レーザ局所加熱による金属イオン添加ガラス中への極微細配線形成

千葉大学　大学院工学研究院（機械工学コース）
教授　松坂　壮太
（2022 年度　一般研究開発助成 AF-2022216-B3）

キーワード：ガラス，イオン交換，銀，微細配線

１．研究の目的と背景

ガラスは化学的安定性，透明性，電気絶縁性等に優れ，工業的に広く用いられる材料の 1 つである．特に近年では，電子機器内部の回路基板としての利用が拡大している．ガラスを回路基板として使用するためには，当然，その表面あるいは内部に電気伝導路を設ける必要があるため，表裏面への金属インク／ペーストの印刷や，表裏面を貫通する穴内面への金属の成膜といった電気伝導路形成に関する技術開発が活発に行われている．

申請者らはこれまで，固体イオン交換法を用いてガラス中に金属イオンを添加し，ガラスへの新たな光学特性付与や加工特性の向上を図ってきた．本手法はガラスと金属を重ね合わせ，温度上昇と金属側を陽極とする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を排出し，金属イオンを添加するものである．その研究過程で，金属イオン添加領域に対して電子を供給すると，添加領域と未添加領域の界面に沿って，添加金属が析出・成長する現象を発見した [1]．

この析出物は，添加に使用した金属そのものであり，高い電気伝導性を有する．形態は樹状晶を呈し，その各枝は直径数百 nm の金属ナノワイヤで構成されている．この析出物を樹状に分岐させることなく針状・棒状に成長させることができれば，ガラス内部に極微細配線を形成することが可能となり，配線密度は飛躍的に向上するはずである．

そこで本研究では，レーザ照射による局所加熱を利用して析出物周辺のみの金属イオンの可動度を上昇させ，析出物の成長とともに熱源を移動させることで析出物の形状や成長方向の制御を試みた．本稿ではホウケイ酸ガラス内部に銀を析出させる場合を対象として，赤外レーザ光によって析出物先端を直接加熱する方法と，近紫外レーザ光によって析出物近傍のガラス基板を加熱する方法で直線状の微細析出物形成を試みた結果について報告する．

２．実験方法

試料としてホウケイ酸ガラス(Schott，BOROFLOAT 33，30 × 15 × 5 mm)，銀イオン供給源として銀箔（ニラコ，99.98%，35 × 12.5 × 0.03 mm）を使用した．銀イオン添加は真空容器中で，図 1(a)に示した構成で行った．試料温度は 350℃，印加電圧は 600 V，印加時間は 120 min とした．作製した試料を 4 つに分割し，大気中で図 1(b)に示した構成で析出処理を行った．試料ガラスの側面を電極で挟みこみ，ガラス幅方向に対して電圧を印加することで添加領域の底面に沿って銀析出させた．ガラス内のイオンを移動させるため，試料ガラスと銀箔の間にナトリウムイオンの供給源となるダミーガラスを配置した．また，銀の析出起点を指定するため，陰極側には φ＝1 mm の銅線を配置した．

図 2 にレーザ局所加熱による銀析出物誘導実験の模式図を示す [2]．図 1(b)で示した試料を XYZ 軸ステージ上のプレートヒータに設置し，試料全体を加熱した．加熱の際，試料ガラス内部の温度差を低減するため，試料ガラス周囲を鉄製のカバーで覆った．レーザ照射前に銅線との接触部に起点となる析出物を形成しておき，その先端近傍にレーザ光を照射して成長を開始させた．試料温度は上面に埋め込んだ K 型熱電対で計測し，これを基板温度とした．

