アモルファス磁気ヘッド用封着ガラスの合成と特性

水野康男・池田正樹

松下電器産業(株)電子化学材料研究所, 570 大阪府守口市八雲中町 3-15

Preparation and Properties of Bonding Glass for Amorphous Magnetic Head

Yasuo MIZUNO and Masaki IKEDA

Electrochemical Materials Research Laboratory, Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.,
3-15, Yagumonakamachi, Moriguchi-shi, Osaka 570

[Received July 29, 1991; Accepted September 19, 1991]

A new bonding glass which can be worked at a low temperature (480°C) and is resistant to water has been prepared. The glass is composed of SiO_2 - B_2O_3 - PbO - ZnO - Al_2O_3 - CdO with a low softening point (below 410°C) and a thermal expansion coefficient of $(90-100) \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ comparable with that of a ferrite substrate. The composition of the glass with a high durability against water is as follows: $\text{SiO}_2=4$ wt%, $\text{B}_2\text{O}_3=9$ wt%, $\text{PbO}=75$ wt%, $\text{Al}_2\text{O}_3=0-3$ wt%, $\text{ZnO}=2-6$ wt%, $\text{CdO}=5-12$ wt%.

Key-words: Bonding glass, Lead borosilicate glass, Amorphous magnetic film, Magnetic head, Water Resistance

1. 緒言

磁気記録の分野では、記録密度の向上に伴い、メタルテープなどの高抗磁力媒体が開発され、これに対応するヘッドとしてアモルファスヘッド¹⁾が注目されている。図1はアモルファス磁性体をヘッドのギャップ部分に使用したMIG(メタルインギャップ)ヘッドの代表的な構成を示す²⁾。ここで封着ガラス(ボンディングガラス)は左右のコアを補強する役目を果たしている。アモルファス磁性体はマグネトロンスパッタ法で蒸着されるが、蒸着直後の膜においては、残留応力や異方性によって初透磁率 μ_i (磁界1 mOe)は $\mu_i < 100$ の低い水準にある。しかし、磁性膜のキュリー温度以上、結晶化温度までの温度で熱処理を行うことによって $\mu_i \approx 2000$ にまで回復する。このような μ_i の回復は蒸着法による磁性膜に顕著にみられるものであり、簡易なこの熱処理を磁気ヘッド加工に伴うガラス封着に必要な熱処理と併用して行うことができるという利点にもつながっている¹⁾。図2は初透磁率の熱安定性を調べたもので、実用上ヘッドとして使用不可能な $\mu_i \approx 500$ に劣化するまでの時間を各温度について示したものである³⁾。各材料とも線の下側が $\mu_i > 500$ 、上側が $\mu_i < 500$ を表している。eで示した最も耐熱性の優れる $\text{Co}_{83}(\text{Nb}, \text{Ta})_{13}\text{Zr}_4$ でさえ、500°Cでの安定性は480°Cでの約1/3である。ヘッドの製造に際してはガラス封着が30分ずつ2回、計60分必要であるが、好ましくは磁性体がより安定な温度域で封着されることが望ましい。以上の理由から実際には480°Cが選ばれている。

一般に作業温度が500°Cより低いガラスとしてはホウケイ酸鉛系の低融点ガラスが使用されている。例えば、コーニング社の7570は SiO_2 - B_2O_3 - PbO - Na_2O - Al_2O_3 、8463は SiO_2 - B_2O_3 - PbO - Al_2O_3 からなるガラスであり、また岸井⁴⁾は SiO_2 - B_2O_3 - PbO - Na_2O - Al_2O_3 及び SiO_2 - B_2O_3 - PbO - ZnO からなるガラスを挙げている。しかしながら、種々の物性、特に膨張係数、軟化点、作業温度等の熱特性を制御し、なおかつヘッド加工における研磨や切断時の水に耐えるようにガラス組成を調整する必要がある。

ホウケイ酸鉛ガラスを構成する各種酸化物の熱的影響についてはDalton⁵⁾が SiO_2 - B_2O_3 - PbO - Al_2O_3 系にZnOを

Fig. 1. Structure of a MIG (metal in gap) head.

Fig. 2. TTT-diagram on thermal stability of soft-magnetism of Co-(Nb, Ta)-(Zr, Hf) amorphous alloys.

