

銀ナノワイヤネットワークを有するガラスのエッチング特性評価

千葉大学 ○奥田 陸, 千葉大学大学院 川村 拓史, 松坂 壮太, 比田井 洋史, 千葉 明, 森田 昇

要旨

固体イオン交換処理によって内部に銀ナノワイヤネットワークを析出させたガラスに対し、湿式エッチングによる除去加工を行った。特に、未処理部のガラスの溶解を抑制しながら、銀析出領域のみを選択的に除去可能なエッチング条件を検討した。その結果、HFを用いた場合は、未処理/析出領域のいずれの溶解速度も高くエッチングレートの差は小さいが、KOHを用いた場合、HFに比べて選択的な除去が可能となった。

1. 緒言

ガラスは絶縁性や耐食性に優れ、ガラスインターポーザリやマイクロ流路²⁾など、様々な分野で利用されている。それらの製品製造のため、様々なガラス加工技術が開発されている。我々のグループでは、その中でもガラスへの穴加工方法として、固体イオン交換法と湿式エッチングを併用した手法を検討してきた。固体イオン交換法とは、ガラスと金属箔を電極で挟み、金属箔を陽極とした電圧(以下、順電圧)を印加することで金属イオンを添加する手法である。また、金属イオンが添加されたガラスに対し、添加時と逆方向の電圧(以下、逆電圧)を印加することで、ガラス内部に金属層を析出させることが可能である³⁾。これまでにこの金属層に対し、フッ化水素酸(以下、フッ酸)等を用いて湿式エッチングを行うことで、ガラスへの微細な穴形成を試みてきた。しかし、フッ酸によるエッチングでは、金属層の除去時にガラス板厚が減少し、穴のアスペクト比が小さくなるという問題が存在する。そこで本研究では、エッチャントの条件を変化させることで、未析出部のガラスの溶解を抑制しながら、析出領域のみを選択的に除去可能な条件を検討した。

2. 実験装置及び実験方法

ガラス内部に銀を析出させる電圧印加装置の模式図を Fig. 1 に示す。高温の真空容器内で、ガラスと銀箔を電極で挟み、電圧を印加することで添加・析出を行った。温度は 350 °C、チャンバの内圧は 1.0×10^3 Pa 以下とした。また、順電圧、逆電圧は共に 200 V で 3600 s 印加した。

作製された試料(以下、銀析出ガラス)に対する湿式エッチングを用いた穴加工方法を Fig. 2 に示す。先行研究では、析出物の周囲に直径 200 nm 程の微細な亀裂が生じ、ガラス内部の表面積が増加することが報告されている³⁾。そのため、銀析出ガラスに湿式エッチングを行うことで、析出物周囲でエッチングが優先的に進行し、析出物がガラスから剥離し、穴が形成される。

3. フッ酸を用いた湿式エッチング

フッ酸をエッチャントとして使用した場合の、銀析出部および未析出部のエッチングレート E_S , E_G の温度依存性を調査した。また、各温度における除去量の比 R を比較した。エッチングレートは、ガラス板厚方向の単位時間当たりの除去量を表す。また、除去量の比は、 E_S を E_G で除した値である。本実験において、フッ酸の濃度は 20 wt% とした。

各温度における E_S , E_G を Fig. 3 に示す。温度上昇により、いずれのエッチングレートも増加している。次に、各温度における R を Fig. 4 に示す。 R の最大値は 40 °C で 2.47 となった。しかし、エッチングレートとは異なり、温度上昇によって除去量の比は増加しなかった。これは、温度上昇に伴う E_S , E_G の増加割合が近い値であるためだと考え

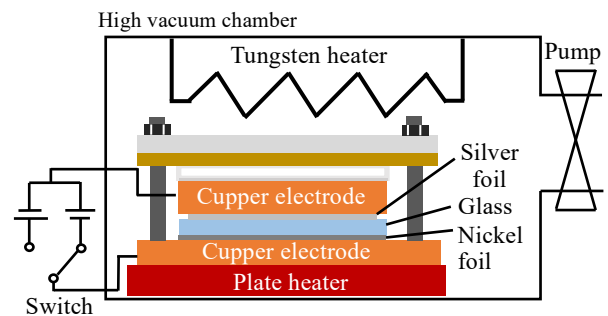


Fig. 1 Schematic illustration of voltage application device.

