

平成 22 年 5 月 20 日現在

研究種目：若手研究(B)  
 研究期間：2008 年度～2009 年度  
 課題番号：20760488  
 研究課題名（和文） 陽極接合法を用いた多種金属分散レーザ加工用ガラスの開発と  
 その品質モニタリング  
 研究課題名（英文） Development of laser-machinable glass by electric-field assisted  
 ion-exchange  
 研究代表者 松坂 壮太 (Souta MATSUSAKA)  
 千葉大学・大学院工学研究科・助教  
 研究者番号：30334171

研究成果の概要（和文）：本研究は、電圧印加型固体イオン交換法を利用してガラス中へ金属微粒子を分散させ、ガラスのレーザ加工特性を向上させることを目的としたものである。まず、AgとCuを導入元素とし、ホウケイ酸ガラスにそれぞれ単体で導入した場合の光学特性、レーザ加工特性を調査した。その結果、両元素添加ガラスには紫外域での光吸収率に差異が生じた。そこで、YAGレーザ第3、4高調波を用いて加工を行ったところ、Cu添加ガラスでは両波長において良好な加工痕が認められたのに対し、Ag添加ガラスでは、第4高調波では良好な加工が行われたものの、第3高調波ではほとんど加工が行われなかった。次にCuを添加した後、Agを導入する順次導入法を行い、ガラス内部に異なる二層の導入領域形成を試みた。しかし、深さ方向のEPMA分析の結果、導入領域の全体に亘って、CuとAgの混合層の形成が認められ、Ag、Cu単体の含有領域は形成されていないことが分かった。

研究成果の概要（英文）：In order to improve the laser-machinability of borosilicate glass, copper and silver ions were doped to the borosilicate glass surface by electric field-assisted solid-state ion-exchange method. As a result, it was found that copper-doped and silver-doped glasses had different optical characteristics and laser-machinabilities in UV range. Third and fourth harmonic generation (THG/FHG) of Nd:YAG nanosecond laser irradiations to copper-containing region and FHG to silver-containing region produced flat, smooth and defect-free holes because of their high optical absorptions. Then the sequential doping of copper and silver to glass was carried out. Although the formation of separated two layers, that is, copper-containing and silver-containing regions, was expected, the EPMA results showed that the surface modified layer contained both of copper and silver.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	3,100,000	930,000	4,030,000
2009 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学，材料加工・処理

キーワード：ガラス，レーザ加工，金属微粒子，イオン交換

### 1. 研究開始当初の背景

ガラスはその硬脆性・透明性等の特長ゆえ、従来の機械加工法・レーザ加工法では精密加工が非常に困難な材料である。一方、マイクロマシン・マイクロ化学チップ・ディスプレイパネル基板等の精密機器の製作に際し、その微細加工技術は必要不可欠となっているのが現状である。そのため、レーザ加工法に限定しても、レーザ援用エッチング法、超短パルスレーザによる直接加工法等、国内外を問わず多数の研究が行われている。しかし、これらの方法では高精度加工は可能であるものの、いずれも加工装置が大掛かりで高価である上、加工が二次元的であり、複雑三次元形状を自在に製作することは困難である。本研究の立場はこれらとは異なり、ガラス自体のレーザ加工性を向上させることにより、遥かに安価な加工装置を用いて、より柔軟な加工システムの構築を目指すものである。

### 2. 研究の目的

本研究では、ガラスのレーザ加工性向上を目的として、ガラス中に直径数～数 10 nm 程度の金属微粒子を導入・分散させる。ガラス中の金属微粒子は表面プラズモン共鳴現象により、組成と粒径によって特定の波長に対する光吸収率が上昇するという特性を有する。従ってレーザ加工の必要な部分に微粒子を分散させ、吸収率の増加を図ることで、効率的な材料除去加工が可能となると予想される。また微粒子分散法は、古くからガラスの表面強化法のひとつとして知られており、ガラス加工時に特有の割れ・欠け等の低減も期待できる。これらの点はレーザ加工に極めて好適な特性であり、ガラス中への金属微粒子導入法を確立することによって、自在に切断・除去等の可能なガラス材料が開発できる

