

電圧印加を併用した固体イオン交換法による ガラス内金属析出現象の解明と工学的応用

2022 年 2 月

千葉大学大学院融合理工学府
基幹工学専攻 機械工学コース
川村 拓史

(千葉大学審査学位論文)

電圧印加を併用した固体イオン交換法による
ガラス内金属析出現象の解明と工学的応用

2022 年 2 月

千葉大学大学院融合理工学府
基幹工学専攻 機械工学コース
川村 拓史

Elucidation and application of metal precipitation phenomenon in alkali-containing silicate glass by solid-state ion exchange with voltage applications

Hirofumi KAWAMURA

Abstract

The solid-state ion exchange with applied voltage enables the metal doping to the alkali-containing silicate glass surface. Especially when silver was used as a dopant material, additional voltage application produced buried silver precipitates in the glass substrate. The silver precipitates consisted of networked silver nanowires and generated the crack (its diameter is several hundred nm). Since silver precipitates have high electrical conductivity, buried electrical circuit inside the glass have been proposed as one of an engineering applications of precipitates. However, there were some problems; a difficulty in the control of precipitation area, and a supplying method of silver ions. For the fine line/pitch electrical wiring, the control of doped silver ions and formed precipitates is necessary.

Thus, silver nano-ink in which nanometer-sized silver particles were dispersed in organic solvent was used as an ion source for the fine/pitch silver precipitation. After the patterning on the glass substrate by inkjet printer and baking in electric furnace, silver fine line/pitch wires were formed in glass substrate by sequential voltage applications. As a result, the minimum line width was 89 μm . On the other hand, two-dimensional numerical analysis of ionic diffusion of silver and sodium in glass under electric field was conducted. By comparing the calculated and measured doped silver depths, the validity of analysis was confirmed. Therefore, this analysis will be applicable to the design of wire arrangement in glass substrate. According to the calculation results, minimum line pitch was 50 μm .

We also proposed a novel hole processing method by using the cracks formed around the precipitates as a penetration path for etchants. As a result, the precipitated area was preferentially removed by wet etching. In this experiment (hydrofluoric acid 20 wt.%, 293 K), the etching rate of the precipitated area was 1.9 $\mu\text{m}/\text{min}$, and the etching rate of the base glass was 0.58 $\mu\text{m}/\text{min}$ respectively. Therefore, the etching rate of precipitation area was 3.3 times larger than that of base glass. In addition, we performed fine hole processing by changing experimental conditions (the silver ion source, a glass substrate, coating conditions, etc.). As a result, the diameter and depth of processed hole was ϕ 213 μm and depth is 85 μm . The aspect ratio of this hole was 0.399.

In addition, we studied the shape control of the precipitates. For this purpose, we developed a dynamic observation method of precipitation and investigated the effect of electric field on precipitation behavior. Two-dimensional numerical analysis of the silver precipitation was conducted by dielectric breakdown model (DBM). By comparing the observation results and the analytical results, the analytical parameters for each voltage condition were calculated. As a result, it was possible to predict the shape of precipitation in any electric field with this analysis. On the other hand, we tried to control the shape of the precipitation by the control of temperature field in the glass. As a result, the precipitation was accelerated local heating by laser irradiation.

At last, we attempted to gold precipitation in glass instead of silver. As a result, any precipitates formation was not observed, and some cracks were formed at the gold-doped surface by the voltage application. The inner surfaces of cracks were covered with thin gold films. To clarify the mechanisms of crack formation and gold inflow phenomena, some experiments were conducted under different applied voltage conditions. From these results, we concluded the process as follows: the depletion layer of alkali metal ion was formed just below the surface by gold doping. Alkali ions flowed back and accumulated in the depletion layer with voltage application. In this stage, some cracks were formed. Gold migration from the surface into cracks occurred by the electric current concentration. The reason of

difference in experimental results between silver/copper and gold doping cases was also discussed. Also, we investigated new glass separation processing by utilizing the characteristic gold inflow. As a result, we succeeded in processing the chemically strengthened glass.

Keywords: Solid-state ion exchange, voltage application, silver precipitates, electrical circuit, hole processing, *In-situ* observation, Dielectric Breakdown Model, laser heating, gold inflow

目次

第1章 緒論	1
第1節 研究背景と目的	1
第2節 論文の構成と概要	6
第2章 実験方法・実験装置	10
第1節 緒言	10
第2節 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銀析出物形成	10
2.2.1 順電圧印加による銀イオン添加（固体イオン交換法）	10
2.2.2 逆電圧印加による銀析出物形成（金属析出現象）	12
第3節 本研究で使用したガラスの組成	13
第4節 本研究で使用した銀供給源	13
第5節 実験試料および実験装置	14
第6節 本研究で使用した観察・分析装置	15
第3章 銀析出物によるガラス内微細配線形成	17
第1節 緒言	17
第2節 銀ナノインクを利用した微細配線形成	17
3.2.1 実験方法・実験条件	17
3.2.2 実験結果	18
第3節 銀イオン添加に関する二次元数値解析	20
3.3.1 解析方法	20
3.3.2 数値解析結果	21
第4節 ガラス内に完全に埋設した電気伝導路形成	24
第5節 結言	27
第4章 湿式エッチングを併用した穴加工手法の提案	29
第1節 緒言	29
第2節 銀析出現象と湿式エッチングを併用した穴加工原理の解明	29
4.2.1 実験方法	29
4.2.2 実験結果・考察	30
第3節 銀箔を銀供給源とした微細貫通穴加工	35
4.3.1 実験方法	35
4.3.2 実験結果・考察	36
第4節 銀ナノインクを銀供給源とした微細穴加工	37
4.4.1 緒言	37
4.4.2 D263を使用した実験条件・実験結果	38
4.4.3 TEMPAXを使用した実験条件・実験結果	39

4.4.4	考察	40
第 5 節	銀メッキを銀供給源とした微細穴加工	41
4.5.1	実験方法	41
4.5.2	実験結果・考察	41
第 6 節	銀析出物を利用した穴加工に関する考察	43
第 7 節	結言	44
第 5 章	析出挙動の動的観察および形状制御手法の検討	46
第 1 節	緒言	46
第 2 節	ガラス内金属析出現象の動的観察手法の考案	47
5.2.1	実験方法	47
5.2.2	実験結果・考察	50
第 3 節	電場変化時の銀析出挙動の観察	51
5.3.1	実験方法・実験条件	51
5.3.2	実験結果・考察	52
第 4 節	拡散律速凝集モデルによる数値解析	54
5.4.1	解析方法	54
5.4.2	解析結果	54
第 5 節	絶縁破壊モデルによる数値解析	56
5.5.1	解析方法	56
5.5.2	本実験における付着確率 p の導出	58
5.5.3	電極形状による析出形状の比較	60
第 6 節	レーザ加熱による析出形状制御	62
5.6.1	実験方法および光学系	62
5.6.2	実験結果・考察	63
第 6 節	結言	64
第 6 章	金流入現象の発見と切断加工への応用	66
第 1 節	緒言	66
第 2 節	各種ガラスへの金析出物の形成検討	66
6.2.1	実験方法	66
6.2.2	ホウケイ酸ガラスを使用した際の実験結果	66
6.2.3	ソーダ石灰ガラスを使用した際の実験結果	68
6.2.4	考察	68
第 3 節	順電圧変化実験による金流入条件の考察および亀裂形成状態の観察	70
6.3.1	実験方法	70
6.3.2	実験結果・考察	70
第 4 節	順逆不連続印加によるアルカリイオン欠乏層による亀裂形成条件の観察	73

6.4.1	実験方法	73
6.4.2	実験結果・考察	74
第 5 節	逆電圧変化実験による亀裂形状および金流入量の観察	78
第 6 節	金流入メカニズムの考察	81
第 7 節	異種ガラスでの金流入可否の検討	84
6.7.1	実験条件	84
6.7.2	実験結果・考察	84
第 8 節	結言	86
第 7 章	結論	89
	謝辞	93

第 1 章 緒論

第 1 節 研究背景と目的

ガラスは化学的安定性や、絶縁性に優れるため、エレクトロニクスや光学の分野等様々な分野で工学的に応用されている。例としては、エレクトロニクスの分野において利用されるガラスインターポーザ^{1-1,1-2)}やフラットパネルディスプレイ¹⁻³⁾、光学用分野での光導波路¹⁻⁴⁻¹⁻¹⁰⁾等が挙げられる。ガラスは様々な工学的応用が行われていることから、ガラス加工技術の発展による製品の高性能化等が求められている。ガラスの加工技術には、穴加工¹⁻¹¹⁻¹⁻²¹⁾や切断加工^{1-22), 1-23)}、研磨加工^{1-24), 1-25)}等が存在する。例として穴加工については、超短パルスレーザー¹⁻¹¹⁻¹⁻¹³⁾やレーザー誘起プラズマエッチング^{1-14),1-15)}、Micro abrasive jet machining^{1-16),1-17)}、放電加工¹⁻¹⁸⁻¹⁻²¹⁾、切断加工には、超硬のホイール型の工具やダイヤモンド砥石を用いた手法¹⁻²²⁾や、レーザーの熱応力によって切断するレーザー切断¹⁻²³⁾等、研磨加工については遊離砥粒や研磨紙を利用する手法¹⁻²⁴⁾の他、化学機械研磨加工(Chemical Mechanical Polishing: CMP)¹⁻²⁵⁾等が存在する。また、ガラスにおける特殊加工の一例として、イオン交換法が存在する¹⁻⁴⁻¹⁻¹⁰⁾。ガラスにおけるイオン交換法は、ガラス表面に金属イオンを添加する加工であり、添加部分の光学特性や引張強度が変化することから、光導波路¹⁻⁴⁻¹⁻¹⁰⁾や化学強化ガラスの作製¹⁻²⁶⁻¹⁻³²⁾など、工業的に広く利用されている加工手法である。なお、イオン交換は、ある物質を、イオンを含む電解質の溶液に接触させ、物質中のイオンと溶液のイオンを交換するという加工手法の総称であり、ガラスへの金属イオン添加以外にも、純水の製造や金属の回収や除去等に利用されている¹⁻³³⁾。ガラスでのイオン交換法の模式図を Fig. 1.1 に示す。(a)はガラスへのイオン添加源として塩浴を用いた手法^{1-4-1-9), 1-26-1-30)}、(b)はイオン添加源として固体金属を用いた固体イオン交換法^{1-10), 1-34-1-37)}と呼ばれる手法の模式図である。Fig. 1.1 に示すように、イオン交換法は主に塩浴を用いた手法と、固体金属を用いた固体イオン交換法と呼ばれる手法が存在する。

まず塩浴を用いた手法について述べる。この手法はガラスにおけるイオン交換法で工業的に広く用いられている手法である。この手法は、(a)に示すように、金属イオンを含有する熔融塩にガラスを浸漬させることによって、ガラス表面でイオン交換を行っている。なお、塩浴の温度はガラスの軟化点以下の温度であり、通常 653~723 K 程度である¹⁻³⁰⁾。これは、ガラス内部のアルカリイオンの可動性を上昇させ、イオン交換を促すためである。塩浴におけるイオンの駆動原理は、化学的因子であるイオンの濃度勾配によるものが主である。このようなガラス中におけるイオンの拡散挙動はすでに多くの研究が行われており¹⁻⁴⁻¹⁻⁹⁾、Nernst-Planck の式によって表現できることが分かっている。また、イオン交換に用いられるガラスについては、一価のアルカリイオンを含有している必要があり、石英ガラスや無アルカリガラスのようなガラスは、イオン交換を行うことができない。また、イオン交換法によって添加可能な金属は基

本的に一価の金属イオンであり、銅や銀、ナトリウムやカリウム、リチウムなどが挙げられる。多価イオンについては、ガラス内において非常に移動しにくいことから、マグネシウムやカルシウムといった金属をイオン交換することは困難である。また、イオン半径が非常に大きい場合、拡散挙動が阻害されるため、ルビジウムやセシウムといった金属も添加することはできない¹⁻³⁰⁾。

次に固体イオン交換法について述べる。上述のように、工業的に利用される化学強化ガラスなどの作製には、塩浴によるイオン交換法が広く利用されている。一方、塩浴での手法に対し、(b)に示すような、固体金属とガラスを接触させることで、イオン添加を行う固体イオン交換法と呼ばれる手法が存在する^{1-10), 1-34~1-37)}。この手法では、軟化点以下に加熱したガラスに対し、固体金属を接触させ、固体金属側を陽極とした電圧(以降、順電圧)を印加することで、ガラスに金属イオンを添加する。この手法では、化学的因子による濃度勾配拡散に加え、物理的因子である電場を駆動力とした拡散によってイオンが添加される。そのため塩浴での手法と比較すると、よりガラス内部までイオンを添加することが可能である。また、固体イオン交換法では主に電場によって拡散が進行するため、ガラス内部に形成されるイオン添加領域の幅が、固体金属の幅よりも広がることが分かっている^{1-4~1-10), 1-34~1-37)}。さらに本手法を利用することで、イオン化が生じにくい金やコバルトといった金属をガラス表面から深さ数百 nm 程度まで添加したといった報告が存在する¹⁻¹⁰⁾。

先行研究において、この固体イオン交換法を利用して銀イオンを添加したガラスに対し、追加の電圧を印加することで、ガラス内部に銀の樹状結晶が形成することが報告されている^{1-33~1-36)}。このガラス内金属析出現象は、銀箔とガラスを接触させたガラスに対して順電圧を印加した後、ガラス側を陽極とした電圧(以降、逆電圧)を印加することで生じる。これは、ガラス内での銀イオンの還元反応であり、逆電圧を印加することで、銀箔から銀イオン添加領域に対して電子が供給されることで生じる^{1-34), 1-35)}。ガラス内部に銀析出物を形成した結果を Fig. 1.2 に示す¹⁻³⁴⁾。(a)は未処理のガラス、(b)は順電圧印加後のガラス、(c)は逆電圧印加後のガラスである。この図に示すように、順電圧を印加することで、(b)のような銀イオン添加ガラスが形成され、さらに逆電圧印加を印加することで、(c)のような銀析出ガラスが形成される。また、析出物の TEM 観察結果を Fig. 1.3 に示す¹⁻³⁴⁾。(a)は銀析出物と微細亀裂、(b)は析出物 1 本の観察結果である。このガラス内金属析出現象は、原理的には電解液中における電気メッキ¹⁻³⁸⁾と同様である。しかし、ガラス内析出現象は樹状の析出物が形成されると、(a)に示すように、析出物の先端に微細な亀裂を形成する。この TEM 観察により、微細な亀裂形成と亀裂内への析出物の充填を繰り返すことで、ガラス内部に銀の樹状ナノワイヤネットワーク構造を形成することが分かっている^{1-34), 1-35)}。また、銀析出物はガラス内部で純銀に近い高い電気伝導性を有することから、ガラス内電気伝導路としての応用が検討されている^{1-36), 1-37)}。さらに、銀イオン添加領域にナトリウムイオンを添加することで、銀イオン添加領域をガラス深さ方向へ移動させ、内部に埋設す

ることが可能である．そのため，銀イオンとナトリウムイオンを交互に添加することで，ガラス内部に多層の銀イオン添加領域を形成し，その後，析出物を形成することで，ガラス内多層配線を形成することが可能である^{1-36) 1-37)}．

本研究は，ガラス内銀析出現象の理解を深めることで，詳細な銀析出挙動の解明や銀析出物によるガラス加工の制御を目的とした．しかし，析出挙動の解明や銀析出物によるガラス加工には様々な問題点や課題が存在する．本研究では，以下の「A：電気伝導路の微細化」，「B：穴加工への応用」，「C：銀析出プロセスの制御」，「D：金での析出現象」について扱う．

まず，「A：電気伝導路の微細化」について，上述の通り，銀析出物はガラス内電気伝導路として様々な応用が検討されているが，配線の微細化については十分に検討されていない．ガラス内電気伝導路は，既存の金属ナノインク等によるプリント配線と異なり，ガラス基板内部に配線できることから，配線の微細化を行うことで，回路の高密度化や電子デバイスの小型化に貢献することができる．先行研究では，銀箔を銀供給源として用いることで，線幅約 2 mm の電気伝導路形成に成功している¹⁻³⁴⁾．そこで，本論文では，ガラス基板上に接触させる銀供給源を微細化することで，線幅数十 μm の配線形成について，形成の可否を検討した．また，ガラス内配線の微細化を検討するにあたり問題となるのが，イオン添加時の幅方向の拡散である．隣接する配線同士の干渉，短絡を防ぐためには適切なピッチで銀イオン添加を行う必要がある．本論文では，線幅の拡大や配線間の適切なピッチを検討するため，銀イオン添加プロセスの二次元数値解析を行った．

また，「B：穴加工への応用」について，銀析出物の新たな工学的応用の開発のため，ガラス穴加工手法への応用を検討した．ガラスの穴加工手法には超短パルスレーザー^{1-11~1-13)}やレーザー誘起プラズマエッチング^{1-14), 1-15)}，Micro abrasive jet machining^{1-16), 1-17)}，放電加工^{1-18~1-21)}等，様々な加工手法が存在する．しかし，これらの手法は，原理的に単一の穴を次々と形成する加工であり，大量生産には適していない．一方で，同時に多点の穴形成が可能な加工として，湿式エッチング^{1-39), 1-40)}が存在する．この手法では，基板にマスクを設置し，フッ酸(HF)や水酸化カリウム(KOH)といったガラスを腐食する薬品に浸すことで，等方性のエッチングが行われる．しかし，ガラスの等方性から，湿式エッチングによって得られる穴形状は半球状のような形状であり，単純な湿式エッチングのみで穴のアスペクト比(穴深さ／穴径)を向上させることが困難である．そこで，本論文では，銀析出物形成時に形成される析出物周囲の微細な亀裂に着目した．この微細な亀裂はエッチャントの浸透経路としての役割を果たすため，湿式エッチングの促進に効果的であると考えた．そこで，銀析出物を形成したガラスを HF に浸漬し，銀析出物形成ガラスのエッチング特性を評価した．また，本加工手法を利用し，ガラス貫通穴(Through glass via: TGV)^{1-1), 1-2)}の形成を試みた．

さらに「C：銀析出プロセスの制御」について，銀析出物による加工のさらなる微細化を行うため，銀イオン添加プロセスの制御(上述のような銀供給源の微細化)では

なく、銀析出プロセスの制御にも着目した。しかし、銀析出現象は、ガラス内における銀イオンの還元反応によることが分かっているが^{34),35)}、析出挙動の動的な観察は行われておらず、析出挙動の定量的な評価は十分に行われていない。そこで、本論文では、従来までの実験手法を見直すことで、ガラス内における銀析出挙動の動的観察を試みた。さらに、本観察手法を利用することで、ガラス内の電場が析出挙動に与える影響について調査した。また、析出挙動について考察を深めるため、金属イオンの電析や雷の形状把握の計算に利用される拡散律速凝集(Diffusion-limited aggregation: DLA)モデル^{1-41),1-42)}と絶縁破壊モデル(Dielectric breakdown model: DBM)¹⁻⁴³⁾を利用し、ガラス内析出現象の二次元数値解析プログラムを作成した。上述のように、電場による析出形状制御手法を検討すると同時に、温度場による析出形状制御手法についても検討した。析出現象はイオンの拡散の影響を受けるため、試料温度が上昇すると、析出が生じやすくなると考えられる。そこで、レーザにガラスを加熱し、局所的に高い温度場を形成することで、加熱位置における析出物形成の促進を試みた。

最後に「D: 金での析出現象」について、金について析出物形成を検討したところ、析出現象とは異なる現象を発見したため、そのメカニズムの考察を行った。現状では、ガラス内で析出する金属として銀^{1-34~1-37)}と銅が確認されている。一方、この析出物の形状は異なり、銀は樹状のような析出物を形成するが、銅は花卉のような半円状の析出物を形成する傾向にある。このような金属ごとの形状の差異や、ガラス内で析出可能な金属について考察を行うため、金を用いて析出物形成を検討した。その結果、析出現象は生じず、ガラス裏面まで到達する大きな亀裂が形成され、亀裂内部に金が付着するという現象が確認された。銀や銅の析出現象は、ガラス表面から数百 μm 程度の深さまで形成される添加領域内部で生じるが、金の場合、形成される添加領域の深さ¹⁻¹⁰⁾を大きく超える亀裂形成と金の付着が生じた。そのため、金で生じた亀裂形成と亀裂への金の付着現象は、銀や銅で確認される析出現象とは異なる現象と考え、金流入現象と呼称し、そのメカニズムの解明を試みた。また、この金流入現象はガラスを割断することが可能な現象であることから、様々なガラスへの適用を検討し、割断加工への応用を検討した。

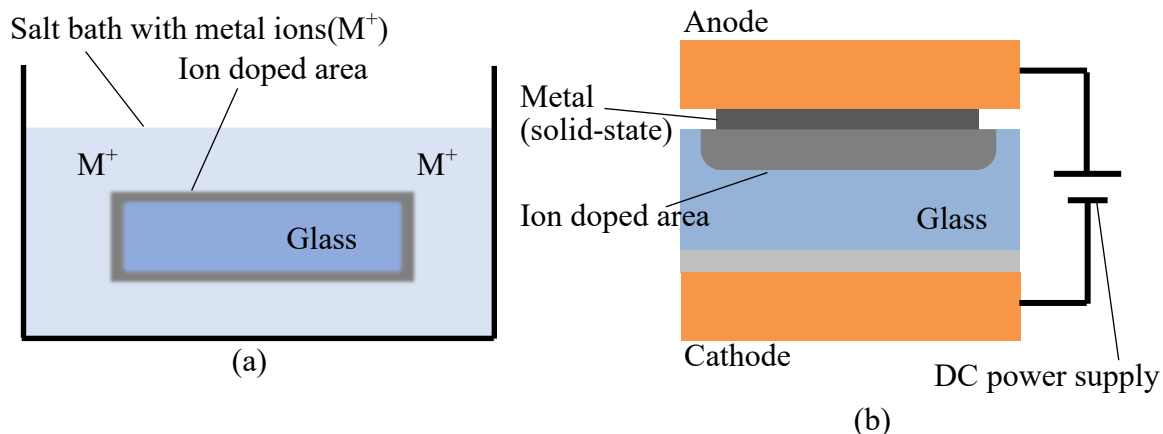


Fig. 1.1 Schematic illustration of ion exchange method. (a) Salt bath, (b) solid-state ion exchange.

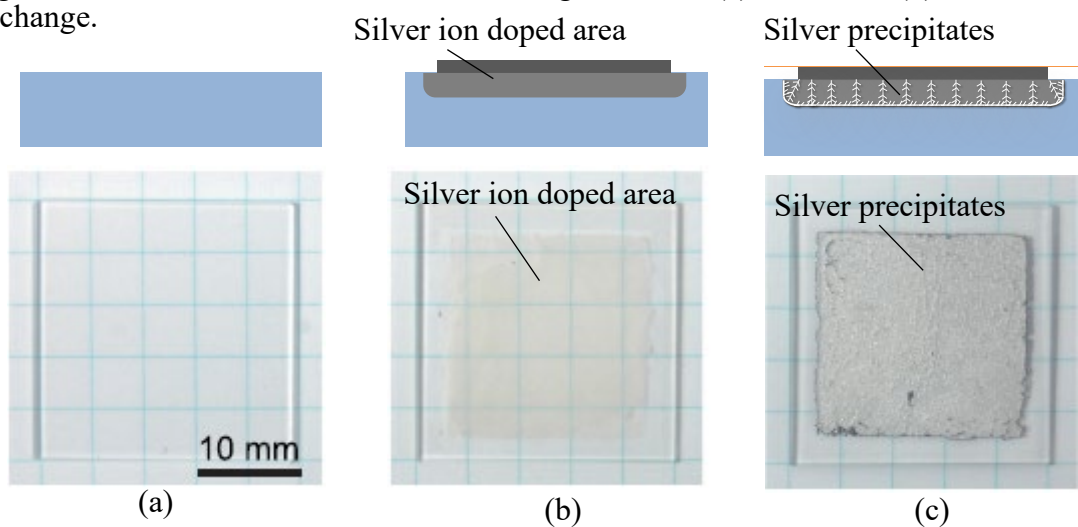


Fig. 1.2 Silver precipitation in the glass.¹⁻³⁴ (a) Glass sample before no ion exchange, (b) silver ion doped glass with only forward voltage application, (c) silver precipitated glass with both forward and reverse voltage application.

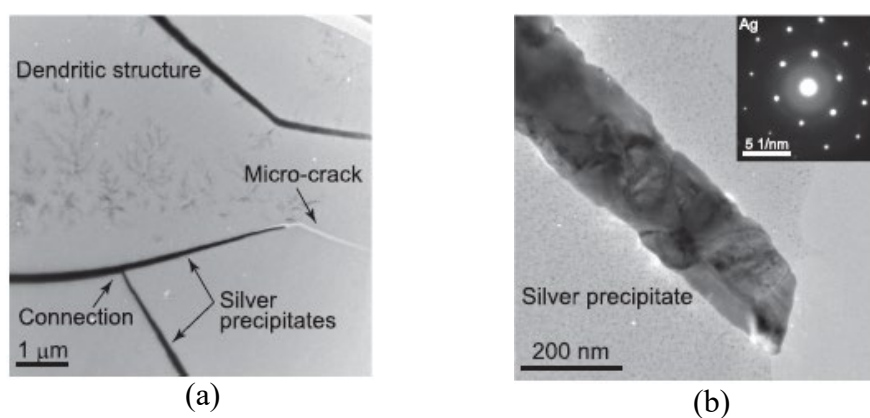


Fig. 1.3 TEM image of silver precipitates.¹⁻³⁴ (a) Silver precipitates with micro-cracks, (b) Enlarged view of silver precipitate.

第2節 論文の構成と概要

本論文の概要を以下に示す。

第1章では、本論文における研究背景と目的、論文の構成について述べる。本論文では、ガラスの特殊加工手法である固体イオン交換法と呼ばれる手法と、先行研究において発見されたガラス内金属析出現象について扱う。そのため、固体イオン交換法と金属析出現象の研究背景について述べた後、これらの現象を扱った研究目的について述べた。

第2章では、本研究に使用した実験方法・実験装置について述べる。この章では、固体イオン交換法と金属析出現象の原理について述べた後、本実験で使用した真空チャンバ等の実験装置などについて詳細に述べる。

第3章では、銀ナノインクと数値解析を利用した微細配線形成について述べる。先述の通り、銀析出物は高い電気伝導性を有することから、ガラス内電気伝導路としての応用が検討されているが、配線の微細化については十分に検討されていない。そのため、この章では、配線の微細化を検討する実験を行った。また、イオンは濃度勾配と電場によって拡散することから、添加を行う銀供給源の幅よりも、銀イオン添加領域の幅が拡大するといった問題が存在する。この添加領域の幅の拡大を予測するため、銀イオン添加プロセスに関する二次元数値解析プログラムを作成した。これらの実験、数値解析により、銀析出物によって配線可能な最小線幅と最小線間隔の確立を試みた。

第4章では、析出現象と湿式エッチングを併用した穴加工について述べる。銀析出物は周囲に微細な亀裂を形成することから、湿式エッチングを行った際に、エッチャントの浸透経路として機能すると考えられる。そのため、銀析出物を形成したガラスをHFによって湿式エッチングすることで、銀析出ガラスのエッチング特性を評価した。さらに、本加工原理を利用することで、ガラス貫通穴の形成を試みた。

第5章では、電場変化時の析出挙動の観察とレーザ加熱による析出形状制御について述べる。銀析出現象は、ガラス内に添加した銀イオンの還元反応であることや、析出物周囲に微細な亀裂を形成するといったことが分かっているが、析出挙動の動的な観察は行われていない。そのため、析出挙動の定量的な評価についても十分に行われていない。そこで、この章では、銀析出挙動の動的観察手法を開発し、析出挙動に対する電場の影響について調査した。さらに、拡散律速凝集モデルや絶縁破壊モデルといった解析モデルを応用することで、銀析出挙動の二次元数値解析プログラムを作成した。また、析出形状の制御を行うため、温度場による制御を検討した。銀析出は銀イオンの拡散の影響を受けると考えられるため、高温であるほど析出が生じやすくなると考えられる。そのため、この章では、レーザ加熱によってガラスに局所的に高温な温度場を形成し、加熱位置における析出物形成を促進する手法を検討した。

第6章では、金流入現象の発見とメカニズム解明について述べる。現在、析出可能な金属としては、銀と銅が確認されている。析出可能な金属の種類や、析出形状の差異といった金属析出メカニズムについて考察を深めるため、金を用いて析出物形成を

試みたところ、ガラスが割れる大きな亀裂が形成され、亀裂内部に金が付着する現象が確認された。この現象は金属析出現象とは特徴が大きく異なることから、金流入現象と呼称し、そのメカニズム解明を試みた。

第7章では、本研究によって得られた知見について総括する。本研究では、主に銀析出物について着目した。この析出物を利用し、電気伝導路や穴加工手法の開発といった工学応用に関する研究や、電場や温度場による析出形状制御に関する研究を行った。また、銀析出物の他、金において確認された現象のメカニズムを明らかにする実験を行った。これらの研究から、ガラスと固体金属への電圧印加に関して得られた知見について述べる。最後に、本論文の構成を Fig. 1.4 に示す。

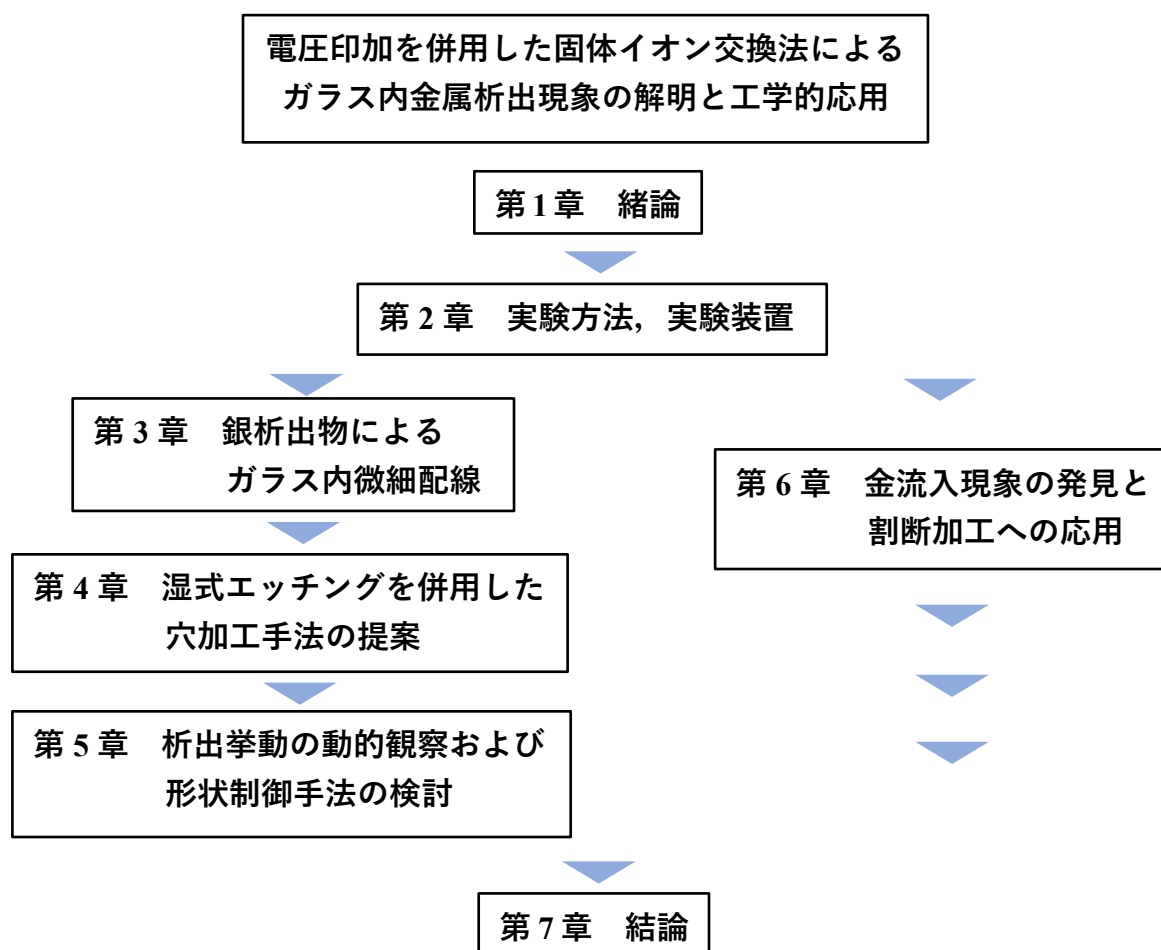


Fig. 1.4 The flowchart of this study.

参考文献

- 1-1) V. Sakumaran et al., Low-Cost Thin Glass Interposers as a Superior Alternative to Silicon and Organic Interposers for Packaging of 3-D ICs, IEEE TRANSACTIONS ON COMPONENTS, PACKAGING AND MANUFACTURING TECHNOLOGY, 2, 9 (2012) 1426.
- 1-2) J-Y Lee et al., Through-Glass copper via using the glass reflow and seedless electroplating processes for wafer-level RF MEMS packaging, JOURNAL OF MICROMECHANICS AND MICROENGINEERING, 23 (2013) 085012.
- 1-3) 重藤武昭, フラット・パネル・ディスプレイの動向, 日本航空宇宙学会誌, 36, 408 (1988) 35.
- 1-4) A. Tervonen, A general model for fabrication processes of channel waveguides by ion exchange, J. Appl. Phys., 67 (1990) 2746-2752.
- 1-5) A. Tervonen, Ion-exchanged glass waveguide technology: A Review, Opt. Eng., 50 (2011) 071107.
- 1-6) B. R. West, et al., Modeling of ion-exchanged glass waveguide structures, J. Non-Cryst. Solids, 347 (2004) 18-26.
- 1-7) D. Cheng, J. Saarinen et al., Simulation of field-assisted ion exchange for glass channel waveguide fabrication: Effect of nonhomogeneous time-dependent electric conductivity, Opt. Comm., 137 (1997) 233-238.
- 1-8) P. Mrozek, Numerical and experimental investigation on $\text{Ag}^+\text{-Na}^+$ field assisted ion-exchanged channel waveguides, Appl. Opt., 51 (2012) 4574-4581.
- 1-9) R. V. Ramaswamy et al., Planar, buried, ion-exchanged glass waveguides: Diffusion characteristics, IEEE J. Quantum Electron., 22 (1986) 883-891.
- 1-10) F. Gonella et al., Diffusion behavior of transition metals in field-assisted ion-exchanged glasses, Solid State Ionics, 177 (2006) 3151-3155.
- 1-11) N. Nedyalkov et al., Laser processing of noble metal doped glasses by femto- and nanosecond laser pulses, Appl. Surf. Sci., 475 (2019) 479-486.
- 1-12) J. Skruibis, et al., Multiple-pulse laser-induced breakdown spectroscopy for monitoring the femtosecond laser micromachining process of glass, Opt. Laser Tech., 111 (2019) 295-302.
- 1-13) L. Shah, et al., Femtosecond laser deep hole drilling of silicate glasses in air, Appl. Surf. Sci., 183 (2001) 151-164.
- 1-14) C. Pan, et al., Fabrication of micro-texture channel on glass by laser-induced plasma-assisted ablation and chemical corrosion for microfluidic devices, J. Mater. Process. Tech., 240 (2017) 314-323.
- 1-15) S. Torii et al., Ablation process of silica glass induced by laser plasma soft X-ray irradiation, Appl. Surf. Sci., 255 (2009) 9840-9842.
- 1-16) H. Li et al., A study of the micro-hole geometry evolution on glass by abrasive air jet micromachining, J. Manuf. Processes, 31 (2018) 156-161.
- 1-17) K. Abhishek, et al., Machining of micro-holes on soda-lime glass using developed micro-abrasive jet machine (μ -AJM), Proc. Tech., 25 (2016) 1234-1241.
- 1-18) T. Singh et al., Developments in electrochemical discharge machining: A review on electrochemical discharge machining, process variants and their hybrid method, Intl. J. Mach. Tool. Manuf., 105 (2016) 1-13.
- 1-19) C. C. Ho, et al., Flow-jet-assisted electrochemical discharge machining for quartz glass based on machine vision, Measurement, 128 (2018) 71-83.
- 1-20) L. Paul et al., Response surface modelling of micro holes in electrochemical discharge machining process, Proc. Eng., 64 (2013) 1395-1404.
- 1-21) A. Ali et al., Drilling of crack free micro holes in glass by chemo-thermal micromachining process, Prec. Eng., 54 (2018) 33-38.
- 1-22) 留井直子, ガラスの切断技術, NEW GLSS, 29, 112 (2014) 37-43

- 1-23) 沖山俊裕, レーザ切断, 精密工学会誌, 60, 2 (1994) 196-199
- 1-24) 嶽野広明ら, 2 種混合砥粒研磨法を用いたガラス基板研磨加工による表面粗さ改善速度の向上, 砥粒加工学会誌, 64, 8 (2020) 428-435
- 1-25) 山崎努ら, 加工環境コントロール型 CMP 装置によるガラス基板の研磨特性, 精密工学会誌, 78, 2 (2012) 149-154
- 1-26) R. Gy, Ion exchange for glass strengthening, Materials Science and Engineering B, 149 (2008) 159.
- 1-27) 長嶋廉仁, ガラスの化学強化, 表面技術, 64, 8 (2013) 434.
- 1-28) 長嶋廉仁, ガラスの強化と構造-破壊, 化学強化性の観点から-, NEW GLASS, 30, 114 (2015) 3.
- 1-29) 長嶋廉仁, 化学強化ガラス-モバイルディスプレイ用の観点から-, NEW GLASS, 26, 1 (2011) 5.
- 1-30) 山本哲ら, イオン交換法によるガラスの化学強化, NEW GLASS, 23, 3 (2008) 32-38.
- 1-31) 大川博之ら, 化学強化後の研磨によるガラスの面強度向上, 映像情報メディア学会誌, 67, 10 (2013) J365.
- 1-32) 岸井貫, 光ウェーブガイド効果による化学強化ガラスの表面応力測定, 窯業協会誌, 87, 3 (1979) 119.
- 1-33) 渡辺純哉, 新規イオン交換樹脂及びイオン交換技術, 日本イオン交換学会誌, 10, 2 (1999) 70-73.
- 1-34) S. Matsusaka et al., 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 (2014) 103102.
- 1-35) H. Aoyama et al., Dendritic growth of silver nanowires in borosilicate glass formed by field-assisted solid--state ion exchange, Mater. Chem. Phys., 219 (2018) 51-56.
- 1-36) 鈴木隆太ら, 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, 84, 6 (2018) 578-583.
- 1-37) 大西皓介ら, 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, 精密工学会誌, 87, 7 (2021) 640-646.
- 1-38) 渡辺徹, めっき皮膜の結晶学的構造, 表面技術, 40, 11 (1989) 1221-1228.
- 1-39) S. W. Youn, et al., Maskless pattern fabrication on Pyrex 7740 glass surface by using nano-scratch with HF wet etching, Scr. Mater., 52 (2005) 117-122.
- 1-40) Y. Saito et al., Mechanism of the etching rate change of aluminosilicate glass in HF acid with micro-indentation, Appl. Surf. Sci., 255 (2008) 2290-2294.
- 1-41) 松下貢ら, フラクタルとそれに関連した自然現象, 計測と制御, 24, 11, (1985) 1042-1050.
- 1-42) Alexander Kuhn et al., Diffusion-limited kinetics in thin-gap electroless deposition, Journal of Electroanalytical Chemistry, 397 (1995) 93-104.
- 1-43) L. Niemeyer et al., Fractal Dimension of Dielectric Breakdown, Physical Review Letters, 52, 12 (1984) 1033-1036.

