電圧印加によるガラス内へのき裂形成及び金移動現象*

川村拓史** 松坂壮太*** 比田井洋史*** 千葉 明*** 森田 昇***

Crack Formation with Gold Inflow at Glass Surface by Voltage Application

Hirofumi KAWAMURA, Souta MATSUSAKA, Hirofumi HIDAI, Akira CHIBA and Noboru MORITA

The voltage application to silver- or copper-doped glasses induced the precipitation of these nanowires in doped areas. When gold was used as a doping material, the result was quite different. In this case, 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 (1st stage). Alkali ions flowed back and accumulated in the depletion layer with voltage application (2nd stage). In this stage, some cracks were formed. Gold migration from the surface into cracks occurred by the electric current concentration (3rd stage). The reason of difference in experimental results between silver / copper and gold doping cases was also discussed.

Keywords: Solid-state ion exchange, Anodic bonding, Soda lime glass, Gold, Voltage application, Crack

1. 緒 論

ガラス材料は化学的安定性、高い光透過性、高い電気抵抗率を有することから、様々な産業分野において利用されている。例として、フラットパネルディスプレイの基板、インターポーザ、強化ガラスなどが挙げられる^{1)~11)}。特に、化学強化ガラスは塩浴を用いたイオン交換法によって作製される^{4)~19)}。このイオン交換法はガラスにイオンを添加する加工手法であり、ガラスの光学特性や表面強度を変化させることが可能な加工手法である。そのため、化学強化ガラスの作製の他、光導波路の作製にも利用されている^{13)~19)}。

我々の研究室は、このイオン交換を利用した現象として、電場アシストイオン交換法によるホウケイ酸ガラス中にネットワーク化された銀ナノワイヤの析出を報告している²⁰⁾²¹⁾。ガラス内の銀析出は二工程から形成される。まず、第一工程として、金属箔とガラスを密着させ、ガラスを軟化点以下の温度(350℃前後)まで加熱し、金属箔からガラスへ向かう電圧(以降、順電圧と呼称)を印加することでガラス内部に金属イオンを添加する。その後第二工程として、イオン添加時とは逆方向の電圧(以降、逆電圧と呼称)を印加すると、ガラス内に添加した金属イオンと電子が還元反応を示すため、金属析出物をガラス内に形成することができる。現在、銀と銅の析出物がガラス内部に形成可能であることが確認されている。また、銀析出物については、銅と比較して析出物の形状制御が容易であることから、ガラス内電気伝導路や、湿式エッチングと併用したガラス穴加工手法への応用を検討している^{22)~24)}。

ガラス内における金属析出現象は銀と銅で析出の形状が異なることが分かっている。銀では枝が多く分かれた樹状結晶であるのに対し、銅は花びらのような半円状に析出する傾向にある。このような金属ごとの析出形状の差異について考察を行うため、析出可能な金属種を拡張する目的で、金を用いて

同様の実験を行った。ここでイオン添加金属として金を選定したのは、先行研究において添加可能であることが報告されていたためである¹³⁾。実験を行った結果、金を設置した箇所において、ガラスを分割する亀裂と亀裂内部への金の付着が確認された。先述した金属析出現象においては、ガラスを分割するような結果は確認されていない。また、銀、銅はイオン添加領域内で数分から数時間かけて析出するのにに対し、金の場合は、数秒程度で亀裂の深くまで入り込んでいる。そこで、銀、銅での金属析出現象と、今回確認した金による現象は別の現象であると考え、金における現象のメカニズムを明らかにする実験を行った。なお、金における現象を以下、金流入現象と呼称した。

2. 実験方法

本研究における実験装置の模式図を図1に示す^{20)~24)}。(a)は実験に使用したチャンバと実験試料の模式図、(b)はガラスと金の寸法を示している。実験は真空チャンバ内($<1.0 \times 10^{-3}$ Pa)で行った。チャンバ内で銅電極とガラス、金を挟み込んだ試料をタングステンヒータとセラミックスプレートヒータによって加熱し、電圧を印加した。電圧の向きはチャンバ外部に設置されたスイッチによって切り替えた。また、逆電圧は、順電圧を一度停止した後、数秒後に印加した。

ガラスにはソーダ石灰ガラス(松浪スライドガラス, S1226, 25×25×1.0 mm)を使用した。金供給源としては、金箔(厚み約20 μm)、または金蒸着膜を使用した。蒸着膜の膜厚は約200 nmであった。

3. 金流入メカニズムの考察

3.1 銀析出現象と金流入の差異

まず、金蒸着膜を用いて金属析出現象を試みた実験について述べる。また、電圧印加条件は順電圧を500 Vで3600 s、逆電圧を500 Vで60 sとし、試料温度は623 Kとした。ここで、金イオンは非常に添加しにくいことから、銀や銅を用いた場合よりも大きい電圧を印加した。なお、この実験は予備実験であるため、印加電圧は手動で0 Vから500 Vまで上昇させた。

