

平成 30 年 5 月 16 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05712

研究課題名(和文) 固体イオン交換法によるガラス中での金属層析出過程の解明と微細配線技術への応用

研究課題名(英文) Formation process of metal precipitation layer in glass substrate by solid-state ion-exchange method, and application to fine electrical wiring

研究代表者

松坂 壮太 (Matsusaka, Souta)

千葉大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：30334171

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、順・逆電圧印加を併用した固体イオン交換法によってガラス内部に形成される銀結晶の析出メカニズムを明らかにするとともに、析出層のガラス内部微細配線への適用を試みた。析出物の成長プロセスの観察結果から、順電圧印加によってガラス内部に添加された銀イオンが、逆電圧印加によって還元されて析出物を形成することが分かった。また、銀とナトリウムの交互添加や銀ナノインクによる供給源の微細化等の手法により、ガラス内部に多層配線の形成や線幅0.1 mm以下の微細配線の形成が可能となった。

研究成果の概要(英文)：We tried to understand the precipitation mechanisms of silver crystal formed by solid-state ion exchange method assisted with forward/reverse voltage applications. The application of the precipitation layer to internal electrical wiring was also examined. The observation results showed that the silver precipitates developed during reverse voltage application by the electrical reduction of silver ions which were doped with forward voltage application. The reverse voltage application after repeated doping of silver and sodium ions enabled to form multi-layered silver wiring in the glass substrate. We also formed fine internal electrical paths below 0.1 mm of line width by using printed silver nano-ink as a silver ion source.

研究分野：生産工学・加工学

キーワード：固体イオン交換 ガラス 銀 内部配線

1. 研究開始当初の背景

ガラスは化学的安定性、透明性、機械的特性、電気絶縁性等に優れ、工業的にも広く用いられる材料の1つである。我々はこれまで、ガラス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（以下、順電圧と呼ぶ）によって、ガラス内部に金属イオンを導入する手法について検討を行ってきた。この研究過程において、銀（以下 Ag）イオンを添加した後のガラスに対して添加時とは逆極性の電圧印加（以下、逆電圧）を行った場合、ガラス中に Ag の薄層が析出することを発見した。この析出物は高い電気伝導性を有していることから、ガラス内部微細配線としての利用が考えられる。その実現のためには、析出メカニズムを明らかにするとともに、ガラス内部の任意の位置に、所望の形状の金属層を析出させる手法の開発が必要である。

2. 研究の目的

上記のような背景から、本研究では種々の電圧印加条件におけるイオン添加・析出物成長過程を実験的・理論的に明らかにすることで析出物の形成位置制御を実現し、ガラス内部への微細配線形成技術として確立することを目的とした。

3. 研究の方法

図1に固体イオン交換装置の模式図を示す。供試材料として、ホウケイ酸ガラス(Schott, Borofloat 33, 25 x 25 x 1.1 mm<sup>3</sup>)と Ag 箔（ニラコ、純度：99.95%，箔厚：0.01 mm）を用いた。これらのガラスと Ag 箔を高真空チャンバ中の銅電極間に設置し、623 K までの昇温および 10<sup>-3</sup> Pa 以下まで真空排気後、Ag 箔側を陽極として順電圧印加を行い、ガラス中に Ag イオンを添加した。その後、電圧の正負を反転させて逆電圧印加を行い、ガラス中に Ag を析出させた。

上述のように、本研究では Ag 析出物の形成メカニズムの解明と、ガラス内部微細配線への応用を目的としており、主として以下の3点に関する研究を実施した。

(1) Ag 析出物形成プロセスの観察

所定の順電圧印加条件で Ag イオンを添加した後、逆電圧印加時間を変化させて実験を行い、Ag 析出物の成長過程を観察した。イオン交換条件を表1に示す。析出物の観察

は光学顕微鏡、および走査透過電子顕微鏡を使用した。

(2) 繰返し添加による析出物の多層化

Ag イオン添加後に、ソーダ石灰ガラス（松波硝子工業、板厚：1.0 mm）をナトリウム（以下 Na）イオン供給源として利用して添加を行い、ガラス内部に Ag と Na がそれぞれリッチな多層構造を形成した。その後、再度 Ag イオンを添加した後、各層に対して同時に逆電圧印加を行い、Ag 析出物層の多層化を試みた。イオン交換条件を表2に示す。

