

令和 6 年 6 月 14 日現在

機関番号：13102

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2022～2023

課題番号：22K20420

研究課題名(和文)金/ガラスへの電圧印加による亀裂形成・金移動現象の解明およびガラス加工への展開

研究課題名(英文)Elucidation of crack formation and gold transfer phenomena induced by applying voltage to gold/glass and application to glass processing

研究代表者

川村 拓史(Kawamura, Hirofumi)

長岡技術科学大学・技学研究院・助教

研究者番号：80965765

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：ガラスを軟化点以下の高温に加熱し、金と接触させ、金側を陽極とした直流電圧(以降、順電圧)を印加すると、ガラスにアルカリ金属イオン欠乏層が形成される。さらに、このガラスに対し、ガラス側を陽極とした電圧(以降、逆電圧)を印加すると、ガラスに亀裂が生じ、亀裂内に金が移動する。本研究では、この現象を金流入現象と呼称し、そのメカニズムを考察した。本研究では、大気中にてプレートヒータを用いて実験を行った。その結果、大気中においても金流入現象が生じることが明らかとなった。しかし大気中の実験装置では、放電や電極の酸化等の影響も無視できないことが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金流入現象は、ガラスに亀裂を形成することから、新たなガラス切断加工技術への応用が期待できる。特に、本現象はアルカリ金属イオンの移動に着目した現象であることから、難加工材である化学強化ガラスの加工も期待できる。本研究では、金流入現象の加工への応用を実現するため、金流入現象のメカニズムの解明を検討した。その結果、大気中においても金流入現象が生じることが確認され、従来の真空チャンバを用いた場合よりも簡易的な実験装置にて加工が実現できる可能性が示唆された。

研究成果の概要(英文)：When glass is heated to a high temperature below its softening point, brought into contact with gold, and a DC voltage is applied with the gold side as the anode (hereafter, forward voltage), an alkali metal ion-depleted layer is formed in the glass. Furthermore, when a voltage is applied to the glass with the glass side as the anode (reverse voltage), cracks are formed in the glass and gold migrates into the cracks. In this study, we call this phenomenon the gold inflow phenomenon, and discuss its mechanism. In this study, experiments were conducted in air using a plate heater. As a result, it was found that the gold inflow phenomenon occurred even in air. However, it became clear that the effects of electrical discharges and oxidation of the electrodes could not be ignored in the atmospheric experimental setup.

研究分野：電気化学加工

キーワード：ガラス 金 陽極接合 切断 アルカリ金属イオン欠乏層 亀裂 電圧印加

1. 研究開始当初の背景

ガラスは電気絶縁性や化学的安定性から、様々な分野で利用されている。そのため、ガラス加工の産業的な需要は大きく、ガラス加工技術開発の需要が高まっている。ガラス加工手法の一つとして、固体イオン交換法が存在する。本手法では、ガラスを軟化点以下の高温に加熱し、銀箔などと接触させ、銀箔側を陽極とした電圧(以降、順電圧と呼称)を印加することで、ガラスに銀イオンを添加することができる(図1(a))。また、銀イオンを添加したガラスに対し、ガラス側を陽極とした電圧(以降、逆電圧と呼称)を印加することで、ガラス内部に銀の析出物が形成される(図1(b))<sup>1)</sup>。一方、金を用いて同様の析出物形成を試みた結果、ガラス内部に亀裂が生じ、亀裂内に金が流入する現象が確認された(図2)。この金で確認された現象は、銀でのガラス内析出現象とは、大きく原理が異なる。そこで本研究では、この現象を金流入現象と呼称し、そのメカニズム解明に関する研究を行った(図3)<sup>2)</sup>。

2. 研究の目的

本研究では、金流入現象のメカニズムを解明し、工学的な応用への展開を検討する。現状、金流入現象は、順電圧印加による誘電分極(図3(a))、逆電圧印加による、アルカリ金属イオンの凝集にとまらぬ亀裂形成(図3(b))、亀裂への電流集中による金の移動(図3(c))の3段階からなる現象であると考えられている。また、金流入現象は、実験条件によっては、板ガラスを2つに分断するほどの大きな亀裂を生じさせることが分かっている(図2)。本研究では、この現象を利用し、新たなガラス切断加工技術への応用を検討する。特に、金流入現象はガラス内のアルカリ金属イオンの移動を利用した現象であることから、化学強化ガラスにも本手法を適用することができると考えられる。そのため、割断加工が困難な化学強化ガラスへの割断加工技術への展開を検討する。なお、本研究では、金流入現象の動的な観察を行うため、大気中にて実験可能な装置の作製も行う。