* 原稿受付 令和3年5月7日

掲載決定 令和3年8月31日

** 学生会員 千葉大学 大学院 (千葉県千葉市稲毛区弥生町 1-33)

*** 正 会 員 千葉大学 大学院

Fig. 1 Schematic illustration of experimental device. (a) Sample set in vacuum chamber, (b) Schematic illustration of glass slide with gold film/foil

実験結果を図2に示す。(a)は実験後の試料全体、(b)は破断面を観察した写真である。(a)をみると、ガラスが中央付近で縦に二分割されていることが分かる。また、(b)をみると、破断面に金が付着していることが確認できる。また、このようなガラスを割る亀裂は、順電圧印加後には認められず、逆電圧印加後に形成が確認された。

図2でみられた現象を金流入現象と呼称し、銀、銅で確認されている金属析出現象との比較を行う。金属析出現象と金流入現象の相違点を模式図として図3に示す。(a)は金属析出現象、(b)は金流入現象の模式図である。両者の大きな差として、①金属イオン添加領域の深さ、②金属と亀裂の形状、③逆電圧印加時間(現象の時間スケール)が挙げられる。まず、①金属イオン添加領域の深さについては、銀と銅は623 K下で数百Vの順電圧を数時間程度印加すると、数百 μm の添加領域が形成されるのに対し、金は数百nmの浅い添加領域が形成されることが報告されている¹³⁾。次に、②金属と亀裂の形状について、銀と銅は添加領域内で樹状の金属結晶が形成されるのに対し、金の場合は、形成される添加領域よりも深い位置まで亀裂を形成し、亀裂内部に金が付着する。最後に③逆電圧印加時間に関して、銀と銅は数十分から数時間かけて析出物が形成されるのに対し、金は数秒から数十秒のスケールで亀裂と金の付着が発生する。

上記のように、銀や銅はイオン添加領域の内部で析出物が形成するのに対し、金の場合は、形成されるイオン添加領域が数百nm程度であるにもかかわらず、亀裂が裏面まで及んでいる。銀や銅の場合はガラス内でイオンが電子を受け取り、還元反応によって析出すると思われるが、これと同じメカニズムで金が析出したとは考えにくい^{20)~24)}。すなわち金流入現象は、何らかの原因でガラス内部に亀裂が生じた後に、その内面に金が付着したと考えられる。

また、固体イオン交換法と似たような工程の加工法として、陽極接合がある^{25)~29)}。本手法は、金属箔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

Fig. 2 Voltage application results using soda lime glass and gold. (a) General view, (b) Cross sectional view

Fig. 3 Difference between metal precipitation and gold inflow phenomena. (a) Metal precipitation, (b) Gold inflow.

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、クーロン力と酸化膜層によって接合が行われる。まず、順電圧を印加することで、ガラス内部のアルカリ金属イオンが陰極側に移動し、ガラス表面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。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。これにより、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、電圧印加を継続すると、ガラス内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間の強固な接合が形成される。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、陽極接合に対し、逆電圧を印加すると、ガラス表面に亀裂や着色が生じることが報告されている²⁶⁾。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、金を使用し、順電圧を印加したため、ガラス内に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。

3.2 順電圧変化実験による金流入条件の考察および亀裂形状の観察

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。実験条件を表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、以降の実験では、電源制御ソフトを利用して、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・電流値を図4に示す。図4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。また、以降の実験では金箔を使用して実験を行った。表1の各条件で実験を行った場合の実験結果を図5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)をみると、(c)や(d)で見られた亀裂や金の流入は生じていないことが分かる。

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 1 Experimental condition of changing forward voltage

Fig. 5	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. 4 Voltage and current value (Forward voltage 500V 60 s, Reverse voltage 500 V 60 s)

また、順電圧印加時に流れた電荷量について、500 Vで60s印加した(c)では 0.246 C、100 Vで10800 s印加した(f)では 1.241 Cであった。このことから、順電圧時に流れた電荷量よりも電圧値の方がアルカリイオン欠乏層形成に影響を及ぼすと考えられる。

3.3 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

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、金箔をガラスからはがし、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、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、金流入が生じるか分かったと考えた。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。3-2 節、3-3 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内で、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、金箔あるいはアルミニウム箔を設置し、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、金属箔をはがした。最後に、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、アルミニウムは、ガラス内にほとんどイオン添加されず、ガラスにアルカリイオン欠乏層を形成するため、この金属を選定した。

