

令和 5 年 4 月 21 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K04190

研究課題名（和文）ガラス内金属ナノ析出物の形状・位置制御とその工学的応用

研究課題名（英文）Control of shape and position of metal nanoprecipitates in glass and engineering applications

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） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、事前に固体イオン交換法によって金属イオン（主に銀）を添加したガラスに対して、添加面側に電子を供給することでイオン添加領域内部に金属析出物を形成した。まず、析出物の形状や成長方向をリアルタイムで拡大観察可能な実験系を構築した。その結果として得られた電圧印加時間と析出面積の関係は、ガラス中のイオン添加/析出/未添加領域を等価回路に置き換えて導出したモデルで良く表現できることが分かった。さらに、レーザ局所加熱や亀裂の導入といった方法を用いることによって、析出物の成長方向や形状を制御できる可能性を示した。また、析出物の多層化やガラスの異方性エッチングの新手法を提案した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本手法で創製されるガラス/金属複合材料は、絶縁性の高いガラスに導電性の高い金属析出物が埋設されるという新規かつ特異な構造を有しており、ガラスの内部から析出物を晶出させるという点で、学術的・工業的に高い新規性を有している。このような析出物は、「ガラス内部微細配線」等の革新的技術への応用が期待され、本研究課題では、レーザ局所加熱や亀裂の導入といった方法を用いることによって、析出物の成長方向や形状を制御できる可能性を示している。また析出物の多層化手法も提案しており、ガラス内への3次元自在配線の実現に貢献できるものと考えている。

研究成果の概要（英文）：In this study, metallic ions (mainly silver in this study) were doped to glass by solid-state ion exchange, and metallic precipitates were formed inside the ion-doped area by supplying electrons to the doped surface. First, an experimental system was constructed to enable real-time, magnified observation of the shape and growth direction of the precipitates. The resulting relationship between the voltage application time and the precipitation area was found to be well represented by a model derived by replacing the ion-doped/precipitated/un-doped regions in the glass with an equivalent circuit. Furthermore, the possibility of controlling the direction and shape of precipitate growth by using methods such as local laser heating and crack introduction was demonstrated. Novel methods for multilayering of precipitates and anisotropic etching of glass were also proposed.

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 ナノワイヤ 析出 形状制御

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

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「深さ方向の Ag 添加領域の位置制御」および「Ag 添加領域内での析出位置制御」の両面から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(a)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)と Ag 箔（ニラコ、純度：99.95%）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^{-3} 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。以降のプロセスについては、目的に応じて、以下の実験を行った。

(1) Ag と Na の交互添加による添加・析出領域の多層化：Ag イオン添加後にガラス試料から Ag 箔を剥離し、その代わりに Ag 箔とダミーガラス（成分は試料と同じ）をガラス試料上に設置し、イオン添加時と同様に電圧印加を行った。これにより、ダミーガラス上面に Ag イオンが添加されると同時に下面から Na イオンが排出される。この Na イオンはそのまま試料上面からガラス試料内部に添加される。その後、Ag 箔とダミーガラスを除去後、再度、Ag 箔をガラス上に設置して電圧印加を行い、2 層目の Ag 添加領域を形成した。また、実験条件下におけるイオン拡散の数値解析を実施し、結果の比較から 523~673 K の温度範囲における Ag と Na イオンの拡散係数を見積もった。

(2) 析出プロセスの可視化：(1)と同様にして、Na 添加によって Ag 添加領域をガラス内部に埋め込んだ後、図 1(b)に示すように、試料を 90 度回転させて側方から電圧印加を実施した。これにより、析出面が広くなり正面からの観察を可能とした。

(3) レーザ局所加熱による成長方向制御：(2)の装置構成において、析出部の先端にファイバーレーザービーム（波長：915 nm）を照射、移動させることによって、析出物の成長方向制御を試みた。

