

令和 2 年 5 月 22 日現在

機関番号：12501

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2019

課題番号：18K18800

研究課題名（和文）金属ナノ析出物を利用した化学強化ガラスの新しい割断原理の提案と検証

研究課題名（英文）Development of novel cleavage technique of chemically strengthened glass using nano-precipitates formed by solid-state ion-exchange method

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） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、化学強化ガラス基板に対して、順/逆電圧を併用した固体イオン交換法によって微細金属析出物を形成し、この析出物を起点に生じる亀裂を所望の形状に進展させることによって、高速・高品質に基板を分割できる新規加工プロセスの開発を試みた。その結果、分割位置の制御には至らなかったものの、添加・析出金属として金を用いることによって、化学強化ガラスの数片への分割が可能となった。また、ガラス基板への亀裂形成には、順電圧印加による金と基板との間の接合部の形成が必須であることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、スマートフォン等のカバーガラスとして利用の急増している化学強化ガラス基板に対し、固体イオン交換法を適用することで、従来とは全く異なる原理に基づく分割法の提案を目指したものである。本研究課題では、その第1段階として、基板に亀裂を形成するために必要な加工方法や条件を明らかにした。今後の研究により亀裂の生成位置や進展方向を制御することが可能となれば、生産工程における時間・コストの削減に大きく寄与できるものと考えられる。

研究成果の概要（英文）：We proposed a novel cleavage technique of chemically strengthened glasses by the solid-state ion-exchange method assisted with forward/reverse voltage applications. When gold foil or coating were used as Au ion sources, cracks whose internal surfaces were partially covered with thin gold deposits occurred at the glass surface. For the crack generation, Au doping process by forward voltage application was required. It was also found that the Au/glass anodic joint at the glass surface was essential for the crack generation. Experimental results under various conditions showed that a chemically strengthened glass sheet could be divided into some fragments without being shattered. At present, however, the control of crack position and propagating direction was not achieved.

研究分野：生産工学・加工学

キーワード：固体イオン交換 電圧印加 化学強化ガラス 割断 金 析出物

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年のスマートフォンやタブレット端末の普及により、傷に強いカバーガラスとして化学強化ガラスの利用が急増している。通常のガラスを電子機器基板として用いる場合、ガラス表面に各種デバイスを一括形成した後に、割断（ガラス表面に形成した亀裂を進展させて分割する加工法）によって所望の形状に分割するのが一般的である。しかし、化学強化ガラスはその性質上、強化すればするほど割断による分割が困難となるため、未処理基板を分割した後で、個々のガラス基板ごとに強化せざるをえず、生産工程やコスト面で大きな問題となっている。そのため、あらかじめ強化した大型基板を高速かつ高品質に分割できる手法の開発が強く望まれている。しかし化学強化ガラスは、表面近傍に強い圧縮応力層が形成されており、破断の起点となる初期亀裂を形成することすら困難である。すなわち、化学強化ガラスの割断においては、現行の「工具によって形成した亀裂を引張応力で進展させて割断する」という加工プロセスには限界があり、従来とは全く異なる発想で亀裂を生成・進展させる手法の開発が重要となる。

2. 研究の目的

上記のような背景から、本研究では、電圧印加を併用した固体イオン交換法によって化学強化ガラス表面近傍に金属微細析出物を形成し、この析出物を起点とした亀裂を進展させることによって基板の分割を試みた。特に、添加・析出金属を金（以下、Au）とした場合の、微細析出物ならびに亀裂の生成メカニズムの検討を目的とした。