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。実験結果を図 6 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。図 6(a), (b)に示した試料は、図 5(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、図 6(a)とは別の試料で行った。(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

F : Forward voltage, R : Reverse voltage

F500V3600s

(a)

R500V60s

(b)

F500V60s_R500V60s

(c)

F200V60s_R500V60s

(d)

F100V60s_R500V60s

(e)

F100V10800s_R500V60s

(f)

Fig. 5 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

とが分かる。この減少の幅は $3\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 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。実験結果を図 7 に示す。図 7(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、図 7(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は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

F : Forward voltage

R : Reverse voltage

(F500V3600s)_R500V60s

(a)

(b)

(c)

Fig. 6 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 reverse voltage application, (c) Elemental Analysis result of (b) by EDS

F : Forward voltage

R : Reverse voltage

F500V3600s

(a)

(F500V3600s)_R500V60s

(b)

(c)

(d)

Fig. 7 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

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、アルミニウム箔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図 5(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、金属箔をはがされれば、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、亀裂の形成が小さくなったと考えられる。

3.4. 逆電圧変化実験による亀裂形状および金流入量の観察

続いて、図 5(c)における順電圧を 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、図 5(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。実験条件を表 2 に示す。実験結果を図 8 に示す。(a)~(d)はそれぞれ、逆電圧値 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えた図 8(a), (b)の結果について比較する。図 8(a), (b)では同程度の密度で金流入の発生が確認された。一方で図 5(c)では、図 8(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図 8(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図 5(c) > 図 8(c) > 図 8(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、先述と同様に図 5(c)の条件で比較を行った。

実験結果を図 9 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、亀裂の発生量は図 5(c)が最も多いことが分かる。一方、

Table 2 Experimental condition of changing reverse voltage

Fig. 7	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

F500V60s_R500V1s

F500V60s_R500V3s

F500V60s_R200V60s

F500V60s_R100V60s

Fig. 8 Changing reverse voltage condition of gold inflow. (a)F500 V 60 s_R500 V 1 s, (b) F500 V 60 s_R500 V 3 s, (c) F500 V 60 s_R500 V 60 s, (d) F500 V 3600 s_R200 V 60 s, (e) F500 V 60 s_R100 V 60 s

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

Fig. 9 Changing reverse voltage application speed. (a) 1000 V/min (b) 500 V/min

Fig. 10 Current value in changing reverse voltage application speed experiments

図 9(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図 10 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。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。

3.5 金流入現象のメカニズム考察

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図 11 に示す。図 11 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金属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、ガラス表面に亀裂に亀裂などの欠陥が発生する。

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³⁰⁾³¹⁾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³⁰⁾³¹⁾。

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図 12 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 $20\text{ }\mu\text{m}$ 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表 3 に示す。亀裂上の金箔の体積は仮定より、 $2\times 10^{-9}\text{ cm}^3$ であり、物質量は $1.961\times 10^{-10}\text{ mol}$ 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、

$$1.961\times 10^{-10}\times (1337-623)\times 25.418=3.559\times 10^{-6}\text{ J} \quad (1)$$

となる。さらに、亀裂上の金の融解熱は

$$1.961\times 10^{-10}\times 12.55\times 10^{-3}=2.461\times 10^{-6}\text{ J} \quad (2)$$

である。よって、金の融解に必要な熱量 Q_{melt} は式(1)、(2)から、

$$Q_{\text{melt}}=3.559\times 10^{-6}+2.461\times 10^{-6}=6.020\times 10^{-6}\text{ J} \quad (3)$$

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

$$Q_{\text{Joule}}=R I^2 t \quad (4)$$

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、

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

となる。よって、式(3)と式(5)を比較すると、 $Q_{\text{Joule}}>Q_{\text{melt}}$ 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、

$$0.100\div (1.0\times 10^{-4}\times 100\times 10^{-4})=1.0\times 10^5\text{ A/cm}^2 \quad (6)$$

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。

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で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切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。

Table 3 Calculation condition 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 $\text{J/(mol}\cdot\text{K)}$	25.418 (298 K)
Electric resistivity $\text{n}\Omega\cdot\text{m}$	22.14 (293 K)

Fig. 11 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. 12 Schematic illustration of calculation models

4. 結 論

固体イオン交換法によってソーダ石灰ガラスに対して金を添加した後、添加表面側を陰極として電圧印加を行ったところ、ガラス表面から亀裂が形成され、亀裂内部に金が付着する現象が確認された。金添加時の印加電圧（順電圧）や、添加後の印加電圧（逆電圧）の印加条件を変化させて実験を行ったところ、以下の結果を得た。