ものと考えた。

そこで本研究では、電圧印加を併用した固体イオン交換法を用いてガラス内部への金属微粒子の導入を図り、導入元素や導入条件と微粒子分散形態、光学特性、レーザ加工特性との関係を明確にすることを目的とした。

### 3. 研究の方法

本研究では、ガラス中への微粒子導入方法として電圧印加による固体イオン交換法を用いた。本手法は、固相接合法の一種である「陽極接合法」を実施する際、ガラス中に金属イオンが導入される現象をヒントにしたものであり、高真空中に設置した電極間に導入金属とガラスを挟み、金属を陽極側として直流電圧を印加することによって、ガラス中のアルカリイオンをガラス内部へ移動させるとともに、金属をイオンとしてガラス中へ導入する。本手法は外部電場を導入の駆動力とするため、塩浴中に浸漬してイオン交換を行う従来の湿式法に比べて、短時間で深い改質層を得られる。また、湿式法では塩浴を構成する薬品種に制限があるのに対して、本手法では（導入速度の大小はあるものの）固体金属全般に対して適用可能であるという利点も有する。ガラス中の金属微粒子はその成分によって特定の波長に対する光吸収率が上昇するという性質を有しており、導入金属種の増加は、すなわち加工に利用可能なレーザ光源の拡大に直結する。すなわち、加工材料に合わせたレーザの選択、また使用レーザに合わせた加工材料の選択の双方が可能となるものと予想される。したがって本研究では、この導入イオンの分布形態と光学特性、レーザ加工特性との関係を明確化することが重要と考え、以下の実験を行った。

実験装置の概要を Fig. 1 (a) に示す。供試材料としてホウケイ酸ガラス(Schott, Borofloat,

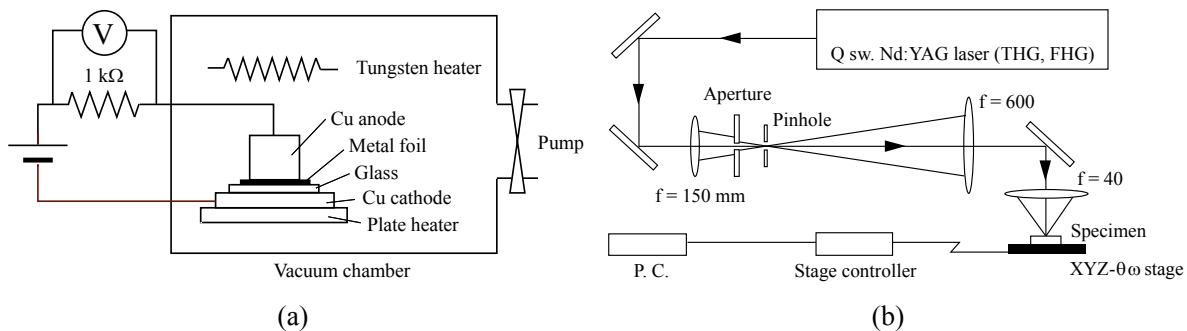


Fig. 1 Schematic illustrations of experimental apparatuses. (a) Vacuum chamber for field-assisted ion-exchange. (b) laser micro-processing system.

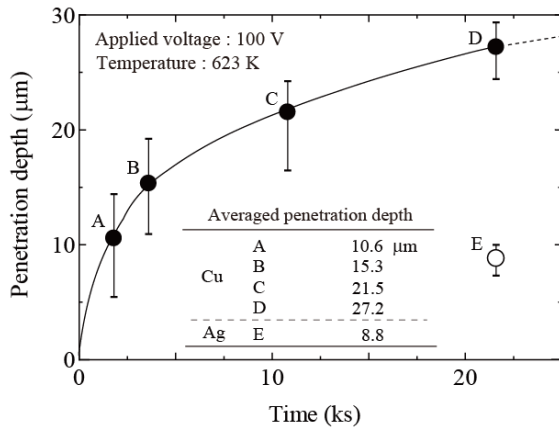


Fig. 2 Change in penetration depth of copper ions with ion-exchange time. Sample E was prepared by conventional ion-exchange method in molten salt bath of 1.0%AgNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>3</sub> at 623 K.