添加した際の影響、今岡⁶⁾が B_2O_3 -PbO 系に CdO, Bi_2O_3 , SiO_2 を添加した際の影響、松下⁷⁾が SiO_2 -PbO 系の PbO を MgO, ZnO, CdO, CaO に置換した際の影響をはじめ数多くの研究がなされてきてはいる。しかしガラス組成の化学耐久性への影響に着目したものは少なく、例えば、Cooke⁸⁾が SiO_2 - B_2O_3 -PbO- Li_2O - ZrO_2 系に CuO, CoO, CdO を添加したときの pH 1, pH 12, 4 % 酢酸溶液中での各成分の溶出を報告している。

本研究では、いままで研究された SiO_2 - B_2O_3 -PbO 系を念頭に置きながら、これに Al_2O_3 と ZnO を少量添加した SiO_2 - B_2O_3 -PbO-ZnO- Al_2O_3 系を対象とし、(1) ホウケイ酸鉛ガラスを構成する各種酸化物の耐水性に対する影響、(2) ガラス組成と作業温度、軟化点の関係、(3) ガラス組成と熱膨張係数の関係について検討し、低作業温度・ヘッド基材との熱膨張係数の適合を維持しつつ、耐水性に優れた封着ガラスを得ることを目的とした。

2. 実験

2.1 ガラスの合成

ケイ砂、ホウ酸、鉛丹、各種酸化物 (ZnO, Al_2O_3 , CdO, Bi_2O_3 , V_2O_5), Li_2CO_3 , $TiNO_3$, PbF_2 を所定の組成になるよう調合し十分混合した後、白金ろつぽにて、 900°C ~ 1100°C で、30分溶融した。これをローラーカレッターで急冷し、更にらいかい機で20分間粉碎した。

2.2 熱特性の評価

熱膨張係数 (α , $\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ で示す) は粉碎したガラスを再度溶融して直径 4 mm, 長さ 20 mm の円筒形に成形し、理学電機製熱膨張測定装置 (TMA-8140) を使用して、 30°C ~ 200°C の範囲で測定した。軟化点 (SP) の測定には粒度が $44\sim 75\ \mu\text{m}$ のガラス粉末を使用し、島津製作所製示差熱分析装置 (DT-30) により評価した。昇温速度はいずれも $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で行った。SP は DTA 曲線において 2 番目の吸熱ピークから求めた⁹⁾。

2.3 耐水性の評価

粒度が $44\sim 75\ \mu\text{m}$ のガラス粉末 5 g を純水 100 cc に浸漬し、1時間煮沸した後、上澄みに溶出した鉛イオン濃度を日本ジャーレルアッシュ製原子吸光光度計 (AA-1) により測定した。溶出成分は主としてホウ素イオンと鉛イオンであったので、ガラスの主要成分である鉛イオン濃度を指標とした。

2.4 ガラス表面の変質層の分析

$1\ \text{cm}^3$ のガラスブロックを純水中で 1 時間煮沸した後、表面に形成された白色に変質した部分 (白色変質層) を、理学電機製 X 線回折装置 (RAD-C, Cu K α) により分析した。

2.5 流動性・失透性の評価

粉碎したガラスを再度溶融して直径 1 mm, 長さ 25 mm に成形し、これを 10 度傾斜した幅 2.6 mm, 長さ 25 mm のフェライト鏡面基板の端に置いて、窒素雰囲気中、 480°C , 30分加熱して、フェライト基板の他方の端までガラスが流動するか否かを評価の目安とした。この条件はアモルファス磁性体の磁気特性が熱で変化しないように決められた実用的なものである¹⁰⁾。また流動後のガラス表面を光学顕微鏡で観察し、結晶析出がないかを調べた。

2.6 ヘッドの封着強度

様々な耐水性を有するガラスを使用して図 1 の MIG ヘッドを試作し、切断時の不良率 (ヘッドチップの割れ発生率) を調べた。また割れずに残ったヘッドチップを破壊試験にかけ、割れたときの荷重を封着強度とした。

