

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 12 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560125

研究課題名(和文) 固体イオン交換法によるガラス中への金属微粒子分散過程の解明とレーザ加工への応用

研究課題名(英文) Dispersion process of metal nanoparticles in glass substrate prepared by electric field-assisted solid-state ion exchange

研究代表者

松坂 壮太 (MATSUSAKA, Souta)

千葉大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：30334171

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：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ホウケイ酸ガラス中に金属ナノ微粒子を分散させた。このガラスに対して熱処理を行った結果、微粒子が凝集し、特に紫外域での吸収特性が向上した。一方、ガラス中でのイオンの拡散・ドリフト理論に基づき、イオン交換プロセスの数値解析を行った結果、添加深さの正確な推定が可能となり、推定された添加深さはレーザ加工特性の向上領域とよく一致していた。また銀の添加後に、添加時とは逆方向の電圧印加を行うことによって、ガラス中に銀ナノワイヤで構成される薄層が析出した。この析出相は高い電気伝導性を有しており、ガラス中に埋設された導電路として動作することが確認された。

研究成果の概要(英文)：Metal nanoparticles were dispersed in borosilicate glass by electric field-assisted solid-state ion exchange. The heat treatment for the particle-dispersed glasses provided the improvement in light absorption characteristics especially in ultraviolet range, due to the aggregation of metal particles. The numerical analysis on ion-exchange process based on the ionic drift-diffusion model enabled the accurate estimation of penetration depth of metal nanoparticles. The estimated penetration depth was well accorded with the area that had an excellent laser micro-machinability. On the other hand, a buried silver nanowire network in glass substrate was formed by applying voltage to silver doped glass in the opposite direction to the case of doping. We found that the precipitated silver layer had high conductivity and acted as an electrical circuit.

研究分野：生産工学・加工学

キーワード：ガラス イオン交換 ナノ微粒子 マイクロ加工 光学特性

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・レーザ加工法では微細精密加工が困難な材料である。一方、マイクロマシン、マイクロ流体デバイス、ディスプレイパネル基板等の精密機器の製作に際し、その微細加工技術が必要不可欠となっているのも事実である。そのため、レーザ加工関連技術に限定しても、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、加工技術の改良・開発に関して多数の研究が行われてきた。しかしこれらの方法は、いずれも加工装置が大掛かりで高価である上、加工方向に制約がある等の問題点も有している。本研究のアプローチ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で、遥かに簡便・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。

これまでの我々の研究により、電圧印加を併用した固体イオン交換法を用いて金属微粒子を添加・分散させたガラス基板は、光吸収率の向上と表面強化が図られ、レーザ加工特性が大きく向上することが知られている。その一方で、微粒子の分散形態と光学特性の関係が不明である点、金属添加深さの理論的予測が十分でない点、添加によって基板に若干の反りが生じる点といった問題点が明らかとなってきた。

2. 研究の目的

上述の背景から、本研究では以下の3点を研究目的として設定した。

(1) 金属微粒子の分散形態変化による光学特性制御：まず、固体イオン交換処理における金属微粒子形成過程に対する雰囲気温度の影響を明確化する。また微粒子分散後の熱処理等によって分散形態を変化させ、光学特性制御を図る。

(2) 固体イオン交換プロセスの解明と添加深さ予測システムの構築：金属微粒子を、ガラス内部の所望の位置に配置するため、イオン交換プロセスを正確にモデル化した数値解析手法を確立する。

(3) 添加時とは逆方向の電圧印加による反りの低減：ガラス表裏面から均等に金属添加を行うため、順・逆電圧の印加を試み、逆電圧印加が微粒子の分散形態、光学特性等に与える影響を検討する。