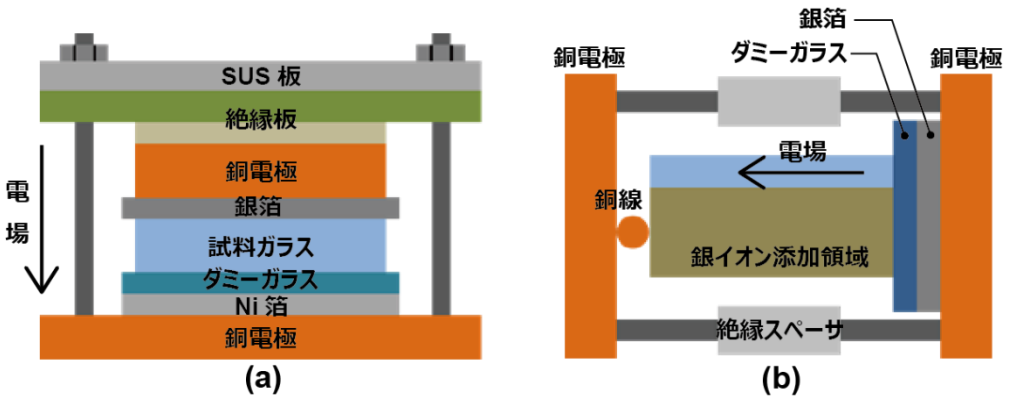


図 1　実験試料の構成．(a) 銀イオン添加時，(b) 銀析出時．

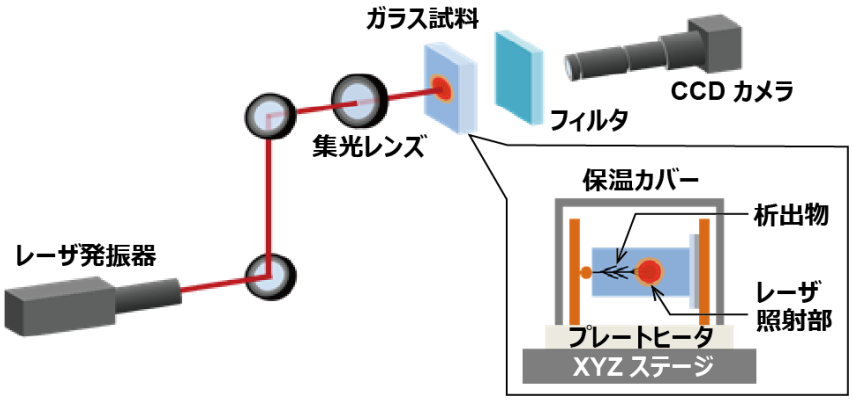


図 2　レーザ局所加熱による析出物誘導実験の模式図

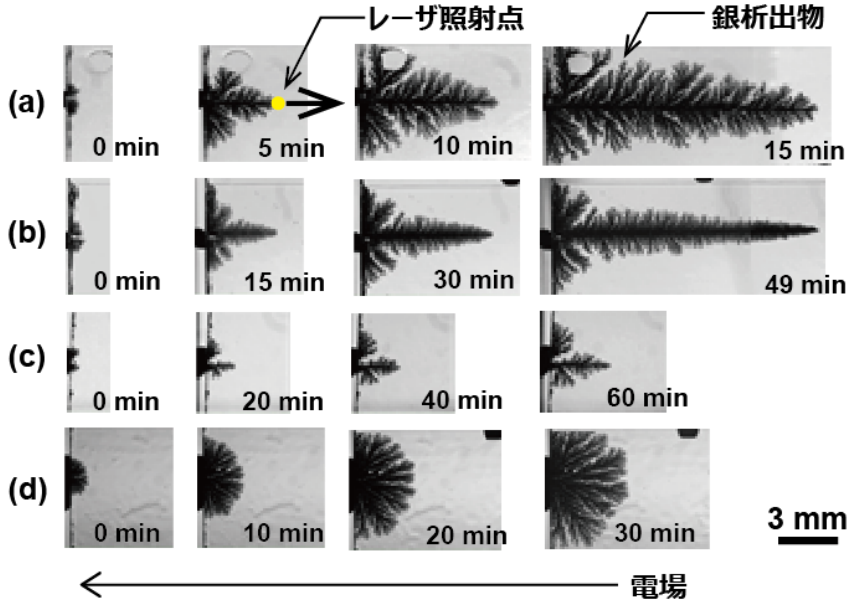


図 3　析出物の成長に対する基板温度の影響．印加電圧：600 V，レーザ出力：0.1 W，ビーム径：0.1 mm.
(a) 基板温度：623 K，(b) 563 K，(c) 523 K，(d) レーザ照射なし，基板温度：563 K.

