

# ガラスと金属との陽極接合



池内 建二\*

## Anodic Bonding of Glass to Metal

Key Words : Anodic bonding, Glass, Metal, Disassembling, Microstructure

### 1. はじめに

陽極接合は、ガラスに金属や半導体などの導体を接合する方法の一つで、ガラス中での $\text{Na}^+$ や $\text{Li}^+$ 等のアルカリイオンの移動が可能な温度域で、金属を陽極側にガラスを陰極側にして静電場を印加することによって、接合が達成される<sup>(1)</sup>。すなわち、はんだやろう材などの中間材を用いず、かつ接合面間の密着化のための圧力を外部から加える必要も無い。ガラスと金属との接合は古くから電球や真空容器視窓などに用いられてきたが、近年はマイクロセンサーやマイクロマシンにおける封止法あるいは組立て法としての利用も広がり、これらの分野で陽極接合の適用が拡大しつつある<sup>(2,3)</sup>。

ガラスと金属との接合法としては、従来、はんだ付、ろう付、熱封着などが用いられてきたが、これらと比べて、陽極接合法は

- (1) 低融点のはんだを必要としないため、耐熱性に優れた継手が得られる。
- (2) ガラスの軟化点以上の接合温度を必要とするろう付けや熱封着に比べて、はるかに低温(通常500~800K)で接合が可能であり、熱に弱い材料の接合に有利である。
- (3) 低温・無加圧の接合法であり、ガラスの変形量を非常に少なく抑えることのできるため、精密接合が可能である。

などの特長を有している。これらの利点にも関わらず、これまでの陽極接合法の適用範囲は狭く、しかも接合される導体側材料はほとんどシリコンのみに限られている。

### 2. 接合メカニズム

陽極接合の原理を図1に模式的に示す。すなわち、アルカリイオンの長範囲の拡散が可能な温度域に加熱されたガラスと被接合導体との間に、図示のような静電場が印加されるとアルカリイオンが陰極側に移動し、その結果、陽極側の導体と接するガラス表面に過剰の酸素負イオンによる負電荷が蓄積される。この負電荷により導体表面に正電荷が誘起され、これらの正負電荷間に作用する静電引力により、ガラスと金属の表面が密着化される。さらに過剰の酸素と静電場によって、金属表面に陽極酸化層が形成され、これが接合媒体として作用して接合が完成するといわれている<sup>(1)</sup>。このように陽極接合法は、アルカリイオンの移動が可能な接合温度が必要であり、通常は600K前後あるいはそれ以上の温度域で行われる。印加電圧は数100~数1000Vである。

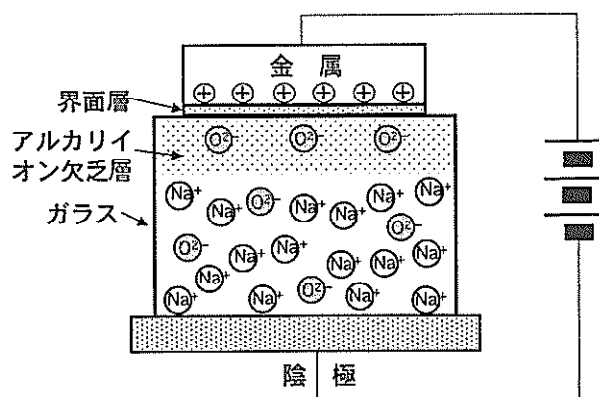


図1 陽極接合の原理図。



\* Kenji IKEUCHI  
 1947年3月生  
 昭和49年京都大学大学院工学研究科  
 博士課程・単位取得退学  
 現在、大阪大学接合科学研究所・接合  
 機構研究部門・溶接機構学分野、教授、  
 工学博士、接合材料学  
 TEL 06-6879-8644  
 FAX 06-6879-8689  
 E-Mail ikeuchi@jwri.osaka-u.ac.jp

各種導体の陽極接合の可能性を支配する因子の一つとして、そのイオンのガラス中への侵入の容易さがあり、これによって導体は以下の3種類に分類される。

- 1) Blocking anode—ガラス中へ全く侵入しない(アルミニウム, シリコン, 白金等),
- 2) Non-blocking anode—ガラス中へ大量に侵入する(銀),
- 3) Partially blocking anode—上記1), 2) の中間で, ガラス中へ少量侵入する(鉄, ニッケル等).