3. 研究の方法

本研究では、ガラスを加熱し、直流電圧を印加するため実験装置を作製した。特に、金流入現象を詳細に動的観察するため、観察系の制約が少ない、大気中での実験を検討した。図4は新たに作製した、大気中にて実験を行うための装置である。セラミックス製ホットプレート(アズワン, CHP-170DF)にてガラスおよび実験治具を加熱し電圧を印加した。直流電源は、3000V 117mAまで印加可能な高電圧電源(松定プレジジョン, HUNS-3P117)を設置した。また、HUNS-3P117の電圧・電流を制御するため、直流安定化電源(菊水電子工業, PMX18-2A)を接続した。また、実験試料の模式図を図5に示す。本研究では、ガラス試料の表面に金蒸着膜を製膜し、ステンレス電極でガラス試料を固定する治具を使用した。この実験試料を図4の実験装置に設置し、軟化点以下の温度までガラスを加熱した後、直流電圧を印加した。

4. 研究成果

4.1 大気での金流入現象の検討

本研究ではまず、大気中においても金流入現象が生じるか検討した。本実験では、ソーダ石灰ガラス(25×25×1.0 mm)の表面に金蒸着膜(20×20 mm, 500 Å)を製膜し、ガラスを加熱した後に順/逆電圧を印加した。なお、実験条件は、順電圧を500 Vで300 s、逆電圧を500 Vで60 sとし、ガラスの温度を320 °Cとした。実験結果を図6に示す。(a)はガラス試料全体の写真、(b)はガラスの