3. 結果及び考察

3.1 $SiO_2/(SiO_2+B_2O_3)$ 比が耐水性に与える影響

SiO_2 - B_2O_3 -PbO-ZnO- Al_2O_3 を基本組成とするガラスにおいて、PbO 含有量が 86, 80, 75 wt% の場合に、 $SiO_2/(SiO_2+B_2O_3)$ wt% 比を変化させたときの組成 (表 1 に示す) と鉛溶出量を調べた結果を図 3 に、また SP との関係調べた結果を図 4 に示す。図中黒く塗りつぶした記号は 480°C では流動しなかったことを示している。ZnO, Al_2O_3 はそれぞれ 1 wt%, 2 wt% と少量かつ一定にした。

$SiO_2/(SiO_2+B_2O_3)$ 比が大きくなるに従い、鉛溶出量が減少し、耐水性が向上することが分かる。また、PbO 含有量が 86 wt% (a), 80 wt% (b), 75 wt% (c) と減少していくことによって、ガラスの耐水性が向上することが分かる。しかしながら PbO 含有量の減少によって SP が上昇し、 $SP \geq 410^\circ\text{C}$ では 480°C での流動性が急激に低下した。

実際の磁気ヘッドに使用される場合はガラスはバルク状態で使用されるため、ガラスブロックの煮沸試験を行った。その結果、鉛溶出量が 1 ppm 以下ではガラス表面にはほとんど変化が観察されず、1~3 ppm ではわずかに表面が白色化し、3 ppm を超えたものは白色変質層が形成

Table 1. Relationship of a glass composition versus a released Pb amount, SP, and fluidity at 480°C .

Glass No.	a1	a2	a3	a4	b1	b2	b3	b4	c1	c2	c3	c4
Composition (wt%)												
SiO_2	2	4	5.5	8	2	4	6	8.5	2.5	4	8	11
B_2O_3	9	7	5.5	3	15	13	11	8.5	19.5	18	14	11
PbO	86	86	86	86	80	80	80	80	75	75	75	75
ZnO	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Al_2O_3	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
$SiO_2/(SiO_2+B_2O_3)$	0.18	0.36	0.5	0.73	0.12	0.24	0.35	0.5	0.11	0.18	0.36	0.5
Properties												
Released Pb (ppm)	228	17.2	1.2	0.1	140	68.1	3.4	0.6	58.5	34.4	0.9	0.35
SP ($^\circ\text{C}$)	356	370	375	412	400	402	404	410	429	434	439	445
Fluidity at 480°C	○	○	○	×	○	○	○	×	×	×	×	×

Fig. 3. Relationship between a released Pb amount and a wt% ratio of $\text{SiO}_2/(\text{SiO}_2+\text{B}_2\text{O}_3)$. Lines denoted a, b, c indicate PbO content of 86 wt%, 80 wt%, and 75 wt%, respectively. Closed symbols indicate the glasses having a poor fluidity at 480°C . Compositions of glasses are listed on Table 1.

Fig. 4. Relationship between softening point and a wt% ratio of $\text{SiO}_2/(\text{SiO}_2+\text{B}_2\text{O}_3)$. Lines denoted a, b, c indicate PbO content of 86 wt%, 80 wt%, and 75 wt%, respectively. Closed symbols indicate the glasses having a poor fluidity at 480°C . Compositions of glasses are listed on Table 1.

された。X線回折により白色変質層を分析した結果、図5に示すように $\text{Pb}(\text{BO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が同定された。またガラスの耐水性とヘッドの封着強度を調べたところ、図6のように耐水性の低下とともに封着強度は低下し、これに伴って切断時の不良率も上昇した。

以上の検討の結果、ガラスの耐水性の観点からは、鉛溶出量が 1 ppm 以下が望ましく、 480°C での流動性の観点からは SP が 410°C を超えないことが望ましいことが分かった。これらの条件を同時に満たすガラスは SiO_2 と B_2O_3 の組成比を調節することによっては得られなかった。そこで SP が 410°C 以下のガラスを基本組成として選び、PbO を減少させて耐水性を向上させることにした。

なお SP が 410°C を超えないガラスの作業温度が 480°C 以下であるという関係は本実験で検討したガラスでは基本的に成り立ち、またすべてのガラスにおいて分相は見られなかった。

3.2 各種酸化物が耐水性に与える影響

表1のb3の組成を基本とし、PbO を各種酸化物で置換して鉛溶出量の変化を調べた。その結果を図7に示す。ここで、 F_2 は酸化物ではないが、比較のため同じ図に示し

Fig. 5. X-ray diffraction pattern of a glass surface after boiling in a deionized water for one hour. Released Pb amounts of the glasses are (a) above 3 ppm, (b) 1–3 ppm, and (c) below 1 ppm, respectively.