第2章 実験方法・実験装置

第1節 緒言

本章では、固体イオン交換法^{2-1~2-5)}と金属析出現象の概要について述べる。また、本研究で使用した実験装置や実験試料の作製方法等について述べる。

銀析出物は先述の通り、銀イオンの還元反応によって生じることや析出物周囲に微細な亀裂を形成することが分かっている^{2-2), 2-3)}。また、ガラス内部に析出物を形成する金属として、銀^{2-2~2-5)}の他に銅が確認されているが、本研究では主に銀の析出物を対象として実験を行った。これは、銅が銀に比べて拡散が遅く、析出物の形成が困難であるためである。

第2節 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銀析出物形成

2.2.1 順電圧印加による銀イオン添加（固体イオン交換法）

本研究では、ガラス内部に銀析出物を形成するために、銀箔とガラスを接触させ、銀箔を陽極とした順方向の電圧(順電圧)と、それとは逆方向の電圧(逆電圧)を印加している。それぞれ、順電圧印加時には、固体イオン交換法による銀イオン添加、逆電圧印加時には、添加した銀イオンの還元による銀析出物の形成を行っている。本節では、順電圧印加時の固体イオン交換法について述べる。

固体イオン交換法とは、ガラスを軟化点以下の温度まで加熱した状態で、固体金属とガラスに対し、金属側を陽極とした電圧を印加することで、ガラスに金属イオンを添加する手法である^{2-1~2-5)}。またイオン交換法では、ガラス内部の電荷分布を一定に保つため、金属イオンの添加に伴い、ガラス中に含有されているアルカリ金属イオンの一部が陰極で析出する。

本研究における固体イオン交換法の模式図を Fig. 2.1 に示す。(a)は実験試料とイオンの移動に関する模式図、(b)はイオン交換前のガラスの構造、(c)はイオン交換後のガラスの構造の模式図である。本研究では主に銀イオンについて扱うため、(a)に示すように、銀供給源として銀箔を用いた。また、裏面にはガラスと電極の接触性を向上させるためにニッケル箔を挟んだ。作製した試料に対し、順電圧を印加すると、ガラス表面では銀イオンの添加、裏面では主にナトリウムの析出が生じる。なお、Nernst-Planck の式から、銀イオンは主に電場と濃度勾配によって拡散する^{2-6~2-11)}。そのため、形成される添加領域の幅は、添加に用いた銀箔の幅よりも染み出すことが知られている^{2-1~2-11)}。また、イオン交換前後では、ガラス内部の非架橋酸素数に変化が生じることが知られている²⁻¹²⁾。イオン交換を行う前は、ガラス中のナトリウムイオンは(b)のように、非架橋酸素と結合するような状態で存在している。一方、銀イオンを添加すると、ナトリウムイオンと銀イオンが置換され、(c)のような状態に変化する。先行研究から、銀イオンと置換されることによってガラス内部の非架橋酸素の数が減少し、線膨張係数等が低下することが報告されている²⁻¹²⁾。

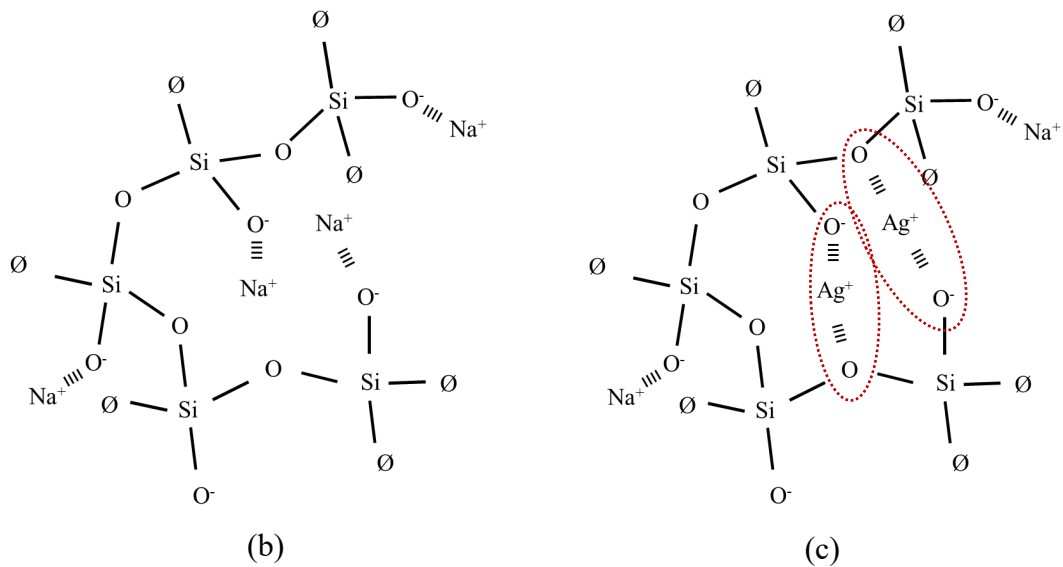
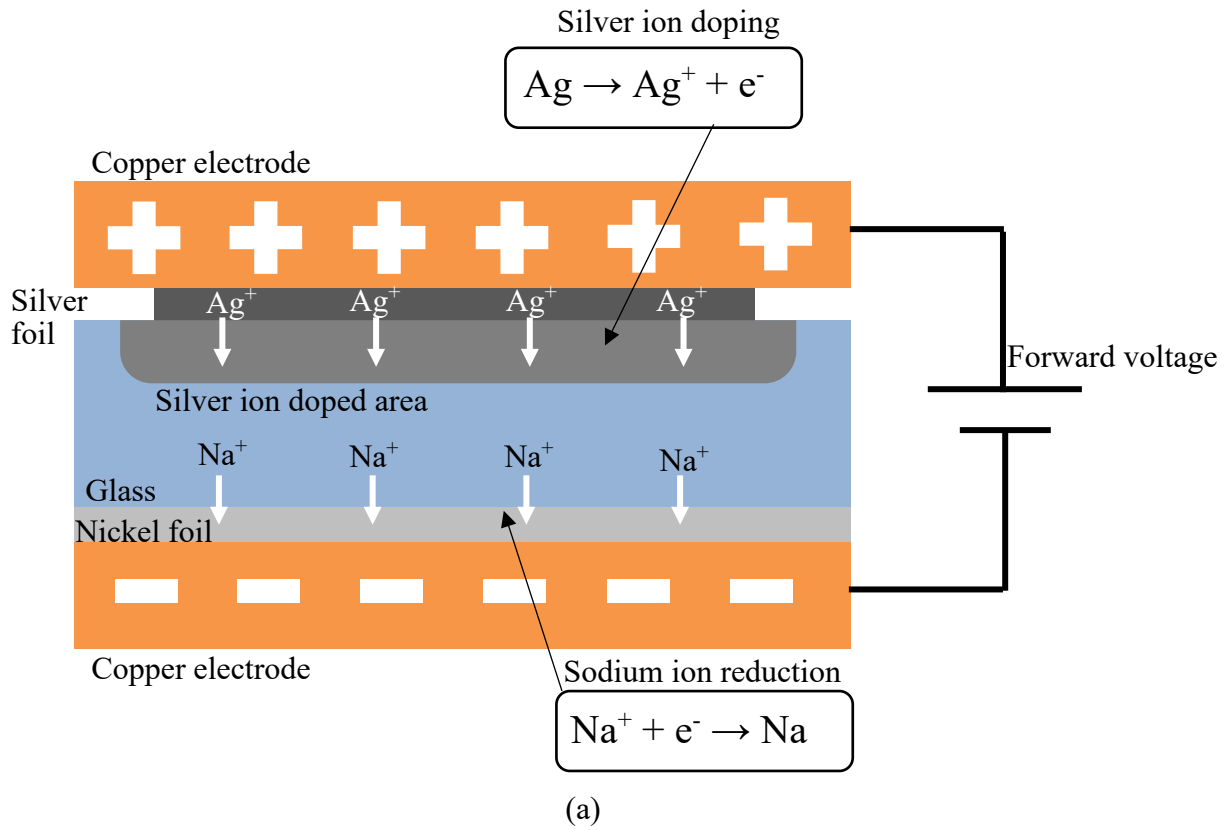


Fig. 2.1 Solid-state ion exchange between silver and sodium ions by forward voltage application (a) Schematic illustration of ion exchange, (b) glass structure before ion exchange, (c) glass structure after ion exchange²⁻¹²).

2.2.2 逆電圧印加による銀析出物形成（金属析出現象）

本節では，ガラス内銀析出物の形成方法について述べる．逆電圧印加時の模式図を Fig. 2.2 に示す．銀イオンを添加したガラスに対して逆電圧を印加すると，ガラス裏面から，順電圧印加時に析出したナトリウムがガラスに添加され，ガラス表面側に電子が供給される．その後，電子が銀イオン添加領域に供給されると，添加された銀イオンが還元され，ガラス内部に樹状の析出物が形成する．この析出物は，陰極から陽極に向かって成長し，銀イオン添加領域の底面に達すると成長方向を変え，添加領域の底面に沿った方向(ガラス幅方向)に成長する．逆電圧印加を継続すると，添加領域底面に沿って形成された銀析出物が絡み合い，析出物の薄層が添加領域底面に形成される^{2-2), 2-3)}．この銀析出物は純銀に近い，高い電気伝導性を有していることが分かっている．そのため，ガラス内電気伝導路への工学応用が検討されている^{2-4), 2-5)}．また，Fig. 1.3 で示したように，銀析出物は樹状結晶の1本の直径が数百 nm 程度であり，析出物の周囲には微細な亀裂が形成されることが知られている^{2-2), 2-3)}．

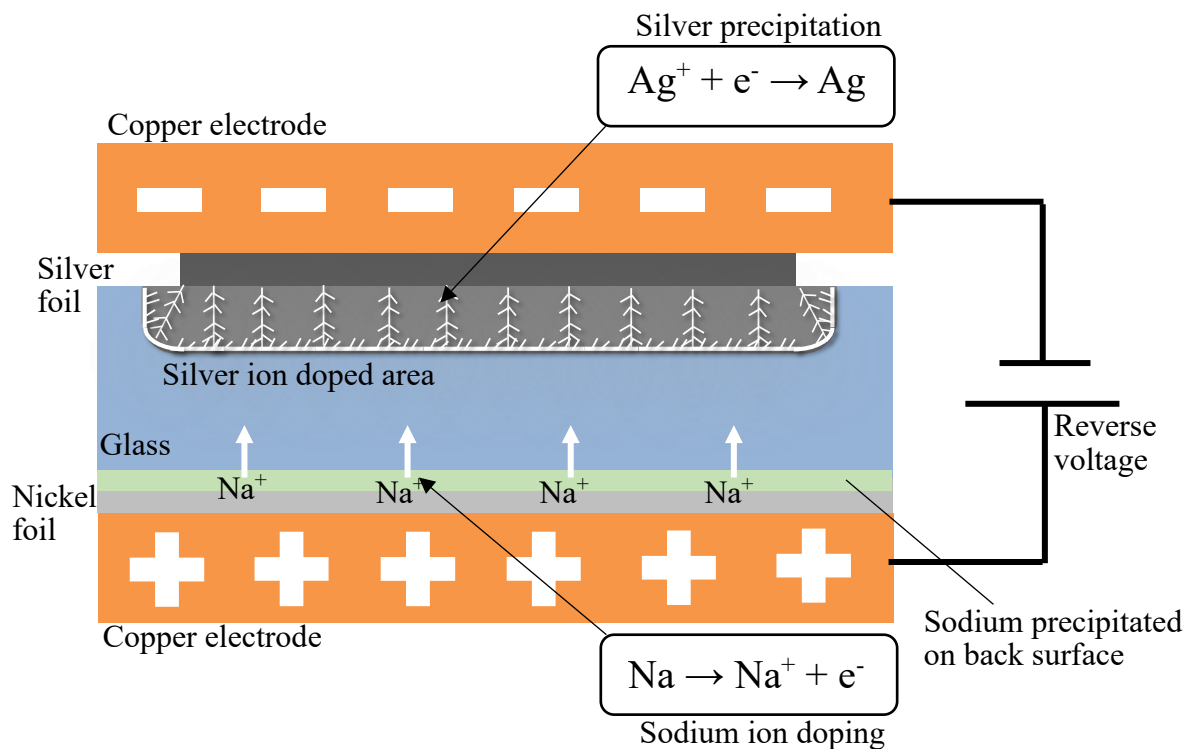


Fig. 2.2 Silver precipitation in silver ion doped glass by reverse voltage application.

第3節 本研究で使⽤したガラスの組成

先述のように、固体イオン交換法を行うには、アルカリ金属イオンを含有したガラスを用いる必要がある。そこで本研究では、ホウ珪酸ガラスとして、TEMPAX(Shott, BOROFloat®)と D263(Shott, D 263®), ソーダ石灰ガラスとして、S1226(松波硝子工業, 品番 S 1226)を⽤した。また、アルミノシリケートガラスにカリウムイオンを添加した化学強化ガラスを⽤した。ガラスの組成を Table 2.1 に示す。なお、化学強化ガラスは組成が公開されていないため、ここには示していない。

Table 2.1 Chemical compositions of sample glasses

Sample	Chemical component wt%									
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃	BaO	ZnO	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
TEMPAX	81	13	4		2					
D263	64.2	8.9	7.2	6.4	3	3.1	7.1			
S1226	72		14.5		1.8			0.06	7.6	3.9

第4節 本研究で使⽤した銀供給源

本研究では、銀析出物形状の微細化等を検討する実験を行った。そこで、銀供給源として、従来まで使⽤していた銀箔の他に、微細なパターン形成が可能な銀ナノインクと銀メッキを⽤して銀イオン添加を行った。銀箔はニラコ製の製品を、⽤するサイズに切り出すことで使⽤した。銀ナノインクは、プリントド・エレクトロニクスの分野で⽤される技術であり、専用のインクジェットプリンタを⽤することで、ガラス基板上に電気回路を描画することができる^{2-13), 2-14)}。銀ナノインクには、銀ナノ粒子が含有されており、配位子と呼ばれる有機化合物によって表面をナノ粒子の保護することで、インクの形状を安定化させている。なお、この有機化合物は電気伝導性を持たないため、電圧印加前に熱処理を行うことで、有機化合物を除去した。熱処理は、423 K 以上の温度で 3600 s 程度保持することで行った。さらに、本研究では、銀メッキを銀供給源として使⽤した。銀メッキはガラス基板上に成膜ことが困難であったため、SUS 基板上に成膜した後、メッキとガラスを接触させることで、銀イオン添加を行った。

第 5 節 実験試料および実験装置

本研究で用いた実験試料および真空チャンバの模式図を Fig. 2.3 に示す。(a)は実験試料の構成, (b)は真空チャンバ内部の模式図, (c)は使用したチャンバの外観写真, (d)はチャンバ内部に設置した試料とダミーの写真である。

まず, 試料構成について述べる。実験試料は(a)に示すように, ガラスと銀を銅極で挟みこんで作製した。なお, ガラスと銀箔の接触性を向上させるため, ボルトとナットによって試料全体を締結した。絶縁体であるマイカシートとアルミナ板は, 上部銅極から SUS 板, ボルトを介して下部銅極に導通することを防ぐため, 試料に挟み込んだ。

続いて, 真空装置内部について述べる。(b)のように, 試料を真空チャンバ内に設置し, タングステンヒータとプレートヒータでガラスを軟化点以下程度の温度まで加熱した。なお, 試料温度は, ダミー試料を作製し, K 熱電対をダミー試料のガラス表面に接触させることで測定した。また, チャンバの内圧は, チャンバ内の酸化や電極間での放電を抑制するため, 1.0×10^{-3} Pa 以下の高真空状態とした。なお, 本論文で使用したチャンバには, ビューイングポートが3つ設置されている。設置箇所は, チャンバ正面と左側面, そしてチャンバ背面である。これは, 窓を増設し, 明瞭に析出挙動の動的観察を行うためである。また, 直流電源から印加される電圧方向の切り替えは, チャンバ外部に設置したスイッチによって行った。電源装置には, 主に 3000 V まで印加可能な直流電源(松定プレジジョン, HUNS-3P117)を使用した。

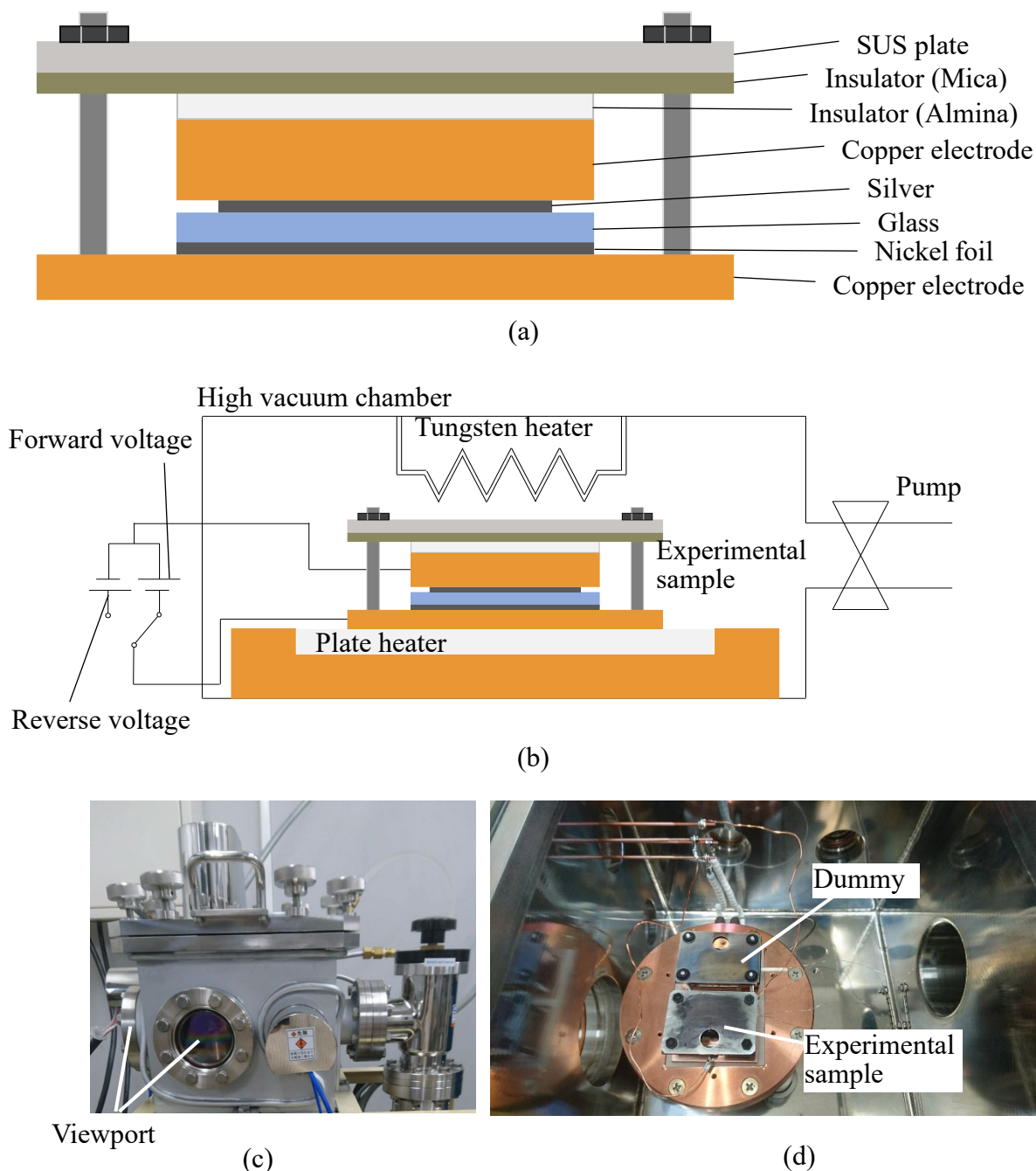


Fig. 2.3 Experimental sample and vacuum chamber. (a) experimental sample, (b) high vacuum chamber, (c) photographs of the vacuum chamber, (d) photo of inside the chamber.

第 6 節 本研究で使用した観察・分析装置

本研究では，実験試料の観察に，光学顕微鏡，共焦点レーザ走査顕微鏡（オリンパス，OLS 4000），走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope: SEM, JEOL, JSM-6510A）を使用した．また，元素分析には，JSM-6510A に設置されているエネルギー分散型 X 線分光装置(Energy dispersive X-ray spectroscopy: EDS)と電子プローブマイク

ロアナライザー(Electron Probe Micro Analyzer: EPMA, JOEL, JXA-8900R)を使用した。なお、元素分析を行う際には、試料表面に金または白金の蒸着膜を成膜した。蒸着膜はイオンコーター(Eiko, Ion coater IB-3)によって成膜した。

参考文献

- 2-1) F. Gonella et al., Diffusion behavior of transition metals in field-assisted ion-exchanged glasses, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 3151-3155.
- 2-2) S. Matsusaka et al., 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 (2014) 103102.
- 2-3) H. Aoyama et al., Dendritic growth of silver nanowires in borosilicate glass formed by field-assisted solid--state ion exchange, *Mater. Chem. Phys.*, 219 (2018) 51-56.
- 2-4) 鈴木隆太ら, 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*, 84, 6 (2018) 578-583.
- 2-5) 大西皓介ら, 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, *精密工学会誌*, 87, 7 (2021) 640-646.
- 2-6) A. Tervonen, A general model for fabrication processes of channel waveguides by ion exchange, *J. Appl. Phys.*, 67 (1990) 2746-2752.
- 2-7) A. Tervonen, Ion-exchanged glass waveguide technology: A Review, *Opt. Eng.*, 50 (2011) 071107.
- 2-8) B. R. West, et al., Modeling of ion-exchanged glass waveguide structures, *J. Non-Cryst. Solids*, 347 (2004) 18-26.
- 2-9) D. Cheng, J. Saarinen et al., Simulation of field-assisted ion exchange for glass channel waveguide fabrication: Effect of nonhomogeneous time-dependent electric conductivity, *Opt. Comm.*, 137 (1997) 233-238.
- 2-10) P. Mrozek, Numerical and experimental investigation on $\text{Ag}^+\text{-Na}^+$ field assisted ion-exchanged channel waveguides, *Appl. Opt.*, 51 (2012) 4574-4581.
- 2-11) R. V. Ramaswamy et al., Planar, buried, ion-exchanged glass waveguides: Diffusion characteristics, *IEEE J. Quantum Electron.*, 22 (1986) 883-891.
- 2-12) 矢野哲司ら, ガラスの構造, *神鋼環境ソリューション技報*, 7, 1 (2010) 2-8.
- 2-13) 金原正幸, 低温プロセス用金属ナノインク, *日本写真学会誌*, 78, 2 (2015) 74-76.
- 2-14) 菅沼克昭ら, プリンテッド・エレクトロニクス of 現状, *日本印刷学会誌*, 47, 6 (2010) 358-363.

第3章 銀析出物によるガラス内微細配線形成

第1節 緒言

銀析出物^{3-1~3-4)}は高い電気伝導性を有することから、先行研究においてガラス内での配線形成への応用が検討されている^{3-3), 3-4)}。しかし、銀析出物による配線の微細化については十分に検討されていない。そこで本章では、銀析出物によるさらなる微細配線形成を目的として実験を行った。ガラス表面から見た際、銀析出物の形状は、添加を行う銀供給源の形状とほぼ一致する^{3-1~3-4)}。そこで、配線の微細化を行うため、ガラス表面に配置する銀供給源を微細化した。また、配線の微細化を行うにあたり、前章で述べた、銀イオン添加領域の幅方向への拡散が問題となる。銀イオンはガラス内部で、濃度勾配と電場によって拡散する^{3-1~3-10)}。そのため、銀イオン添加領域の幅は、元の銀供給源の幅よりも増加するといった問題点がある。このような幅の拡大は、銀イオン添加領域を配線パターン状に形成した際、隣接する配線同士が干渉し、回路が短絡する原因となる。このような、線幅の拡大による短絡を回避するため、銀イオン添加プロセスの二次元数値解析プログラム作成し、線幅の拡大を予測した。このように本章では、銀供給源の微細化と二次元数値解析により、銀析出物によって配線可能な最小線幅と最小線間隔の確立を目的として実験を行った。

第2節 銀ナノインクを利用した微細配線形成

3.2.1 実験方法・実験条件

本章では、ガラス表面に設置する銀供給源を微細化することで、ガラス内微細配線形成を試みた。そこで本章では銀供給源として、銀ナノインクを選択した^{3-11), 3-12)}。この銀ナノインクは銀ナノ粒子を溶剤に分散させたものであり、専用のインクジェットプリンタを用いることで、ガラス基板上に任意のパターンを塗布することができる。なお、銀ナノインクには、先述のように、電気伝導性が低い有機化合物溶剤が含まれているため、(ベーキング)熱処理によって有機化合物を除去した。熱処理は、銀ナノインクを塗布したガラス基板をヒータによって 493 K まで加熱し、3600 s 保持することで行った。実験試料の模式図を Fig. 3.1 に示す。(a)は実験試料の模式図、(b)はガラスに塗布した銀ナノインクのパターンの模式図である。ガラス試料にはホウケイ酸ガラス(TEMPAX, 25 × 25 × 1.1 mm)を使用した。(a)に示すように、銀ナノインクをガラス基板上に塗布し、順／逆電圧を印加することで析出物形成を行った。また、銀ナノインクと上の銅電極の間にはニッケル箔を設置した。これは、銀ナノインクがすべて添加された後に、銅電極がガラス表面に接触し、銅イオンが添加されることを防ぐためである。塗布した銀ナノインクのパターンは(b)に示すとおりである。線幅は 50 μm とし、線間隔は 500 μm , 200 μm , 100 μm , 50 μm と変化させた。実験条件は、試料温度を 623 K とし、順電圧を 200 V で 3600 s, 逆電圧を 200 V で 3600 s 印加した。

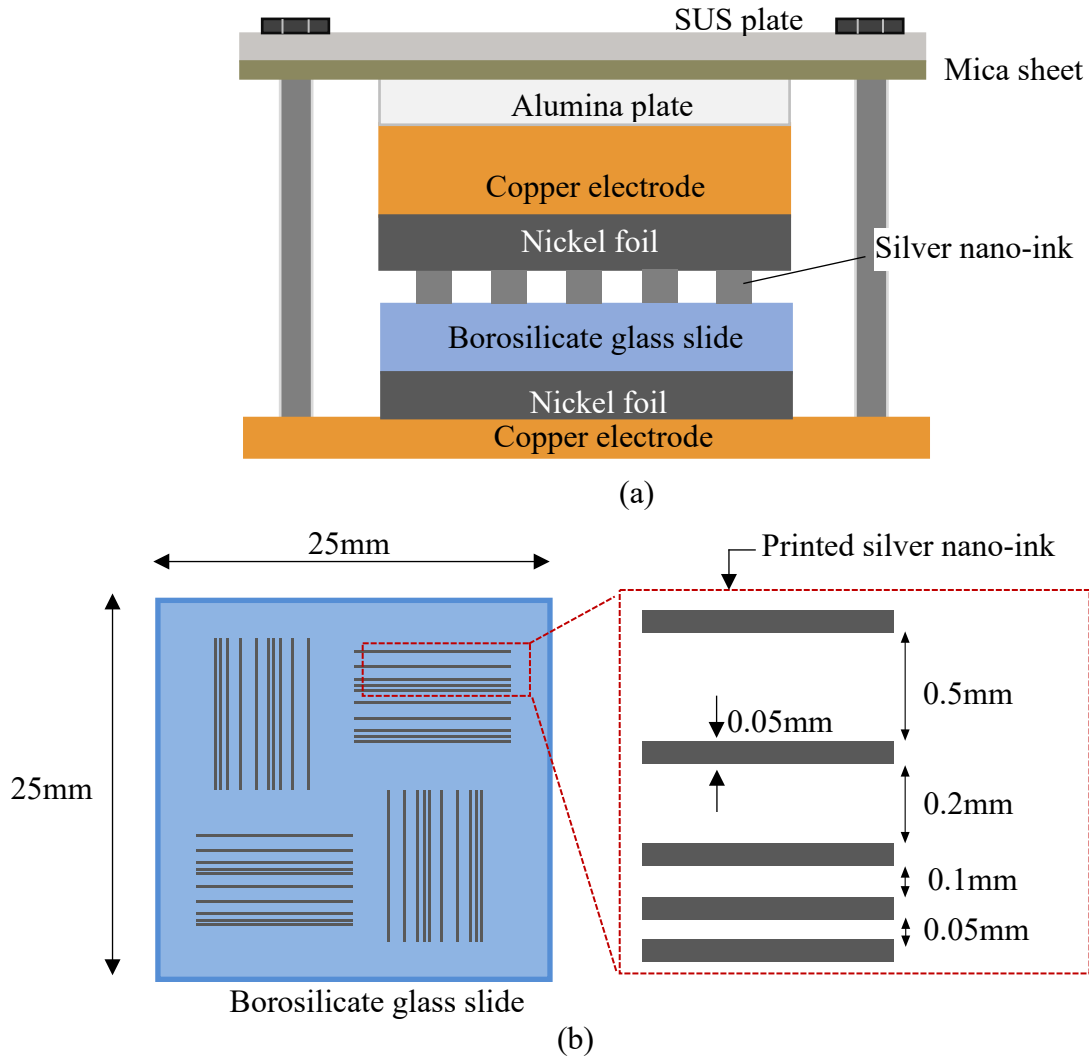


Fig. 3.1 Schematic illustration of experimental apparatus and prepared glass sample. (a) Experimental sample with silver nano-ink, (b) pattern of silver nano-ink printed on borosilicate glass slide.

3.2.2 実験結果

実験結果を Fig. 3.2 に示す. (a)はガラス基板に塗布した銀ナノインクの写真, (b)は銀ナノインクの拡大観察写真, (c)は電圧印加後の銀析出物の写真である. (a)をみると, 銀ナノインクが意図した形状通りにガラス基板に塗布されていることが分かる. また, (b)をみると, 銀ナノインクの膜厚は中央が $0.7\ \mu\text{m}$, 線の端部付近が $1.4\ \mu\text{m}$ であることが分かる. さらに(c)をみると, 塗布されたパターン通りに銀析出物が形成されていることが分かる. しかし, (a)と(c)を比較すると, 各線幅の増加と, ピッチの減少が確認された. そこで, 両図中の点線位置での4本の線幅の平均値を計測したところ, 実験前が $55.5\ \mu\text{m}$, 実験後が $89.0\ \mu\text{m}$ となり, $33.5\ \mu\text{m}$ (片側約 $16.8\ \mu\text{m}$) の拡大を示した. ただし, 光学顕微鏡下での目視の範囲では, 隣り合う配線同士の接触は認められ

なかった。

続いて、Fig. 3.3 に銀析出物形成後のガラス断面の観察結果を示す。(a)は光学顕微鏡による観察写真、(b)はEDSによる(a)中央の破線内部の元素分析結果である。(a)では、ガラス試料断面において暗いコントラストを呈した部分が認められる。これは逆電圧印加によって形成された析出物の影を観察しているためである。また(b)より、この黒色領域が概ね銀イオン添加領域に一致していることが分かる。この場合の銀イオン添加深さは約 $19\text{ }\mu\text{m}$ である。

このようにして形成した銀配線に対して、以下の手順で導通確認を行った。まず、Fig. 3.4 に破線で示すように銀析出ガラスの 1/4 を切り出した後、端面を斜めに研磨することで斜面に析出物層を露出させた。この斜面部分にのみ金蒸着を行った上で、ここにプローブを接触させ、LCR メータ (MASTECH, MAS830L) により電気抵抗値を測定した。なお、線幅およびピッチが小さく各配線の電気抵抗値の測定が困難であったため、本実験では Fig. 3.4 に示す通り、10 本の配線の電気抵抗値を一度に測定した。その結果、電気抵抗の測定値は $22\text{ }\Omega$ であった。ここで、銀薄層の厚さとして銀ナノワイヤ径 $200\text{ nm}^{\text{xx}}$ 、長さ 4.0 mm 、幅 0.05 mm と仮定して電気抵抗率を概算すると、 $5.5 \times 10^{-7}\text{ }\Omega\text{m}$ となった。この値は純銀の電気抵抗率 $1.59 \times 10^{-8}\text{ }\Omega\text{m}$ に比べて約 35 倍大きな値となっている。これは、銀析出物層がナノワイヤ状のネットワークからなり、一様な構造を有していないためと考えられる³⁻¹⁻³⁻⁴⁾。また、測定プローブと金蒸着膜との間の接触抵抗が大きかったことも一因と考えられる。しかしながら、析出物層の電気抵抗率は、ガラス基板の電気抵抗率よりはるかに小さいため、析出物層は埋め込み型の電気伝導路として十分機能するといえる。

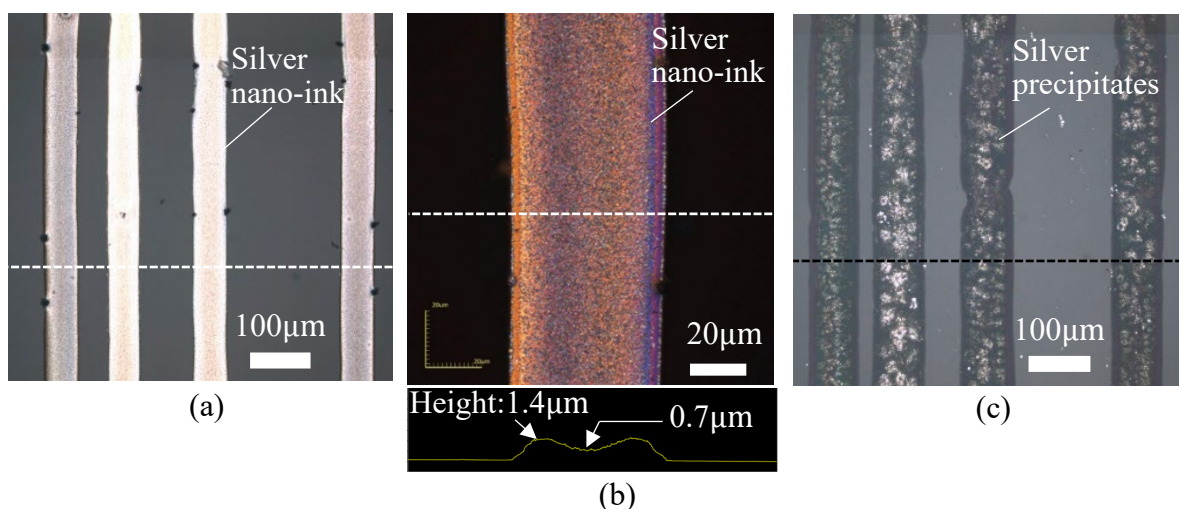


Fig. 3.2 Surface appearances of glass sample before and after silver precipitation. (a) Printed/sintered lines of silver nano-ink on glass slide, (b) Enlarged view and cross-sectional profile of sintered silver nano-ink, (c) Silver precipitates formed in glass slide.

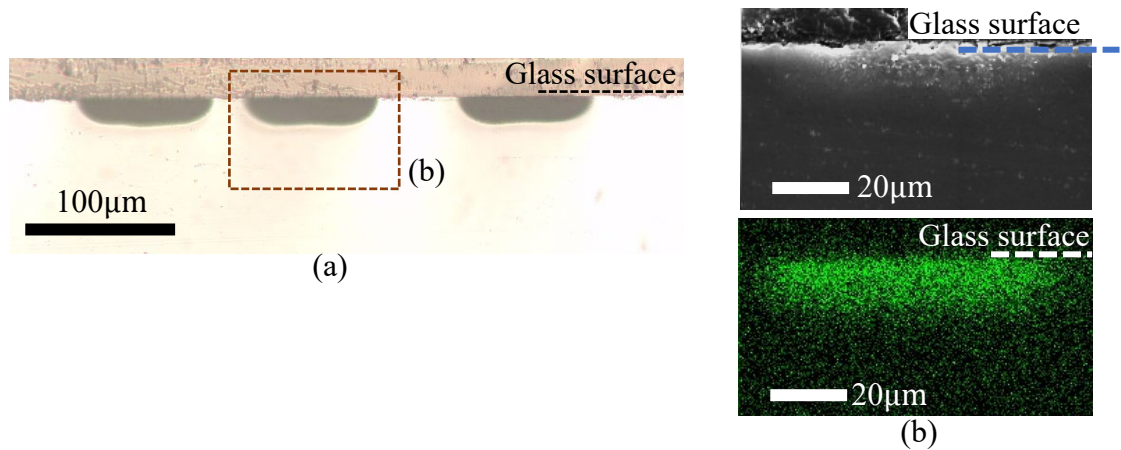


Fig. 3.3 Cross-sectional view of silver-precipitated glass sheet. (a) Optical micrograph, (b) Silver distribution obtained by EDS.

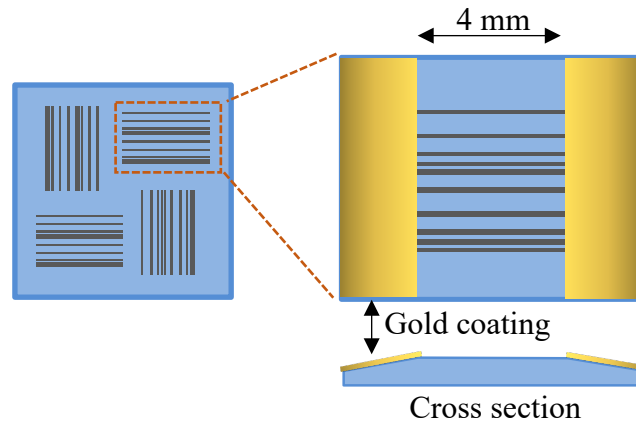


Fig. 3.4 Sample preparation for the measurement of electric resistance.

第3節 銀イオン添加に関する二次元数値解析

3.3.1 解析方法

銀供給源から添加された銀イオンは、電位勾配によってガラス深さ方向へ拡散するのみならず、表面に平行な方向にも拡散するため、添加領域の幅は銀供給源の幅に比べて大きくなる。銀析出物は銀イオン添加領域の内部に形成されるため、析出物形成時の隣り合う配線間の短絡を防止するためには、銀イオン添加領域間に十分な間隔を確保する必要がある。そこで、配線ピッチの最適化を目的として、ガラスへの銀添加プロセスの二次元数値解析を行った。ガラス中でのイオンの拡散・ドリフトによる流束は、以下の Nernst-Planck 式で表される^{3-5~3-10)}。

$$J_{Mi} = -D_M \frac{q}{kT} E_i c_M - D_M \frac{\partial c_M}{\partial i} \quad (3.1)$$

ここで、 J_{Mi} はイオン M 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、ガラス内部での電氣的平衡を維持するため、以下の関係が成り立つ。

$$c_{Ag} + c_{Na} = c_0 \quad (3.2)$$

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ナトリウムの濃度である。

また、順電圧印加直後($t=0$)におけるガラス内電場は、以下の Laplace 方程式を解いて求めた。

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} = 0 \quad (3.3)$$

ここで、 ϕ は静電ポテンシャルである。得られたガラス内部電場 E_i を初期条件としてイオン拡散の計算に使用した。

Fig. 3.5 に計算に用いた解析モデルを示す。モデルの対称性から、Fig. 3.5 中の点線の枠内のみを計算領域とした。Table 3.1 に各種材料定数を、Table 3.2 に解析条件を示す。なお、ガラス中のナトリウム濃度は、Table 2.1 から Na_2O 濃度が 4 wt% であると仮定して算出した。また、Fig. 3.2(b) に示した銀ナノインク焼成後のガラス基板の断面プロファイルから、銀膜の厚さは $1.0 \mu\text{m}$ とし、ガラス中に添加された銀イオンの総和が、塗布した銀ナノインク中の銀イオンの総和を超えた時点で解析を終了した。また、拡散係数については、参考文献の値を参考に決定した^{3-7), 3-9)}。

3.3.2 数値解析結果

Table 3.2 の条件で添加を行った場合のガラス中の銀イオン濃度分布の計算結果を Fig. 3.6 に示す。(a) が数値解析結果、(b) が数値解析結果と実験結果との比較図である。図中に、x 軸上、および y 軸上での銀イオン濃度を併せて示す。Fig. 3.6 において緑色の領域は銀イオンが全く添加されていない領域、すなわち元のガラス組成であり、赤の領域はナトリウムイオンが完全に銀イオンに置換された領域を示し、黄色の領域は銀イオンとナトリウムイオンが混在する領域を示している。同図から銀イオン添加領域は銀ナノインクの片側幅($=25 \mu\text{m}$)に比べて大きく広がっていることが分かる。x, y 軸上での濃度分布から、銀イオン濃度は指数関数的に減少していることが分かる。そのため、添加領域の幅は約 $41 \mu\text{m}$ 、深さは約 $21 \mu\text{m}$ であり、x 軸方向の拡がりは約 $16 \mu\text{m}$ である。Fig. 3.6(b) に、実験および解析で得られた結果を並べて示す。同図から、拡がり幅と添加深さのいずれにおいても、両者の差異は $2 \mu\text{m}$ 程度であり、解析モデルの格子間隔が $1 \mu\text{m}$ であることを考慮すると、本解析は十分に実験結果を再現できているものと考えられる。

そこで、 $50 \mu\text{m}$ 幅の銀ナノインクを使用した場合に、2 つの配線が短絡しない最小のピッチを計算によって求めた。Fig. 3.7 にピッチが $50 \mu\text{m}$ および $40 \mu\text{m}$ の場合の銀イオン濃度分布の解析結果を示す。これらの図から分かるように、ピッチが $50 \mu\text{m}$ では 2 つの銀イオン添加領域に重なりが認められないのに対して、 $40 \mu\text{m}$ では一部に重なりが認められる。このことから、この場合の最小ピッチはおおよそ $50 \mu\text{m}$ であると考えられる。

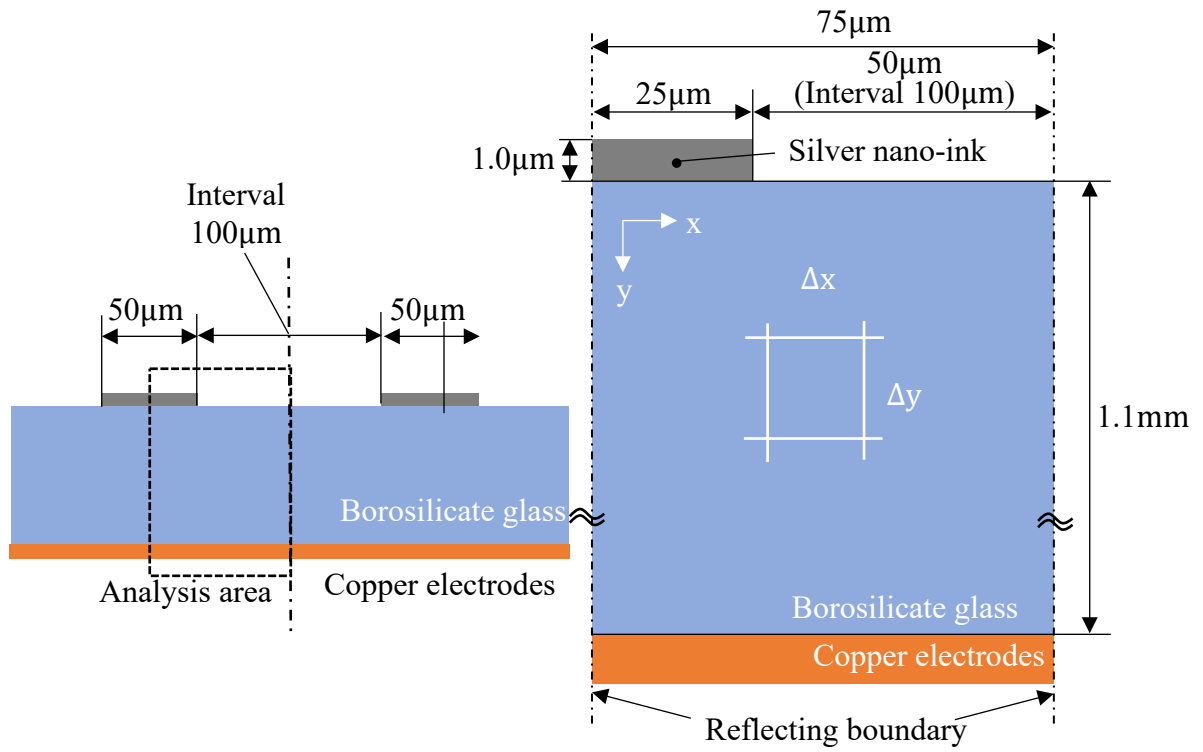


Fig. 3.5 Calculation model of ionic diffusion / drift behavior using the two-dimensional finite difference method.

