

## 技術ノート

## メタリン酸亜鉛を原料としたリン酸塩ガラスの作製と物性

上部 隆男<sup>\*1)</sup> 田中 実<sup>\*1)</sup> 陸井 史子<sup>\*1)</sup> 柏原 祐介<sup>\*2)</sup>

Preparation and properties of phosphate glasses from zinc metaphosphate

Takao UWABE, Minoru TANAKA, Fumiko KUGAI and Yusuke KASHIWABARA

## 1. はじめに

電子用基板のオーバーコート絶縁皮膜や銀ペーストのバインダーに使われる低融点ガラスは酸化鉛を70%以上も含む組成のため、その有害性が問題となっていた。

一方、鉛を含まない低融点ガラスには、ホウケイ酸亜鉛系、リン酸亜鉛系、ピスマス系などのガラスがあるが、それぞれ長所短所があり、どのガラスが優れているとはいえないのが現状である。低融点ガラスの比較を表1に示す。

表1 低融点ガラスの比較

	低融点	有毒性	耐水性	コスト
鉛ガラス		x		2000円/Kg (比重5.5~6.0)
リン酸亜鉛系ガラス			x	2000円/Kg (比重2.8~3.3)
ホウケイ酸亜鉛系ガラス				6000円/Kg (比重2.6~3.0)
ピスマス系ガラス				15000円/Kg (比重 6 前後)

良い, 普通, やや悪い, x悪い

著者らは、無鉛低融点ガラスとしてリン酸亜鉛系ガラス、ホウケイ酸亜鉛系ガラスの開発をしてきた<sup>1), 2)</sup>が、リン酸亜鉛系ガラスは原料に液体の正リン酸を使うため、粉体を使い慣れたガラス製造業者には扱いにくい等の問題や、ガラス自体の耐水性が悪い等の問題を抱えていた。

本研究では、リン酸源として粉体のメタリン酸亜鉛を主原料に用いてリン酸亜鉛系ガラスを作製し、熱膨張係数、ガラス転移点、耐水性、比重の面から各種副原料の添加効果を検討した。

## 2. 実験方法

## 2.1 ガラスの作製

ガラスの作製工程を図1に示す。原料は試薬1級を使用し、表2の酸化物組成になるように調合した。なお、メタリン酸亜鉛は酸化亜鉛と正リン酸を所定の割合で混合し、300℃で湿式反応後、500℃で焼成したものを使用した。



図1 ガラスの作製工程

表2 ガラスの酸化物組成

主原料	副原料
メタリン酸亜鉛 ( $ZnO \cdot P_2O_5$ )	$Na_2O, K_2O, CaO,$ $MgO, Al_2O_3, Y_2O_3$
1モル	0.1~0.4モル

調合した原料をアルミナるつぼに入れ、シリコニット電気炉中で1200℃、20分間熔融し、鉄板上に流し出して成形した後、所定の温度で徐冷した。

## 2.2 熱膨張測定

熱分析装置 (SYSTEM001 TD3000 マックサイエンス社製) を用いて、熱膨張係数、ガラス転移点を測定した。試料寸法は直径5mm×16mm、昇温速度は10℃/分、荷重は20gfとした。ガラス転移点は外装法により求めた。

## 2.3 耐水性試験

ネジ式フタで密閉できるポリエチレン製瓶(以下、ポリ瓶と略す)にイオン交換水50mlを入れ、恒温槽中で各ポリ瓶の水温が80℃になるように設定した後、切断研磨した20×5×5mmの直方体試料を各ポリ瓶に各1個入れ、再びフタで密閉し、4時間保持した。この後、試料を取り出し、乾燥後、試料の重量を秤り、浸漬前後の試料の重量減を腐食減量分として、耐水性の指標とした。

## 2.4 比重測定

熱膨張測定をおこなって歪みのないことを確認した試料(直径5mm×16mm)を用いて、室温でアルキメデス法により比重を測定した。

## 3. 結果

## 3.1 ガラスの熔融

いずれのガラスも1200℃、20分間で容易に熔融し、無色透明なガラスになり、溶け残り(ブツ)はなかった。

## 3.2 熱膨張測定

低融点ガラスをオーバーコートなどに使用する場合、基板との熱膨張係数が大きく異なるとクラックが発生することがあり、熱膨張係数は基板との融着時の整合性の指標として重要である。また、ガラス転移点は適正な焼成温度を決定するための指標として重要である。

\*1) 材料技術グループ \*2) 芝浦工業大学応用化学科

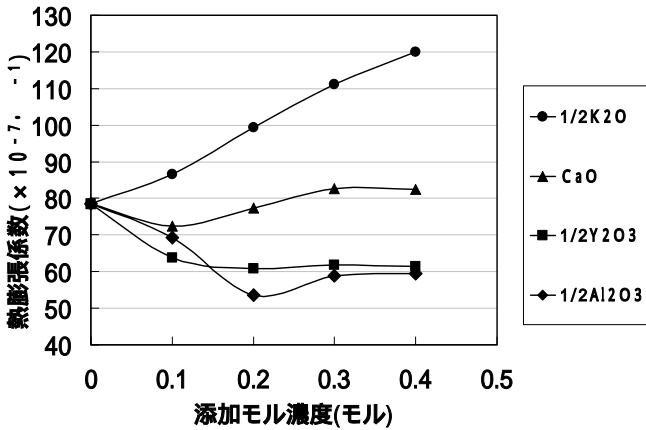


図2 ガラスの熱膨張係数

それぞれのガラスの熱膨張係数を図2に示す。K<sub>2</sub>Oの添加は熱膨張係数を著しく増加させるが、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加は熱膨張係数を低下させる。また、CaOの添加は熱膨張係数に大きな変化を与えない。Na<sub>2</sub>Oの添加についてはK<sub>2</sub>Oと同様の傾向が見られ、MgOの添加についてもCaOと同様の傾向が見られたので、これらはそれぞれアルカリ金属酸化物、アルカリ土類酸化物に共通の現象と思われる。