上述のように、陽極接合を行うためには、ガラス表面直下の負電荷蓄積層と、金属表面の陽極酸化層の形成が必要である。従って、Non-blocking型の金属はガラス中へ大量に侵入して、アルカリ陽イオン欠乏層中の負電荷を打消すため、陽極接合が不可能である。実際、銀はNaイオンの欠乏層のはほぼ全域にわたって侵入し陽極接合できない。1) Blockingおよび3) Partially blockingに属する金属は、上に挙げた範囲内では、白金を除いて全て接合可能である。白金の接合が不可能なのは、陽極酸化層が形成されないためと説明されている。

なお、コバル合金やシリコンなど、幾つかの例外を除いてほとんどの金属は、ガラスに比べて、非常に大きい熱膨張係数を持つため、陽極接合を行っても、バルク状金属の場合は、その後の冷却中に生じる熱応力によって、ガラス中に割れが発生する。

### 3. 接合装置

陽極接合のための装置は、基本的には被接合材を高温に保持するための加熱系、および電圧を印加するための電源系から成る。図2に、一例として我々の用いている接合装置の概略を模式的に示す。加熱ヒータは黒鉛板の抵抗発熱体で、電源は最高加電圧

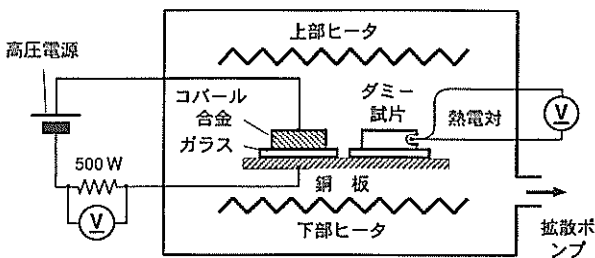


図2 陽極接合装置.

が600Vの直流電源、また接合部の温度は接合試験片の近傍においたダミー試験片にパーカッション溶接した熱電対によって測定する。接合雰囲気は真空中であるが、これは必ずしも必要ではない。また接合面への加圧も、被接合材が互いに接触して、ずれること無く固定される程度の圧力があれば良い。工業的には、本接合法は極めて精密な製品の製造に用いられる場合がほとんどであるため、用いられる装置には目的に応じて部材の位置決めのための機構が装備されることが多い。

### 4. 接合界面の特性と微細構造

コバル合金とホウ珪酸ガラス(コバルガラス)

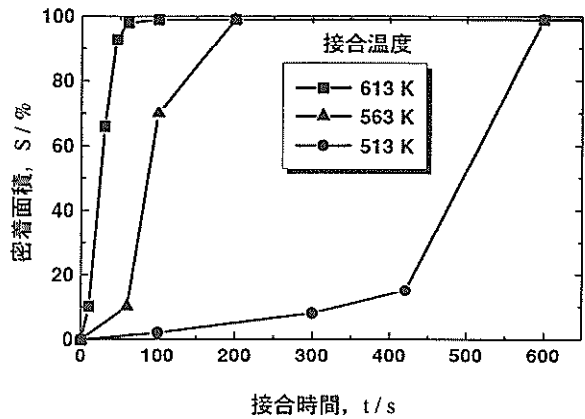


図3 コバル合金とコバルガラスとの密着面積率と接合時間との関係。接合温度は513~613K, 接合電圧は500V.

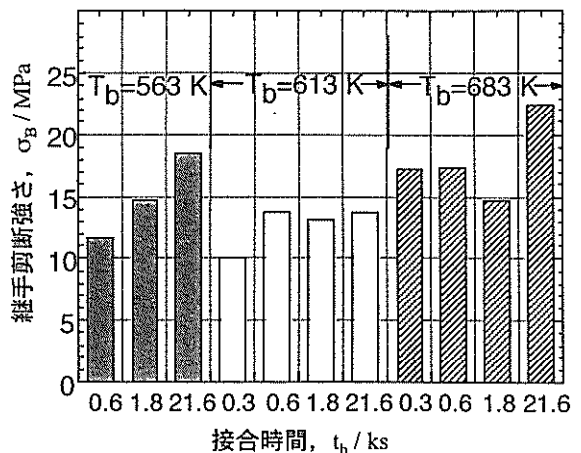


図4 コバル合金とコバルガラスとの陽極接合界面の剪断強さ。接合温度  $T_b$  は513~613K, 接合電圧は500V.