Table 3.1 Settings for silver doping analysis model

Grid spacing Δx [μm]	1
Grid spacing Δy [μm]	1
Elemental number (x)	75
Elemental number (y)	1100
Silver nano-ink width [μm]	25

Table 3.2 Analysis parameter for silver doping

D_{Ag} [$\mu\text{m}^2/\text{s}$]	1.0×10^{-3}
D_{Na} [$\mu\text{m}^2/\text{s}$]	1.0×10^{-2}
Ion density c_0 [$/\mu\text{m}^3$]	1.95×10^9
Number of silver	1.46×10^{12}
Electric charge q [C]	1.602×10^{-19}
Boltzmann constant k [J/K]	1.381×10^{-23}
Time step [s]	1
Temperature [K]	623
Forward voltage [V]	200
Time (Forward voltage) [s]	3600

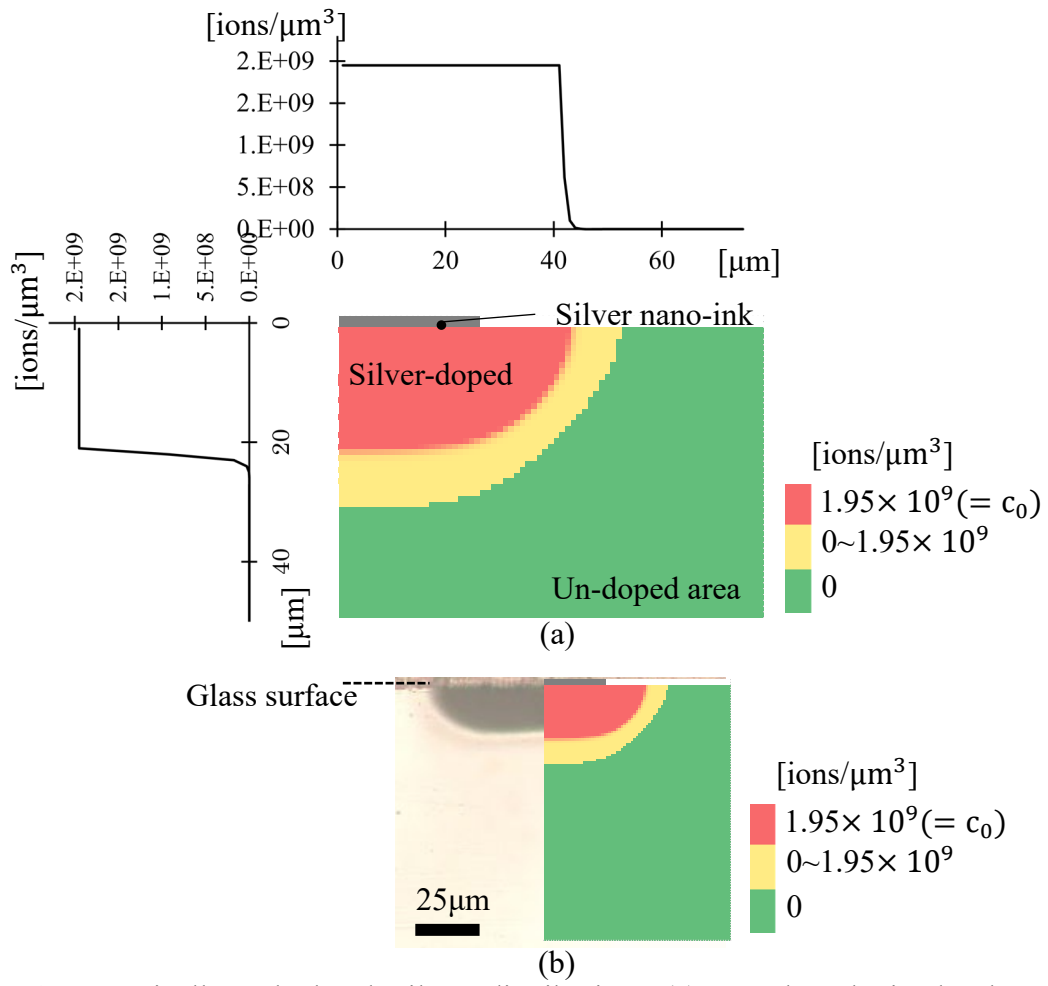


Fig. 3.6 Numerically calculated silver distribution. (a) Results obtained when the temperature, applied voltage and ion exchange time were 623 K, 200 V, and 3600 s, respectively, (b) Comparison between experimental and calculated results.

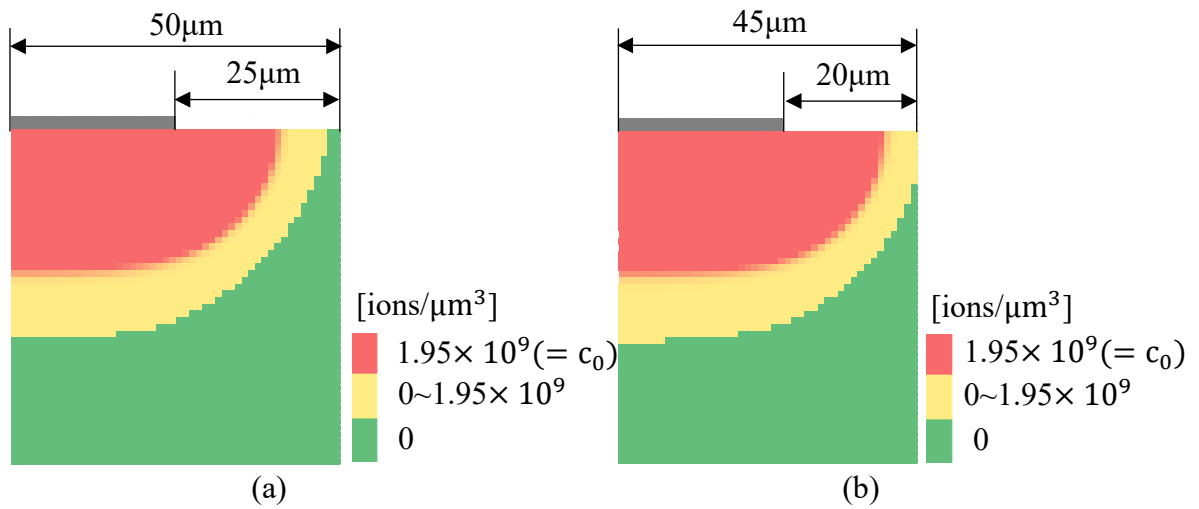


Fig. 3.7 Overlap between adjacent silver-doped areas as the line interval decreased. (a) Interval: $50 \mu\text{m}$, (b) Interval: $40 \mu\text{m}$.

第4節 ガラス内に完全に埋設した電気伝導路形成

前節までに形成した銀析出物は、その大部分がガラス内部に埋設されているが、原理的に、一部の箇所では表面と接続している。これは前述の通り、陰極からガラス中の銀イオンへ電子が直接供給されることによって銀析出が開始されるためであり、現状では銀析出の開始点を制御することはできていない。しかしながら、本研究で形成した析出物を埋め込み配線として利用するためには、この表面との接続箇所を制御し、それ以外の領域では完全にガラス内部に埋め込むことが必要である。青山らは、銀イオン添加領域と陰極との接触領域を限定することで、表面に接続する析出物の生成箇所を制御することに成功している³⁻²⁾。また鈴木らは、銀イオン添加領域の一部にナトリウムイオンを添加することによって、銀イオンと陰極との直接的な接触を妨げ、表面に接続する析出物の生成を抑制している³⁻³⁾。そこで本研究では、青山らの方法を参考に、逆電圧印加箇所を銀添加領域の一部に限定することで、埋め込み型配線の形成を試みた³⁻²⁾。Fig. 3.8 に、埋め込み型配線形成の模式図を示す。Fig. 3.8 に示すように、銀イオン添加領域の一部にのみ陰極を接触させ、この部分のみから析出物を形成させる。銀イオン添加領域と未添加領域の境界に達した析出物は、成長方向を変えて銀イオン添加領域の最深部に沿って広がることが知られている^{3-1), 3-2)}。すなわち、陰極に接触していない領域では表面との接続を抑止できるものと考えられる。

そこで、銀イオン添加領域の両端部にのみ逆電圧印加を行った。実験条件は、試料温度を 623 K、順電圧を 200 V で 3600 s、逆電圧を 200 V で 600 s と 1800 s で実験を行った。Fig. 3.9 に実験試料の模式図および実験結果を示す。(a)は試料表面の模式図、(b)は試料断面の模式図、(c)は逆電圧を 600 s、(d)は逆電圧を 1800 s 印加した際の銀析出物、(e)は(d)の拡大観察写真および断面曲線の測定結果である。本工程の手順としては、まず銀ナノインクとガラスに対して順電圧印加を行いガラスに銀イオンを添加したのち、(a)のようにニッケル箔を設置した。また、(b)のように試料を重ね合わせて逆電圧印加を行い、銀析出物形成を行った。銀イオン添加したガラス試料の下にホウケイ酸ガラスと銀箔を設置した理由は 2 つある。1 つ目の理由は、銀析出の形成を促進するためである。従来の手法では、順電圧を印加した後、試料を取り出さずに逆電圧を印加するため、Fig. 2.3 に示すように、ガラス裏面にはナトリウムの析出物が存在する。その後、逆電圧を印加すると、このナトリウム析出物がガラス裏面からガラス内部へと添加されるため、ガラス上部の電極に電子が供給される。一方、順電圧印加後に試料を取り出し、ナトリウム析出物を除去した状態で、裏面にニッケル箔を設置して逆電圧を印加すると、ガラス裏面からイオン添加が行われない。そのため、ガラス表面に電子が供給されず、銀析出物の形成が行われない。したがって、一度取り出した試料で銀析出物を形成するためには、ガラス裏面から金属イオンを添加し、ガラス表面に電子を供給する必要がある。そこで、本実験では、Fig. 3.9(b)に示すように、ガラス裏面に銀箔を設置し、逆電圧印加時に、下部ガラスに銀イオンを添加することで、試料ガラス表面に電子を供給し、銀析出物を形成した。また、ガラス裏面にホウケイ

酸ガラスを設置した2つ目の理由は、銀ナノインクによって銀イオンを添加した試料の裏面に、銀イオン添加領域が形成されることを防ぐためである。

実験結果については、(c)、(d)から分かるように、陰極接触箇所から伸びた析出物層が時間とともに成長し、最終的には1本の配線を形成していることが分かる。しかし、(e)では、線幅方向の端部において亀裂の形成や、約 $3.5\text{ }\mu\text{m}$ のガラスの隆起が確認された。また、同図の赤点線の領域では、ガラス表面への析出物の露出が確認された。これは Fig. 3.6(b)の結果から、銀ナノインクによる銀イオン添加では、形成される銀イオン添加領域の深さが約 $19\text{ }\mu\text{m}$ と浅いことが原因だと考えられる。銀イオン添加深さが浅いため、銀析出物層が銀イオン添加領域と非添加領域の界面に沿って徐々にガラス表面側へと成長し、ガラス表面に銀析出物が露出したと考えられる。そのため、今後本工程によって埋め込み型の銀析出物を形成するには、銀イオン添加領域をさらに深く形成するか、ナトリウムイオン添加という手法を用いて銀イオン添加領域の一部を完全に埋め込むといった方法の採用が必要である^{3-3), 3-4)}。

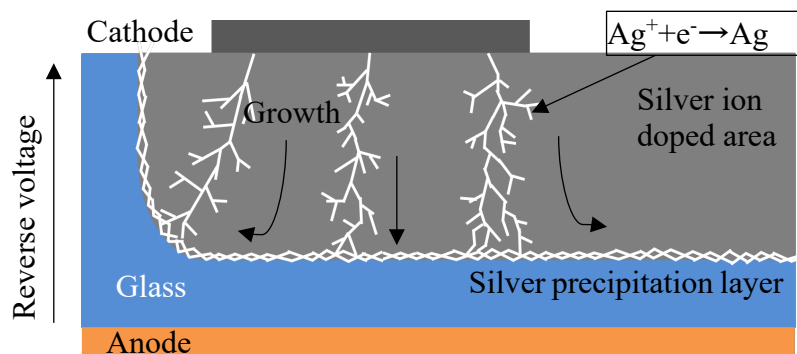


Fig. 3.8 Schematic illustration of embedded silver precipitation.

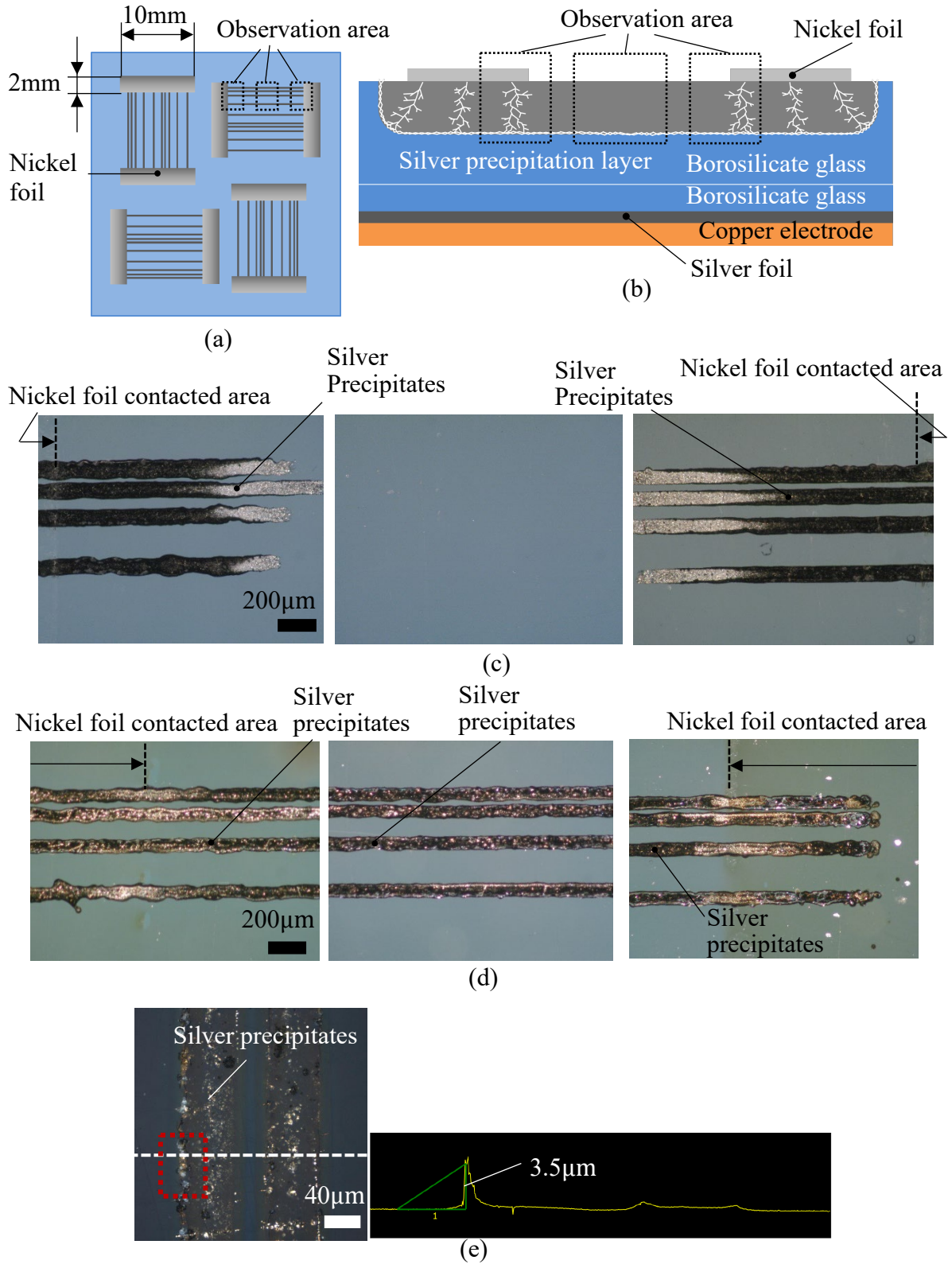


Fig. 3.9 Fabrication of embedded silver wiring in the glass substrate. (a) Arrangement of two cathodes for application of the reverse voltage, (b) schematic illustration through cross section of experimental sample, (c) and (d) glass surfaces at dotted areas in (a) and (b) after reverse voltage application 600 s and 1800 s, (e) enlarged view of (d) and cross-sectional profile.

第5節 結言

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、ガラス内部への電気伝導路の形成を試みた。特に、ガラス上に印刷・焼成された銀ナノインクを銀イオン供給源として用いることによって、微細ガラス内部配線を実現した。得られた結果をまとめると以下のようになる。

- 1) 印刷時の線幅が $55.5\ \mu\text{m}$ とした基板を用いた結果、析出した配線幅が $89.0\ \mu\text{m}$ となり、片側で $16.8\ \mu\text{m}$ の線幅の拡がりが認められた。今回の実験ではピッチを約 $50\ \mu\text{m}$ としたため、析出した配線間の短絡等は認められなかった。
- 2) ガラス内部に形成した配線は電気伝導性を有することが分かった。またその電気抵抗率は純銀のそれに比べて約 35 倍大きい値となったが、これは析出物の体積の仮定に誤差が生じたことや、取り出し電極とテスターのプロブとの間の接触抵抗によるものと考えられ、析出物の電気抵抗率は概ね純銀のそれに近いものと判断される。
- 3) 析出した配線間の短絡を防止するため、ガラス中での銀イオンの拡散・ドリフト挙動を数値解析し、添加領域の幅方向への拡大を計算した。その結果、実験と解析の誤差は添加領域の幅、深さともに $2\ \mu\text{m}$ 以内となり解析の妥当性が示された。本解析の結果、 $50\ \mu\text{m}$ 幅の配線を印刷した場合に配線が短絡しない最低ピッチは $50\ \mu\text{m}$ 程度と想定される。
- 4) ガラス内に完全に埋設した微細配線を形成するため、先行研究による手法を参考に実験を行った。しかし、銀ナノインクでは、深い添加領域を形成することが困難であったため、析出物がガラス表面に露出した。そのため、今後完全に埋設した微細配線を形成するためには、インク膜厚を増加させ、深い添加領域を形成するか、ナトリウムイオンを添加することで、銀イオン添加領域をガラス内部に埋設する必要があると考えられる。

参考文献

- 3-1) S. Matsusaka et al., 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 (2014) 103102.
- 3-2) H. Aoyama et al., Dendritic growth of silver nanowires in borosilicate glass formed by field-assisted solid--state ion exchange, Mater. Chem. Phys., 219 (2018) 51-56.
- 3-3) 鈴木隆太ら，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, 84, 6 (2018) 578-583.

- 3-4) 大西皓介ら, 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, 精密工学会誌, 87, 7 (2021) 640-646.
- 3-5) A. Tervonen, A general model for fabrication processes of channel waveguides by ion exchange, J. Appl. Phys., 67 (1990) 2746-2752.
- 3-6) A. Tervonen, Ion-exchanged glass waveguide technology: A Review, Opt. Eng., 50 (2011) 071107.
- 3-7) B. R. West, et al., Modeling of ion-exchanged glass waveguide structures, J. Non-Cryst. Solids, 347 (2004) 18-26.
- 3-8) D. Cheng, J. Saarinen et al., Simulation of field-assisted ion exchange for glass channel waveguide fabrication: Effect of nonhomogeneous time-dependent electric conductivity, Opt. Comm., 137 (1997) 233-238.
- 3-9) P. Mrozek, Numerical and experimental investigation on Ag^+ - Na^+ field assisted ion-exchanged channel waveguides, Appl. Opt., 51 (2012) 4574-4581.
- 3-10) R. V. Ramaswamy et al., Planar, buried, ion-exchanged glass waveguides: Diffusion characteristics, IEEE J. Quantum Electron., 22 (1986) 883-891.
- 3-11) 金原正幸, 低温プロセス用金属ナノインク, 日本写真学会誌, 78, 2 (2015) 74-76.
- 3-12) 菅沼克昭ら, プリンテッド・エレクトロニクスの現状, 日本印刷学会誌, 47, 6 (2010) 358-363.

第4章 湿式エッチングを併用した穴加工手法の提案

第1節 緒言

ガラスに対し，同時に多点の穴形成が可能な加工として，湿式エッチング^{4-1), 4-2)}が存在する．この手法では，基板にマスクを設置し，フッ酸(HF)や水酸化カリウム(KOH)といったガラスを腐食する薬品に浸すことで，等方性のエッチングが行われる．しかし，ガラス構造の等方性により，マスクに対して，半球状のように除去が進行するため，一方向（すなわち深さ方向）のみの除去は困難である．そこで，本論文では，銀析出物形成時に形成される析出物周囲の微細な亀裂に着目した^{4-3), 4-4)}．先行研究における透過電子顕微鏡(TEM)観察の結果，析出物の周囲には微細な亀裂が形成されていることが分かっている^{4-3), 4-4)}．この微細な亀裂は，エッチャントの浸入経路としての役割を果たすと考えられ，湿式エッチングの促進には非常に好都合である．そこで本研究では，銀析出物を形成したホウケイ酸ガラスの HF エッチング特性を調査した．また本手法を利用し，ホウケイ酸ガラスへのガラス貫通穴(Through glass via: TGV)^{4-5), 4-6)}形成を検討した．

第2節 銀析出現象と湿式エッチングを併用した穴加工原理の解明

4.2.1 実験方法

銀析出物周囲の亀裂をエッチャントの浸透経路として利用し，ガラスのエッチング特性を向上させるため，まずは，銀析出したガラスの HF エッチング特性を調査する実験を行った．実験試料の模式図を Fig. 4.1 に示す．ガラス基板にはホウケイ酸ガラス(TEMPAX, 25 × 25 × 1.1 mm)を用いた．銀供給源としては銀箔 (10 × 10 × 0.01 mm) を使用した．銀箔，ガラスおよびニッケル箔 (25 × 25 × 0.01 mm) を，真空チャンバ (< 10⁻³ Pa) 内の 2 つの銅電極の間に配置した．実験条件は，試料温度を 623 K とし，順／逆電圧ともに 200 V で 10800 s 印加した．作製されたガラス試料は室温(293 K)で 20 wt% の HF 溶液に攪拌せずに浸漬した．エッチング後の表面は，光学／共焦点レーザ走査顕微鏡（オリンパス，OLS 4000）および走査電子顕微鏡（SEM: JEOL, JSM-840A）によって観察・粗さ計測を行った．

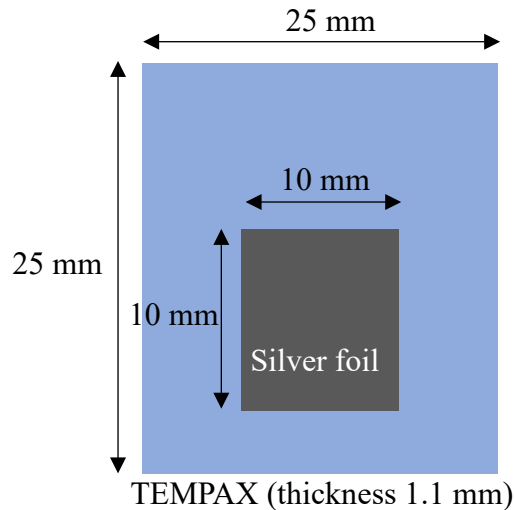


Fig. 4.1 Schematic illustration of experimental sample.

4.2.2 実験結果・考察

銀析出ガラスを HF エッチングした結果を Fig. 4.2 に示す. (a)はエッチング前の試料全体の写真, (b)~(d)はそれぞれ(a)の点線で囲まれた箇所でのエッチング 20, 60, 80 min 後のガラス表面の観察写真, (e)はエッチング後の試料全体の写真, (f)はエッチング 20 min 後の SEM 観察写真である. なお, (f)は(a)~(e)で用いた試料とは別の試料を用いて観察を行った.

(a)をみると, 銀箔の形状が転写されるような形で, 銀析出物が形成されていることがわかる. 次に(b)~(d)をみると, エッチングが進行するにつれて, 銀析出領域の端部からガラスが除去されていることがわかる. また, (d)より, 形成された穴の深さは $165\ \mu\text{m}$ であった. さらに(e)をみると, 析出領域すべてが除去され, ガラスが剥離していることがわかる. また, (f)から, エッチングを行うと析出領域では虫食い穴が多数形成されていることがわかる.

これらの加工経過から, エッチングによる加工メカニズムの考察を行った. メカニズムの模式図を Fig. 4.3 に示す. まず, (a)のように, 順／逆電圧を印加することで, ガラス内部に銀イオン添加, 銀析出を行う. これにより, (b)のように加工する形状通りの銀析出物が形成される. 続いて, 析出したガラスを HF などの薬品によって湿式エッチングを行うことで, (c)のように樹状晶周囲の微細亀裂にエッチャントが浸透する. そのため, (d)のように析出領域の端部からガラスの剥離が進行する. その後, エッチングを継続すると, (e)のように析出領域の内側までガラスの剥離が進行し, 最終的に, (f)のような止まり穴が形成される. なお, エッチングの進行とともに, 母材となるガラス基板の板厚も減少する. そのため, エッチングに時間を要するほど, 穴のアスペクト比は減少すると考えられる.

次に, 析出領域と非析出領域のエッチングレート(深さ／エッチング時間)について

述べる．なお，析出領域の除去量を a ，ガラスの表裏面の総除去量を $2b$ ，初期のガラス厚さを c とした．エッチング時間に対する a と b の測定結果を Fig. 4.4 に示す．(a) は析出領域における除去量 a ，(b) は非析出領域の除去量 b である．(a) をみると，エッチング時間が 60 min になるまで，除去量のばらつきが大きいことが分かる．これは，Fig. 4.2(b), (c) に示すように，析出した領域内で深い溝と島状に残存する析出物が存在するためである．一方で，80 min 以降の除去量は約 190 μm と一定になった．これは，80 min 以降では析出領域のガラスがすべて剥離したためである．この試料ではエッチング前に非破壊で銀イオン添加領域(銀析出領域)の深さを測定できなかったため，計算により算出した．この場合，順方向電圧印加時に注入された総電荷量 Q は 6.52 C であり，ガラス試料中のナトリウムの濃度 c_{Na} を 4 wt% とした．ナトリウムイオンが銀イオンに完全に置換されたと仮定すると，銀析出領域の深さ d は以下の式(4.1)より，約 238 μm と推定される．

$$d = \frac{Q(2M_{Na} + M_O)}{2S\rho c_{Na}F} \quad (4.1)$$

なお， M_{Na} と M_O は，それぞれナトリウムと酸素の原子量， S は銀箔の面積 ($1.0 \times 10^{-4} \text{ m}^2$)， ρ はガラス試料の密度 ($2.2 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$)， F はファラデー定数 ($9.6485 \times 10^4 \text{ C/mol}$) である．ここで (b) によると，エッチング時間 80 min で $b = 46 \mu\text{m}$ の板厚減少が生じている．銀析出領域の深さ 190 μm と母材板厚の減少 46 μm の合計は 236 μm であり，算出した銀析出領域の深さ 238 μm とほぼ一致していることが分かる．また，エッチングレートについて，銀析出領域のエッチングレートは 0～80 min で 1.9 $\mu\text{m/min}$ ，ガラス基板のエッチングレートは 0.58 $\mu\text{m/min}$ であった．したがって，銀を析出させることで，ガラス基板のエッチング速度を 3.3 倍に向上させることができたといえる．そのため，このエッチングレートの差を利用することで，析出した領域を優先的に剥離させることができるため，マスクを用いることなく，湿式エッチングによって溝加工や穴加工を行うことができる．そこで，次節以降では，本手法をガラス穴加工へ応用した．

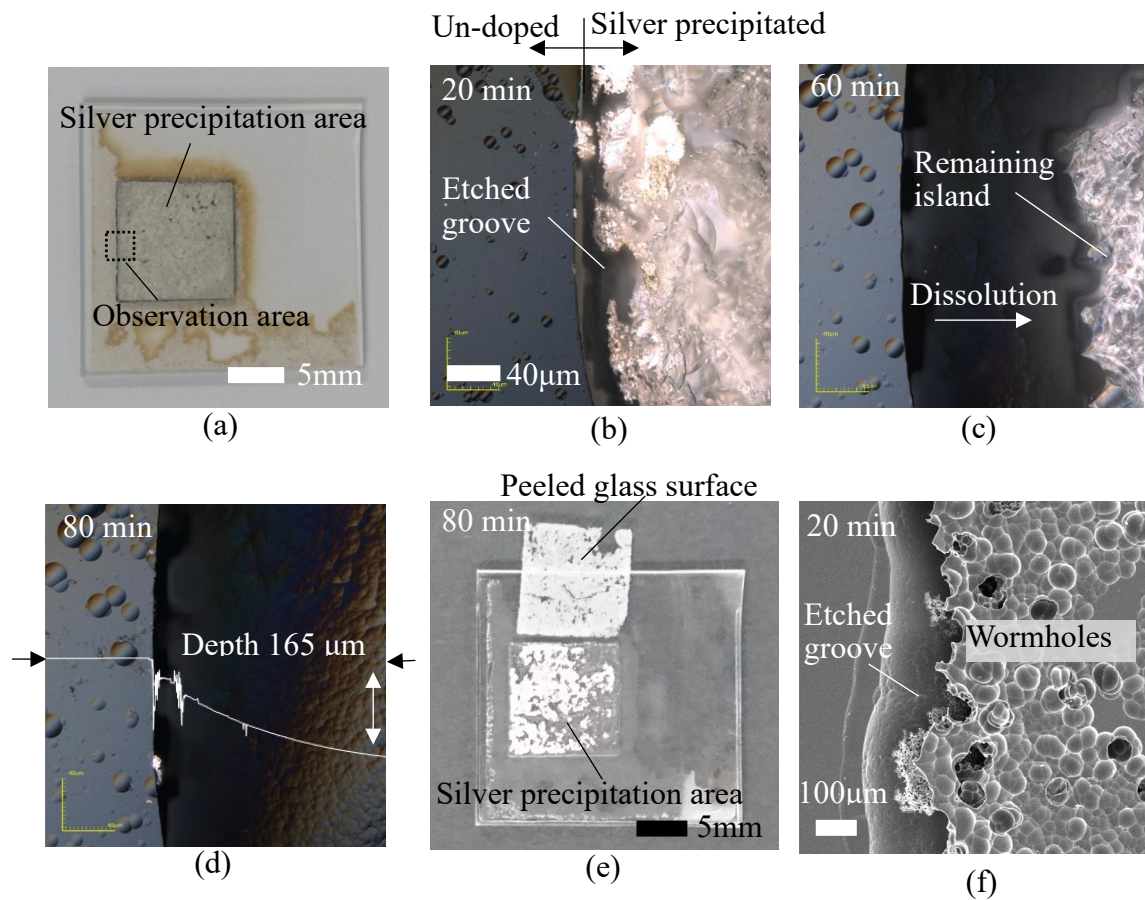


Fig. 4.2 Transition of surface morphology by HF wet etching (20 wt%, 293 K). (a) Surface appearance of silver-precipitated glass sample before etching, (b) magnified view at un-doped/precipitated boundary after (b) 20, (c) 60, and (d) 80 min of etching. (e) peeled glass surface after 80 min of etching. (f) SEM image of 20 min etched sample, which is different from that shown in (b).

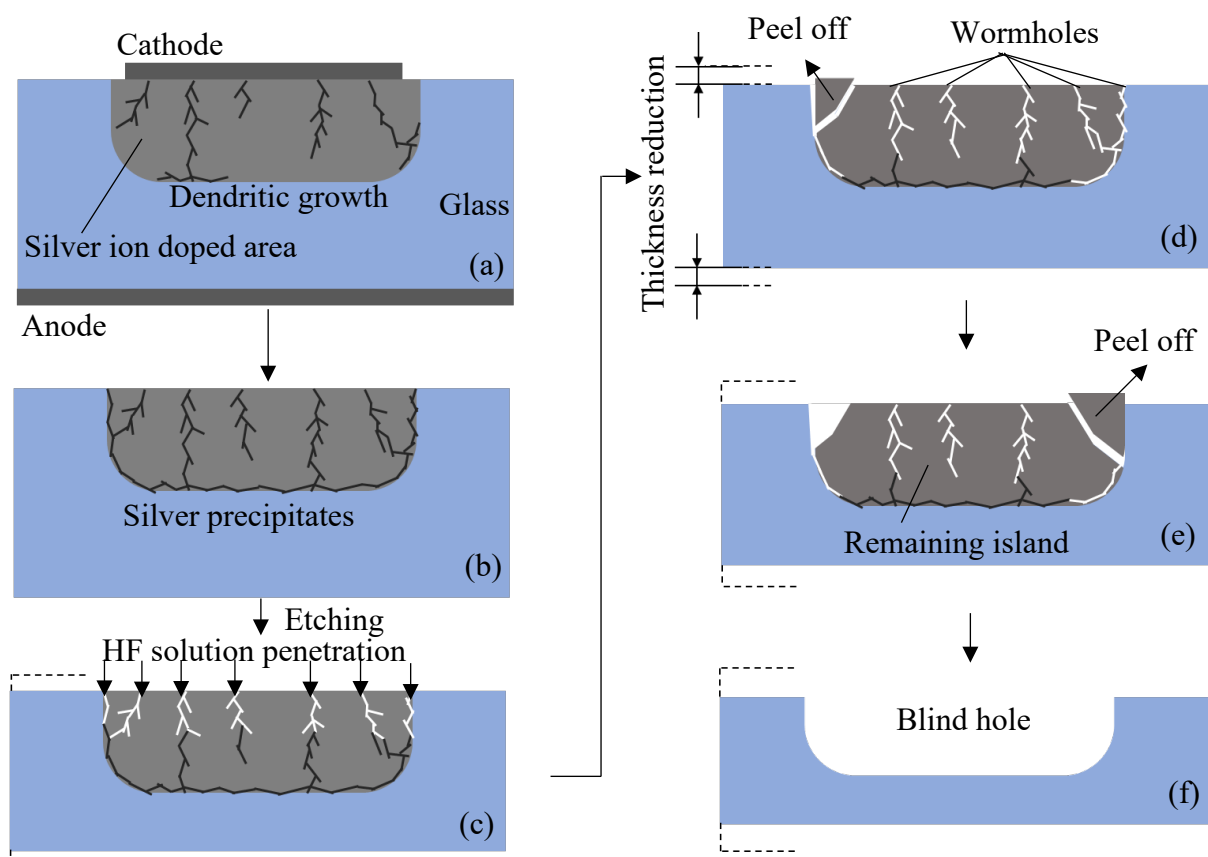


Fig. 4.3 Schematic illustration of HF etching for silver-precipitated glass. (a) Silver precipitation during reverse voltage application, (b) silver precipitates formed along un-doped / doped interface, (c) HF penetration via internal nanowire network, (d) and (e) dissolution and peeling of silver-precipitated area with uniform thickness reduction of the glass substrate, and (f) processed blind hole.

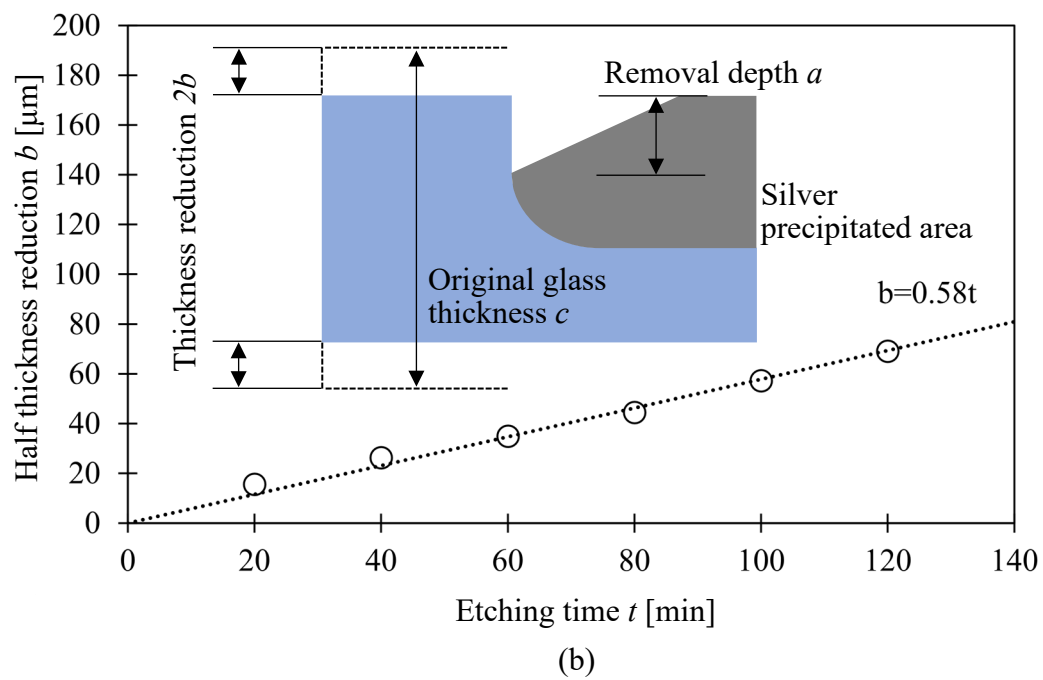
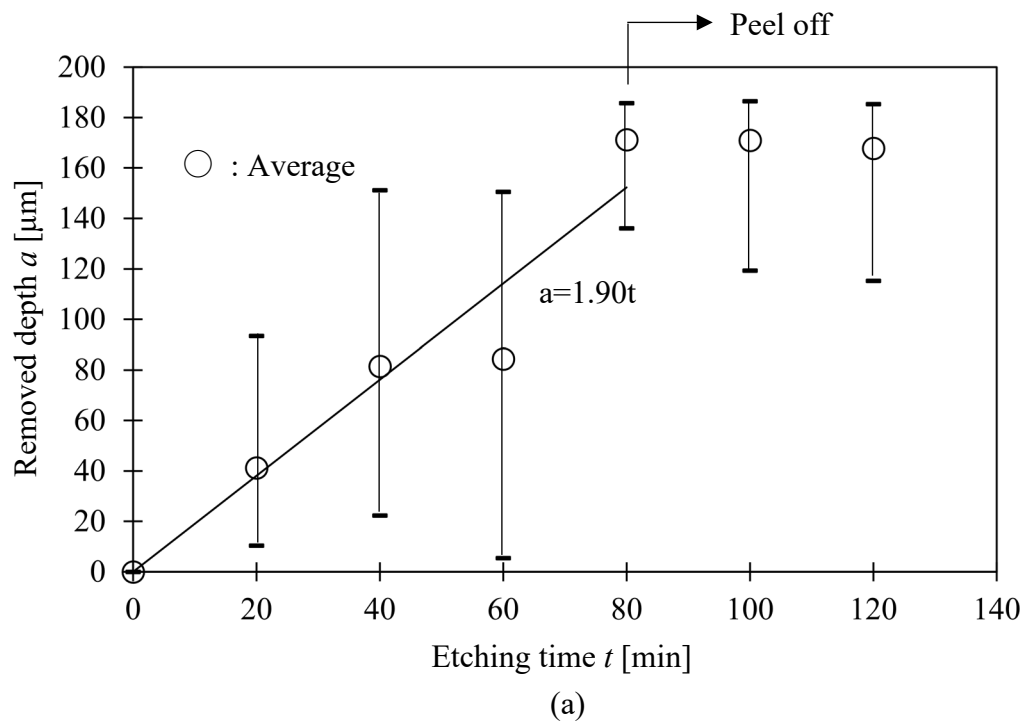


Fig. 4.4 Etching rate of silver precipitated glass (HF 20 wt%, 293 K). (a) Silver precipitated area, (b) un-doped area.