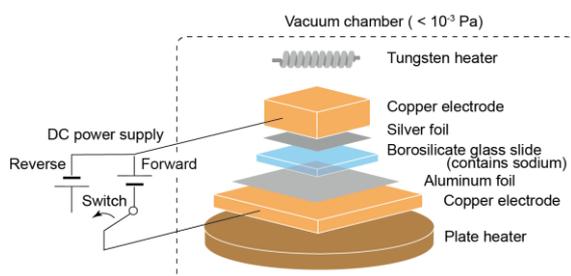


図1 固体イオン交換装置の構成

3. 研究の方法

本研究で用いる固体イオン交換法はガラス材料と各種金属材料を密着させた後、温度上昇と(金属側を陽極とした)電圧印加により、ガラス中のアルカリイオンを陰極側へ移動させるとともに、ガラス内部に金属イオンを導入する方法である(実験装置の概略を図1に示す)。供試材料として、ホウケイ酸ガラス(Schott, Borofloat 33, $25 \times 25 \times 1.1 \text{ mm}^3$)と銀および銅箔(いずれも板厚: 0.01 mm)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銅電極間に設置し、昇温および 10^{-3} Pa 以下まで真空排気後、金属箔側を陽極として直流電圧印加を行った。雰囲気温度および印加電圧は、それぞれ 623 K , 100 V とした。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: JASCO, V-550)にて測定した。また、ガラス表面近傍の断面観察には、走査型電子顕微鏡(SEM: JEOL JSM-840A)および透過電子顕微鏡(TEM: JEOL JEM-2100F)を使用し、断面深さ方向の元素分析には、電子プローブマイクロアナライザ(EPMA: JEOL JXA-8900)を使用した。

4. 研究成果

(1) 金属微粒子の分散形態変化による光学特性制御

金属添加によるガラスの光学特性変化の要因を明らかにするため、UV-VISを用いて金属添加ガラスの光透過率を測定するとともに、TEMを用いてガラス中の金属添加領域を観察した。電圧印加時間を 21.6 ks とした銀および銅添加ガラスの透過率曲線を図2に示す。同図より、金属添加ガラスでは未添加ガラスに比べて、紫外域での吸収率が高いことがわかる。一方、これらのガラス表面近傍でのHAADF-STEM像を図3に示す。図中の白点が金属微粒子を示している。 50 nm 四方の範囲での粒度分布を調査した結果、銀および銅微粒子の大きさは、粒径 $2 \sim 6 \text{ nm}$ のものが大半であった。現状では、金属イオンから金属微粒子への成長過程および、光吸収特性との関係はまだ明らかではないが、微粒子の生成に伴って透過率曲線が長波長側(右方向)へシフトしていることから、イオン交換後に急