との陽極接合における密着面積の接合時間による変化を図3に示す。但し、接合温度は513~613K、印加電圧は500Vである。図のように、コパールガラスの歪み点(760K)よりはるかに低い温度で接合が可能であり、613Kでは、僅か50sでほぼ100%の密着面積率に達する。密着面積率の接合時間に伴う増加は、接合表面の平坦度によって強く影響され、例えばコパール合金の接合面の端部に「だれ」があると密着面積率が100%に近づくのに非常に長時間を要する。界面の接合強さを、剪断試験によって評価した結果を図4に示す。密着面積率がほぼ100%の接合体の剪断強さは、いずれも10~20MPaで、破断経路は接合界面端部のガラス/コパール合金界面から始まって接合界面近傍のガラス中に移行しており、ほぼガラス母材の強度と同等の接合強さが得られたものと考えられる。

図5は、コパール合金とコパールガラスとの陽極接合体の界面近傍における元素分布をEPMA分析によって調べた結果を示す<sup>(4)</sup>。接合界面に隣接するガラス中には、幅約2~3 $\mu\text{m}$ に亘ってNaの欠乏層が形成されている。さらに、このNa欠乏層の中には、接合界面に始まるKの欠乏層と、それに続く濃化層が観察され、濃化層の終端は、Na欠乏層のそれとほぼ一致している。これらのNaおよびK欠乏層の幅は、接合温度、時間とともに増加するが、それぞれ約15 $\mu\text{m}$ および9 $\mu\text{m}$ で、ほぼ飽和する。これらの欠乏層においては、図1に示したように、NaおよびKとの結合手を失ったOイオンによる負電荷が蓄積されているものと考えられる。この欠乏層は、電荷のキャリアであるアルカリイオンの欠乏により非常に高い電気抵抗を持ち、かつ高密度の負電荷の蓄積の効果もあって、接合時間が長くなると印加電

圧のほとんどが、この欠乏層内で低下してしまうと考えられる。この状態では、キャリアの豊富にあるバルクガラス中には電場がほとんど作用しなくなり、ガラスを横切って流れる電流量が非常に少なくなると考えられる。実際、接合中に流れる電流は、電圧印加直後に急速に増加し、最高値に達した後、接合時間の増加と共に低下し、最高値より1~2桁低い値にまで減少する。この状態では、印加電圧のほとんどが欠乏層中で低下するのであるから、欠乏層中には $\sim 5 \times 10^7 \text{V/m}$ にも達する非常に強い電場が作用することが分かる。Naイオンに比べて易動度の低いKの欠乏層や濃化層がNa欠乏層中に形成されたのは、このような非常に強い電場による駆動力がKイオンに作用したためと考えられる。また金属表面の酸化も、この強い電場によってOイオンが金属表面に供給されたり、あるいは金属イオンがアルカリイオン欠乏層中に取り込まれることによって進行

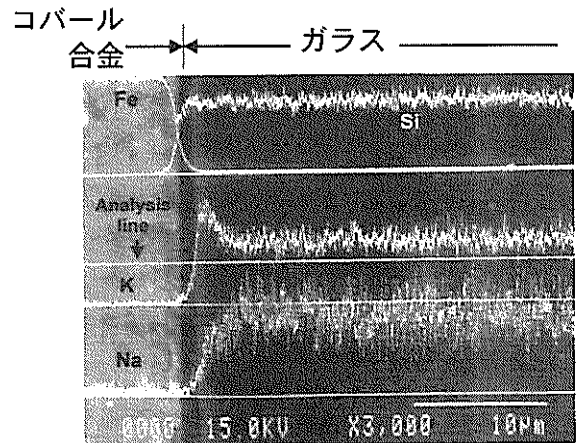


図5 コパール合金とコパールガラスとの陽極接合部における元素分布のEPMA分析結果。

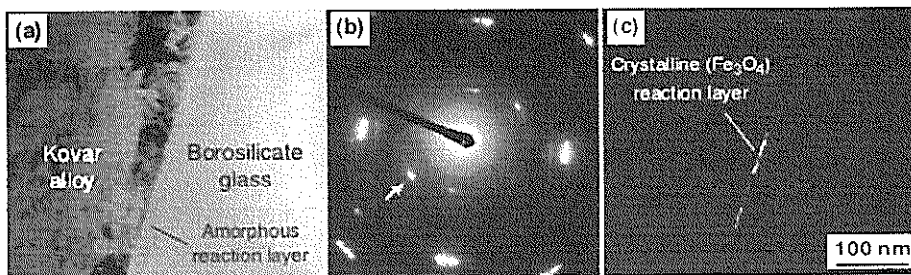


図6 コパール合金/コパールガラス陽極接合界面のTEM観察結果(接合温度=613K、電圧=500V、時間=10.8ks)：(a)明視野像、(b)制限視野回折(SAD)図形、(c)暗視野像(矢印の回折線)。