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。ガラス基板として、未強化のソーダライムガラス（Matsunami, S1226, 板厚 0.8~1.0 mm）および化学強化ガラス（AGC, Dragontrail, 板厚 1.1 mm）を使用した。また Au 供給源として、Au 箔（Nilaco, 純度 99.95%, 箔厚 0.01 mm）、Au ワイヤ（Nilaco, 純度 99.95%, 直径 1.0 mm）、Au 蒸着膜を使用した。ガラス基板と上下 Cu 電極との間には、必要に応じて Ni 箔（Nilaco, 純度 99%, 箔厚 0.01 mm）、または Ag 箔（Nilaco, 純度 99.98%, 箔厚 0.01 mm）を挿入した。これらの試料、電極を図1のように治具で固定し、高真空チャンバ中に設置した。所定の温度までの昇温、および 10^{-3} Pa 以下までの真空排気を行った後、Au 箔側を陽極とした電圧印加（以下、順電圧）を行い、ガラス中に Au イオンを添加した。その後、電圧の正負を反転させて電圧印加（以下、逆電圧）を行い、Au 析出物の形成を試みた。

上述のように、本研究では Au 微細析出物の形成および亀裂生成メカニズムの解明と化学強化ガラスの割断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) Au 析出物形成条件の明確化

まずソーダライムガラスと Au 箔の組み合わせに対し、順電圧印加条件を変化させて Au 添加を行い、逆電圧印加後のガラス表面近傍を観察した。また、化学強化ガラスに対して同様の実験を行い、Au 析出物の形成を試みた。実験条件を表 1(a)-(c)に示す。

2) 亀裂形成メカニズムの解明

逆電圧印加時に亀裂が生成するために必要な条件を明らかにするため、Au 箔とガラス基板の間の結合状態に注目した実験を行った。実験条件を表 1(d)に示す。

3) 本手法のガラス割断への応用

形成された亀裂を利用してガラス基板を分割するため、ライン状に形成した蒸着膜やワイヤを Au 供給源として、亀裂発生位置や進展方向の制御を試みた。実験条件を表 2 に示す。

4. 研究成果

図 2(a)-(c)に、表 1(a)の条件で電圧印加を行ったソーダライムガラス試料の外観を示す。図 2(a)から分かるように、順電圧印加時間が 3600 s の場合、大きな亀裂が生成・進展し、基板が分割されている。分割面の光学顕微鏡写真を図 2(d)に示す。図中に明るいコントラストで示された付着物は EPMA 分析の結果、Au であり、その分布範囲は基板厚さの 80 %以上に達していた。先行研究(F. Gonella et al., Solid State Ionics, 177 (2006) 3151)によれば、Au はガラスへの添加が困難な金属の 1 つであり、この程度の順電圧印加時間での Au の添加深さは 1 μ m 未満である。それに比べて、今回の金付着物の分布範囲ははるかに大きい。一方、添加・析出に Ag を用いた場合(H. Aoyama et al., Mater. Chem. Phys., 219 (2018) 51)、亀裂の生成や、広範囲への Ag の付着といった現象は認められておらず、改めて、本実験における Au の流入メカニズムを検討する必要がある。

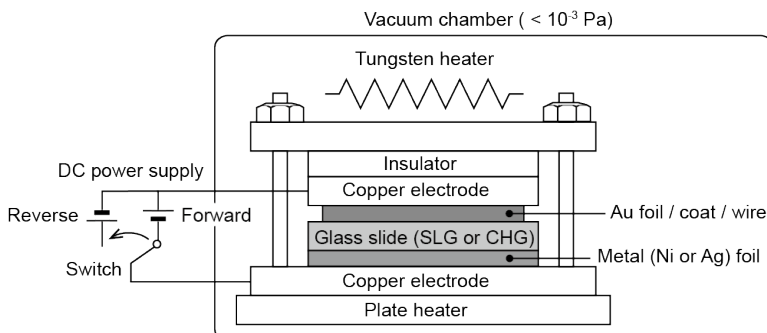


図1 実験装置の模式図。

表 1 電圧印加条件 (亀裂形成メカニズム)

Experimental conditions		(a)	(b)	(c)	(d)
Au ion source		Foil	Foil	Foil	Foil + Coating
Temperature K		623			
Forward	Voltage V	500	100, 200, 500	500	400
	Time s	0, 60, 3600	60	7200	10800
Reverse	Voltage V	500	500	500	400
	Time s	60	60	60	1800