(3) Ag ナノインクをイオン供給源とした微細配線の形成

Ag 析出物を微細配線として利用するためには、ガラス基板表面のイオン供給源自体を微細化する必要がある。そこでインクジェットプリンタを用いて Ag ナノインクでラインパターンを形成した後、添加・析出処理を行った。イオン交換条件を表3に示す。また、Ag イオン添加領域の拡がりを検討するため、イオンの拡散・ドリフト挙動の2次元数値解析を実施した。

4. 研究成果

(1) Ag 析出物形成プロセスの観察

図2に逆電圧印加時間の経過に伴う Ag 析出物の変化を示す。図2(a)~(c)より、ガラス内部に析出した 10 μm 程度の Ag 結晶が逆電圧印加時間の増加により花卉状に成長、最終的に Ag 層を形成していることが分かる。また同図(d)~(f)より、試料表面付近に形成した Ag 結晶が逆電圧印加時間の増加により添加深さ方向に成長し、Ag 添加領域/非添加領域の界面付近で Ag 層を形成していることが分かる。

これまでの研究から、ガラスに Ag イオンを添加すると、Ag 添加領域内に直径 10 nm 以下の Ag 微粒子が形成されることが判明しており、逆電圧の印加により Ag 微粒子が凝集し Ag 析出物を形成している可能性が考えられる。逆電圧印加前後の Ag 微粒子の存在形態の変化を明らかにするため、析出物近傍を TEM および HAADF-STEM によって観察した結果を図3に示す。図3より Ag 結晶の周辺に粒径 3~5 nm 程度の Ag 微粒子が存在していることが分かる。順電圧のみを印加した場合の Ag 微粒子の粒径は最大で 5 nm 程度であり逆電圧印加後もそれ以上の大きさの微粒子は認められないことから、逆電圧印加時

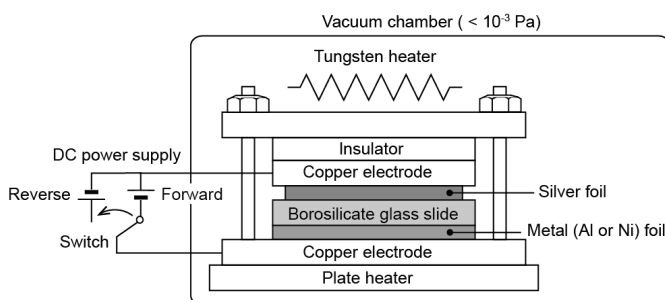


図1 固体イオン交換装置の模式図。

表1 固体イオン交換条件（析出挙動）。

Forward voltage [V]	200
time [s]	10800
Reverse voltage [V]	100, 200
time [s]	30 ~ 32400
Temperature [K]	623

表2 固体イオン交換条件 (多層添加・析出).

	Ag	Na
Forward voltage [V]		400
time [s]	3600, 5400	5400
Reverse voltage [V]		200
time [s]		3600
Temperature [K]		623

表3 固体イオン交換条件 (微細配線).

Forward voltage [V]	200
time [s]	3600
Reverse voltage [V]	200
time [s]	3600
Temperature [K]	623