- (1) 順電圧印加によって、金添加表面直下にアルカリ金属イオン欠乏層が形成された。
- (2) 金添加ガラスに対して逆電圧印加を行うと、欠乏層にアルカリ金属イオンが逆流・堆積するため、ガラス表面に亀裂が形成された。
- (3) 形成された亀裂に高密度の電流が流れることで、亀裂内部に金が流入した。流入原因としては、エレクトロマイグレーションやジュール熱による金の融解が考えられる。

添加元素として銀や銅を用いた場合と逆電圧印加後の結果が大きく異なる原因として、ガラスへの金の添加およびガラス内での金の移動が困難であることが挙げられる。比較的添加が容易かつガラス中を移動しやすい銀や銅の場合、添加後にアルカリ欠乏層が形成されず、その後のアルカリイオンの逆流・堆積に伴う亀裂も生じない。また逆電圧印加によって電極付近のイオンが連続的に還元されるため金属析出物を形成したものと考えられる。したがって、ガラスへの添加が難しい金属であれば、金の場合と同様の現象が生じると思われるが、現時点では金以外の金属では確認できていない。今後、亀裂形成や内部への流入現象が生じる条件について検討を進める必要がある。

なお、本手法では電圧印加条件によってガラス基板裏面に達する深い亀裂を形成することも可能であり、ガラスの切断加工への応用が考えられる。特に化学強化ガラスは、多量のアルカリ金属イオンを含有している場合が多いため、本加工法の適用が期待できる。今後は化学強化ガラスを含めた他の硝材についても適用を検討する。

謝 辞

本研究は、科学研究費補助金（課題番号 18K18800）の助成により実施された。深く感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) 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.
- 2) 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.
- 3) 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) R. Gy, Ion exchange for glass strengthening, Materials Science and Engineering B, **149** (2008) 159.
- 5) M. Vocialta et al., Numerical analysis of fragmentation in tempered glass with parallel dynamic insertion of cohesive elements, Engineering Fracture Mechanics **188** (2018) 448.
- 6) 長嶋廉仁, ガラスの化学強化, 表面技術, **64**, 8 (2013) 434.
- 7) 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.
- 8) 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.
- 9) 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.
- 10) 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.
- 11) 荒谷真一ら, 熱強化ガラスにおけるクラックの伝ば速度, Journal of the Ceramic Society of Japan, **105**, 9 (1997) 789.
- 12) 山口悟郎ら, ガラス中における銀およびカリウムの拡散, 工業化学雑誌, **69**, 6 (1966) 1103.
- 13) F. Gonella et al., Diffusion behavior of transition metals in field-assisted ion-exchanged glasses, Solid State Ionics, **177** (2006) 3151.
- 14) A. Tervonen, A general model for fabrication processes of channel waveguides by ion exchange, American Institute of Physics, **67**, 6 (1990) 2746.
- 15) P. Mrozek, Numerical and experimental investigation on Ag⁺-Na⁺ field assisted ion-exchanged channel waveguides, APPLIED OPTICS, **51**, 20 (2012) 4574.
- 16) A. Tervonen, Ion-Exchanged Glass Waveguide Technology: A Review, Optical Engineering, **50**, 7 (2011) 071107.
- 17) B. R. West et al., Modeling of ion-exchanged glass waveguide structures, Journal of Non-Crystalline Solids, **347** (2004) 18.
- 18) R. V. Ramaswamy et al., Planar, Buried, Ion-Exchanged Glass Waveguides: Diffusion Characteristics, IEEE JOURNAL OF QUANTUM ELECTRONICS, **QE-22**, 6 (1986) 883.
- 19) D. Cheng et al., Simulation of field-assisted ion exchange for glass channel waveguide fabrication: effect of nonhomogeneous time-dependent electric conductivity, Optics Communications, **137** (1997) 233.
- 20) 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, Applied Physics Letters **105** (2014) 103102.
- 21) H. Aoyama et al., Dendritic growth of silver nanowires in borosilicate glass formed by field-assisted solid-state ion exchange, Materials Chemistry and Physics **219** (2018) 51.
- 22) 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.
- 23) H. Kawamura et al., Formation of an embedded electrical circuit in glass substrate by solid-state ion exchange with application of a forward/reverse voltage, Precision Engineering **55** (2019) 240.
- 24) H. Kawamura et al., Improvement in etching efficiency of borosilicate glass by dissolving internal silver precipitates, Precision Engineering **64** (2020) 108.
- 25) 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.
- 26) 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.
- 27) 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.
- 28) 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.
- 29) 庄司康則, 歪みの少ない陽極接合, 電学論 A, **115**, 12 (1995) 1208.
- 30) 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.
- 31) S. J. Krumbein, Metallic Electromigration Phenomena, IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology, **11**, 1 (1988) 5.