

磁気ヘッド用封着ガラスの研究開発

松下電器産業(株)生活システム研究センター 水野 康男

Research & development on bonding glass for magnetic head

Yasuo Mizuno

Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.

Living Systems Research Center

1. はじめに

ガラスはエレクトロニクスの分野で光機能、熱的機能、電気的機能を活かし、様々な用途に使用される重要な材料である。ここで述べる封着ガラスは熱的機能に属する。その市場は来る2000年には240~470億円で、ゼロ膨張結晶化ガラス、超高純度石英ガラスとあわせてニューガラス市場の8.9%を占めるものと予想されている(ニューガラス産業対策調査研究報告書一昭和63年3月)。

封着ガラスの歴史は古く、日本での最初の特許は昭和13年(第137106号)に出願されており、それは真空管用であったが、磁気ヘッド用のそれは昭和44年(特公昭49-8011号)に出願された。これらに共通することはいずれも一酸化鉛(PbO)を主成分とする低融点ガラスであることで、その後出願されたものもほとんどが鉛系である。近年新磁性体の開発、ヘッド構造の改良などが行われているが、副成分を中心として改良が繰り返されているにすぎない。封着ガラスの組成の一例は成書を参照されたい。

磁気ヘッドは民生用、OA機器用などに広く使用される情報記録機器のキーパーツである。近年は、高保磁力媒体に対応し、高密度記録を可能にするヘッドの実現が強く要望されている。このた

めアモルファス合金、超構造窒化合金などの様々な新磁性体が開発されるとともに、ヘッド構造の狭ギャップ化、狭トラック化にともないボンディングガラス・モールドガラスに対しても従来には無い厳しい性能(高耐水性、低反応性、高透明性等)が要求されるようになってきており、ヘッドの性能を左右するものとして、ガラスの重要性がますます大きくなってきている。

寺井²⁾は磁気ヘッド封着ガラスに求められる特性として1) フェライトを侵食せず、2) 耐薬品性に富み、3) 硬く、4) 静電蓄積がないこと、の4点を挙げている。また池田³⁾は1) 磁氣的絶縁性が高いこと、2) 磁性材料と膨張率が適合すること、3) 流動性に優れガラス層中にボイドの発生が無いこと、4) 耐水性、耐薬品性に優れること、5) 磁気特性を維持できる作業温度であること、6) 機械的強度が高いこと、7) 高硬度であること、8) ガラスが透明であること、の8点を挙げている。本稿ではこれらの特性を満たすためにまずどの様な研究開発が行われているかを総括し、次に我々の研究も含めて議論する。

2. 磁気ヘッド封着ガラスに要求される特性

Table 1 に主な磁性体とガラスの要求特性につ

いてまとめた、これを基にして話を進める。

2.1 熱膨張係数の適合性

Table 1 でわかるように磁性体の熱膨張係数 (α) は $(100\sim 140)\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ にも及ぶ、このためそれぞれに適合した α を有するガラスが必要である。 α が適合していない場合、ヘッドが破壊したり、磁気特性が得られなかったりする。釘宮⁴⁾ は単結晶フェライトに α が $(80\sim 120)\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ のガラスを組み合わせた場合、ヘッドの透磁率および出力が特定の α のガラスで最大になることを報告した (Fig. 1)。これはフェライトに圧縮応力が加わっても、引っ張り応力が加わっても磁気特性が

Table 1 磁気ヘッド用封着ガラスの要求特性

	Magnetic Materials			
	Co-Nb-Zr-(Ta) super structured nitride	Co-Nb-Zr-(Ta) amorphous alloy	Mn-Zn ferrite	Fe-Al-Si sendust alloy
1 $\alpha_{20-300}(10^{-7}/^{\circ}\text{C})$	105	100	120	137
2 Work. temp. $T_w(^{\circ}\text{C})$	≤ 550	≤ 500	≤ 800	≤ 600
3 Crystallization	None			
4 Water resistance RW ($\text{mg}/\text{cm}^2\cdot\text{h}$)	< 0.1			
5 Magnetic material-glass interaction	None			