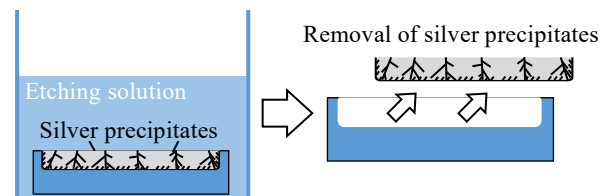


Fig. 2 Schematic illustration of the hole processing method in silver precipitate glass by wet etching.

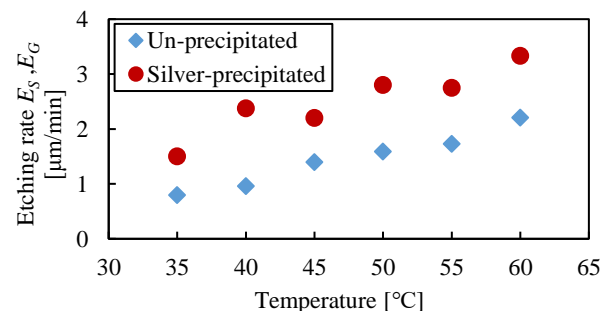


Fig. 3 The relationship between temperature and etching rate in wet etching by HF.

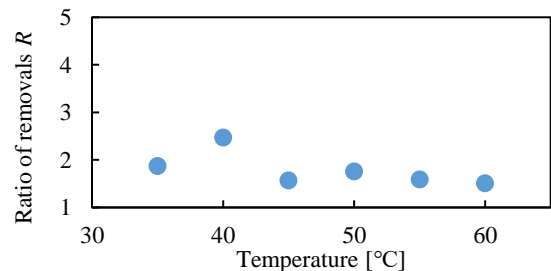


Fig. 4 The ratio of removals between silver precipitates and glass in wet etching by HF.

られる。したがって、温度変化が銀析出部の選択的除去に与える影響は小さいと考えられる。

ここで、エッチャントの対流によってエッチングレートと除去量の比を増加させるため、超音波振動を併用して湿式エッチングを行った。超音波振動を併用した際の、各温度における銀析出部および未析出部のエッチングレート E'_S , E'_G をFig.5に示す。前述の実験と同様に、超音波振動を併用した場合も、温度上昇に伴ってエッチングレートが増加した。また、超音波振動の有無によるエッチングレートを比較すると、超音波振動有の方が大きくなった。55°Cの場合で比較すると E'_S/E'_G は約5.8倍、 E'_G/E'_G は約2.3倍となった。次に、超音波振動を併用した際の除去量の比 R と温度の関係をFig.6に示す。 R は50°Cで最大値4.67となった。 R の最大値が2.47であることから、超音波振動の併用によって、除去量比の最大値を約2倍にすることに成功した。

これらは、超音波振動によってエッチャントの対流が発生し、ガラス内部での反応が促進されたために発生したと考えられる。また R にばらつきが見られるが、温度との間に特徴的な傾向が見られないことから、フッ酸の温度が銀析出部の選択的除去に与える影響は小さいと考えられる。

4. 水酸化カリウム水溶液を用いた湿式エッチング

フッ酸以外のエッチャントとして水酸化カリウム水溶液を使用し、銀析出部および未析出部のエッチングレート E_S^{KOH} , E_G^{KOH} および除去量の比 R^{KOH} の濃度依存性を調査した。エッチャントの濃度は20 wt%と40 wt%，温度は80°Cとした。また、超音波振動を併用して湿式エッチングを行った。 E_S^{KOH} , E_G^{KOH} と濃度の関係をFig.7に示す。濃度によるそれぞれのエッチングレートの差は微小であった。したがって、本実験の範囲内では、水酸化カリウム水溶液の濃度が銀析出部の選択的除去に与える影響は小さいと考えられる。

次に、水酸化カリウム水溶液とフッ酸によるエッチングレートや除去量の比などを比較する。析出物除去結果の比較をTable 1に示す。両エッチャントの濃度20 wt%で、除去後の穴深さと温度条件の近い2つの試料について比較を行った。水酸化カリウム水溶液は、フッ酸と比較して、それぞれのエッチングレートが小さかったため、銀析出部の除去に要した時間がフッ酸の数十倍であった。また、未析出部のエッチングレートは特に小さかったため、銀析出部と未析出部の除去量の比に8倍以上の差が生じた。