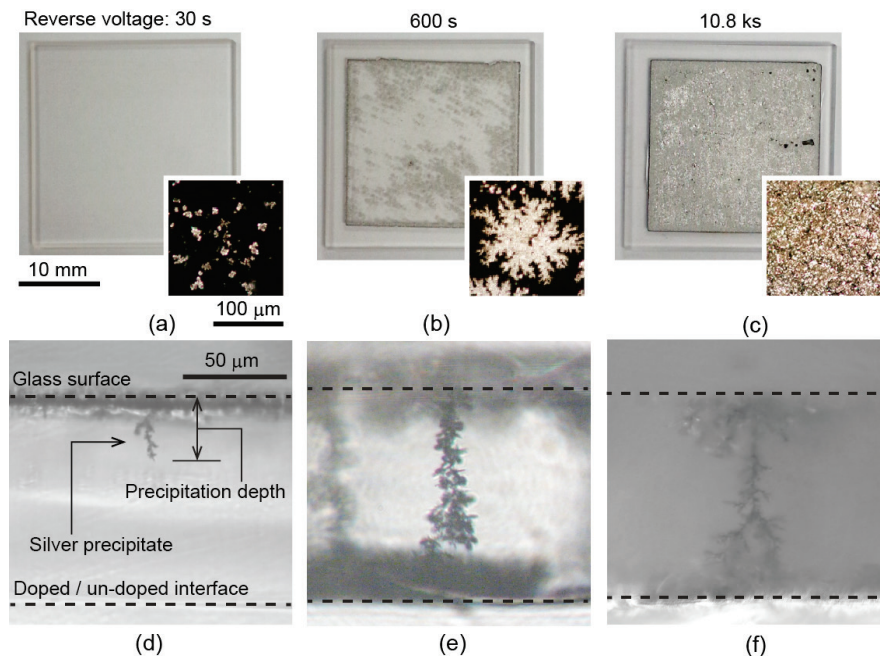


図2 逆電圧印加に伴う Ag 析出物の成長. (a), (d): 30s, (b), (e): 600s, (c), (f): 10.8ks. (a)~(c): 外観, (d)~(f): 断面写真.

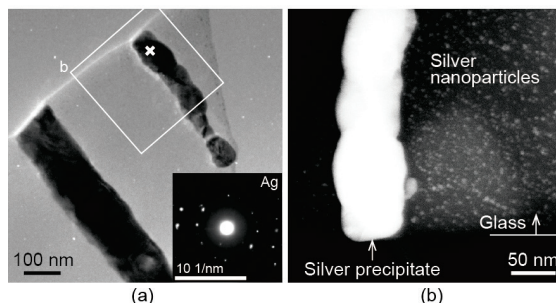


図3 析出物の透過電子顕微鏡写真.

に Ag 微粒子は凝集していないと考えられる.

Ag 析出物が Ag 微粒子の凝集によるものでないとする、もう 1 つの仮説として、Ag 添加領域内に存在する Ag イオンが、陰極から流入する電子によって還元されることにより Ag 析出物が形成された可能性も考えられる. そこで、Ag 析出物形成時の陰極の影響を明らかにすることを目的として陰極の形状を変化させて実験を行った. ガラス表面全体に Ag イオンを添加した後、陰極の形状を口の字型のものに変更することで陰極と接触する領域/非接触の領域に分けた上で逆電圧を印加した. 図4に試料の外観を示す. 同図(d), (e)より電極接触領域では試料表面から成長する Ag 析出物が見られる一方、電極非接触部では試料表面における Ag 析出物は認められなかった. このことから Ag 析出物

形成には陰極と Ag 添加領域の接触が必要であると考えられる. したがって試料内部の Ag イオンと陰極から供給される電子が還元反応を起こすことにより Ag 析出物が形成・成長していることが示唆された.

## (2) 繰り返し添加による析出物の多層化

図5に Ag, Na, Ag のイオン添加を行ったガラス断面の EPMA 面分析結果を示す. ここで同図(a)は切断面の模式図であり、同図(b)~(d)の分析位置を示している. これらの図から分かるように、イオン添加を受けた回数によって、Ag イオンのみが添加された領域 (領域 I)、Ag イオン添加後に Na イオンが添加された領域 (領域 II)、さらに 2 回目の Ag イオンが添加された領域 (領域 III) の 3 つの領域が明瞭に判別された. 図5(b)から分かるように、領域 I ではガラス表面から約 100  $\mu\text{m}$  の深さまで Ag イオンが添加されている. また、Ag イオン添加領域には Na イオンはほとんど存在せず、ガラス中に含有されていた Na イオンが概ね Ag イオンに置換されたことを示している. 同図(c)から分かるように、領域 II では Ag イオンの添加領域は 150~185  $\mu\text{m}$  の深さに移動し、表面から約 150  $\mu\text{m}$  の範囲に Na が分布している. この結果から、ソーダ石灰ガラスから供給された Na イオンがホウケイ酸ガラス表面に添加され、Ag イオンを深さ方向に押し出したものと推察され

