

# 金属微粒子分散ガラスの開発とレーザ加工への応用

千葉大学 大学院工学研究院 (機械工学コース)

准教授 松坂 壮太

(平成 27 年度 一般研究開発助成 AF-2015218)

キーワード：ガラス, イオン交換, 金属微粒子, 光学特性制御

## 1. 研究背景と目的

ガラス基板は各種電子機器, 精密機器の構成材料の 1 つとして広く利用されているが, その硬脆性, 透明性等の特長ゆえ, 従来の機械加工法, レーザ加工法では精密加工が困難な材料である. そのため現在, 機械加工分野では延性モード切削, レーザ加工分野では超短パルスレーザ照射といった加工法も提案されているが, ガラスの加工法として広く普及しているとは言えない.

一方, イオン交換法によってガラス表面に金属微粒子 (銀・銅) を添加・分散させることによって, 紫外域でのレーザ加工特性が大幅に向上することが知られている<sup>1,2)</sup>. 本手法では, ガラス表面に圧縮残留応力が付与されるため, 加工中の衝撃的な引張応力が緩和され, 割れ欠けの大幅な抑制が可能である. また, 金属微粒子による入射光の散乱・吸収により, 特に紫外領域でのガラスの光吸収率が增加するため, レーザ照射による効率的な材料除去が可能である. このように, 金属微粒子の分散は, ガラスのレーザ加工特性向上に有効である一方, 可視域にも若干の吸収を有するため, 透明性の低下という問題点も有している.

金属微粒子分散ガラスの光学特性は, 微粒子の組成や粒径, 存在位置等によって決定される. 特に微粒子径を制御することによって, 光吸収率・波長を変化させることが可能になるものと予想されるが, 通常のイオン交換処理のみによって得られる微粒子径は実験条件によらず概ね一定 ( $\sim 5$  nm) である. また, イオン交換後に熱処理を行った場合にも微粒子径に大きな変動は認められず<sup>3)</sup>, 所望の光学特性を得るための微粒子径の制御には至っていないのが現状である. これらの結果は, ガラス中での微粒子の存在形態が熱力学的に決定され, 形態制御を行うためには非平衡な加工プロセスによる必要があることを示唆している.

以上のような背景から, 本研究では, 金属微粒子分散後のガラス基板に対して赤外線ナノ秒レーザ照射等の後処理を行い, 微粒子の存在形態ならびに光学特性制御を試みた. また併せて, 電位勾配が存在するガラス内部での金属イオンの拡散・ドリフト挙動を解析し, イオン添加によるレーザ加工特性向上領域の予測を行った.

## 2. 実験方法

実験に用いた固体イオン交換法は, ガラス基板と金属材料を密着させた後, 温度上昇と (金属側を陽極とした) 電圧印加により, ガラス中のアルカリイオンを陰極側へ移動させるとともに, ガラス内部に金属イオンを導入する方法である. 図 1 に, 本研究で使用したイオン交換装置を示す. 同図に示すように, 2 つの銅電極間に銀箔 (ニラコ, 純度: 99.98%, 板厚: 0.01 mm) とホウケイ酸ガラス基板 (ショット, Borofloat33, 板厚: 1.1 mm) を設置し, 真空排気と昇温を行った後, 銀箔側を陽極とした電圧印加を行った. 実験条件を表 1(a) に示す. このようにして作製した銀添加ガラスを洗浄後, 自動 2 軸ステージ上に設置し, Nd:YAG レーザ (Continuum, Surelite I-20, 波長: 1064 nm, パルス幅: 6 ns, 繰返し周波数: 2 Hz) を用いてイオン添加領域全面へのレーザ照射を行った. 照射下レーザ光のエネルギー密度は  $34$  J/cm<sup>2</sup> である. また, レーザ照射後のガラス試料に対して, 823 K で 30 分, 60 分の条件で熱処理を行った試料, および表 1(b) の条件で再度電圧印加を行った試料も準備した. その際, 銀の再添加を防止するため, 上部金属箔として, 銀箔の代わりにガラスへの添加が困難なニッケル箔 (ニラコ, 純度: 99%, 板厚: 0.01 mm) を使用した.

