接合界面微細組織から見た陽極接合

Study of Anodic Bonding on Microstructure of Joint Interface

高橋 誠*・池内 建二**
Makoto TAKAHASHI and Kenji IKEUCHI

Key Words: Anodic Bonding, Interfacial Microstructure, Transmission Electron Microscopy, Reverse Voltage, Kovar Alloy, Silicon, Metallic Glass

1. 陽極接合とは何か

陽極接合とは、ケイ酸ガラスと金属、もしくは半導体を接触させ、金属側を陽極として両者のあいだに数百 V 程度の直流電圧を加えることで接合を行う方法である。陽極接合の原理を Fig. 1 に示す。ほとんどのケイ酸ガラスは、軟化温度を下げ加工を容易にするための成分として Na などのアルカリイオンを含んでいる (Fig. 1(a))。アルカリイオンはケイ酸ガラス中では熱拡散により移動しやすく、適当に加熱すると熱拡散が活性化しさらに移動しやすくなる (Fig. 1(b))。この状態のケイ酸ガラスを接合する導体材料と接触させ、導体側を陽極として両者の間に電圧を加えると、ケイ酸ガラス中で陽イオンであるアルカリイオンはガラス中に生じる電場から力を受けて陰極側へと移動す

る (Fig. 1(c))。この Na イオンの移動はガラスを流れる電流として観察される。この結果、導体との接触界面近傍のケイ酸ガラス中にはアルカリイオンが欠乏した層が形成される。この層は読んで名のごとく「アルカリイオン欠乏層」と呼ばれる。形成されるアルカリイオン欠乏層の厚さは接合条件や使用するケイ酸ガラスの種類に依存するが、およそ数百 nm から数 μm の範囲である。ケイ酸ガラス中のアルカリイオンはもともと O イオンとバランスして存在しているが、O イオンはアルカリイオンほど移動度が高くはないためアルカリイオン欠乏層の中に取り残される。そのためアルカリイオン欠乏層は強い負電荷を帯びており、この負電荷と、それに対応して導体表面に現れる正電荷のあいだに働く強いクーロン力がケイ酸ガラスと導体を密着させる。さらにアルカリイオン欠乏層中では極めて強

Fig. 1 Principle of anodic bonding.

* 大阪大学接合科学研究所 (〒 567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘 11-1)

Joining and Welding Research Institute, Osaka University (11-1 Mihogaoka, Ibaraki, Osaka, 567-0047 Japan)

** 大阪大学名誉教授

Professor Emeritus, Osaka University

い電場が働くため、移動しにくいOイオンも密着したケイ酸ガラス／導体界面に移動して導体表面を酸化し、この反応によって恒久的な接合が完成する¹⁾ (Fig. 1(d))。ケイ酸ガラス中での主要な電流キャリアは動きやすいアルカリイオンであるため、そのアルカリイオンの欠乏層の電気抵抗はもともとのガラスと比べて非常に大きく、ガラスを流れる電流はアルカリイオン欠乏層の成長に伴って著しく減少する。電流が流れなくなればそれ以上のアルカリイオン欠乏層の成長も進まなくなる。

陽極接合の特長は、比較的接合温度が低く、ケイ酸ガラスの軟化が生じない温度で接合できるため精密接合に向くこと、ろう材や接着剤などの介在物を用いずにケイ酸ガラスと金属、もしくは半導体という性質の大きく異なる素材間の強固で気密性を有する継手を作成できることなどである²⁾。陽極接合の接合温度はケイ酸ガラス中のアルカリイオンの移動が活性化される温度に依存しており主に使用するケイ酸ガラスの種類によって決まるが、もっとも典型的なシリコンとソーダホウケイ酸ガラス (Corning 7740、SCHOTT TEMPAX 等) の接合では通常 600-700 K 前後でありこの温度ではこれらのガラスは軟化しない。またガラスが脆性材料であるため継手強度の評価が難しいが、シリコンや多くの金属の継手でせん断試験等を行うと継手の破断は接合界面ではなくガラス中で生じ、強固な接合界面が得られていることがわかる。これらの特長を生かして陽極接合は現在、主にシリコンを素材としたマイクロセンサやマイクロマシンなどの組立に利用されている。

