CO₂ レーザによる低融点ガラス微粒子生成*

廣松邦明** 伊藤和弘*** 黒岩 裕*** 比田井洋史† 戸倉 和††

Low Melting Temperature Glass Nano-Particle Generation by CO₂ Laser Irradiation

Kuniaki HIROMATSU, Kazuhiro ITOH, Yutaka KUROIWA, Hirofumi HIDAI and Hitoshi TOKURA

We have successfully demonstrated a method to produce glass nanoparticles by a continuous-wave (CW) CO₂ laser beam. Three types of glass composites were selected and generated glass nanoparticles exhibit lower melting temperature compared with bulk glass. To understand the mechanism of those particle size variations, we have simulated glass temperature and discussed on the strong relationship between glass transition temperatures and melting temperature of generated glass nanoparticles. Regarding melting temperature of glass particles, we investigated the cooling speed, fictive temperature of particles and the effect of the diffusion of water from increased surface area. Ejected particles collected were analyzed by scanning electron microscopy to determine particle sizes and evaluated the melting temperatures by differential thermal analysis. The measured mean particle diameters were 38, 141 and 222nm, and the differences of melting temperature between bulk and nanoparticles were 162, 46 and 3°C respectively.

Key words: glass, low melting temperature, size, nanoparticle, laser

1. はじめに

低融点ガラスの粉体は、焼成用として、ブラウン管、プラズマディスプレイやフィールドエミッションディスプレイなどの電子表示部品容器の封止に用いたり、ガラスやセラミックスの基板の上に被膜を形成したりする為に幅広く用いられてきた¹⁾。

上記用途に用いられる低融点ガラスの焼成温度は、工程上低いほうが有利である場合が多い。たとえば、高温で焼成すると、ガラス基板に歪みを生じたり、封止する電子部品の特性に悪影響を与えたりする場合がある。このようなリスクを低減するために、ガラスの焼成温度は低い方がよいことが一般的に知られている²⁾。

しかし、組成を調整して低融点化すると、本来備えていたガラス本来の特性を維持することは難しい。たとえば、低融点化に効果のある成分を増やした組成にすると、耐水性や耐薬品性の低下や、光学特性の低下を引き起こすことがある。また、これら弊害を引き起こさずに低融点化を実現出来る為に、従来広く使われてきた鉛含有のフリットは、環境規制の観点から使用しないことが強く望まれている³⁾。

一方で、金属材料や酸化物材料の世界では、粒子のサイズを微小化することによる新たな機能性の発現が注目を集めている。特にナノスケール金属微粒子の低融点化についてはその発見以来、応用分野も広く数多くの報告がされている⁴⁾⁵⁾。

これら微粒子の生成方法としては、気相合成法として金属塩化物などの気体原料を火炎中あるいはプラズマ中などの高温条件下で直接化学反応させる手法の他、加水分解させる方法、さらにはレーザを用いる等の手法が提案されている⁶⁾。

ガラス材料特有の課題として、ガラスは金属や金属酸化物とは異なり、多成分系材料であることから、気相合成法では原料の反応速度やガスの蒸気圧が異なるため微粒子の組成の制御が難しくなることが挙げられる。また、ゾルゲル法は、各原料成分の加水分解速度が異なるため、組成が限定されてしまう難点があり、その実現は容易では無い。

このような背景に対して、本研究ではバルクのガラスフリットと比較して、より低融点のガラス微粒子を得ることを目的とし、レーザによるガラス微粒子生成の可能性について調査を行い、生成された微粒子の観察及びそのサイズについて考察した。次に、得られた微粒子について低融点化の特性評価を行い、その結果について考察した。

2. 実験方法

ガラス試料の作製にあたり、本研究に適したガラス組成として、表1に示す3種のガラス組成を選択した。選定は、急冷による結晶化や高温での揮発による組成変動が生じにくい安定なガラスであることを前提に行い、低融点化が困難なシリカ成分の多い組成 (Sample1)、フリットに用いられる一般的な組成 (Sample2)、低融点化組成として知られている TeO₂ 系組成 (Sample3) をそれぞれ代表する組成として選択した。

