観察すると、試料が弾け

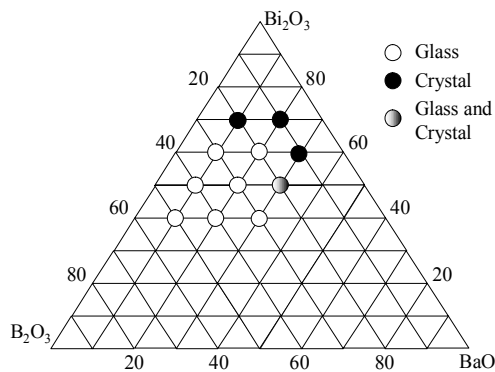


Fig.3 白金るつぼによって溶解した  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{BaO}$ - $\text{B}_2\text{O}_3$  ガラス形成範囲図

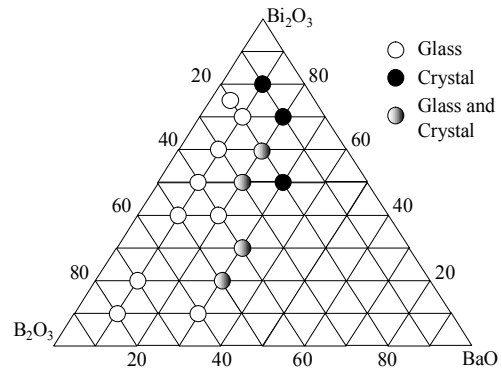


Fig.2 アルミなるつぼによって溶解した  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{BaO}$ - $\text{B}_2\text{O}_3$  ガラス形成範囲図

る様に割れることがわかる (Fig.1 (a))。このことは、急激な温度変化によって生じる体積収縮に起因するものと考えられる。そこで、体積収縮をなるべく小さくするために、キャストする面をあらかじめ加熱しておく、すなわち融液と鋳型との温度差をなるべく小さくすることでバルク試料が得られるのではないかと考え、予熱した鋳型を用いることで温度差を小さくし、ガラスをキャストしたところ、Fig.1(b)に示すバルク体ガラスを得ることができた。

#### 3.2 ガラス形成範囲図

Fig.2 および 3 にアルミなるつぼおよび白金るつぼで作成したガラスのガラス形成範囲図を示す。図より、アルミなるつぼで溶解した場合、同組成である白金るつぼで溶解したガラスよりも  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  リッチ側にガラス化可能範囲が広がっていることが分かる。また、さらに、アルミなるつぼ

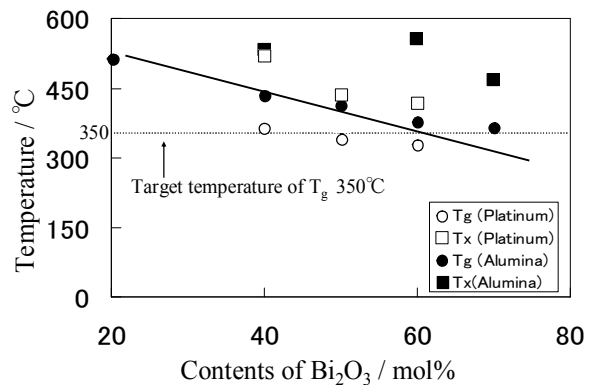


Fig.4 2つのるつぼのTgおよびTxの比較

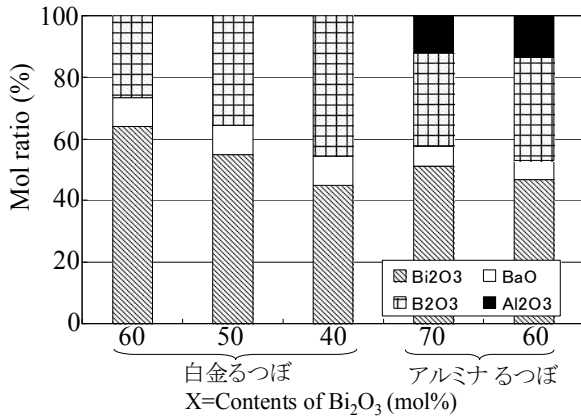


Fig.5  $X\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}10\text{BaO}\text{-(}90\text{-X)B}_2\text{O}_3$  ガラス組成分析結果

で熔融した  $70\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}10\text{BaO}\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3$  ガラスは  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  2 成分系ガラスの  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  最大含有量 60mol%を上回っていることが分かる。得られたガラスの色はアルミなるつぼで熔融したガラスについては  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  含有量が増えるに従い緑色が、白金るつぼで熔融したガラスについては黄色がそれぞれ強くなっていった。

### 3.3 熱物性

Fig.2 に白金るつぼおよびアルミなるつぼによって熔融した  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BaO-B}_2\text{O}_3$  ガラスの  $T_g$  および  $T_x$  を示す。図中に示した点線は、通常用いられているハンダガラスの  $T_g$  350°Cであり、本研究では、 $T_g$  の目標を 300~350°Cとした。ここで、 $T_g$  は  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  含有量が増加するに従い直線的に減少し、白金るつぼで熔融したガラスについては  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  高含有の領域において目標の値を達