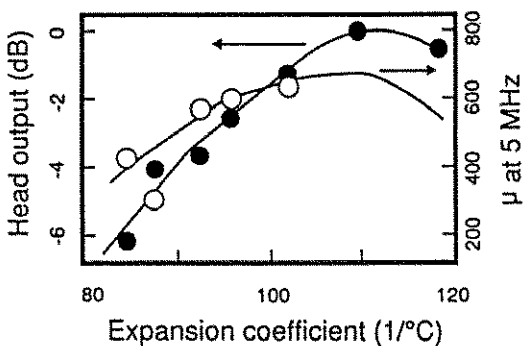


Fig. 1 様々な熱膨張係数を有するガラスを使用したフェライトヘッドの透磁率とヘッド出力の変化

低下することを証明したものである。また城石ら⁵⁾ は SnO_2 を固溶した単結晶フェライトでは α の小さいガラスが適合し、この理由としてフェライトに引っ張り応力を発生させることにより、逆磁歪効果を通じて磁気異方性を制御するためとしている。

近年フェライト等を基板としてギャップ部分のみにアモルファスやセンダスト合金をスパッタリングで形成したメタルインギャップ (MIG) ヘッド (Fig. 2) が主流になっており、この場合封着ガラスの α は主に基板側に適合させているようである。

低融点ガラスの α と作業温度 (T_w) との間には次の経験式が成立するとされている⁶⁾。

$$T_w = 900 - 50\alpha \cdot 10^6 \quad (1)$$

例えば $\alpha = 90 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ のとき $T_w = 450^{\circ}\text{C}$ となる。

(1) 式によれば α が大きいガラスは作業温度が低くなる。

一般にガラスの圧縮強度は引っ張り強度より約 10 倍大きいので、封着ガラスに圧縮応力が加わるように、基板より α の小さいガラスが用いられている。封着後にガラスに生じる歪 (S) は次式で表される⁶⁾。

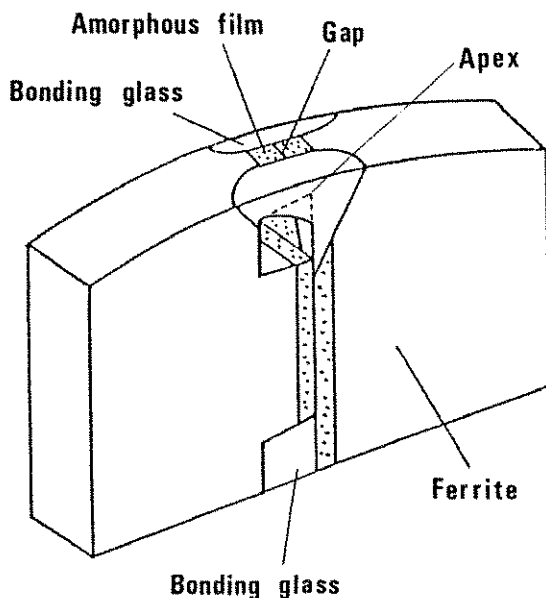


Fig. 2 MIGヘッドの構造

$$S = K(\alpha_s - \alpha_G)(T_{SET} - RT) \quad (2)$$

ここで K は定数, α_s および α_G はそれぞれ基板とガラスの T_{SET} までの熱膨張係数, T_{SET} は固着温度, RT は室温である. また T_{SET} は次の経験式で定義される¹⁾.

$$T_{SET} = At - 1/3(At - Tg) \quad (3)$$

At , Tg はガラスの屈伏点, 転移点である. (2)式より, S は固着温度の低いガラスを使用すれば小さくなるのがわかるが, 一般に低融点ガラスになると α も大きくなる傾向があるので, S は逆に大きくなる. Tg が 350°C 以下になると, しばしば α が基板のそれを上回り, 引っ張り歪に耐えられなくなってガラスにクラックが生じることが多い. α が小さくて軟化点が高いガラスを得るため内藤ら⁷⁾は $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ 系を開発している (Fig. 3⁸⁾). この系は本来耐水性が良くないが, PbO や Sb_2O_3 の添加でこれを解決しており実用面, ガラス構造面⁹⁾からも興味深いものがある. なお上で述べたガラスの特性点には, 転移点 (Tg) < 固着温度 (T_{SET}) < 屈伏点 (At) < 軟化点 < 作業温度 (T_w) の関係がある.