レーザ照射ターゲットとなるバルク試料は、坩堝で必要な原料を溶解し、ガラスのブロックを作製した後、約 1cm×1cm×5mm のサイズに切断加工する手順で作製した。次に、このバルク試料を容量 70ml のガラス瓶の中へセットし、瓶の開口部に蓋かつ窓の機能を共に持つ材料として、シリコンウエハを選択し、開口部を閉じた。これらのバルクサンプルに対し、焦点距離 50mm の ZnSe 製集光レンズを用いてサンプル表面にフォーカスを合わせた CO₂ レーザ (Coherent Inc., LC-50) を照射した。実験装置を図1に、実験条件を表2に示す。レーザ光照射は大気圧下で行い、そのときの室温は約 25°C、露点は約 12.5°C、さ

* 原稿受付 平成 22 年 10 月 12 日

** 正 会 員 旭硝子(株) (神奈川県横浜市鶴見区末広町 1-1)
東京工業大学大学院 (東京都目黒区大岡山 2-12-1)

*** 旭硝子(株) (神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1150)

† 正 会 員 千葉大学 (千葉県千葉市稲毛区弥生町 1-33)

†† 正 会 員 東京工業大学大学院

Table 1 General compositions of the glass samples (mol%)

Composition	Sample 1	Sample 2	Sample 3
SiO ₂	66.2	21.2	
B ₂ O ₃	7.6	31.6	28
ZnO		21	24
Al ₂ O ₃	11.3	4.2	
MgO	5.3		
CaO	4.7		
SrO	4.9		
BaO		11.2	
Bi ₂ O ₃		3.1	1
TeO ₂			47
Li ₂ O		6.4	
Na ₂ O			
CeO ₂		0.5	
CuO		0.9	
CoO		0.1

Fig.1 Schematic drawing of laser irradiation

Table 2 Irradiation conditions

Laser	CO ₂ laser (Model: Coherent Inc. LC-50)
Wavelength	10.6 μm
Power	5 W (at glass surface)
Beam size	4mm (at focal lens)
Beam mode	TEM ₀₀ (>98%)
M ²	< 1.2
Glass sample	Sample1, 2, 3
Size	10 mm×10mm×5mm
Focal Distance	50mm
Ambient conditions	Atmospheric pressure Room temperature: 25.0℃ Due point: 12.5℃

らに試料位置でのレーザーパワーは 5W に調整した。
レーザーを照射後、瓶のシリコンウエハ窓を外してガラスのバルクサンプルを取り出し、スクリュー栓を用いて封をして、ガラス微粒子を保管した。これらサンプルに対し、に試料に対し、得られた微粒子の粒径と形状を観察することを目的に SEM 観察を行い、バルクおよび得られた微粒子の融点を確認することで低融点化の効果を確認することを目的に示差熱分析 (DTA) 測定を行った。

3. 結果および考察

3.1 サイズ評価

3.1.1 実験結果

実験に用いた 3 種の試料から生成されたガラス微粒子の同一倍率で撮影した SEM 像を図 2 に示す。ガラス微粒子の平均粒系は、同画像より粒子 100 個の直径を測定し平均することで算出し、その結果を表 3 に示す。またここで示したガラス転移温度 (T_g) は熱膨張法 (JIS R 3103-3:2001) による測定結果である。
得られたガラス微粒子の形状はほぼ真球状であり、図 3 に示すヒストグラムから、それぞれの試料において粒径が揃っていることが確認できる。このことから、ガラス微粒子の発生機構については熱的かつ流体力学的なプロセスに因るものであると推定できる。

3.1.2 温度場計算

ガラス微粒子生成現象の理解を深めるため、1 次元熱伝導解析により、ガラスの時間的、位置的温度プロファイルの確認を式(1)を用いて行うこととした。

$$c\rho\frac{\partial}{\partial t}T(t,x)=k\left[\frac{\partial}{\partial x^2}T(t,x)\right]+Q(t,x)$$
 (1)

ここで、 x : ガラス表面 (レーザー照射側) からの距離、 c : 比熱、 k : 熱伝導率、 ρ : 密度、 Q : レーザによるエネルギーである。ガラスの物性は代表的なソーダライムの値を使用し、温度によらず一定とした、計算に使用した値はそれぞれ $c=750\text{J/Kg}\cdot\text{K}$ 、 $k=1\text{W/m}\cdot\text{K}$ および $\rho=2500\text{kg/m}^3$ である。
また、放射については考慮せず、ガラス内部の熱伝導のみを計算した。ガラス厚みは 1mm、初期条件温度は 300K とし、裏面には断熱境界条件を与えた。レーザー光はガウスビームと仮定し、光学計算の値からスポット径を 170μm、 Q はレーザー出力とスポット径から求められた平均フルエンス 22.4kW/cm² を採用した。使用した波長領域に対するガラスの透過率は 0 と、レーザーは表面の要素において全て吸収されると仮定し計算を行った。