(4)析出領域の優先的エッチングによる微細穴あけ加工：樹状の Ag 析出物は、添加領域の底面に沿って微細亀裂を生成しながら成長する。したがって、この析出物周囲の微細亀裂をエッチャントの浸入経路として利用することができれば、析出領域のみを優先的にエッチングし除去することができるかと予想される。そこで、ステンレス鋼板上に Ag を円柱状（直径：50 μm 、高さ：40 μm ）にめっきし、これを上側電極として Ag 添加・析出を実施した。得られた析出物をフッ化水素酸（20 wt%）によってエッチングした。

4. 研究成果

(1) Ag と Na の交互添加による添加・析出領域の多層化：図 2 に実験と解析の比較によって得られたガラス中での Ag と Na イオンの拡散係数を示す。同図より、Na の拡散係数は全温度域で Ag のそれに比べて大きいことが分かる。したがって、本実験のように Ag 添加後に Na を添加すると、Ag 添加領域に Na が混入すると予想される。ただし、温度が低くなるほど両者の拡散係数は接近することから、Na 添加時には低温での電圧印加を行うことにより、2 種類のイオンの

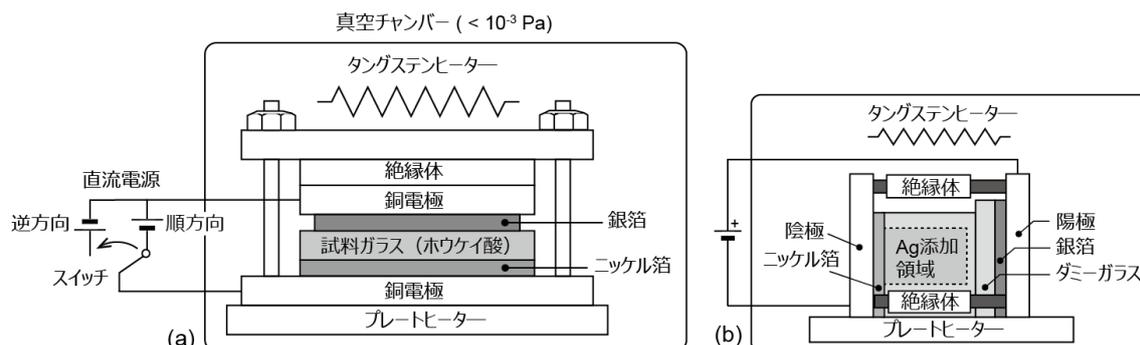


図1 イオン交換装置の模式図。(a) 添加・析出用、(b) 析出物観察用。

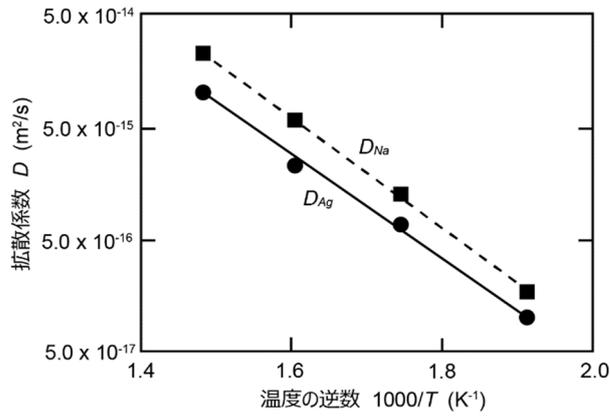


図2 AgおよびNaの拡散係数の温度依存性.

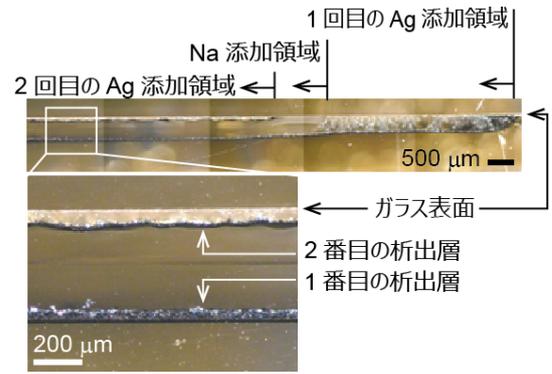


図3 AgとNaの交互添加による析出物の多層化.

