

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 14 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420729

研究課題名(和文)陽極接合による接合界面が透明化するガラス同士の接合法の開発

研究課題名(英文)Development of Method for Glass/Glass Bonding with Transparent Joint Interface by Anodic Bonding

研究代表者

高橋 誠 (Takahashi, makoto)

大阪大学・接合科学研究所・講師

研究者番号：10294133

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：陽極接合における導体側材料の酸化を利用して、導体層を仲立ちとしたガラス同士の貼り合わせ陽極接合で接合界面が可視光に対して透明になる継手を作成する手法を開発した。仲立ちとする導体層にアルミニウムもしくはチタンを選び、導体層の厚さと接合条件を適切に設定することで、ソーダライムガラスや多くの品種の光学ガラスで、70-80%の光透過率を持つ継手を作成することができた。透明度の高い継手では、接合の仲立ちに用いた導体層が酸化によって消尽しており、そのため接合界面は透明化すると同時に導電性を失うことを見出した。チタンと各種ガラスの適切な陽極接合条件、また一部のガラスが通電によって着色する現象も見出した。

研究成果の概要(英文)：A method to produce glass/glass lap joints with bond interfaces transparent to visible light by anodic bonding with a conductive intermediate layer was developed. Joints of soda-lime glass and several types of optical glasses with transmittance of 70-80% for visible light were achieved by using aluminum or titanium as materials for the intermediate layer, and setting bonding condition and thickness of intermediate layer appropriately. In joints with high transmittance, the conductive intermediate layer was consumed by oxidation, and electric conductivity of the bond interface in such joints became high. In the course of study, appropriate condition for anodic bonding of titanium to various types of glasses and tanning phenomenon of some glasses by applying electric current were found.

研究分野：材料加工, 金属組織

キーワード：陽極接合 陽極酸化 光透過性 界面反応 イオン伝導 微細組織 光学ガラス 精密接合

1. 研究開始当初の背景

陽極接合は、ガラスと導体材料を接触させ、導体側を陽極、ガラス側を陰極として両者の間に電圧を加えることで接合を行う方法である。接合温度が 300 °C~400 °C程度と比較的低く、また電圧を加えたとき導体とガラスがクーロン力で密着するため接合中に継手に外力を加える必要がないので継手の変形がほとんど生じない。これらの利点のため、ガラスと半導体の精密接合に広く応用されており、また、ガラス/導体/ガラスのサンドイッチ構造にすることで、導体を介してガラス同士を貼り合わせることもできる。

導体を介した陽極接合でガラス同士を貼り合わせる場合、ほとんどの導体は光に対して不透明であるため、それが挟まれた接合界面は不透明になる。しかし例えば、2枚のガラスを片方のガラス表面に蒸着した金属層を介して陽極接合するとき、用いた金属層が偶発的に薄くなっていると継手界面が部分的に透明化することがあるという知見があった。これは、陽極接合では接合中に電圧印加によってガラスから接合界面に供給される酸素で導体が酸化されるため、導体層が薄い場合その大部分が光を通す酸化物となって透明化したものと考えられた。そこで、この現象をうまく制御して、十分な継手性能を確保しつつ継手界面を透明化することができれば、継手界面が可視光を通すガラス同士の継手を作るための有力な方法となりうるだろうと考えられた。

2. 研究の目的

導体薄膜を介した陽極接合によるガラス同士の接合において、接合中の導体膜の酸化を利用して継手界面部を可視光に対して透明化する手法を確立する。

そのために、陽極接合中にガラスから接合界面に供給される酸素による導体側材料の酸化の進行を定量的に評価して、接合中に導体膜を全膜厚にわたって酸化するための条件を明らかにする。また、光学レンズの組立は継手界面部が透明化するガラス同士の接合の応用対象として有望だと考えられるので、これまでほとんど検討されることのなかった光学ガラス、特に高屈折率・高分散のフリント系ガラスへの陽極接合の適用性を検証する。

3. 研究の方法

(1) 陽極接合における導体側材料表面の酸化現象の観察

本研究で、ガラス同士の接合を仲立ちする導体を透明化させるための基礎現象である、陽極接合中の導体側材料の酸化過程の微視的観察を行い、酸化による導体の消尽と接合界面組織形成の様子を明らかにした。

ソーダライムガラスと2種類のホウケイ酸ガラスの表面に真空蒸着したアルミニウム層とガラスの間に、純アルゴン雰囲気中で、

用いるガラスごとに適切な温度下で陽極接合の接合電圧を印加し、アルミニウム層とガラスの接合界面に形成された組織を透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて詳細に観察した。