Fig.2 SEM image of generated glass nano-particles (a) Sample1, (b) Sample2 and (c) Sample3

Table 3 List of generated glass particle size and glass transition temperature

	Sample1	Sample2	Sample3
Glass transition temp. (T_g)	743 °C	486 °C	300 °C
Generated glass particle size	38 nm	141 nm	222 nm

Fig.3 Particle size distribution histograms for sample 1, 2 and 3 **Fig.4** Time dependence of calculated (a) surface temperature and (b) depth that reached glass melting point at 1500 °C

解析結果から得られた、ガラスの表面温度の時間推移と、ソーダライムガラスの融点 1500°C (粘性が 10Pa・s 時の温度) に達した深さの時間変化をグラフ化したものを図 4 に示す。ガラスは熱伝導率の低い材料である為、その表面が局部的に加熱され、内部温度が遅れて上昇する傾向が確認できる。レーザ照射開始後、約 70μs 経過した時点でガラス表面温度は融点を超えているが、1ms 経過時点でもその深さが約 30μm までしか達していないことが分かる。これにより表面近傍の温度のみが効率的に上昇し、結果としてガラスのアブレーションが効率的に起きたと考えられる。

Fig.5 Effect of glass transition temperature on the size of generated glass particles

3.1.3 微粒子サイズに関する考察

実験結果および数値計算の結果から、従来の研究で考えられてきたレーザアブレーションのメカニズムは数多く存在するが、今回確認されたガラス微粒子の生成は、i) ガラスが溶融・蒸発し、その後衝突・凝集を繰り返した。あるいは、ii) 溶融状態のガラスがその急速加熱による圧力上昇または融液中に気泡が発生したことにより爆発し飛散した。さらには、iii) この両者が混在したプロセスであったことが予想される⁷⁸⁾。

得られたガラス微粒子のサイズを決定するメカニズムに関する理解を深めるため、ガラスの熱的物性を代表する値として T_g を選択し、3 種の試料の T_g と生成された微粒子サイズの間関係を確認したところ、図 5 に示すように非常に高い 1 次関数との相関がみられることが確認された。

これまでに報告されているレーザによる金属および金属酸化物の微粒子生成に関する報告からは、それら材料の融点と得られた微粒子のサイズに相関は確認されていない⁶⁹⁾。一方、微粒子の気相合成に関する研究では、その合成される微粒子のサイズは冷却速度に依存し、冷却速度が速いほど小さい微粒子が生成されるという報告もある¹⁰⁾。そこで、微粒子の生成過程では、蒸発または飛散した物質が衝突を繰り返すことにより粒子のサイズを変化させていると考えられることから、その衝突確率を変化させる因子となりうる冷却速度および蒸発・飛散する物質の量に着目することが重要と考えた。

本研究で実施した実験条件では、ガラス微粒子の冷却速度はその蒸発あるいは融液の飛散が高温で起きるほど周囲の環境温度との差が大きくなることにより早くなる。一般的に T_g の高いガラス組成は、融点も高いため、冷却速度が上昇し、よりサイズの小さなガラス微粒子が生成されたと推定できる。また、3 種のガラスに対し、同じ出力のレーザ光を照射したことから、アブレーションされた際に発生する蒸気あるいは融液の飛散量は、 T_g の高いガラス組成ほど少なくなり、結果として微粒子の衝突頻度が低下し、得られた微粒子のサイズが小さくなったと考えることもできる。すなわち、i) ii) どちらのプロセスを経た場合でも同様に T_g が高いほど小さい微粒子が得られると考えられる。

3.2 低融点化の評価

3.2.1 実験結果

低融点化の評価を行うにあたり、DTA を用いてバルク状態および得られた微粒子の示差熱分析を行った。測定の温度範囲は、室温~800°C であり、試料 12~22mg を白金パンにいれ、昇温速