実験はまず，プレートヒータによって基板を所定の温度まで加熱した後，銅線側を陰極とした電圧印加を行いながら，析出物先端近傍にレーザ光を照射した．なお，レーザ照射条件と析出物の成長速度の関係が不明であるため，自動ステージを用いてガラス試料を定速移動させることができなかった．そのため本実験では，カメラの映像を目視で確認しながら，常に析出物先端にレーザ照射点が位置するよう，手動で試料ステージを移動させた．実験に使用したレーザ発振器は，連続発振の赤外ファイバーレーザ（波長：1080 nm，以下 IR レーザ）および，パルス発振の近紫外固体レーザ（波長：355 nm，パルス幅：10-15 ns，繰り返し周波数：50 kHz，以下 NUV レーザ）を使用した．レーザを使い分けた理由は，銀イオン添加領域が近紫外域に高い吸収率を有するのに対して，赤外域では透過率が高い点にある．赤外光を用いた場合，銀イオン添加領域を透過した光が，添加領域底部の析出物を直接加熱するのに対して，近紫外光を用いた場合，銀イオン添加領域でその一部が吸収されることになる．なお後述のように，NUV レーザを照射する場合は，光路中にガルバノミラーを設置して，スキャン周波数 800 Hz で照射点を直線的に往復移動させた．析出物の成長挙動は，基板の背面側に設置したカメラで観察した．各実験における基板温度や印加電圧，レーザ照射条件は，それぞれの節で記述する．

３．実験結果と考察

3.1　析出物の直接加熱による形状制御

まず，IR レーザ光を用いて銀添加領域を透過させ，析出物先端を直接スポット加熱した．本実験における，印加電圧は 600 V，レーザ照射条件は出力が 0.1 W，試料表面でのビーム径が 0.1 mm である．ここでは，基板温度が析出物の成長挙動に及ぼす影響を検討するため，523～623 K の範囲で基板温度を変化させて析出実験を行った．図 3(a)～(c)は，各温度において，レーザ光を照射しながら試料を移動させた場合の析出物の形状変化を示している．併せて図 3(d) に，レーザ照射を行わなかった場合の析出物形状の変化を示している（基板温度は 563 K とした）．これら

の図から，レーザ照射を行わない場合，析出物の成長方向に指向性がなく，半円状に成長するのに対して，レーザ誘導を行った場合，いずれの条件においても析出物が陽極に向かって直線的に成長している．したがって，析出時にレーザ照射を併用することによって，析出物の誘導や成長促進が可能である．

ここで，基板温度の差異に注目すると，563 K の場合（図 3(b)）は，623 K の場合（図 3(a)）と比較して，非照射部（根元部分）の析出が抑制され，アスペクト比（析出物長さ／幅）の高い銀析出物の形成に成功している．基板温度の高い図 3(a)では，誘導方向に析出物が成長すると同時に幅方向にも析出が継続しているが，これは，非照射部での析出速度も大きいためである．ガラス中で銀が析出するためには，添加領域中を銀イオンが電場に沿って移動し，既存の析出物の先端に堆積する必要がある．したがって，析出速度は銀イオンの拡散係数に大きく依存する．本実験に使用したガラス中での銀イオンの拡散係数 D_{Ag} は，実験的に次式で示される [3]．

$$D_{Ag} = 6.33 \times 10^{-8} \exp(-8.79 \times 10^{4} / RT)$$

ただし，R は気体定数，T は絶対温度である．上式より，563 K と 623 K における拡散係数はぞれぞれ，4.4×10^{-16}，2.7×10^{-15} m^2/s と算出される．基板温度が高くなると，レーザ照射点近傍のみならず，析出物周辺のイオンの可動度が大きくなるため，析出物が幅方向にも成長したものと推察される．

一方，基板温度が最も低い 523 K では（図 3(c)），誘導方向への成長が遅く，アスペクト比の低い析出物形状となった．これは，成長に時間を要したことで，熱伝導によって析出物およびその周囲の温度が上昇し，誘導方向と同様に幅方向へも成長したためと考えられる．以上の結果は，アスペクト比の高い析出物を形成するためには，基板温度に最適値があることを示唆しており，本実験の範囲内では 563 K 付近である．

そこで，基板温度を 563 K として，印加電圧を増加させてアスペクト比の向上を試みた．レーザ照射条件は図 3 と同様とし，印加電圧を 900 V とした．結果を図 4(a)に示す．同図から分かるように，図 3(b)に比べて析出物形状に大きな差はなく，本アプローチによるアスペクト比の大幅な向上は期待できない．これは，ガラス基板全体を加熱していることで，析出物の根元部分において銀イオンの可動性が増加し，幅方向への析出物の成長を抑制できていないためであると考えられる．