(2) 各種光学ガラスへの陽極接合の適用性の検証

本研究の応用対象として重要だと考えられるが、従来陽極接合の適用の報告の少ない各種の光学ガラスについて、アルミニウム・シリコンとの陽極接合を試み、それぞれのガラスの適切な接合条件を明らかにした。

それぞれのガラスとアルミニウム箔、シリコンウエハとの陽極接合を純アルゴン雰囲気下で接合温度・電圧印加時間を変えて試み、電圧印加中にガラスを流れる電流の計測と接合後の継手界面の状態を観察して、それぞれのガラスに対して最適な陽極接合の条件を探索した。

(3) ガラス同士の接合の仲立ちとなる導体材料の探索

ガラス同士の接合を仲立ちする導体材料の候補を探索するため、チタン、スズ、亜鉛と、ソーダライムガラスおよび各種光学ガラスとの陽極接合を試みた。

チタンについては接合面を機械研磨で平坦に仕上げた板材と各種ガラス板とを純アルゴン雰囲気下で陽極接合し、接合温度と電圧印加時間に対する継手界面の状態変化を観察した。スズ、亜鉛についてはこれらの金属をガラス板の表面に真空蒸着した金属層とガラスの陽極接合を純アルゴン雰囲気下で試みた。

(4) 導体薄膜を仲立ちとしたガラス同士の陽極接合

各種ガラス表面にアルミニウム、シリコン、チタンの3種類の導体層を成膜し、それらの導体層を仲立ちとしてガラス同士の陽極接合を試み、得られた継手の接合状態・光透過性および界面の微細組織の観察を行った。

各種ガラス板の表面に、アルミニウムは真空蒸着を、チタン・シリコンは RF スパッタを用いてそれらの材料を製膜した。導体層を製膜したガラス表面にもう1枚の同種ガラス板を重ね合わせ、間にはさまれた導体を仲立ちとして、

ア. 導体を製膜したガラスを陽極、導体層を載せていないガラスを陰極とする。

イ. 2枚のガラス板に加える電圧の向きを交互に入れ替える。

ウ. 導体層を陽極、両側のガラスを陰極とする。

これらの3通りの方法で接合電圧を加えて2枚のガラスを陽極接合することを試みた。接合雰囲気は純アルゴンとし、(3)で求めた最適な接合温度下で電圧を印加した。

電圧印加中にはガラスを流れる電流を計測した。得られた継手は接合界面の状態を評

価し、また継手の光透過率の測定を行い、それらが接合を仲介する導体層の厚さ、接合温度、電圧の印加時間によってどのように変化するかを検証した。一部の継手についてはTEMを用いて接合界面の微細組織を観察し、接合界面組織が継手の光透過率に与える影響を考察した。

4. 研究成果

(1) 陽極接合における導体側材料表面の酸化現象

実験に用いた3種のガラスいずれにおいても、電圧印加中にガラスを流れた電流が運んだ電荷が大きくなるにつれてアルミニウム層の酸化が進み、アルミニウム層とガラスの界面にはアルミの酸化物 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ からなる反応組織が形成されるのが観察された(図1)。いずれのガラスでも、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ は接合界面上の層状のもの、界面からガラス内部に向かって成長した繊維状のもの2通りの形態からなる組織を形成した。この観察によって、陽極接合中の酸化によって消尽させ得る導体層の厚さを見積もった。

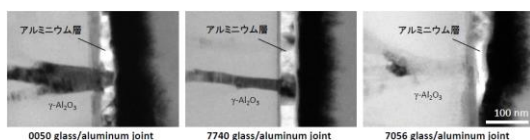


図1 ガラス/アルミニウム陽極接合界面の微細組織

(2) 各種光学ガラスへの陽極接合の適用性の検証

クラウンガラス BK7, フリント系ガラス FD110, BAF11, SAF6, J-LAF2 のシリコン, アルミニウムに対する陽極接合性を検証し、J-LAF2 以外のガラスについて接合が可能になる温度・電圧印加時間を明らかにした。しかしいずれのガラスも線膨張率がシリコンと大きく異なるため、シリコンと接合した継手は接合後の冷却で生じた熱応力によってガラス・シリコンが破損した。J-LAF2 では接合温度を上げてガラスを流れる電流がきわめて小さく、ガラスと導体との間に密着が生じなかった。この観察によって、それぞれのガラスの適切な陽極接合条件を明らかにした。またFD110ガラスの接合中にガラスを流れる電流は、陽極接合で従来観察されたものと異なり、電圧印加開始後に時間とともに増加することが見いだされた。