上に述べた原理からわかるように、陽極接合を行うためには、

- ・接合するガラスが動きやすい陽イオンを含む。
- ・陽イオンの移動後に生じる欠乏層に、強い負電荷が蓄積する。

の2つの条件が必要である。陽イオンは必ずしもアルカリイオンである必要はない。アルカリイオンでもNaではなくより移動しやすいLiを用いることでより低温での陽極接合を可能にしたガラスもある。また、AgやCuはガラス中で比較的移動しやすい陽イオンとなるが、もともと含まれていたNaイオンをそれらのイオンで置換したケイ酸ガラスを作成すると、そのガラスもまた陽極接合可能である。逆に、動きやすい陽イオンを含まないアルカリフリーガラスや、二酸化ケイ素のみでできた石英ガラスは陽極接合できない。また、銀や銅はケイ酸ガラスと陽極接合できない。これは、それらの金属とケイ酸ガラスを接触させて電圧を印加した場合、ガラスに含まれる陽イオンの移動は生じるものの金属とガラスの接触界面近傍に生じる陽イオン欠乏層中に移動しやすいAgやCuのイオンが侵入してOイオンの負電荷を中和するため欠乏層に電荷が蓄積されず、クーロン力によるガラスと金属の密着が生じないためだと考えられる。銀や銅のようにガラスに容易に侵入する元素

を non-blocking anode と呼び、逆にほとんどガラスに侵入しない元素を blocking anode、それらの中間的な性質を持つ元素を partial-blocking anode と呼ぶ³⁾。陽極接合が可能な元素は blocking、もしくは partial-blocking anode である。

2. 陽極接合で形成される界面微細組織と、その継手特性への影響

これまでに著者らは陽極接合について、Kovar 合金とホウケイ酸ガラスを用いた接合の基礎的研究から始まって、陽極接合継手に接合時と逆方向の電圧を加えたときに生じる現象の解明、逆電圧印加による継手欠陥形成の防止、また新しい材料の組み合わせに対する陽極接合の適用性の検討など、特に陽極接合界面の微細組織に注目しながらさまざまな研究を行ってきた。ここではそれらの中から、

- ・Kovar 合金、アルミニウムとホウケイ酸ガラスの陽極接合界面への反応層の形成
 - ・陽極接合継手への逆電圧印加時に生じる現象とその原因
 - ・Zr 基金属ガラスへの陽極接合の適用
- について解説する。

2.1 陽極接合界面の微細組織の解明

前に記したように、陽極接合では接合電圧の印加に伴ってまずクーロン力による導体側材料とガラスの密着が生じ、その後ガラスから供給されるOと導体の表面が反応することで接合が完成すると考えられてきた。しかしながらこの過程に伴う接合界面組織の形成は、最初の段階のクーロン力の発生にかかわるアルカリイオン欠乏層は走査型電子顕微鏡 (SEM) や電子線プローブ微小分析 (EPMA) を用いて比較的容易に観察できたものの、接合を完成させるとされた酸化物の生成は、その組織が極めて微細であることや、陽極接合のもっとも一般的な適用対象であるシリコンとガラスの継手においてはそもそもガラスも酸化ケイ素を主成分とするため接合中に生じた酸化物とガラスの区別が難しいことからこれを実際に観察した例がなかった。そこで著者らは、ガラスやセラミックスとの接合によく用いられるFe-Ni-Co合金 (Kovar合金) とアルミニウムを導体側材料に用いた陽極接合継手において、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた接合界面の詳細な観察を行った^{4,5)}。

Kovar合金の陽極接合界面の観察は、Kovar合金とこれに近い線膨張率を持つホウケイ酸ガラス (Matsunami #700) の継手からTEM試料を作成して行った。継手作成に用いたガラス板の厚さは1mmで、接合面はガラスも導体側も機械研磨で平坦な光沢面に仕上げた。ガラス板の厚さと継手材料の接合面の仕上げは、特に断らない限り本稿で紹介する全ての実験で共通である。Fig. 2に、接合温度 (T_b) 613 K で接合電圧 (V_b) 500 V を 10.8 ks の接合時間 (t_b) にわたって印加して得た継手の接合界面の微細組織を示す。Fig. 2(a) の明視野像中には、接合界面に接したガラス側に

Fig. 2 Reaction layer at anodically-bonded interface of Kovar alloy to borosilicate glass. TEM bright-field image (a), SAD pattern from the interfacial area in **a** (b), and dark-field image taken by the extra spot indicated by an arrow in **b**.