これらのガラス試料に対して, 紫外可視分光光度計 (日本分光, V-500) による透過率測定, および走査型透過電子顕微鏡 (日本電子, JEM-2100F) による観察を行った.

## 3. レーザ照射と電圧印加による光吸収率制御

図 2(a), (b) に, 銀イオン添加後, レーザ照射後のガラス基板の外観を示す. これらの図から, 銀イオン添加後のガラスは肉眼では概ね無色透明であるが, レーザ照射によって黄色に着色していることが分かる. これらのガラス試料に対して, 光透過率を測定した結果を図 3 に示す. 同図にはガラス表面でのレーザ走査回数を 1~5 回とした場合の測定結果を併せて示している. 図 3 より, レーザ照射によって波長 425 nm 付近に, 局在表面プラズモン共鳴に起因すると思われる特徴的な吸収が認められる. この波長帯では, レーザ照射前には約 96% であった透過率が, 1 スキャンのレーザ照射によって約 47% まで低下し, 5 スキャンのレーザ照射後には約 30% となっている. なお, ここでは示

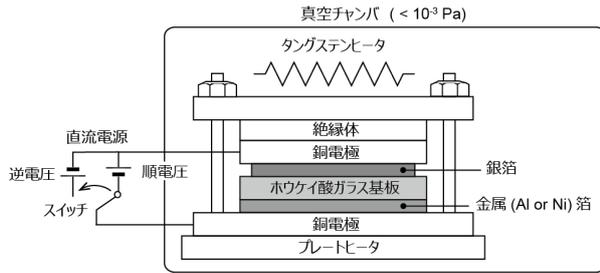


図1 固体イオン交換装置の模式図

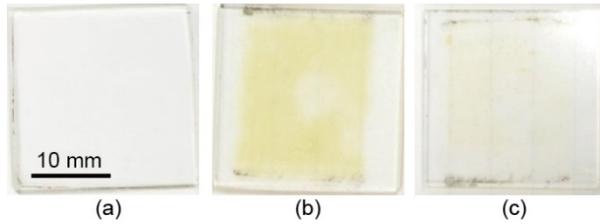


図2 ガラス試料の外観. (a) イオン交換処理後, (b) レーザ照射処理後, (c) 電圧印加処理後.

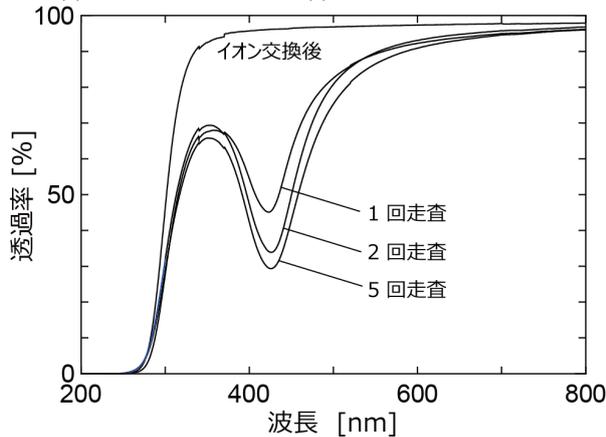


図3 レーザ照射による透過スペクトルの変化

していないが、これ以上照射を繰り返しても、透過率に明瞭な変化は認められなかった。

図4にレーザ照射後に熱処理および電圧印加を行った試料の透過率曲線を示す. 同図(a)から、1時間の熱処理を行った試料では、波長 425 nm での透過率が約 17% 上昇しており、また吸収ピークが 14 nm 程度、長波長側にシフトしていることが分かる. 一方、同図(b)から、電圧印加を行った試料では、吸収ピークのシフトはほとんど認められず、透過率のみが 26% 程度上昇している. 図 2(c)に示すように、再電圧印加後の試料では、レーザ照射後に見られた黄色の着色はほぼ消失している. なお、着色が消失したガラス試料に対して、再度、1回のレーザ照射を行ったところ、透過率は再び約 40% まで低下した. これ以上のレーザ照射と電圧印加の繰り返しは行っていないが、これらの後処理による透過率の制御は、ある程度の回数までは可逆的に発生させることが可能であると考えられる. 本実験では、イオン交換直後、1回目のレーザ照射、1回目の電圧印加、2回目のレーザ照射の各プロセスにおいて、波長 425 nm 付