Fig.6 Differential thermal analysis result of sample 2

Fig.7 Relationship between the particle size and difference of the melting temperature

度 10°C/min で測定した。示差熱分析で観察される T_g より高温で最初に吸熱がはじまる温度を、「収縮開始温度」と定義し融点の代わりに議論する対象の温度とした。

また、比較のために、それぞれの試料について、平均粒径が数ミクロン以上の従来のガラスフリットを作製し、収縮開始温度を測定した。参考の為、図 6 に試料 2 の組成を有するガラス微粒子集合体と、従来のバルク状のガラスフリットとの示差熱分析結果を示す。図 6 中のプロットは、それぞれガラス微粒子、従来のガラスフリットの示差熱曲線であり、微粒子 sh, フリット sh はそれぞれの収縮開始温度を示す矢印である。このようにして得た試料 1~3 の収縮開始温度について、ガラス微粒子を T_{np_melt} , 従来のバルク状のガラスフリットを T_{bulk_melt} と定義し、その差 ΔT をガラス微粒子のサイズに対してグラフ化した結果を図 7 に示す。

ガラス微粒子のサイズ 222nm では収縮開始温度の変化は 3°C であり無視できる程度であるが、141nm で 46°C, さらに 38nm においては 162°C の大幅な低下が確認された。従来から知られている金属微粒子で観察される融点の変化は、当初表面エネルギーの増大により起きると説明されていた。しかし近年はサイズの微小化に伴い隣合う原子の数が減ることによって融点の低下が引き起こされることがシミュレーションと実験結果を比較することにより確認されている。また解析モデルとして、粒子全体が同じ温度で同時に溶けるのではなく、表面から液体化が進み徐々に全体に拡がるという考え方を基にした新たなモデルも提案されている。ただし、これら金属微粒子に関する研究では、一般的に 10nm 程度以上のサイズでは低融点化が起きな

い為、今回得られた結果は他のメカニズムによるものである可能性が高い⁴⁵⁾¹¹⁾。そこで、i) ガラス組成の影響、ii) 仮想温度の影響、iii) 表面における水の影響の 3 つを考えた。

はじめにガラス組成の影響について考えてみる。例えばシリカ成分が多く含まれる試料 1 は融点を下げる為に B_2O_3 を含有しているが、 B_2O_3 は溶融時に最も揮散しやすい材料であり、仮に組成変更が起きた場合 B_2O_3 の含有量が減少し融点は上がることが予想される。また、組成分析を行う為には、得られた微粒子を再溶融しバルク化することが必要であるが、時間をかけた溶融プロセスを経ることで組成変更が起きないとは保証できない。一方、いずれの試料も得られた微粒子の形状は真球状であり、結晶化が起きていないことから組成変更の起きた可能性は低いと考えられる。以上の理由から、ii) および iii) について考察を進めることとした。

3.2.2 仮想温度の影響

微粒子生成時の温度履歴が非常に高温状態から急激に室温近くまで冷却されることにより、微粒子の仮想温度が上昇した可能性について調査した。ガラスの仮想温度とは、その状態を示す温度のことである。たとえばガラスの仮想温度が高い状態とは、冷却速度が速いほど高温状態の構造を維持したままガラス化され、その特性も高温状態と同等の値を示す状態を言う¹²⁾。つまり、仮想温度の高い試料ほど粘性が低く、低温で流動を開始することになることから、ガラス微粒子の低融点化に影響を及ぼしている可能性は高いと考えられる。そこで、得られた微粒子の冷却速度と緩和時間を比較することで、仮想温度上昇に与える微粒子サイズの寄与度を確認することを考えた。

仮に粒子の温度は全体に均一であると仮定すると、粒子と大気中雰囲気との熱伝達は式(2)によって求められる。

$$m_p C_p \frac{dT_p}{dt} = h A_p (T_{air} - T_p) \quad (2)$$

ただし、 m_p は粒子質量 Kg, C_p は粒子の比熱 J/Kg · K, T_p は粒子温度 K, A_p は粒子表面積 m², T_{air} は雰囲気温度 K, h は式 (3) から求められる対流熱伝達係数である¹³⁾。

$$N_u = \frac{h d_p}{k_{air}} = 2.0 + 0.6 Re^{1/2} Pr^{1/3} \quad (3)$$

ここで、 d_p は粒子直径 m, k_{air} は空気の熱伝導率 W/m · K, Re は粒子直径と粒子-空気間の相対速度によるレイノルズ数, Pr は空気のプラントル数である。