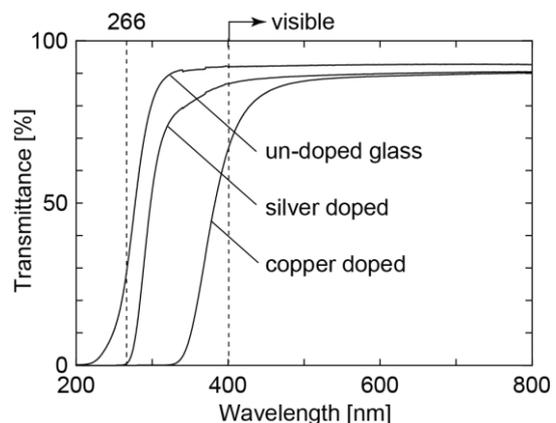


図2 銀および銅添加ガラスの透過率曲線

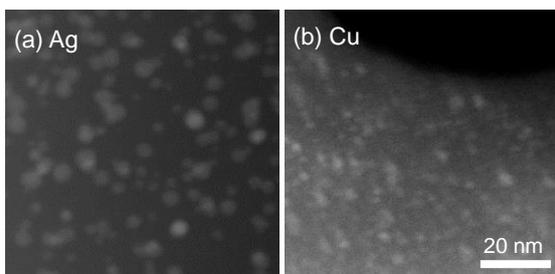


図3 銀及び銅添加領域の HAADF-STEM 像

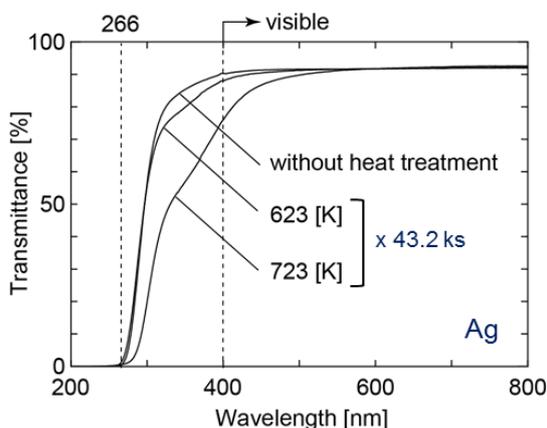


図4 熱処理後の銀添加ガラスの透過率曲線

冷処理を行うことによって、透過率曲線は短波長側へ、熱処理を行うことによって長波長側へシフトできるものと予想した。そこでまず、銅添加ガラスをイオン交換直後に急冷し、微粒子の分散形態および光学特性を検討した。その結果、微粒子の形状、透過率曲線のいずれにおいても、徐冷試料との差異は認められなかった。したがって、ガラス中に添加された金属イオンは電圧印加終了と同時に微粒子として生成するのではなく、電圧印加の時点で既に形成されていることが示唆された。一方、金属微粒子を成長させる目的で銀添加ガラスに熱処理を施し、微粒子径および光沢特性の変化を調査した。熱処理温度は 623 K または 723 K、時間はいずれの場合も 43.2 ks とし、処理は大気中で行った。図4に、熱処理後の銀添加ガラスの透過率曲線を示す。同図から分かるように、熱処理後の銀添加ガラスでは、紫外域での吸収率が高くなり、それに伴い可視域での透過率が減少している。特に 723 K で熱処理を施した銀添加ガラスにおいて、300~400 nm の領域に特徴的な傾きの変化が認められた。このような光学特性変化の原因を調査するため、熱処理後のガラス表面近傍の TEM 観察を行った。図5に、熱処理前後の銀添加ガラスの HAADF-STEM 像を示す。同図(a)は熱処理前、(b)、(c)はそれぞれ 623 K、723 K で熱処理を施した銀添加ガラスである。同図(a)と(b)、(c)を比較すると、熱処理前後で銀微粒子個々の粒径はほとんど変化していないことがわかる。一方で、723 K で熱処理を行った銀添加ガラス(同図(c))において、銀微粒子が凝集したとみられる領域が観察された。図5(d)に、723 K で熱処理を行った銀添加ガラスをより低倍率で観察