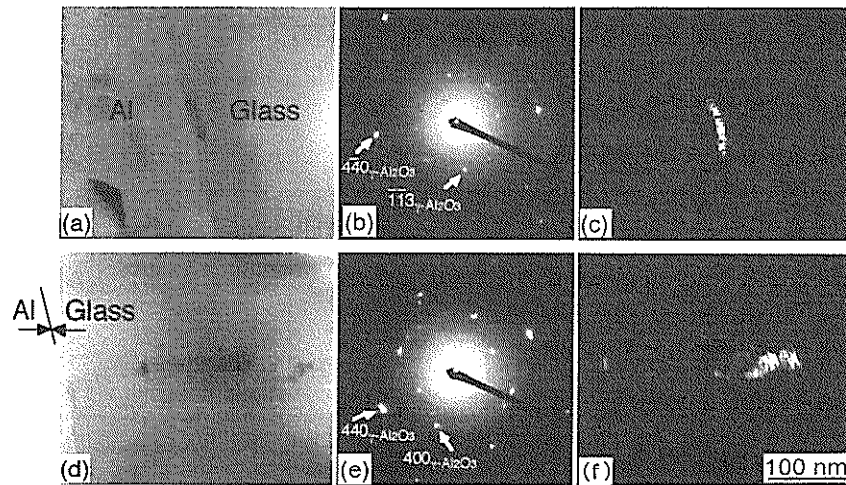


図7 アルミニウム/コバルガラス陽極接合界面の透過電子顕微鏡組織(接合温度=613K, 電圧=500V, 時間=10.8ks). 層状  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ : (a)明視野像, (b)SAD図形, (c)暗視野像. 繊維状  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ : (a)明視野像, (e)SAD図形, (f)暗視野像.

するものと考えられる.

このように接合界面に隣接するガラス中にアルカリイオン欠乏層が形成されることはSEM-EDX観察・分析によって確認されたが, もう一つの接合支配因子である陽極酸化層はこれまで観察例が見受けられなかった. そこでコバル合金とコバルガラスとの接合界面を透過電子顕微鏡でさらに詳細に観察した結果を図6に示す<sup>(5)</sup>. 接合界面に隣接したガラス中には, 厚さ数10nmのFe-Si系非晶質酸化物からなる界面層が観察される. この層中のFeは, 印加電圧によってコバル合金からガラスのアルカリ欠乏層中に取込まれたものと考えられる. さらに, このFe-Si系非晶質酸化物層とコバル合金との間には, 図6(c)の暗視野像に示されるように $\text{Fe}_3\text{O}_4$ と同定される結晶酸化物からなる厚さ10nm以下の層が観察される. これらの酸化物が, 陽極酸化によって形成されたもので, 従来から接合媒体として示唆されてきたものに相当すると思われる. 陽極酸化層は他の金属との接合界面でも観察され, 例えばアルミニウムとコバルガラスとの接合界面では, 図7に示すように, 接合界面上の層状のもの, また界面からガラス中へ伸びた繊維状のもの2種類の形態のAl酸化物が観察された. この酸化物はいずれも結晶体で, 電子線回折により,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ と同定された. この接合部に形成されたAl酸化物の総量はアルカリイオン欠乏層中で過剰となる $\text{O}^{2-}$ イオンが全てAl酸化物の生成に消費されるものと仮定した

場合に予想される量とはほぼ一致し, アルカリイオン欠乏層中で余剰となった $\text{O}^{2-}$ イオンにより導体側材料の構成元素の酸化が生じることが示された. その形態は導体側材料によってそれぞれに異なる.

##### 5. 逆電圧の印加による接合界面の構造と特性の変化

以上の接合機構および観察結果から明らかなように, Naイオンは陽極接合において重要な役割を果たしている. しかし, 陽極接合継手に接合時とは逆方向の電圧が印加された場合は, 必ずしも望ましくない影響を特性に及ぼす場合がある. 例えば, ガラスを絶縁体としてその両側に半導体あるいは金属を貼り合わせた構造を製作する場合, 先ずガラス表面の一方に金属を接合した後, 他方のガラス表面に金属を接合する操作が必要になるが, この後者の接合の際に, 前者のガラス/金属接合界面に接合時とは逆方向の電圧が加わる.