表 2 電圧印加条件 (割断)

Experimental conditions		(a)	(b)
Au ion source		Coating	Wire
Temperature K		623	
Forward	Voltage V	300	500
	Time s	7200	1800
Reverse	Voltage V	300	350
	Time s	60	100

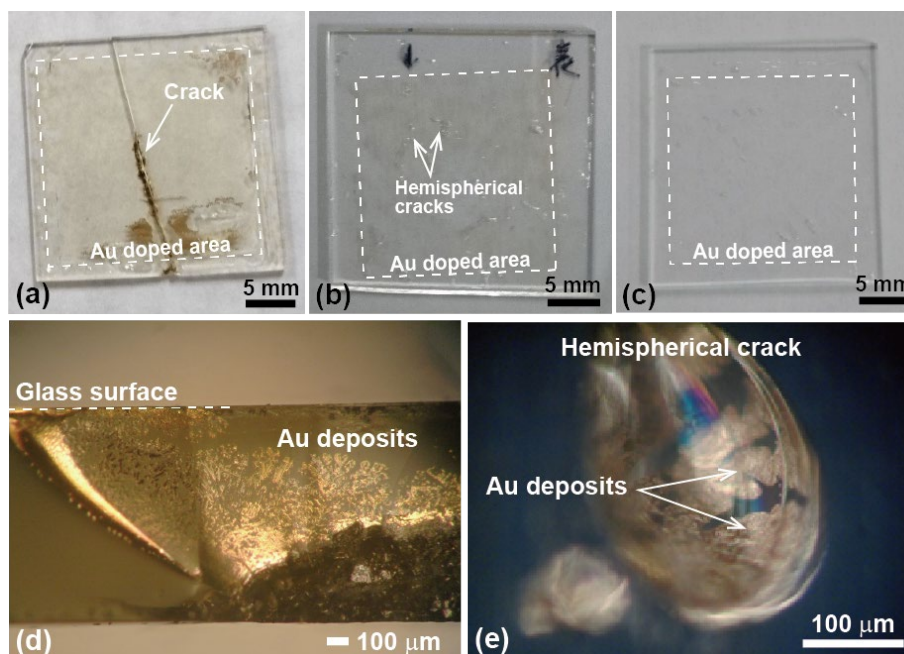


図 2 順電圧印加時間を変化させた場合の逆電圧印加後の試料外観と亀裂内面の光学顕微鏡写真. (a) 3600 s, (b) 60 s, (c) 順電圧印加なし. (d) (a)の亀裂内面, (e) (b)の半球状亀裂内面.

一方、順電圧印加時間が 60 s の場合は、基板を分割するほどの亀裂は生成せず、表面に半球状の亀裂が点在していた (図 2(b)). その 1 つについて拡大観察写真を図 2(e)に示す. 同図より、貝殻状の亀裂内面に Au の付着が認められた. なお、順電圧印加時間が 0 s、すなわち順電圧印加を行わずに逆電圧印加のみを行った場合、上記のような亀裂の生成や Au の流入は認められなかった (図 2(c)). したがって、添加深さは非常に小さいものの、逆電圧印加前の順電圧印加処理 (Au 添加) が本プロセスにとって必須であることが示唆された.

以上の結果から、ガラス中への亀裂形成には順電圧印加が重要であると考えられるため、表 1(b)に示す条件で実験を行った. その結果、順電圧を 500, 200 V とした場合には、基板表面に半球状・貝殻状の亀裂が認められたのに対し、100 V の場合は見られなかった. 上述のように、Au は添加が困難な金属であり、100 V, 60 s の順電圧印加条件では、ほとんど添加が進まず、順電圧印加を行わなかった場合と同様に亀裂形成が発生しなかったものと考えられる.

