

低融点ガラスについて

株式会社機能性ガラス研究所

ガラスは様々な用途で使用される。低融点ガラスというのは、通常のガラスより熔融温度の低いガラス材料のことであるが、金属表面の塗装や板ガラスとの接着、あるいは樹脂系材料に比べて高い気密性を求められる電気絶縁材料として利用されている。その用途は幅広く存在する。低融点ガラスの種類も、従来から多く使用されてきた鉛ガラスの他、磷酸塩系、テルライド系、バナデート系、フッ化物系、或はカルコゲナイド系が発表され、利用し得るガラスの熔融点や熱膨張係数も著しく多くのものが知られている。また、組成系について昨今は環境への考慮も必要となってきた。その辺のことも踏まえ、各種のガラスの性質、特徴等について基本的な考え方をまとめた。

はじめに

いわゆる“ガラス”と称するものは、組成的にはソーダ・石灰ガラスといわれるものが一般的であるが、このガラスの軟化点(10¹¹~12ポイズ)は、およそ550℃、また、流動性を持つようになって10²ポイズに達する温度は、およそ1350℃である。この種の材料の特徴として、変形し始める温度が比較的低いものに対して、十分に溶ける温度は割合に高い。よって作業温度領域が広く、加工しやすいということになる¹⁾。低融点ガラスは様々な組成のガラス組成を構成することが可能である。一般の板ガラスに比べ熔融点が低いところに、共通の特徴と用途を持つ。何度以下のガラスを低融点ガラスという定義はないが、ソーダ・石灰ガラスが基準になる。例えば、ガラスと金属との間の接着に使われる場合には、低融点ガラスが十分な流動性を示す温度は、ガラスの軟化点以下でなければならない。なお、低融点ガラスは一般には軟化点と熔融温度との間の温度差が小さく、作業性の悪いガラスである。

多くの低融点ガラスの目的に対しては充分であり、その方が好都合ということになる。

1. 低融点ガラスの採用分野

低融点ガラスについては、過去には真空管の封入技術として、鉛系硼酸塩～硼珪酸塩ガラスを中心に採用されてきた。その後、テルライド系、バナデート系、或はカルコゲナイド系等、従来の珪酸塩とか硼酸塩系とは全く異なる、特殊な成分組成のガラスの研究も行われ、ガラスの種類や熔融温度範囲も非常に広くなり、常温での液体ガラスも原理的には可能となる。このような低融点ガラスを利用面から見ると、他の材料との接着が主用途となることは間違いない。用途によって、求められる特性に差異がある。例えば金属封着用ガラスの場合、ガラス管球中に封入する金属の種類によっては、その熱膨張係数や耐熱性から特定の低融点ガラスが選択される場合もあり、温度についてもかなり差異がある。過去に多く生産された琺瑯等も、鉄琺瑯とアルミニウム琺瑯とでは釉薬の熔融点はかなり違うが、ガラスの利用形式は一致する。利用目的を分類し、利用状況、利用の見通しについてまとめる。

(1)金属表面の保護

ガラス成分の中心が酸化物であることからガラスによる金属表面の酸化とか化学薬品に対するの保護ということが考えられる。前記の琺瑯とかガラスライニングにおいて、この種の利用がなされてきたことは周知の通りである。但し、このうち低融点ガラスの領域に入るものは、アルミニウム琺瑯くらいである。一般に金属の熔融温度より、酸化の始まる温度の方がかなり低いので、参加開始温度以下の低融点ガラスを使い、デビトロセラムと同様、熱処理で微結晶化を行なわせ、熔融点を高めて保護温度を上げる研究もなされてきた。

同じ金属表面の保護でも、金属の加工や熱処理過程での酸化防止を目的とする例もあり、この場合の使用は短時間であり、後処理で除去できるガラスが望ましいので、水溶性のガラスが利用されるケースもあった。