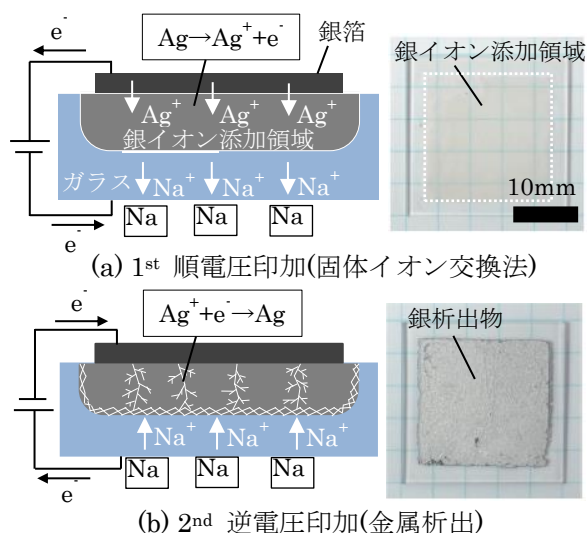


図1 ガラス内金属析出現象の模式図<sup>1)</sup>

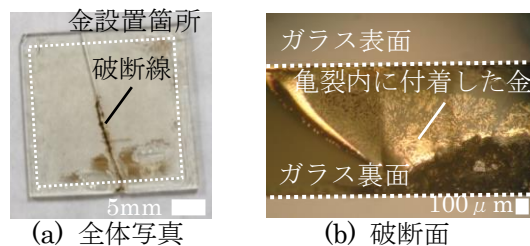


図2 金/ソーダ石灰ガラスにおける実験結果<sup>2)</sup>

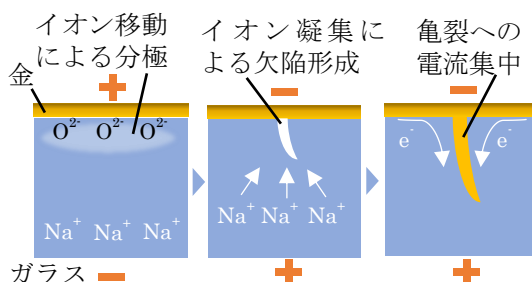


図3 金流入現象のメカニズム

表面を拡大した写真, (c)は金流入が生じた箇所をさらに拡大観察した写真である. 図 6(b)より, ガラス表面に円形の亀裂が生じ, 亀裂内部に金が入り込んでいることが分かる. また, (c)をみると, 亀裂の周りに銀が付着していることが分かる. これらの結果から, 大気中においてもガラスが十分に加熱され, 順/逆電圧が印加されていれば, 金流入が生じることが明らかとなった. 一方, 先行研究の実験ではガラスの上下にニッケル箔を利用していたが, 本実験では, 銀箔を設置して実験を行った. そのため, 従来の金流入現象では確認できなかった, 亀裂周囲への銀の付着が確認された. これは, 金蒸着膜上部にある銀箔が, 図 3(c)の金の移動時にジュール熱などにより変形して付着したと考えられる. 上述のように, 金蒸着膜と銀箔を併用することで, 新たな金と銀の付着現象がみられたが, 議論を単純化するため, 後述の実験では従来の実験と同様, 金蒸着したガラスの上下にニッケル箔を設置して実験を行った.

#### 4.2 大気雰囲気下における印加順電圧の影響

大気条件下にて, 金流入現象と印加する順電圧の影響について調査した. 金流入現象では, 順電圧を印加することで, ガラス内部のアルカリ金属イオンが陰極側へ移動する. この際, 陽極側に設置された金属が, 銀や銅等の場合, 金属が酸化し, ガラスに一価の陽イオンとして添加される. 一方, 金のような酸化が生じにくい金属の場合, 金がイオンとして添加されないため, 誘電分極が発生し, ガラス表面近傍にアルカリイオン欠乏層が生じる. このアルカリ金属イオン欠乏層が生じたガラスに対し, 続いて逆電圧を印加すると, アルカリ金属イオン欠乏層にて, アルカリ金属イオンの凝集が生じ, ガラスに着色や亀裂等の欠陥が生じる. さらに逆電圧を印加することで, 亀裂に電流が集中し, ジュール熱などの影響により, ガラス上部の金が亀裂へと移動する. 上記のようなメカニズムにて金流入現象が生じると考えられているため, 金流入現象によって生じる亀裂の形状は, 順電圧時に生じるアルカリ金属イオン欠乏層の厚みや, 逆電圧印加時の電圧値や印加電圧を上昇させる速度に大きく影響されると考えられる. 本研究では, まず大気中にて順電圧値を変化させ, 亀裂形状や, 亀裂に流入する金の量などに着目した. 順電圧値は, 真空中での実験と同様, 200~500 V の範囲で変化させて実験を行った.

まず, 順電圧値 200 V で金流入現象を試みた結果について述べる. 実験方法や試料は図 5 に示す通りとした. しかし, ガラスの上下に設置した箔はニッケル箔とした. 実験条件は, 順電圧 200 V で 1800 s, 逆電圧を 200 V で 60 s とし, ガラス温度を 400 °C とした. 実験結果を図 7 に示す. (a)は 10 倍対物レンズにてガラス表面を観察した写真, (b)は 100 倍対物レンズにて観察した写真である. この写真に示すように, 順電圧値 200 V では, 円形の亀裂や亀裂への金の流入は確認できなかった. (b)にてわずかに確認できる金は, レーザ顕微鏡にて観察したところ, ガラス表面に付着しており, 金流入現象によって付着した金ではなく, 金蒸着膜の剥がし残りであると考えられる.

続いて, 順電圧値 400 V で金流入現象を試みた結果について述べる. 実験条件は, 順電圧を 400 V で 1800 s, 逆電圧を 400 V で 60 s とし, ガラス温度を 350 °C とした. 実験結果を図 8 に示す. (a)はガラス表面の亀裂を撮影した写真, (b)は亀裂の端部を拡大した写真である. この写真から, 真空での実験と同様, ガラスに円形の亀裂が生じ, 亀裂の端部に金が入り込んでいることがわかる. 上記の結果を, 先行研究の結果と比較すると, 先行研究では, 350 °C の温度下にて, 200~500 V の順電圧値で金流入現象が生じていた. そのため, 100 V 以下の順電圧値では金流入現象が生じず, 亀裂や亀裂への金の流入は確認できなかった. 一方, 図 7 に示し