本手法の化学強化ガラスに対する有効性を検証するため、表 1(c)に示す条件でソーダ石灰ガラスの場合と同様の実験を行った. 逆電圧印加後の試料外観を図 3(a)に、破断面の拡大写真を図 3(b)に示す. 同図(a)から分かるように、Au 箔設置領域の下部において表面から裏面に至る亀裂が形成され、基板が分割されている. 上述のように、従来の割断法 (工具により基板表面に亀裂を形成した後、曲げ応力を加えて分割する) では、化学強化ガラスに初期亀裂を形成すること自体が困難であり、またわずかな亀裂に大きな曲げ応力を加えた場合、基板が多数の小片に粉碎されて分割が不可能である. したがって、亀裂生成位置の制御が可能となれば、本手法は基板の分割に有用であると考えられる.

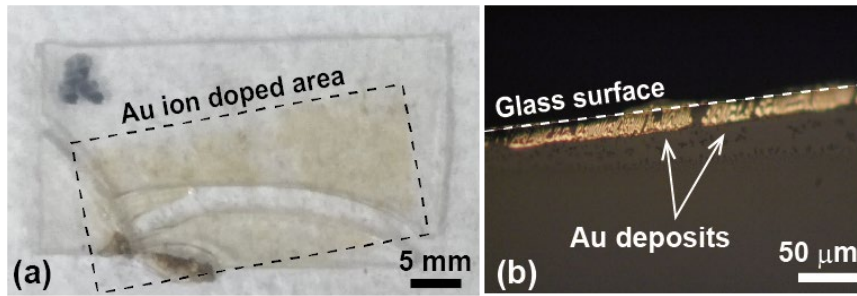


図3 化学強化ガラスに形成した貫通亀裂. (a) 試料外観, (b) 破断面への Au の付着.

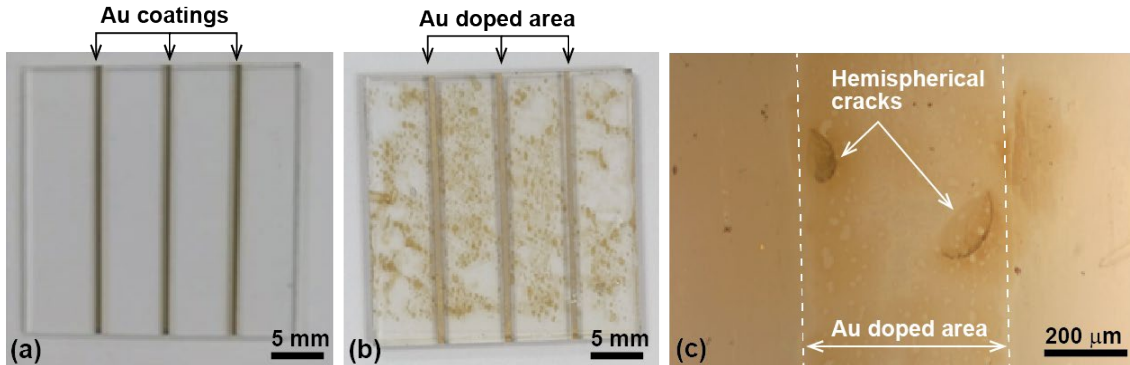


図4 ライン状蒸着膜を用いた化学強化ガラスへの亀裂形成. (a) 順電圧印加前, (b) 逆電圧印加後, (c) (b)の試料表面の拡大写真.

次に, Au 添加が行われた試料に対する逆電圧印加によって亀裂形成が生じた原因を検討するため, Au 供給源とガラス基板との結合状態に注目した. ケイ酸ガラスと金属を密着させて昇温・電圧印加によって結合を図る技術は陽極接合法として知られている(G. Wallis & D. I. Pomerantz, *J. Appl. Phys.* 40 (1969) 3946). ただし, Au は微量とはいえないイオン添加が可能であること, また, 酸素との反応性に乏しいことから, Au とガラス基板との界面において, 酸化物層の形成を伴った一般的な陽極接合が生じたとは考えにくい. 順電圧印加に伴う基板表面への Au イオンの添加と Na イオンの裏面側への移動によって生じた静電引力により, Au とガラスが緩やかに接合されたものと推察している. このような Au/ガラス接合試料に対して逆電圧印加を行った場合, Na イオンが基板表面方向に逆流・濃縮するため, 表面近傍に亀裂が形成される. そこで接合部の有無が亀裂形成に及ぼす影響を検討するため, 順電圧印加を行ったソーダライムガラスに対して, 接合された Au を一旦剥離した後, 基板上に改めて Au を設置して逆電圧印加を行い, 亀裂形成の可否を検討した. 実験条件を表 1(d)に示す. その結果, 基板表面では金箔が密着した際に形成されたと思われる転写痕は認められたものの, 亀裂の生成や Au の流入等は確認できなかった. したがって, 単に順/逆電圧の印加が亀裂生成の条件ではなく, Au と基板との間に接合部が形成されていることが亀裂生成の必要条件であることが分かった.