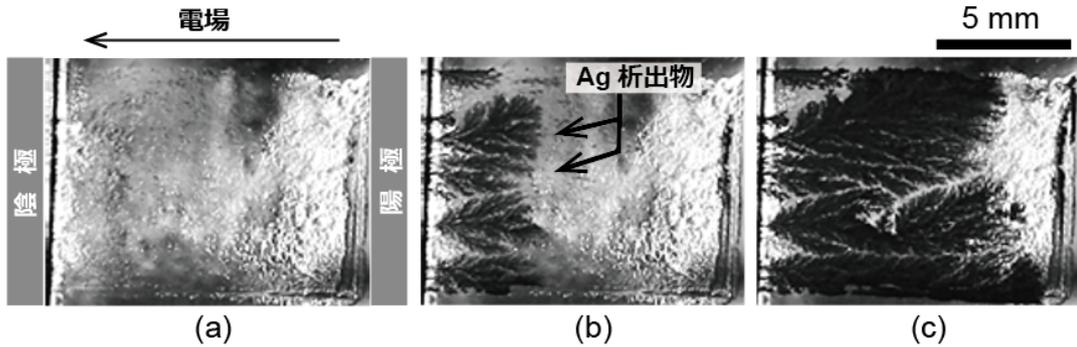


図4 ガラス中での析出物の成長挙動. 析出開始から(a) 10, (b) 30, (c) 50 分後のスナップショット.

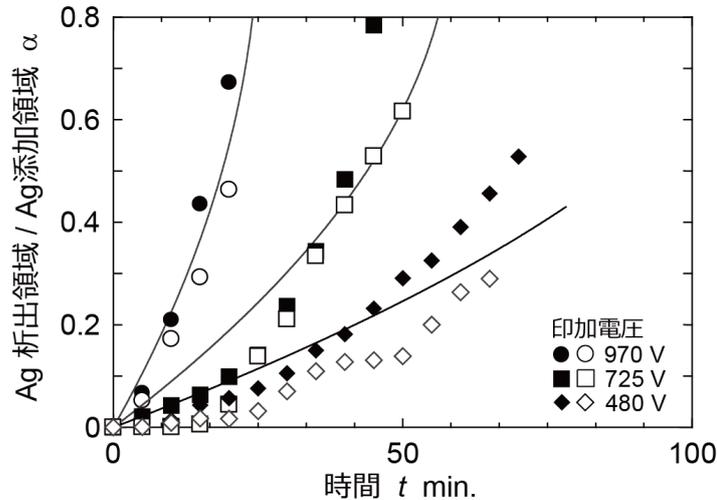


図5 印加電圧を変化させた場合の析出物の成長挙動

混合を抑制できるはずである. 以上のような考察に基づき, 1層目のAg添加を633 K, 200 V, 10.8 ks, Na添加を513 K, 1500 V, 72 ks, 2層目のAg添加を513 K, 1500 V, 18 ksで実施した後, 573 K, 800 V, 10.8 ksの条件で析出処理を行った. 結果を図3に示す. 同図より, ガラス表面から460 μmの位置に1層目のAg析出物層が, 80 μmの位置に2層目の析出物層が観察された. 2層間に十分なNa添加層が形成されているため, 層間の短絡等は認められなかった. また, このガラス試料を切断した後, 端面に金蒸着を行って, テスターによる導通試験を行った. その結果, 各層内での導通は確認されたが, 層間での導通は確認されなかった. したがって, ガラス内部に独立した2層のAg析出物層を形成することに成功したと言える.