Table 1 Ion-exchange conditions.

Sample	Applied voltage (V)	Temperature (K)	Time (ks)
A	100	623	1.8
B			3.6
C			10.8
D			21.6
R	Un-exchanged borosilicate glass		

25 x 25 x 1.1 mm<sup>3</sup>)と各種金属箔(Ag, Cu, 20 x 20 x 0.01 mm<sup>3</sup>)を用いた。これらのガラスと金属箔を高真空チャンバ中の Cu 電極間に設置し、昇温および 10<sup>-3</sup> Pa 以下まで真空排気後、金属箔側を陽極としての直流電圧印加を行った。製作したガラスの光反射・透過率は紫外可視分光光度計 (UV-VIS, 日本分光, V-550) にて測定した。なお、製作したガラスの裏面 (陰極側) において、アルカリイオンの流出に起因すると思われる若干の曇りが見られたため、ガラス裏面を鏡面研磨の後、光学特性測定に供した。またガラス中の導入金属の深さ方向の分布プロファイル電子プローブマイクロアナライザ (EPMA, 日本電子, JXA8900) にて計測した。一方、製作したガラスに対して、Nd:YAG レーザ第 3, 4 高調波 (Continuum, Surelite I-20, 波長: 355, 266 nm, パルス幅: 6 ns) を試料の鉛直上方より照射し、そのレーザ加工特性を調査した。加工システムの概要を Fig. 1 (b) に示す。加工孔・溝等の外観・形状は、それぞれ走査型電子顕微鏡 (SEM, 日本電子, JSM-840A) および共焦点レーザ顕微鏡 (キーエンス, VK-8500) を用いて評価した。

#### 4. 研究成果

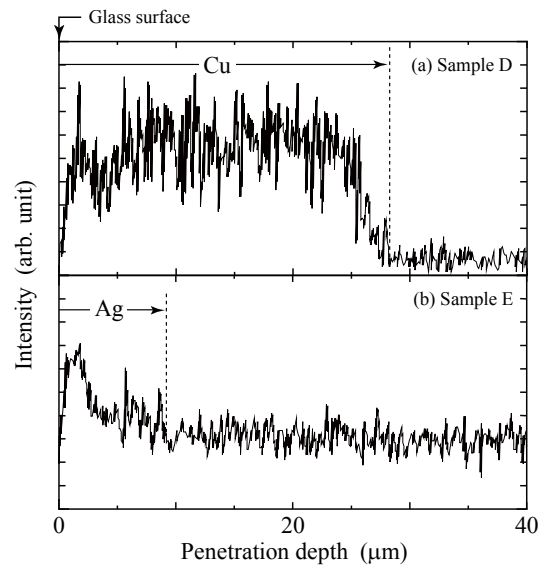


Fig. 3 Comparison of ion distribution profiles in glasses prepared by (a) FAIE (sample D) and (b) conventional ion-exchange (sample E).