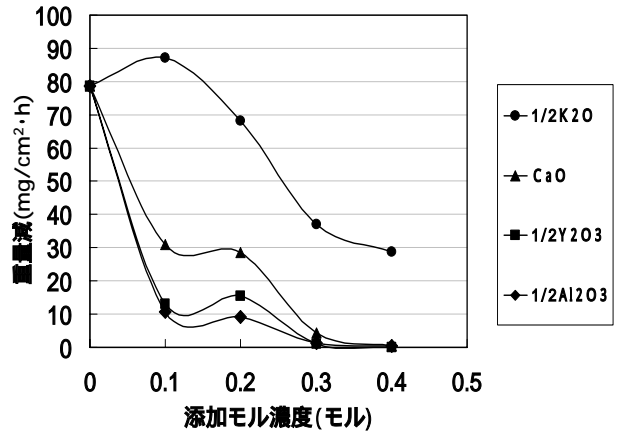


図4 耐水性試験

### 3.4 比重測定

それぞれのガラスの比重測定の結果を図5に示す。

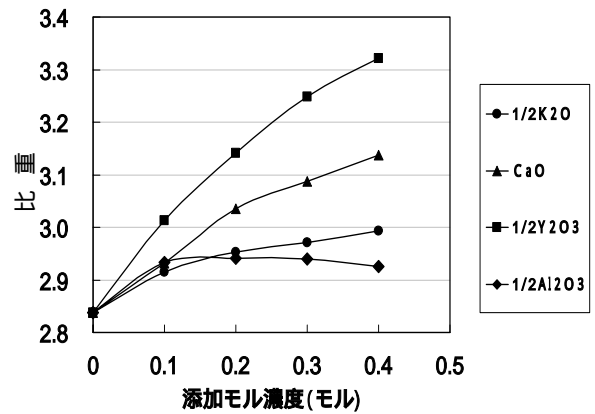


図5 ガラスの比重

K<sub>2</sub>O、CaO、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加は比重を増大させるが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加は0.1モルを超えるとほぼ一定となる。これは、網目修飾酸化物であるK<sub>2</sub>O、CaO、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はポリリン酸の網目の隙間に充填されるのに対して、網目中間酸化物であるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は一部が網目の隙間に充填されるものの、一部はポリリン酸と網目を形成するためと思われる。

### 4. まとめ

メタリン酸亜鉛は粉末であるため、ガラス原料としては正リン酸に較べて、調合、溶融時の取り扱いが容易である。

メタリン酸亜鉛ガラスの各種副原料の添加効果が明らかになり、ガラス組成開発に役立つ重要な知見が得られた。

### 参考文献

- 1) 上部隆男ほか:東京都立産業技術研究所研究発表会要旨集, p17(2000).
- 2) 田中実ほか:東京都立産業技術研究所研究発表会要旨集, p14(2003).

(原稿受付 平成16年8月6日)

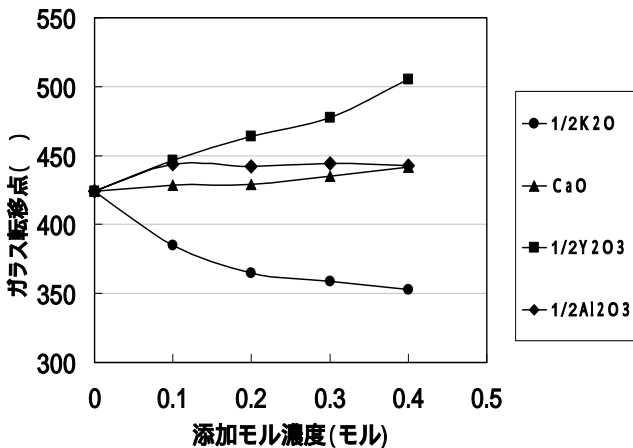


図3 ガラス転移点

それぞれのガラスのガラス転移点を図3に示す。K<sub>2</sub>Oの添加はガラス転移点を下げるので、より低融点のガラスができる可能性がある。Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加はガラス転移点を上げるので、低融点ガラスを作製する目的のためには添加量をあまり増やすことはできない。CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加はガラス転移点に大きな変化を与えない。

### 3.3 耐水性試験

それぞれのガラスの耐水性試験の結果を図4に示す。重量減の少ないものほど耐水性が高い。K<sub>2</sub>Oの添加は、0.1モルでは耐水性を悪くするが、0.2モルを超すと耐水性を少し改善する。CaO、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加は、耐水性を向上させ、特に0.3モルを超えるとその傾向は顕著である。