Fig. 3 Reaction products at anodically-bonded interface of aluminum to borosilicate glass. TEM bright-field image (a), SAD pattern from the oxide layer in **a** (b), dark-field image taken by the 4-40 $_{\gamma}$ -Al₂Fe₃ reflection in **b** (c), bright-field image (d), SAD pattern from the fibrous oxide in **d** (e), and dark-field image taken by 440 $_{\gamma}$ -Al₂Fe₃ reflection in **e** (f).

厚さ 30 nm 程度の暗いコントラストを示す層が観察される。像のコントラストの特徴と電子線回折 (SAD) の結果からこの層は非晶質であり、またエネルギー分散型 X 線分光分析 (EDS) によって O、Fe、Si を多く含むことが見出された。これらの結果から、この層は Kovar 合金中の鉄がガラス側に侵入することで形成された非晶質の Fe-Si 複合酸化物層であると考えられた。この層は接合電圧の印加時間を延長するとより厚く発達する。また明視野像でははっきりしないが、接合界面近傍から得た SAD 図形 (**Fig. 2(b)**) 中には Kovar 合金からの反射 (図形周辺部の明るいスポット) 以外に多数のエキストラスポットが観察され、その中のひとつを用いて得た暗視野像 (**Fig. 2(c)**) では接合界面上で厚さ約 5 nm の層が明るく見えるのが観察された。SAD 図形の解析から、この層は鉄酸化物のマグネタイト (Fe_3O_4) であり、Kovar 合金とホウケイ酸ガラスの陽極接合界面に形成される酸化物は合金側に形成される結晶性の層とガラス側に生じる非晶質の複合酸化物層の 2 層をなすことが明らかになった。非晶質酸化物層の形成は、従来から鉄は陽極接合中にガラスに部分的に侵入する partial-blocking anode

であるとされていることに対応する。また Kovar 合金は Fe 以外に Ni と Co を含むが界面の酸化物層からはそれらの元素はほとんど検出されず、接合中にはもっぱら Fe のみが優先的に酸化されることが明らかになった。それに対応して接合界面近傍の Kovar 合金中には Fe の濃度が減少した領域が観察された。

アルミニウムはガラスと強固に陽極接合されるが、アルミニウムの線膨張率が大きいバルクのアルミニウムとガラスを陽極接合すると接合後の冷却中に熱応力でガラスが破損する。そこでアルミニウムの陽極接合界面の観察は、厚さ 1 mm のホウケイ酸ガラス Corning 7740 基板の片面に真空蒸着したアルミニウム層と基板ガラスの間に通常の陽極接合同様にして接合電圧を印加した後に、アルミニウム層とガラスの界面を含む TEM 試料を作成して行った。真空蒸着直後のアルミニウム層は紙ワイパーなどで容易に拭き取れるが電圧印加後はまったくはがれず、アルミニウム層とガラスの界面が強固に陽極接合されたことが伺われた。 $T_b = 613 \text{ K}$ 、 $V_b = 500 \text{ V}$ 、 $t_b = 10.8 \text{ ks}$ の条件で陽極接合した界面近傍の微細組織を **Fig. 3** に示す。**Fig. 3(a)** の明視