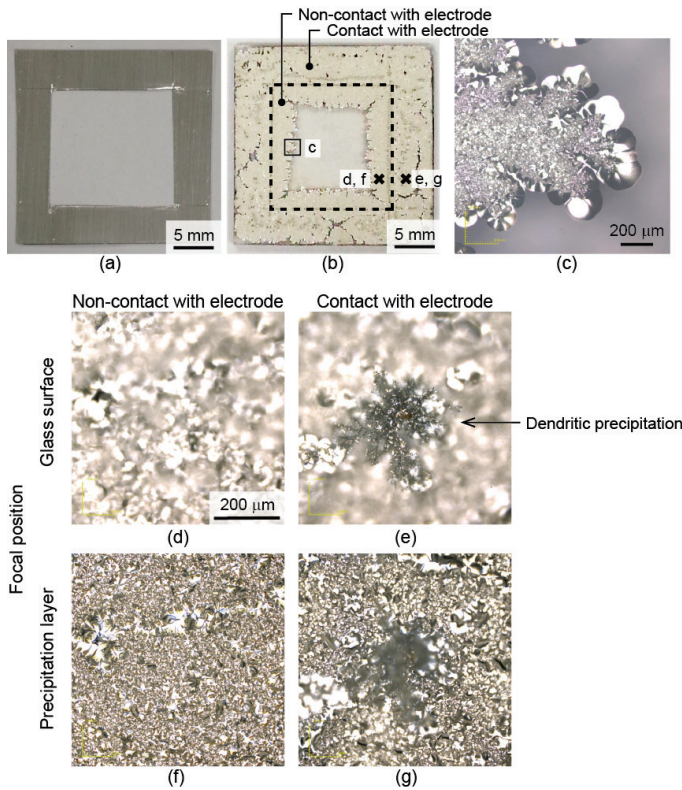


図4 ロの字型陰極を用いた場合の析出物形成挙動。(a) 使用電極, (b) 析出物外観, (c)~(g) (b)の各部の拡大写真。(d), (e)と(f), (g)は同じ箇所について焦点を変化させて撮影したもの。