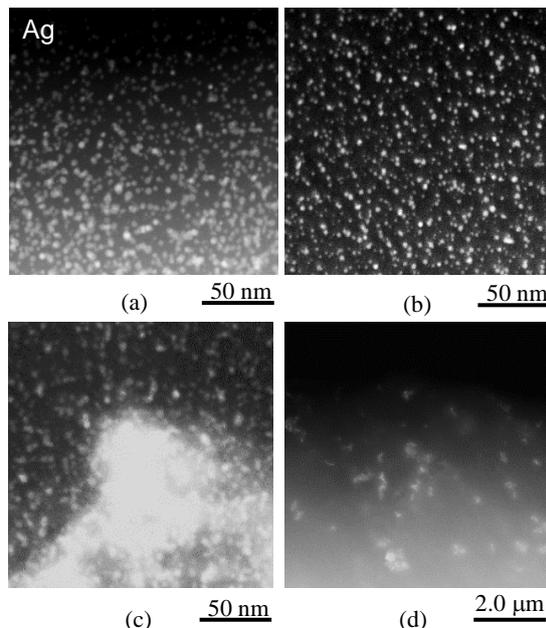


図5 熱処理前後の銀添加領域の HAADF-STEM 像。(a) 熱処理前、(b) 623 K、(c) 723 K、(d) (c)の低倍率像。

した場合の HAADF-STEM 像を示す。同図から、銀微粒子が凝集したとみられる領域が広範囲に分布していることがわかる。また、このような領域は熱処理前や、623 K で熱処理を行った試料には見られなかった。723 K で熱処理を行った銀添加ガラスにおいて、透過率の変化が大きく表れたのは、銀微粒子の凝集によるものと考えられる。このように金属添加後のガラスに対する熱処理では、微粒子個々の粒径拡大を行うことは困難であった。そのため現在、金属添加領域に対する短パルスレーザ照射処理を行うことで、微粒子個々の粒径拡大を試みている。

(2) 固体イオン交換プロセスの解明と添加深さ予測システムの構築

直流電圧印加によって陽極側からガラス内に浸入した金属イオンは、濃度勾配による拡散と、電場によるドリフトによって陰極側へ移動する。金属箔とガラスの接触幅に比べて板厚が十分に小さく、板厚方向のみを考慮した1次元モデルによる解析が可能であると仮定すると、直流電場 E が x 軸方向に作用する場合のイオンの拡散・ドリフト挙動は式①の Nernst-Planck 方程式で表される。

$$J_i = -D_i \frac{q}{kT} EC_i - D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (i = A, B) \quad \text{①}$$

ここで、 A 、 B はそれぞれ、添加金属(銀または銅)イオンおよびガラス中のアルカリ(ナトリウム)イオンを表す。また、 J はイオン流束、 D は拡散係数、 C はイオン濃度、 q はイオン電荷である。また、金属添加領域での金属イオンとナトリウムイオンの濃度の総和は、未添加ガラス中でのナトリウムイオン濃度 C_0 に常に等しい。すなわち、

$$C_A + C_B = C_0 \quad \text{②}$$

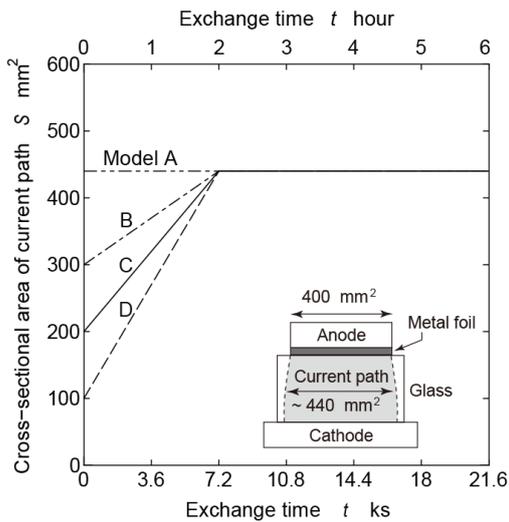


図6 通電面積の変化モデル

である。また、電圧印加時の通電面積変化を考慮するとともに、その際の電流の実測値を計算に取り込むことで、個々の試料に対して正確に添加深さを推定可能な解析モデルを作成した。なお、通電面積の変化挙動を実験的・理論的に求めることは困難であるため、図6のように変化するものと仮定した。