図 4 大気中での電圧印加装置

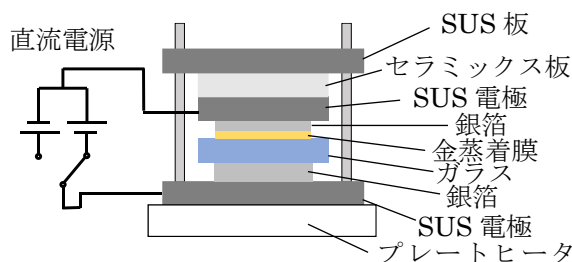
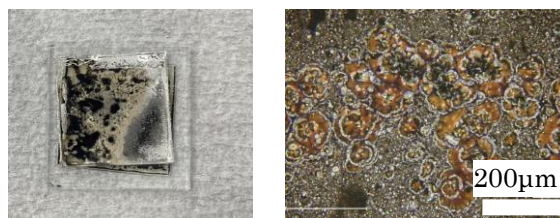
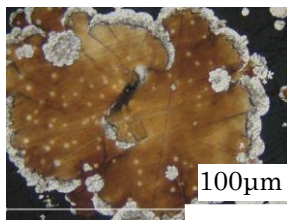


図 5 大気中での金流入実験試料模式図

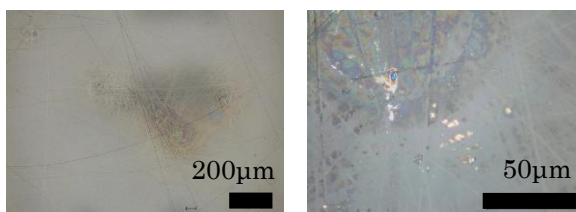


(a) ガラス試料全体 (b) ガラス試料拡大図



(c) 金流入拡大観察写真

図 6 大気中での金流入実験結果



(a) ガラス表面 (b) ガラス表面

図 7 順電圧値 200 V での金流入実験結果

た結果では、ガラス温度 400 °C で 200 V の電圧を印加しているが、金流入現象は確認できなかった。アルカリ金属イオン欠乏層の形成は、ガラス内のイオンの可動性に大きく影響される。そのため、温度や電圧条件を比較すると、図 7 に示した大気中での実験(200 V, 400 °C)の方が、真空中での実験(200 V, 350 °C)よりも厚いアルカリ金属イオン欠乏層が形成され、金流入現象が生じやすいと考えられる。しかし、大気中での実験では金流入現象が生じなかったことから、大気中では電極の酸化等、順電圧値や温度以外の要因を考慮する必要があると考えられる。

また、その他の順電圧値として 300 V や 500 V でも実験を行ったが、順電圧印加時に、電極間で放電が生じることがあった。これは、高温での電圧印加によってガラスが絶縁破壊し、ガラスが割れたためである。そのため、大気中での実験では、様々な要因で金流入現象が確認できないことがあり、再現性のある実験を行うためには、電極の酸化の影響や放電の抑制、試料治具固定の圧力定量化等を考慮する必要があることが分かった。

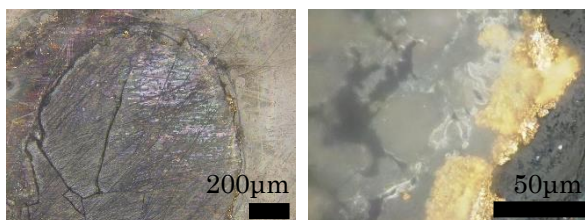
#### 4.3 ガラス種の影響

また、金流入現象のメカニズムを明らかにするため、アルカリ金属イオン含有量の異なるガラスに着目し、ホウケイ酸ガラスである TEMPAX や BK7 に対しても金流入現象の可否を検討した。実験条件は、順電圧を 300 V で 1800 s、逆電圧を 300 V で 60 s とし、ガラス温度を 350 °C とした。TEMPAX での実験結果を図 9 に示す。図 9 に示す通り、TEMPAX では亀裂や金の移動等は見られず、金流入現象は生じなかった。これは、ソーダ石灰ガラスに比べ、TEMPAX のアルカリ金属イオン含有量が少なく、ガラスの強度が高いためであると考えられる。一方、金蒸着膜が製膜されていた領域には、わずかに赤い着色が確認された。これは、先行研究での結果と同様、わずかに添加された金イオンや金微粒子による表面プラズモン共鳴の影響であると考えられる。この結果から、ガラスが割れずに長時間順電圧を印加した場合、アルカリ金属イオン欠乏層の形成と、わずかな金イオンの添加が同時に生じたと考えられる。