野像では、アルミニウムとガラスの界面に厚さ約 15 nm の反応層が生じているのが観察される。この反応層から得た SAD 図形 (Fig. 3(b)) と EDS の結果からこの層は γ アルミナ ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) からなることが明らかになった。また、この層からガラス側に向かって直径 10–20 nm 程度の繊維状の生成物が成長しているのも見出された (Fig. 3(d))。SAD によってこれも層状の生成物と同じく γ アルミナであることが確認された。電圧印加時間を変えた界面でこれらの生成物の成長を観察した結果、層状の生成物の成長は早い段階で完了するが、繊維状の生成物は時間とともに伸びていくことがわかった。電圧印加中にガラスを流れる電流量をもとにガラスから接合界面に供給された O の量を推定し、TEM 観察の結果から求めた各時間における接合界面の γ アルミナ生成量と比較したところ両者はよく対応し、 γ アルミナの生成にガラスから供給された酸素が消費されたことが確認された。アルミニウムは陽極接合においてガラスに侵入しない blocking anode であるとされており、実際、繊維状の γ アルミナが成長している領域でも γ アルミナの間のガラス中の Al 濃度の増加は認められなかった。このことから繊維状の γ アルミナの成長機構は、アルミニウム層から供給された Al 原子が γ アルミナ中を通過して繊維状の γ アルミナの先端に達し、そこでガラス側から供給された O と反応してさらに繊維状の γ アルミナを成長させたものと考えられた。

これらの観察結果から、陽極接合界面では確かに導体材料の酸化が生じ、その反応で生成される酸化物の形態は導体材料によって異なることが明らかになった。

2.2 陽極接合継手への逆電圧印加の影響

陽極接合継手に接合時と逆向きの電圧、すなわち導体側を陰極、ガラス側を陽極として電圧を印加すると、ガラス中に接合時と逆向きのイオンの流れが生じ、接合時に接合界面から逃れるように動くアルカリイオンは逆に接合界面に集まることになる。陽極接合継手への逆電圧の印加は、製品の組立において例えば一枚のガラスの裏表両側に導体を接合するような場合に実際に考えられることで、このことが継手の性能に影響することが懸念された。そこで Kovar 合金やシリコンの陽極接合継手に逆電圧を印加したときに生じる現象を観察した⁶⁾。

$T_b = 613\text{ K}$ 、 $V_b = 500\text{ V}$ 、 $t_b = 300\text{ s}$ の条件で接合した Kovar 合金/ホウケイ酸ガラス (Matsunami #700) 継手に、温度 (T_r) 613 K で逆電圧 (V_r) 500 V を時間 (t_r) 3.6 ks にわたって印加したときに接合界面に生じた変化を Fig. 4 に示す。接合ままではほぼ全面が密着していた接合界面 (Fig. 4(a)) が、逆電圧印加後はわずかな未剥離領域を残して剥離している (Fig. 4(b))。剥離した接合面を電子線マイクロプローブ分析 (EPMA) を用いて観察したところ高濃度の Na を含む顆粒状の生成物が多数観察され、逆電圧の印加で接合部に向

Fig. 4 Separation of anodically-bonded interface of Kovar alloy to borosilicate glass with application of reverse voltage.

Fig. 5 Effect of application of reverse voltage on anodically-bonded interface. Joint of Kovar alloy as-bonded (a) and after application of reverse voltage (b), and joint of iron as-bonded (c) and after application of reverse voltage (d).

かって移動した Na が界面で濃縮して脆い生成物が生じ剥離が生じたことが明らかになった。また逆電圧をより短時間印加した継手ではただちに剥離は生じなかったが、その後大気中に放置したり水に浸漬したりすると徐々に剥離が進むことが見出された。これは接合界面に Na が濃縮することでその部分のガラスが水に溶けやすくなり、水分の影響を受けて剥離したものと考えられた。

Kovar 合金は鉄、ニッケル、コバルトの合金であるので、構成元素それぞれの単体の陽極接合継手に逆電圧を加えたときの反応を知るため、Kovar 合金の表面にそれぞれの金属を RF スパッタで製膜した表面とガラスを陽極接合し、その継手に逆電圧を加える実験を行った。Fig. 5 に、 $T_b = 613\text{ K}$ 、 $V_b = 500\text{ V}$ 、 $t_b = 300\text{ s}$ で接合した Kovar 合金の継手および Kovar 合金の表面に成膜した鉄単体の継手に、 $T_r =$

Fig. 6 Reaction layer at anodically-bonded interfaces. TEM bright-field image of iron/glass interface (a) and chemical compositions at the positions indicated by corresponding letters in a (b), and bright-field image of Kovar alloy/glass interface (c) and chemical compositions at the positions indicated corresponding letters in c (d). Chemical compositions were analyzed by EDS.