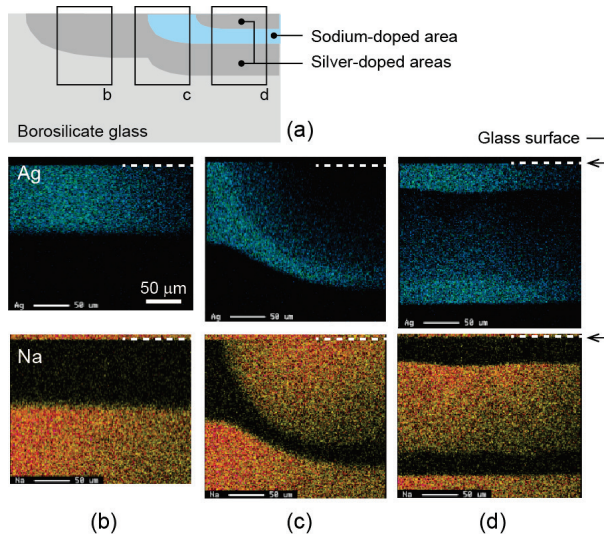


図5 AgとNaを添加したガラス断面のEPMA面分析結果。(a) 分析位置の模式図, (b)~(d) (a)の各部の分析結果

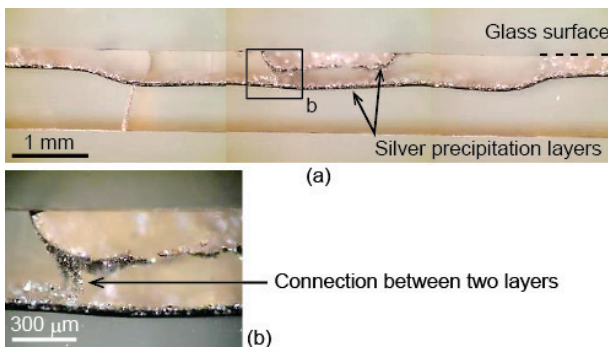


図6 繰り返し添加によって形成した2層のAg析出物。(a) 断面写真, (b) (a)の黒枠内の拡大写真。

る。さらに Ag イオンを添加した同図(d)では、2 回目に添加された Ag イオンはガラス表面から平均して  $35\ \mu\text{m}$  の範囲に分布しており、この領域に存在した Na イオンは概ね Ag イオンによって置換されている。ここで、Ag イオンが存在する領域に Na イオンを添加する場合とその逆の場合で、各イオンの分布に差異が認められた。すなわち、あらかじめ Ag イオンを添加された領域に対して Na イオンを添加した場合、各イオンの添加領域間の界面が不明瞭となっている。これに対して、あらかじめ Na イオンが添加された領域に対して Ag イオンを添加した場合、各イオンの添加領域間の界面は非常に明瞭である。このような分布の差異は、Ag イオンと Na イオンのガラス中での拡散速度の違いに起因するものと考えられる。以上の結果は、Ag イオンと Na イオンを交互に添加した場合、部分的には両者の混合領域が形成されるものの、Na イオンの添加領域厚さが十分にあれば、2 つの Ag イオン添加領域を Na イオン添加領域によって分離した多層構造を形成できることを示している。

そこで、Ag, Na, Ag の3層のイオン添加領域を有したガラス基板に対して、逆電圧印加による Ag 析出物の形成を試みた。ここでは析出物形成を促進するため、Ag 添加ガラスと下側電極の間に Na 供給を目的としたソーダライムガラス (Na 添加の際と同じもの) を挿入して実験を行った。図6に逆電圧印加後のガラス試料の断面写真を示す。同図(a)から分かるように、第1層目は表面から約  $200\ \mu\text{m}$  の位置に、第2層目は表面から約  $460\ \mu\text{m}$  の位置に形成されており、それぞれの Ag 析出物層は Na イオン添加領域によって分離されている。そこで、これらの2層の Ag 析出物層に対して導電性の確認を行った。その結果、第1, 2層の電気抵抗はそれぞれ、 $340\ \Omega$ ,  $25\ \Omega$ であり、またそれぞれの層の間では  $2.8\ \text{k}\Omega$ であった。第1層と第2層との間の抵抗値は各層のそれに比べてはるかに大きいものの、十分な絶縁を実現するには至らなかった。これは、図6(b)に示されるように、2つの層の間に局所的な析出物形成が生じ、電気的接点を有したためであると考えられる。今後の課題として Na 添加領域の厚さを増加させるなどの手法を検討する必要がある。

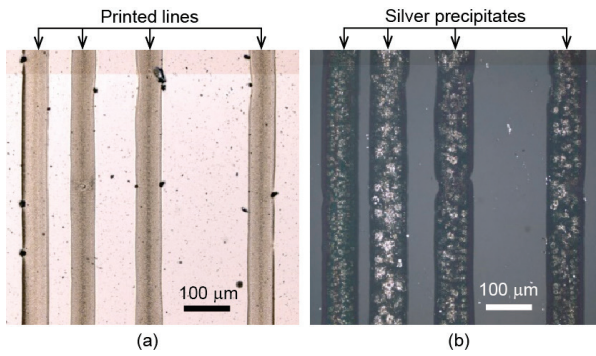


図7 固体イオン交換前後のガラス上面写真. (a) 印刷・焼成後の配線パターン, (b) ガラス内部配線.

表4 数値解析条件

Diffusion coefficient $D_{Ag}, D_{Na}$ [ $m^2/s$ ]	$1.0 \times 10^{-15}, 1.0 \times 10^{-14}$
Ionic density $C_0$ [ $m^3$ ]	$1.95 \times 10^{27}$
Time step $\Delta t$ [s]	1
Grid size $\Delta x, \Delta y$ [ $\mu m$ ]	1
Temperature $T$ [K]	623
Applied voltage $V_0$ [V]	200
Time $t$ [s]	3600
Boltzmann constant $k$ [J/K]	$1.381 \times 10^{-23}$
Ionic charge $q$ [C]	$1.602 \times 10^{-19}$