(3) ガラス同士の接合の仲立ちとなる導体材料の探索

チタンと、ソーダライムガラスおよびBK7, FD110, BAF11, J-LAF2 各種の光学ガラスの陽極接合を試み、J-LAF2 以外のガラスとチタンの間の良好な接合性を確認した。チタンはこれらのガラスと比較的近い線膨張率を持つため、ソーダライムガラスおよびBAF11とチタンの継手では接合後ガラスの一部に熱応力による亀裂が生じたものの、BK7, FD110ガラスでは欠陥のない良好な継手を作成する

ことができた。FD110ガラスの接合では、同じガラスをアルミニウムやシリコンと接合した場合と同様に接合中にガラスを流れる電流が時間とともに増加し、その結果、長時間の電圧印加ではきわめて大きな電荷の移動が生じた。

BK7, FD110ガラスの継手界面の微細組織をTEMを用いて観察し、BK7の継手ではソーダライムガラスやホウケイ酸ガラスとアルミニウムの継手界面に生じたのと類似した、層状と繊維状の酸化物からなる反応組織が形成されており、それに対してFD110の継手では、接合電圧の印加中に生じた大きな電荷移動に対応した厚い酸化物層が生じていることを見いだした。生成したチタン酸化物はいずれの場合もルチル型の TiO_2 であった。

これらの結果から、チタンはMEMS等で各種の光学ガラスと金属との精密接合体を必要とする場合の金属側材料や、ガラス同士の陽極接合を行う際の接合媒体に適用可能であることが示された(図2)。

スズ、亜鉛と各種ガラスの接合では、接合電圧の印加に伴いガラスから供給される酸素によってこれらの金属が酸化されることを見いだされたものの、それらの金属を仲立ちとしてガラス同士を接合しようとしたところ、金属の酸化層中で破断が生じて健全な継手を得ることができなかった。

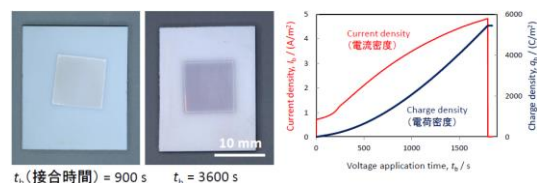


図2 FD110ガラス/チタン陽極接合継手の外観と、接合中にガラスを流れた電流

(4) 導体薄膜を仲立ちとしたガラス同士の陽極接合

各種ガラス板の表面に製膜したアルミニウム、チタン、シリコン層を仲立ちとしてガラス同士を陽極接合し、接合界面が光を透過する継手を作成することを試みた。方法に記したように、「ア. 導体層をつけたガラスを陽極、それと重ねたガラスを陰極とする」「イ. 加える電圧の方向を交互に入れ替える」「ウ. 導体層を陽極とし、導体層をはさんだ2枚のガラスを陰極とする」の3通りの方法での電圧印加を行ったが、ア、イの方法では健全な継手を得られなかったもので以下にはウの方法で得た結果の詳細を記す。ア、イの方法では接合中にガラスが導体層に対して高電位になる界面が生じるためそこでは導体層の酸化が生じず、また高電位のガラスから析出するアルカリ金属が導体層とガラスの接合を阻害したものと考えられた。また、シリコン層を仲立ちとした接合では、ガラスに十分な電流が流れず健全な継手を得ることができなかった。

アルミニウムを仲立ちとした接合は、ソー

ダライムガラスと、BK7, FD110, BAF11 の3種類の光学ガラスについて試みた。真空蒸着によって12 nm, 25 nm, 50 nmの3通りに厚さを変えたアルミニウム層を表面に施したガラス板に、中心部に穴を開けた同種のガラス板を重ね合わせ、穴からアルミニウム層に電源の陽極を接続し、両側のガラスに陰極を接続して接合電圧を印加した。