表1 電圧印加処理条件

電圧印加条件	(a)	(b)
温度 T [K]	623	623
印加電圧 $V_0$ [V]	400	200
電圧印加時間 t [s]	10800	10800

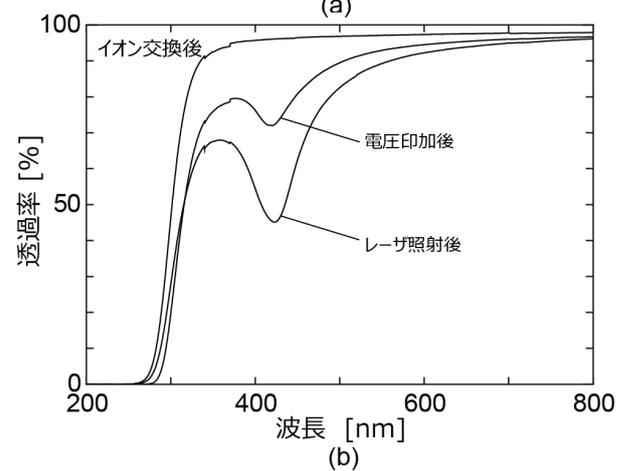
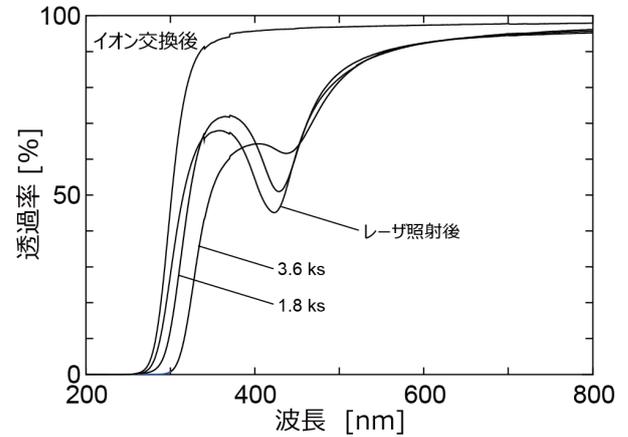


図4 レーザ処理後の熱処理および電圧印加処理による透過スペクトルの変化

近の透過率がそれぞれ、96、47、73、40%と変化しており、1回目のレーザ照射を5スキャンとした場合には30%となっている. したがって本手法により、30~73%の範囲内で透過率を制御可能になったものと考えられる. 今後、レーザ照射条件や電圧印加条件を詳細に検討することで、透過率の制御可能な範囲を拡大できるものと予想している.

レーザ照射後の再電圧印加が銀ナノ微粒子の形態に及ぼす影響を検討するため、電圧印加前後のガラス試料断面の高角度散乱暗視野走査型電子顕微鏡(HAADF-STEM)観察を実施した. 観察には、1回のレーザ照射を行ったガラス(透過率:約50%)および、1回のレーザ照射後に電圧印加を行ったガラス(透過率:約70%)の2種類である. 観察結果を図5、6に示す. 両図中の白い斑点が銀微粒子を示している. 図5(a)から、レーザ照射表面の直下では微粒子の存在形態の異なるいくつかの層が形成されている