第3節 銀箔を銀供給源とした微細貫通穴加工

4.3.1 実験方法

2節では、銀析出現象と湿式エッチングを組み合わせることで、析出領域の除去を促進できることを明らかにした。本節では、この手法を穴加工手法に利用し、微細穴形成を目的として実験を行った。銀供給源としては銀箔を使用し、薄板の TEMPAX(15 × 15 × 0.15 mm)に対して、ガラスの表裏面を貫通する銀イオン添加、銀析出を行うことで、貫通穴形成を試みた。なお、ガラスを貫通する添加領域を形成するため、後述する理由から、試料となるガラスの下にダミーガラスを設置した。

実験試料の模式図を Fig. 4.5 に示す。(a)は銀イオン添加時の模式図、(b)は銀析出時の模式図、(c)はダミーガラスを使用しない場合の模式図である。銀箔はレーザ加工によって直径約 1.0 mm の円形にカットして使用した。さらに、ガラス試料の下方に、ダミーガラスの TEMPAX(25 × 25 × 1.1 mm)を挿入した。まず、(a)のように試料を作製し、順電圧を印加することで、薄板のガラス試料を貫通するような添加領域を形成した。その後、(b)のように試料を準備し、逆電圧を印加することで、銀析出物を形成した。本実験において、ダミーガラスを使用する理由は、3.4 節で述べた理由と同様であり、順電圧印加後に一度試料を取り出し、ガラス裏面のナトリウムを除去してから逆電圧を印加するためである。また、ダミーガラスを使用する理由はもう 1 点ある。それは、添加領域および析出物の貫通による陽極と陰極の短絡を防ぐためである。ダミーガラスを使用せず、添加領域がガラス裏面まで到達した場合、(c)のように、添加領域が陰極と接触するため、ガラス裏面において析出物が形成する。この析出物は陽極に向かって成長するため、析出物が陽極に到達すると、陽極と陰極が析出物によって短絡する。この短絡によって大電流が生じるとガラスが破損するため、ガラス裏面にダミーガラスを挿入した。また、順電圧印加時に銀箔上方にニッケル箔を挿入した理由は、銀箔からの銀イオン添加終了後に、銅電極をイオン源としてガラス内部に銅イオンが添加されることを防ぐためである。実験条件は、試料温度を 623 K とし、150 V で 21600 s で順電圧を印加した。その後、析出物の形成状況を確認しながら、逆電圧を 100 V で 3600 s, 7200 s, 10800 s (計 21600 s) と 3 度印加した。その後、ダミーガラスから分離した試料を、HF 20 wt%, 291 K でエッチングした。

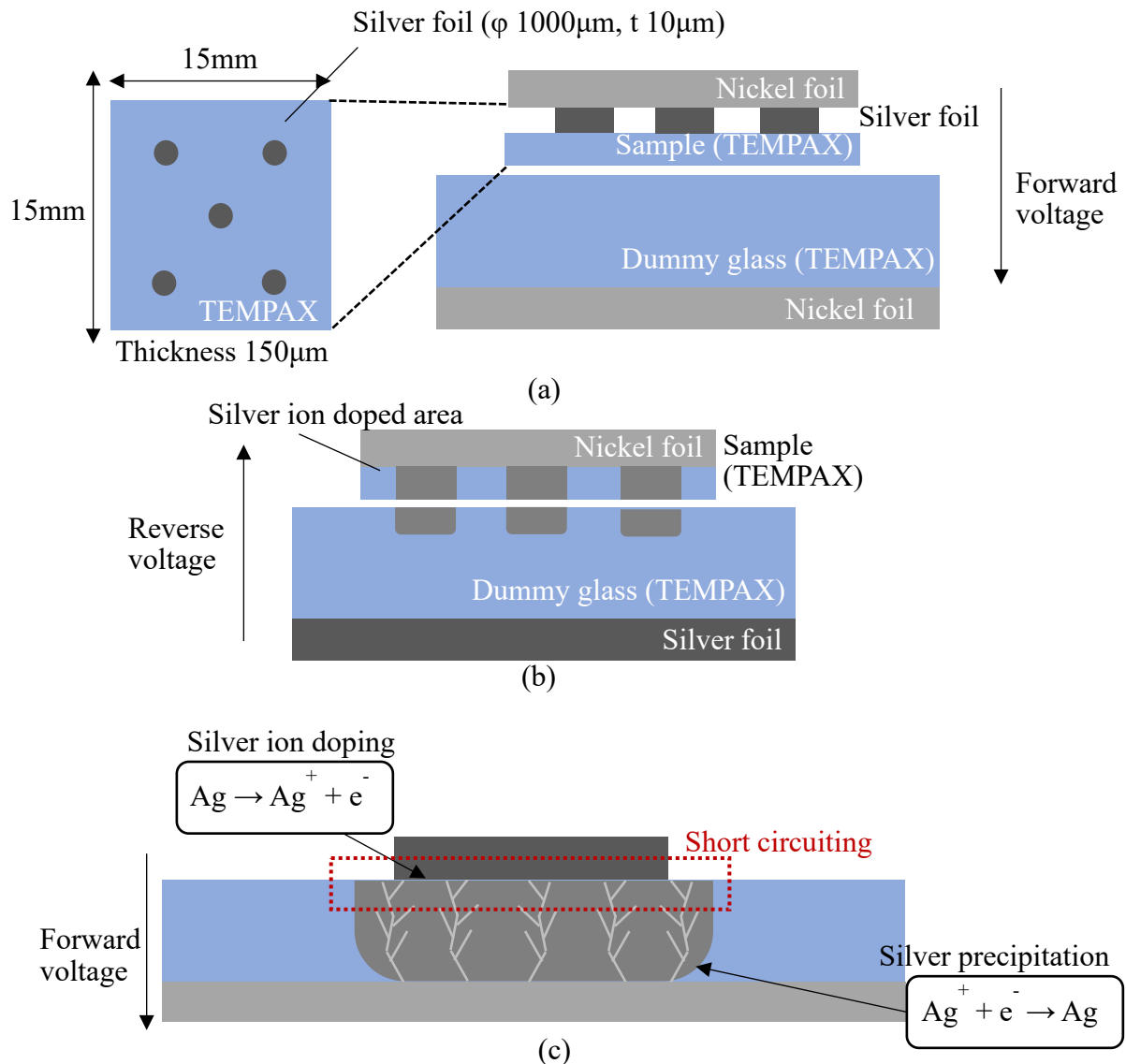


Fig. 4.5 Schematic illustration of experimental sample preparation. (a) for forward voltage application, (b) for reverse voltage application, (c) schematic illustration of short circuiting by penetrated silver precipitates.

4.3.2 実験結果・考察

実験結果を Fig. 4.6 に示す. (a)は電圧印加後の銀析出部の写真, (b)はエッチング後 64 min, (c)はエッチング後 90 min の写真である. まず, (a)をみると, 直径約 1.1 mm の銀析出物が形成されていることが分かる. また, (b)をみると, エッチングによって円の外周部付近からガラスが除去されていることが分かる. さらに, (c)をみると, 直径約 1.16 mm の貫通穴が形成されていることが分かる. なお, エッチング後の板厚を測定したところ, 150 μm から 95 μm に減少していた. また, 析出領域のエッチングレートは 1.06 μm/min, 基板自体のエッチングレートは 0.31 μm/min である. これらの値は Fig. 4.4 で示した値より小さいが, この差異はエッチング時の温度差によって生

じたものである。上記の結果から、本手法によって得られた貫通穴のアスペクト比は 0.082 である。本節では、銀析出ガラスの湿式エッチングにより、貫通穴の形成に成功した。一方、本加工手法によって得られた穴のアスペクト比は、レーザ加工や機械加工などの手法と比較すると小さい。そこで次節では、銀ナノインクにより、穴径を微細化することで、さらなるアスペクト比の向上を試みた。

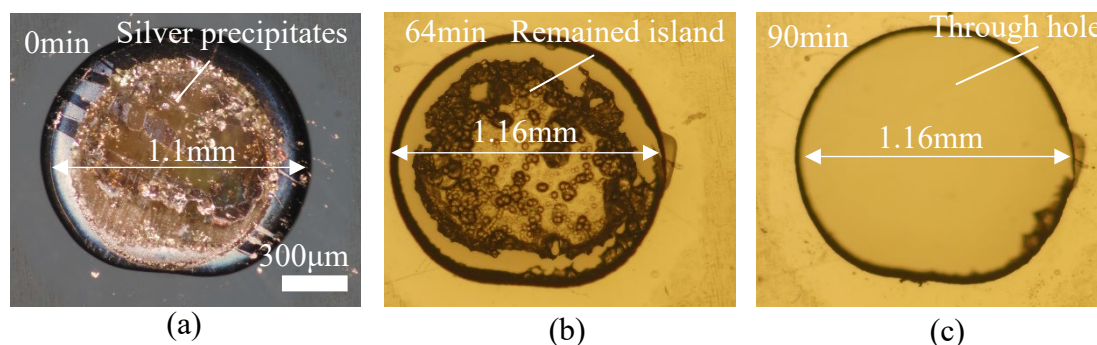


Fig. 4.6 Though Glass Via (TGV) processing on TEMPAX by wet etching with silver precipitates (HF 20 wt%, 291 K). (a) Before etching, (b) etched after 64 min, (c) etched after 90 min.

第4節 銀ナノインクを銀供給源とした微細穴加工

4.4.1 緒言

3節では銀箔を使用し、ガラスに微細穴加工を行った。その結果、直径 1.16 mm、穴深さ 95 μm の貫通穴形成に成功した。しかし、銀箔を用いた手法では、これ以上の穴径の微細化は困難であると考えられる。そこで、3.2 節と同様に、容易に微細なパターン形成が可能な銀ナノインク^{4-7), 4-8)}を銀供給源として利用することで、穴径の微細化を検討した。なお、本節では、SIJ テクノロジ社製のスーパーインクジェット (Super inkjet: SIJ) プリンタ⁴⁻⁹⁾によって銀ナノインクをガラスに塗布した。SIJ プリンタとは、既存のプリンタよりも極微細な液滴を塗布できるため、基板に到達する前にインクが乾燥する。そのため、インクを同一箇所に塗布することで、高いインク膜厚を実現できる。この高いインク膜厚の形成により銀供給量が増加するため、3.2 節での銀ナノインクより深い添加領域を形成することができると考えられる。

また、本節では、微細穴形成に適したガラスを選定するため、アルカリイオン含有量の異なるホウケイ酸ガラスである、D263(25 × 25 × 0.1 mm)と TEMPAX(15 × 15 × 0.15 mm)を使用し、穴形状の変化等について考察した。アルカリ金属イオン含有量について、Table 2.1 より、TEMPAX は $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$: 4 wt%, D263 は Na_2O : 7.2 wt%と K_2O : 6.4 wt%である。

4.4.2 D263 を使用した実験条件・実験結果

D263 を使用した実験について述べる．インクの塗布パターンおよびインクの膜厚測定結果を Fig. 4.7 に示す．(a)は塗布パターン，(b)は銀ナノインクの観察結果である．塗布パターンは(a)に示す通り，基板に対して9点ドットを塗布した．また，塗布したインクは(b)に示すように，直径 $32\text{ }\mu\text{m}$ ，膜厚 $62\text{ }\mu\text{m}$ であった．電圧印加条件は，順電圧を 150 V で 10800 s ，逆電圧を 50 V で 10800 s とし，試料温度は 623 K とした．なお，本実験では，インクと電極の接触性を向上させるため，インク塗布後の基板に白金の蒸着膜を成膜してから電圧を印加した．

実験結果を Fig. 4.8 に示す．(a)は電圧印加後の銀析出物，(b)はエッチングから 240 s 後の穴である．(a)から，銀析出物の直径は約 $152\text{ }\mu\text{m}$ であることが分かる．また，元の銀ナノインクの直径が $32\text{ }\mu\text{m}$ であることから， $120\text{ }\mu\text{m}$ 直径が増加しているといえる．次に(b)から，直径 $160\text{ }\mu\text{m}$ ，穴深さ $24\text{ }\mu\text{m}$ の穴が形成されていることが分かる．また，この穴のアスペクト比は 0.150 である．

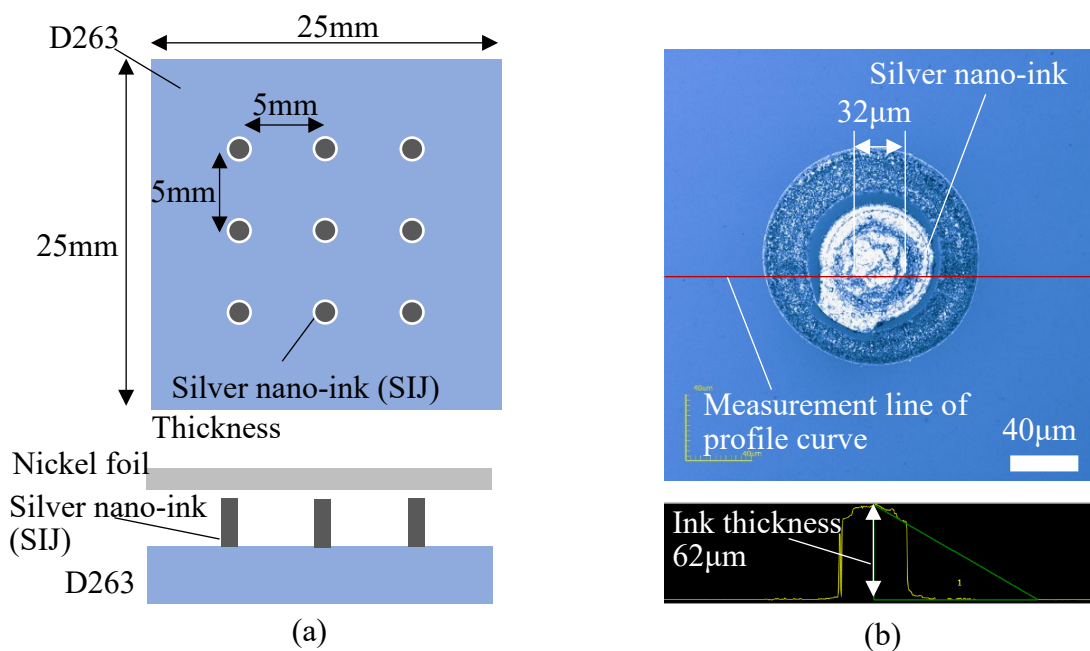


Fig. 4.7 Printed pattern of silver nano-ink and measurement of film thickness. (a) printed pattern of silver nano-ink on D263, (b) ink thickness after baking.

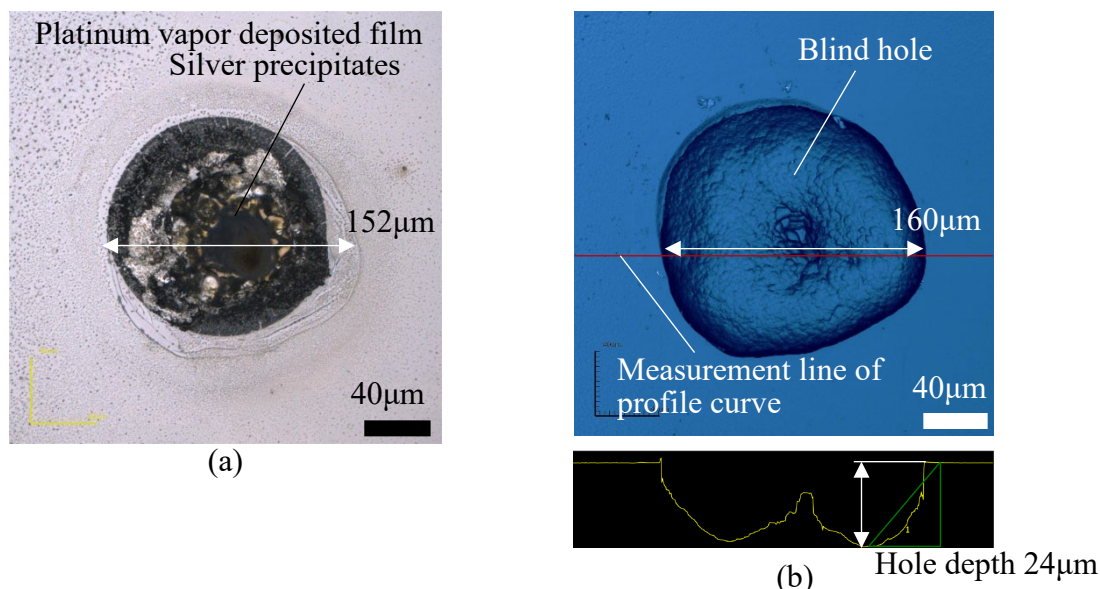


Fig. 4.8 Hole processing results on D263(HF 20wt% 293 K). (a) silver precipitates, (b) blind hole etched after 240 s.

4.4.3 TEMPAX を使用した実験条件・実験結果

TEMPAX を使用した実験について述べる．塗布パターンと塗布した銀ナノインクの膜厚測定結果を Fig.4.9 に示す．(a)は塗布した銀ナノインクのパターン，(b)は銀ナノインクの観察写真である．(a)に示すように，インクはガラス基板に対し4点塗布した．また，(b)より，塗布されたインクの直径は $32\text{ }\mu\text{m}$ ，インクの膜厚は $66\text{ }\mu\text{m}$ であった．なお Fig. 4.9 では，塗布された銀ナノインクが崩れないようにするために，インクの周囲に揆液剤が塗布されている．電圧印加条件は，順電圧を 400 V で 10800 s ，逆電圧を 200 V で 3600 s とし，試料温度は 623 K とした．また，エッチング条件は，HF 20 wt% で 291 K とした．なお，先述と同様，インクと電極の接触性を向上させるため，インク塗布後の基板に白金の蒸着膜を成膜してから電圧を印加した．

実験結果を Fig.4.10 に示す．(a)は電圧印加後の銀析出物，(b)はエッチングから 960 s 後の穴である．(a)をみると，銀インクが塗布されていた位置において，析出物がガラス内部に形成されていることが分かる．ガラス表面には白金の蒸着膜が成膜されているため，厳密な析出物の直径は確認できない．しかし，析出物の形成により，ガラス表面がわずかに隆起するため，隆起による表面形態の変化から判断すると，直径は $178\text{ }\mu\text{m}$ 程度であると考えられる．また，エッチング開始から 960 s 後の結果である(b)をみると，ガラス表面に直径 $190\text{ }\mu\text{m}$ の止まり穴が形成されていることが分かる．また，形成された穴の最大深さは $62\text{ }\mu\text{m}$ であると分かる．そのため，今回形成された穴のアスペクト比は 0.326 である．

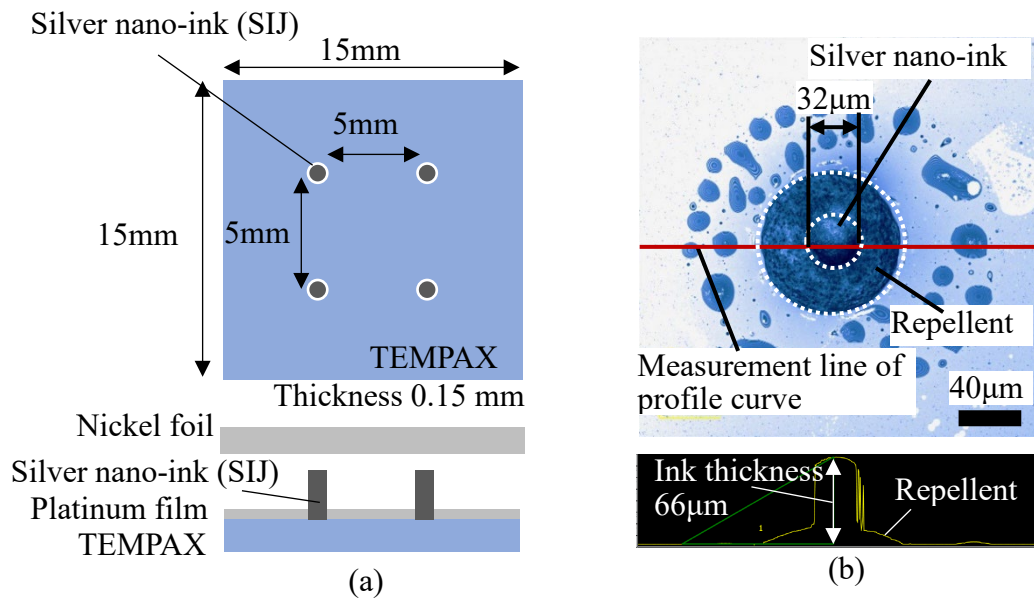


Fig. 4.9 Printed pattern of silver nano-ink film thickness. (a) printed pattern of silver nano-ink on TEMPAX, (b) Ink thickness after baking.

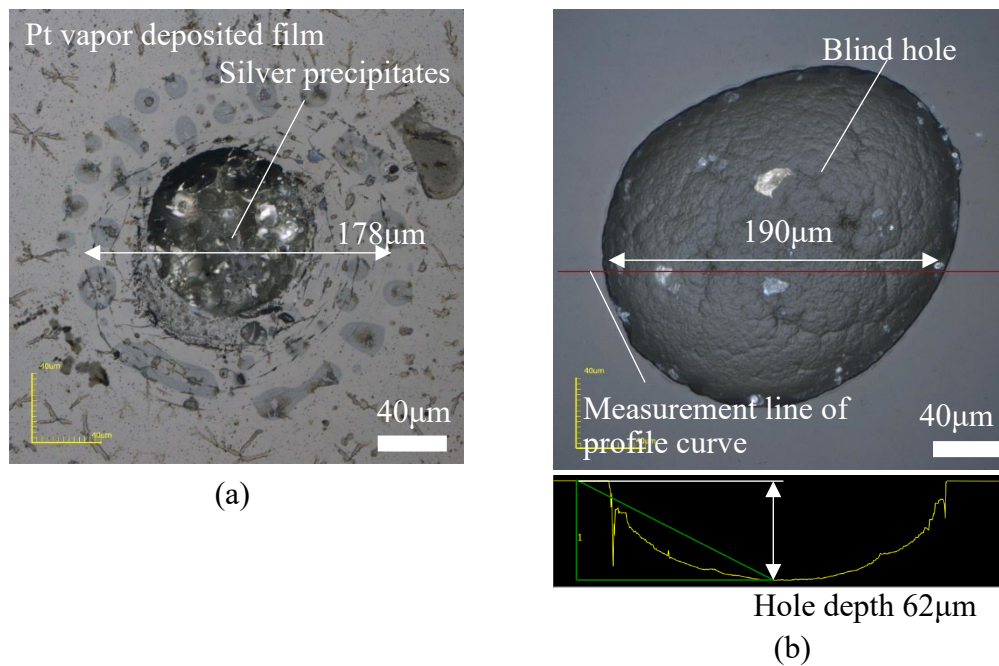


Fig. 4.10 Hole processing results on TEMPAX with silver nano-ink (HF 20wt%, 291 K). (a) silver precipitates, (b) blind hole etched after 960 s.

4.4.4 考察

本節では、銀ナノインクを銀供給源として利用することで、銀箔を使用した場合よりも穴径の微細化に成功した。一方、穴深さについては、銀箔を使用した場合の方が大きくなった。これは、順電圧印加の途中で銀ナノインクをすべて消費し、深い添加領域を形成できなかったためであると考えられる。そのため、深い添加領域を形成す

るためにはさらに銀ナノインクの膜厚を増加させる必要がある。また、析出物の直径について着目すると、元の銀ナノインクの直径が $32\text{ }\mu\text{m}$ であることに對し、析出物の直径は D263 において約 $152\text{ }\mu\text{m}$ 、約 $178\text{ }\mu\text{m}$ であった。そのため、直径が $120\text{ }\mu\text{m}$ 以上拡大している。これは、先述同様、銀イオンが濃度勾配と電場によって幅方向に拡散したためである⁴⁻¹⁰⁻⁴⁻¹⁶⁾。今後、穴のアスペクト比を向上させるためには、銀イオン添加時の直径方向の拡散を抑制する必要がある。

また、D263 と TEMPAX で形成された穴を比較すると、D263 を使用した場合、穴径は $30\text{ }\mu\text{m}$ 減少し、穴深さも $38\text{ }\mu\text{m}$ 減少したことが分かる。これは、ガラス中の単位体積当たりのアルカリ金属イオン含有量が増加すると、深い銀イオン添加領域形成に必要な銀イオンの量が増加するためである。この結果から、深い穴を形成するためには、アルカリ金属イオン含有量が少ないガラス TEMPAX を利用することが効果的であると考えられる。しかし、極端に含有量が少ないガラスを利用した場合、添加領域内における単位体積当たりの銀イオン濃度が低下し、析出物が形成されない可能性がある。銀析出物と銀イオン濃度の関係は十分に調査されていないため、今後詳細に検討する必要があると考えられる。

第5節 銀メッキを銀供給源とした微細穴加工

4.5.1 実験方法

4 節では銀供給源として、銀ナノインクを利用することで、銀箔を使用した場合よりも穴径の小さい加工を実現した。しかし、4 節で使用した SIJ プリントによる銀ナノインク塗布は、大きい膜厚を実現できるため、既存のプリントによって塗布した銀ナノインクを使用した場合よりも深穴加工を行えるが、印刷コストが高く、多点の印刷には適していない。そこで、本節では、新たに銀イオン供給源として銀メッキを使用して、前節同様に微細な穴加工を検討した。実験試料を Fig. 4.9 に示す。(a)は実験試料の模式図、(b)は SUS 板上に形成した銀メッキである。銀メッキはガラス基板に直接成膜することが困難であったことから、SUS 板上に成膜を行った。(a)のように、銀メッキを成膜した SUS 板を反転し、ガラスと銀メッキを接触させるようにして実験試料を作製した。また、(b)のように、銀メッキは直径約 $50\text{ }\mu\text{m}$ 、膜厚約 $43\text{ }\mu\text{m}$ で成膜した。ガラス試料には TEMPAX($15 \times 15 \times 0.10\text{ mm}$)を使用した。電圧印加条件は、順電圧を 50 V で 25200 s 、逆電圧を 50 V で 3600 s 、試料温度を 623 K とした。また、エッチング条件は、HF $20\text{ wt\%}$ 、 293 K とした。

4.5.2 実験結果・考察

実験結果を Fig. 4.10 に示す。(a)はエッチング前の銀析出物、(b)はエッチング後 600 s 、(c)はエッチング後 1200 s 、(d)はエッチング後 1800 s 、(e)は 1800 s における SEM 観察写真、(f)は(e)の拡大観察写真である。(a)のように形成した析出物をエッチングする

と、600 s 後には全て除去され、(b)のような止まり穴が形成した。この止まり穴は直径 $213\text{ }\mu\text{m}$ 、穴深さ $85\text{ }\mu\text{m}$ 、アスペクト比 0.399 であった。その後、エッチングを続けると板厚が減少し、(c)のように穴の底部が貫通した。また、さらにエッチングを行うことで、(d)のような貫通穴が形成した。この貫通穴は直径 $240\text{ }\mu\text{m}$ 、穴深さ $73\text{ }\mu\text{m}$ 、アスペクト比 0.308 であった。また、(e)をみると、複数の貫通穴がガラスに形成されていることが分かる。また、(f)から、形成された貫通穴はテーパ形状を有していることが分かる。

本節では、銀メッキを銀供給源として、析出物形成を行ったが、銀メッキにおいても十分析出物が形成可能であることが確認された。また、銀ナノインクにおいて形成された止まり穴である Fig. 4.10(b)と銀メッキによって形成された止まり穴である Fig. 4.12(b)を比較すると、穴径、穴深さともに、銀メッキによって形成された穴の方が $20\text{ }\mu\text{m}$ 程度大きくなっていることが分かる。銀供給源の膜厚は銀ナノインクの方が約 $23\text{ }\mu\text{m}$ 大きいことから、銀ナノインクの方が深い穴が形成され则认为られるが、実験結果は異なっていた。この原因は断定することはできないが、銀供給源のパターンによる電場形状の差が銀イオン添加領域の形状に差異をもたらしたと考えられる。銀ナノインクのドットピッチは約 5 mm であるのに対し、銀メッキのドットピッチは約 1 mm である。このドットピッチやドットの数によって、ガラス内に生じる電場に変化が生じ、添加領域の形状に差が生じた可能性がある。

また、析出物の直径については、前節までの結果と同様、銀供給源の直径と比較し、 $161\text{ }\mu\text{m}$ の拡大が認められた。膜厚の増加によって、穴深さの増加をおこなうことができるが、根本的に穴のアスペクト比を向上させるためには、添加領域の拡散を制御し、穴径の拡大を防ぐ必要がある。

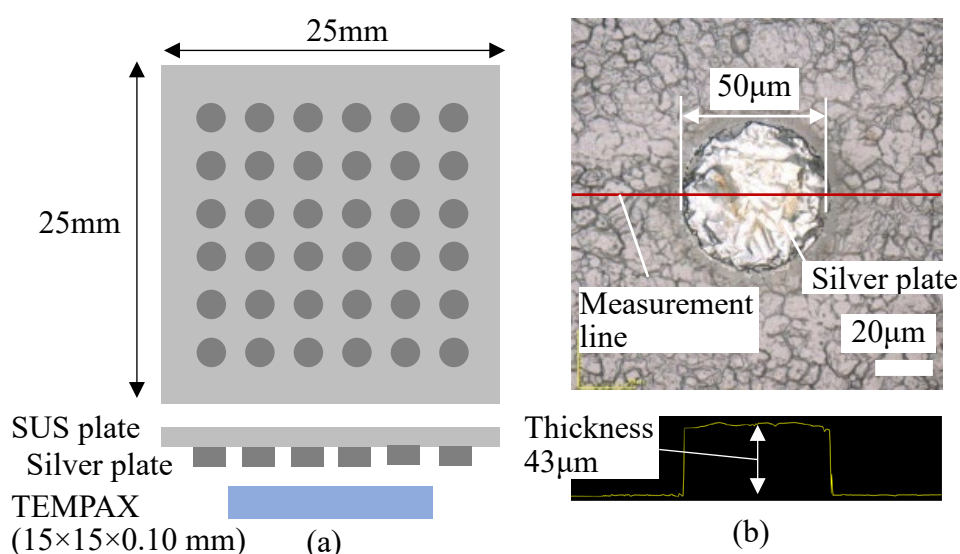


Fig. 4.11 Schematic illustration of experimental sample and silver plate (a) experimental sample, (b) Silver plate.

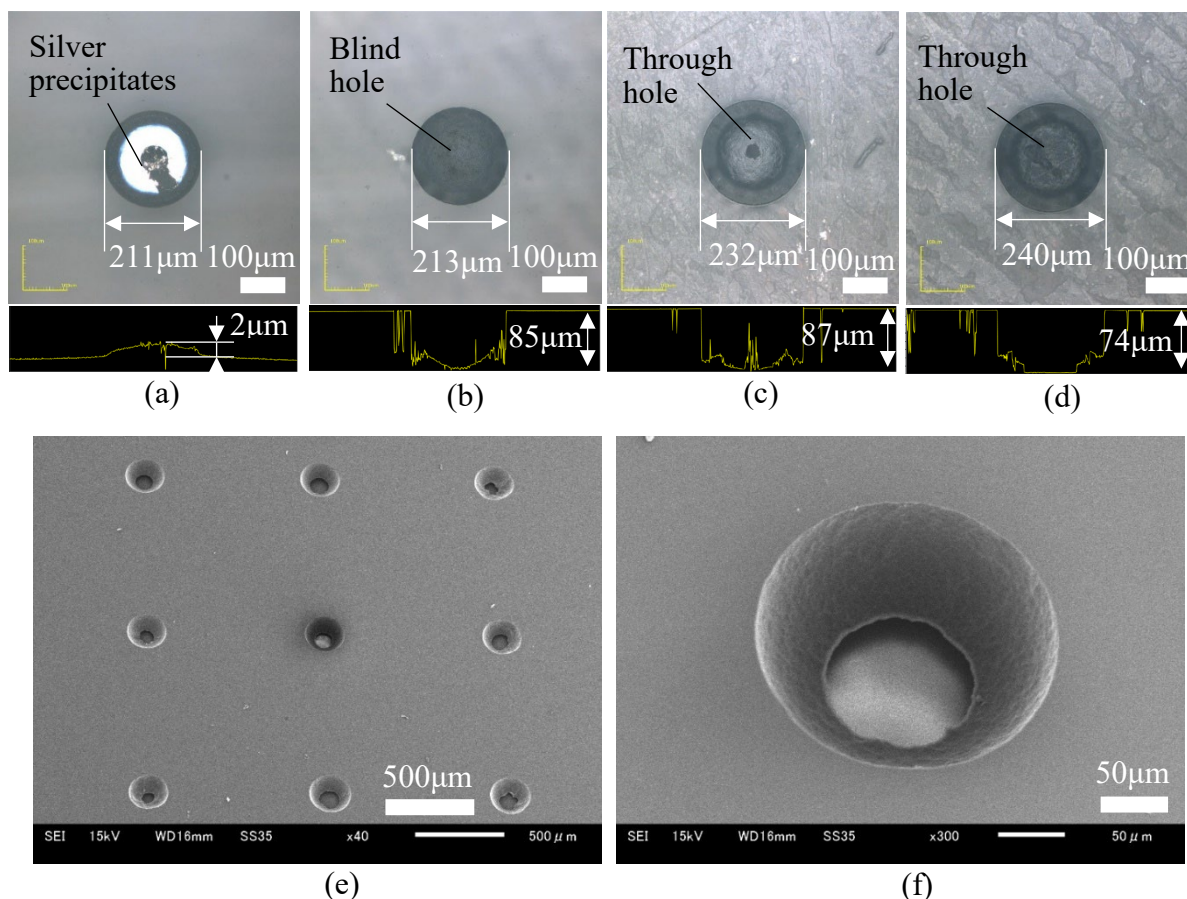


Fig. 4.12 Processed hole on TEMPAX with silver plate (HF 20wt%, 293 K). (a) Silver precipitates, (b) Etched after 600 s, (c) Etched after 1200 s, (d) Etched after 1800 s, (e) SEM view of through hole, (f) Enlarged view of (e).

第6節 銀析出物を利用した穴加工に関する考察

本章における穴加工の実験条件および実験結果を Table 4.1 に示す。この結果から、銀ナノインクや銀メッキを使用し、アルカリイオン含有量が少ないガラスを選択することで、アスペクト比の大きい穴を形成することができると考えられる。一方、微細穴加工を行った3~5節のいずれの実験においても、添加領域の幅方向の拡散^{4,10-4,16)}がネックとなり、これ以上のアスペクト比の向上が困難となった。そのため、今後さらに加工穴のアスペクト比の向上を行うためには、銀イオン添加領域の形状制御手法の開発が求められる。この制御手法の例として、電場による制御手法が挙げられるが、現在までの実験において、電場による制御は成功していない。これは、銀イオン添加領域が形成される過程で、ガラス内部の電場が時々刻々と変化することが原因であると考えられる。そのため、電場による添加領域の制御を行うためには、添加領域および電場の時間変化を把握し、幅方向の拡散が抑制されるような電場形状で、電圧を印加する必要があると考えられる。

Table 4.1 Summary of experimental results of hole processing

Silver type	Glass [μm]		Silver source [μm]		Hole [μm]		
		Thickness	ϕ	Thickness	ϕ	Depth	Aspect ratio
Silver foil	TEMPAX	150	1000	10	1160	95	0.082
Silver nano-ink	D263	100	32	62	160	24	0.150
Silver nano-ink	TEMPAX	150	32	66	190	62	0.326
Silver plate	TEMPAX	150	50	43	213	85	0.399

第7節 結言

本章では、銀析出現象と湿式エッチングを組み合わせることで、新たなガラス穴加工手法の提案を行った。また、本手法を用いることで、ガラスへの微細穴形成を試みた。微細穴を形成するにあたり、使用するガラス基板や銀供給源等を変更して実験を行った。本章で得られた結果を以下に示す。

- (1) 銀析出物を形成したガラスを HF 等の薬品によって湿式エッチングを行うことで、析出物周囲の微細な亀裂にエッチャントが浸透し、析出領域が優先的に剥離することを確認した。今回の条件下では析出領域のエッチングレートは $1.9 \mu\text{m}/\text{min}$ 、基板となるガラスのエッチングレートは $0.58 \mu\text{m}/\text{min}$ であり、析出領域の方が約 3.3 倍素早くガラスを除去することが可能である。
- (2) 本加工手法を利用し、様々な銀供給源で穴加工を行った。その結果、微細なパターン形成が可能な銀ナノインクや銀メッキを用いることで、微細な穴径を得ることができる。本手法によって得られた最もアスペクト比が大きい穴は、銀メッキと TEMPAX を使用した際の結果であり、穴径 $213 \mu\text{m}$ 、穴深さ $85 \mu\text{m}$ 、アスペクト比 0.399 である。
- (3) 深い添加領域および穴形成には、アルカリイオン含有量が少ないガラスが適していると考えられる。しかし、析出が生じる銀イオン濃度については明らかになっていないため、極端にアルカリイオン含有量が少ないガラスでは析出が生じない可能性がある。
- (5) 様々な条件で穴の微細化を検討したが、いずれの条件においても銀イオン添加領域の幅方向の拡散がネックとなり、これ以上のアスペクト比の向上は困難となった。今後、穴のアスペクト比の向上を行うためには、電場制御などの手法により、添加領域の幅方向の拡散を抑制する必要がある。

参考文献

- 4-1) S. W. Youn, et al., Maskless pattern fabrication on Pyrex 7740 glass surface by using nano-scratch with HF wet etching, *Scr. Mater.*, 52 (2005) 117-122.
- 4-2) Y. Saito et al., Mechanism of the etching rate change of aluminosilicate glass in HF acid with micro-indentation, *Appl. Surf. Sci.*, 255 (2008) 2290-2294.
- 4-3) S. Matsusaka et al., 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 (2014) 103102.
- 4-4) H. Aoyama et al., Dendritic growth of silver nanowires in borosilicate glass formed by field-assisted solid--state ion exchange, *Mater. Chem. Phys.*, 219 (2018) 51-56.
- 4-5) V. Sakumaran et al., Low-Cost Thin Glass Interposers as a Superior Alternative to Silicon and Organic Interposers for Packaging of 3-D ICs, *IEEE TRANSACTIONS ON COMPONENTS, PACKAGING AND MANUFACTURING TECHNOLOGY*, 2, 9 (2012) 1426.
- 4-6) J-Y Lee et al., Through-Glass copper via using the glass reflow and seedless electroplating processes for wafer-level RF MEMS packaging, *JOURNAL OF MICROMECHANICS AND MICROENGINEERING*, 23 (2013) 085012.
- 4-7) 金原正幸, 低温プロセス用金属ナノインク, *日本写真学会誌*, 78, 2 (2015) 74-76.
- 4-8) 菅沼克昭ら, プリンテッド・エレクトロニクスの現状, *日本印刷学会誌*, 47, 6 (2010) 358-363.
- 4-9) 株式会社 SIJ テクノロジ ホームページ, <https://sijtechnology.com/> (最終検索日 : 2021 年 11 月 7 日)
- 4-10) A. Tervonen, A general model for fabrication processes of channel waveguides by ion exchange, *J. Appl. Phys.*, 67 (1990) 2746-2752.
- 4-11) A. Tervonen, Ion-exchanged glass waveguide technology: A Review, *Opt. Eng.*, 50 (2011) 071107.
- 4-12) B. R. West, et al., Modeling of ion-exchanged glass waveguide structures, *J. Non-Cryst. Solids*, 347 (2004) 18-26.
- 4-13) D. Cheng, J. Saarinen et al., Simulation of field-assisted ion exchange for glass channel waveguide fabrication: Effect of nonhomogeneous time-dependent electric conductivity, *Opt. Comm.*, 137 (1997) 233-238.
- 4-14) P. Mrozek, Numerical and experimental investigation on Ag^+ - Na^+ field assisted ion-exchanged channel waveguides, *Appl. Opt.*, 51 (2012) 4574-4581.
- 4-15) R. V. Ramaswamy et al., Planar, buried, ion-exchanged glass waveguides: Diffusion characteristics, *IEEE J. Quantum Electron.*, 22 (1986) 883-891.
- 4-16) F. Gonella et al., Diffusion behavior of transition metals in field-assisted ion-exchanged glasses, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 3151-3155.

第5章 析出挙動の動的観察および形状制御手法の検討

第1節 緒言

3章, 4章では, ガラス内金属析出現象^{5-1~5-4)}を利用し, ガラス内電気伝導路の配線微細化や, 穴加工手法への応用および加工穴のアスペクト比の向上を検討した. 特に, 銀供給源を銀ナノインク^{5-5), 5-6)}や銀メッキ⁵⁻⁷⁾を利用することで, 微細な銀イオン添加領域を形成し, 配線の線幅や穴径の微細化を検討した. しかし, 銀イオン添加領域の幅方向への拡散から, 銀供給源の微細化のみでは, 線幅などをこれ以上微細化させることは困難であることが分かった. 銀イオンの拡散は Nernst-Planck の式で表現できることから^{5-8~5-14)}, 電場などの物理的因子によって拡散を制御可能であると考えられる. しかし, 現在までの実験では, 電場制御による銀イオン添加領域の形状制御には成功していない. そこで本章では, さらなる銀析出物による加工の微細化を検討するため, 銀イオン添加プロセスではなく, 銀析出プロセスの制御に着目した. 銀析出現象は, ガラス内に添加した銀イオンの還元反応によって生じることや, 樹状析出物の先端に直径数百 nm 程度の微細な亀裂を形成しながら, ナノワイヤネットワーク構造を形成することが分かっている^{5-1), 5-2)}. 一方, 電圧印加時における銀析出挙動の動的な観察は行われておらず, 析出挙動の定量的な評価は十分に行われていない. 従来までの順／逆電圧印加による析出物形成手法では, 得られる銀イオン添加領域の深さが数百 μm であることから, 銀析出挙動の動的観察を行うためには, 高倍率で観察を行う必要がある. しかし, 真空チャンバ内で微小領域の観察を行う必要があり, 拡大倍率に制限があることから, 動的観察は検討されていなかった.

