PbO-B₂O₃-SiO₂ 系融体の密度, 表面張力, 粘度久保田克典[†]・升田裕久^{*,††}・藤野 茂^{*}・森永健次^{*}

九州大学大学院, 816-8580 福岡県春日市春日公園 6-1

*九州大学大学院総合理工学研究科量子プロセス理工学専攻, 816-8580 福岡県春日市春日公園 6-1

Density, Surface Tension and Viscosity of the Molten PbO-B₂O₃-SiO₂ SystemKatsunori KUBOTA[†], Hirohisa MASUDA^{*,††}, Shigeru FUJINO^{*} and Kenji MORINAGA^{*}

Graduate School, Kyushu University, 6-1, Kasugakouen, Kasuga-shi, Fukuoka 816-8560

*Department of Applied Science for Electronics and Materials, Kyushu University, 6-1, Kasugakouen, Kasuga-shi, Fukuoka 816-8560

The density, surface tension and viscosity of the molten PbO-B₂O₃-SiO₂ system were measured for high packaging industry. The compositional dependence of the properties has been investigated. The results were shown as follows. The density of melt increase linearly with increasing PbO content. The molar volume was estimated from the density data and its deviation from additivity was calculated. It was considered that Pb²⁺ ions may act as a network former for PbO content more than 40-50 mol%. The surface tension decreased with decreasing the ratio SiO₂/B₂O₃, and its value increased at 30 < PbO < 60 mol%, showing a maximum at around 60 mol%PbO, and then decreasing with further additions. The result indicated that the surface tension was affected by [BO₃] in the region 30 < PbO < 60 mol%, and by PbO content in the region PbO > 60 mol%, respectively. The viscosity of melt decreased linearly with increasing the PbO content. To predict the viscosity, an empirical equation between viscosity and molar equivalent weight was obtained, from which the effect of viscosity; B₂O₃=SiO₂ × 0.5 was presumed. [Received March 12, 1998; Accepted June 19, 1998]

Key-words: Lead borosilicate, Glass melt, Density, Surface tension, Viscosity, Structure

1. 緒 言

PbO-B₂O₃-SiO₂ 系ガラスは低融性, 低粘性, 高屈折率, 広範囲なガラス化範囲を有するため光学ガラス, 陶磁器のうわ薬をはじめエレクトロニクス分野において用いられている^{1),2)}. その中でもハイブリッド IC 用ガラスの中心として用いられるはんだガラスを開発するためには, ガラス-セラミックス界面での反応性を把握し, ガラス融体の粘度と表面張力をガラス組成から制御することが重要である³⁾. しかしながら, 近年, Pb の毒性に関心が払われ, Pb の使用は規制されつつあることから, Pb フリーガラスの開発が望まれている. この深刻な問題を解決するためには, PbO-B₂O₃-SiO₂ 系ガラスの融体物性として密度, 表面張力, 粘度の基礎物性を把握し, このガラス融体と同等の物性を有する Pb を含まないガラス組成の探索を行う必要がある.

従来, PbO の特殊性を解明する目的で PbO-SiO₂, PbO-B₂O₃ 各 2 元系の密度^{4)~8)}, 表面張力^{6),9)~11)}, 粘度^{5),7),12)}の融体物性の基礎データは報告されているものの, 工業的に重要な役割を果たす 3 元系の報告例は極めて少ないのが現状である^{13),14)}. 本研究においては PbO-B₂O₃-SiO₂ 融体及びガラスの密度, 表面張力, 粘度の基礎物性を測定し, 次世代の Pb フリー高密度実装技術の材料設計に必要なガラス融体の物性値と組成の関係について考察することを目的とした.

2. 実験方法

2.1 測定試料の調製

測定用試薬として, PbO, SiO₂ に特級試薬, B₂O₃ に H₃BO₃

の特級試薬を用いた. これらの試薬を目的の組成に調合し, Pt りつぽを用いて空気中で溶融かくはん後, 測定用つぽに流し出したものを測定試料とした. 溶融温度は組成に応じて 1073~1473 K とし, 溶融時間は 1h とした. 測定組成は SiO₂ と B₂O₃ の比により系統的に決定し, PbO-SiO₂, PbO-B₂O₃ 各 2 元系及び SiO₂/B₂O₃=3/1, 1/1, 1/3 の 5 系列とした. また状態図よりこの 3 元系には低 PbO 組成に広い分相領域が存在することから, この領域を除くガラス化可能な組成を中心とし, 80 mol%PbO まで測定した. 全測定組成を図 1 に示す.

2.2 測 定

高温融体の密度測定はアルキメデス 2 球法により行った. 装置及び測定方法の詳細は既報¹⁵⁾に示した. 密度測定はすべ

Fig. 1. Composition of PbO-B₂O₃-SiO₂ melt system.

