

フェライトとガラスの界面反応

アルプス電気(株) 長岡工場 新田 敦己
長岡技術科学大学 化学系 松下 和正

The interface reaction between ferrites and glasses

Atsumi Nitta

Nagaoka Plant, ALPS Electric Co., Ltd.

Kazumasa Matusita

Department of Chemistry, Nagaoka University of Technology

1. はじめに

古代オリエント時代から“ガラス”は、ガラスの最大の特徴である透明性、成形性を利用し、われわれ人類の生活を助けてきた。また、原料が安価ということも大きく寄与してきた理由の一つである。

20世紀後半には、これまでの酸化ガラスの他にカルコゲナイドガラスやフッ化物ガラスさらには、アモルファス金属などが発明され、光通信や記録材料などへの応用が研究されている。

最近では、ガラスはエレクトロニクス分野で広く応用されている。しかし、昨今の電子デバイスの軽薄短小化の流れの中で、これまで問題にならなかったガラスと他の物質との界面反応が議論されるようになってきた。

そこで、本報では著者らの研究結果を紹介しながら、磁性体と酸化ガラスの界面反応について述べることにする。

2. 電子部品への応用

ガラスは、それが持っている成形、加工のしやすさ、透明であること、絶縁体で気密性があり、また化学的に安定である性質により、構造物や容器の用途のほかに電子・磁気デバイスに広く応用

されている。

ガラスの用途には、PASSIVE、ACTIVEの2つの種類が考えられる。Table 1にその例を示す¹⁾。最近では、PASSIVEな用途よりも抵抗体や光メモリー、光変調用ガラスなどのACTIVEな用途の応用研究が盛んに行われている。一方、ガラスが持っている粘性や化学的耐久性を利用して、集積回路などの電子デバイスの被覆や接合に広く用いられている。これらのデバイスに応用するためには、ガラスを薄膜化して利用する機会が多い。それに伴って薄膜化技術が進歩した。ガラスを薄膜化する技術の分類と薄膜ガラスの例をTable 2にまとめた²⁾。

このガラスの薄膜技術は、集積回路の被覆のみならず磁気ヘッドにも応用されるようになってきた。磁気ヘッドにおいて、ガラスはギャップといわれる非磁性の空隙部分を形成するのに用いられたり、接着のために用いられたりする。

ガラス融着は、ガラスの粘度がある程度低くなるまで(>Ts)温度を上げて行すが、温度を上げることにより、磁性体とガラスが反応を起こすことが考えられる。反応を起こした部分は、磁性体でなくなり、製品としての特性を著しく悪くしている。このことは、磁気ヘッドにおいては重大な

問題である。しかし、磁性体-ガラスの界面反応についての研究報告は少なく、三野ら³⁾および谷川ら⁴⁻⁶⁾が報告しているのみである。したがって、その反応機構についてほとんど明らかになっていないのが実情である。よって、今後この反応機構を明らかにすることは、磁気ヘッドに限らず電子部品の発展に欠かせないものである。

3. 磁性体とガラスの界面反応

前項で述べたように、磁性体とガラスの界面反応について過去に数例報告されているが、詳細については個々の文献を参照していただくことにし、ここでは著者らの研究を紹介してみたいと思う。

磁性体-ガラスの界面反応を調べるために、ガラスとしてSiO₂-PbO 2成分系、磁性体としてMn-ZnおよびNi-Znフェライト（それぞれ多結晶体）を用い、高温の融液中にフェライトを浸漬し、その後室温まで冷却した試料の界面付近のEPMA分析を行った。Fig. 1に示すMn-Znフェライト-ガラス界面のSEM写真は、800、900、1000℃の各温度で1時間反応させた結果であ

る⁷⁾。この時用いたガラス組成は、50 SiO₂-50 PbO (mol%)であった。以後このガラスをSP 55ガラスと呼ぶことにする。フェライト-ガラス界面近傍の反応により生成されたとと思われる中間層が見られる。この中間層は、60 SiO₂-40 PbO (mol%) (SP 64) ガラスでも見られたが、どちらの場合においても1000℃では中間層が見られなかった。900℃以下の温度では、ガラスの粘度が高いためにガラス中に溶解したフェライト成分が界面付近に集中し、冷却途中に結晶化したものと考えられる。しかし、1000℃の反応温度ではガラスの粘度が十分低くなり、溶解したフェライト成分がガラス中に拡散することが容易に可能となるために、ガラス-フェライト界面に中間層が生成しないであろう。