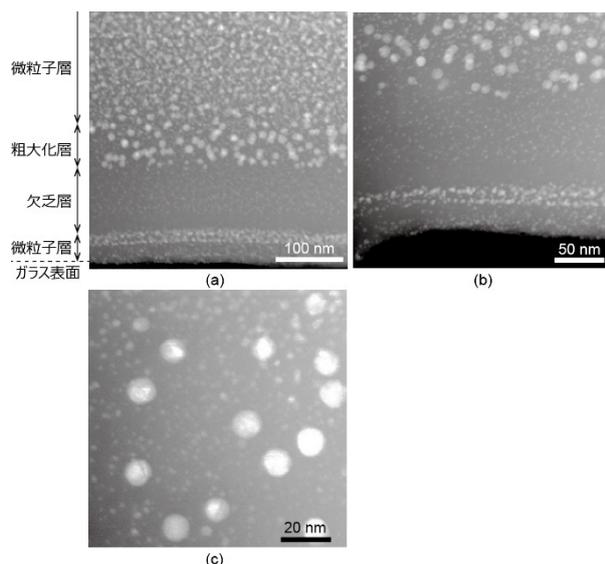


図 5 レーザ照射後のガラス試料断面の HAADF-STEM 観察写真

ことが分かる。特に表面から深さ 50 nm 程度の箇所には微粒子がほとんど認められない欠乏層が形成され、欠乏層より深い位置には、比較的粒径の大きな粗大化層が形成されている (図 5(b))。図 5(c)に示した粗大化領域での銀微粒子の拡大写真から、その粒径は約 12 nm 程度であることが分かる。また、欠乏層より浅い位置にも若干、粒径と密度の異なる 2 層が形成されている。これまでの研究により、イオン交換直後の微粒子径は、実験条件にかかわらず 5 nm 以下で、かつ均一に分布していることが知られている<sup>3)</sup>。本実験結果のような不均一な組織が得られた原因は明らかではないが、短パルスレーザー照射による急加熱と、表面のごく近傍の熔融、その後の急冷という非平衡プロセスにより、粗大化層と欠乏層が表面近傍に残存したものと考えられている。

一方、レーザー照射後に電圧印加を行った図 6 においても、表面から深さ方向に多層構造が形成されている。表面近傍の拡大図 (同図(b), (c)) から分かるように、電圧印加後の試料においても表面から 50 nm 付近の位置に微粒子がほとんど認められない欠乏層が形成されている。ただし、欠乏層より深い位置での粗大化や、表面近傍での 2 層の分離は、レーザー照射直後ほどには明瞭に認められなかった。また、レーザー照射直後と大きく異なる点として、表面から深さ 500 nm 程度以上の領域に糸くず状の凝集層が認められる。これらの形態変化は、再電圧印加時の温度上昇と電場によりいくつかの微粒子の移動と凝集、ならびに微粒子からの銀イオンの再拡散が生じたためと考えられる。

イオン交換直後、すなわち直径 5 nm 以下の微粒子が均一に分散している状態では認められなかった波長 425 nm 付近の吸収ピークが、レーザー照射後に明瞭となり、さらに電圧印加を行うことで変動した原因として、このような微粒子の存在位置・形態が変化することが考えられる。特に、

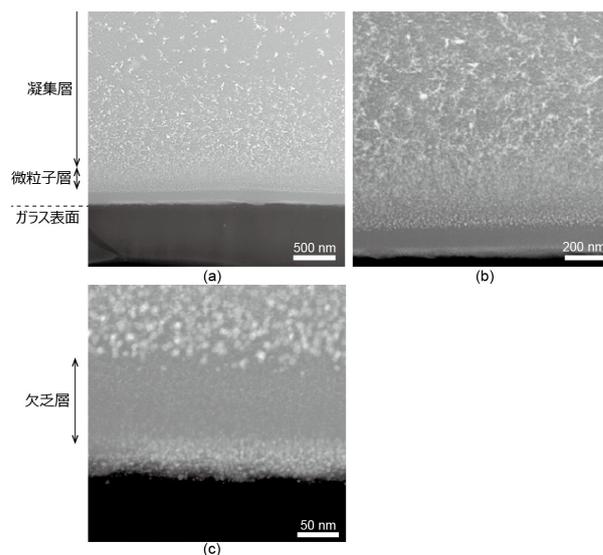


図 6 レーザ照射および電圧印加処理後のガラス断面の HAADF-STEM 観察写真

欠乏層より深い位置での微粒子の形態が、ある程度可逆的に変化したことにより、透過率を制御可能になったものと推察される。

本実験の当初の目的は、イオン交換処理後の微粒子径制御による吸収端の短波長化と可視域での透過率の向上であったが、今回の実験条件の範囲内では、微粒子の小径化や吸収端の短波長化は困難であった。一方、イオン交換処理後にレーザー照射と電圧印加を繰り返すことによって、特定波長における透過率を、ある程度自由に制御することが可能となった。局在表面プラズモン共鳴の生じる波長は微粒子の組成に依存することが知られており、今後は添加金属を変更することによって、他の波長帯においても透過率制御を試みる予定である。