Fig. 2 に、Table 1 の条件で Cu を導入した場合の電圧印加時間と浸入深さの関係を示す。なお、図中には比較のため、湿式法 (623 K, 1.0 %AgNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>3</sub> の塩浴中で 21.6 ks 保持、図中 E) により Ag を導入した試料の浸入深さを併せて示す。試料 D および E の浸入深さを比較すると、Cu のイオン拡散係数は Ag のそれに比べてはるかに小さいにもかかわらず、試料 D の浸入深さは E の約 3 倍となっていた。外部電圧が印加された場合のイオン流束はイオン拡散項およびドリフト項からなるが、拡散項に対する外部電場の影響は小さいため、試料 D と E の浸入深さの差異は、Cu イオンのドリフト速度の増加によるものと考えられる。また、試料 D と E における Cu と Ag の深さ方向の分布プロファイル (Fig. 3) を比較すると、電圧印加を伴う試料 D においては、浸入領域の全体に亘って、ほぼ一様な Cu の分布となっているのに対して、E においては、ガラス表面で高い Ag のピークを示すものの、内部に進むにしたがって急速に減衰している。湿式法の場合の研究結果によれば、微粒子分散領域のレーザ加工レート (加工深さ/照射パルス数) は、金属の含有濃度の低下とともに減少することが判明しており、試料 D においては、浸入領域の全体

に亘って一定の加工レートを得られるものと期待される。

次に Fig. 4 に、Table 1 に記載された 5 種類の試料の光透過率の計測結果を示す。図中には特に YAG レーザ第 4 高調波の波長である 266 nm における値を示している。図から分かるように、ホウケイ酸ガラスへの Cu の添加は、可視域(400~800 nm)においては光透過率に顕著な影響を及ぼさないが、紫外域では Cu 微粒子の表面プラズモン共鳴により大幅に低下している。例えば、266 nm においては、未交換ガラス R の透過率が 38.9%である

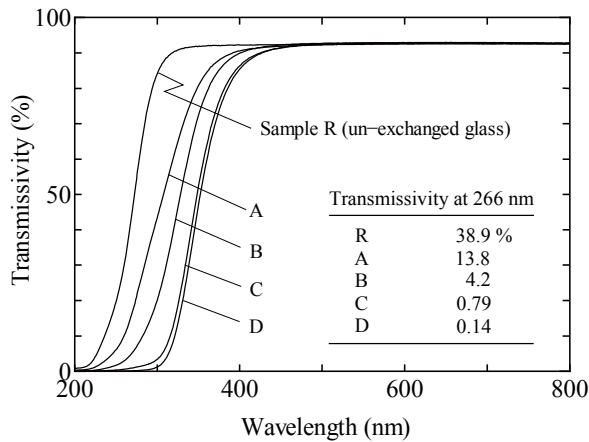


Fig. 4 Change in optical transmissivity with ion-exchange time.

のに対して、試料 D においては 0.14%となっている。試料 R と D の反射率がそれぞれ 6.0%と 7.4%であり、D の内部への Cu の浸入深さが 27.2  $\mu\text{m}$ であることを考慮すると、Beer-Lambert の法則からそれらの吸収係数を算出できる。その結果、Cu イオンの導入により、吸収係数は  $3.7 \times 10^{-4}$  から  $9.0 \times 10^{-2}$  へと大きく増加していることが分かった。このような光吸収率の増加は、レーザ照射時のガラス材料の効率的なアブレーションに寄与するものと期待される。

そこで次に、Cu 添加ガラスに対して YAG

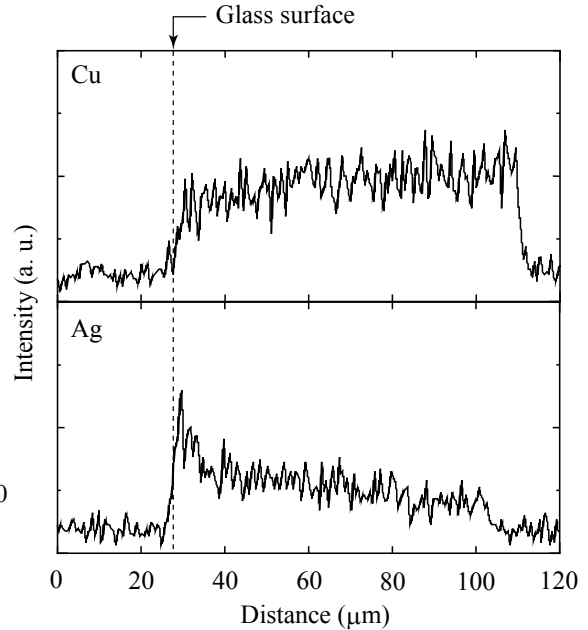


Fig. 6 EPMA profiles of Cu and Ag in ion-exchanged glasses.