2.2 作業温度の適合性

Table 1 でわかるようにフェライトヘッドやセンダストヘッドの場合, 作業温度は比較的高いのでほうけい酸アルカリ系, ほうけい酸バリウム系, PbO の少ないほうけい酸鉛系等が使用されてい

る. しかしアモルファスヘッドの場合, 磁気特性を維持するため, $T_w = 480^\circ\text{C}$ が要求される. このような低温度で作業できるガラスは一般に PbO を多量に含み, 耐水性が悪く, 機械的強度も低いものであった. 筆者ら¹⁰⁾は, ほうけい酸鉛ガラスを基礎として PbO を様々な金属酸化物で置換し, 低作業温度と耐水性を両立させたガラスを開発した.

2.3 透明性

ガラスの透明性を左右する因子は大きく分けて, (1)ガラスが濃く着色していないこと, (2)作業中にガラスが結晶化(失透)しないこと, (3)ガラスが磁性体や基板と反応しないこと, の3点に集約できる. ほうけい酸鉛ガラスは PbO が 50 wt%程度まではほぼ無色であるが, 70 wt%を越えるとかなり濃い黄色に着色する. 結晶化すると微結晶の存在のため, 透明性が低下する. また磁性体や基板と反応すると反応物がガラス中に溶解し, やはり透明性が低下する. これらの結果 MIGヘッドのアベックスの確認が困難となり, ギャップデプスの調整を不可能にしてしまう. 筆者ら¹¹⁻¹³⁾は $\text{TeO}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3\text{-MO}$ からなるテルライトガラスが透明性に優れることを報告した.

2.4 耐水性

磁気ヘッドは製造工程で研磨, 切断等の工程を経るが, このとき必然的に水によるアタックを受ける. 筆者ら¹⁴⁾は研磨前後のガラス表面を ESCA で調べ, 水によって表面から PbO , B_2O_3 が溶け出し, 表面に流動性の低下したガラス層が形成される結果, ギャップ形成が不十分となり, 封着強度が低下したものと推定した (Fig. 4). 耐水性を向上させるには PbO を少なくし, 水に不溶性の酸化物を導入することが必要である. TeO_2 は水に不溶であり, テルライトガラス¹¹⁻¹³⁾は低作業温度で高耐水性のガラスを得るに適していることが報告された.

耐水性はヘッドが実機に搭載された後の様々な環境に耐えるためにも重要である. 屋上¹⁵⁾は, PbO を 60-75 wt%含有するほうけい酸鉛ガラスに紫外光とオゾン作用させ, ガラス表面をシリカに富む面に改質した (Fig. 5(a), (b)). その結果イオウ, 塩素ガスに対する耐ガス性および耐

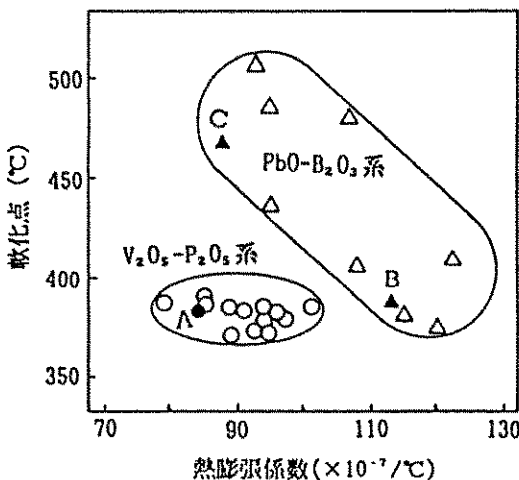


Fig. 3 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ 系ガラスと $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ 系ガラスの比較

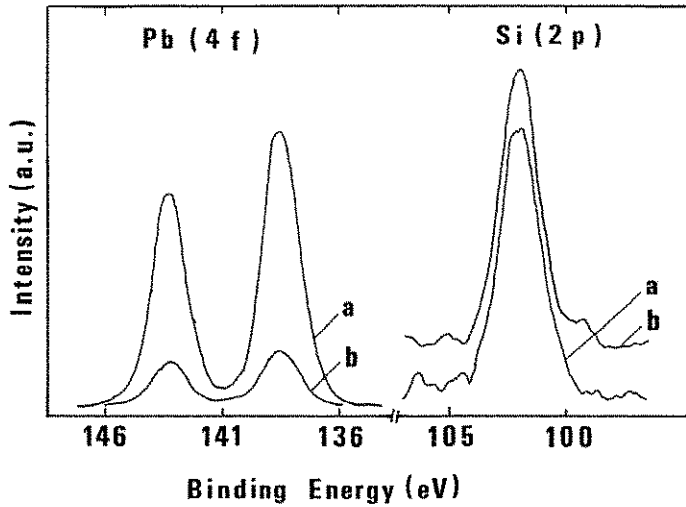


Fig. 4 耐水性の乏しいガラスの研磨工程前後の表面の変質 ((a)研磨前, (b)研磨後)