(2)接着剤としての利用

この用途での利用は、最も一般化されたものである。前述の金属封着や過去の真空管の封入技術について述べたが、この技術はレーザーダイオードといった気密端子部品、アルミナパッケージを対象としたサーディップ部品といった商品に展開された。現在は、通信用或は車載用の気密端子部品としての需要が拡大し続けている。これら用途において問題になることは、他の有機系接着剤との優劣の点であり、一般に断熱性や電気絶縁性などの要求される個所では有力であり続けている。更に、低融点ガラスと酸化銀の粉末を混ぜて、水晶の表面につけた金属の成膜部につけるハンダと使っていた例やガラス繊維ですいた紙の補強材として使う試みもあった。

今後のテーマとして、超砥粒固定式ワイヤソー及び超砥粒固定式ワイヤソーの製造分野がある。シリコンやセラミック、サファイヤなどの硬質材料のマルチワイヤソーによるスライス加工において、ワイヤ表面にダイヤモンド砥粒を固着させたダイヤモンドワイヤ工具が一般化している。ダイヤモンドワイヤ工具において、ダイヤモンド砥粒をワイヤに固着する方法には、大きく分けて3種類の方法が存在している。**レジンボンドによる方法、電着による方法、ロウ付けによる方法の3つである。**

レジンボンドによる方法は、例えばフェノール樹脂とダイヤモンドの混合物をピアノ線であるワイヤの表面にコーティングして焼付け、ダイヤモンドがフェノール樹脂の硬化によってワイヤに固着される。この方法は生産性がよく、超砥粒の量の多寡の調整はでき、安価で長尺のワイヤソーを製作することができる。しかしながら、レジンによる保持力は弱いため、使用中にダイヤモンドが次々脱落する。このため切れ味の低下やワイヤ径の細りなどが生じ、寿命が短いという欠点がある。

これに対し、レジンボンドワイヤソーの砥粒保持力を高めるために、表面に金属層を、鍍金によって形成したワイヤソーが示されている。しかしながら、基本的にワイヤの表面とレジンの接合力が超砥粒の保持力に影響すること、更に金属層も基本的にはレジンの表面に形成されるので、金属層とレジン層の剥離強度にも限界があり、硬質物質の切断に適した保持力を十分に確保することはできない。

電着による方法は、ダイヤモンドの固定をニッケル鍍金法により行うものであり、たとえばダイヤモンドを布袋に満たしてニッケル鍍金液中に沈め、ピアノ線であるワイヤをこの布袋に貫通させ陰極とし、鍍金液中に設けたニッケル陽極間に通電する。ワイヤはダイヤモンドと鍍金液中でニッケルを析出し次第に太る。このときダイヤモンドはニッケル膜中に取り込まれて、ワイヤの表面に軽く固着される。この鍍金はワイヤをゆっくり巻き取りながら連続で行う。前記の布袋から出たワイヤは、析出したニッケルの厚みが所定の厚みになるまで引き続き鍍金液中で鍍金される。この電着法で固着されたダイヤモンドの保持力は比較的強い。しかし、この方法においては、ダイヤモンドの固着が鍍金の析出速度で決まるため生産が非常に遅く、生産性が悪くコスト高である。また、超砥粒の付着量を多くすることなど調整が難しい。

ロウ付け法による方法としては、金属ワイヤとロウ付け金属接合材或いははんだ付け金属接合材により超砥粒をワイヤに固着したワイヤソーが提案されている。ロウ付け法においてロウ付け金属接合材を使った場合、800～950℃の熱処理が必要であり、安価な高強度炭素鋼などのワイヤでは強度が大きく劣化するためワイヤソーとして使えない。

即ち、現在主流のレジボンドによる方法では寿命が短い、電着では高コストになる、ロウ付けではピアノ線が焼き鈍し状態になり、材料強度が弱くなる。そこで低融点ガラスが利用できないかと考えられている。

※この案件については、広く御相談に応じたい。

(3)電気絶縁材料としての利用

単なる電気絶縁材料というより、抵抗体、コンデンサ、トランジスタ等のエレクトロニクス部材を、直接低融点ガラスでシールして、湿度その他の外界からの影響を防ぐものである。

この種の目的にAs、S、Tlといったカルコゲナイドガラスの利用が可能であるが、この種のガラスに関しては、廃棄物処理の問題があるので、加工時の、又は使用部品の廃棄処分に関しても考慮することが必要である。従来からガラスについては、樹脂系の材料に置き換えようとする動きが進んでいるが、一方で樹脂系材料に対して成膜技術を用いて低融点ガラス膜で欠点を補うという試みが行なわれてきている。