そこで, 本論文では, 従来までの析出手法を改善することで, 動的観察が行える観察系の構築を行った. また, 電場による析出物形状の制御を行うため, 本観察系を利用し, 銀析出挙動に対する電場の影響について調査した. また, 析出挙動に対する電場の影響について考察を行うため, 金属の電析や凝固, 雷の形状把握に利用される, 拡散律速凝集モデル(Diffusion-limited aggregation: DLA)モデル^{5-16), 5-17)}と絶縁破壊モデル(Dielectric breakdown model: DBM)⁵⁻¹⁸⁾を用いて, 銀析出現象の数値解析プログラムを作成した. また, 電場以外の制御手法として, 温度場による析出形状制御手法について検討した. 析出現象は銀イオンの拡散に伴って行われるため, ガラスが高温であるほど析出が生じやすくなると考えられる. 本章では, ガラスの温度場を制御するため, レーザを用いた局所加熱手法を検討した.

第2節 ガラス内金属析出現象の動的観察手法の考案

5.2.1 実験方法

本節では、銀析出挙動の動的観察を行うため、新たな実験手法を検討した。実験方法の模式図を Fig. 5.1 に示す。本手法は、従来までの薄板ガラス(板厚約 1 mm)に代わり、板厚約 5 mm のホウケイ酸ガラスである TEMPAX(15 × 15 × 5 mm)を使用して実験を行った。この析出法は、(a)step 1: 銀イオン添加, (b)step 2: ナトリウムイオン添加, (c)step 3: 銀析出の 3 つから構成される。まず、銀箔を陽極とした板厚方向の電圧を印加することで、銀イオン添加領域を形成する。その後、ガラス基板上部にナトリウム供給源となるガラスを設置し、同様に板厚方向の電圧を印加し、ナトリウムイオンを銀イオン添加領域上部から添加することで、添加領域の埋め込みを行う。最後に、電圧印加方向をガラスの幅方向に変更し、ガラス側面に露出した銀イオン添加領域に電子を供給することで、ガラスの幅方向に成長する銀析出を行う。従来までの薄板ガラスを使用した順／逆電圧印加による手法では、ガラスの板厚方向に向かって析出物が成長するため、ガラス側面からみた析出物の長さは、銀イオン添加領域の深さとほぼ一致し、数百 μm 程度であった⁵⁻¹⁻⁵⁻⁴。一方、新たに構築した本手法では、ガラスの幅方向に向かって析出物が成長するため、析出物はガラスの幅程度の長さ(今回は約 14 mm 程度)まで形成することが可能である。このように析出物の形成範囲が拡大したことにより、チャンバ外部からでも十分に観察が行えるようになった。なお、銀イオン添加領域をナトリウムイオン添加によって埋め込まずに銀析出を行うと、ガラス表面に露出した銀イオン添加領域でわずかに析出が発生し、添加領域表面に曇りが生じる。このガラス表面の曇りによって、析出状態の観察が行えなくなることを防ぐため、ナトリウムイオン添加を行った。

また、本実験では、厚板ガラスを使用するにあたり、試料の作製方法も変更した。実験試料の作製方法を Fig. 5.2 に示す。それぞれの(a), (b), (c)は、銀イオン添加, ナトリウムイオン添加, 銀析出時の実験試料であり、Fig. 5.1(a), (b), (c)の工程に対応している。(a), (b)に関しては、従来の薄板ガラスでの実験試料と同様の作製方法を用いて、試料を作製した。まず、(a)に示すように、TEMPAX(15 × 15 × 5 mm)に対し、銀箔(9 × 14 × 0.03 mm)を使用して銀イオン添加を行った。その後、(b)のように、銀イオンを添加したガラスの上部にホウケイ酸ガラスと銀箔を設置し、ナトリウムイオン添加を行った。最後に、(c)のようにガラスの側面を電極等で挟んだ試料を作製し、銀析出を行った。また、試料温度は、従来の手法と同様、同じ形状の実験試料を用意し、K 熱電対を用いて測定した。なお、実験条件について、銀イオン添加, ナトリウムイオン添加は定電流条件の 2 mA で 3600 s となるように電圧を印加した。また、銀析出工程においては、定電流条件の 5 mA で 3600 s となるように電圧を印加した。試料温度はいずれも 623 K とした。

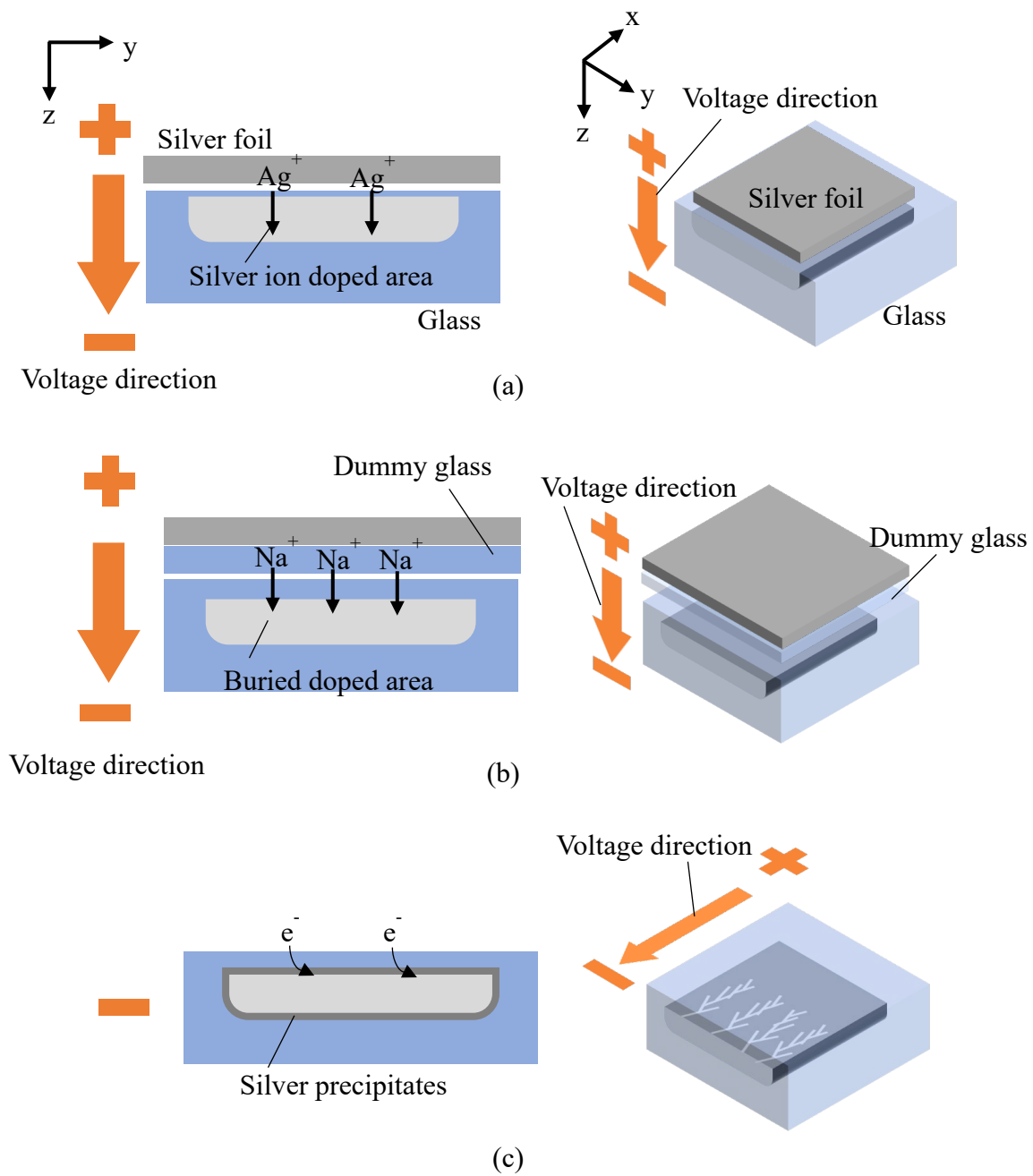


Fig. 5.1 Developed silver precipitation method. (a) Step 1: silver ion doping process, (b) step 2: sodium ion doping process, (c) Step 3: silver precipitation process.

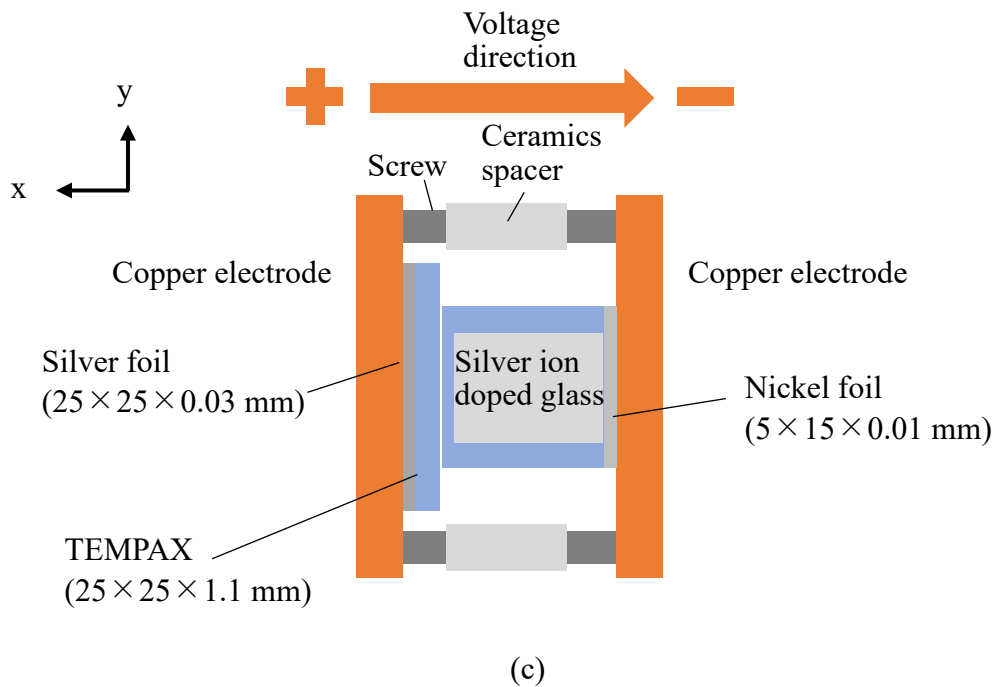
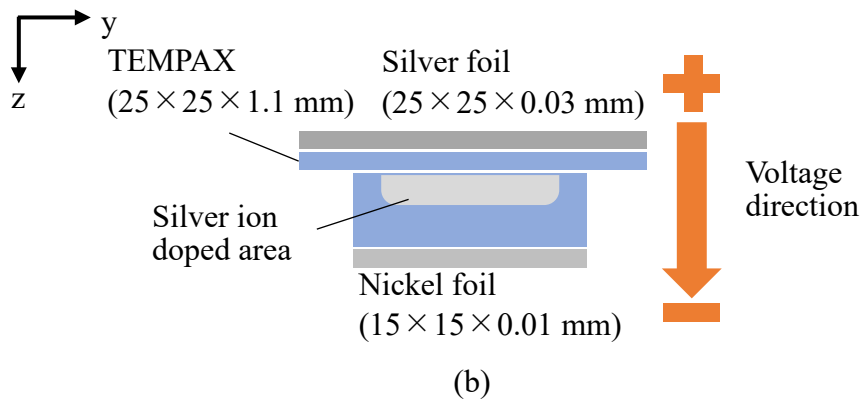
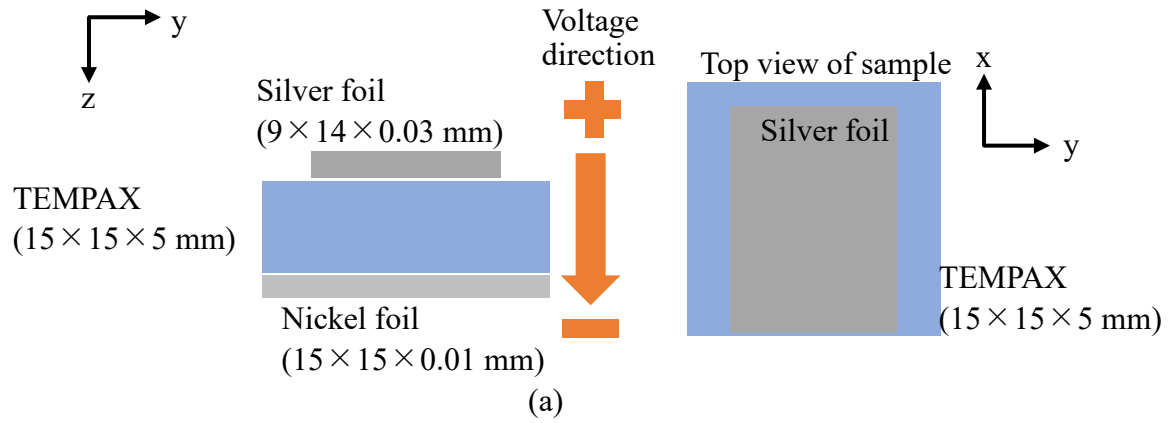


Fig. 5.2 Schematic illustration of experimental sample. (a) Silver ion doping process, (b) sodium ion doping process, (c) silver precipitation process.

5.2.2 実験結果・考察

銀析出工程における実験結果を Fig. 5.3 に示す. (a)は電圧印加前, (b)は電圧印加から 600 s, (c)は 1800 s, (d)は 3000 s での結果である. この結果をみると, 写真右側に存在する陰極から, 写真左側に存在する陽極に向かって, 徐々に析出物が成長していることが分かる. 今回の実験結果から, 従来までの順／逆電圧による手法を改善し, 析出時の電圧印加方向を変更することで, 析出挙動の動的観察が行えるようになったといえる. そのため, 次節では, 電極の形状およびガラス内に生じる電場の形状を変化させ, 析出挙動に与える影響を調査する実験を行った.

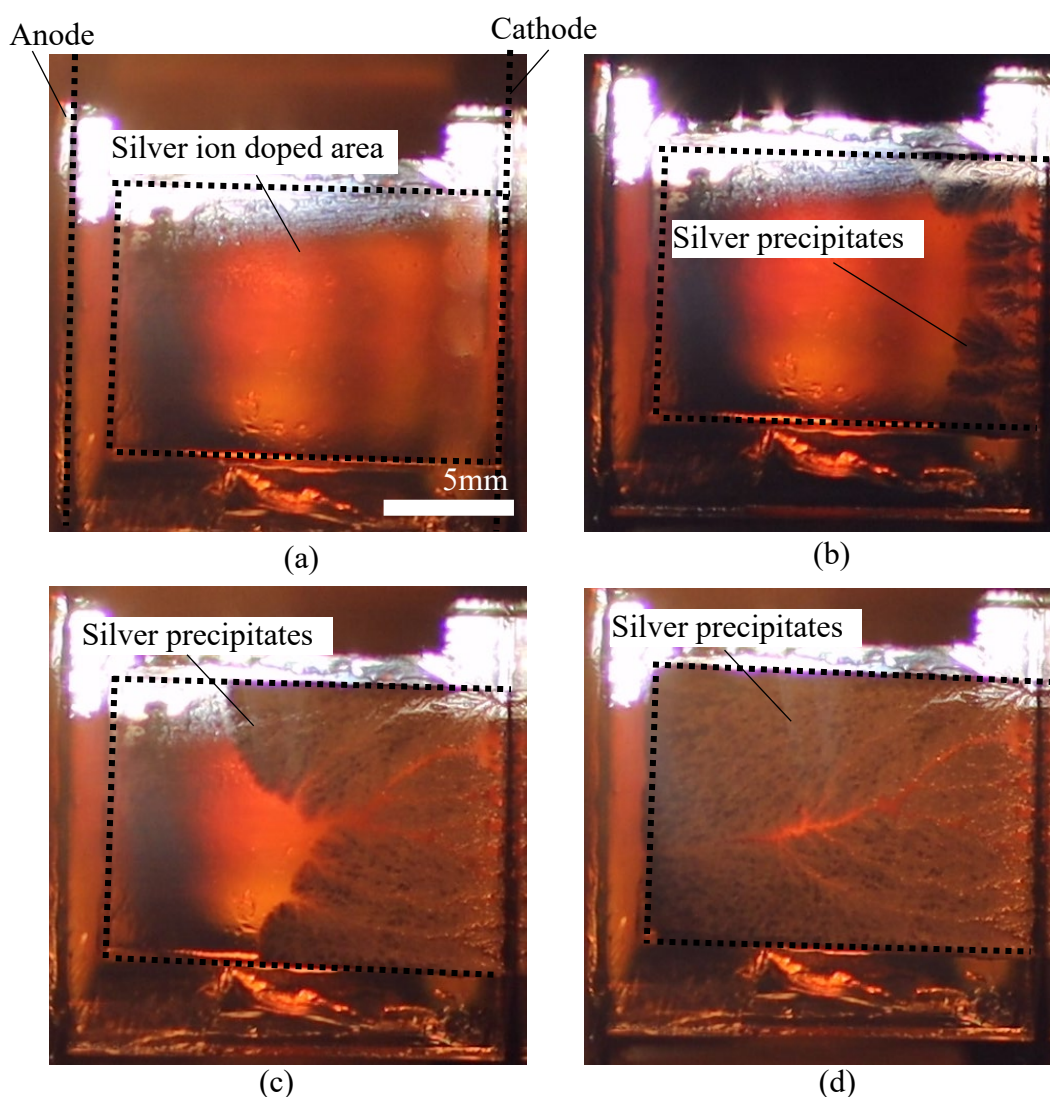


Fig. 5.3 Experimental results of silver precipitation observation. (a) Before voltage application, (b) 600 s, (c) 1800 s, (d) 3000 s after voltage application.

第3節 電場変化時の銀析出挙動の観察

5.3.1 実験方法・実験条件

2節の結果から、Fig. 5.1の手法を用いることで、銀析出挙動の動的観察が可能であることが分かった。電場による銀析出物の制御を行うためには、まず、析出挙動に対する電場の影響を明らかにする必要がある。そこで本節では、電極形状を変更することで、ガラス内に生じる電場を変化させ、実験を行った。変更した実験試料の模式図をFig. 5.4に示す。Fig. 5.4に示すように、陽極側の銅極とガラスの間に石英ガラスとSUS板を挟み込んで試料を作製した。本実験は、電極とガラスの接触性を向上させるため、試料全体をボルトとナットで締結し、挟み込む必要がある。そこで、銅極の形状を変化させるのではなく、石英ガラスとSUS板を使用することで、ガラス内部に生じる電場形状の変更を試みた。

また、実験条件について、銀イオン添加、ナトリウムイオン添加工程においては2 mAで3600 sの定電流条件で電圧を印加した。一方で、銀析出工程では、定電圧条件での析出挙動と定電流条件での析出挙動を比較するため、2000, 2500, 3000 Vの定電圧条件と1.5 mAの定電流条件で実験を行った。なお、試料温度は全て623 Kとした。

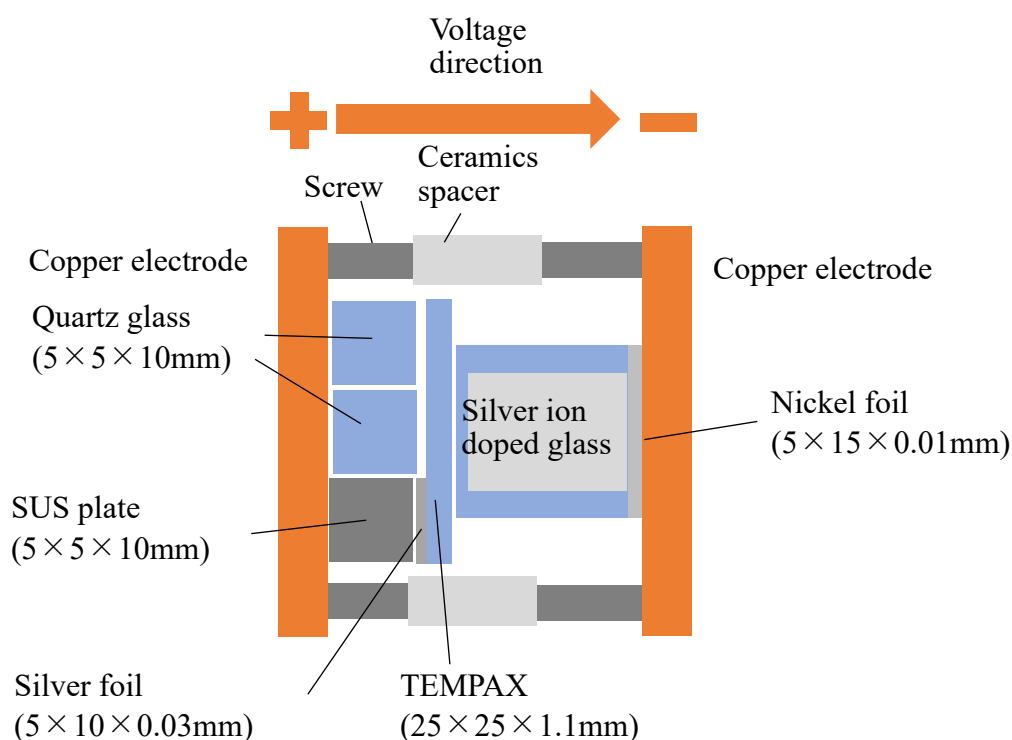


Fig. 5.4 Schematic illustration of experimental sample when electric field was changed.

5.3.2 実験結果・考察

まず、定電圧条件での析出結果を Fig. 5.5 に示す。(a)~(c)は 2000 V, (d)~(f)は 2500 V, (g)~(i)は 3000 V での析出結果を示している。

まず、2000 V での結果について述べる。(a)~(c)はそれぞれ電圧印加から 0 min, 20 min, 31 min 後の析出結果である。(b)をみると、析出物は、ガラスの上部の方がわずかに長い、ほとんど均等な長さで成長していることが分かる。一方、31 min 以降では、(c)に示した SUS 板に近いガラス下側の白い点線の領域において、析出物が大きく成長した。この時、白い点線以外の析出物の長さは約 13 mm であった。

続いて、2500 V での結果について述べる。(d)~(f)はそれぞれ電圧印加から 0 min, 20 min, 22 min 後の析出結果である。2500 V での条件においても、印加時間が 21 min までは、析出物がほぼ均等な長さで成長する挙動が観察された。一方、(f)に示すように 22 min 以降では、ガラス下側の白い点線の領域において、析出物が大きく成長した。この時、白い点線以外領域の析出物の長さは約 10 mm であった。

また、3000 V での結果について述べる。(g)~(h)はそれぞれ電圧印加から 0 min, 8 min, 9 min 後の析出結果である。先述の結果と同様に、析出開始から一定時間は均等な長さで成長したが、(i)に示すように 9 min 以降では、白い点線の領域で析出物が大きく成長した。この時均等な領域の析出物の長さは約 5 mm であった。

上記の結果から、析出物が陽極に接近するに従って、析出物の成長が均等ではなくなっていくことが分かる。これは、析出物が陽極に接近したことで、陽極付近に生じる電場の影響を受けたためであると考えられる。また、印加電圧が大きいほど、陽極付近の電場の影響を受け始める析出長さが短くなった。

最後に、1.5 mA の定電流条件での結果を Fig. 5.6 に示す。(a)~(c)はそれぞれ電圧印加から 0 min, 10 min, 20 min 後の析出結果である。(b)に示すように、長さ 4 mm 程度までは均等に成長しているが、定電圧での実験と同様、ガラス下側の白い点線の領域の析出物が他の領域の析出物より長くなった。その後、定電流条件で電圧印加を継続すると、(c)のようにガラス下側の析出物が陽極に向かって大きく成長した。その後、陽極側の添加領域端部に到達すると、添加領域端部に沿うように成長した。これら結果も、先述と同様に、析出物が成長することで陽極との距離が縮まり、陽極周囲の電場の影響を受けたためであると考えられる。この結果から、定電圧、定電流条件に関わらず、析出物はいずれも電場の影響を受けて成長することがわかった。

なお、定電圧条件で行った 2000~3000 V では白い点線の領域の析出物が急成長した後、電流値が急激に上昇し、ガラスが絶縁破壊した。これは、陽極と析出物の間隔が小さくなったことで、電場が大きくなり、大電流が生じたためである。一方で、定電流条件の場合は、電流値の急上昇は生じないため、ガラスの絶縁破壊は確認されなかった。なお、これらの実験結果についてさらに考察を行うため、次節以降では析出現象の二次元数値解析プログラムの作成を試みた。

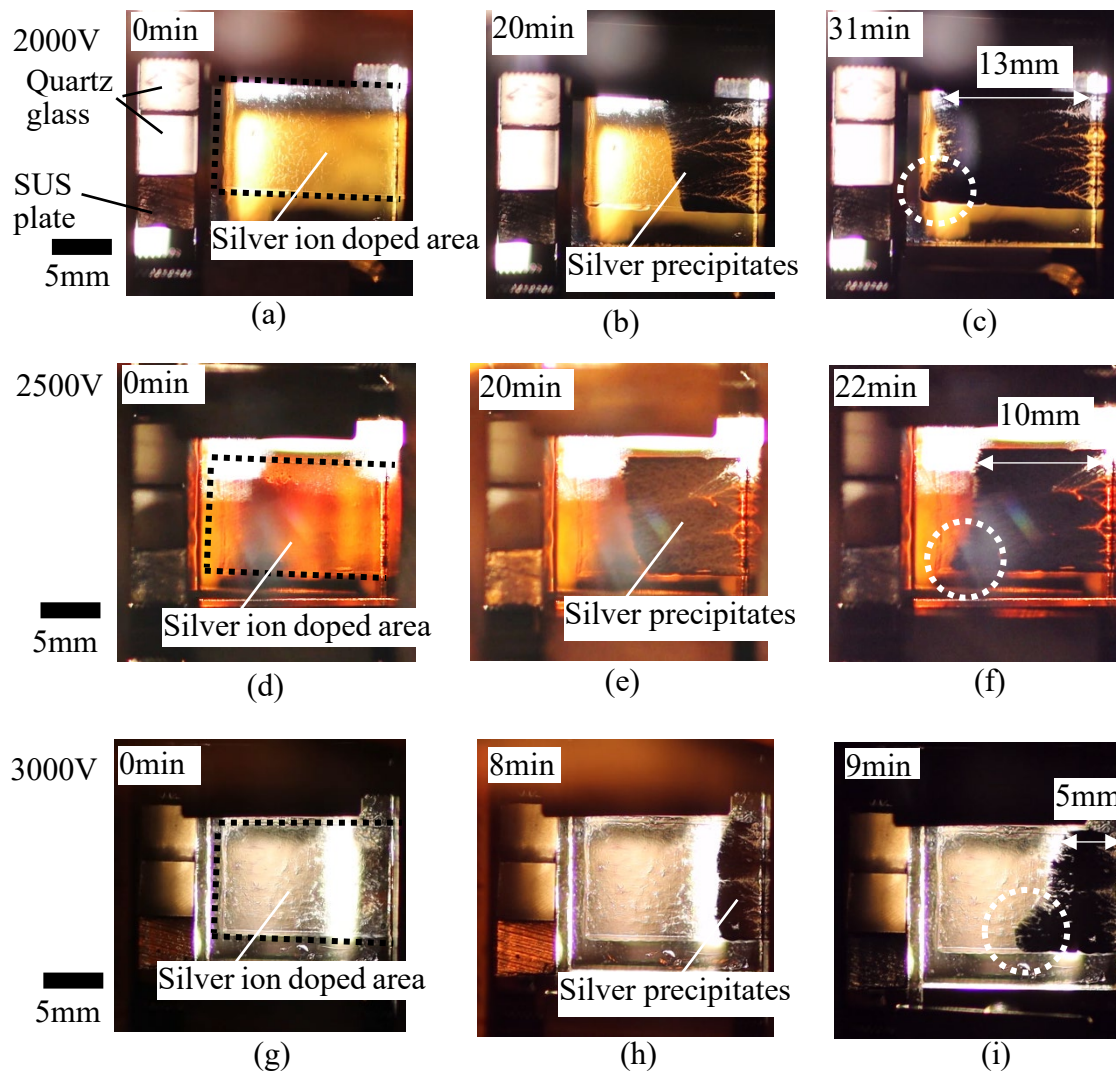


Fig. 5.5 Precipitation results in electric field change precipitation experiment. (a)~(c) show 2000 V condition results, (d)~(f) show 2500 V condition results, (g)~(i) show 3000 V condition results. (a) 0 min, (b) 20 min, (c) 31 min, (d) 0 min, (e) 20 min, (f) 22 min, (g) 0 min, (h) 8 min, (i) 9 min.

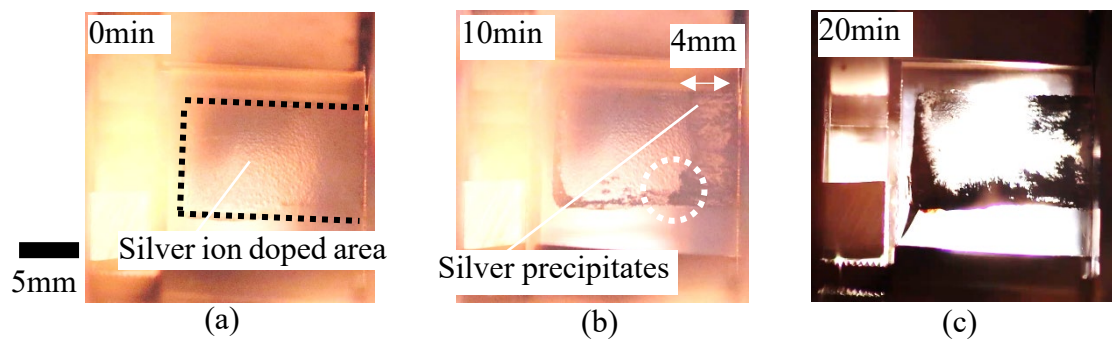


Fig. 5.6 Precipitation results in electric field change precipitation experiment (current value: 1.5 mA). (a) 0 min, (b) 10 min, (c) 20 min.

第4節 拡散律速凝集モデルによる数値解析

5.4.1 解析方法

3 節における銀析出挙動と比較を行うため、拡散律速凝集(Diffusion-limited aggregation: DLA)モデルを利用して銀析出現象の二次元数値解析プログラムを作成した^{5-15), 5-16)}。DLA モデルは電析や鉱物の堆積、雪の結晶などの数値解析に利用される数値解析モデルである。数値解析モデルを Fig. 5.7 に示す。この解析モデルは、析出の核となる点に、ランダムウォークしている粒子が付着すると、析出物が成長するという解析モデルである。本解析では、Fig. 5.7 のように、正方形型の析出領域に対し、領域の右側に析出物の核となる起点を設置した。この起点に対し、粒子をモデルの左側からランダムウォークさせ、起点に付着するように設定した。解析モデルは 10000×10000 の格子状に離散化したモデルを作成した。また、ランダムウォークの開始点 y_start は一番析出物が成長している座標 y_max から左側に 100 点ずらした位置とした。なお、粒子がモデルの外部に出た場合、再度 y_start の位置から、ランダムウォークさせるように設定した。また、本解析モデルは、粒子が析出物に付着する際に、付着確率 p という値によって粒子が付着するかどうか判定を行うことができる。先行研究から、付着確率の物理的機構についてはまだ詳細が明らかになっていないが、この付着確率は析出する際の遮蔽効果などを表現することができると分かっている^{5-15), 5-16)}。 p は 10 % と 1 % で数値解析を行った。

5.4.2 解析結果

DLA モデルによる解析結果を Fig. 5.8 に示す。水色の結果が $p=10\%$ 、橙色の結果が $p=1\%$ の結果である。なお、それぞれの粒子数 N は $N=120294$, 94011 であった。この結果をみると、 p が大きい場合は、樹状の先端付近で粒子が接触することから、析出物が陽極に向かって大きく成長していることが分かる。一方で、付着確率が小さい場合、ランダムウォークする粒子が析出物に付着せず、モデルの右側まで到達するため、密度の大きい樹状析出物が形成されていることが分かる。

このことから、DLA モデルによって析出物の二次元数値解析プログラムを作成することができたといえる。しかし、本モデルのような単純な設定では、3 節のようなガラス内部の電場影響についてうまく表現することができない。これは、本数値解析においては、粒子が完全にランダムな方向に移動するため、移動方向に対する電場の影響をうまく反映できないためである。そこで、次節では、電場の影響を考慮できる絶縁破壊モデル(Dielectric breakdown model: DBM)⁵⁻¹⁷⁾を利用して数値解析を試みた。

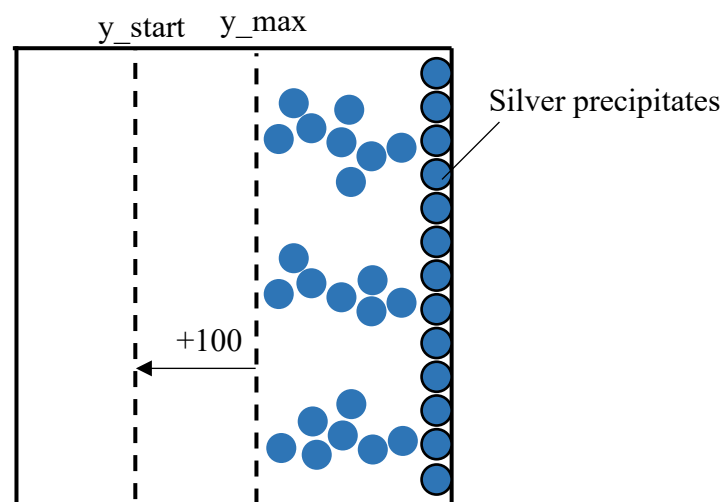


Fig. 5.7 Analysis method of Diffusion-limited aggregation (DLA) model.

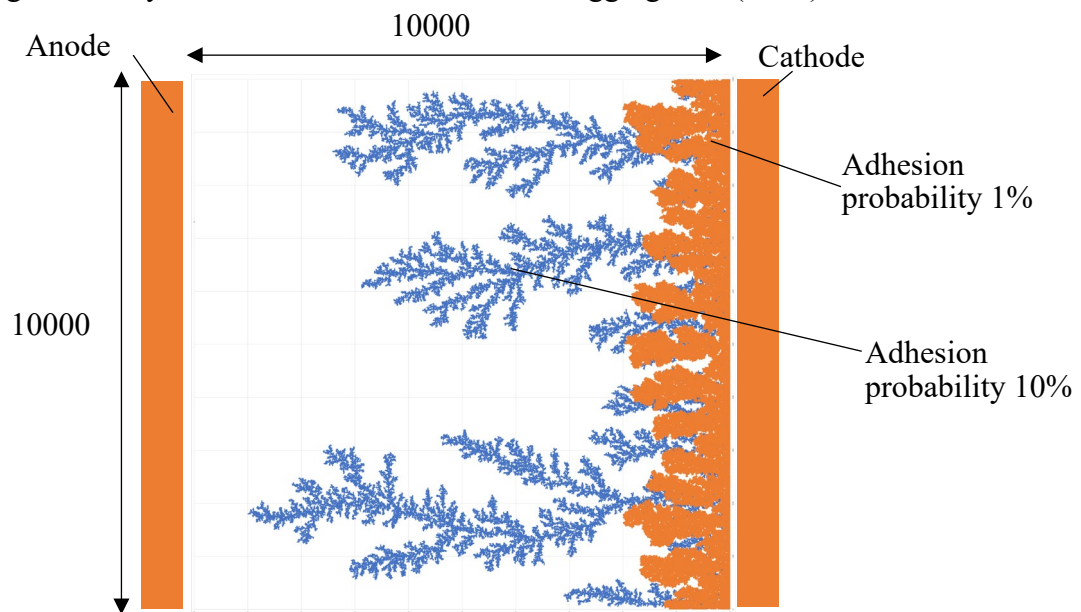


Fig. 5.8 Analysis results of silver precipitation by DLA model.

第5節 絶縁破壊モデルによる数値解析

5.5.1 解析方法

本節では、DLA モデルの代わりに、絶縁破壊モデル(Dielectric breakdown model: DBM)⁵⁻¹⁷⁾を使用して、電場変化時の析出挙動の数値解析プログラムを作成した。DBM も DLA モデルと同様に、電析や雷などの数値解析に利用されるモデルである。しかし、これらの解析モデルはアルゴリズムが異なる。DLA モデルでは、粒子をランダムウォークさせ、析出物への付着の有無を判定したが、DBM では、粒子の移動は行わず、電場の値を利用し、析出物の先端で析出の析出判定の確率計算を行う。DBM による解析手法の模式図を Fig. 5.9 に示す。Fig. 5.9 における黒い点は析出した点、白い点は次に析出が生じる候補となる点である。本解析は、モデル内の電場計算と格子点上における析出判定を交互に繰り返すことで行われる。まず、離散化したラプラス方程式により、3.3 節と同様に、モデルの静電場を計算する。その後、析出物周囲の析出候補点において、以下の式(5.1)によって析出判定を行う。

$$\frac{E_{i,j}}{\Sigma E_{i,j}} \times p > 0 \sim 1 \quad (5.1)$$

なお、 $E_{i,j}$ は格子状の点(i,j)における電場、 p は付着確率である。また、式(5.1)の右辺は $0 \sim 1$ の乱数である。析出の候補となる格子点上で式(5.1)を計算し、左辺の方が右辺よりも大きくなった場合、析出物が成長する。また、析出が生じた点は電位が 0 V となり、陰極となるため、ガラス内の電場がまた変化する。そのため、再度ガラス内の電場計算を行う。このように、電場計算と析出判定を繰り返すことで、DBM が行われる。DLA モデルでは、粒子が完全にランダムな方向に移動するため、うまく電場の影響を表現することができなかったが、DBM では電場の値を用いて析出判定を行うため、電場が与える析出挙動への影響を明らかにすることができると考えられる。なお、本数値解析では、析出した格子点の数(以降、析出数と呼称)が所定の数になると、解析が終了するプログラムを作成した。また、今回作成した数値解析は定電圧での実験を想定している。

本数値解析で使用した解析モデルを Fig. 5.10 に示す。(a)は実際に3節の実験で使用した試料を模したモデル(モデル A)、(b)は片側に陽極を寄せた際の試料(モデル B)である。本節では、この2つのモデルを使用して数値解析を行った。なお、格子のサイズについては、ガラスは 150×150 、銀イオン添加領域は 90×140 とした。また、印加電圧については 1 V とした。ここで、電圧値を 1 V とした理由は、式(5.1)の左辺において、電圧値をどの値に設定しても約分されるためである。そのため、電圧値ごとの析出挙動の差異は、付着確率 p を変化させることで表現した。

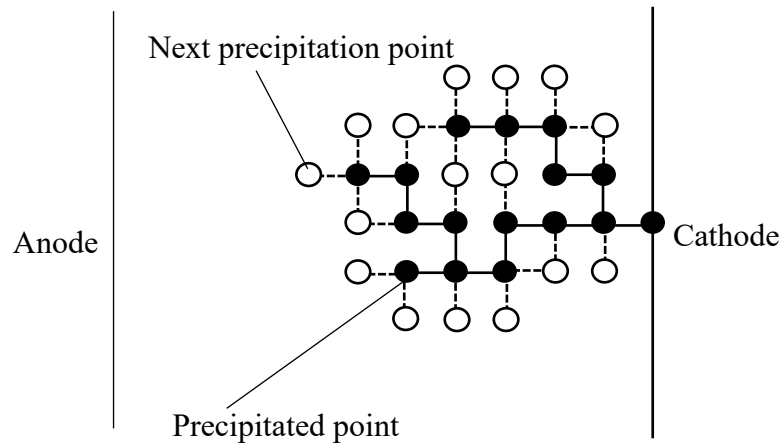


Fig. 5.9 Analysis method of Dielectric breakdown model (DBM).