#### 4. ガラス中での銀イオンの拡散挙動の数値解析

本研究では、ガラス基板内部でのイオン添加領域の深さおよび拡がり把握するため、電場中での銀イオンの拡散・ドリフト挙動の数値解析を行った。また、解析の妥当性を検証するためのイオン交換処理を実施した。その際、銀ナノ微粒子を分散させた溶媒 (以下銀ナノインク、紀州技研工業、AGK104) をガラス表面に印刷・焼成し、銀イオン供給源として使用した。これは、イオン交換処理前後における添加領域の拡がり幅を正確に把握するためである。図 7 にイオン交換処理前のプリント配線の外観および断面プロファイルを示す。図 7(a)における線幅の平均は 55.5  $\mu\text{m}$  である。また同図(b)から分かるように焼成後の銀ナノインクは凹型を有しているが、数値計算においては平均塗膜厚さを 1  $\mu\text{m}$  と仮定した。

電場の作用するガラス中でのイオンの拡散・ドリフト挙動は次の Nernst-Planck 式で表される。

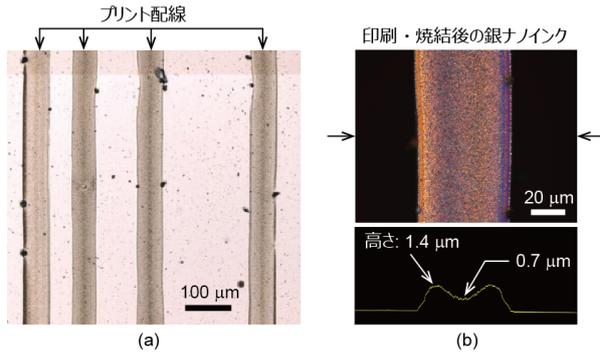


図7 銀ナノインク印刷・焼成後のガラス基板。  
(a) 外観, (b) 断面プロファイル

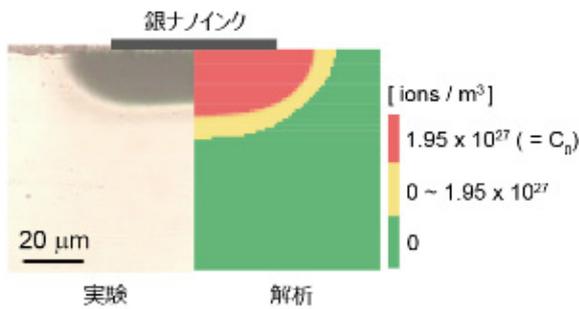


図8 銀イオン添加領域の実験・解析結果の比較

$$J_{Mi} = -D_M \frac{q}{kT} E_i c_M - D_M \frac{\partial c_M}{\partial i} \quad (1)$$

ここで、 $J_{Mi}$ はイオンM (Ag または Na) 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。

$$c_{Ag} + c_{Na} = c_0 \quad (2)$$

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。Laplace の式(3)を解くことによって順電圧印加直後の電位分布を計算し、これを初期条件として銀イオンの添加プロセスを解析した。

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} = 0 \quad (3)$$

解析条件を表1に示す。ガラス中に添加された銀イオンの総和が、塗膜(厚さ: 1 μm)中の銀イオンの総和を超えた時点で解析を終了した。

表2の条件で解析を行った場合の銀イオン濃度の計算結果を、同条件での実験結果と併せて図8に示す。なお、実験結果(同図右)では、イオン添加領域を見やすくするため、イオン添加後に追加の電圧印加による銀の析出処理<sup>4)</sup>を行っているが、添加領域のサイズに変化がないことを確認している。同図から、実験と解析による添加領域の差異

表2 イオン交換プロセスの数値解析条件

拡散係数 $D_{Ag}, D_{Na}$ [ $m^2/s$ ]	$1.0 \times 10^{-15}, 1.0 \times 10^{-14}$
イオン濃度 $C_0$ [ $m^{-3}$ ]	$1.95 \times 10^{27}$
時間ステップ $\Delta t$ [s]	1
グリッドサイズ $\Delta x, \Delta y$ [ $\mu m$ ]	1
温度 $T$ [K]	623
印加電圧 $V_0$ [V]	200
電圧印加時間 $t$ [s]	3600
ボルツマン定数 $k$ [J/K]	$1.381 \times 10^{-23}$
イオン電荷 $q$ [C]	$1.602 \times 10^{-19}$