以上より、水酸化カリウム水溶液を用いた湿式エッチングは、フッ酸と比較して銀析出部を選択的に除去できると考えられる。しかし、フッ酸と比較して水酸化カリウム水溶液によるエッチングは長時間を要することから、より短時間で除去できる条件を検討する必要がある。

5. 結言

本研究では、次のような結論を得た。

- (1) フッ酸を用いた湿式エッチングにおいて、温度の上昇によってエッチングレートが増加した。しかし、銀析出部の選択的除去に与える影響は小さい。
- (2) フッ酸を用いた湿式エッチングにおいて、超音波振動を併用することにより、エッチングレートおよび除去量の比が増加し、銀析出部をより選択的に除去することが出来る。
- (3) 水酸化カリウム水溶液の湿式エッチングによって、フッ酸の7倍以上の効率での銀析出部の選択的除去に成功した。しかし、除去には長時間を要するため、除去時間の短縮が課題として挙げられる。

参考文献

- 1) 佐藤 陽一郎, 表面技術, vol. 66, no. 2, pp. 33-37, 2015
- 2) 多賀 淳, 本田 進, Chromatography, vol. 22, no. 2, pp. 69-83, 2001.

3) S. Matsusaka et al, Applied physics letters, Vol. 105 (2014), 103102.

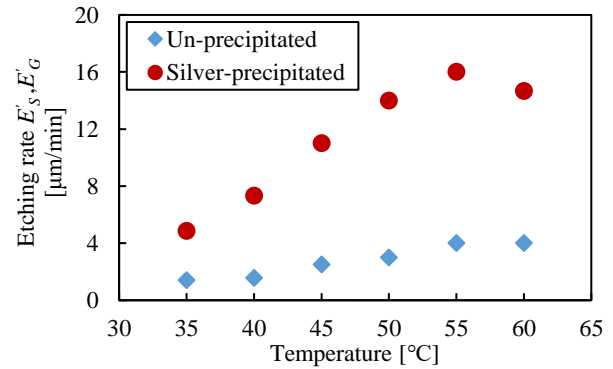


Fig. 5 The relationship between temperature and etching rate in wet etching with ultrasonic vibration by HF.

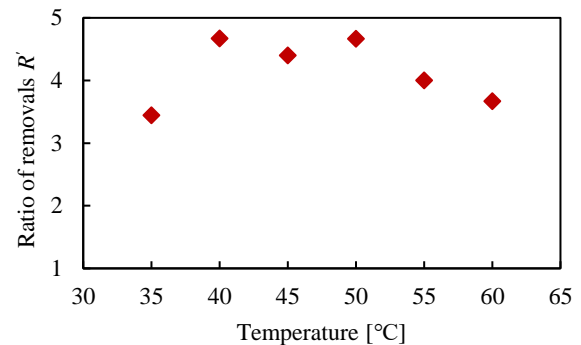


Fig. 6 The ratio of removals between silver precipitates and glass in wet etching with ultrasonic vibration by HF.

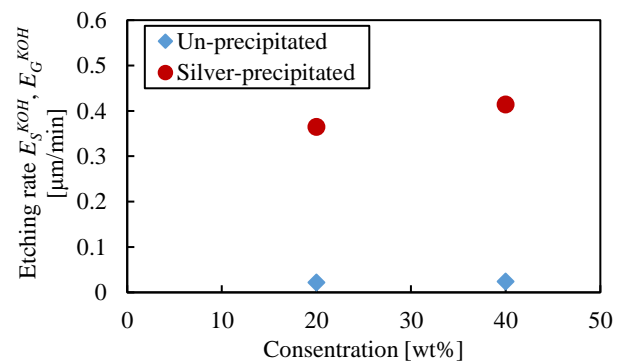


Fig. 7 The relationship between concentration and etching rate in wet etching with ultrasonic vibration by KOH.

Table 1 Comparison of results by KOH and HF.

	KOH etching (20 wt%, 80 °C)	HF etching (20 wt%, 55 °C)
Glass thickness reduction [μm]	9	80
Hole depth [μm]	153	160
Etching time [min]	420	10
Etching rate of the un-precipitated area E_G [μm/min]	0.021	2.75
Etching rate of the silver-precipitated area E_S [μm/min]	0.364	16
Ratio of removals R	34	4.0