粒子の冷却速度に着目し上記 2 式を確認すると、式(2)左辺にある m_p は粒子の質量であり、粒子径の 3 乗に比例する、また右辺にある h は式(3)より導出され、粒子径に反比例し表面積は 2 乗に比例する。結果として、粒子の冷却速度 dT_p/dt は粒子径の 2 乗に反比例することになる。それに対し、 Re や Pr は冷却速度に与える影響が小さいこと、また雰囲気温度は同条件で実験しているため同等と考え、レーザアブレーションにより生成したガラス微粒子の冷却速度は、その粒子径によって決まることが分かる。

粒子の温度が融点 1500°C で飛散した後、10°C 低下するのに必要な時間を、 $Re=1$, $Pr=1$ と仮定し、 $k_{air}=0.026$ W/m · K (25°C) を用いて計算すると、粒子径 222nm の場合で約 1.5ns, 141nm では 0.62ns, さらに 38nm の時は 0.045ns と見積もることができる。

一方ガラスの仮想温度は、緩和時間を考慮することで議論できる。ここでいう緩和時間とはガラスに応力が加わった際に、

その応力を $1/e$ のレベルまで開放するのに必要な時間のことを意味しており、次式で表せる。

$$\tau_T = \frac{3\eta_T}{E} \quad (4)$$

ここで、 τ_T は温度 T における緩和時間 s 、 E はガラスのヤング率 Pa 、 η_T は温度 T における粘性 $Pa \cdot s$ である¹²⁾。

ソーダライムガラスを仮定し、その融点 $1500^\circ C$ における粘性 $10 Pa \cdot s$ と、ガラスのヤング率 $71.5 GPa$ を用いて緩和時間を計算する。ガラスのヤング率は温度依存性が小さくまた高温での測定も困難であることから室温での測定値を使用した。得られた緩和時間は、 $0.42 ns$ となり、先に求めた冷却速度と比較し、その時間オーダーは微粒子サイズ $141 nm$ の場合と同程度であることが確認できる。構造緩和の理論より、緩和時間が冷却にかかる時間に比べて大きい場合は、緩和が進まず冷却開始温度よりも仮想温度が高くなることを意味することから、ガラス微粒子のサイズが $150 nm$ 程度以下である場合は、仮想温度が融点近くまで上昇することがこの計算から確認でき、収縮開始温度の低下に対する ii) 仮想温度の寄与度は大きいと判断できる。

3.2.3 表面における水の影響

サイズが微小化した際に発現するガラスの特異な現象について、純粋な SiO_2 に関する微粒子および薄膜の粘性に関する研究が有り、 SiO_2 表面における水の含有量が粘性に大きく寄与するという報告がなされている。その報告によれば、粒子径 $100 nm$ 程度以下から粘性の低下が起こり、径の減少と粘性の低下は線形の関係を持つことが、粒径と緩和時間の変化を比較することにより確認されている¹⁴⁾。本実験は温度、湿度共に制御された室内で実施しているため、純粋にサイズ変化による緩和時間の変化を比較することで、同様な評価を行うことが可能となる。そこで、バルク状態での収縮開始温度 T_b と微粒子の収縮開始温度 T_p における構造緩和時間の変化を比較することを考えた。構造緩和時間算出に必要なガラスの粘性式にはソーダライムガラス (NBS710) にフィッティングされたアレニウス式を用いることにした¹²⁾。

$$\ln \eta = -58.99 + 73658 / T \quad (5)$$

ここで、 T は絶対温度 K である。厳密には、3種のガラスはそれぞれ異なる粘性曲線を持つため、異なる粘性式を用いるべきではあるが、アレニウス式で現れる粘性式の傾きは組成依存性が低いと同一式を使用することとした。