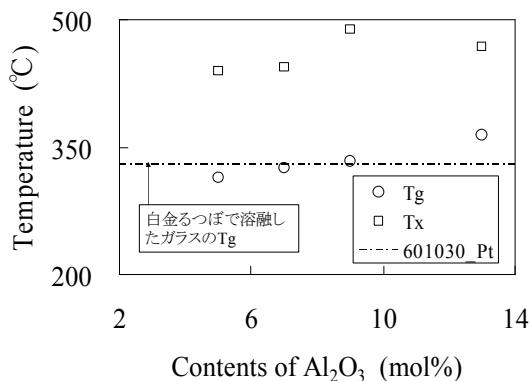


Fig.7  $70\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-(}10\text{-y)BaO}\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{-yAl}_2\text{O}_3$  4成分系ガラスの  $T_g$  および  $T_x$

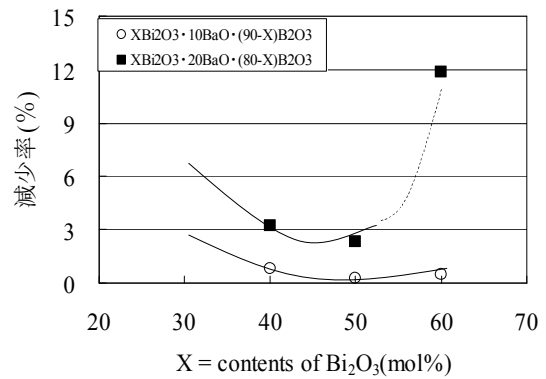


Fig.6 ガラス耐水性試験結果

成していることが分かる。また、ガラス転移温度は最も低い値で 320°C となった。

一方、アルミなるつぼで熔融したガラスの  $T_g$  は白金るつぼで熔融したガラスよりも 20~30°C 程度高い値を示した。この原因について、ガラス組成について分析した結果を Fig.3 に示す。白金るつぼで熔融したガラスは調製したバッチと同じ組成のものが得られたが、アルミなるつぼで熔融したガラスについてはその組成中に約 10mol% 程度の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が混入していることが明らかとなった。アルミなるつぼでの熔融する際に、融液中に微量の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が混入することは知られていたが、10mol% もの  $\text{Al}_2\text{O}_3$  はガラスの物性に大きな影響を与える。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  はガラス形成酸化物であり、この  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の大量の混入が  $T_g$  の上昇の原因である。一方、Fig.1 に示すように、アルミなるつぼで熔融したガラスのガラス形成範囲は、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  高含有側に広がっている。このことは、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  によって、ガラスの熱的安定性が高くなったためと考えられる。

### 3.4 耐水性

Fig.6 にガラスの耐水性試験結果を示す。本研究では、耐水性の目標値を 2wt%/72h とした。この値は、同様の試験法で耐水性を評価したハンダガラスと同程度の値で

ある。Fig.6 において、BaO10mol%のガラスは非常に高い耐水性を有しており、0.2wt%/72h となった。一方で、BaO を20mol%含有する試料については目標値に達しなかった。一般的に、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系ガラスは耐水性に乏しいとされており、BaO20mol%の系では、相対的にBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有率が減少したため、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系ガラスの特徴が強く現れたと考えられる。また、このことから、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はガラス中において耐水性を向上させるのに有用であることが示唆された。

### 3.5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加によるガラスの高性能化

3.2 より、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を少量添加することにより、高い熱的安定性と低い T<sub>g</sub> を有するより高性能の低融点ガラスを作製できないかと考えた。そこで、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を少量加えた Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>4 成分系ガラスを作製し、その熱物性について測定を行った。Fig.6 に結果を示す。比較のために白金るつぼで熔融した60Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10BaO-30B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>3 成分系ガラスの T<sub>g</sub> について示す。4 成分系のガラスのうち、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量 3, 5mol% のとき T<sub>g</sub> は白金るつぼで熔融したガラスよりも低い値を示した。また、ガラスの熱的安定性を示す  $\Delta T (=T_x - T_g)$  の値も白金るつぼで熔融したガラスよりも高い値を示した。また、T<sub>g</sub> の値は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の含有量の増加に比例して増加し、アルミナるつぼで熔融したガラスの値である Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量 13mol% と連続することから、T<sub>g</sub> の上昇が Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> によることが明らかとなった。

### 結論

新しい低融点ガラスとして、酸化ビスマス

法および諸物性について検討した。その結果、今回作製した成分系において、これまでビスマス系ガラスでは作製が困難とされてきたバルク体ガラスを作製することができた。熱物性について、ガラス転移温度が 320~380°C となった。これは、一般的に用いられているハンダガラスで最も多い T<sub>g</sub> の範囲である。また、耐水性については従来のハンダガラス以上の耐水性を有していることが明らかとなった。さらに、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を少量添加することにより、T<sub>g</sub> の低下や熱的安定性の増大が見られた。このことは、ビスマス系ガラスの拡張性を示唆しており、これまでの低融点ガラスに替わる新しい低融点ガラスの一つとして有用な組成であることが示された。

### 参考文献

- 1) RoHS; *official Journal of the European Union* 13.2.2003
- 2) A, Nitta. M, Koide. and K, Matusita. ; Glass formation and thermal properties of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R<sub>2</sub>O quaternary systems, *Phys.Chem. Glasses*, 42(4/5), 275-8 (2001)
- 3) J, Fu. and H, Yatsuda. ; New families of glasses based on Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Phys. Chem. Glasses*, 36(5), 211-15 (1995).