Fig. 2にSP 55ガラスとMn-Znフェライトの反応により生成した中間層のEPMA分析結果を示した。この分析結果より、中間層にFe、Mn、Si、Pbの各元素が含まれていることがわかった。これらの元素は、SP 64ガラスでも同様であった。さらに中間層について分析を行うために、ガラス粉末とフェライト粘末を混合し、800℃で60分間

Table 1 Applications of glass

Passive uses	Active uses
Light bulb, Fluorescent lamp,	Glass semiconductor diode
Mercury tube, Picture tube,	Glass thin film optical memory
Substrate	Transducer
Glass fiber	Glass resistor
Optical fiber	Condenser
Insulator	Electrical conducting glass
Solder glass	Optical modulation glass
Package glass, Coating glass	Non-linear optical glass

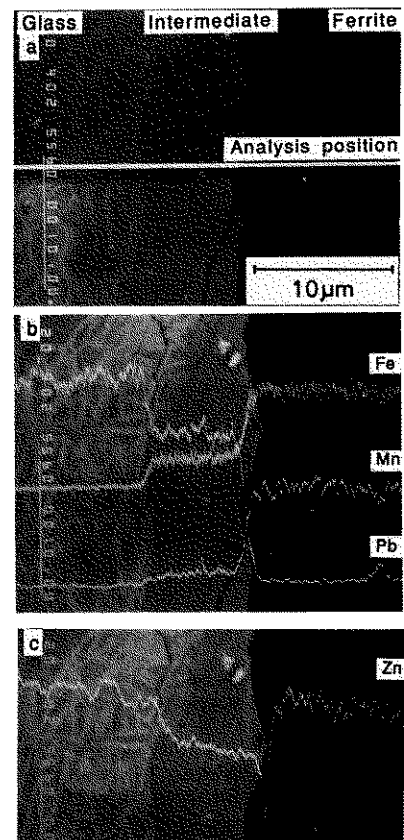
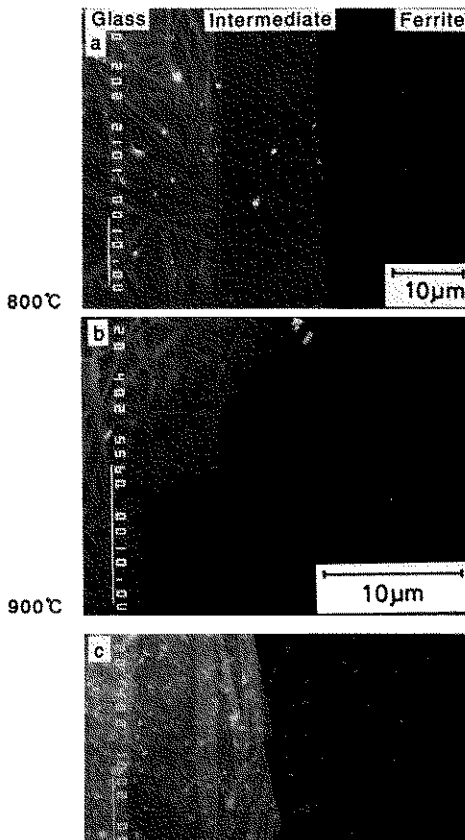
Table 2 Technology of glass thin film

Glass thin film	Vacuum evaporation	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , MgO, ZrO ₂ , TiO ₂ CaO-SiO ₂ As-S-Tl, As-Tl-Se, As-S
	Sputtering	SiO ₂ , PbO-TeO ₂ , GeO ₂ , SnO ₂ , Al ₂ O ₃ -SiO ₂
	CVD	SiO ₂ , SiC, GeO ₂ , B ₂ O ₃ , TiO ₂ , SnO ₂
	Sol-gel	SiO ₂ , SiO ₂ -TiO ₂

反応させた試料を X 線回折装置にて分析を行った。その結果、Fig. 3 に示すような回折パターンが得られた。ここで、(a) はフェライトそのものの回折パターンであり、(b) は反応後の回折パターンである。この回折パターンの帰属結果より、反応後ガラス-フェライト界面に析出した中間層は、 $Pb_2(Mn, Fe)_2Si_2O_9$ および $Pb_8(Mn, Fe)Si_8O_{21}$ で表される固溶体であることがわかった。また、この反応がどの温度から起こり始めるのかを調べるために、各温度における X 線回折を行った。その結果を Fig. 4 に示した⁹⁾。この結果より、500°C でもうすでに反応が起こり始めていること