図7に、銀添加ガラスにおける添加深さの計測値と、通電モデルA~Dを仮定して計算された添加深さの比較を示す。同図では横軸が添加深さの測定値、縦軸が計算値であり、図中の傾き1の直線に近いほど正確な推定が行われたことを示している。図7から分かるように、この場合、モデルCを仮定した場合に最も精度の高い推定が可能となっている。そこで、図7に示したものは別の試料に対して、添加深さの推定および紫外線ナノ秒レーザー（波長：266 nm、パルス幅：6 ns、フルエンス：2.2 J/cm²）を用いた加工実験を行った。添加金属は銀、電圧印加時間は21.6 ksとし、モデルCを用いて添加深さを推定したところ、161 μmとなった。これまでの研究により、金属添加領域とレーザー加工特性の向上領域は概ね一致することが知られており、この試料においては表面からおよそ160 μmの深さまで良好な加工特性を有するものと予想される。図8にレーザー照射回数と除去深さの関係を示す。同図より、900パルスまでは、一定の加工レート（除去深さ/照射回数）で除去深さが増加しており、また深さのばらつきも極めて小さいことが分かる。これに対し、1000パルス以降、加工レートが大きく変化し、深さのばらつきも非常に大きくなっている。このようなレーザー加工特性の急激な変化は、除去深さ約160 μmを境界に生じており、この値は数値計算によって予想された添加深さに、よく一致している。すなわち、加工深さが金属イオンの未添加領域に達したため、加工底面付近では割れや欠けを生じやすい元のガラスの特性が現れたものと考えられる。したがって本研究で提案した手法は、添加深さの推定に十分利用可能である。

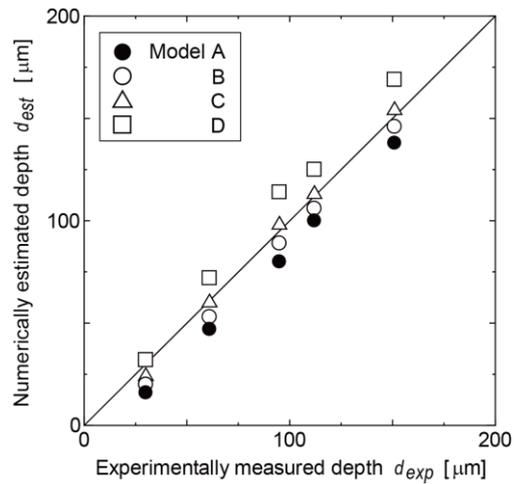


図7 銀添加深さの実測値と計算値の比較

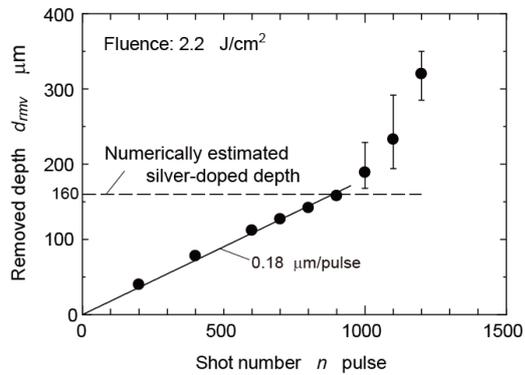


図8 レーザ照射回数と除去深さの関係

(3) 添加時とは逆方向の電圧印加による反りの低減

図1に示したように、本研究で作製される金属添加ガラスは、金属箔と接する表面側のみの片側添加となっている。そのため、添加面側に体積膨張が生じ、添加面側を凸とした若干の反りが生じる。反り量は、今回の実験で使用した25 mm角のガラス基板の場合、ガラス中央と端部で約10 μmであった。このような反りを低減するためには、両面からの金属添加が有効であると考えられるため、ガラス基板の上下に銅箔を設置し、まず上面側を陽極とした電圧印加（以後、順電圧と呼ぶ）を行った後、下面側を陽極とした電圧印加（以後、逆電圧）を行った。

図9に金属添加前、順電圧を10.8 ks印加、順・逆電圧印加をそれぞれ10.8 ksとした場合の、ガラスの外観を示す。なお、順・逆電圧を交互に印加した結果、ガラス中央部と端部との差異は1 μm以下となり、反り量の低減については、有効性が認められた。しかし、図9から分かるように、順電圧のみを印加した場合には、ガラスは概ね透明性を維持しているのに対し、これに逆電圧を印加することによって、ガラス中に銀色の金属相の析出が認められた。なお、逆電圧印加後のガラス基板を60%硝酸に浸漬したが特段の変化は認められず、この相はガラス内部に埋設されていると考えられる。そこでガラス断面のSEMおよびTEM観察を行った。結果を図10に示す。