(2) 析出プロセスの可視化: 図4に析出物の成長挙動の一例を示す. 析出条件は, 623 K, 725 Vで, 析出開始から10, 30, 50分後の映像である. 同図から分かるように, 陰極(左側)に生成した樹状の析出物が時間とともに陽極方向に成長し, 添加領域全体に拡大している. 同様の実験を印加電圧480 V, 970 Vでも実施し, 取得した映像から電圧印加時間と析出面積の関係を求めた. 結果を図5に示す. ここでは析出面積をイオン添加面積で除して規格化している. 同図より, 電界強度が高くなるほど析出面積が大きく, また, いずれの条件においても時間とともに析出面積が拡大し, それにともなって析出速度が上昇していることが分かる. ここで, ガラス中の未添加領域, 銀析出領域, 未析出領域を電気抵抗と見なして等価回路を作ると, 析出面積率 α は次式で

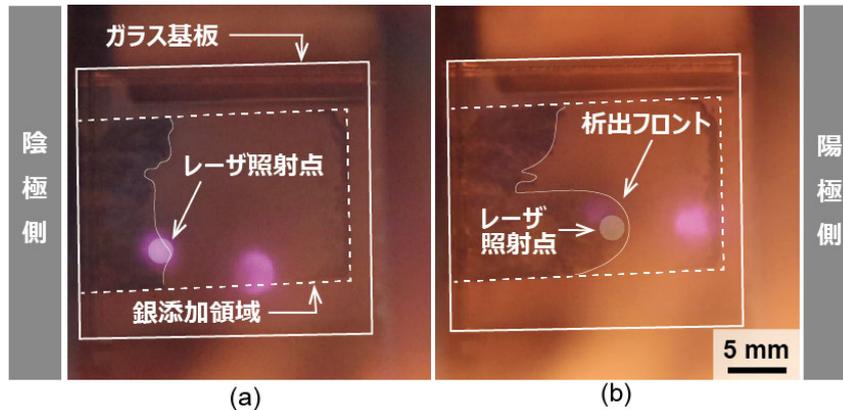


図6 析出物誘導の実施例. (a) レーザ照射の8分後, (b) 10分後. 右側の明るい点はガイド光の反射であり, 照射点ではない.

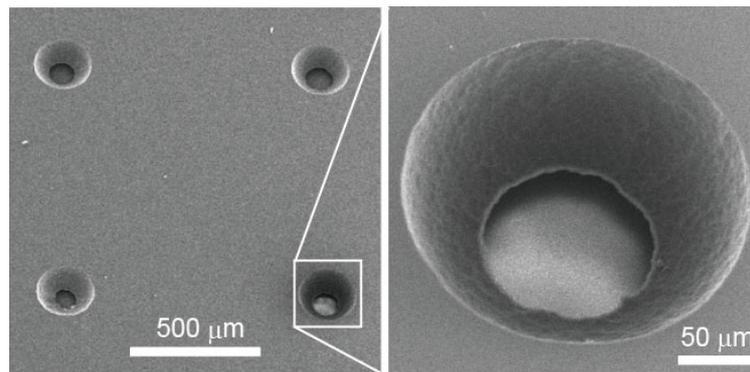


図7 析出物のHFエッチングによる微細貫通穴アレイの作製

表される.

$$\alpha = 1 - \sqrt{1 - ct} \quad (1)$$

ただし, c は印加電圧に比例する定数, t は電圧印加時間である. 式(1)を用いた近似曲線を図5に実線で示す. 各電圧での c 値は, $c_{480} = 0.864 \times 10^{-2}$, $c_{725} = 1.71 \times 10^{-2}$, $c_{970} = 3.99 \times 10^{-2}$ [1/min]となり, 完全に電圧に比例するわけではないが, 各近似曲線は実験結果をよく反映しており, 本モデルによって銀析出現象を取り扱うことが可能である.

(3) レーザー局所加熱による成長方向制御: 図6にレーザー局所加熱による析出物誘導の一例を示す. 析出処理は 623 K, 1 mA の定電流条件で行い, レーザ出力は試料表面で 1 W とした. 同図から分かるように, 右向きに移動するレーザー照射点に追従して周囲よりも早く析出物が成長している. 現時点では, ビームスポット径が約 2 mm と大きいため, 成長促進効果が照射位置の周囲にまで及んでいるが, スポット径を縮小することで, 析出物自体の微細化も実現可能と考えられる.