ここで, 亀裂内面への Au の流入メカニズムについて検討する. 高電圧の印加されたガラス基板表面に亀裂が生成すると, 局所的な電流の集中が生じる. この時, 亀裂周辺の Au はジュール熱による融解, 或いはエレクトロマイグレーションにより亀裂内部に流入したものと考えられる. 実験によって得られた電流値を用いてジュール熱を概算したところ, 亀裂周辺の Au を十分に融解可能な熱量が生じていた. その一方で, この電流が亀裂に集中した場合の電流密度は, エレクトロマイグレーションが生じるとされる電流密度の閾値を大きく上回っていた. したがって, 現時点では Au 流入の原因がこれらのいずれかを特定することは困難であった. しかしながら, このような亀裂生成と Au 流入は, これまでの Ag, Cu を添加・析出元素とした場合には, 全く見られない現象であり, 今後, 亀裂近傍の温度測定や, 流入領域の in-situ 観察といった方法により, 流入メカニズムの解明が必要である.

なお, ここでは示していないが, 組成の異なるホウケイ酸ガラス (Borofloat 33 および D263, いずれも Schott, 板厚 1.1 mm) に対して Au を用いて実験を行ったが, 亀裂生成や Au の流入は認められなかった. これは, ソーダライムガラスや化学強化ガラスに比べて, ホウケイ酸ガラスの Na 含有量が少なく, 順電圧印加による Au 添加が進まなかったためと考えている. また, Au 以外の金属を供給源として用いた場合の亀裂形成の可否を検討するため, ソーダライムガラスに対して Al や Pt を用いた実験を行った. これらの金属を選定した理由はいずれもガラスに対するイオン添加が困難であり, Au に似た挙動をすることを考えたためである. しかしながら, いずれの場合においても亀裂形成や金属の流入は認められなかった. したがって現段階では, 本手法はソーダライムガラスや化学強化ガラスのように, Na を一定量以上含有する基板に対して, Au を供給した場合のみ適用可能であることが分かった.

本手法を基板切断技術として利用するためには, 亀裂生成位置や進展方向を制御する必要がある. そこで, ライン状に形成した Au 蒸着膜や Au ワイヤを使用することによって, 亀裂の特定の領域内への誘導を試みた. ソーダライムガラス基板上に, 幅 0.5 mm, 膜厚 0.55 μm の蒸着