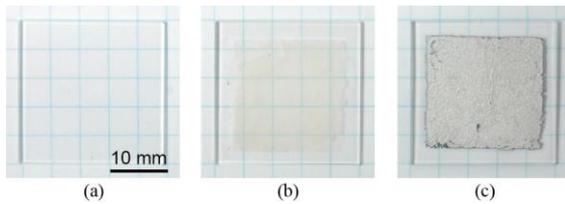


図 9 順・逆電圧印加によるガラス内析出物の生成 (銀添加ガラス). (a) 添加前, (b) 順電圧印加後, (c) 逆電圧印加後のガラスの外観.

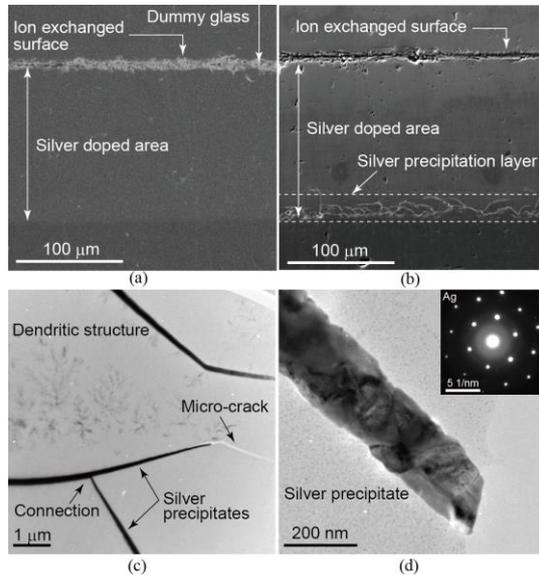


図 10 順・逆電圧印加によるガラス内析出物の電子顕微鏡観察結果. (a) 順電圧印加後および(b) 逆電圧印加後の断面 SEM 像, (c), (d) 逆電圧印加後の断面 TEM 像.

す。図 10 (a)に示すように、順電圧印加後にはガラス内部に新たな相の析出は認められないが、逆電圧印加後 (同図(b)) では、銀添加領域の最深部に多数の線状の析出物が認められた。TEM 観察の結果 (同図(c)および(d))、この線状の析出物は直径が 300 nm 以下であり、電子線回折パターンから純銀であることが確認された。

図 9 から分かるように、この析出相は、電極として使用した銀箔の形状がそのままガラス内部に転写されている。そこで図 11 (a)に示すような配線状の銀箔を使用してガラス内部への配線の埋設を試みた。結果を図 11 (b)に示す。この図から分かるように、使用した箔の形状が正確に転写されている。したがって、この析出現象を利用することによって、ガラス内部配線技術への展開が期待される。そこで、図 11 (c)に示すように、配線の両端を切断した後、銀蒸着により電極を形成し、この回路の抵抗測定を行った。その結果、抵抗値は約 20Ω となり、金属相の幅、長さ、厚さをそれぞれ、2 mm, 120 mm, 200 nm と仮定すると、抵抗率は $66.7 \text{ n}\Omega$ となった。これは純銀の抵抗率の文献値 $16.3 \text{ n}\Omega$ の約4倍であり、電極とプローブの接触抵抗等を勘案すると、製作された回路が十分に高い電気伝導率を有していることを示している。なお、図