ソーダライムガラスの接合では、薄いアルミニウム層を仲立ちとした継手において、電圧印加中にガラスを流れる電流が電圧印加開始後ある時間が経過した時点で急激に減少するのが観察された(図3)。電流の急減が生じた継手では大きな光透過率が得られた。(図4) 電圧印加中にほとんどの金属アルミニウム層が酸化物に変わったためにガラスへの電流経路が失われて電流の急減が生じ、また継手の光透過率も大きくなったものと考えられた。得られた接合界面をTEMで詳細に観察したところ実際に、光透過率の小さい継手では界面に金属アルミニウム層が残存しており、大きい継手ではほぼすべてのアルミニウムが酸化物になっていることが確認された。アルミニウム層の厚さ、接合温度、接合時間を系統的に変えて接合を試みた結果、アルミニウム層が施された継手界面のほぼ全体が密着した健全な継手が得られ、継手の光透過率は最大約70%に達した。

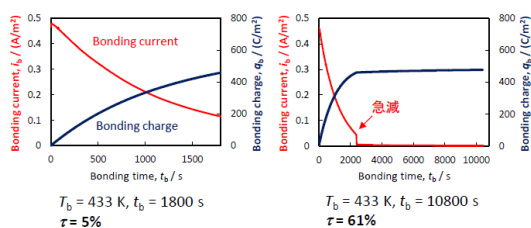


図3 厚さ25 nmのアルミニウム層を仲立ちとしたソーダライムガラス貼り合わせ陽極接合継手の接合中にガラスを流れた電流

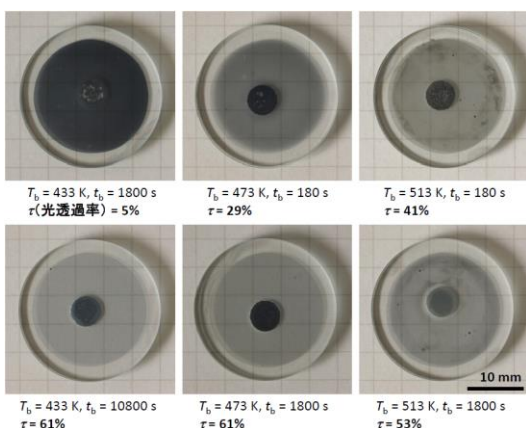


図4 厚さ25 nmのアルミニウム層を仲立ちとしたソーダライムガラス貼り合わせ陽極接合継手の外観

フリント系ガラスFD110の接合では、接合電圧の印加開始後、時間とともにガラスを流れる電流が増加してガラスから接合界面に多量の酸素が供給されるため、厚いアルミニウム層を仲立ちとした継手でも金属アルミニウム層の酸化による消尽が生じ、電圧印加

中にガラスを流れる電流が急減するのが観察された。しかし、長時間の電圧印加を受けたFD110の継手は接合部が黒く着色して光透過率が15%程度にしか達しないという結果を得た。この原因を探るために導体層を施さないFD110に電圧のみを加えたところ、電流が流れた部分が通電量に応じて変色したため、これが継手の着色の原因であることが明らかになった。変色したガラスの微細組織観察、構造解析、成分分析を行ったが、現在までに変色の原因は解明できていない。FD110の着色は通電量とともに強くなるが、接合を仲立ちする導体層をすべて酸化させるのに必要となる通電量は導体層が薄くなるほど小さくなる。そこで、アルミニウム層を薄くしての接合を試みたところ、厚さ12 nmのアルミニウム層を用いたとき最大約50%の光透過率を持ち、接合界面のほぼ全体が密着した健全な継手が得られた(図5)。接合界面のアルミニウム層の酸化の進行は、TEMによる界面組織観察によっても確認された。

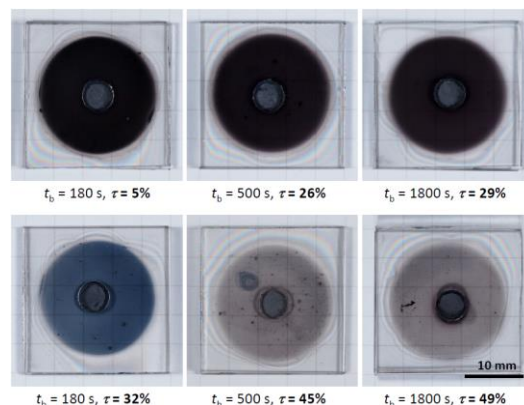


図5 厚さ50 nm(上段)、25 nm(下段)のアルミニウム層を仲立ちとしたFD110ガラス貼り合わせ陽極接合継手の外観

クラウンガラスBK7、フリント系ガラスBAF11の接合では、光透過率がそれぞれ最大72%、35%の継手が得られた。BAF11の継手では接合中にガラスを流れる電流が小さく、接合界面のアルミニウム層の酸化が不十分となったことが光透過率が上がらなかったことの原因として考えられた。