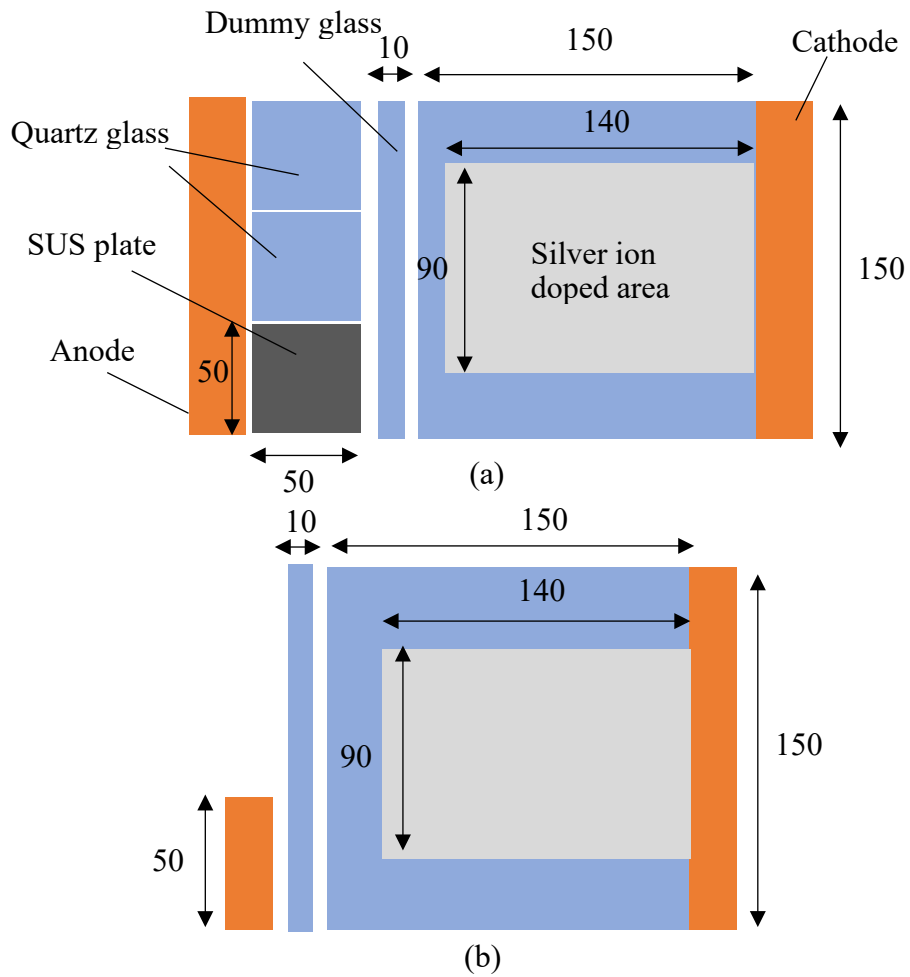


Fig. 5.10 Analysis model of dielectric breakdown model (DBM). (a) Analysis model A, (b) analysis model B.

5.5.2 本実験における付着確率 p の導出

DLA モデルと同様に DBM においても付着確率 p を変化させることで、樹状結晶の密度の変化等を表現することができる。本実験における適切な p を設定するため、 p の値を変化させて数値解析を行い、Fig. 5.5 に示す実験結果と比較した。モデル A を利用し、 p のみを変化させた解析結果を Fig. 5.11 に示す。(a)~(f)はそれぞれ、 $p=500, 600, 700, 800, 1000, 2000$ の結果である。なお、解析結果は析出数 1000 点ごとにグラフにプロットした。析出数が 0~4000 のときは緑のグラデーション、5000~9000 のときは青のグラデーションで示した。

(a)~(d)をみると、析出が成長し始めた緑のグラデーションの領域では、析出物がどの位置でもほぼ均等に成長していることが分かる。しかし、析出物が陽極に接近すると、析出物が陽極周囲の電場の影響を受け、成長が均等ではなくなっていることが分かる。成長が均等ではなくなった際の陰極から測定した析出物の長さは、(a)はおよそ 130, (b)は 110, (c)は 80, (d)は 70 であった。同様に(e), (f)においても、成長が均等ではなくなる長さはそれぞれおよそ 40 と 20 であった。

単位格子の長さが 0.1 mm であると考え、Fig. 5.11 における解析結果と Fig. 5.5 の結果と比較すると、623 K における p はそれぞれ、2000 V: $p=500$, 2500 V: $p=600$, 3000 V: $p=1000$ 程度であると考えられる。今後は、この導出した値を利用することで、その他の電場形状においても析出形状の予測が可能になると考えられる。また、その他の温度条件においても、電圧条件を揃え、 p の同定を行うことで、析出形状の予測が可能になると考えられる。一方で、本解析では、解析時間やメモリの都合上、DLA モデルのような 10000×10000 といった細かいメッシュでの数値解析は行えなかった。そのため、DBM においては DLA モデルほど細かく樹状結晶を表現することができていない。また、本解析は定電圧における析出形状を予測することができるが、Fig. 5.6 のような定電流条件における析出形状は予測することができない。これは、定電流条件下では、電圧値が時間ごとに変化するためである。そのため、定電流条件において析出形状を予測するためには、時間ごとの電圧値に相当する p の値を設定し、解析を行えるようにプログラムを修正する必要がある。

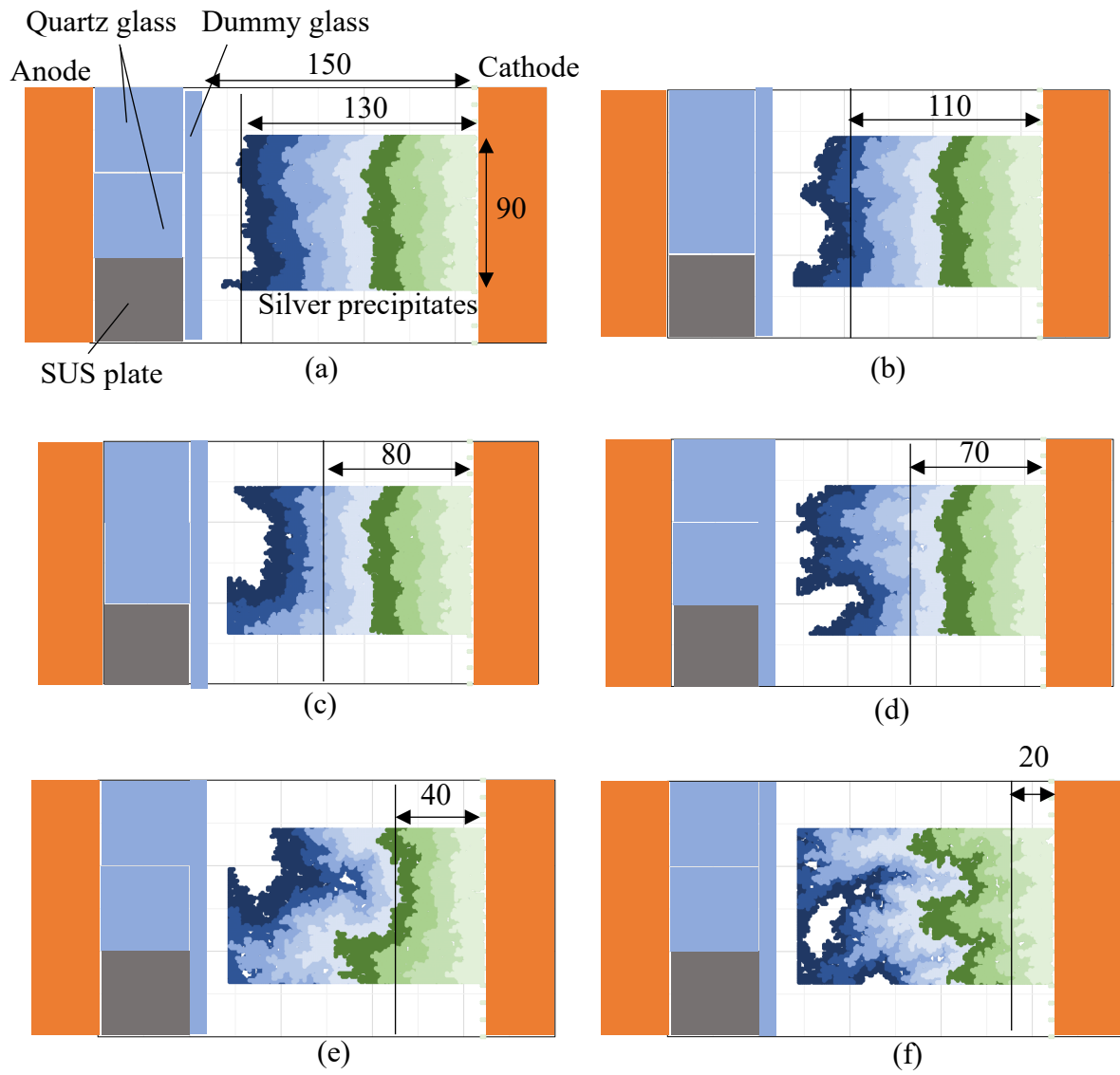


Fig. 5.11 Precipitation analysis results of model A. (a) $p=500$, (b) $p=600$, (c) $p=700$, (d) $p=800$, (e) $p=1000$, (f) $p=2000$.

5.5.3 電極形状による析出形状の比較

析出形状に対する電極形状の影響について考察するため、Fig. 5.10 のモデル A, B で析出結果の比較を行った。なお、析出挙動に対する電場の影響を顕著にするため、 $p=3000$ で解析を行った。モデル A での解析結果を Fig. 5.12, モデル B での解析結果を Fig. 5.13 に示す。(a)~(c)はそれぞれ、析出結果、析出前のモデルの電位分布、析出数が 3000 の時のモデルの電位分布、析出終了後のモデルの電位分布である。なお、析出結果は 5.5.2 節と同様に析出数 1000 点ごとにグラフにプロットした。析出数が 0~4000 のときは緑のグラデーション、5000~9000 のときは青のグラデーションとした。

まず、モデル A での結果について述べる。Fig. 5.12 の(a)をみると、SUS 板に近いガラス下部側の析出物が、先に大きく成長していることが分かる。また、析出物が添加領域左端に達すると、今度は左端の析出物がガラス上部に向かって大きく成長している。その後、析出物は(a)に矢印で示すように、添加領域の空白を埋めるように、左右方向から内部側に向かって成長していることが分かる。また、(c)では、電位分布に析出物の形状が反映されていることが分かる。さらに、(d)では、陽極側の添加領域の端部に沿って析出物が形成されたことで、添加領域内部の電位がほぼ 0 V になっていることが分かる。このことから、析出物が添加領域の端部に達するまでは、(b)や(c)に示す電場に従って、ガラス下側の析出物が成長するといえる。しかし、析出物が添加領域の端部を沿うように析出すると、添加領域内部の電位が 0 V に近い値になるため、添加領域内のどの格子点においても、析出する確率が近い値になる。そのため、最終的には電極の形状と関係なく、単純に添加領域を埋めるような、左右方向から析出が生じたと考えられる。

次に、モデル B での結果について述べる。Fig. 5.13 の(a)をみると、Fig. 5.12(a)と同様に、陽極に近いガラス下部側の方が析出物の成長が早いことが分かる。一方で、析出物が陽極側の添加領域の端部に到達すると、Fig. 5.13(a)に矢印で示すように、析出物全体がガラス上部方向に向かって成長している。続いて、(c)をみると、析出数が 3000 になった時点で、すでに添加領域内の電位がほぼ 0 V になっていることが分かる。そのため、先述と同様に、添加領域内のどの格子点においても、析出が生じる確率が近い値になったため、析出数が 3000 以降では、析出物が全体的にガラス上部に向かって成長したと考えられる。

今回の結果から、電極形状によって析出物の成長挙動に変化が生じ、析出物が成長することで、ガラス内の電場も変化することが分かった。今後、析出形状の電場制御を行うためには、最終的に形成したい析出形状に対して、どのような電場条件で実験を行えばいいか、算出するプログラムを作成する必要がある。また、微細領域の形状について把握するためには、モデルのメッシュサイズを小さく設定し解析するか、Phase-Field 法⁵⁻¹⁸⁾と呼ばれる樹状結晶先端の解析が可能な手法で解析を行う必要があると考えられる。

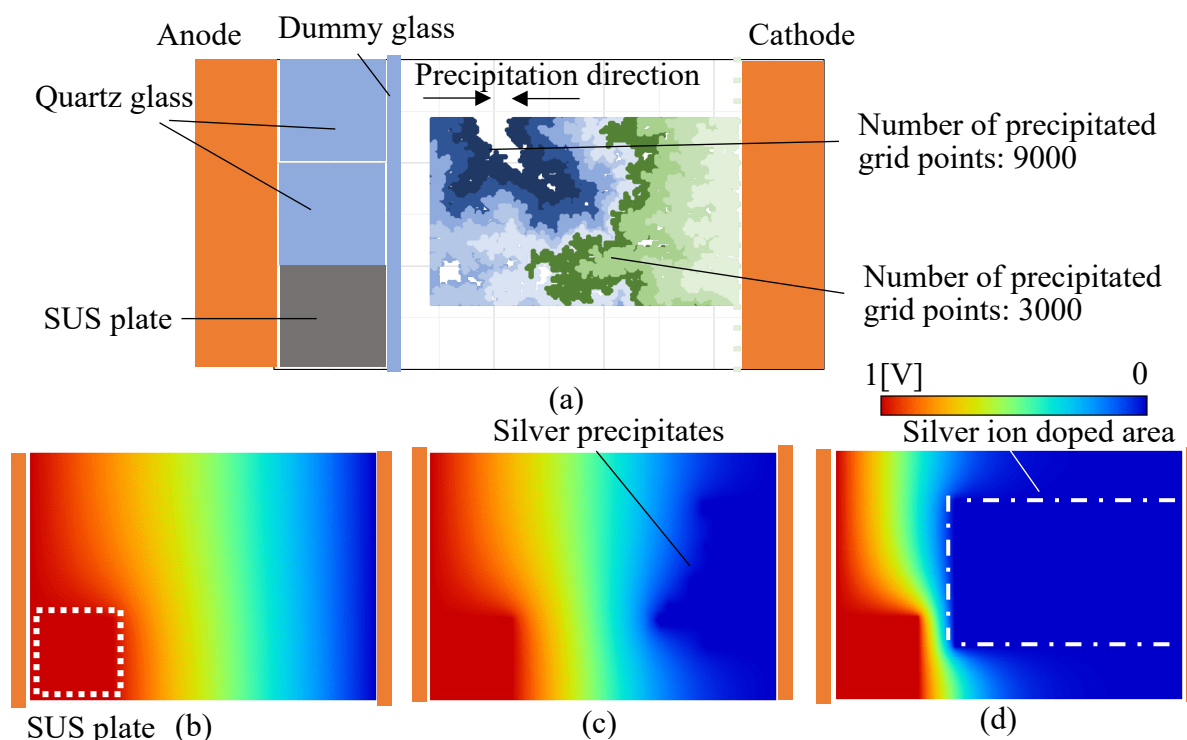


Fig. 5.12 Analysis results of model A. (a) Precipitation result, (b) electricity level distribution before precipitation, (c) electricity level distribution in number of precipitated grid points: 3000, (d) electricity level distribution after precipitation (number of precipitated grid points: 9000).

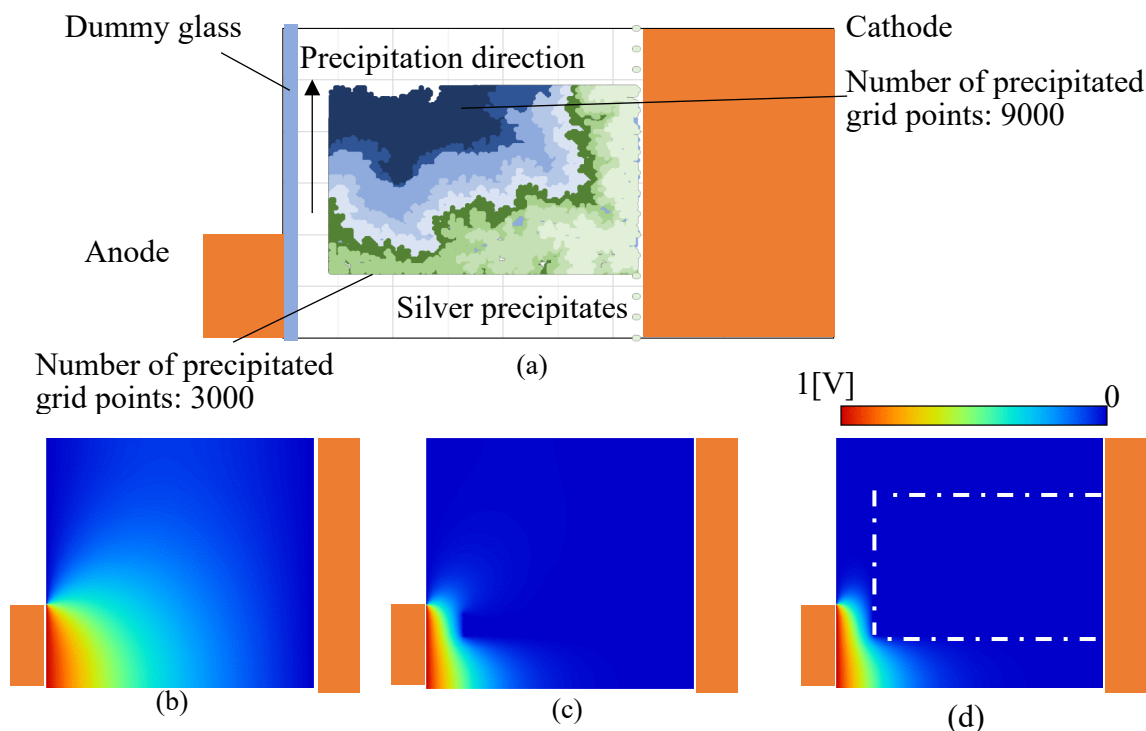


Fig. 5.13 Analysis results of model B. (a) Precipitation result, (b) electricity level distribution before precipitation, (c) electricity level distribution in number of precipitated grid points: 3000, (d) electricity level distribution after precipitation (number of precipitated grid points: 9000).

第 6 節 レーザ加熱による析出形状制御

5.6.1 実験方法および光学系

ガラス内銀析出現象は，銀イオンの拡散によって生じているため，ガラスの温度が高いほど，銀イオンの拡散係数が上昇し，銀析出が生じやすくなると考えられる．そこで，本節では，ガラスに局所的に高い温度場を形成することで，加熱位置における析出の促進を行った．なお，局所的な加熱にはレーザー照射による手法を用いた．また，レーザーには波長 915 nm の CW ファイバレーザ(浜松ホトニクス, LE0119)を使用した．これは，チャンバの窓を透過する波長を使用する必要があったためである．また，試料ガラスの透過性から，赤外波長のレーザーで試料のガラスを直接加熱することは困難であるため，成長する析出物にレーザーを照射することで，析出物周囲のガラスの加熱を試みた．実験に用いた光学系の模式図を Fig. 5.14 に示す．本実験はチャンバ内で行われるため，Fig. 5.14 に示すように，レーザーはチャンバの外部から照射した．また，ファイバの先端から照射されるレーザーは，平凸レンズ(焦点距離:200 mm)によって再度集光することで，ガラス表面にスポット径約 2 mm 程度で照射した．レーザー出力は，試料ガラス表面において約 1 W となるように調整した．また，実験試料と温度計測用のダミーの間にはセラミックス板を設置した．これは，照射したレーザーがチャンバ内部で反射することを防ぐためである．実験条件は，銀イオン添加とナトリウムイオン添加工程において，2 mA の定電流条件で 3600 s 電圧を印加した．また，銀析出工程においては，1 mA の定電流条件で 1080 s 程度電圧を印加した．なお，試料温度はいずれも 623 K とした．

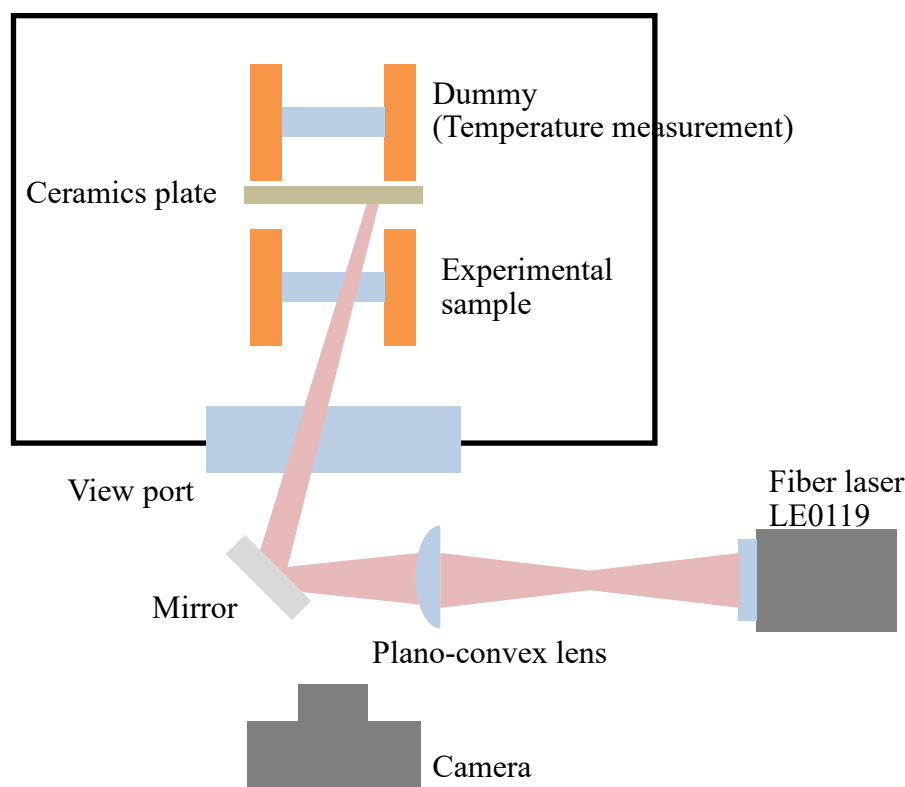


Fig. 5.14 Schematic illustration of experimental chamber and laser heating system.

5.6.2 実験結果・考察

銀析出工程における実験結果を Fig. 5.15 に示す. (a)は電圧印加から 420 s 後, (b)は 480 s, (c)は 540 s, (d)は 600 s の結果である. (a)をみると, 析出物にはレーザーが照射されておらず, 試料背面に設置されたセラミックス板にレーザーが照射されている. 一方で, (b)をみると, 析出物が成長したことにより, レーザーが析出物に照射されている. さらに, (c)をみると, レーザー照射を行っていない位置の析出物よりも, レーザーが照射された位置の析出物の方が約 2 mm 大きく成長している. その後, 照射位置をガラスの左に走査し, レーザー照射を続けると(d)のように, 析出物が走査方向に向かって大きく成長する挙動が確認された. 今回の結果から, レーザー加熱によって析出物および周囲のガラスが加熱され, それにより析出物形成が促進可能であることが分かった.

また, 今回の実験では, 623 K の条件で析出を行ったため, レーザー加熱位置以外にも析出が生じた. 今後は, ガラス試料全体の温度を下げ, レーザー加熱位置のみで析出が生じるような実験条件を確立することができれば, レーザー走査によって様々な形状の析出物が形成できると考えられる.

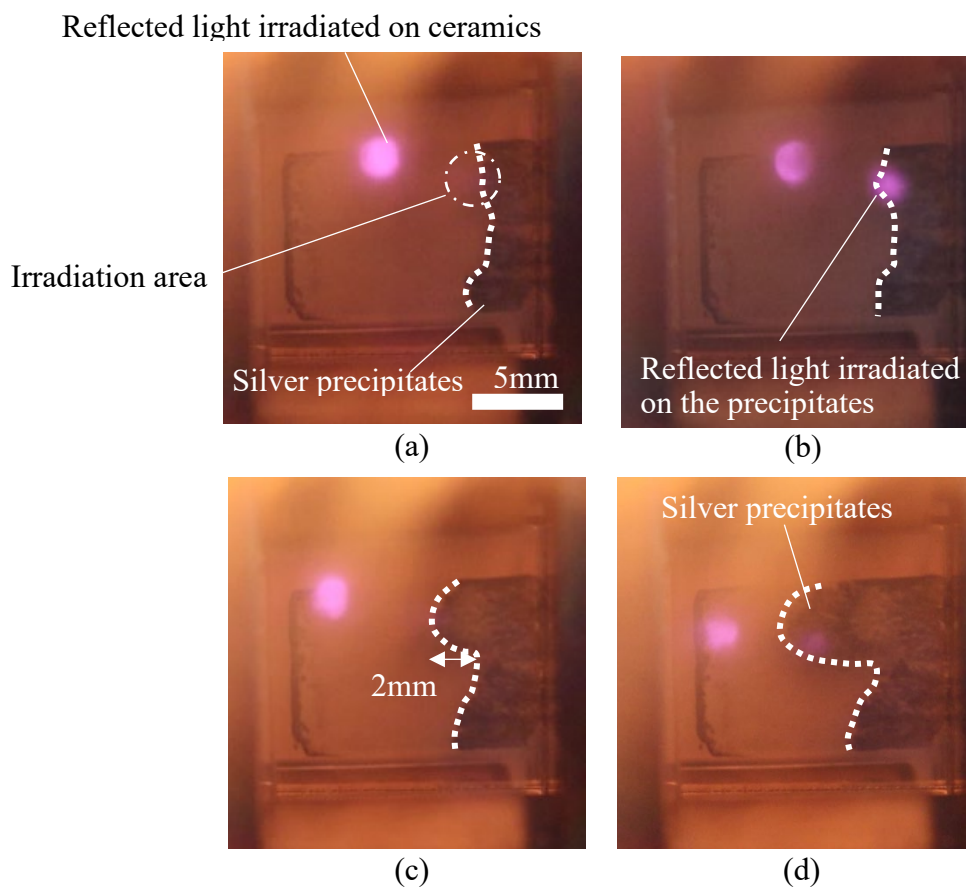


Fig. 5.15 Silver precipitation results with laser irradiation. (a) Voltage applied after 420 s, (b) 480 s, (c) 540 s, (d) 600 s.

第6節 結言

本章では、銀析出現象についてさらに詳細なメカニズムを明らかにするため、実験手法の工夫により、銀析出現象の動的観察を実現した。また、金属の電析や雷の解析に用いられる数値解析モデルを利用することで、銀析出挙動に対する電場の影響について調査した。さらに、レーザ加熱を併用することにより、温度場による銀析出形状の制御を試みた。以下に得られた結果を示す。

- (1) 従来までは、薄板ガラスに対し、順／逆電圧を印加することで析出物を形成していたが、析出物の成長挙動を詳細に観察することが困難であった。そこで、厚板ガラスを用いて、銀イオン添加時、銀析出時における電圧印加方向を変更することで、チャンバ外部からでも観察可能な大面積で析出を行い、その動的観察に成功した。
- (2) 実験試料を変更し、電極形状を変化させることで、銀析出挙動に対する電場の影響について調査した。その結果、析出物が成長し陽極に接近すると、析出形状が電場の影響を受けやすくなることが明らかになった。さらに、同じ電場形状であっても、印加する電圧が大きいほど、陽極から離れた位置でも、析出物が電場の影響を受けることが分かった。
- (3) 析出挙動に対する電場の影響について考察を深めるため、主に絶縁破壊モデルを用いて数値解析を行った。絶縁破壊モデルは雷の絶縁破壊等に利用されるモデルであるが、銀析出現象においても適用可能であることが分かった。また、電圧による析出形状の差異は、付着確率 p によって表現可能であり、今回の条件下では $p=500\sim1000$ 程度であると分かった。今後は、温度が変化した際も電圧条件を統一し、解析結果と比較することで、各温度条件における p の導出を行う。
- (4) 電極の形状が異なる2つの解析モデルを作成し、数値解析を行うことで、電極形状によって析出形状が変化することを確認した。今回の条件では、析出物が陽極側の添加領域端部まで成長し、添加領域の内部の電位が 0V に近くなると、析出の方向は、添加領域の空白を埋めるような方向になるということが分かった。今後は、電場制御手法によって目的とする析出形状を得るために、最適な電場条件を決定できるプログラムを作成する必要がある。
- (4) 温度場による析出形状制御を行うため、析出時にレーザ加熱を行うことで、加熱位置における析出促進を検討した。その結果、照射を行った位置において、スポット径と同程度に析出物が成長することを確認した。今後は、ガラス全体の温度場を把握し、照射位置でのみ析出が生じるような温度条件が明らかになれば、任意形状の析出も可能であると考えられる。

参考文献

- 5-1) S. Matsusaka et al., 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 (2014) 103102.
- 5-2) H. Aoyama et al., Dendritic growth of silver nanowires in borosilicate glass formed by field-assisted solid-state ion exchange, *Mater. Chem. Phys.*, 219 (2018) 51-56.
- 5-3) 鈴木隆太ら, 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*, 84, 6 (2018) 578-583.
- 5-4) 大西皓介ら, 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, *精密工学会誌*, 87, 7 (2021) 640-646.
- 5-5) 金原正幸, 低温プロセス用金属ナノインク, *日本写真学会誌*, 78, 2 (2015) 74-76.
- 5-6) 菅沼克昭ら, プリンテッド・エレクトロニクスの現状, *日本印刷学会誌*, 47, 6 (2010) 358-363.
- 5-7) 渡辺徹, めっき皮膜の結晶学的構造, *表面技術*, 40, 11 (1989) 1221-1228.
- 5-8) A. Tervonen, A general model for fabrication processes of channel waveguides by ion exchange, *J. Appl. Phys.*, 67 (1990) 2746-2752.
- 5-9) A. Tervonen, Ion-exchanged glass waveguide technology: A Review, *Opt. Eng.*, 50 (2011) 071107.
- 5-10) B. R. West, et al., Modeling of ion-exchanged glass waveguide structures, *J. Non-Cryst. Solids*, 347 (2004) 18-26.
- 5-11) D. Cheng, J. Saarinen et al., Simulation of field-assisted ion exchange for glass channel waveguide fabrication: Effect of nonhomogeneous time-dependent electric conductivity, *Opt. Comm.*, 137 (1997) 233-238.
- 5-12) P. Mrozek, Numerical and experimental investigation on $\text{Ag}^+\text{-Na}^+$ field assisted ion-exchanged channel waveguides, *Appl. Opt.*, 51 (2012) 4574-4581.
- 5-13) R. V. Ramaswamy et al., Planar, buried, ion-exchanged glass waveguides: Diffusion characteristics, *IEEE J. Quantum Electron.*, 22 (1986) 883-891.
- 5-14) F. Gonella et al., Diffusion behavior of transition metals in field-assisted ion-exchanged glasses, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 3151-3155.
- 5-15) 松下貢ら, フラクタルとそれに関連した自然現象, *計測と制御*, 24, 11, (1985) 1042-1050.
- 5-16) Alexander Kuhn et al., Diffusion-limited kinetics in thin-gap electroless deposition, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 397 (1995) 93-104.
- 5-17) L. Niemeyer et al., Fractal Dimension of Dielectric Breakdown, *Physical Review Letters*, 52, 12 (1984) 1033-1036.
- 5-18) 岡島儀尚ら, 電析デンドライトのフェーズフィールド解析, *日本金属学会誌*, 73, 8, (2009) 601-607

第 6 章 金流入現象の発見と割断加工への応用

第 1 節 緒言

前章までは、主に銀析出物^{6-1~4)}に着目して実験を行った。これは、銀析出物が銅析出物と比較して、形状の制御が行いやすいためである。それぞれの析出物について、銀はガラス内で樹状の析出物を形成する一方、銅は花卉のような半円状の析出物を形成する傾向にある。このような金属ごとの形状の差異やガラス内で析出する金属イオンの条件について考察を深めるため、析出可能な金属の種類の拡張を検討した。現在、ガラス内部に添加可能な金属イオンとして、銀、銅、金、コバルト等^{6-5~6-15)}が知られている。そこで、本研究では、ガラス内にイオン添加可能な金を用いて、ガラス内析出物形成を試みた。その結果、銀や銅における金属析出とは異なる現象が確認された。そのため本研究では、新たに確認された現象を金流入現象と呼称し、金流入現象メカニズムの解明を行った。

第 2 節 各種ガラスへの金析出物の形成検討

6.2.1 実験方法

本節では添加イオン源として金を使用し、ガラスに対して順／逆電圧を印加することで、金析出物の形成を試みた。実験試料は、銀析出物を形成する場合と同様の手法で作製した。本実験では、ホウケイ酸ガラスである TEMPAX とソーダ石灰ガラスである S1226 を用いた。また金供給源としては、金蒸着膜とニラコ社製の金箔(ニラコ, Au-173215)を使用した。金は非常に添加しにくいことが知られているため⁶⁻¹¹⁾、銀添加・析出の場合よりも高い温度条件や大きい電圧条件で実験を行った。

6.2.2 ホウケイ酸ガラスを使用した際の実験結果

まず、銀析出時に利用したホウケイ酸ガラス TEMPAX を使用して実験を行った。実験条件は、試料温度を 723 K とし、順電圧を 500 V で 10800 s、逆電圧を 500 V で 14400 s で印加した。金析出物形成を試みた結果を Fig. 6.1 に示す。(a)はガラス全体の写真、(b)はガラス表面の一部を拡大した写真、(c)は添加前後の TEMPAX の透過率を測定した結果、(d)は吸光度の測定結果である。(a)をみると、金箔を設置した箇所において、ガラスが赤く着色している。続いて、(b)をみると、赤く着色したガラス表面に金が付着している。一方で、銀析出時のような樹状の金析出物の形成は確認できない。また、(c)をみると金イオンが添加された TEMPAX は、元の TEMPAX よりも全体的に透過率が低下している。先行研究では、銀イオン添加領域の内部には、銀ナノ微粒子が存在していることが分かっている^{6-1),6-2)}。また、(d)から波長が約 520 nm 以下の領域で吸光度が大きくなっている。金ナノ微粒子は表面プラズモン共鳴が生じると、粒径によって吸収する波長が変化する⁶⁻¹⁶⁾。ここで、参考文献のスペクトル測定結果と比較すると、金ナノ微粒子の直径は約 9 nm 以下程度であると考えられる。そのため、

本実験においても，金イオン添加を行うことで，添加領域内部に金ナノ粒子が形成され，表面プラズモン共鳴が生じたと考えられる．

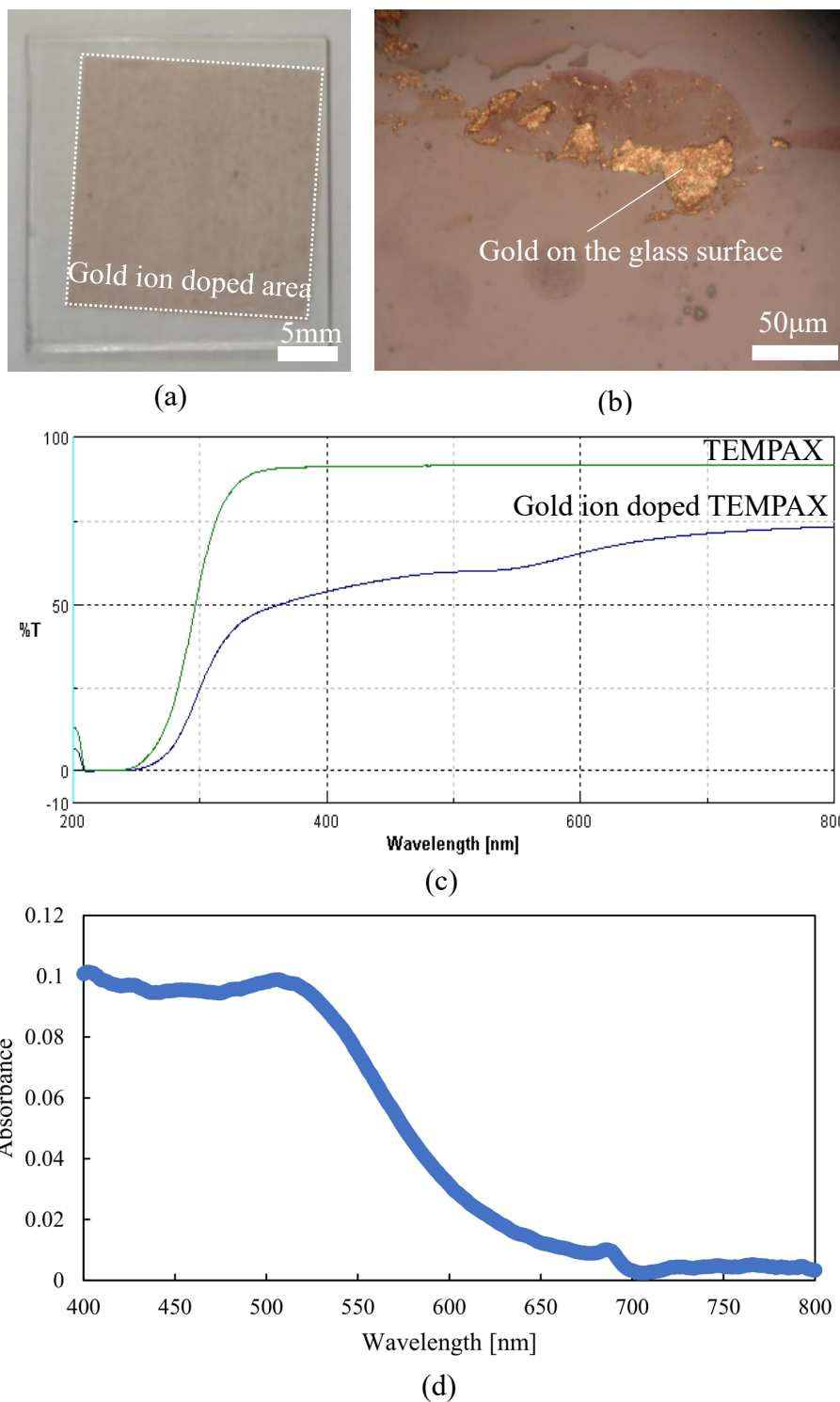


Fig. 6.1 Appearance and optical characteristics of gold ion doped glass. (a) Over view of gold ion doped glass, (b) enlarged view of (a), (c) transmittance of gold ion doped glass, (d) absorption spectra of gold ion doped glass.

6.2.3 ソーダ石灰ガラスを使用した際の実験結果

アルカリイオン含有量がホウケイ酸ガラスより多い、ソーダ石灰ガラスと金蒸着膜を用いて金析出を試みた。実験条件は、試料温度を 623 K とし、順電圧を 500 V で 3600 s、逆電圧を 150 V で 60 s 印加した。実験結果を Fig. 6.2 に示す。(a)は実験試料の外観、(b)は試料破断面の観察結果である。(a)をみると、ガラスが亀裂により分割されていることが分かる。また、(b)をみると、破断面全体にわたって金色の付着物が存在していることが分かる。この付着物を EPMA (JOEL, JXA-8900R) で分析した結果を Fig. 6.3 に示す。同図から、付着物は金であることが分かる。

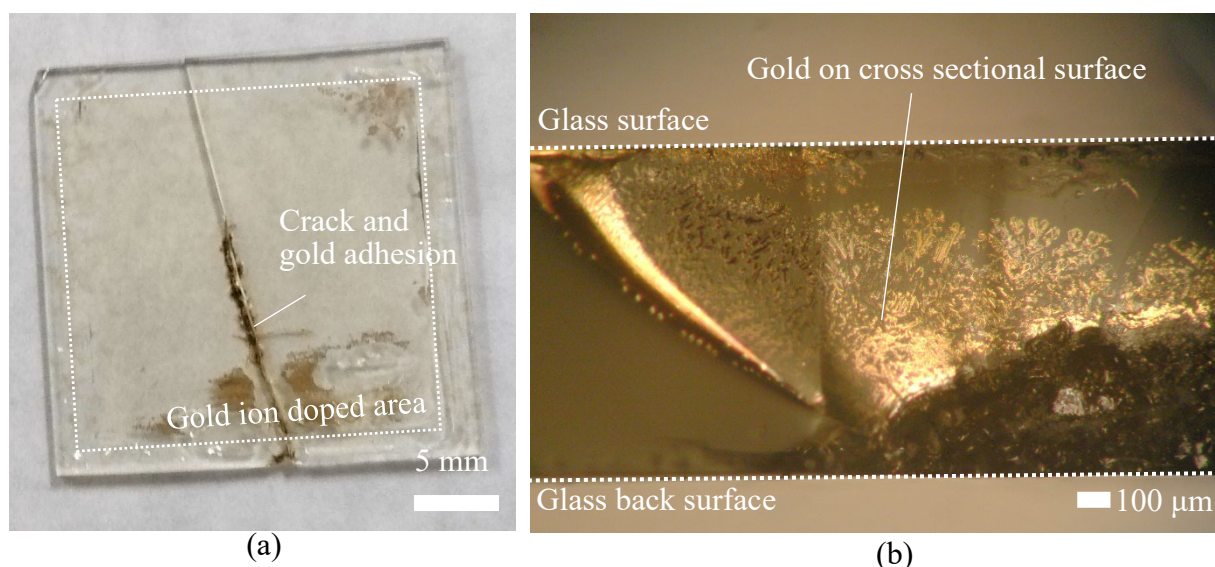


Fig. 6.2 Gold precipitation using soda lime glass and gold film. (a) Overview of soda lime glass, (b) cross sectional view of soda lime glass.