Fig. 6. Released Pb amounts vs. bonding strength and head breakage of the head chip.

Fig. 7. Released Pb amounts vs. concentration of the several oxides substituted to PbO. Closed symbols indicate the glasses having a softening point of above 410°C . Open symbols indicate the glasses having a softening point of below 410°C .

た。なお Al_2O_3 は 10 wt% 以上置換した試料ではガラス化しなかったため、図には 5 wt% 置換したもの（全 Al_2O_3 としては 7 wt%）を示した。

耐水性を低下させるものは V_2O_5 , Ti_2O , Li_2O , F_2 で、特に Li_2O , F_2 はガラスの耐水性を著しく低下させた。 Li_2O で置換した場合、流動後のガラスには失透が確認された。松下¹¹⁾は $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 系ガラスにおいて、 $x \geq 0.15$ では昇温途中で結晶化が起り、この理由として Li^+ イオンが網目を切断して非架橋酸素を生成する能力が

アルカリイオンの中で最も大きいものとした。また Coon¹²⁾は $(65-x)\text{PbO} \cdot x\text{PbF}_2$ 系ガラスにおいて、 T_g の低下、熱膨張係数及び直流導電率の増大の理由として、 F^- イオンが非架橋化学種として導入された結果、ガラス構造の開裂が生じたためとした。したがって耐水性を低下させる理由も、これらのイオンが網目を切断し、ガラス構造を破壊するためと考えられる。

耐水性を向上させるものは ZnO , Al_2O_3 , CdO であり、その順序は $\text{CdO} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{ZnO}$ であった。松下⁷⁾は $x\text{MO} \cdot (1-x)\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 系ガラスにおいて、粘度の活性化エネルギーに与える MO (MgO , ZnO , CdO , CaO) の影響を調べ、ガラスの網目切断力は $\text{Cd}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Mg}^{2+}$ の順であると結論した。したがって、 CdO の網目切断力が最も弱いため、耐水性を最も向上させたものと考えられる。なお CdO で置換した場合、基本組成のガラスにあらじめ Al_2O_3 , ZnO が含まれているため、重畳効果も考えられるが、 Al_2O_3 , ZnO の含有量がもともと小さく、しかも耐水性向上効果も小さいことからそれは無視し得るレベルと考えられる。 Al_2O_3 の効果が CdO と ZnO の中間であった理由は現在のところ不明である。

以上の結果から、耐水性を向上させる効果を有する酸化物は ZnO , Al_2O_3 , CdO と判明したが、図7で黒く塗りつぶしたところで明らかなように、鉛溶出量を抑えるために置換量が増加すると $\text{SP} \geq 410^\circ\text{C}$ となった。したがって、 SP を下げるためにはガラス形成酸化物である $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ の量を更に減らすことが必要であると考え、以下の実験を行った。

3.3 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-PbO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO-CdO}$ 系のガラス化範囲と耐水性

3.2 節の基本組成から SiO_2 , B_2O_3 をそれぞれ 2 wt% ずつ PbO を 5 wt% 減じて、 $\text{SiO}_2 = 4$ wt%, $\text{B}_2\text{O}_3 = 9$ wt%, $\text{PbO} = 75$ wt% を一定とし、残り 12 wt% を Al_2O_3 , ZnO , CdO として各々の含有量を変化させた場合のガラス化範囲を調べた結果が図8である。図から CdO 含有量の多い領域で安定なガラス(○, ◎)が得られることが分かった。また鉛溶出量が 1 ppm 以下となるのは、◎で示したよう

Fig. 8. A glass formation region in the pseudoternary $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO-CdO}$ system, containing 4 wt% SiO_2 , 9 wt% B_2O_3 , and 75 wt% PbO .

Circles of ○ and ◎ indicate clear glasses.

Circles of ● and ○ indicate partially crystallized and crystallized glasses, respectively.

Circles of ◎ indicate glasses with a released Pb amounts less than 1 ppm.