チタンを仲立ちとした接合は、ソーダライムガラスと、BK7, FD110, BAF11, SFL6の4種類の光学ガラスについて試みた。RFスパッタによって13 nm, 26 nm, 65 nmの3通りの厚さのチタン層を表面に施したガラス板を、アルミニウムを仲立ちにした接合同様の方法で同種のガラス板と陽極接合した。

ソーダライムガラスの継手では、仲立ちとしたチタン層の厚さが26 nm, 13 nmの継手では接合中にガラスを流れる電流の急減が生じ、そのような継手では、チタン層厚さ26 nmの継手で70%前後、13 nmの継手で80%を超える、アルミニウムを仲立ちに用いた場合より大きい光透過率が得られた(図6)。しかし仲立ちに用いるチタン層を薄くすると、

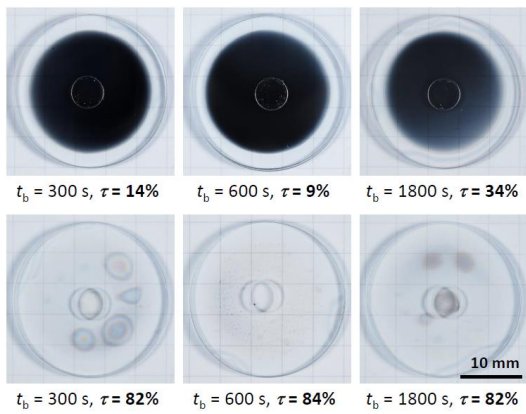


図6 厚さ 65 nm (上段), 13 nm (下段) のチタン層を仲立ちとしたソーダライムガラス貼り合わせ陽極接合継手の外観

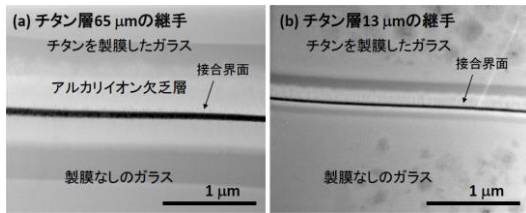


図7 チタン層を仲立ちとしたソーダライムガラス貼り合わせ陽極接合界面近傍の微細組織

接合後の継手界面に未接合部が残存しやすくなる傾向が見られた。この原因を探るために継手界面組織を TEM 観察したところ、陽極接合界面近傍のガラス中に生じるアルカリイオン欠乏層が、チタン層を成膜したガラスの側では厚く、反対側のガラスでは薄く非対称に成長しているのが観察され、この傾向は薄いチタン層を用いた継手でより強くなった (図7)。RF スパッタで成膜したチタン層はガラスとの密着性が高いために陽極接合中にチタン層を施したガラスの側に優先的に電流が流れ、チタン層が薄い継手では反対側のガラスとの接合が十分に進む前にチタン層の酸化が終了してしまうために未接合部が残存したものと考えられた。同じ TEM 観察で、光透過率が小さい継手では界面の金属チタンの残存が、透過率が大きい継手ではチタンがほぼすべて酸化されていることが確認された。

フロント系ガラス FD110 の接合では、アルミニウムを仲立ちとした場合と同様に厚いチタン層を用いた継手でも長時間の電圧印加を行うとほぼすべてのチタン層を酸化させることができたが、やはりガラスの着色が生じて継手の光透過率は大きくならなかった。そこでチタン層を薄くしたところ、厚さ 13 nm のチタン層を用いたとき、同種のガラスをアルミニウムを仲立ちにして接合した場合を超える、最大 70% を超える光透過率を持つ継手が得られた。FD110 の継手では、チタン層を薄くした場合でもソーダライムガラスと比べて未接合部の残存は少なかった。

クラウンガラス BK7, フロント系ガラス BAF11, SFL6 の接合では、用いるチタン層を薄くした場合それぞれ最大 86%, 78%, 65% の

光透過率を持つ継手が得られた。ただし、BAF11 の継手界面には未接合部の残存があり、チタン層を薄くするとその傾向が顕著になった。SFL6 の継手では、ガラスの通電量が大きくなると FD110 の場合と同様のガラスの着色が観察された。