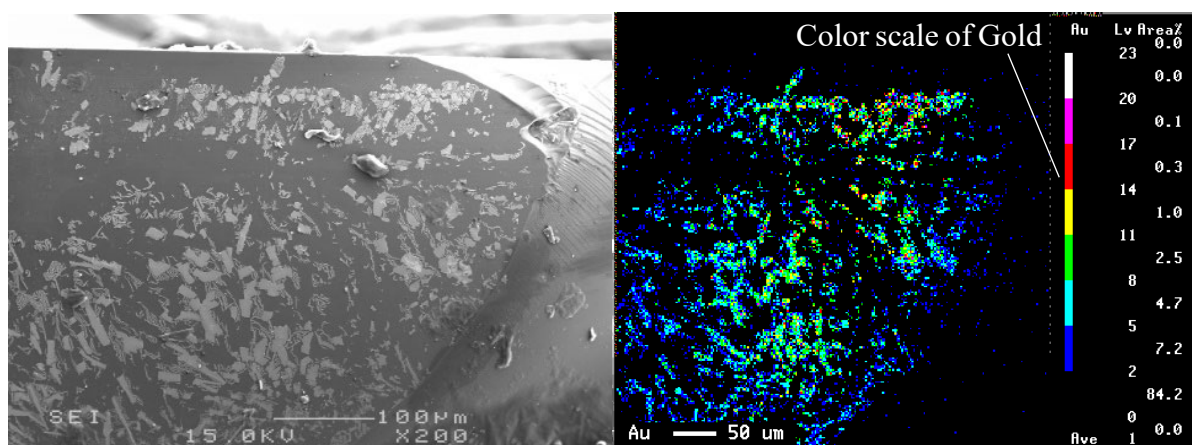


Fig. 6.3 Analysis result at fractured surface of soda lime glass (Fig. 6.2) by EPMA.

6.2.4 考察

ホウケイ酸ガラス、ソーダ石灰ガラスと金を用いて電圧印加を行ったが、銀や銅のような金析出物は確認されなかった。また、ソーダ石灰ガラスを用いた場合、ガラス

が二つに割れ、破断面に金が付着するという現象が確認された。銀析出現象と金において確認された結果を比較した模式図を Fig. 6.4 に示す。銀、銅における金属析出現象と金における現象は、金属イオン添加領域の深さや、析出物の形態、析出時間といった観点から、大きく異なる。まず、添加領域の深さについて、銀と銅については、623 K で数百 V の順電圧を数時間程度印加すると、数百 μm 程度の深さの添加領域が形成される⁶⁻¹⁻⁶⁻⁴⁾。一方で金の場合は、同程度の条件で数百 nm 程度の深さの添加領域が形成される⁶⁻¹¹⁾。続いて、析出物の形態について、銀と銅は、イオン添加領域の内部で金属結晶が形成されるが、金については添加領域よりも深い位置まで亀裂が進展し、亀裂内部に金が付着している。さらに、析出時間について、銀と銅は数十分から数時間程度の電圧印加によって析出物が形成されるが、金は数秒から数分で亀裂形成と金の付着が生じる。

上述の通り、銀や銅は添加領域内で析出するが⁶⁻¹⁻⁶⁻⁴⁾、金はイオン添加領域の深さが数百 nm 程度であるにもかかわらず、亀裂がガラス裏面まで到達している。銀や銅の場合は還元反応によって析出しているが、これと同じメカニズムで金が析出したとは考えにくい⁶⁻¹⁻⁶⁻⁴⁾。すなわち金における現象は、何らかの原因でガラスに亀裂が生じ、その内面に金が付着したと考えられる。このように、金における現象は様々な点から、銀や銅の析出現象とは異なる現象であると考えられる。そこで、本論文では、金において確認された、ガラスに亀裂を形成し、亀裂内面に金が付着するという一連の現象を金流入現象と呼称し、そのメカニズムの解明を試みた。

この金流入現象について考察を行うため、固体イオン交換法に類似した工程の加工法である陽極接合に着目した⁶⁻¹⁷⁻⁶⁻²¹⁾。陽極接合は、固体金属とガラスを接触させ、ガラスを軟化点以下の高温に加熱した状態で、金属箔を陽極とした電圧を印加することで、材料を接合する加工法である。本加工法は、クーロン力による一時的な接合と酸化膜層の形成による恒久的な接合によってガラスと金属の接合を行う。まず、順電圧印加により、ガラス内部のアルカリイオンが陰極側に移動し、ガラス表面付近にアルカリイオンが欠乏した領域(アルカリイオン欠乏層)が形成される。このアルカリイオン欠乏層ではガラス内で移動しにくい陰イオンが取り残されるため、強い負電荷を帯びる。この負電荷により、金属箔とガラスがクーロン力によって一時的に接合される。その後、順電圧を印加し続けると、アルカリイオン欠乏層中の酸素と金属箔が反応し、金属の酸化膜層が形成される。この酸化膜層により材料の恒久的な接合が行われる。アルカリイオン欠乏層では、キャリアとなるアルカリイオンに乏しいため、電気抵抗が大きくなる。また、アルカリイオン欠乏層では印加した電圧の大部分にあたる電圧降下が生じるため、欠乏層内の電場は非常に大きくなる。この強い電場によってガラス内の酸素イオンが陽極側に移動するため、金属の酸化が行われる。

また、陽極接合を行ったガラスに対し、逆電圧を印加すると、ガラスに亀裂や着色などの欠陥が発生することが報告されている⁶⁻¹⁸⁾。これは、逆電圧を印加すると、ガラス表面でアルカリイオンが濃縮するためであると考えられている。本実験において

も、非常に添加しにくい金を使用し、順電圧を印加したため、ガラス内に誘電分極およびアルカリイオン欠乏層が形成され、さらに逆電圧を印加することで、アルカリイオンによる亀裂を引き起こした可能性がある。

アルカリイオン欠乏層の形成は、ガラス内のアルカリイオン分布が変化する現象であるため、一種の誘電分極である。中でも空間電荷分極⁶⁻²²⁾に相当すると考えられる。このアルカリイオン欠乏層に生じる電場と印加している電圧のつり合いが取れると、欠乏層の形成が停止する。そのため、層の厚みは印加する電圧の値に依存する。そこで、次節では順電圧の値を変化させる実験を行い、亀裂の形状等の観察を行った。

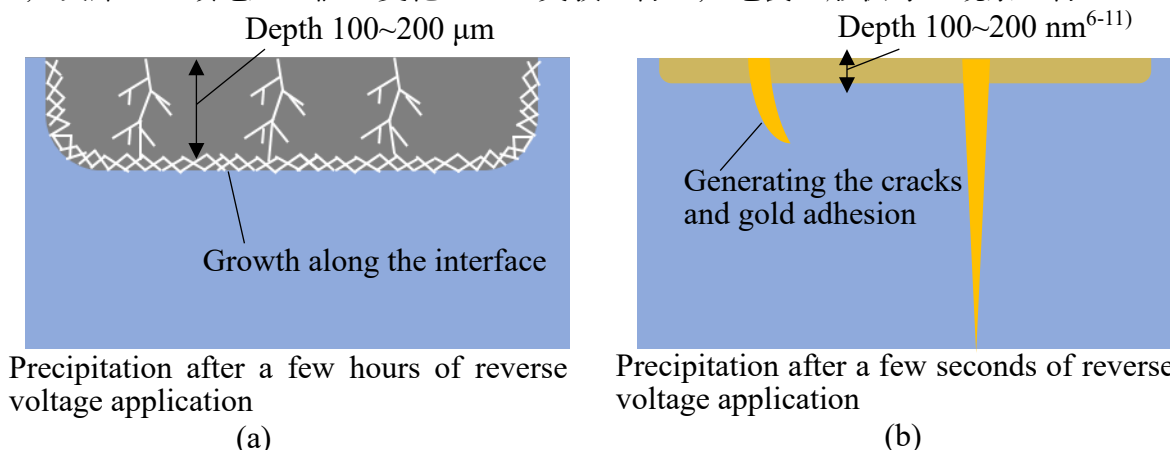


Fig. 6.4 Schematic illustration of silver precipitation and gold inflow phenomena. (a) silver precipitation, (b) gold inflow.

第3節 順電圧変化実験による金流入条件の考察および亀裂形成状態の観察

6.3.1 実験方法

本論文では金流入現象のメカニズムを考察するため、まず順電圧印加条件に着目して実験を行った。特に、この金流入現象の初期過程を把握するため、短時間の印加条件でも実験を行った。実験条件を Table 6.1 に示す。なお、逆電圧印加後、数秒で金流入現象が発生することから、メカニズムの考察を行う第3~5節の実験では、電源制御ソフトウェアを利用して、所定の印加電圧をステップ入力させた。一例として、順電圧を 500 V で 60 s、逆電圧を 500 V で 60 s の条件で印加を行った場合の電圧・電流値を Fig. 6.5 に示す。Fig. 6.5 の左半分が順電圧印加時、右半分が逆電圧印加時の電圧・電流値である。

6.3.2 実験結果・考察

Table 6.1 の各条件で実験を行った場合の実験結果を Fig. 6.6 に示す。それぞれの図の左側は試料全体の写真、右側は試料表面を拡大した写真である。なお、拡大した位置は左側の写真の白点線の内部の領域である。

まず、順、逆電圧どちらか片方のみの電圧を印加した結果について述べる。(a), (b) いずれもガラス表面に金箔の一部の付着などがみられたが、亀裂の形成や金の流入は確認できなかった。このことから、どちらか一方のみの電圧印加では金流入は生じないといえる。

次に、順電圧値のみを変えた(c), (d), (e)の結果について着目する。(c)をみると、ガラス自体は割れていないものの、ガラス表面に多数の亀裂が形成されており、亀裂内部に金の流入が生じていることが分かる。次に電圧値を小さくした(d)をみると、ガラス表面の亀裂の数が減少しているが、(c)同様の亀裂と金の流入が生じていることが分かる。最後にさらに電圧値を小さくした(e)では、(c)や(d)で見られた亀裂や金の流入は生じておらず、金箔の残存物とみられる微小な金がガラス表面に付着していた。

続いて、順電圧値 100 V の条件である(e)と(f)を比較する。(f)をみると、ガラス表面に小さな亀裂と金の流入が生じていることが分かる。

なお、(b), (d), (e), (f)のガラス全体の写真において、金が入り込んでいない亀裂が見られる。これはガラス裏面側に形成された亀裂である。この亀裂はガラス裏面に生じたことから、逆電圧印加によって、ガラス裏面とニッケル箔が陽極接合され、それぞれを剥離させた際に生じた亀裂であると考えられる。本論文では、このような裏面の亀裂は取り扱わず、ガラス表面において内部に金流入の生じている亀裂のみを研究対象とした。

(a), (b)の結果から、金流入を生じさせるためには、順／逆両方の電圧印加が必要である。これは、亀裂の形成に、アルカリイオン欠乏層への逆電圧印加が必要であるためであると考えられる。

また、順電圧値を変化させた(c)~(e)の結果を比較すると、順電圧値が大きいほど、亀裂が大きくなり、亀裂の形成数が多くなる傾向がみられた。これは、順電圧値が大きいほど、厚いアルカリイオン欠乏層が形成され、層内に強電場が発生することから、逆電圧印加時にアルカリイオンの濃縮が顕著に発生し、亀裂が生じやすくなったためであると考えられる。

さらに、順電圧値が 100 V の結果である(e), (f)を比較すると、(e)では亀裂が生じなかったものの、(f)ではわずかに亀裂が生じていることが分かる。これは、順電圧時間を増加させることで、アルカリイオン欠乏層の形成が十分に行われたためであると考えられる。

Table 6.1 Experimental condition of changing forward voltage

Fig. 6.6	Forward voltage V	Application time s	Reverse voltage V	Application time s	Temperature K
(a)	500	3600	0	0	623
(b)	0	0	500	60	
(c)	500	60			
(d)	200				
(e)	100				
(f)		10800			

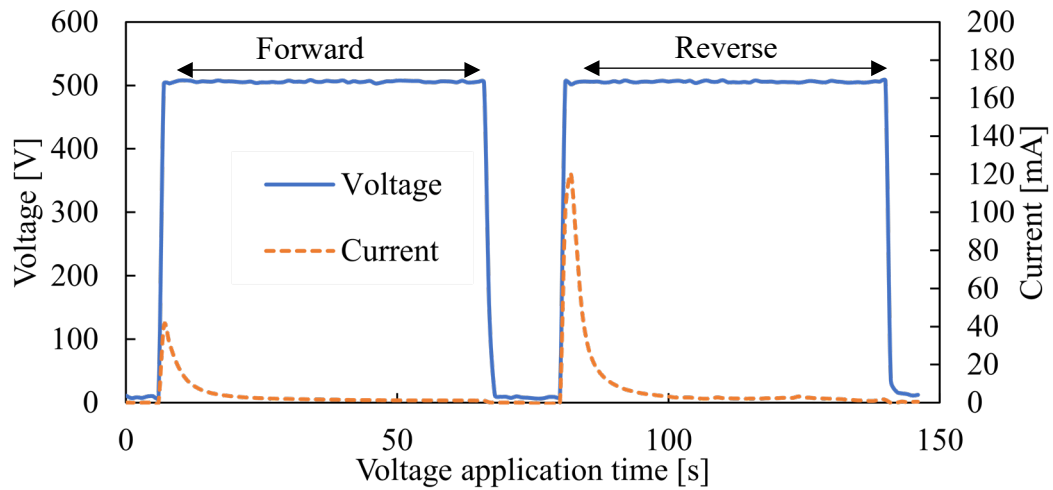


Fig. 6.5 Voltage and current value (Forward voltage 500V 60 s, Reverse voltage 500 V 60 s).

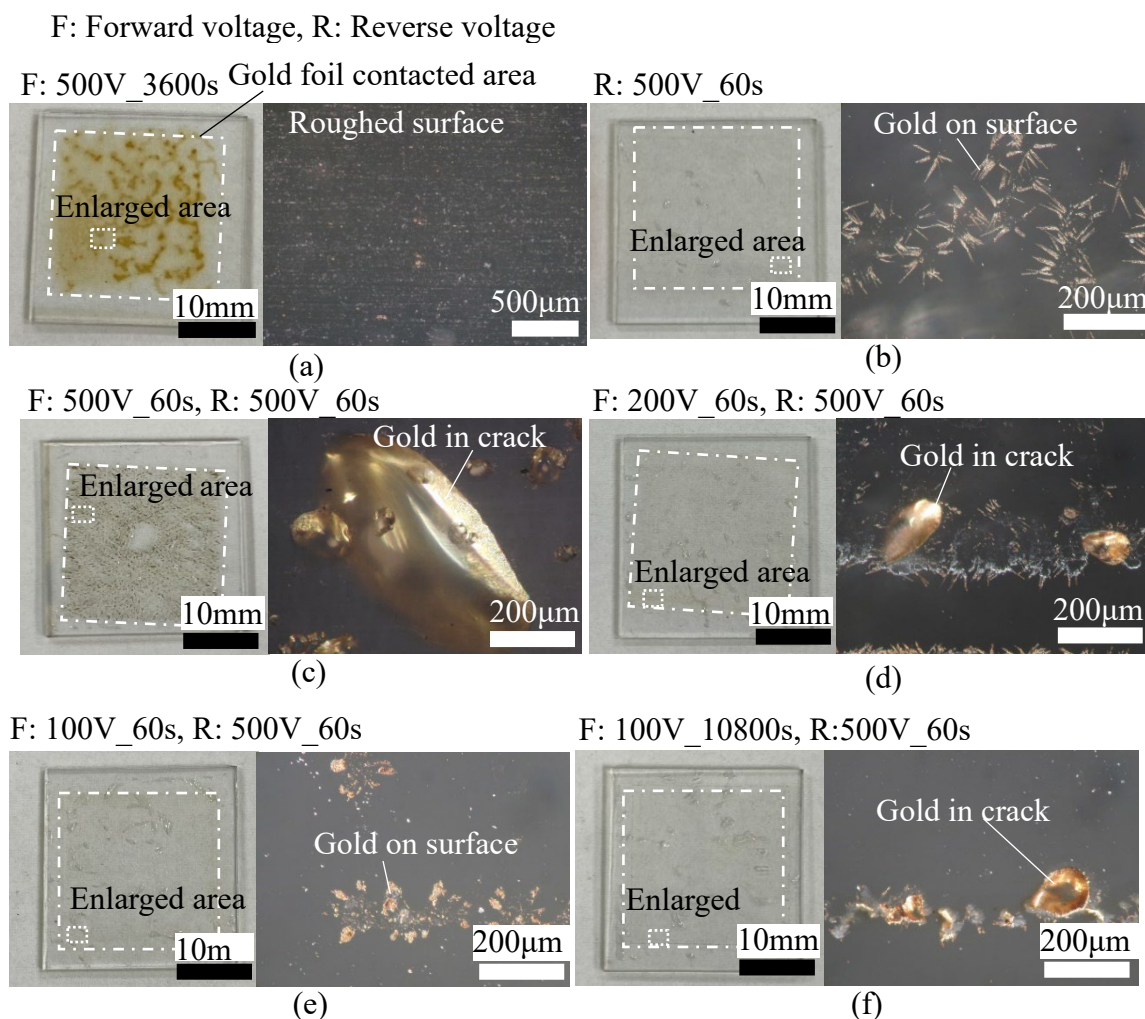


Fig. 6.6 Observation results of glass surface in changing reverse voltage condition of gold inflow. (a) F500 V 3600 s, (b) R500 V 60 s, (c) F500 V 60 s_R500 V 60 s, (d) F200 V 60 s_R500 V 60 s, (e) F100 V 60 s_R500 V 60 s, (f) F100 V 10800 s_R500 V 60 s

第4節 順逆不連続印加によるアルカリイオン欠乏層による亀裂形成条件の観察

6.4.1 実験方法

さらに金流入のメカニズムについて考察を行うため、順電圧を印加したのち、金箔をガラスから剥離し、再度金箔を設置して逆電圧を印加する実験を行った。この実験によって、ガラス内にアルカリイオン欠乏層が形成されていれば、一度試料を取り出した後に逆電圧を印加した場合でも、金流入が生じると考えた。なお本節では、順電圧直後に試料をチャンバから取り出すことなく逆電圧を印加することを連続印加と定義した。2節、3節では、金流入の亀裂の原因がアルカリイオン欠乏層への逆電圧印加が原因であると考察した。このアルカリイオン欠乏層は、高温に加熱したガラスに電圧を印加し、アルカリイオンが陰極側へ移動することで形成される。そのため、層が形成された状態でガラスを冷却すると、イオンがほとんど移動できなくなるため、

層が維持される。アルカリイオン欠乏層への逆電圧印加が亀裂形成の条件であるならば、一度アルカリイオン欠乏層が形成したガラスに金箔を設置し、逆電圧を印加すれば、順／逆電圧を連続で印加せずとも金流入が生じると考えられる。これらを踏まえ、以下のような実験を行った。まず、ソーダ石灰ガラスに対し、金箔を設置し、順電圧を 500 V で 3600 s 印加した。その後、試料をチャンバから一度取り出し、金属箔を剥離した。最後に、別の金箔を設置し、逆電圧を 500 V で 60 s 印加した。実験温度はいずれも 623 K とした。なお、比較を行うため、ガラス内にイオン添加されず、ガラス内部にアルカリイオン欠乏層を形成すると考えられる、アルミニウム箔でも同様の実験を行った。

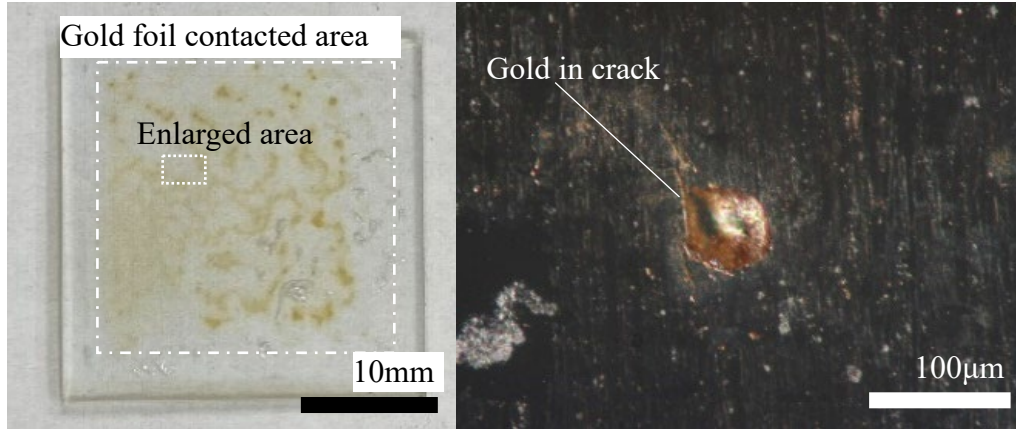
6.4.2 実験結果・考察

まず、順電圧印加時に金箔を使用した結果について述べる。実験結果を Fig. 6.7 に示す。(a)~(c)はそれぞれ、逆電圧印加後の観察結果、順電圧印加後の断面の SEM 観察画像、EDS による元素分析結果である。なお、(a)の左側はガラス全体の写真、右側は点線内部の領域を拡大観察した写真である。Fig. 6.7(a), (b)に示した試料は、Fig. 6.6(a)の試料に 500 V で 60 s の逆電圧を印加したものである。また、EDS による分析は、Fig. 6.7(a)とは別の試料で行った。Fig. 6.7(a)をみると、ガラス表面のごく一部に直径 50 μm 程度の小さな金流入が生じていることが分かる。また、(b)の画像内で元素分析した結果である(c)をみると、EDS の空間分解能の制約からガラス外の影響を受けた最表面を除いて、シリコンや酸素の濃度は、ほぼ一定の濃度を示しているのに対し、ナトリウムの濃度はガラス表面付近で大きく減少していることが分かる。この減少の幅は 3~5 μm であり、陽極接合で観察されるアルカリイオン欠乏層であると考えられる。

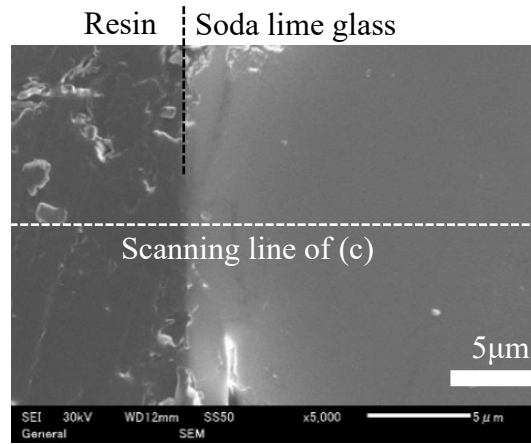
続いて、順電圧時にアルミニウム箔を使用した結果について述べる。実験結果を Fig. 6.8 に示す。(a)~(d)はそれぞれ、順電圧印加後の観察結果、逆電圧印加後の観察結果、順電圧印加後の断面の SEM 観察画像、EDS による元素分析結果である。なお、(a)の左側はガラス全体の写真、右側は点線内部の領域を拡大観察した写真である。こちらも EDS による分析は、Fig. 6.8(a)とは別の試料で行った。また、アルミニウム箔とソーダ石灰ガラスが陽極接合によって強固に接合されていたため、順電圧印加後、アルミニウム箔のみを研磨によって除去し、観察および実験を行った。まず(a)をみると、金箔の場合と同様に、アルミニウム箔を設置した箇所でガラス表面に荒れが見られる。また、(b)をみると、金箔を設置した領域内で金流入が生じていることが分かる。続いて、(c)に示した中の線上で EDS 分析した結果である(d)をみると、金箔の場合ほど顕著ではないもののナトリウムの濃度がガラス表面付近で減少していると分かる。この結果から、アルミニウム箔を使用した場合も、3~5 μm 程度のアルカリイオン欠乏層が形成されていることが分かる。

これらの結果から、数 μm 程度のアルカリイオン欠乏層が形成されていれば、順／逆電圧を連続で印加せずとも金流入が生じるということが分かった。そのため、順電圧時に使用する箔は金である必要はなく、アルミニウムなどのガラス内に添加されない金属であればよいということが分かった。しかし、連続で順／逆電圧を印加した結果である Fig. 6.6(c)と比較すると亀裂は小さくなり、亀裂数も少ないことが分かる。誘電分極には、電子分極やイオン分極、配向分極が存在する。アルカリイオン分布によって形成される空間電荷分極は、電圧の印加を止めてもガラスが冷却されれば、分極状態が保持されると考えられる。ガラス中のアルカリイオンは、常温下ではほとんど移動せず、高温に加熱している時のみ、可動性が上昇するためである。一方で、電子分極などとはごく微小な電子の移動などによって生じる分極であり、金属箔がはがされれば、これらの分極の影響は小さくなると考えられる。順／逆電圧を連続で印加した際には、空間電荷分極以外に生じている分極も亀裂の形成に寄与していると考えられる。一方で、本実験のように一度箔をはがすと、内部の誘電分極が減少し、亀裂が小さくなったと考えられる。

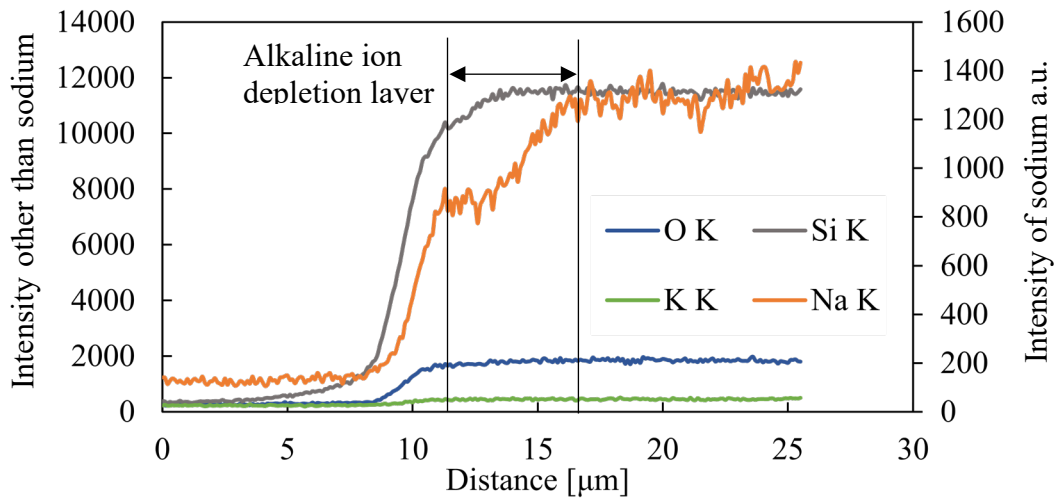
F: Forward voltage, R: Reverse voltage
(F: 500V_3600s), R: 500V60s



(a)



(b)

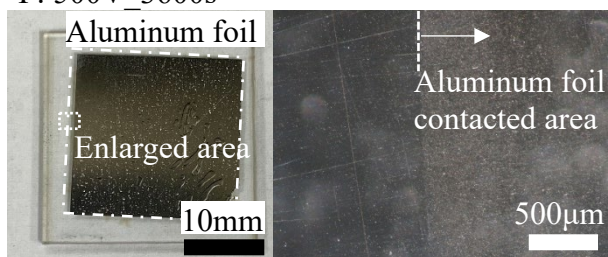


(c)

Fig. 6.7 Glass appearance after the experiment of peeling off the gold foil. (a) After reverse voltage application with gold foil, (b) cross-sectional view of the sample after forward voltage application, (c) elemental Analysis result of (b) by EDS.

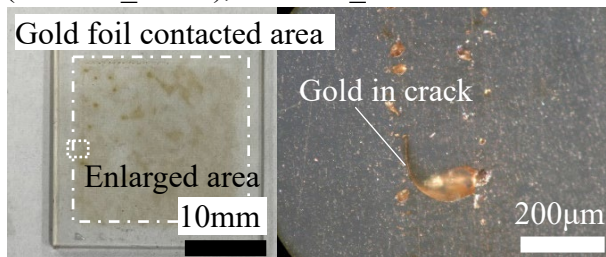
F: Forward voltage, R: Reverse voltage

F: 500V_3600s

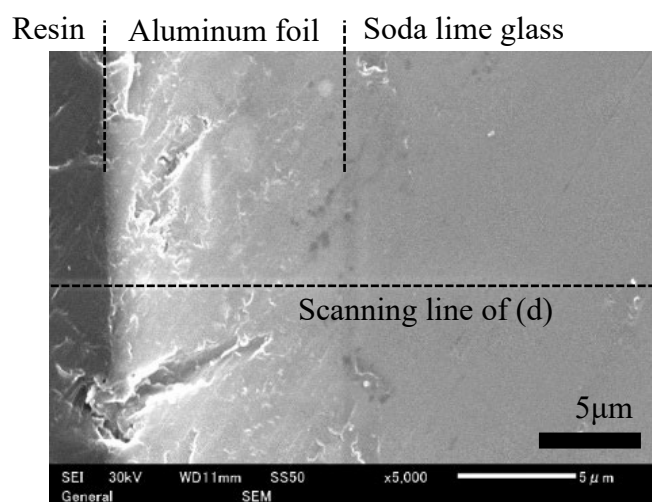


(a)

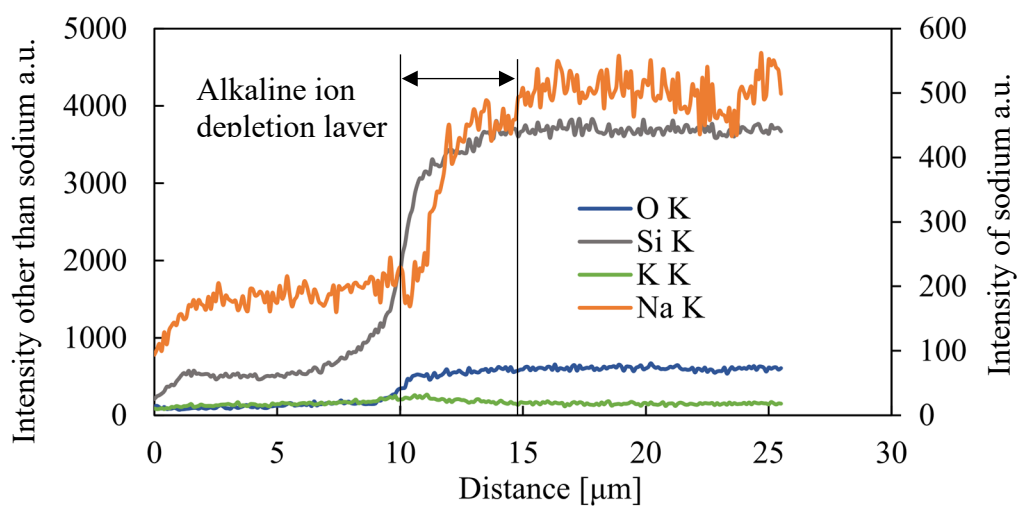
(F: 500V_3600s), R: 500V_60s



(b)



(c)



(d)

Fig. 6.8 Glass appearance after the experiment of peeling off the aluminum foil. (a)After forward voltage application with aluminum foil, (b) after reverse voltage application with gold foil, (c) cross sectional view of the sample after forward voltage application, (d) elemental Analysis result of (c) by EDS.

第5節 逆電圧変化実験による亀裂形状および金流入量の観察

Fig. 6.6(c)の順電圧を 500 V で 3600 s, 逆電圧を 500 V で 60 s という実験条件を基準として, 逆電圧を変化させ, 金流入現象の差異を観察した. なお, Fig. 6.6(c)の条件はガラスが大きく破断することなく多くの金流入を生じさせることが可能な条件であるため, この条件を比較対象とした. 実験条件を Table 6.2 に示す. 実験結果を Fig. 6.9 に示す. (a)~(d)はそれぞれ, 逆電圧値が 500 V で 1 s, 500 V で 3 s, 200 V で 60 s, 100 V で 60 s の結果である. また, 図の左側はガラス全体の写真, 右側は点線内部の領域を拡大観察した写真である.

まず, 逆電圧印加時間を変化させた Fig. 6.9(a), (b)の結果について比較する. Fig. 6.9(a), (b)では同程度の密度で金流入の発生が確認された. 一方で Fig. 6.6(c)では, Fig. 6.9(a), (b)よりも多くの亀裂が発生した. 次に, 逆電圧値を変化させた Fig. 6.9(c), (d)の結果について比較する. 亀裂の発生数や亀裂の大きさは Fig. 6.6(c) > Fig. 6.9(c) > Fig. 6.9(d)であり, 印加した逆電圧が大きいほど, 亀裂が多く形成する傾向にあった.

逆電圧印加時間を変化させた結果から, 亀裂は逆電圧印加 1 s の時点で形成しており, 数秒から数十秒のスケールで亀裂の数や大きさが増加していくと考えられる. また, アルカリイオンの濃縮は, 電場による影響を大きく受けると考えられる. そのため, 逆電圧の値が大きいほど亀裂および金流入が生じやすいと考えられる.

続いて, 逆電圧を印加する際の電圧値の上昇速度(以下, 逆電圧上昇速度)に着目して実験を行った. 実験条件は順電圧を 500 V で 60 s, 逆電圧を 500 V で 60 s とし, 逆電圧上昇速度をステップ入力, 1000 V/min, 500 V/min の三条件とした. 試料温度はいずれも 623 K とした. なお, ステップ入力の条件については, 先述と同様に Fig. 6.6(c)の条件で比較を行った.

実験結果を Fig. 6.10 に示す. (a)が 1000 V/min, (b)が 500 V/min の結果である. また, 図の左側はガラス全体の写真, 右側は点線内部の領域を拡大観察した写真である. それぞれを比較すると, 亀裂の発生量は Fig. 6.6(c)が最も多いことが分かる. 一方, Fig. 6.10(a)と(b)では亀裂の発生量や大きさにほとんど差がみられなかった.

次に, 逆電圧印加時に生じた電流を Fig. 6.11 に示す. この図から, ステップでの印加では, 瞬間的に電流が流れ, 1000 V/min, 500 V/min では, 20 s 前後を境に徐々に電流値が低下していくことが分かる. また, 逆電圧印加時に流れた総電荷量は, ステップ: 0.598 C, 1000 V/min: 0.592 C, 500 V/min: 0.661 C であった. 総電荷量はいずれの条件でもほとんど差がないことから, 瞬間的な電流が生じると金流入が多く生じると考えられる. 瞬間的に電流が流れた場合, ガラス内において絶縁性が低い箇所, すなわちアルカリイオンの濃縮箇所に瞬間的に電流が生じ, 電流の集中によって亀裂が多く生じたと考えられる. その後, 亀裂内部に金が移動し, その金が電極として作用することで, 亀裂をさらに成長させていると考えられる. 一方で, 1000 V/min や 500 V/min のように比較的緩やかに電流が流れた場合, 始めは亀裂の形成に電流が使用されるものの, 亀裂形成が止まると, 順電圧を印加した際と同様, 分極の形成等に電流

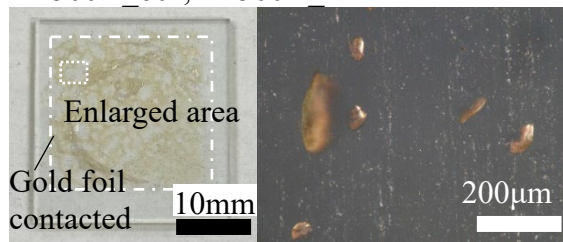
が使用されたと考えられる。これらの原因から、総電荷量が同様でも、瞬間的に電流が流れた方が、亀裂が多く形成し、大きな亀裂が形成するということが分かった。

Table 6.2 Experimental conditions of reverse voltage

Fig. 6.9	Forward voltage V	Application time s	Reverse voltage V	Application time s	Temperature K
(a)	500	60	500	1	623
(b)				3	
(c)			200	60	
(d)			100		

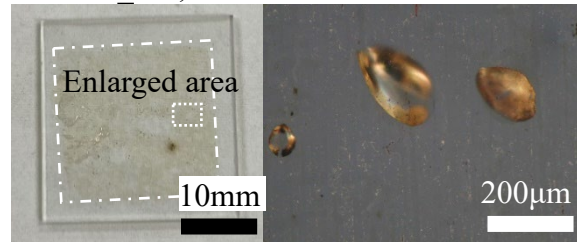
F: Forward voltage, R: Reverse voltage

F: 500V_60s, R: 500V_1s



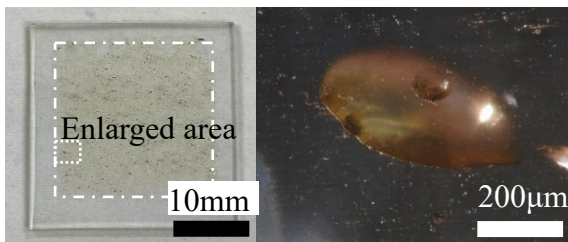
(a)

F: 500V_60s, R: 500V3s



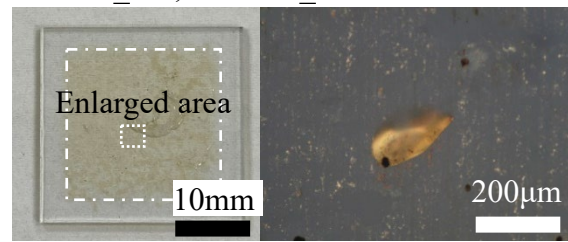
(b)

F: 500V_60s, R: 200V_60s



(c)

F: 500V_60s, R: 100V_60s



(d)

Fig. 6.9 Effect of change in reverse voltage conditions on gold inflow. Glass surface observation results. (a)F: 500 V_60 s, R: 500 V_1 s, (b) F: 500 V_60 s, R: 500 V_3 s, (c) F: 500 V_60 s, R500 V_60 s, (d) F: 500 V_3600 s, R: 200 V_60 s, (e) F: 500 V_60 s, R: 100 V_60 s.

F: Forward voltage, R : Reverse voltage F: 500V60s, R : 500V60s

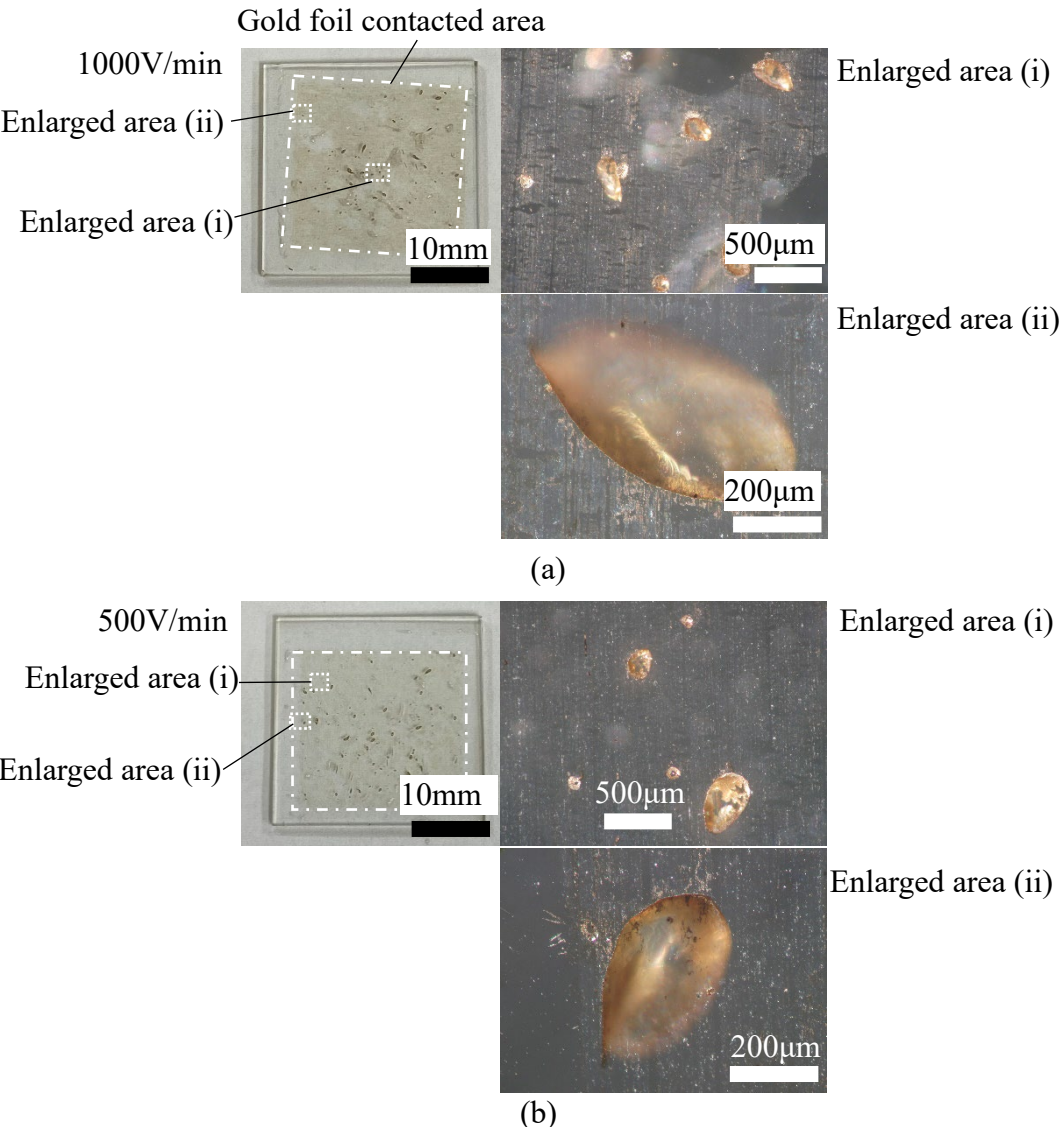


Fig. 6.10 Glass surface observation results in changing reverse voltage application rate.
(a) 1000 V/min (b) 500 V/min

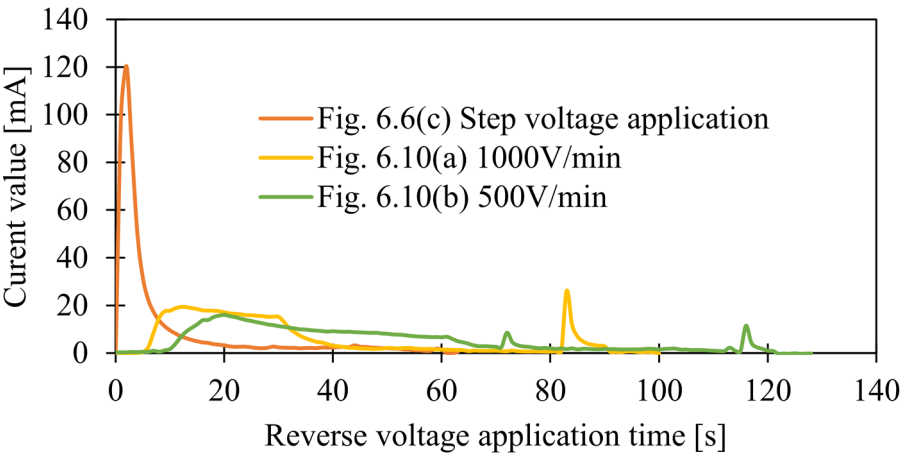


Fig. 6.11 Current value when application rate of voltage was changed.