そこで，図 1(b)に示した試料配置を変更して，以下の実験を行った．具体的には，保温カバーを取り外し，試料を 90 度回転させて，陽極側のみヒータで加熱した．この配置で陽極側の温度を 623 K に設定したとき，陰極側は 513 K であった．この状態でレーザ出力 0.5 W，ビーム径 0.1 mm，印加電圧を 600 V として同様の実験を行った．結果を図 4(b)に示す．同図より，これまでのクリスマスツリー状の析出部とは異なり，直線的でアスペクト比の高い析出物が形成されていることが分かる．この析出物の太さは約 0.5 mm であり，基板温度を一定にした場合に比べてアスペクト比が大きく向上した．ただ，析出物太さはビーム径の約 5 倍であり，幅方向への析出を十分には抑制できていない．この結果は，析出物を細径化しアスペクト比を向上させるためには基板温度の低下が必須であることを示している．一方，本手法では，陽極側で銀箔からダミーガラスへの銀イオンの添加，それに伴うダミーガラスから試料ガラスへのナトリウムイオンの添加，さらにガラス内での銀イオンの移動が必要となる．したがって，析出物先端から陽極までの間でイオンの移動度を上昇させるだけの昇温が必要である．

3.2　析出物周辺のガラスの加熱による形状制御

前節での結果から，析出物先端と陽極との間のガラスのみを加熱することが析出物の細径化に有効であることが示唆された．そこで，ガルバノミラーを用いて NUV 光を析出物先端と陽極との間で高速で往復させて，一様な加熱を試みた．図 5 に基板温度を 473 K，印加電圧を 600 V，レーザ出力を 2.6 W，ビーム径を 0.12 mm とした場合の析出物形状を示す．図 5(a)，(b)より，事前に形成した析出物

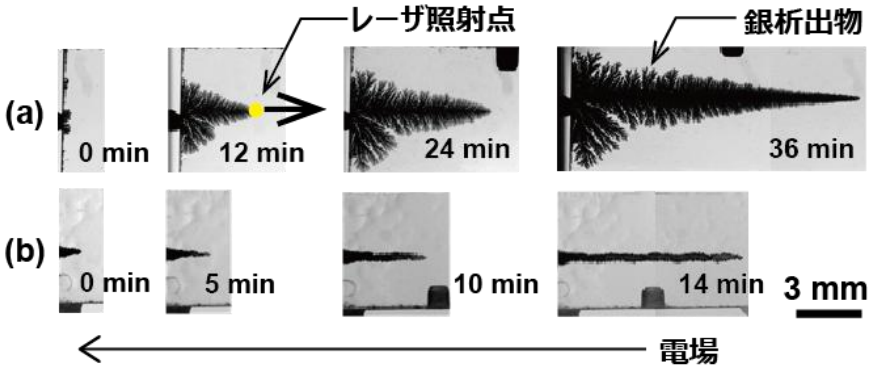


図 4　析出物先端の直接加熱による成長方向制御．(a)基板温度：563 K，印加電圧：900 V，レーザ出力：0.1 W，ビーム径：0.1 mm．(b) 陽極温度：623 K，陰極温度：513 K，印加電圧：600 V，レーザ出力：0.5 W，ビーム径：0.1 mm．