Fig. 7 Effect of application of reverse voltage on reaction layer at anodically-bonded interface of iron to glass. TEM bright-field images of as-bonded interface (a) and interface receiving reverse voltage, and EDS spectra from iron precipitate (c) and from complex oxide layer other than the precipitate (d) in b.

Fig. 8 Effect of application of reverse voltage on anodically-bonded interfaces. Joint of cobalt as-bonded (a) and after application of reverse voltage (b), and joint of nickel as-bonded (c) and after application of reverse voltage (d).

613 Kで逆電圧 $V_b = 500$ Vをそれぞれ600 sと2400 sにわたって印加したときの接合界面の変化を示す。接合ままではいずれの継手も接合界面のほぼ全体が密着しているが（Fig. 5(a), (c)）、Kovar合金の継手では600 sの逆電圧印加で主に界面中央部に剥離が生じたものが（Fig. 5(b)）、成膜した鉄単体の継手では2400 sの逆電圧印加でも剥離が生じなかった（Fig. 5(d)）。この違いの原因を探るため接合ままの界面をTEM観察すると、鉄の継手ではKovar合金の継手と比べて界面のFe-Si非晶質複合酸化物層がより厚く成長しているのが観察された（Fig. 6）。また鉄単体の継手で逆電圧印加による接合界面微細組織の変化を観察すると、接合で生じた複合酸化物層中に逆電圧印加によって接合界面に移動してきたNaが分布し、複合酸化物層中のFeがNaによって還元されて生じたと考えられる α 鉄の微粒子が存在するのが観察された（Fig. 7）。このことから、鉄単体の継手では厚く成長した複合酸化物層がNaの濃縮による剥離の進

行を抑え、それに対してKovar合金の継手では、Feの優先的な酸化によってKovar合金の接合界面近傍に生じるFe濃度の低下した層がそれ以上の複合酸化物層の成長を妨げたため逆電圧印加による剥離が生じたと考えられた。

Kovar合金にRFスパッタで成膜したコバルト単体、ニッケル単体の継手ではいずれでも逆電圧印加による接合界面の剥離が生じた。Fig. 8に $T_b = 613$ K、 $V_b = 500$ V、 $t_b = 300$ sで接合したコバルト単体の継手（Fig. 8(a)）に $T_r = 613$ K、 $V_r = 500$ V、 $t_r = 1200$ sで逆電圧を印加したときの（Fig. 8(b)）、また $T_b = 613$ K、 $V_b = 500$ V、 $t_b = 600$ sで接合したニッケル単体の継手（Fig. 8(c)）に $T_r = 613$ K、 $V_r = 500$ V、 $t_r = 1200$ sで逆電圧を印加したときの（Fig. 8(d)）接合界面の剥離の進行を示す。 $T_b = 613$ K、 $V_b = 500$ V、 $t_b = 600$ sで接合したニッケル単体の継手の接合界面をTEM観察したが、鉄の継手で見出されたような明りょうな酸化物反応層は観

Fig. 9 TEM micrograph of anodically-bonded interface of nickel to borosilicate glass.

Fig. 10 Anodically-bonded interface of silicon to borosilicate glass Corning 7740 (a) and Matsunami #700 (b) receiving reverse voltage.