に、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 3$ wt%, $2 \text{ wt}\% \leq \text{ZnO} \leq 6 \text{ wt}\%$, $\text{CdO} \geq 5 \text{ wt}\%$ であることが分かった。ここで Al_2O_3 が 3 wt% を超えると $\text{SP} \geq 410^\circ\text{C}$ となった。

したがって、軟化点が 410°C 以下、鉛溶出量が 1 ppm 以下で安定なガラスの組成範囲は、 $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0 \sim 3 \text{ wt}\%$, $\text{ZnO} = 2 \sim 6 \text{ wt}\%$, $\text{CdO} = 5 \sim 12 \text{ wt}\%$ であることが分かった。またこの範囲での熱膨張係数は $(90 \sim 100) \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ であった。

ZnO は鉛系低融点結晶化ガラスの重要な成分であることが知られている¹³⁾。例えば、 $\text{SiO}_2 = 2.5 \text{ wt}\%$, $\text{B}_2\text{O}_3 = 7.5 \text{ wt}\%$, $\text{PbO} = 77.5 \text{ wt}\%$, $\text{ZnO} = 10 \text{ wt}\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.5 \text{ wt}\%$ からなるガラスは軟化すると同時に結晶化し、析出結晶は $2 \text{ PbO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, $\alpha \text{ PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ とされている。本研究のガラスにおいて ZnO が 6 wt% を超えるとガラスを失透させる理由は、これと対応するものと考えられる。

4. 結 論

(1) $\text{SiO}_2 = 4 \text{ wt}\%$, $\text{B}_2\text{O}_3 = 9 \text{ wt}\%$, $\text{PbO} = 75 \text{ wt}\%$ を一定とし、残り 12 wt% を Al_2O_3 , ZnO , CdO とした場合、 CdO 含有量の多い領域で安定なガラスが得られることが分かった。

(2) この範囲で、耐水性の良い組成として、 $\text{SiO}_2 = 4 \text{ wt}\%$, $\text{B}_2\text{O}_3 = 9 \text{ wt}\%$, $\text{PbO} = 75 \text{ wt}\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0 \sim 3 \text{ wt}\%$, $\text{ZnO} = 2 \sim 6 \text{ wt}\%$, $\text{CdO} = 5 \sim 12 \text{ wt}\%$ を見いだした。

(3) この範囲での軟化点は 410°C 以下で、熱膨張係数は $(90 \sim 100) \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ であった。

(4) PbO と置換して耐水性を向上させる効果を有する酸化物は ZnO , Al_2O_3 , CdO であり、その順序は $\text{CdO} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{ZnO}$ であることを見いだした。

謝 辞 本研究の遂行に当たり、松下電器産業(株)ビデオ事業部、磁気記録研究所及び松下テクノリサーチ(株)の方々に多大のご協力を頂きましたので、ここに謝意を表します。

(昭和63年度日本セラミックス協会年会にて発表)

文 献

- 1) 小俣雄二, 榊間 博, 釘宮公一, *National Technical Report*, 31, 136-42 (1985).
- 2) 池田正樹, *New Glass*, 3, 82-83 (1988).
- 3) Y. Omata and H. Sakakima., *IEEE Trans. Mag.*, 23, 2136-37 (1987).
- 4) a) 岸井 貫, “ガラス工学ハンドブック”, 朝倉書店 (1963) p. 680, p. 857.
b) 岸井 貫, 新保 優, “ガラスハンドブック”, 朝倉書店 (1979) p. 135.
- 5) R. H. Dalton, *J. Am. Ceram. Soc.*, 39, 109-12 (1956).
- 6) 今岡 稔, 工化誌, 64, 871-78 (1961).
- 7) 松下 徹, 北大工学部研究報告, 72, 83-89 (1974).
- 8) D. Cooke and A. Paul, *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, 77, 120-25 (1978).
- 9) 土橋正二, “ガラスの化学”, 講談社 (1985) p. 121.
- 10) 高橋 健, 沢井英昌, 養田 広, 村岡俊作, 井原慶太, 電子通信学会技術研究報告 (1986) pp. 23-28.
- 11) 松下 徹, 北大工学部研究報告, 71, 145-50 (1974).
- 12) J. Coon and J. E. Shelby, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, 379-82 (1990).
- 13) 河村 励, 山中俊郎, “ガラスの事典”, 朝倉書店 (1986) p. 50.