湿性が向上したと報告している。封着ガラスに表面改質が適用された最初の例であり、実用面から極めて興味深い。

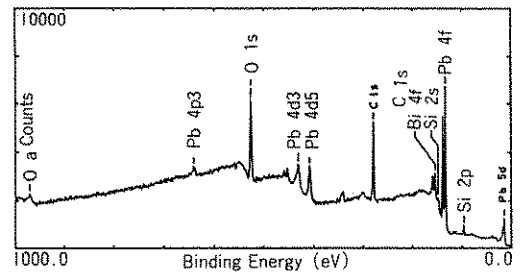
2.5 磁性体との相互反応

佐藤、松下ら¹⁶⁾はほうけい酸鉛ガラスとフェライトあるいはセンダストとの反応性について詳細な研究を行い、Ni-Zn フェライトのほうがMn-Zn フェライトよりも侵食されにくいこと、あるいはガラスとセンダストとの間で酸化還元反応が起きることを明らかにした。詳しいことは本紙で松下和正先生が説明される。

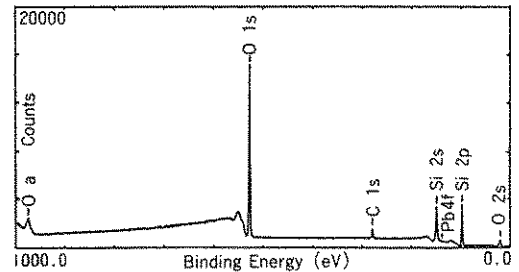
木島ら¹⁷⁾はSiO₂-B₂O₃-PbO-SrO-ZrO₂-Ti₂O₃ガラスにおいて、SrOとZrO₂がセンダストとの相互反応の抑制に効果的であったと報告している。

筆者ら¹¹⁻¹³⁾はTeO₂-PbO-B₂O₃-MOからなるテルライトガラスが磁性体との反応性も少ないことを報告した。究極的にはPbOフリーの低融点ガラスが出来れば磁性体に対する反応性は考慮する必要がなくなるかもしれないが、コストを考えた場合やはりPbOを主成分とせざるをえないのが現実である。

なお本項に直接関係したものではないが、走行時の磁気テープとガラスの相互反応も重要な問題である。黒江ら¹⁸⁾は、特に低湿環境下で摩擦熱の



(a) 表面処理前のガラス表面



(b) 表面処理後のガラス表面

Fig. 5 紫外光とオゾンによるガラス表面の改質 ((a)処理前, (b)処理後)

ためテープ構成材料の一部がヘッドのガラス上に凝着し、信号レベルの劣化の原因になることを報告している。このような現象はトライボロジーと呼ばれ、ガラス以外の構成材料も含めた対策が必