[†] 現在: (株)デンソー, 448-0029 愛知県刈谷市昭和町 1
Present address: Denso Ltd., 1-1, Syowa-machi, Kariya-shi, Aichi 448-0029

^{††} 現在: (株)日本フエロー, 531-0077 大阪府北区大淀北 2-1-27
Present address: Ferro Enamels(Japan) Ltd., 2-1-27, O-yodokita, Kita-ku, Osaka-shi 531-0077

て空気中で行った。測定温度は高粘度の試料の測定が困難であるため、また二つの白金球の測定条件を一定にするため、あらかじめ1073~1473 Kの範囲と定め50 K間隔で測定した。ガラスの密度測定試料は、融体の測定試料と同様の方法、条件で熔融し、ステンレス製の鋳型に流し込みガラス試料を得た。ガラスの密度測定は浸液としてケロシンを用いたアルキメデス法により測定した。

表面張力の測定はリング引き上げ法により行った。装置及び測定方法の詳細は既報¹⁶⁾に示した。測温にはつば台に固定されたPt-Pt13%Rh熱電対を用いた。測定は、すべて大気中で行った。測定温度は、状態図の液相線温度以上から最高1473 Kまでの約400 Kの範囲とし、50 K間隔で測定した。

粘度の測定方法は、比較的広い粘度範囲の測定が可能なるつば回転法を用いた。装置及び測定方法の詳細は既報¹⁷⁾に示した。測定温度は、表面張力測定と同様、状態図の液相線温度以上から最高1473 Kまでの約400 Kの範囲とし、50 K間隔で測定した。

3. 結果及び考察

3.1 密度

ガラス融体の密度は、表面張力などの物性を測定する際に必要な値である。また密度から求められる分子容などの値はその構造を直接反映するため、これを推定するうえで重要な情報を与える。本節では、PbO-B₂O₃-SiO₂系ガラス及び融体の密度を系統的に測定し、これから求められる分子容などから組成とその構造の関係について定性的に考察した。

融体の密度は温度に対して、負の直線関係が全組成域において成立し、温度の上昇に伴い密度は減少した。図2に(a)室温及び(b)一般的な作業温度である1123 Kでの密度とPbO含有量(mol%)の関係を示す。(a)ガラス及び(b)融体の密度は、分子量の大きなPbO含有量の増加に伴いはば単調に増加した。密度 ρ の値を用いて、次式からガラス及び融体1 mol%当たりの体積を表す分子容 V を求め、それぞれ図3(a), (b)にその結果を示す。

$$V = \sum n_i \cdot M_i / \rho \quad (1)$$

Fig. 2. Effect of PbO content on density of (a) glass and (b) melt in PbO-B₂O₃-SiO₂ system, respectively.

Fig. 3. Effect of PbO content on molar volume of (a) glass and (b) melt in PbO-B₂O₃-SiO₂ system, respectively.

ここで、 n_i , M_i はそれぞれ i 成分のモル分率及び分子量を表す。各単体の室温及び1123 Kにおける密度及び分子容の値を表1に示す。各単体の分子容は、PbO と SiO₂ についてはほぼ同程度の値であるが、B₂O₃ の分子容はそれらに比べて大きく、ガラス及び融体の分子容も SiO₂/B₂O₃ 比の減少に伴い増加した。またガラス及び融体ともに50 mol%PbO 付近で最小又は屈曲が現れた。この変化は、ガラス及び融体の構造がこの組成付近で変化することを示すと考えられる⁵⁾。

また、各単体の混合した理想状態を仮定し、加成性によって求められる分子容と実測値の差、すなわち分子容の加成性からの偏倚 ΔV を求めた。図4 (a), (b) にガラス及び融体の ΔV をそれぞれ示す。また図5 (a), (b) にガラス及び融体の分子容の等偏倚曲線を示す。 ΔV はガラス及び融体ともに約40~50 mol%PbO で最小又は屈曲を示す傾向にあった。また PbO-

Table 1. Density and Molar Volume of Single Component PbO, SiO₂ and B₂O₃

Oxide (Molecular weight)	Density (kg·dm ⁻³)		Molar Volume (10 ⁶ m ³ ·mol ⁻¹)	
	room temp.	1123K	room temp.	1123K
PbO (223.2)	9.36	8.13	23.9	27.5
SiO ₂ (60.08)	2.20	2.20	27.3	27.3
B ₂ O ₃ (69.64)	1.86	1.57	37.5	44.4

Fig. 4. Effect of PbO content on deviation of (a) glass and (b) melt in PbO-B₂O₃-SiO₂ system, respectively.