アルミニウムを仲立ちとしたソーダライムガラス同士の陽極接合界面の機械的強度をビッカース硬さ試験によって評価した。アルミニウム層の厚さ、接合温度、接合時間を系統的に変えた継手について測定を行ったが、接合界面上と界面から 100 μm 以上離れた位置のガラスの硬さに有意差は見られなかった。また、接合界面を伝わる顕著な亀裂の進展も観察されず、健全な継手が得られているものと判断された。また継手の耐候性を評価するため、アルミニウムとチタンを仲立ちとしたソーダライムガラス同士の継手の純水への浸漬試験を行った。仲立ちとなる導体層の厚さと接合時間を変えて、界面に導体層が残存している継手、ほぼすべての導体層が酸化されている継手を作り評価したが、180 ks までの浸漬では接合界面の外観の変化や剥離などは見いだされなかった。

低コストで容易な手段である陽極接合によって、多くの品種のガラス同士の継手界面が透明化する精密接合を実現しうることが明らかになった。特に、仲立ちにチタンを用いることで高い光透過率を得ることができた。ガラス材料に求められる最も重要な機能は光に対する透明性であり、それを保ったまま強固な精密接合を安価に実現する技術の実現は、複雑形状のガラス製品の製造をより容易にすると考えられる。しかし現在のところ、チタンを仲立ちにした継手界面には未接合部が残存しやすいので、チタン層を施した側のガラスと反対側のガラスで電圧を印加するタイミングをずらすなどの工夫により健全な継手の作成を可能にする必要がある。

ガラス同士の陽極接合界面で仲立ちとなる導体を酸化で消尽させると、界面が光に対して透明となるほか、電気抵抗が著しく増大することがこの研究の中で見いだされた。導体層が残存した接合界面は容易に電気を通すため、従来、陽極接合によるガラス同士の貼り合わせ接合で電子素子などを封止した場合、ガラス中に封入した素子に接合界面を通じて電気回路を接続することはできなかった。しかし、今回の研究の方法を発展させて、接合界面に導体層が残存した部分と酸化によって消尽した部分を作り分けることができれば、接合界面上に内部の電子素子に回路をつなぐための配線パターンを形成することができる。また、接合界面上に光を透過する部分と不透明な部分のパターンを精密に形成すれば新しい光学素子の実現にもつながると考えられるので、現在その方向での研究を継続している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

高橋 誠, ガラス/金属陽極接合と, そのガラス同士の接合への応用, セラミックス, 査読無, 51 巻, (2016), 87-90

〔学会発表〕(計11件)

高橋 誠, ガラスと導体の精密接合ー陽極接合とその現象の応用, 第144回ニューガラス研究会, 大阪, 2016.5.25

高橋 誠, チタンと酸化ガラスの陽極接合における界面反応, 溶接学会平成28年度春季全国大会, 大阪, 2016.4.12-14

高橋 誠, 導体薄膜を仲立ちとした光学ガラス同士の陽極接合, 日本金属学会2016年春期大会, 東京, 2016.3.23-25

高橋 誠, アルミニウム層を介した酸化ガラス同士の陽極接合, 日本金属学会2015年秋期大会, 福岡, 2015.9.16-18

高橋 誠, 金属層を介した酸化ガラスの接合, 溶接学会平成27年度秋季全国大会, 札幌, 2015.9.2-4

Makoto Takahashi, Interfacial Microstructure in Anodically-bonded Glass/metal Joints, The 6th International Symposium on Advanced Materials Development and Integration of Novel Structured Metallic and Inorganic Materials, Tokyo, Japan, 2015.06.09

Makoto Takahashi, Growth of interfacial oxide in anodic bonding of aluminum to silicate glass, The International Symposium on Visualization in Joining & Welding Science Through Advanced Measurements and Simulation, Osaka, Japan, 2014.11.26-28

Makoto Takahashi, Anodic Bonding of Titanium to Various Glasses, AMDI-5, 6th IBB Frontier Symposium, Tokyo, 2014.11.19

高橋 誠, チタンと各種ガラスの陽極接合, 溶接学会平成26年度秋季全国大会, 富山, 2014.09.10-12

高橋 誠, 陽極接合における界面現象, 第108回マイクロ接合研究委員会(溶接学会), 東京, 2014.11.07

高橋 誠, 粗度の大きい接合面の陽極接合に対する高温前変形処理の効果, 日本金属学会2014年春期講演大会, 東京, 2014.3.21-23

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高橋 誠 (TAKAHASHI, Makoto)

大阪大学・接合科学研究所・講師

研究者番号: 10294133