図8は, コバル合金とホウ珪酸ガラスとの陽極接合体に逆電圧を印加した場合, 接合界面の外観がどのように変化するかを示したものである. 逆電圧印加によって, 接合面の外縁より分離が進行し, 図8(b)中に'A'で示す部分のみに密着面積が減少している. このような逆電圧印加による密着面積率の変化を定量的に示したのが図9である. 逆電圧の印加時間の増加とともに密着面積は減少し, 最終的には全面分離する. 但し, 逆電圧印加による密着面積

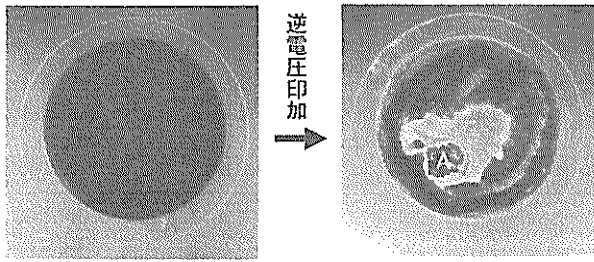


図8 逆電圧印加によるコバル合金/コバルガラス陽極接合界面の分離現象(接合温度=613K, 電圧=500V, 時間=300s. 逆電圧印加温度=613K, 電圧=500V, 時間=300s).

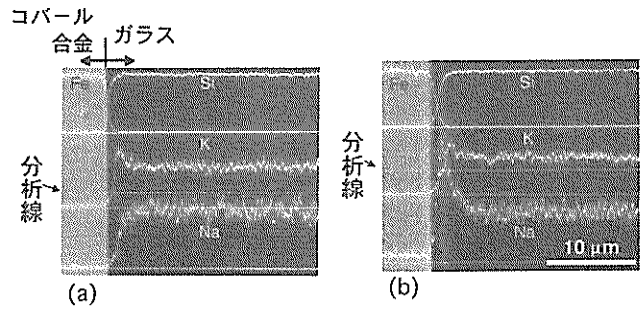


図10 逆電圧印加が陽極接合界面近傍の元素分布に及ぼす影響(接合条件:  $T_b=613K$ ,  $t_b=300s$ ,  $V_b=500V$ . 逆電圧印加条件:  $T_r=613K$ ,  $t_r=300s$ ,  $V_r=500V$ ): a) 接合直後, (b)逆電圧印加後.

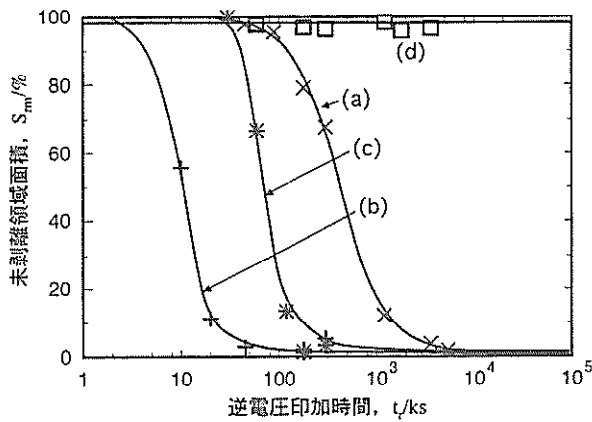


図9 逆電圧印加によるコバル合金/コバルガラス界面の密着面積の変化( $t_b=300s$ ,  $V_b=500V$ ). (a)接合温度 $T_b$ =逆電圧温度 $T_r=613K$ , (b) $T_b=613K$ ,  $T_r=663K$ , (c) $T_b=T_r=663K$ , (d) $T_b=T_r=683K$ .

の減少は、接合温度および時間の増加とともに、進行速度が遅くなる。一方、逆電圧の印加温度および電圧の増加は界面分離を加速する。ニッケルとコバルガラスとの接合体についても、逆電圧印加による界面分離の進行は同様に認められた。

逆電圧の印加が、界面近傍の元素分布に及ぼす影響を図10に示す。この図は、逆電圧印加によって一部界面分離した接合体の分析結果であるが、分離部およびその近辺においては、界面近傍にNaの顕著な集積が認められる。これに対して、未分離部では接合界面でのNaの顕著な集積は認められない。この結果は、逆電圧印加による界面分離が、Naの集積によるものであることを示唆している。また、逆電圧の印加時間が短く印加直後には分離していなかった継手でも、その後湿気を含む大気中に放置したり、あるいは純水中に浸漬したりすると接合界面の分離