Fig. 5. (a) Iso-deviation lines from additivity of molar volume in PbO-B₂O₃-SiO₂ glass. (b) Iso-deviation lines from additivity of molar volume in PbO-B₂O₃-SiO₂ melt.

SiO₂ 2 元系での偏倚は小さく, SiO₂/B₂O₃ 比の減少に伴い大きく偏倚した. これより, 約40~50 mol% PbO 組成付近から Pb²⁺ の網目構造への寄与が変化し, Pb-O 結合が網目を形成すると推察される⁶⁾. また, SiO₂/B₂O₃ 比の減少, すなわち高 B₂O₃ 組成域では, ガラス及び融体ともに ΔV が大きいことから B₂O₃ の配位数変化が ΔV に強く影響すると考えられる. そこでガラス中において生成する酸素 4 配位 BO₄ の全 B 原子に対する存在比 N_4 の報告値¹⁸⁾を用いてガラス 1 mol 当たりの 4 配位 BO₄ の存在数を求め, その組成変化を図 6 に示す. これを図 5 に示したガラス及び融体の ΔV の等偏倚曲線結果と比較すると, 両者の変化の傾向がほぼ類似した. つまり密な構造の BO₄ の存在数が ΔV の大きさを支配すると考えられ, 融体においても BO₄ がガラスと同様に存在することが示唆された.

3.2 表面張力

PbO-B₂O₃-SiO₂ 系融体の表面張力を系統的に測定し, 表面

Fig. 6. Fraction of four-coordinated borons in unit molar in PbO-B₂O₃-SiO₂ glass system.¹⁸⁾

Fig. 7. Effect of PbO content on surface tension in PbO-B₂O₃-SiO₂ melt system.

張力と組成との関係を考察した. 各系における表面張力はほとんどの組成で, 温度の上昇に対して正の直線関係が成立したが, PbO-B₂O₃ 2 元系の低 PbO 組成域では温度上昇に伴い減少から増加に変化する曲線となった.

図 7 に 1123 K における表面張力と PbO 含有量の関係を示す. PbO-SiO₂ 2 元系では PbO の増加に対し表面張力はほぼ単調に減少したが, SiO₂/B₂O₃ 比の減少に伴い減少し, 約50~60 mol% PbO の組成域において極大値を示した. ここで各成分の単体の表面張力値を比較すると, B₂O₃ < PbO < SiO₂ の順に大きくなり特に B₂O₃ が低い値を示す. これについては B₂O₃ の基本構造である平板三角形酸素 3 配位 BO₃ が融体表面に平行に並び, その上下での静電的な平衡が保たれるとした Dietzel らの説が一般に認められている¹⁹⁾. またガラスでは B₂O₃ に PbO を添加するとその基本構造が SiO₂ と同じ四面体状 4 配位 BO₄ に配位数変化をすることが Bray ら²⁰⁾による NMR スペクトル解析によって確認されている.

表面張力の測定結果と 3 配位 BO₃ との関係を一明らかにするため, ガラスで確認されている 4 配位 BO₄ の存在比 N_4 ¹⁸⁾が高温融体でも成立すると仮定し, この N_4 を用いて融体 1 mol 当たりの BO₃ と BO₄ 比を算出し, PbO-[BO₃]-[BO₄+SiO₂] 3 元系に換算した結果を図 8 に示す. これより, 表面張力の組成依存性は図 7 の結果に対応して PbO 含有量約 60 mol% を境に二つの領域に分けられる. すなわち, PbO 含有量が 60 mol% 以上の組成域では PbO が多いほど表面張力は減少し, 一方, PbO 含有量が 60 mol% 以下の組成域では B₂O₃ の酸素配位数変化の影響を受けて 3 配位 BO₃ が多くなるほど表面張力は減少した.

3.3 粘度

PbO-B₂O₃-SiO₂ 系融体の粘度を系統的に測定し, 各成分の粘度への寄与について考察した.

図 9 に 1123 K における粘度と PbO 含有量の関係を示す. 粘度は, PbO-SiO₂ 系で PbO の増加とともに急激に減少し, SiO₂/B₂O₃ 比の減少に伴い緩やかに減少する傾向にあった. 高 PbO 組成では, 全系でほぼ同程度の値に収束した. また, SiO₂ と B₂O₃ の組成変化に対する粘度変化への寄与は, B₂O₃ が 1 に対し SiO₂ が 2 の比で変化した. つまり, B₂O₃ の寄与

Fig. 8. Iso-surface tension lines of PbO-[BO₃]-[BO₄+SiO₂] melt system.

Fig. 9. Effect of PbO content on viscosity in PbO-B₂O₃-SiO₂ melt system.

Fig. 10. Viscosity versus parameter P_η , when the effect of viscosity $B_2O_3/SiO_2=0.5$ was presumed.