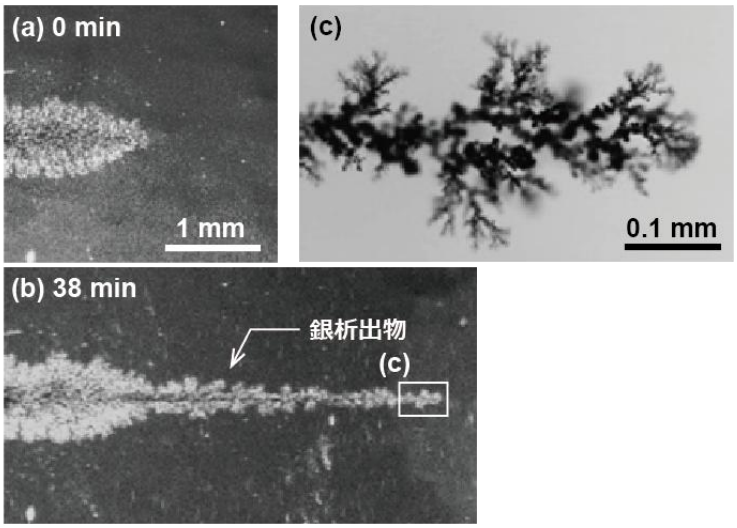


図 5　ガルバノミラーを用いたレーザ局所加熱による析出物の成長方向制御．基板温度：473 K，印加電圧：600 V，レーザ出力：2.6 W，ビーム径：0.12 mm，(a) 成長前，(b) 成長後，(c) 析出物先端の拡大写真．

先端から，直線的に析出物が成長している．Fig. 5(c)に示すように，この場合の析出物の幅は，先端付近では概ねビーム径の範囲内にあり，根元部においても 0.35 mm 程度である．図 5(a), (b)の比較から分かるように，本条件では事前に形成した析出物に若干の成長は認められるものの，幅方向への広がりは大幅に抑制された．これは基板温度低下の効果によるものと考えられる．一方で，析出物は樹状晶を呈していることから，微視的に直線状の析出物形成に至ったとは言えない．本実験において，析出物の幅が概ねレーザビーム径の範囲内にあることから，ビーム径を微細化して特定の樹枝の先端のみを成長させることができれば，さらなる細径化を図ることが可能と思われる．

3.3　析出物の２次元成長方向制御

これまでに得られた結果に基づき，銀イオン添加領域内部に屈曲した析出物の形成を試みた．2 組の電極を上下左右に配置し，成長させる方向によって電圧印加方向を変化させた．また，水平方向の成長にはガルバノミラーを用いた照射を，上下方向の成長にはスポット照射による局所加熱を行った．結果を図 6 に示す．同図より，ガルバノミラーを用いた水平方向については幅方向の成長が抑制され，直線的な成長が可能となっている．一方，成長に時間の要するスポット照射（上下方向の誘導）中に，上下・左右方向ともに，幅方向への成長が進展したため，全体として析出物の細線化は実現できなかった．今回の実験では，ガルバノミラーが 1 軸であったため，このような結果となったが，今後は 2 軸化し，いずれの方向にも誘導可能とすることで解決できるものと考えている．

４．結　論

本研究では，銀イオンを添加したホウケイ酸ガラスに対して，レーザによる局所加熱と電圧印加を行い，内部微細配線の形成を試みた．その結果，析出物先端と陽極の間のガラスをライン状に加熱することで，概ねビーム幅（約 0.1 mm）と同程度の線幅の析出物を形成することができた．今後はビーム幅を縮小することで，析出物のさらなる微細化を図るとともに，2 方向からの電圧印加とガルバノミラーの 2 軸化により，添加面内での自在な微細配線形成を行う予定である．

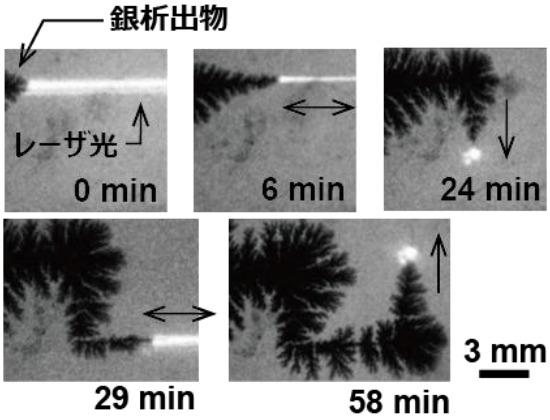


図 6　2 方向の電圧印加とレーザ加熱を用いた析出物の 2 次元成長方向制御．基板温度：553 K，印加電圧：600 V，レーザ出力：2.5 W（水平方向：ガルバノミラー），0.2 W（上下方向：スポット照射）．

謝　辞

本研究は，天田財団一般研究開発助成(AF-2022216-B3), ならびに，科研費(23K26007)の助成により遂行されました．ここに記して謝意を表します．

参考文献

1） S. Matsusaka et al., Appl. Phys. Lett., **105** (2014) 103102.
2） M. Kono et al., Prec. Eng., **82** (2023) 212-218.
3） 大西ら，精密工学会誌，**87** (2021) 640-646.