要となる。

3. アモルファスヘッド用封着ガラス¹⁰⁾

筆者らは $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-PbO-MO}$ 系ガラスにおいて、各種成分の軟化点、熱膨張係数(30~200°C)、耐水性、ピッカース硬度におよぼす影響について詳細に検討した。PbO が 75 から 86 wt% と増加するにともない、軟化点は低下し、熱膨張係数は増大したが、耐水性は低下した。一定 PbO 含有量の場合、 SiO_2 と B_2O_3 の比が増大するにともない、耐水性は向上したが軟化点は上昇した。そこで $\text{SiO}_2 / (\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3) \geq 0.3$ 、 $\text{PbO} = 80\text{wt}\%$ と定め、各種酸化物を PbO と置換して軟化点との関係を調べたところ、 $\text{R}_2\text{O} > \text{F}_2 > \text{V}_2\text{O}_5 > \text{Tl}_2\text{O} > \text{Bi}_2\text{O}_3 > \text{CdO}$ の順に軟化点を低下させることを見いだした。ここで R はアルカリ金属である。このうち前三者はガラスを失透させたり、着色させたりするので磁気ヘッド用としては不適当と判断し、後三者の組合せにより熱膨張係数、軟化点と耐水性の両立を図った。開発したガラスの特性を市販のほうけい酸鉛ガラスと比較し、Table 2 に示した。ここで耐水性は 44~74 μm のガラス粉末 5 g を 100 ml の純水に投入し、1 時間煮沸したとき溶出した鉛イオンの量で評価した。流動性は直径 1 mm 長さ 25 mm のガラスを 2.5 mm \times 25 mm のフェライト基板に載せ、480°C 30 分加熱したとき完全に基板を被覆したかどうかで評価したものである。前記条件では軟化点が 410°C を越えると流動性が乏しくなった。市販ガラス A ($\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-PbO-Tl}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ 系) は熱膨張係数がフェライト基板より大きすぎ、しかも耐水性が悪く、流動した後のガラ

スに失透が生じた。B ($\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-PbO-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 系) は流動性、耐水性に問題がある。C ($\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-PbO-Al}_2\text{O}_3$ 系) は軟化点が高いので流動性が乏しい。これらに比べて開発したガラスは基板より熱膨張係数が小さく、耐水性、流動性に優れていた。このガラスは Fig. 6 の積層型アモルファスヘッドに実用化された。

4. テルライト系封着ガラス¹¹⁻¹³⁾

筆者らは高透明性、低反応性の目的のため、PbO の少ないガラスを開発するにあたって、 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-PbO-MO}$ 系ガラスの SiO_2 を TeO_2 に代えた $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-PbO-MO}$ 系ガラスに着目した。単体の融点を比較しても、 SiO_2 は 1713°C であり、これに対して TeO_2 は 733°C であることから、PbO を少なくし、 TeO_2 を増やしても作業温度はそれほど上がらないものと予想されたからである。Fig. 7 は $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-PbO-MO}$ ガラスのガラス化範囲

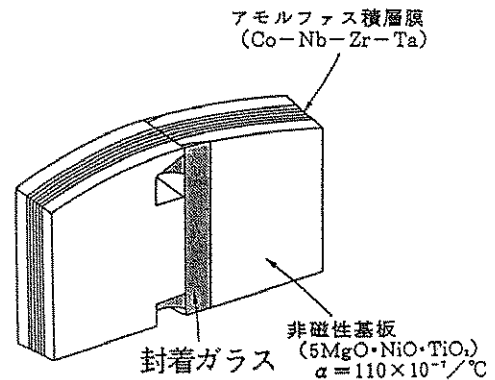


Fig. 6 M II VTR 用アモルファスヘッドの構造

Table 2 新開発したアモルファスヘッド用封着ガラスと市販低融点ガラスの特性比較

	Developed glass	Commercial glass		
		A	B	C
$\alpha (\times 10^{-7}/^\circ\text{C})$	98	135	94	105
Softening point ($^\circ\text{C}$)	408	330	440	419
Released Pb (ppm)	0.3	746	56	2
Vickers hardness	324	312	—	350
Fluidity at 480°C	good	good	bad	bad
Transparency	good	bad	good	good
Overall evaluation	good	bad	bad	bad

を調べたものである。ここでMO（二価金属酸化物、合計15wt%）は熱膨張係数を下げるため添加したものである。TeO₂とPbOが多い範囲で安定なガラスが得られた。Fig. 8に示したように一定B₂O₃量のもとで、PbOをTeO₂に置換してゆくと熱膨張係数は単調に増加したが、屈伏点の変化は小さいものであった。またFig. 9は耐水性に及ぼすTeO₂の影響を調べたもので、飛躍的に耐水性が向上することがわかった。Fig. 10(写真)はMIGヘッドを試作して、ほうけい酸鉛ガラス(PbO=75wt%)とテルライトガラス(PbO=47wt%)の、コバルト系アモルファス磁性体に対する反応性を比較したものである。作業温度はいずれも480°Cである。ほうけい酸鉛ガラスではアベックス部のガラスが磁性体と反応し、ガラスが透明性を失っ