がわかる。SP 55 ガラスのガラス転移温度は 403°C、軟化点は 436°C であることから、軟化点(屈伏点) より反応が始まっていると考えられる。

次に Ni-Zn フェライトと SP 55 ガラスの反応について述べる。Fig. 5 には、各温度における界面の SEM 写真を示した¹⁰⁾。Ni-Zn フェライトの場合には、Mn-Zn フェライトの時に見られたような中間層はどの温度においても見られない。中間層の生成は、 SiO_2 - PbO 2 成分系にフェライト成分を加えた SiO_2 - PbO - MO ($M=Mn, Fe, Zn, Ni$) 3 成分系のガラス化範囲と関係がある。このガラス化範囲については、新田ら⁹⁾ によって報告され



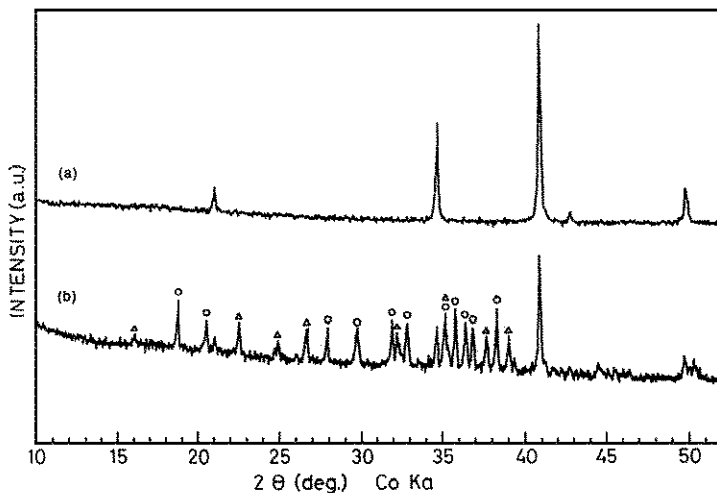


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of mixture of SP55 glass and Mn-Zn ferrite powder heat-treated at 800°C for 60 min.
 (a) Mn-Zn ferrite powder
 (b) ○ : $Pb_2(Mn, Fe)_2Si_2O_9$,
 Δ : $Pb_8(Mn, Fe)Si_8O_{21}$

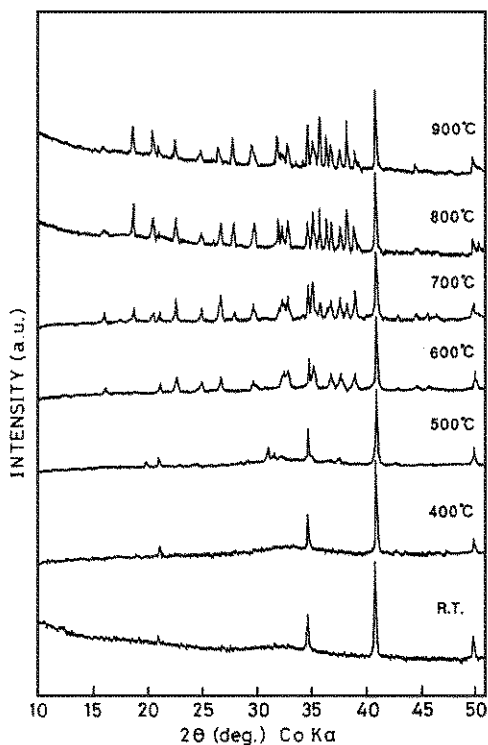


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of mixture of SP55 glass and Mn-Zn ferrite powder heat-treated at various temperatures for 60 min.

ており、その広さは $MnO \approx ZnO > FeO_{1.5} > NiO$ の順であることがわかっている。Fig. 6 に示す EPMA 分析結果からも中間層が界面近傍に析出していないことがわかる。しかし、フェライトの界面近傍で Zn の濃度が減少し、逆に Ni の濃度が増加した。これは、ガラスに溶解しやすいフェライト中の ZnO 成分が溶け出し、溶解しにくい NiO 成分が界面近傍に残ったためによるものであると考えられる。すなわち、Mn-Zn フェライトおよび Ni-Zn フェライトと SiO_2 -PbO 2 成分系ガラス融液に対する界面反応は、ガラス化範囲が狭い NiO を成分として含んでいる Ni-Zn フェライトの方が起こりにくいと言える⁷⁻¹¹⁾。

ガラスとフェライトの界面反応過程を熱力学的な見地から定性的に考えてみると、次のようになる。

(1) フェライト中のある成分 A が界面を通過してガラス融液中に溶け出す。この反応速度は、フェライト界面での成分 A の拡散速度および両相中での成分 A の化学ポテンシャルの差によって決まる。