### (3) Ag ナノインクを用いた微細配線の形成

これまでの実験では、Ag 供給源として銀箔を使用してきたが、ガラス内部に微細配線を形成するためには、Ag 供給源を微細化する必要がある。線幅 1 mm 以下の配線を形成することが困難となった。そこで Ag ナノ微粒子を分散させた溶媒（以下 Ag ナノインク）をガラス表面に印刷・焼成し、Ag 供給源として使用した。図7にイオン交換処理前後の配線の外観を示す。同図(a)は焼成後順電圧印加前であり、(b)は逆電圧印加後である。両図から、Ag ナノインクを Ag 供給源とした場合であっても、ガラス内部に Ag 析出物が形成されていることが分かる。ただし、図中の点線位置での線幅の平均は、処理前が  $55.5 \mu m$ 、処理後が  $89.0 \mu m$  であり、Ag の拡散に起因する添加領域の染み出しによって  $33.5 \mu m$  の線幅の拡大が認められた。この添加領域の染み出しは Ag 析出物の微細配線形成の際に、配線短絡の原因となる恐れがある。したがって、Ag 析出物による配線を行うためには、Ag 添加領域間に十分な間隔を確保する必要がある。なお、Ag 析出物は、添加領域と未添加領域の境界面上に形成されることから、Ag 析出領域を把握するためには、Ag 添加領域を把握すればよい。

そこで、Ag 添加プロセスの 2 次元数値解析を実施し、添加領域の把握を試みた。電場の作用するガラス中でのイオンの拡散・ドリフト挙動は次の Nernst-Planck 式で表される。

$$J_{Mi} = -D_M \frac{q}{kT} E_i c_M - D_M \frac{\partial c_M}{\partial i} \quad (1)$$

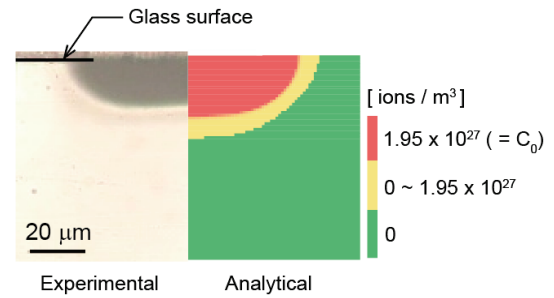


図8 実験と解析による添加深さの比較

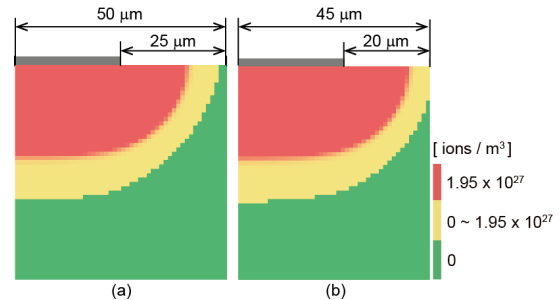


図9 隣接する添加領域の干渉.

(a) ピッチ:  $50 \mu m$ , (b)  $40 \mu m$ .

ここで、 $J_{Mi}$  はイオン M (Ag または Na) の  $i$  方向の流束、 $D_M$  はイオン M の拡散係数、 $q$  は電気素量、 $k$  はボルツマン定数、 $T$  は温度、 $E_i$  はガラス内部電場の  $i$  方向成分、 $c_M$  はイオン M の濃度である。また、ガラス内部での電気的平衡を維持するため、以下の関係が成り立つ。

$$c_{Ag} + c_{Na} = c_0 \quad (2)$$

ここで  $c_0$  は、イオン交換処理前のガラス中に含まれていた Na の濃度である。Laplace の式 (3) を解くことによって順電圧印加直後の電位分布を計算し、これを初期条件として Ag イオンの添加プロセスを解析した。

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} = 0 \quad (3)$$

解析条件を表4に示す。なお、ここでは示していないが、印刷・焼成後のガラス断面の観察結果から、Ag ナノインクの平均塗膜厚さを  $1 \mu m$  とし、ガラス中に添加された Ag イオンの総和が、塗布したインク中の Ag イオンの総和を超えた時点で解析を終了した。