ているが、PbOの少ないテルライトガラスではこれが著しく改善されていることがわかった。

5. あとがき

ノート型パソコン、DAT、映像記録のデジタル化、将来のハイビジョンの普及などの要請によって、磁気記録はますます高密度化しつつある⁴⁾。従って今後も磁気ヘッドの性能の向上¹⁹⁾に対する取り組みは限りなく続けられるであろう。これにともなって封着ガラスもより低作業温度で高強度、高硬度、高化学耐久性のものが要求されるであろう。Sn-Pb-F-P-O系²⁰⁾あるいはカルコゲナイド系²¹⁾の超低融点ガラスやゾルゲル法²²⁾などがこの要請に応えられるものと考えられている。磁気ヘッド用ニューガラスの展開とガラスメーカーの方々のご協力に期待したい。

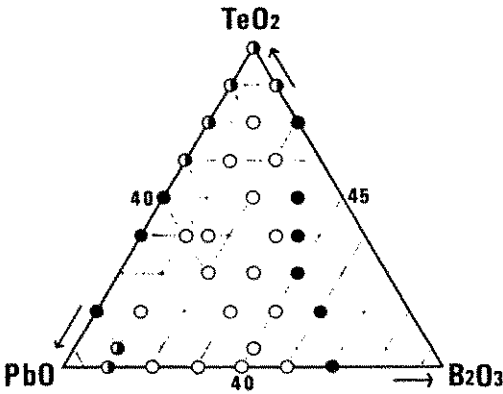


Fig. 7 テルライトガラスのガラス化範囲 (○安定なガラス, ●作業温度で結晶化するガラス, ●結晶)

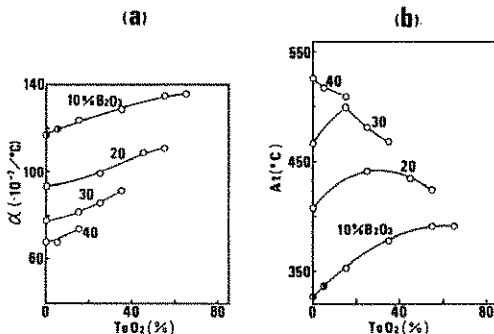


Fig. 8 TeO₂含有量と熱膨張係数、屈伏点の関係

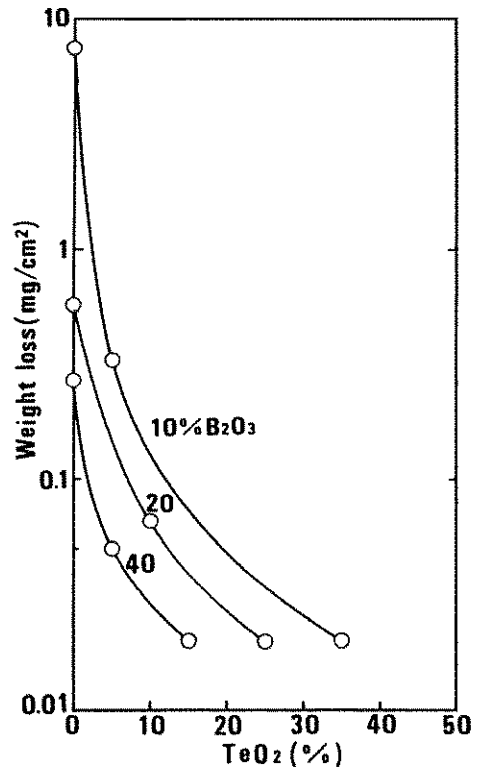
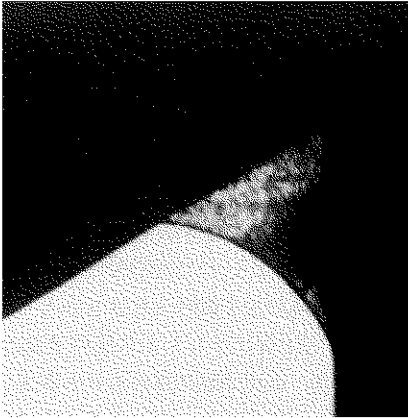
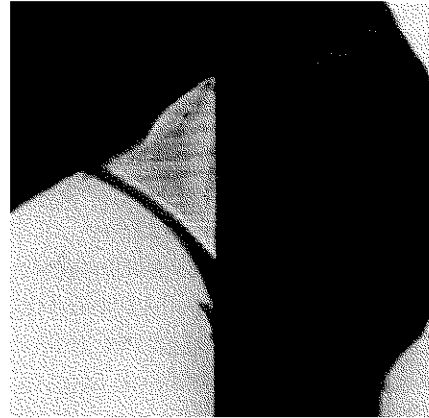