第6節 金流入メカニズムの考察

これまでの実験結果や先行研究の参考文献から、金流入のメカニズムについて考察する。金流入メカニズムの模式図を Fig. 6.12 に示す。Fig. 6.12 に示すように、金流入現象は、(a)順電圧印加によるアルカリイオン欠乏層の形成、(b)逆電圧印加によるアルカリイオンの濃縮および亀裂形成、(c)電流集中による亀裂内部への金の流入の三段階からなる現象であると考えられる。

まず、金やアルミニウムなどのガラスに添加しにくい金属とガラスを接触させ、高温環境下で電圧を印加すると、金属とガラス界面付近にアルカリイオン欠乏層が形成される。このとき、接触させる金属が銀や銅の場合、ガラス内部にイオン添加が行われるため、アルカリイオン欠乏層は形成されない。

次に、アルカリイオン欠乏層が形成したガラスに対して逆電圧を印加すると、アルカリイオンの濃縮が発生し、ガラス表面に亀裂などの欠陥が発生する⁶⁻¹⁸⁾。

最後に、(b)の段階で生じた亀裂に電流が集中し、高密度の電流によって金が亀裂に流入および亀裂を成長させると考えられる。亀裂内部に金が入り込むことで、その金が電極として作用し、さらに電流が流れ、亀裂を成長させると考えられる。金の流入原因としては、エレクトロマイグレーション^{6-23), 6-24)}やジュール熱による金の融解が考えられる。

エレクトロマイグレーションとは、高電流密度において、電場によって加速された電子が、イオン化した金属原子と衝突し配線中に欠陥を生じる物理現象である。特に、マイクロメーターオーダー径の微細配線においては、ジュール熱による溶断性不良よりも、エレクトロマイグレーションを起因とした運動量交換による不良が生じることが知られている。また、エレクトロマイグレーションの発生条件は温度環境が 423 K 以上、電流密度が 10^4 A/cm² 以上であるとされている。

一方、金流入時の微小な亀裂を仮定し、ジュール熱と電流密度の概算を行う。計算に用いたモデルの模式図を Fig. 6.13 に示す。この模式図のようにガラス表面に幅 1 μm 、長さ 100 μm の亀裂が形成されたと仮定した。なお金箔の厚みは 20 μm とした。

まず、金箔がジュール熱によって融解する場合の計算を行う。計算に用いた金の物性値を Table 6.3 に示す。亀裂上の金箔の体積は仮定より、 2×10^{-9} cm³ であり、物質量は 1.961×10^{-10} mol となる。金が 623 K から融点の 1337 K まで上昇するのに必要な熱量は、金の物質量と熱容量から、

$$1.961 \times 10^{-10} \times (1337 - 623) \times 25.418 = 3.559 \times 10^{-6} \text{ J} \quad (6.1)$$

となる。さらに、亀裂上の金の融解熱は

$$1.961 \times 10^{-10} \times 12.55 \times 10^3 = 2.461 \times 10^{-6} \text{ J} \quad (6.2)$$

である。よって、金の融解に必要な熱量 Q_{melt} は式(6.1)、(6.2)から、

$$Q_{\text{melt}} = 3.559 \times 10^{-6} + 2.461 \times 10^{-6} = 6.020 \times 10^{-6} \text{ J} \quad (6.3)$$

であると分かる。続いて、Fig 6.5 や Fig. 6.11 の電流値を参考に、100 mA が亀裂に 5 s 流れた場合のジュール熱を算出する。金の電気抵抗値は Table 6.3 の電気抵抗率と箔の厚み 20 μm より、 $1.107 \times 10^{-3} \Omega$ となる。ここで、ジュールの法則は、

$$Q_{Joule}=RI^2t \quad (6.4)$$

と表される (Q_{Joule} : ジュール熱 J, R : 電気抵抗値 Ω , I : 電流値 A, t : 時間 s). よって, 式(4)より, 金箔に発生するジュール熱 Q_{Joule} は,

$$Q_{Joule}=1.107 \times 10^{-3} \times 0.100^2 \times 5 = 5.535 \times 10^{-5} \text{ J} \quad (6.5)$$

となる. よって, 式(6.3)と式(6.5)を比較すると, $Q_{Joule} > Q_{melt}$ となることから, 概算上は金箔がジュール熱によって融解する可能性があることが分かる.

続いて, エレクトロマイグレーションで金が亀裂に移動する場合について考える. 100 mA の電流が亀裂に流れた場合における電流密度は,

$$0.100 \div (1.0 \times 10^{-4} \times 100 \times 10^{-4}) = 1.0 \times 10^5 \text{ A/cm}^2 \quad (6.6)$$

である. ここで, 金流入を行う際の環境温度は 623 K であり, 先述のエレクトロマイグレーション発生条件と比較すると, 環境温度, 電流密度どちらも発生条件を満たしていることが分かる.

以上二つの観点から金が亀裂に移動する原理を考察したが, どちらの現象においても, 金が移動するという結論が導き出された. しかし, 今回の計算モデルは, 亀裂周辺への熱伝導やその他のガラス面への電流の分散, 温度上昇に伴う金属の電気抵抗の上昇等を考慮できていないため, 今後正確な計算を行う必要がある.

これらの検討結果から, 銀や銅に順／逆電圧を印加した際に生じる金属析出現象と, 本現象は異なると考えられる.

なお, 金だけでなく, ガラス内部に添加されにくいアルミニウム箔やプラチナ箔を使用してソーダ石灰ガラスに流入させる実験を行ったが, 金のような現象は生じなかった. 特に, アルミニウムは金よりも融点が低いため, 考察した原理通りならば, 亀裂への流入が生じると考えられる. しかし, 現状の実験条件下ではアルミニウムが亀裂に入り込むような現象は確認されていない. ガラス内に流入する金属の条件について明らかにするためには, 金属／ガラス間の酸化膜層の影響や高温状態における金属の電気伝導性や変形に対する強度などを調査する必要があると考えられる.

Table 6.3 Physical properties of gold

Atomic weight	197
Density g/cm ³	19.32 (293 K)
Melting point K	1337
Heat of fusion kJ/mol	12.55
Heat capacity J/(mol・K)	25.418 (298 K)
Electric resistivity n Ω ・m	22.14 (293 K)

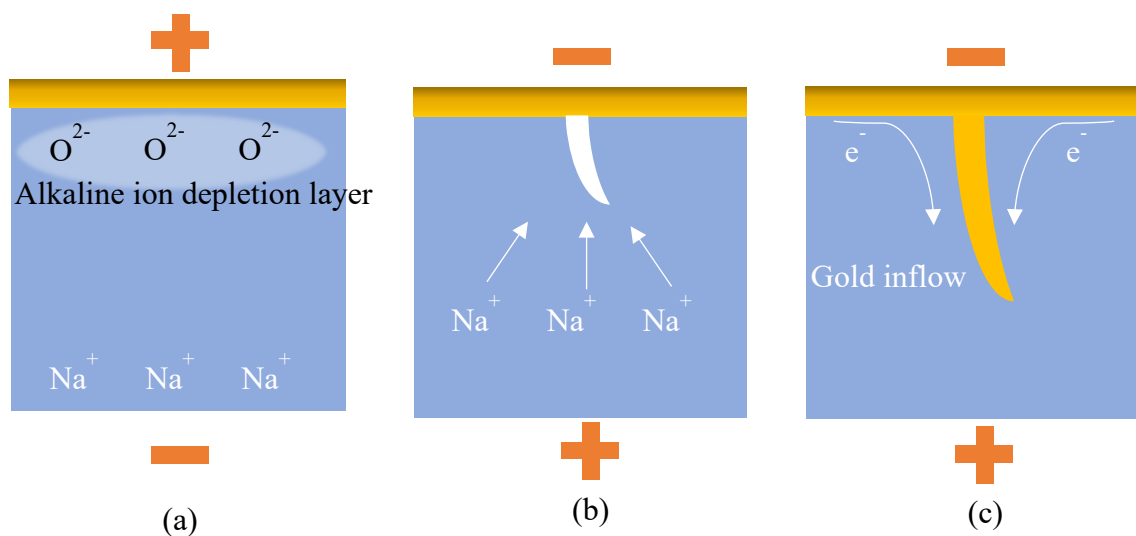


Fig. 6.12 Schematic illustration of mechanism of gold inflow. (a)1st step: formation of alkaline ion depletion layer by forward voltage application, (b)2nd step: crack generation by reverse voltage application, (c) 3rd step: gold inflow into the crack.

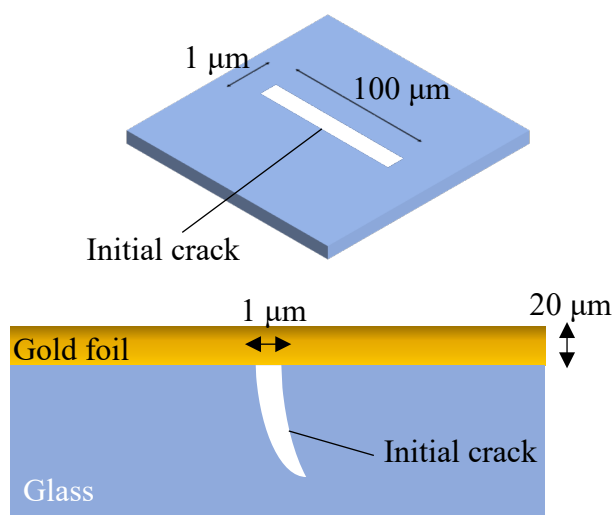


Fig. 6.13 Schematic illustration of calculation model.

第7節 異種ガラスでの金流入可否の検討

6.7.1 実験条件

本現象は、ガラスの表裏面を貫通する亀裂を形成することも可能な現象である。このことから、本現象の亀裂位置や形状を制御することでガラス割断加工が行える可能性がある。特に化学強化ガラスは、イオン交換を行うためにアルカリイオンを多く含有していることが多いことから、金流入現象が生じる可能性がある。

前節では、金流入現象は、順電圧印加によるアルカリイオン欠乏層の形成、逆電圧印加によるアルカリイオンの濃縮および亀裂の形成、逆電圧印加の継続による亀裂への金の移動というメカニズムであるという考察を行った。金流入現象がこの原理によって生じていると考え、アルカリイオンを含有するその他のガラスにおいても、同様の現象が生じると考えた。そこで、ガラス試料として、ホウケイ酸ガラスであるTEMPAXとD263、アルミノシリケート系の化学強化ガラスを使用した。化学強化ガラスは、ソーダ石灰ガラスよりも非常に強度が高く、耐擦傷性に優れている。また、化学強化ガラスは性質上、強化後の後加工が非常にに行にくいガラスである。実験条件については、D263を用いた実験は順電圧を500 Vで3600 s、逆電圧を500 Vで60 sとし、化学強化ガラスの場合は順電圧を500 Vで7200 s、逆電圧を500 Vで60 sとした。また、試料温度はいずれも623 Kとした。さらに、化学強化ガラスは、15×30×1.0 mm程度に切断した試料を使用した。それに伴い金箔の寸法も、ガラスの寸法より小さく切断したものを使用した。

6.7.2 実験結果・考察

実験結果をFig. 6.14に示す。(a)は実験後のD263の全体写真、(b)はD263の表面拡大観察写真、(c)は実験後の化学強化ガラスの全体写真、(d)は化学強化ガラスに形成された亀裂断面の観察写真である。なお、TEMPAXの結果についてはFig. 5.1に示した図を比較に用いる。まずD263の結果について述べる。D263を用いた実験では金流入と思われるような亀裂は確認できなかった。その代わり、(a)、(b)に示すように、ガラス表面付近に褐色の斑点が複数見られた。これは、順／逆電圧を印加したことによるナトリウムイオンの凝集であると考えられる⁶⁻¹⁷⁾。続いて、化学強化ガラスを用いた結果について述べる。(c)をみると、ガラスが破断していることが分かる。(d)をみると、ガラスのごく表面付近に金が付着していることが分かる。また、金はガラス表面から約20 μmまで存在していることが分かる。また金の形状は、ソーダ石灰ガラスでの金流入に見られる金の形状に類似している。これらの結果から、化学強化ガラスを用いた場合では、金流入が生じたと考えられる。

今回の実験結果から、金流入が生じるガラスの条件について考察する。金流入が生じたガラスはソーダ石灰ガラスと化学強化ガラスの2種で、金流入が生じなかったガラスはTEMPAXとD263の2種である。ホウケイ酸ガラスはソーダ石灰ガラスより

もアルカリイオンの含有量が少なく引張強度も高いため、亀裂が生じにくいと考えられる。そのため、今回の実験条件下では、金流入が生じなかったと考えられる。しかし、ホウケイ酸ガラスにおいても、高温・高電圧条件で実験を行い、ガラス内部で生じる誘電分極がさらに大きくなれば、アルカリイオンの凝集が顕著になり、亀裂の形成や金の流入が生じる可能性がある。しかし、高温下での高電圧はガラスの絶縁破壊を引き起こすため、順電圧のみでガラスが破断する可能性がある。このような状況下で破断した場合、ガラスの融解等が見られるが、破断箇所に金が入り込むというような現象は確認できない。そのため、高温・高電圧で実験を行う際は、順電圧印加の時点でガラスが絶縁破壊しないように注意する必要があると考えられる。

また、化学強化ガラスについては、ガラスの性質上、ホウケイ酸ガラスよりも亀裂や衝撃への耐性を有している。しかし、今回の実験では亀裂が形成され、金流入が生じた。この原因は、ガラス内部の特殊な応力状態が影響していると考えられる。このガラスはカリウムイオン置換型の化学強化ガラスである。詳細な組成比等は公開されていないが、ガラス表面から深さ数十 μm 程度までカリウムイオンが存在し、それ以外はナトリウムイオンが存在している状態であると考えられる。また、化学強化ガラスであるため、表面近傍のカリウムイオン添加層には圧縮応力、ガラス内部には引張応力が作用している。化学強化ガラスは表面の圧縮応力によって、傷や衝撃を防ぐという機能性ガラスであるが、亀裂が圧縮応力層を超えると、ガラス内部の引張応力層によって一気に亀裂が進展するといった特徴を持つ。そのため、アルカリイオンの凝集による亀裂が形成されたことで、一瞬でガラス裏面まで亀裂が進展し、電流によって金の流入が生じたと考えられる。また、化学強化ガラスは物理衝撃による亀裂が生じにくいガラスであるが、金流入はアルカリイオンの濃縮という化学的な要因によって亀裂を形成するため、金流入が生じたと考えられる。

本節では、金流入現象を利用することで、化学強化ガラスを粉々にせずに分断することができた。現状の手法では、亀裂の位置や形状などを制御することはできていない。しかし、今後、亀裂の位置や形状の制御が可能になれば、機械加工では困難な化学強化ガラスの後加工を、金流入現象によって行うことが可能になるといえる。

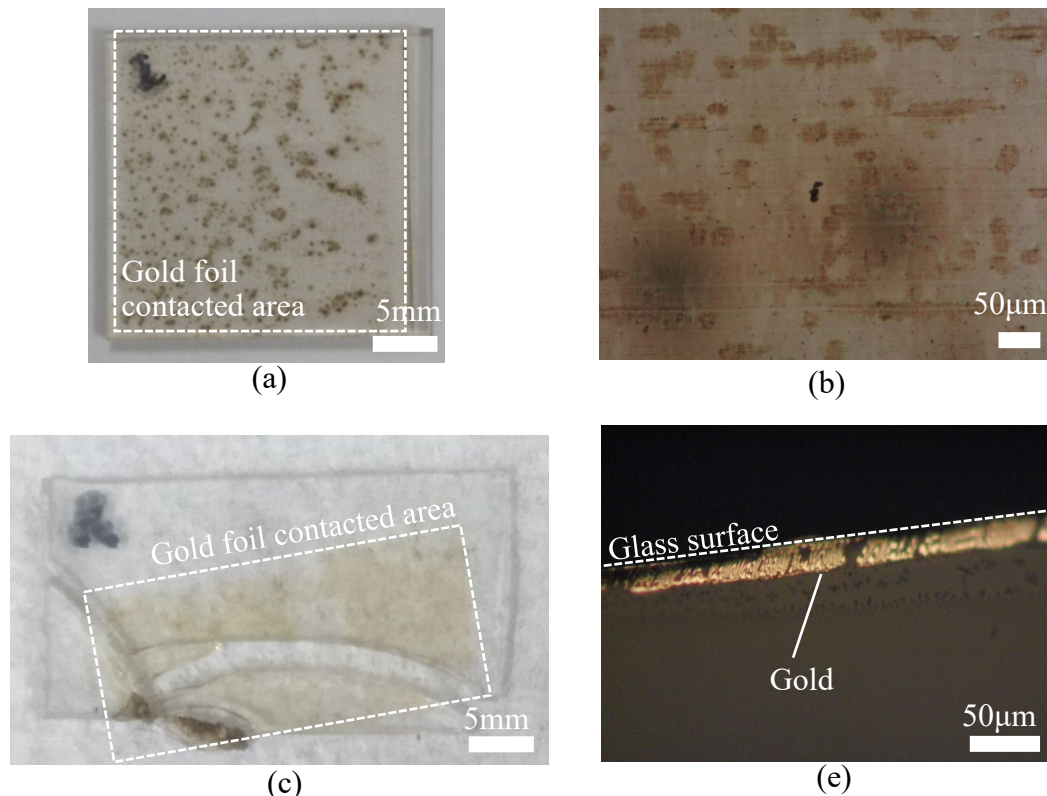


Fig. 6.14 Gold inflow in D263 and chemically strengthened glass. (a) general view of D263, (b) glass surface of D263, (c) general view of chemically strengthened glass, (d) cross sectional view of chemically strengthened glass.

第8節 結言

金とガラスに対し、順／逆電圧を印加した結果、銀や銅でみられるような析出現象は確認されなかった。一方で、ガラスに亀裂を形成し、亀裂内面に金が付着するという現象が確認された。そこで本論文では、この現象を金流入現象と呼称し、そのメカニズムの考察を行った。また、様々なガラスにおいて金流入現象の発生可否を検討した。得られた結果を以下に示す。

- (1) 金流入現象は、順電圧印加による内アルカリイオン欠乏層の形成、逆電圧印加によるアルカリイオンの濃縮および亀裂形成、亀裂への金の流入といった工程からなると考察した。
- (2) 亀裂への金の移動原理として、ジュール熱による融解とエレクトロマイグレーションによる物理衝突の2点を挙げた。単純なモデルでの計算やエレクトロマイグレーションの発生条件を考慮すると、いずれも生じると考えられる。そのため、移動原理の断定を行うには、実際の挙動の観察等を詳細に行う必要がある。

- (3) アルミニウム、白金を用いて金流入と同様の実験を行ったが、流入現象は確認できなかった。流入が生じなかった原因としては、金属ごとの融点の差異等が考えられるが、詳細な流入条件の解明は今後の課題である。
- (4) 様々なガラスで金流入を試みた結果、ソーダ石灰ガラスと化学強化ガラスにて金流入が確認された。よって、アルカリイオンを含有するガラスであれば、金流入可能であると考えられる。ホウケイ酸ガラスについては、アルカリイオン含有量が少ないため、今回の条件では金流入が生じなかったと考えられる。

参考文献

- 6-1) S. Matsusaka et al., 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 (2014) 103102.
- 6-2) H. Aoyama et al., Dendritic growth of silver nanowires in borosilicate glass formed by field-assisted solid--state ion exchange, *Mater. Chem. Phys.*, 219 (2018) 51-56.
- 6-3) 鈴木隆太ら，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*, 84, 6 (2018) 578-583.
- 6-4) 大西皓介ら，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，*精密工学会誌*, 87, 7 (2021) 640-646.
- 6-5) A. Tervonen, A general model for fabrication processes of channel waveguides by ion exchange, *J. Appl. Phys.*, 67 (1990) 2746-2752.
- 6-6) A. Tervonen, Ion-exchanged glass waveguide technology: A Review, *Opt. Eng.*, 50 (2011) 071107.
- 6-7) B. R. West, et al., Modeling of ion-exchanged glass waveguide structures, *J. Non-Cryst. Solids*, 347 (2004) 18-26.
- 6-8) D. Cheng, J. Saarinen et al., Simulation of field-assisted ion exchange for glass channel waveguide fabrication: Effect of nonhomogeneous time-dependent electric conductivity, *Opt. Comm.*, 137 (1997) 233-238.
- 6-9) P. Mrozek, Numerical and experimental investigation on $\text{Ag}^+\text{-Na}^+$ field assisted ion-exchanged channel waveguides, *Appl. Opt.*, 51 (2012) 4574-4581.
- 6-10) R. V. Ramaswamy et al., Planar, buried, ion-exchanged glass waveguides: Diffusion characteristics, *IEEE J. Quantum Electron.*, 22 (1986) 883-891.
- 6-11) F. Gonella et al., Diffusion behavior of transition metals in field-assisted ion-exchanged glasses, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 3151-3155.
- 6-12) 長嶋廉仁，ガラスの化学強化，*表面技術*, 64, 8 (2013) 434.
- 6-13) 長嶋廉仁，ガラスの強化と構造-破壊，化学強化性の観点から-, *NEW GLASS*, 30, 114 (2015) 3.
- 6-14) 長嶋廉仁，化学強化ガラス-モバイルディスプレイ用の観点から-, *NEW GLASS*, 26, 1 (2011) 5.
- 6-15) 山本哲ら，イオン交換法によるガラスの化学強化，*NEW GLASS*, 23, 3 (2008) 32-38.
- 6-16) Stephan Link et al., Spectral Properties and Relaxation Dynamics of Surface Plasmon Electronic Oscillations in Gold and Silver Nanodots and Nonorods, *The Journal of Physical Chemistry B*, 103, 40 (1999) 8410-8426.

- 6-17) 後藤友彰ら，ホウ珪酸ガラスを介したシリコンとセラミックスの陽極接合プロセス，精密工学会誌, 68, 11 (2002) 1460.
- 6-18) 高橋誠ら，接合界面微細組織から見た陽極接合，高温学会誌, 37, 4 (2011) 160.
- 6-19) 豊田真彦ら，陽極接合によるホウ珪酸ガラスと金属の接合，溶接学会論文集, 11, 1 (1993) 208.
- 6-20) 高橋誠，陽極接合-その原理と，さまざまな材料への応用の可能性，NEW GLASS, 25, 3 (2010) 7.
- 6-21) 庄司康則，歪みの少ない陽極接合，電学論 A, 115, 12 (1995) 1208.
- 6-22) 岩本光正ら，ホッピングを用いた空間電荷分極による誘電分散の数値解析，電気学会論文誌 A, 100, 10 (1980) 539-546.
- 6-23) 根本剛直ら，エレクトロマイグレーションによる銅配線の原子移動数値解析，日本金属学会誌, 70, 4 (2006) 374.
- 6-24) S. J. Krumbein, Metallic Electromigration Phenomena, IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology, 11, 1 (1988) 5.

第7章 結論

本研究では、固体イオン交換法とガラス内金属析出現象によるガラス加工について扱った。析出現象は、銀と銅において確認されているが、形状制御の行いやすさから、本研究では主に銀析出物について扱った。3~6章における結論をまとめた図をそれぞれ Fig. 7.1, 7.2, 7.3, 7.4 に示す。各図の(a)は研究背景, (b)は各章において行った実験, (c)は今後の展望を図示している。

まず、3章について述べる。銀析出物は、高い電気伝導性を有することから、ガラス内電気伝導路としての応用が検討されている。そこで3章では、ガラス内電気伝導路の微細化を目的として実験を行なった。しかし、従来の実験手法では、Fig. 7.1(a)のように、銀箔を銀供給源としているため、微細な回路パターンの形成が困難であった。また、銀イオンはガラス中で、濃度勾配や電場による駆動力を受け拡散することから、配線の線幅が拡大し、隣接する配線が短絡する可能性がある。そこで、電気伝導路の微細化を行うため、(b)のように、銀ナノインクによる銀供給源の微細化を検討した。銀ナノインクを銀供給源として利用した結果、最小線幅 $89\text{ }\mu\text{m}$ の配線形成に成功した。また、銀イオンの線幅方向の拡散による配線ピッチの干渉を防ぐため、銀イオン添加プロセスの二次元数値解析プログラムを作成した。数値解析を行ったところ、実験結果と解析結果の誤差は約 $2\text{ }\mu\text{m}$ 程度であり、解析の妥当性が示された。また、今回の条件では、線幅約 $50\text{ }\mu\text{m}$ の銀供給源に対し、線間隔が $50\text{ }\mu\text{m}$ であれば、配線ピッチが干渉せずに析出物を形成できることが分かった。電気伝導路に関する今後の課題としては、(c)のような、銀供給源のさらなる微細化による配線の微細化や、ナトリウムイオン添加を併用したガラス内多層配線形成が挙げられる。

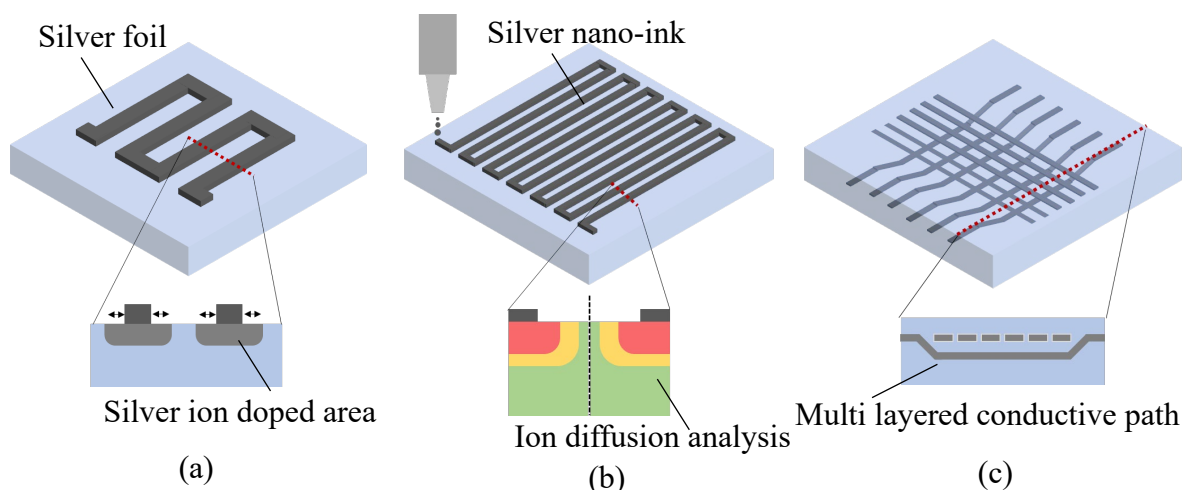


Fig. 7.1 Conclusion and future work in section 3. (a) Forming the conductive path in glass with silver foil as silver ion source, (b) forming the fine conductive path in glass with silver nano-ink as silver ion source and numerical analysis of silver ion diffusion, (c) multi layer conductive path in glass.

次に、4 章について述べる．4 章では、銀析出現象と湿式エッチングを組み合わせることで、新たなガラス穴加工手法を提案した．ガラスの湿式エッチングは、ガラスがエッチングに対し、等方性を示す材料であることから、Fig. 7.2 のような、マスクに対して半球状のような穴が形成される傾向にある．そのため、湿式エッチングによって、任意の穴形状を形成することが困難である．一方、銀析出物は、ガラス内に微細な亀裂を形成することから、湿式エッチングを行った際にエッチャントの浸透経路として機能すると考えられる．そこで、銀析出物を形成したガラスを湿式エッチングすることで、ガラスのエッチング特性を評価した．その結果、この手法によって、析出領域を優先的に剥離させることが可能となり、本論文における条件では、母材とのエッチングレートの差が約 3.3 倍となった．また、本研究ではこの手法を利用し、(b) のような、微細穴形成および穴のアスペクト比の向上を試みた．その結果、微細パターン形成が容易な銀ナノインクや銀メッキが、穴径の微細化に有効であり、膜厚を増加させることで深穴加工にも対応可能であることが分かった．また、アルカリイオン含有量が少ないガラスでは、少ない銀供給量で深い添加領域を形成することができるため、深穴形成に適している．上述のように、様々な手法で穴のアスペクト比の向上を試みたが、銀イオン添加領域の幅方向の拡散が障害となり、現状の手法のみではアスペクト比の向上が困難であることが分かった．そのため、今後は(c)のように、銀イオン添加領域を電場などによって制御する手法を検討する必要がある．

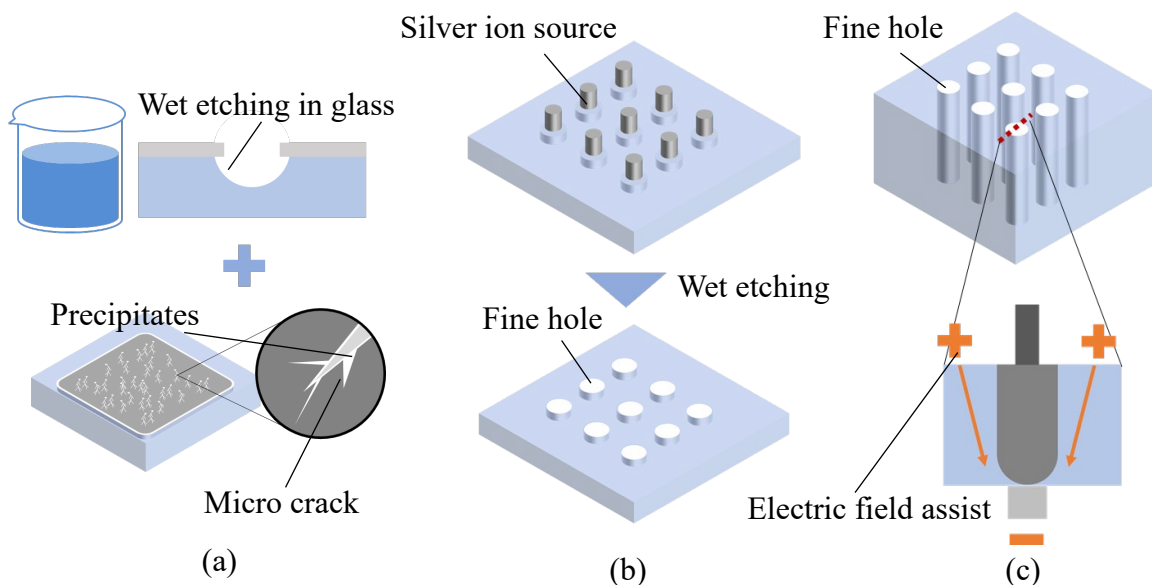


Fig. 7.2 Conclusion and future work in section 4. (a) Wet etching of glass and silver precipitates in glass, (b) multi fine hole processing in glass by wet etching process with silver precipitation, (c) fine hole processing by electric field assisted ion diffusion control method.

続いて、5章について述べる。3章、4章では、主に銀イオン添加プロセスに着目し、加工形状の制御を検討してきた。しかし、銀イオン添加領域の幅方向の拡散から、現状の手法では、加工形状の微細化などを行うことが困難であることが分かった。そこで5章では、電場や温度場によって銀析出プロセスの制御を行うことを考えた。しかし、Fig. 7.3(a)のように、チャンバに設置された窓越しに観察する必要があるという実験上の制約から、銀析出挙動に関する動的観察が行われておらず、析出挙動の定量的な評価が行われていなかった。そこで5章では、(b)のような銀析出挙動の動的観察手法を開発した。また、銀析出挙動を電場によって制御するため、本観察手法を利用することで、析出挙動に対する電場の影響について調査した。さらに、銀析出挙動に関する二次元数値解析プログラムを作成し、電場の影響について考察した。その結果、析出物が成長し、陽極に接近すると、陽極周囲の電場の影響を受け、析出形状に変化が生じることが明らかになった。また、得られた実験結果から解析パラメータを導出することで、様々な電場形状における析出形状を予測することが可能になった。さらに、本章では析出挙動の制御として、電場以外に温度場による制御手法を検討した。本研究では、レーザ加熱によって局所的に高温の温度場を形成することで、加熱位置での析出物形成の促進を検討した。その結果、析出物がレーザによって加熱され、析出物がレーザ走査方向に向かって、成長する様子が観察された。これは、レーザ加熱によって、析出物から周囲のガラスに伝熱し、銀イオンの拡散係数が上昇したことで、析出が促進されたためであると考えられる。今後は、作成した数値解析による電場影響の予測やレーザ加熱による手法を用いることで、(c)のような三次元的な析出物形成を検討していく。

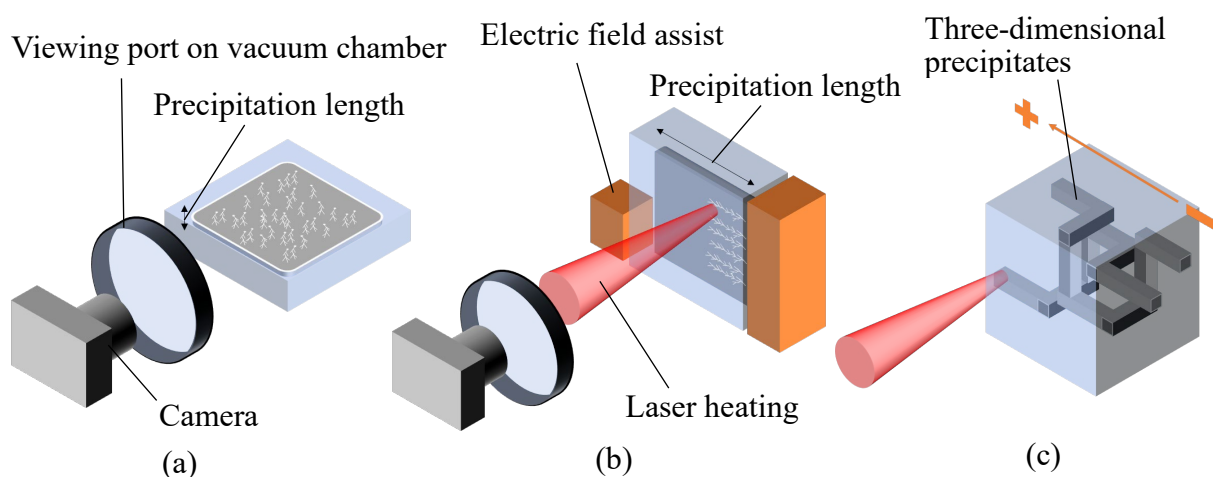


Fig. 7.3 Conclusion and future work in section 5. (a) Previous observation method of silver precipitation, (b) developed observation method and precipitation control by electric and temperature field assist, (c) three-dimensional precipitation by electric and temperature field assist.

最後に 6 章について述べる．6 章では，ガラス内で析出する金属の種類や，銀や銅における析出形状の差異について考察を行うため，金を用いて析出物形成を試みた．その結果，Fig. 7.4(a)のような，銀や銅において確認される析出物は形成されなかった．しかし，(b)のような，ガラス内部に亀裂を形成し，亀裂内面に金が付着する現象が確認された．そこで，本研究では，金において確認された一連の現象を金流入現象と呼称し，そのメカニズムの解明を試みた．その結果，順電圧印加によってガラス表面にアルカリイオン欠乏層が形成し，逆電圧を印加することで，アルカリイオンが凝集し，亀裂を生じることが分かった．亀裂への金の移動原理については，亀裂への電流による融解か，エレクトロマイグレーションであると考えられる．また，本現象は，ソーダ石灰ガラスの他，化学強化ガラスにおいても生じることが分かった．化学強化ガラスは機械加工が難しいため，(c)のように亀裂の形状や位置の制御が可能になれば，化学強化ガラスの新たな後加工手法として応用できる可能性がある．

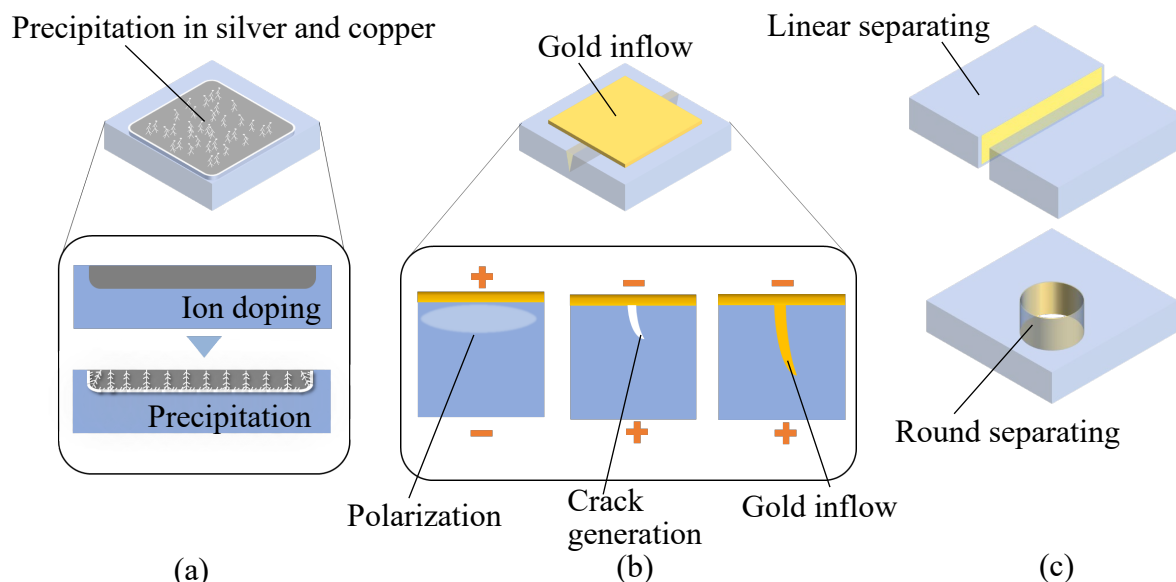


Fig. 7.4 Conclusion and future work in section 6. (a) Precipitation using silver and copper as ion source, (b) gold inflow process, (c) chemical tempered glass processing by gold inflow.

謝辞

本論文を執筆するにあたり、多くの方々よりご支援やご指導をいただきました。心より御礼申し上げます。松坂壮太准教授には、学部4年から博士3年の約6年間にわたって、指導教員としてご指導いただきました。研究や進路で困った際には、いつも丁寧に相談に乗っていただき、誠にありがとうございました。学会等で様々な研究成果が挙げられたのは、間違いなく先生のご指導あってのことと存じます。普段のミーティングも非常に話しやすく、楽しい研究生活を送ることができました。心より感謝申し上げます。

森田昇教授には、節目の輪講で研究の方針や心得等に対するご助言をいただきました。先生からのご指導が次の研究へのモチベーションにもつながりました。心より感謝申し上げます。比田井洋史教授からも6年間にわたって、研究や進路に関することなどについて、様々なご指導やご助言をいただきました。また、お忙しい中、博士論文の審査員を引き受けていただき、誠にありがとうございました。

糸井貴臣教授には、博士論文の審査員として、金属材料等に基づく専門的な視点から、ご指摘やご助言をいただきました。また、同じく、大窪貴洋准教授にも、博士論文の審査員として、材料化学等に関する視点から、ご指摘やご助言をいただきました。ここに深く感謝いたします。また、千葉明氏には、輪講や論文投稿の際に的確なご指導をいただきました。誠にありがとうございました。また、輪講等において、ご助言やご指摘をいただきました松本祐一郎氏ならびに伊東翔氏にもお礼申し上げます。中本剛教授は、学年主任として、学部1年生の頃からお世話になりました。また、研究室の中間発表などにおきましても、鋭いご指摘やご助言をいただきました。誠にありがとうございました。

本研究室の秘書と学生の皆様には大変お世話になりました。特に、固体イオン交換法に関する研究テーマを共同で遂行してきました、青山拓樹氏、鈴木隆太氏、篠原真広氏、野上直樹氏、松本衛氏、大西皓介氏、田上遼太氏、立元雄也氏、奥田陸氏、福原智氏、河野美優香氏、馬場一徳氏には、研究に関する議論を中心に、有益な時間を共に過ごせたことを感謝申し上げます。また、同研究室の博士課程の学生として、西岡宣泰氏、佐藤俊氏、今井健太郎氏、徳永大二郎氏には、研究や進路等、多くのことに相談に乗っていただきました。深く感謝いたします。最後に、皆様の益々の発展を祈願して、謝辞に代えさせていただきます。ありがとうございました。

令和4年2月

川村 拓史