(4)その他

最近では少なくなってきたが、ガラス瓶を使用した飲料水の表面に低融点のガラスフリットを使用したカラー印刷が多く見られた。また、印刷技術の微細化に伴いプラズマディスプレイといった商品もスプレーとして初期の頃使用されていた極薄のガラスシートからガラスフリットをペーストにし、印刷可能で処理するという方式に変わった経緯がある。

また、蓄光顔料を低融点ガラスで包み込む技術も完成されている。

※この案件についても、広く御相談に応じたい。このように、低融点ガラスの市場は、すそ野が広く、様々な分野に展開できる可能性を有しているといえる。

2. 各種低融点ガラスの基本事項

低融点ガラスとして、利用される可能性のあるガラス系について、その性質、特徴について述べる。酸化物ガラスから見ると、硼酸塩系、珪酸塩系、ゲルマネート系、バナデート系、燐酸塩系、砒酸塩系、テルライド系等があるが、一般には各系のガラス形成酸化物が組成の半分以上を占めるので、その融点の高低がその系のガラスの融点に大きく関係する。

表1 ガラス形成酸化物の融点

B ₂ O ₃	450 °C	P ₂ O ₅	昇 358 °C
SiO ₂	1670 °C	As ₂ O ₃	285 °C
GeO ₂	1085 °C	TeO ₂	昇 450 °C
V ₂ O ₅	690 °C	昇：昇華	

表1に示すように4価4配位の3次元的に安定した網状構造を持っている、SiO₂やGeO₂が高融点を示し、5価4配位、又は3価3配位の平面状網状構造のP₂O₅、B₂O₃等は低い。TeO₂は一見4価4配位であるが、非対称構造であるため、この系のガラスも低融点である。

一般に修飾成分が加わることによって網状構造が弱められるが、特に1価イオンの場合、低融点の傾向は当然である。例えば、Ag、Tlの燐酸塩等は200°C以下の軟化点を示す。

しかし、これらのガラスは水に弱く、潮解性のものさえ見られる。ガラスの融点は、このように修飾イオンの影響を受けるが、例えばPbOのようにガラス形成酸化物以上に入る成分については、当然網状構造以上にガラスの融点を支配する。

(1)鉛系ガラス

金属封着用や、異種材料どうしの接着用として、比較的古くから利用されてきた低融点ガラス系は主成分が鉛の硼酸～珪酸塩であるが、ZnO、Al₂O₃、PbF₂等も添加される。

この系の軟化点は300～450°Cの間にあり、熱膨張係数は80～120×10⁻⁷程度である。

ガラスは一般に淡黄色に着色しやすいが、耐水性は悪くない。但し、使用面では、鉛等の重金属イオンを嫌う方向にある。例えば、ZnSの担体としてのガラスでは、鉛を含むとPbSができるので嫌われる。なお、この系に近い高ビスマス-鉛系ガラスも低融点ガラスとしての条件を備えている。鉛フリーへの流れとしては、基本的にはビスマスへの移行を基本としているものが多いのが実情である。

表2 鉛系ガラスの組成比 (モル%)、軟化点と熱膨張係数

B ₂ O ₃	SiO ₂	PbO	D. T	S. P	$\alpha \times 10^{-7}$
—	60	40	490	568	74
—	40	60	384	429	108
50	—	50	398	435	93
40	—	60	348	383	108
30.5	—	69.5	300	330	124
26.5	30.8	42.7	433	477	85
17.6	20.4	62.0	333	371	117

表3 高ビスマスー鉛系ガラスの組成比 (モル%)、軟化点と熱膨張係数

B ₂ O ₃	PbO	CdO	Bi ₂ O ₃	D. T	$\alpha \times 10^{-7}$
10	60	—	30	268	142.7
15	45	—	40	283	135.0
20	50	—	30	285	130.5
25	10	—	65	320	121.8
10	—	35	55	323	130.1
20	—	20	65	320	126.7
20	—	10	70	305	122.6