察されなかった (Fig. 9)。

シリコンを Corning 7740 と Matsunami #700 の 2 種類のホウケイ酸ガラスと陽極接合した継手に逆電圧を印加すると、接合界面にそれぞれ様子の異なる変化が生じた。接合はともに $T_b = 563 \text{ K}$ 、 $V_b = 500 \text{ V}$ 、 $t_b = 400 \text{ s}$ の条件で、逆電圧印加は $T_r = 563 \text{ K}$ 、 $V_r = 500 \text{ V}$ 、 $t_r = 500 \text{ s}$ の条件で行った。Corning 7740 の継手では接合界面に多数の褐色の斑点が生じ、それらの斑点の多くはガラスの亀裂を伴っていた (Fig. 10(a))。接合界面の断面を EPMA で観察すると、褐色の斑点の部分では界面に Na が強く濃縮しているのが見出された。Matsunami #700 の継手ではこのような斑点は生じず、接合界面全体が淡黄色に変色した (Fig. 10(b))。接合界面断面の EPMA 観察では界面全体に Na の濃縮が観察された。逆電圧印加後のそれぞれの継手を水に浸漬したところ、接合界面全体が黄変した Matsunami #700 の継手では界面全体で、褐色の斑点が生じた Corning 7740 の継手では接合界面の周縁で変色部が水に接したところのみで剥離が生じた。同じシリコンの陽極接合継手でも、ガラス側を Matsunami #700 とした継手では逆電圧印加によって接合界面に移動し

た Na が界面にはほぼ一様に分布したのに対し、Corning 7740 を用いた継手では Na が界面の一部に集中し、その部分でガラスの亀裂などを生じたものと考えられた。

このように、陽極接合継手への逆電圧の印加は接合界面へのアルカリイオンの濃縮を引き起こし、継手材料によって界面の剥離、変色、耐水性の低下などの種々の欠陥をもたらすことが明らかになった。

逆電圧印加による接合界面へのアルカリイオンの濃縮によって生じる継手欠陥の発生を抑制するため、ガラスの接合面近傍のアルカリイオンを、アルカリイオン同様にガラス中で動きやすい Ag、Cu のイオンで置換したガラスを陽極接合に用いることを試みた⁷⁾。接合面から表層部、深さ $10 \mu\text{m}$ 程度の範囲のアルカリイオンを Ag イオンで置き換えたガラスは元のガラスと同様の陽極接合性を示した。また、Ag、Cu によるイオン置換を行ったガラスの陽極接合継手に逆電圧を印加すると、接合界面に濃縮するイオンはアルカリイオンではなく Ag、Cu のイオンになるので接合界面近傍のガラス中にこれらの金属の微細な析出物が形成されたが、それに伴って接合界面の剥離やガラスの亀裂等の継手欠陥が生じることはなかった。また継手の耐水性の低下も生じなかった。

2.3 金属ガラスの陽極接合

近年研究が進んでいる金属ガラスには、高い強度、小さなヤング率、高い耐食性など従来の結晶性の金属材料では得がたい優れた特性がある。また等方的で均一な性質を示すため、転写加工やビーム加工による精密微細加工を適用しやすい。これらの利点を生かした金属ガラスの応用対象として、従来はシリコンなどの材料で製作されている圧力センサ等の各種センサ類が考えられる⁸⁾。従来からその種の素子の封止技術として、精密接合に適しており真空封止もできる陽極接合が広く用いられている。従って金属ガラスのセンサ類への応用を実現するには金属ガラスにも陽極接合を適用できることが望ましい。そこで金属ガラスの陽極接合性を確かめるため Zr 基金属ガラス $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ とケイ酸ガラスとの陽極接合を試みた⁹⁾。

用いた Zr 基金属ガラスの線膨張率は室温付近で $10 \times 10^{-6} / \text{K}$ の程度と報告されている¹⁰⁾。そこでこれと接合するケイ酸ガラスにはこれに近い線膨張率 ($8.7 \times 10^{-6} / \text{K}$) を持つソーダライムガラスを選択した。Zr 基金属ガラスは厚さ 2 mm の板を 10 mm 角に、ソーダライムガラスは厚さ 1.3 mm の板を 25 mm 角に切断し、いずれも接合面は研磨紙による機械研磨ののち、ダイヤモンドペーストによるバフ仕上げで平坦な光沢面に仕上げた。Fig. 11 に $V_b = 500 \text{ V}$ で、接合温度と電圧印加時間を変えて接合した継手の外観を示す。 $T_b = 423 \text{ K}$ から 623 K の範囲でほぼ接合界面全体が密着した継手が得られた。接合温度が高くなると接合界面の変色が強くなる傾向が見られた。これは金属ガラスの成分元素が

Fig. 11 Appearances of anodically-bonded interfaces of Zr-based metallic glass to soda-lime glass.