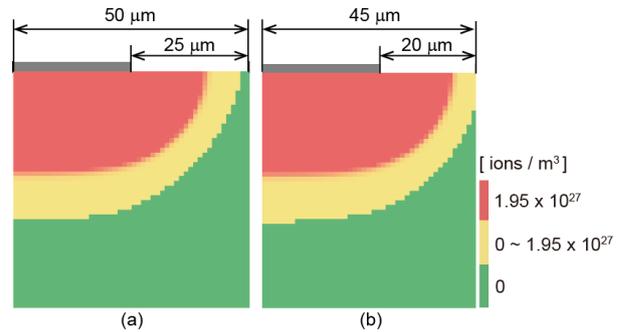


図9 隣接する添加領域の干渉。  
(a) ピッチ: 50 μm, (b) 40 μm

は概ね 2 μm 程度であり、本解析が十分な妥当性を有していることが示された。また、添加幅はイオン交換処理前のプリント幅に比べて、33 μm 程度増加していることが分かった。これは添加された銀イオンが電場の方向(この場合は下向き)にのみ拡散・ドリフトするのみならず、水平方向(横向き)にも移動したためである。そこで、プリントピッチを 50 および 40 μm とした場合の添加領域を計算し、隣り合う添加領域の重畳の有無を検討した。計算結果を図9に示す。同図から分かるように、ピッチが 50 μm の場合、隣り合う添加領域間に若干のすき間が認められるのに対し、40 μm の場合、添加領域が対称軸(図9(b)の右端)に到達している。すなわちこの場合、隣り合う添加領域が重なりを有することになる。したがって、このイオン交換条件下で添加領域が干渉しない最低ピッチは概ね 50 μm であると判断できる。今後、ガラスのレーザ加工特性を精密に制御する場合には拡散による添加領域の拡がりの抑制が必要となる。

## 5. 結論

本研究では、固体イオン交換法によって作製した銀微粒子分散ガラスに対して、ナノ秒パルスレーザ照射や電圧印加等の後処理を行うことによって、微粒子の形態および光学特性制御を試みた。しかし、光吸収端の短波長化を実現することはできなかった。一方、イオン交換処理後にレーザ照射と電圧印加を繰り返すことによって、特定波長(銀

添加の場合は 425 nm) における透過率を, 30~73%の範囲内で制御することが可能となった.

一方, ガラス基板内部でのイオン添加領域の深さおよび拡がりを把握するため, 電場中での銀イオンの拡散・ドリフト挙動の数値解析を行った. 得られた計算結果は, 実験結果と良い一致を示しており, 解析の妥当性が示された. 今後はガラス表面上に, 微細な添加領域をパターン状に形成し, 非添加領域とのレーザ加工閾値の違いを利用した微細加工に応用する計画である.

### 謝 辞

本研究の遂行に当たり, (公財) 天田財団より一般研究開発助成(AF-2015218)を賜りました. 厚く御礼申し上げます. また, 実験・解析を担当してくれた千葉大学工学部学生 山田悠史君 (現 SUBARU), 川村拓史君 (現千葉大学大学院) に感謝します.

### 参考文献

- 1) S. Matsusaka, T. Watanabe, "Micro-machinability of Silver-sodium Ion-exchanged Glass by UV Nanosecond Laser", *J. Mater. Process. Tech.*, **202** (2008) 514-520.
- 2) S. Matsusaka, T. Watanabe, "Improvement in Laser Micro-machinability of Borosilicate Glass by Electric Field-assisted Solid-state Ion-exchange", *Scr. Mater.*, **62** (2010) 141-143.
- 3) S. Matsusaka, T. Nomura, H. Hidai, A. Chiba, N. Morita, "Transmittance Properties and TEM Observation of Metal Doped Glass by Field-Assisted Ion Exchange", *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **61** (2014) 012011.
- 4) S. Matsusaka, N. Maehara, H. Hidai, A. Chiba, N. Morita, T. Itoi, "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.