は SiO₂ の約半分であった。そこで B₂O₃ の SiO₂ 当量を 0.5 と仮定し、各組成の B₂O₃ 量を SiO₂ 量に換算したパラメーター P_η を次式のように設定した。

$$P_\eta = [\text{mol}\% \text{SiO}_2] + 0.5 \times [\text{mol}\% \text{B}_2\text{O}_3] \quad (2)$$

粘度の実測値と P_η の関係を図 10 に示す。これより、実測した粘度は P_η を用いて整理することができた。この P_η は実用上、粘度を組成から推定する際、材料設計上で有用な組成パラメーターであることが示された。

4. 結 言

PbO-B₂O₃-SiO₂ 系融体の密度、表面張力、粘度を系統的に測定し、次世代の Pb フリー高密度実装技術の材料設計に必要なガラス融体の基礎物性値を提出した。各物性値と組成との関係は、以下のとおりであった。

密度は、分子量の大きな PbO の増加とともにほぼ単調に増加した。密度の値を用いて分子容を求め、その加成性からの偏倚を調べた。その結果、約 40~50 mol% PbO 組成付近から Pb²⁺ が網目構造を形成することが分子容及びその加成性からの偏倚より推察された。

表面張力は SiO₂/B₂O₃ 比の減少に伴い減少し、約 60 mol% PbO 付近で極大値を示し、それ以上になると減少した。この結果、表面張力は、B₂O₃ の配位数変化を考慮した PbO-[BO₃]-[BO₄+SiO₂] 3 元系に換算することによって、60 mol% PbO 組成付近を境に低 PbO 組成域では [BO₃] に、高 PbO 組成域では PbO の含有量に影響されることを示した。

粘度は PbO の増加に伴い減少した。B₂O₃ と SiO₂ の粘度上昇への寄与は、B₂O₃ は SiO₂ の約半分であった。粘度は、B₂O₃ の SiO₂ 当量を 0.5 と仮定することにより求めた組成パラメーター P_η を用いて整理することができた。

謝 辞 本研究の一部は平成 7 年度文部省科学研究費補助金(一般研究 (A) No. 07405056) によるものであり、謝意を表します。

文 献

- 1) ニューガラスハンドブック編集委員会, “ニューガラスハンドブック”, 丸善 (1991) p. 463.
- 2) ハイブリッドマイクロエレクトロニクスハンドブック協会, “ハイブリッドマイクロエレクトロニクスハンドブック”, 工業調査会 (1989) p. 206.
- 3) Y. Kuromitsu, H. Yoshida, H. Takebe and K. Morinaga, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 1583-87 (1997).
- 4) J. O'M Bockris and G. W. Mellors, *J. Phys. Chem.*, **60**, 1321 (1956).
- 5) 柳ヶ瀬 勉, 杉之原幸夫, 九州鉱山学会誌, **29**, 76-81 (1960).
- 6) 日野光久, 江島辰彦, 亀田満雄, 日本金属学会誌, **31**, 113-19 (1967).
- 7) 江島辰彦, 亀田満雄, 日本金属学会誌, **31**, 120-25 (1967).
- 8) J. A. Laird and C. G. Bergeron, *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, 410-12 (1970).
- 9) A. A. Appen, *Ceram. Abstracts*, **16**, 242 (1937).
- 10) 伊藤 尚, 柳ヶ瀬 勉, 杉之原幸夫, 日本鉱業会誌, **77**, 895-98 (1961).
- 11) L. Shartsis, S. Spinner and A. W. Smock, *J. Am. Ceram. Soc.*, **31**, 23 (1948).
- 12) 井本文夫, 平尾一成, 窯協, **67**, 381-85 (1959).
- 13) A. Probhhu, G. L. Fuller, R. L. Reed and R. W. Vest, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 144-45 (1975).
- 14) 柳ヶ瀬 勉, 杉之原幸夫, 鉄と鋼, **1**, 142-57 (1971).
- 15) 関屋寛治, 森永健次, 柳ヶ瀬 勉, 窯協, **88**, 367-73 (1980).
- 16) 角田成夫, 森永健次, 柳ヶ瀬 勉, 日化, **6**, 983-89 (1982).
- 17) 河原正泰, 森永健次, 柳ヶ瀬 勉, 日本金属学会誌, **41**, 1047-52 (1977).
- 18) K. S. Kim, P. J. Bray and S. Merrin, *J. Chem. Phys.*, **64**, 4459 (1976).
- 19) 作花済夫, 境野照雄, 高橋克明編, “ガラスハンドブック”, 朝倉書店 (1975) p. 775.
- 20) P. J. Bray, M. Leventhal and H. O. Hopper, *Phys. Chem. Glasses*, **4**, 47 (1963).