(2) ガラス融液内での成分 A に対する濃度勾配言い換えると化学ポテンシャルの勾配ができ

る。この化学ポテンシャルの差によって成分 A は、融液中を拡散する。この時の速度は融液の粘度によって決まる。

(1)の速度を Q_1 , (2)の速度を Q_2 とすると,

$$Q_1 = B_1 D_1 \Delta G / RT \quad (3-1)$$

$$Q_2 = B_2 D_2 (\partial \mu / \partial x) \quad (3-2)$$

と表すことができる。ここで, B_1, B_2 : 定数, D_1 : フェライト中の成分 A の拡散係数, D_2 : ガラス融液中の成分 A の拡散係数, ΔG : 成分 A のフェライト中とガラス融液中での自由エネルギー差, R : 気体定数, T : 温度, $\partial \mu / \partial x$: ガラス融液中の成分 A の化学ポテンシャルの傾きである。

フェライト中の成分 A がガラス融液に溶解する速度は、両相中での化学ポテンシャルの差およびガラス融液中の成分 A の化学ポテンシャルの傾きに依存することがわかる。したがって、Mn-Zn フェライトおよび Ni-Zn フェライトの界面反応の違いは、フェライト成分の溶解のしやすさによるものと考えられる。つまり、フェライトから溶け出した MnO はガラス融液中に安定し存在しその化学ポテンシャルは低い、すなわち ΔG は大きい。それとは逆に NiO はガラス融液中では安定に存在しにくくその化学ポテンシャルは高く ΔG は小さい。その結果、NiO を含んでいる Ni-Zn フ

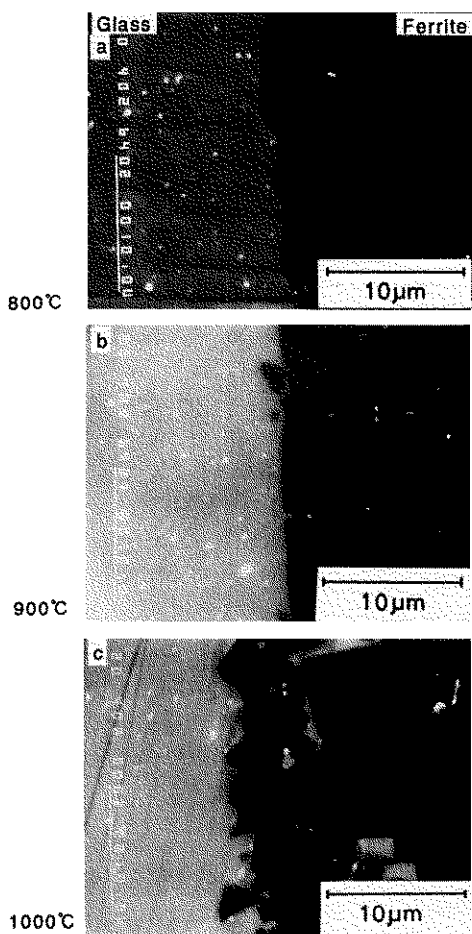


Fig. 5 SEM photographs of interface between SP55 glass and Ni-Zn ferrite heat-treated at various temperatures for 60 min.

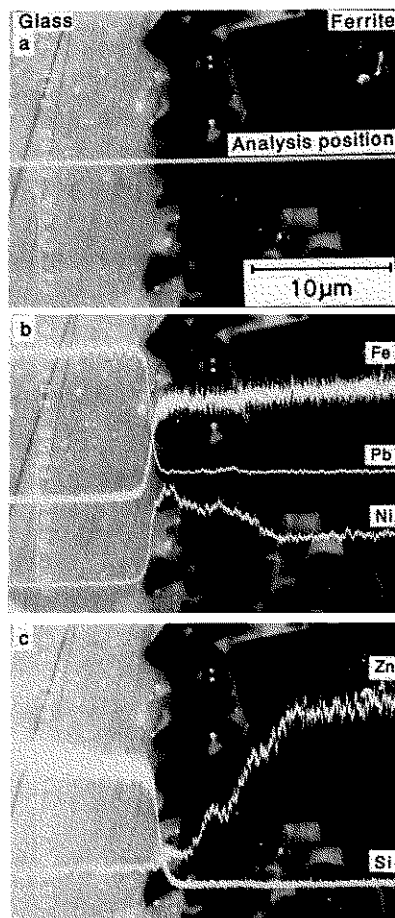


Fig. 6 Line traced by characteristic X-rays of Fe, Ni, Pb, Zn, and Si across interface between SP55 glass and Ni-Zn ferrite heat-treated at 1000°C for 60 min.