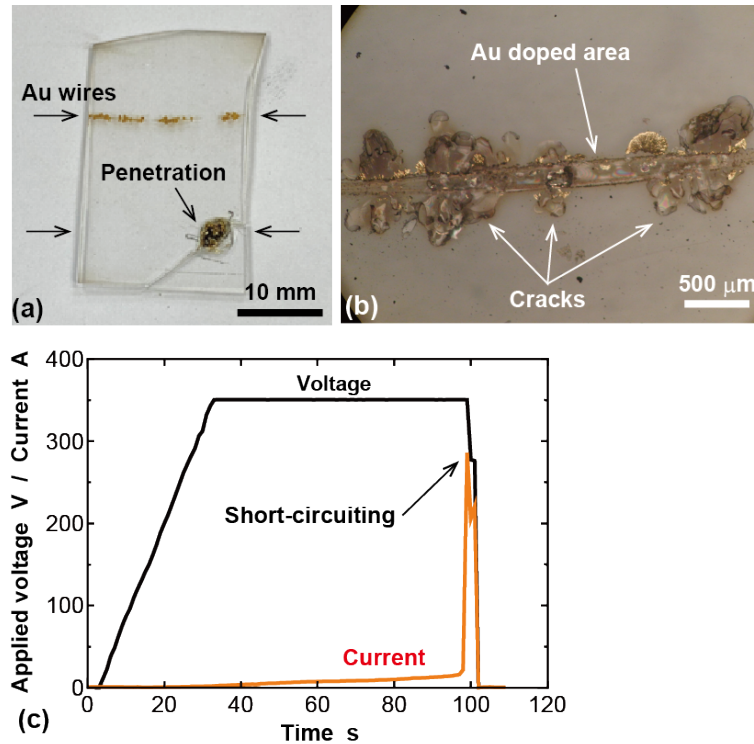


図 5 ワイヤを用いた化学強化ガラスへの亀裂形成. (a) 逆電圧印加後の試料外観, (b) 亀裂・Au 流入部分の拡大写真, (c) 逆電圧印加時の電流・電圧の変化.

膜を形成し、表 2(a)に示す条件で亀裂形成を試みた。実験前後の試料外観および生成した亀裂の拡大写真を図 4(a)-(c)に示す。同図(c)から分かるように、蒸着膜の直下では半円状の亀裂が形成され、若干の Au 流入も確認された。しかしながら、基板裏面まで到達するような亀裂を得ることはできなかった。その原因は明らかではないが、Au 蒸着膜の品質や膜厚が十分ではなかった可能性もある。そこで、化学強化ガラス基板上に、直径 1.0 mm の Au ワイヤを 2 本並べて設置し、表 2(b)に示す条件で亀裂形成を試みた。図 5(a)に逆電圧印加後の試料外観を示す。図中の 2 組の矢印がワイヤの設置位置を示している。また図 5(b)に紙面上側のワイヤ接触領域近傍の拡大写真を示す。これらの図から分かるように、上側のワイヤ接触領域では断続的に亀裂および Au の流入が認められた。一方、下側のワイヤ接触領域では、試料右端付近の一点で貫通亀裂が発生し、これを起点として、ワイヤの設置位置とは無関係な方向に大きな亀裂が発生している。図 5(c)は、逆電圧印加時の電圧・電流の変化を示したものであるが、電圧印加の 100 s 付近で大きな電流が認められることから、貫通亀裂の付近で絶縁破壊が生じたものと考えられる。本実験のように、Au 添加を狭い領域に限定した場合、絶縁破壊の発生を抑制できず、亀裂進展方向の制御には至っていないのが現状である。今後は、絶縁破壊電圧を明確化するとともに、定電流電源を使用することによって、不規則な亀裂進展を抑制しながら、Au 添加領域に沿った亀裂進展を図る予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 川村拓史, 松坂壮太, 比田井洋史, 千葉明, 森田昇
2. 発表標題 金/ガラス陽極接合界面への逆電圧印加による亀裂生成および金の移動現象の解明
3. 学会等名 2018年度精密工学会秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 川村拓史, 松坂壮太, 比田井洋史, 千葉明, 森田昇
2. 発表標題 金 / ガラス陽極接合界面への逆電圧印加による亀裂生成と金の移動を利用したガラス分離加工法の提案
3. 学会等名 日本機械学会 第12回生産加工・工作機械部門講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 川村拓史, 松坂壮太, 比田井洋史, 千葉明, 森田昇
2. 発表標題 金/ガラス陽極接合界面への逆電圧印加による亀裂生成と金移動に関する現象の解明とガラス加工への応用
3. 学会等名 日本表面真空学会 2019年度関東支部学術講演大会
4. 発表年 2019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
研究分担者	森田 昇 (Morita Noboru) (30239660)	千葉大学・大学院工学研究院・教授 (12501)	