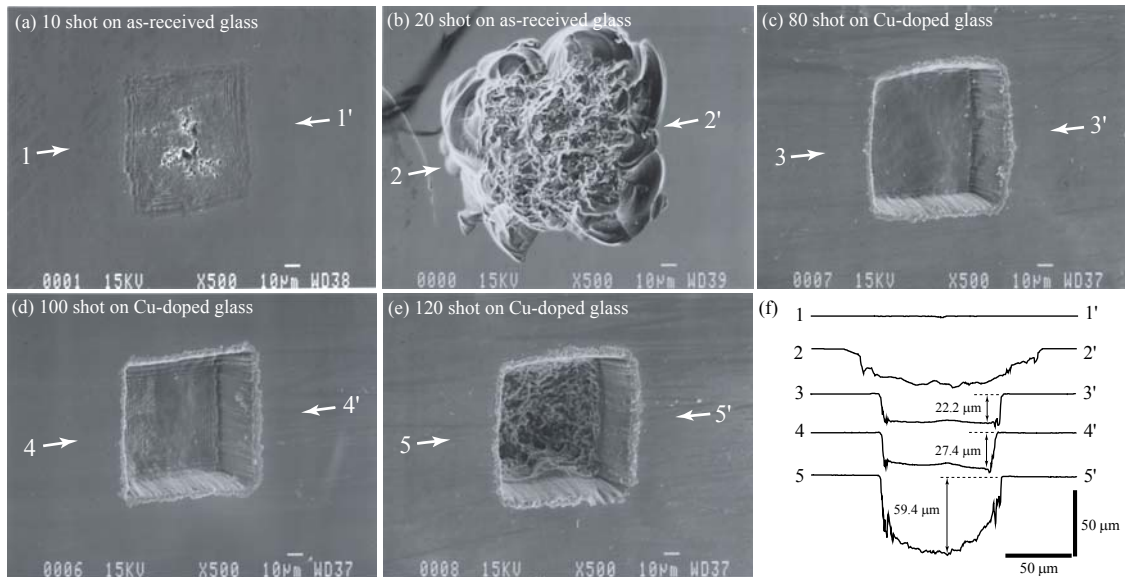


Fig. 5 SEM photographs of laser-ablated square holes formed on as-received and Cu-doped glasses. (a) 10 shot and (b) 20 shot irradiation of as-received glass; (c) 80 shot, (d) 100 shot and (e) 120 shot irradiation of Cu-doped glass. The cross-sectional profiles of (a-e) are shown in (f). The laser fluence was  $5.0 \text{ J/cm}^2$ .