ェライトの方が Mn-Zn フェライトよりも反応速度が遅くなり、ガラス融液中で安定である ZnO が溶け出すために前述したような中間層が生成しないと考えられる。

4. おわりに

磁性体-酸化物ガラスとの界面反応について著者らの研究の 1 例を紹介した。ガラスを用いた接合技術は、これまでは単に接合することを目的として発展してきたが、エレクトロニクスデバイスが今後ますます小さくなることを考えると接合することは当然であるが、さらに望ましい特性を持つ界面にすることが必要となってくる。セラミックス分野では、原料や各種製造条件を制御したセラミックスに対して“ファインセラミックス”という言葉が使われるようになってきている。接合技術においても同様に界面の状態を制御したファイン接合技術 (Fine bonding technology とでも呼ぼうか) の開発が必要であろう。そのためには界面反応機構を解明することは大変重要である。

著者らの研究は、まだまだ定性的な部分が多く入口段階であるが、界面反応機構を解明するためには定量的かつ速度論的な研究を進める必要がある。著者らの研究が界面反応機構の解明に役立てば幸いである。

参考文献

- 1) 新田敦己, 松下和正: 先端加工, [7] 17 (1988).
- 2) 並河 洋: セラミックス, 4 195 (1969).
- 3) 三野満子, 渡辺純二: 精密機械, 44 38 (1978).
- 4) 谷川秀夫, 上野 力, 福島幸造: 大阪工業技術試験所季報, 25 142 (1974).
- 5) 谷川秀夫, 上野 力, 西田幸雄: 大阪工業技術試験所季報, 27 68 (1976).
- 6) 谷川秀夫, 門田正胤, 若林 肇, 吉田勝則, 岡本正彦: 大阪工業技術試験所季報, 34 96 (1983).
- 7) A. Nitta, H. Nakamura, T. Komatsu, and K. Matusita: J. Am. Ceram. Soc., 72 1351 (1989).

- 8) A. Nitta, H. Miura, T. Komatsu, and K. Matusita: J. Am. Ceram. Soc., 72 163 (1989).
- 9) 新田敦己: “ガラス融液と磁性材料の界面反応に関する研究”, 長岡技術科学大学学位論文, P.49 (1989).
- 10) A. Nitta, H. Nakamura, T. Komatsu, and K. Matusita: J. Mater. Sci., 25 2857 (1989).
- 11) A. Nitta, T. Komatsu, K. Matusita, and A. Inada: Proceedings of XV International Congress on Glass in Leningrad, Vol. 3b, 326 (1989).

〔筆者紹介〕



新田 敦己 (にった あつみ)

1982 年 長岡技術科学大学大学院
工学研究科修士課程材
料開発工学専攻修了
同 年 アルプス電気株式会社
入社
1989 年 長岡技術科学大学大学院
工学研究科博士課程エ
ネルギー・環境工学専
攻修了
現 在 アルプス電気(株)新潟事
業部 長岡工場 設計 2
課

〔連絡先〕

〒940 新潟県長岡市東高見 1-3-5
アルプス電気株式会社新潟事業部
長岡工場設計 2 課
TEL 0258-24-4111

〔筆者紹介〕



松下 和正 (まつした かずまさ)
1971 年 京都大学大学院工学研究
科博士課程工業化学専
攻修了
1972 年 三重大学工学部助手
1980 年 長岡技術科学大学助教授
1985 年 長岡技術科学大学教授
現在に至る。

〔連絡先〕

〒940-21 新潟県長岡市上富岡町 1603-1
長岡技術科学大学化学系
TEL 0258-46-6000

Abstract

The interface reactions between SiO_2 -PbO binary glass melts and ferrites were studied using EPMA and X-ray diffraction. Intermediate layers are formed in close vicinity to the interface between the 50 SiO_2 -50PbO (in mole%) and Mn-Zn ferrite. But intermediate layers are not observed at the interface between 50 SiO_2 -50PbO (in mole%) and Ni-Zn ferrite. It is found that these interface reactions occur at above the softening temperature of the glass.

The reaction mechanism is related with the glass forming region of SiO_2 -PbO-MO (M= Mn, Fe, Zn, Ni) ternary systems. SiO_2 -PbO-NiO ternary system has the narrower glass region than SiO_2 -PbO-MnO, SiO_2 -PbO-ZnO and SiO_2 -PbO- $\text{FeO}_{1.5}$. As a result, the reaction rate of Ni-Zn ferrite is lower than that of Mn-Zn ferrite. The reaction rate is found to be controlled by the chemical potentials of each component in the ferrite and glass melt.