(2) 磷酸塩系ガラス

アルミニウム珪瑯用の磷酸塩ガラスは、P₂O₅、R₂O (R=Li、Na、K)、Al₂O₃を主成分とするもので、このほかB₂O₃、ZnO、PbOなどを含むものである。この種のガラスはアルミニウムの溶融点660℃以下で溶けることと、比較的大きな熱膨張係数を持つことである。Al₂O₃を加えるのは耐水性を改善するためであるが、そのため、ある程度の溶融点の上昇につながる。

この系統のガラスとして低融点のものでは、P₂O₅-V₂O₅、Tl₂O系、P₂O₅-TeO₂-Ag₂O、Tl₂O系がある。タリウム系は低融点で高膨張となる。またP₂O₅は更にこの傾向を強くする。

表4 磷酸塩系ガラスの組成比 (モル%)、軟化点と熱膨張係数

P ₂ O ₅	V ₂ O ₅	TeO ₂	Ag ₂ O	Tl ₂ O	D. T	$\alpha \times 10^{-7}$
40	—	—	60	—	153	203
30	20	—	50	—	246	158
50	—	—	—	50	95	250
35	15	—	—	50	205	210
35	25	—	—	40	245	181
20	20	—	—	60	101	231
20	45	—	—	35	204	220
20	60	—	—	20	261	131
40	—	10	—	50	151	201
30	—	20	—	50	180	185
25	—	35	—	40	228	238
20	—	20	—	60	130	210
20	—	50	—	30	257	173
10	—	50	—	40	170	240

(3)テルライド系ガラス

Stanworth らによって開発された低融点ガラスで、変形温度は 230~300℃と鉛系ガラスより低く、熱膨張係数は $150\sim 240\times 10^{-7}$ と大きい。鉛系ガラスに比べて機械的強度は弱い。

また、鉛系と同様に重金属イオンを嫌う場合には使用できない。更に、この系のガラスは高い誘電率を有する。

表 5 テルライド系ガラスの組成比 (モル%)、軟化点と熱膨張係数

TeO ₂	PbO	その他	D. T	$\alpha \times 10^{-7}$
88. 2	9. 8	Li ₂ O 2. 0	270	197
86. 4	9. 6	Na ₂ O 4. 0	275	215
80. 4	13. 5	BaO 6. 1	305	175
66. 3	23. 2	ZnF ₂ 10. 5	280	173

(4)バナデート系ガラス

この系のガラスは、低融点ガラスとしてではなく半導性ガラスとして研究されており、V₂O₅の他に P₂O₅等のガラス形成酸化物を含むのが普通である。その変形温度は低いもので 260℃付近であり、低融点ガラスの条件を満たす。熱膨張係数は $90\sim 140\times 10^{-7}$ 程度である。

この系のガラスは殆ど黒色で耐水性も良くない。大きな特徴は半導性で、常温での電気抵抗は組成の影響を大きく受けるが、最低は $10^3\Omega$ のオーダーである。この系の材料は、将来的な発展の可能性を秘めている。

表 6 バナデート系ガラスの組成比 (モル%)、軟化点と熱膨張係数

V ₂ O ₅	P ₂ O ₅	BaO	D. T	$\alpha \times 10^{-7}$
82	18	—	266	138. 5
60	40	—	366	87. 9
60	30	10	347	92. 3

(5)弗化物系ガラス

弗化物ガラスの中心成分は BeF₂ で、これは構造的に SiO₂ に対応する。ただ原子価が酸化物ガラスの半分であるので、低融点であることが期待される。軟化点は 160~260℃と低く、熱膨張係数は $220\sim 250\times 10^{-7}$ と非常に大きい。但し BeF₂ は潮解性を有する。AlF₃ や MgF₂ を含む系でも耐水性に乏しい。

表 7 弗化物系ガラスの組成比 (モル%)、軟化点と熱膨張係数

BaF ₂	NaF	KF	MgF ₂	AlF ₃	S. P	$\alpha \times 10^{-7}$
59	41	—	—	—	160	253
51	25	—	24	—	240	231. 5
50	—	26	24	—	265	216
47	—	36	—	17	240	241