表4の条件で解析を行った場合の Ag イオン濃度の計算結果を、同条件での実験結果と併せて図8に示す。同図から、実験と解析による添加領域の差異は概ね  $2 \mu m$  程度であり、本解析が十分な妥当性を有していることが示された。そこで、配線ピッチを  $50$  および  $40 \mu m$  とした場合の添加領域を計算し、隣り合う添加領域の重畳の有無を検討した。計算結果を図9に示す。同図から分かるように、

ピッチが 50  $\mu\text{m}$  の場合、隣り合う添加領域間に若干のすき間が認められるのに対し、40  $\mu\text{m}$  の場合、添加領域が対称軸 (図 9(b)の右端) に到達している。すなわちこの場合、隣り合う添加領域が重なりを有することになり、この領域に Ag 析出物を形成すると、2本の配線が短絡することが予想される。したがって、このイオン交換条件下での最低配線ピッチは概ね 50  $\mu\text{m}$  であると判断できる。

本研究では、順・逆電圧印加を併用した固体イオン交換法によるガラス内部への Ag 析出メカニズムを検討した。その結果、ガラス内部に添加された Ag イオンが陰極から供給された電子に還元されることによって Ag 析出物が形成・成長していることが示された。また、Ag と Na イオンを交互に添加した後に、逆電圧を印加することによって、Ag 析出物層の多層化を可能とした。また、Ag ナノインクをイオン供給源として利用することによって、ガラス内部に微細 Ag 配線を形成することが可能となった。今後はガラス内部でのイオンの拡散・ドリフト挙動を、より精密に制御することによって、配線の微細化・多層化を進める計画である。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 1 件)

(1) 鈴木隆太, 川村拓史, 松坂壮太, 比田井洋史, 千葉明, 森田昇, 「電圧印加を併用した固体イオン交換法によるガラス内部への多層電気伝導路の形成」, 精密工学会誌, 印刷中.

〔学会発表〕 (計 7 件)

(1) H. KAWAMURA, S. MATSUSAKA, H. HIDAI, A. CHIBA, N. MORITA, "Formation of Buried Electric Circuit in Glass by Metal Doping Using Forward/Reverse Voltage Application", 2018 Intl. Conf. Smart Sci. (ICSS 2018), 京都 (平成 30 年 4 月).

(2) 川村拓史, 松坂壮太, 比田井洋史, 千葉明, 森田昇, 「固体イオン交換法によるガラス中での金析出メカニズムの検討とガラスの分離加工への応用」, 2018 年度精密工学会春季大会学術講演会, 東京 (平成 30 年 3 月).

(3) R. SUZUKI, S. MATSUSAKA, H. HIDAI, A. CHIBA, N. MORITA, "Formation of multilayer structure in borosilicate glass by electric field-assisted solid-state ion exchange", The 3rd Intl. Conf. Inventions (ICI 2017), 台湾 (平成 29 年 9 月).

(4) 川村拓史, 松坂壮太, 比田井洋史, 千葉明, 森田昇, 「順電圧/逆電圧印加を用いたガラス内への金属添加による電気伝導路形成」, 2017 年度精密工学会秋季大会学術講演会, 大阪 (平成 29 年 9 月).

(5) 鈴木隆太, 松坂壮太, 比田井洋史, 千葉明, 森田昇, 「電圧印加を併用した固体イオン交換法によるガラス中への多層構造の形成」, 2016 年精密工学会秋季大会講演会, 茨城 (平成 28 年 9 月).

(6) 青山拓樹, 松坂壮太, 比田井洋史, 千葉明, 森田昇, 「固体イオン交換法を利用したガラス内部への金属層形成」, 2016 年砥粒加工学会学術講演会, 兵庫 (平成 28 年 8 月).

(7) S. MATSUSAKA, H. AOYAMA, H. HIDAI, A. CHIBA, N. MORITA, "Precipitation process of silver nanowire in borosilicate glass by solid-state ion exchange assisted with forward and reverse electric fields", Intl. Conf. Process. & Manuf. Adv. Mater. (Thermec 2016), オーストリア (平成 28 年 6 月)

〔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・大学院工学研究院・准教授

研究者番号: 30334171

### (2) 研究分担者

森田昇 (MORITA, Noboru)

千葉大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号: 30239660

比田井洋史 (HIDAI, Hirofumi)

千葉大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号: 60313334