(4) 析出領域の優先的エッチングによる微細穴あけ加工: 今回の実験ではガラス試料として板厚 0.1 mm のガラス基板を使用し, 深さ 85 μm まで析出物が形成されていた. エッチング開始直後から析出領域が急速に除去され, 止まり穴が形成された後, 板厚の減少とともに穴底部が貫通した. 図7に貫通後の微細穴アレイの走査型電子顕微鏡(SEM)写真を示す. 同図から分かるように, 非常に滑らかで割れや欠けのない微細穴が形成されている. 現状での課題としては, 直径 50 μm の Ag めっき膜から添加を行ったにもかかわらず, イオンの横方向への拡散により析出物の直径が約 210 μm まで拡大し, 最終的な穴径も 240 μm となっている点である. 穴径のアスペクト比 (深さ/間口) を向上させるためには, 電圧印加によって生じる電場の制御等の手法によって, Ag イオンの横方向への拡散を抑制する必要がある.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Miyuka Kono, Hirofumi Kawamura, Souta Matsusaka, Sho Itoh, Hirofumi Hidai	4. 巻 82
2. 論文標題 In-situ Observation and Evaluation of Silver Precipitation Behavior in Borosilicate Glass	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Precision Engineering	6. 最初と最後の頁 212-218
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.precisioneng.2023.03.016	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hirofumi Kawamura, Riku Okuda, Souta Matsusaka, Kentaro Nomoto, Hiroki Kodaka, Hirofumi, Hidai, Akira Chiba, Noboru Morita	4. 巻 76
2. 論文標題 Fine hole drilling of alkali-containing silicate glass substrate using preferential penetration of etchants around silver precipitates	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Precision Engineering	6. 最初と最後の頁 141-148
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.precisioneng.2022.03.017	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 大西皓介, 川村拓史, 松坂壮太, 比田井洋史, 千葉明, 森田昇	4. 巻 87
2. 論文標題 銀イオンとナトリウムイオンの交互添加によるガラス内銀析出物の二層化	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 精密工学会誌	6. 最初と最後の頁 640-646
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2493/jjspe.87.7_640	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Miyuka Kono, Hirofumi Kawamura, Souta Matsusaka, Sho Itoh, Hirofumi Hidai
2. 発表標題 Evaluation of silver precipitation phenomena in glass
3. 学会等名 The 19th International Conference on Precision Engineering (ICPE 2022 in Nara) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 河野美優香, 川村拓史, 松坂壮太, 伊東翔, 比田井洋史
2. 発表標題 ガラス内銀析出物の形状に対する印加電圧の影響
3. 学会等名 日本機械学会 第14回生産加工・工作機械部門講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 川村拓史, 大西皓介, 松坂壮太, 比田井洋史, 千葉明, 森田昇
2. 発表標題 電圧印加を併用した固体イオン交換法によるガラス内銀析出現象および新たなガラス加工手法の提案
3. 学会等名 日本機械学会2021年度年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 奥田陸, 川村拓史, 松坂壮太, 比田井洋史, 千葉明, 森田昇
2. 発表標題 固体イオン交換法によってガラスに添加された銀イオンの横方向への広がり抑制
3. 学会等名 2022年度精密工学会春季大会学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Souta Matsusaka, Hirofumi Kawamura, Kentaro Nomoto, Hiroki Kodaka, Hirofumi Hidai, Akira Chiba, Noboru Morita,
2. 発表標題 Improvement in HF etching rate of borosilicate glass by dissolving internal silver precipitates
3. 学会等名 International Conference on PROCESSING & MANUFACTURING OF ADVANCED MATERIALS (Themec 2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大西皓介, 松坂壮太, 比田井洋史, 千葉明, 森田昇
2. 発表標題 銀イオンとナトリウムイオンの交互添加によるガラス内電気伝導路の二層化
3. 学会等名 2021年度精密工学会春季大会学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 立元雄也, 松坂壮太, 比田井洋史, 千葉明, 森田昇
2. 発表標題 ガラス内銀析出挙動における電極形状と試験雰囲気の影響
3. 学会等名 2021年度精密工学会春季大会学術講演会
4. 発表年 2021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)	
研究分担者	比田井 洋史 (Hidai Hirofumi) (60313334)	千葉大学・大学院工学研究院・教授 (12501)	

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
---------	---------