Fig. 9 TeO₂含有量と耐水性の関係



(a)



(b)

Fig. 10 アモルファス磁性体に及ぼすほうけい酸鉛ガラス(a)とテルライトガラス(b)の影響の比較

参考文献

- 1) M. B. Volf, "Technical Approach to Glass", Elsevier (1990) pp. 283-337.
- 2) 寺井良平, セラミックス, 25(1990)522-524.
- 3) 池田正樹, NEW GLASS, 3 [2] (1988) 82-83.
- 4) 釘宮公一, Am. Ceram. Soc. Bull., 69 (1990) 696-702.
- 5) 城石芳博ら, 特公平 1-57408 号公報.
- 6) 松浦一郎, NEW GLASS, 5 [2] (1990) 225-234.
- 7) 内藤孝ら, セラミックス論文誌, 97 [8] (1989) 834-841.
- 8) 内藤孝ら, 窯業協会年会講演予稿集, (1987) 819-820.
- 9) 内藤孝ら, 日本セラミックス協会秋季シンポジウム講演要旨集, (1990) 588-591.
- 10) 水野康男ら, 日本セラミックス協会年会講演予稿集, (1988) 468.
- 11) Y. Mizuno et al., "Application of Tellurite Bonding Glasses to Magnetic heads", Japan Intl. Electronic Manufacturing Technology Symposium, (June 1991, Tokyo).
- 12) Y. Mizuno et al., "Preparation of Tellurite Bonding Glasses for VTR Heads", The 1st Intl. Conf. on Adv. Ceram., (Nov. 1990, Kyoto).
- 13) 水野康男ら, 日本セラミックス協会年会講演予稿集, (1990) 313.
- 14) 水野康男ら, 日本セラミックス協会年会講演予稿集, (1989) 350.
- 15) 屋上公二郎, 第 30 回ガラス討論会講演要旨集, (1989) 79-80.
- 16) 佐藤正子ら, 第 31 回ガラス討論会講演要旨集, (1990) 85-86.
- 17) 木島 健ら, シャープ技報, 47 (1990) 57-63.
- 18) 黒江章郎ら, 電子情報通信学会誌, J74-C-2 (1991) 194-200.
- 19) 榊間 博ら, 日本応用磁気学会誌, 12(1988) 470-473.
- 20) 安間元哉ら, 第 30 回ガラス討論会講演要旨集, (1989) 45-46.
- 21) 南 努ら, 「機能性ガラスの開発と応用」, シーエムシー, (1990) 237-245.
- 22) 小山庄一ら, 特開平 2-48442 号公報.

[筆者紹介]



水野 康男 (みずの やすお)
1979年 静岡大学大学院合成
化学専攻修了。
同 年 松下電器産業(株)入
社。
1980年材料研究所,
1982年中央研究所を
経て,1989年生活シス
テム研究センターに
勤務,現在に至る。
1990年4月よりニュ
ーグラスフォーラム
機関誌編集委員。

[連絡先]

〒570 大阪府守口市八雲中町3-15
松下電器産業(株)生活システム研究センター
TEL 06-906-2407

Abstract

In recent years, magnetic recording devices have become smaller in size and the memory capacity of magnetic disks or tapes has become higher. There is a strong demand to develop such a magnetic head as to keep up sufficiently with high coercive force medium and to record with high density. A MIG (metal in gap) head is composed of cobalt based amorphous alloys, cobalt based super structured nitride alloys, or sendust alloys in the gap portion of the head, which is suitable to a high density recording.

Bonding glasses for the gap are also important constituents of the head and affect head characteristics dramatically. Not only a thermal expansion coefficient and a working temperature, but also a water resistance and an interaction with magnetic materials of glasses are important factors concerning with the magnetic behavior.

This paper describes the research and development on bonding glasses for magnetic heads.