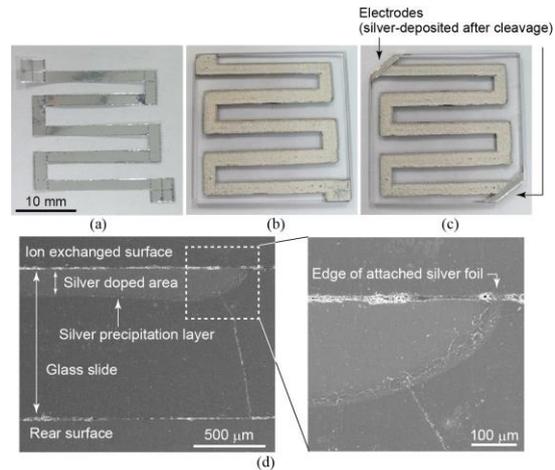


図 11 順・逆電圧印加によるガラス内部への回路形成. (a) 添加に使用した銀箔, (b) ガラス内部に形成された回路, (c) 回路端部への電極形成, (d) 回路状析出物の断面 SEM 像.

11(d)に示すように、ガラスと銀箔の接触端部において、銀添加領域に沿って析出物がガラス表面に露出している。このような析出物が形成されるメカニズムは明らかではないが、銀箔との接触端部付近のガラス中に含有される銀イオンが電極から供給された電子によって還元されながら添加領域の最深部に沿って広がったものと推定される。この点については、現在も析出メカニズムの解明を目指して検討を進めている。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- (1) S. MATSUSAKA, N. MAEHARA, H. HIDAI, A. CHIBA, N. MORITA & T. ITOI, "Formation of a buried silver nanowire network in borosilicate glass by solid-state ion exchange assisted by forward and reverse electric fields", *Appl. Phys. Lett.*, **105**,103102 (2014). (査読有), DOI: 10.1063/1.4895521
- (2) S. MATSUSAKA, T. NOMURA, H. HIDAI, A. CHIBA & N. MORITA, "Transmittance properties and TEM observation of metal doped glass by field-assisted ion exchange", *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **61**, 012011 (2014). (査読有), DOI: 10.1088/1757-899X/61/1/012011
- (3) 松坂壮太, 小早川友子, 比田井洋史, 森田昇, 「固体イオン交換法によるレーザ加工用ガラスの開発 —ガラス中での金属イオンの拡散・ドリフト挙動の数値解析—」, *精密工学会誌*, **79**, 455-459 (2013). (査読有), DOI: 10.2493/jjspe.79.455

[学会発表] (計 4 件)

- (1) 野村孟嗣, 松坂壮太, 比田井洋史, 千葉明, 森田昇, 「金属添加ガラス中の金属微粒子の存在形態に関する研究」, 2014 年精密工学会春季大会, 東京 (2014).

(2) 野村孟嗣, 松坂壮太, 比田井洋史, 森田昇, 千葉明, 「固体イオン交換法によるレーザー加工用ガラスの開発」, 20th Symp. on Microjoining and Assembly Technology in Electronics, 横浜 (2014).

(3) T. NOMURA, S. MATSUSAKA, H. HIDAI, N. MORITA & A. CHIBA, "TEM observation of metal nanoparticles in borosilicate glass doped by field-assisted ion exchange", Intl. Symp. on Interfacial Joining and Surface Technology (JST2013), Osaka (2013).

(4) 野村孟嗣, 小早川友子, 松坂壮太, 比田井洋史, 森田昇, 「金属添加ガラス中の金属微粒子の存在形態に関する研究」, 日本機械学会 第 20 回機械材料・材料加工技術講演会, 大阪 (2012).

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称: ガラス基板内に金属層を埋設する方法, 金属層が埋設されたガラス基板を製造する方法, 及び, 金属層が埋設されたガラス基板

発明者: 松坂壮太, 前原直友, 森田昇, 比田井洋史, 千葉明

権利者: 国立大学法人 千葉大学

種類: 特許

番号: 特願 2014-132494

出願年月日: 平成 26 年 3 月 4 日

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.cats-lab.com/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松坂 壮太 (MATSUSAKA, Souta)

千葉大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 30334171

(2) 研究分担者

森田 昇 (MORITA, Noboru)

千葉大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 30239660

比田井 洋史 (HIDAI, Hirofumi)

千葉大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 60313334