Fig. 12 Crack in glass in anodically-bonded joint of Zr-based metallic glass to soda-lime glass. Low magnification image (a) and high magnification image (b).

酸化されたためだと考えられる。接合界面の密着は得られたものの、得られた全ての継手でガラスに亀裂が生じているのが観察された。 $T_b = 573$ K、 $V_b = 500$ V、 $t_b = 1200$ s で接合した界面の周縁部を Fig. 12 に示す。これは金属ガラスとソーダライムガラスの線膨張率のマッチングが十分でなく、接合後の冷却中に生じる熱応力がもっとも集中する接合界面周縁部の角の位置でソーダライムガラスが割れたものと考えられた。亀裂の発生はしかし、接合界面が、熱応力が生じてもそこで剥離するのではなく母材が壊れる程度の強度を有していることも示している。接合した金属ガラスが金属ガラスとしての性能を発揮するためには、接合のプロセスで金属ガラスが結晶化することなく非晶質の状態を保たなくてはならない。接合中の結晶化の有無を確かめるため、 $T_b = 573$ K、 $V_b = 500$ V、 $t_b = 1200$ s で接合した界

Fig. 13 Anodically-bonded interface of Zr-based metallic glass to soda-lime glass. TEM bright-field image (a) and SAD patterns from positions indicated by corresponding letters in (b)-(e).

面近傍の微細組織を TEM 観察した (Fig. 13)。金属ガラスとソーダライムガラスの界面には反応層が見られるが、それ以外の金属ガラス部分は均一なコントラストを示しており、そこから得られた SAD 図形は非晶質を示すハローパターンで結晶質からのシャープな回折スポットは見出されなかった (Fig. 13(b))。陽極接合の接合温度は用いた金属ガラスの結晶化温度より十分に低いので、金属ガラスの再結晶は生じなかったものと考えられた¹⁰⁾。ソーダライムガラス中には何層かコントラストの違う部分が見られたが、それらの部分から得られた SAD 図形はいずれも非晶質のハローパターンであり、ソーダライムガラスの結晶化や析出物の出現は見出されなかった (Fig. 13(c)-(e))。コントラストの違いは陽極接合中に生じたイオンの移動によって生じた局所的な組成の違いを反映している。接合界面をよりくわしく観察した結果を Fig. 14 に示す。界面上には、金属ガラスに接した不均一なコントラストを示す厚さ約 20 nm の層と、ソーダライムガラスに接したほぼ均一なコントラストを示す厚さ約 40 nm の層の 2 つの反応層があった (Fig. 14(a))。これらの層を含む部分から得た SAD 図形 (Fig. 14(e)) には非晶質のハローと結晶質のシャープな回折スポットが含まれていたが、結晶質の回折スポットを用いて得た暗視野像中で明るく見えたのは金属ガラスに接した層の一部であり (Fig. 14(b)-(d))、これと EDS 分析 (Fig. 14(f)) の結果から、金属ガラスに接した層は金属ガラスの全ての構成元素を含む結晶質の酸化物、ソーダライムガラスに接した層は Cu が欠損した非晶質の酸化物であることがわかった。

Zr 基金属ガラスとソーダライムガラスとの陽極接合で

Fig. 14 Reaction products at anodically-bonded interface of Zr-based metallic glass to soda-lime glass. TEM bright-field image (a), dark-field images taken by reflections indicated by corresponding letters in e (b)-(d), SAD pattern from bond interface in a (e), and chemical compositions at positions indicated by corresponding numbers in a (f). Chemical compositions were analyzed by EDS.