(6)カルコゲナイドガラス

この系のガラスのうち、Se や As₂O₃ が、ガラス化することが知られていたが、AsO₃ が先ず、赤外透過ガラスとして実用できることが分かり、Sb₂O₃ や GeS₂、Tl₂S などを含む硫化物ガラスの研究が進んだ。Flaschen らによって、S、Se、Te、As、Tl 等の諸元素からなる 3 成分系が発表され、赤外透過用ガラスの他に低融点ガラスとして有用であることが述べられた。

変形温度は 25~200℃と相当低く、組成により差異が大きい。熱膨張係数も $200\sim 400\times 10^{-7}$ と融点に逆比例して大きくなる。一般に機械的強度は低いが、耐水性は高い。この材料に関しては、結果的に低融点という特性を持つが、**車載用途の暗視野カメラのモジュールに使用する赤外透過フィルター**といった商品開発をメインに考えるべきであると考えられる。

表8 カルコゲナイドガラスの組成比（重量%）、軟化点と熱膨張係数

As	Tl	S	S. P	30 ポイズ	$\alpha \times 10^{-7}$
50	—	50	168	445	345
61	—	39	200	525	238
25	55	20	130	275	168
30	25	45	129	310	237
35	45	20	128	295	200
45	10	45	132	340	297

終わりに …低融点ガラスの方向性

低融点ガラスの利用については、その特徴が樹脂系の材料と共通した部分を持つために、利用においても両者が比較されることになる。一般的にはガラスの耐熱性が相対的に良いので、その点では樹脂に比べて優位に立つ。また、電気絶縁性も一般にはガラスの方が優れており、熱膨張係数も小さい。機械的強度や硬度の面でも強いものを求めることは容易である。しかし、一般に融点と熱膨張係数とは相関関係があり、低融点のものほど熱膨張係数が大きくなり、機械的強度や耐水性が悪くなる傾向がある。

このような基本的な要素はあっても、樹脂材料の信頼性も徐々に高まり、民生用途では、かなりの部分がガラスシールから樹脂シールに置換わった。また、ガラスにかなり近いガラス代替材も開発されてきた。ガラス側の方では、**レーザーによるガラスの接合技術が実生産面で採用**されるようになってからは、低融点ガラスに求められる特性は熱膨張係数の一致だけではなく、高レーザー吸収能、レーザーでの低温軟化に対応した材料の選択といったこともポイントとなる。

昨今、様々な制約条件が求められる中で、これらをクリアーした鉛フリー低融点ガラスも発表されている。これは、従来のバナジウム系低融点ガラスのガラス構造を三次元網目構造にして水分子の侵入を抑制し、テルルイオンの導入、酸化磷を水分子と結合しにくい構造にした形の低融点ガラスで 300℃以下のレベルまでは対応できている。

このように、低融点ガラスは古くから使われている材料であるが、改善され幅広く採用されるようになった。更なる利用の拡大を目指すためには、周辺の加工も含めて、今後一層の技術深耕が必要であると考え。前記の基本的な事項を踏まえて、これまで見落としていたかも知れない新たな発見を見出して戴きたい。

参照

- 1) 今岡稔：生産研究 13(11), 1961. 11. 1 東京大学 生産技術研究所
- 2) 超砥粒固定式ワイヤソー及び超砥粒固定式ワイヤソーの製造方法
特許公告番号 W02011055692 A1
- 3) J. Gallup, A. G. F. Dingwall, J. Research N. B. S.,
13, 237(1934); 18, 585(1937); 20, 57(1938); 23, 275(1939)
- 4) 高橋健太郎：T. I. M. 資料(1959)
- 5) J. E. Stanworth, Nature, 169, 581(1952)
- 6) 宗像元介他、窯協, 67, 344(1959); 68, 126(1960)
- 7) G. Heyne, Angew. Chem., 46, 473(1933)
- 8) S. S. Flaschen, A. D. Pearson, W. R. Northover, J. Am. Ceram. Soc., 42, 450(1959);
43, 274(1960)
- 9) 株式会社機能性ガラス研究所 社内資料