式(5)を用いて、3種のガラスサイズ $222 nm$ 、 $141 nm$ 、 $38 nm$ における緩和時間の変化を評価するため、バルク状態の緩和時間を τ_b 、微粒子状態の緩和時間を τ_p とし、微粒子のサイズと τ_b/τ_p を比較した (図8)。この両者については良い相関が見られるものの、その相関係数は 0.91 程度であり、 SiO_2 で確認されている結果と比較するとその相関は弱い。また、低融点化の起きる粒子径を比較すると水の影響を考えた場合は $400 \sim 500 nm$ 程度より起きているのに対し、本実験では $222 nm$ では変化が見られなかったことから、微粒子表面への水の拡散が収縮開始温度の低下に与えた影響は限定的であると考えられる。

これらの結果から、レーザアブレーションによって得られたガラス微粒子の低融点化は、ii) その急激な冷却により仮想温度が大幅に上昇したことが主たる要因であり、iii) 表面積が増大することによりガラス表面近傍での水分による粘性低下の効果は限定的であると結論付けることが出来る。

Fig.8 Dependence on the particle size for structural relaxation time

4. ま と め

本研究では CO_2 レーザによるガラス微粒子の生成可能性について調査を行い、3種の試料から得られたガラス微粒子のサイズを確認した。さらに、ガラス微粒子の低融点化の程度を確認し、以下のような結果を得た。

- (1) 3種のガラス組成を用いてそれぞれ $38 nm$ 、 $141 nm$ 、 $222 nm$ のサイズを持つガラス微粒子の生成に成功し、 T_g が高い試料ほど微粒子のサイズは小さくなり、この両者に非常に高い相関があることが確認できた。
- (2) ガラス微粒子の生成メカニズムは、そのサイズ、形状及び熱伝導計算結果から熱的・流体力学的に説明でき、冷却速度がその粒子径決定に最も寄与した可能性が高い。
- (3) ガラス微粒子は、バルク状態に比べて低融点化することが確認できた。特に、粒子径 $38 nm$ の試料では $162^\circ C$ という収縮開始温度の大幅な低下が確認できた。
- (4) ガラス微粒子の低融点化は、非常に速い冷却速度による仮想温度の上昇が主たる要因であると考えられる。

参 考 文 献

- 1) K. Maeda and T. Manabe: Glass Substrate and Related Glass Materials for PDPs, NEW GLASS **12**, 2 (1996) 27 (in Japanese).
- 2) R. Knechtel: Glass frit bonding: An universal Technology for Wafer Level Encapsulation and Packaging, Microsyst. Technol. **12**, 1-2 (2005) 63.
- 3) R. Morena: Phosphate Glasses as Alternatives to Pb-based Sealing Frits, J. Non-Cryst. Solids **263**, (2000) 382.
- 4) P. Buffat and J.-P. Borel: Size Effect on the Melting Temperature of Gold Particles, Phys. Rev. A **13**, 6 (1976) 2287.
- 5) S. H. Ko et al.: Direct Nanoimprinting of Metal Nanoparticles for nanoscale Electronics Fabrication, Nano Lett. **7**, 7 (2007) 1869.
- 6) M. Kato: Preparation of ultrafine Particles of Refractory Oxides by Gas Evaporation Method, Jpn. J. Appl. Phys. **15**, 5 (1976) 757.
- 7) C. P. Grigoropoulos: Transport in Laser Microfabrication, Cambridge University Press, Cambridge, (2009).
- 8) D. R. Olander: Laser-pulse-vaporization of Refractory Materials, Pure Appl. Chem. **62**, 1 (1990) 123.
- 9) M. Ullmann, S. K. Friedlander and A. Schmidt-Ott: Nanoparticle formation by Laser Ablation, J. Nanopart. Res. **4**, (2002) 499.
- 10) A. Wanatabe: Mass Production Technology of Composite Oxide Nanoparticles and its Application for Industrial Materials, The Micromeritics **52**, (2009) 33 (in Japanese).
- 11) K. K. NANDA, Size-dependent melting of nanoparticles: Hundred years of thermodynamic model, **72** (2009) 617.
- 12) G. W. Scherer: Relaxation in Glass and Composites, John Wiley and Sons, Inc., New York, N.Y. (1986).
- 13) W. E. Ranz and W. R. Marshall: Evaporation from drops. Parts I, Chemical Engineering Progress **48**, (1952) 141.
- 14) A. Koike and M. Tomozawa: Size Effect on Surface Structural Relaxation Kinetics of Silica Glass Sample, J. of Non-Cryst. Solids **352**, (2006) 3787.