は接合界面の周縁部からソーダガラス内部に亀裂が生じたが、同じ Zr 基金属ガラスの陽極接合で、ケイ酸ガラス側の材料にソーダ石灰ガラスより少し線膨張率の大きいものを用いることでケイ酸ガラスの亀裂のない継手を得ることができた。 $T_b = 523$ K、 $V_b = 500$ V、 $t_b = 300$ s で接合したソーダアルミノケイ酸ガラス Matsunami 801 (線膨張率 10.7×10^{-6} /K) の継手、 $T_b = 563$ K、 $V_b = 500$ V、 $t_b = 300$ s で接合したソーダカリガラス Matsunami 7622 (線膨張率 12×10^{-6} /K) の継手の外観を Fig. 15 に示す。Matsunami 801 の継手は接合界面全体が密着しており (Fig. 15(a), (b))、7622 の継手は周縁部にわずかに未密着部が残っているが (Fig. 15(c), (d)) いずれの継手でもガラスの亀裂は生じていない。

3. おわりに

以上、著者らがこれまでに行ってきた陽極接合に関する研究をいくつか紹介した。

陽極接合にはその接合のメカニズムにまだ十分わかっていない部分が残っている。例えば、一般に接合を行うには材料の接合面の汚染層を除去して、得られた新鮮表面同士を原子レベルで密着させなくてはならないとされているが、陽極接合には汚染層の除去で新鮮表面を得る過程がなく、研磨などで仕上げた表面同士を接触させるだけである。それにもかかわらず多くの場合力学試験では接合界面ではなくガラス内部で破断が生じる強い継手が得られる。また陽極接合では導体材料の接合面がガラス側から供給される酸素と反応することで接合が完成するとされているが、こ

Fig. 15 Appearances of anodically-bonded joints of Zr-based metallic glass to soda-alumino silicate glass Matsunami 801 (a), (b) and soda-potash silicate glass Matsunami 7622 (c), (d).

のとき生じる酸化物の役割も明らかでない。これらは全て接合界面の微細組織の構造とその形成に関わる問題であり、今後解明を進めていきたいと考えている。

実用的には、陽極接合は材料の変形をほとんど伴わないため接合面の仕上げなどに対する要求が厳しく、精密接合の有力な手法とはいうものの逆に言えば現在のところ精密接合にしか使えない方法とも言える。この点を克服し、また適用できる材料の範囲を広げられれば、簡単な方法でガラスと導体の強固な継手が得られる陽極接合は今後さらに応用の対象を増やしていけるのではないかと考えている。

謝 辞

金属ガラスの陽極接合の研究は、「3 大学 3 研究所連携 金属ガラス・無機材料接合技術開発プロジェクト」の一環として行われたものであり、用いた金属ガラス材料は東北大学 金属材料研究所からご提供いただいた。ここに感謝の意を表する。

引用文献

- 1) G. Wallis and D. I. Pomerantz: J. Appl. Phys., 40(1969), p3946-3949
- 2) K. Hiller, R. Hahn, C. Kaufmann, S. Kurth, K. Kehr, T. Gessner, W.

- Doetzel, M. Wiemer and I. Schubert: Proc. SPIE - The International Society for Optical Engineering, 3878(1999), p58-66
- 3) D. E. Carlson, K. W. Hang and G. F. Stockdale: J. Amer. Ceram. Soc., 55(1972), p337-341
- 4) M. A. Morsy, K. Ikeuchi, M. Takahashi and M. Ushio: ASM Proc. the International Conference: Trends in Welding Research, 1998, p251-256
- 5) M. Takahashi and K. Ikeuchi: ASM Conference Proc. Joining of Advanced and Specialty Materials, 2001, p61-68
- 6) M. Takahashi, H. Yasuda and K. Ikeuchi: Solid State Ionics, 172(2004), p335-340
- 7) M. Takahashi and K. Ikeuchi: Proc. the 3rd International Brazing and Soldering Conference, 2006, p60-66
- 8) 井上 明久：七十七ビジネス情報 1007 年夏季号 (No. 38), 2007, p18-27
- 9) M. Takahashi, K. Ikeuchi, H. Kimura and A. Inoue: Trans. JWRI, 38(2009), p25-29
- 10) T. Terajima, K. Nakata, H. Kimura and A. Inoue: Mater. Trans., JIM, 50(2009), p1322-1325