レーザ第4高調波を用いた加工実験を行った。なお照射に際しては、ガラスの照射面上に  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  のステンレス鋼製角孔マスクを設置し、このマスクを通して加工を行った。また、フルエンスは  $5 \text{ J}/\text{cm}^2$  とした。Fig. 5 (a)-(e) に未交換ガラスRと試料Dの加工孔のSEM写真を示す。また、これらの加工孔の断面プロファイルを図. 5 (f) に示す。未交換ガラスへ照射した場合、Fig. 5 (a) に示すように10パルス程度の照射により微細な窪み（マイクロピット）が生じた。さらに照射を重ねると20パルス程度の照射によって、孔周縁部に  $50 \mu\text{m}$  程度の大きな欠け（チップング）が発生するとともに、孔底部には不規則でポーラスな組織が観察され、これ以上の高精度形状加工は不可能となった。このような組織が形成される理由は現状では明らかではないが、少数回の照射によって発生したマイクロピットによってレーザ光が吸収され、より大きなチップングの発生を促進したものと推察される。一方、試料D上の加工孔においては、80~100パルス程度の照射によっても、未交換ガラスの場合のような欠けは一切認められず、（光の回折による縞模様が若干見られるものの）極めて平滑な底面と、シャープな孔外縁部が得られた。この結果は、Cu含有領域の高い光吸収率により、急速なアブレーションが生じたことを示唆している。しかしながら、照射回数が120パルス程度となると、シャープな孔外縁部は維持されているものの、平滑な孔底部が急激に失われ、未交換ガラスの加工孔底部と同様の不規則でポーラスな組織を呈した。Fig. 5 (f) に示すように、試料Dにおける120パルス照射時の加工孔深さは  $27.4 \mu\text{m}$  であり、これは同試料のCu浸入深さ  $27.2 \mu\text{m}$  に極めて近い。したがって、120パルスの照射によって生じた加工特性の劣化は、加工深さがCuの非含有領域に達したためであると考えられる。なお、本実験において、0~80パルスおよび80~100パルスの間の加工レートは、それぞれ  $0.278$  および  $0.260 \mu\text{m}/\text{pulse}$  と近い値となっており、これはCu微粒子が導入領域の全体に亘ってほぼ一様に分布していたためと考えられる。

上記と同様にして、Agについても印加電圧100V、印加時間21.6ks、温度623Kの条件下で導入を試み、その光反射・透過率を調査した。その結果、Ag添加の場合にも可視域における顕著な吸収率の上昇は認められず、また紫外域についても、Cuに比べて低い吸収率にとどまった。例えば、第3高調波の波長である355nmでは、Cu添加ガラスの吸収率が40.3%であるのに対して、Ag添加ガ

ラスでは4.8%と大きな差異が認められた。

そこで次に、第3、4高調波を用いたレーザ加工実験を行った。その結果、Ag添加ガラスでは、第4高調波では良好な加工が行われたものの、第3高調波では（特に低フルエンス域で）ほとんど加工が行われなかった。これは、上述の光吸収率の差異に起因するものと考えられる。なお、第4高調波で加工した場合に、良好な加工特性を示す領域がAgの添加領域とほぼ一致するという点はCuを添加した場合と全く同様であった。

一方、添加元素による光吸収特性やレーザ加工特性の違いから、ガラス内部深くにCuが、表面近傍にAgが添加された二層の導入領域を形成できれば、ガラス内部を第3高調波で、表面近傍を第4高調波で加工することにより、ガラス内部への流路形成等が可能になるものと考えた。そこで、まずガラスにCuを添加した後、Agを導入する順次導入法を試みた。添加条件は、Cu、Agのそれぞれについて、先と同様（印加電圧100V、印加時間21.6ks、温度623K）とした。このCu/Ag添加ガラスに対して、まず第3高調波を用いて加工を行ったところ、上述の単体金属添加の場合と同様、割れ・欠けが全く見られず、非常に平坦な底部形状を有する表面加工孔・溝を形成することができた。しかしながら、ガラス内部のみに加工を行うことはできず、全て表面からの加工となった。このCu/Ag添加ガラスに対して、深さ方向のEPMA分析を行った結果を図. 6 に示す。同図から、金属導入領域の全体に亘って、CuとAgの混合層の形成が認められ、Cu単体の含有領域は形成されていないことが分かる。これはAgの拡散/ドリフト速度がCuのそれらに比べてはるかに大きいためであると考えられる。このような混合層が形成されたため、ガラス表面近傍の光吸収率がAg単体を含有する場合に比べて上昇し、集光点をガラス内部に配置した場合であっても、表面から加工が進んだものと考えられる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計1件）

Souta, MATSUSAKA & Takehiro WATANABE, "Improvement in Laser Micro-machinability of Borosilicate Glass by Electric Field-assisted Solid-state Ion-exchange", Scripta Materialia, Vol. 62, 141-143 (2010).

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

松坂 壮太 (Souta MATSUSAKA)

研究者番号：30334171