また、同様にホウケイ酸ガラスであり、光学レンズ等でも利用される BK7 を用いて実験を行った。実験条件は、順電圧を 300 V で 1800 s、逆電圧を 300 V で 60 s とし、ガラス温度を 350 °C とした。実験結果を図 10 に示す。この図に示すように、ガラス表面に亀裂が形成され、金の付着が確認されたが、亀裂内への金の移動は確認できなかった。このことから、今回の結果は従来の金流入現象の結果とは異なる結果であると考えられる。亀裂への金の移動が生じた原因として、発生した亀裂が小さかった点や逆電圧時の電流値が小さく、移動する金の量が少なかった等が考えられる。そのため、BK7 へ金流入現象を生じさせるためには、さらに大きな順／逆電圧での印加や高温条件で実験を行う必要があると考えられる。

上記の結果や先行研究での結果を踏まえ、金流入が生じたガラスは、ソーダ石灰ガラスとアルミノシリケート系の化学強化ガラスである。このことから、金流入現象の発生は、ガラスの強度に大きく依存すると考えられる。化学強化ガラスは、イオン交換法により強化されており、ガラス表面近傍の強度は高いが、内部には引張応力が生じており、亀裂が引張応力層に到達するとガラスが一気に割れる。金流入現象では、アルカリ金属イオンの移動を利用した現象であることから、化学強化ガラスにおいても金流入が生じ、アルカリ金属イオン含有量の少ないホウケイ酸ガラスでは生じなかったと考えられる。一方で、実験時の温度や電圧を上昇されることで、ガラス内のアルカリ金属イオンの可動性を上昇させ、アルカリ金属イオン欠乏層を生じやすくさせることで、金流入現象が生じる可能性がある。しかし、上述のように、高温、高電圧にて実験を行う場合、順電圧の印加のみでガラスが絶縁破壊する可能性があり、絶縁破壊させずにアルカリ金属イオン欠乏層を形成する条件を検討する必要があると考えられる。

また、流入する金属の種類について、図 3 にて提案している金流入現象のメカニズムでは、ガラスにイオンとして添加されない金属種であれば、金と同様に流入が生じることとなる。これに対し、アルミニウム箔やニッケル箔、プラチナ蒸着膜等を用いて実験を行ったが、金流入現象のように亀裂の形成と金属の流入は現状確認できていない。これは、金属／ガラス間での酸化膜形成や流入する際の金属融点の影響等が考えら



(a) ガラス表面の亀裂 (b) 亀裂端部の拡大

図 8 順電圧値 400 V での金流入実験結果

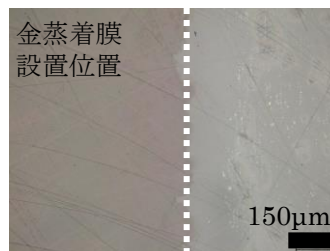


図 9 TEMPAX での金流入実験結果

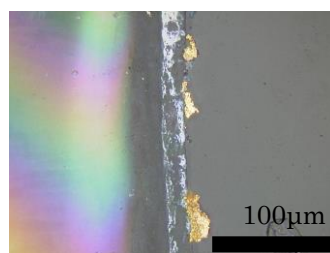


図 10 BK7 での金流入実験結果

れる。この流入する金属種については、今後実験を行っていくことで明らかにする予定である。一方、本研究の実験では、金蒸着膜の上に銀箔を設置して金流入現象を試みた結果、亀裂の内部に金が流入し、亀裂周囲に銀が付着することが確認された。そのため、金流入現象の発生を起因として、様々な金属をガラス内部に導入できる可能性がある。

<参考文献>

- 1) Souta Matsusaka et al., “Formation of a buried silver nanowire network in borosilicate glass by solid-state ion exchange assisted by forward and reverse electric fields”, Applied Physics Letters 105, 103102 (2014)
- 2) 川村拓史 他, ”電圧印加によるガラス内へのき裂形成及び金移動”, 精密工学会誌 Vol.88, No. 1 (2022)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 川村拓史, 松坂壮太, 原圭祐, 磯部浩巳
2. 発表標題 金属 / ガラスへの電圧印加によるガラス内金属析出現象および金流入現象の解明
3. 学会等名 電気学会研究会 電子材料研究会 次世代デバイス応用へ向けたエコシステム材料の合成・物性評価（招待講演）
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------