が進む場合がある(逆電圧を加えていない継手に水分を作用させても変化は全く生じない)。逆電圧を印加した継手を浸漬して接合界面を分離させた後の水を分析するとNaとSiが検出された。このことから、逆電圧を印加した継手の水分の作用による分離は、集積したNaによって接合界面近傍のガラスが水に溶解する状態になったためであると考えられ、逆電圧の印加は直ちに陽極接合継手の分離を引き起こすだけでなく、継手の耐水性を著しく低下させる恐れがあることが明らかになった<sup>(6)</sup>。またNaは、半導体素子の特性を損なう最も有害な元素の一つと言われており、この点からもNaイオンの接合界面への集積は好ましくない。

これに対して、図11に示したように、コバル合金の表面にアルミニウム薄膜を被覆すると、厚さが僅か $0.2\mu m$ でも、界面分離の進行は著しく抑制さ

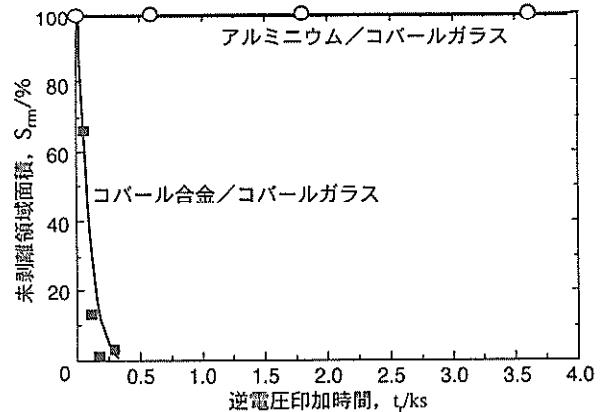


図11 アルミニウム薄膜の被覆(コバル合金表面)が、逆電圧印加による界面分離に及ぼす影響。

れる。シリコンとコパールガラスとの接合体も、同様に逆電圧の印加による界面分離の進行はほとんど認められない。これらの結果は、非常に薄い金属薄膜の被覆によって、逆電圧印加による界面分離の可否を制御し得ることを示している。

## 6. ガラスの種類による接合現象への影響

前章までは、コパールガラスと金属との陽極接合についての結果をのべてきたが、当然のことながらガラスの化学組成によっても、接合現象は強い影響を受ける。パイレックスガラス、リチウムガラスをシリコンに接合した結果を、コパールガラスの場合と比較した結果によれば、以下の結論が得られた。

1. アルカリイオンの含有量、移動度が高いほど接合過程は促進される。
2. 逆電圧印加時の界面現象もガラス組成によって顕著な影響を受け、
  - ・パイレックスガラスの場合、Naが接合欠陥部に集積し、斑点や内部クラックを発生させる、
  - ・コパールガラスの場合、界面全体にNa濃度が上昇し、界面剥離、耐水性の低下をもたらす。
  - ・リチウムガラスの場合、他のガラスと比べて非常に短時間で界面劣化する。

## 7. 逆電圧印加による継手再分離現象の応用の可能性

以上のように接合する金属によっては、逆電圧印加が陽極接合界面に著しい強度の劣化あるいは剥離等を生じさせる場合がある。ガラスの両側に金属を接合した構造物の製造においては、このような現象はもちろん望ましくない。

一方、近年、環境問題や省資源の観点から、使命を終えた製品を単に廃棄するのではなく、分離回収して材料あるいは部材を有効に再利用する「循環型」に産業社会構造を変えようとする動きがあり、これに適した接合技術として、使用条件を満足する接合部特性を持ちながら、廃棄時には容易に剥離のできる、いわゆるReversible Interconnection(可逆接合)<sup>(7)</sup>の技術開発が望まれている。また、製品に何らかの不具合が生じた場合も、構成部材に過大な負荷を加えること無く、接合部が分離できれば、必要な部分を取り出して修理や交換を行うことができ、不良品の発生による資源の浪費を避けることができる。

陽極接合の接合パラメータの一つである電圧は、温度、時間、圧力等のパラメータと異なり、逆転することができる点に特徴がある。そして前述のように、コパール合金とコパールガラスとの接合体は逆電圧印加によって再分離させることができる。一方、アルミニウムやシリコンの継手では逆電圧による再分離は容易に生じない。ある材料の接合面を別種の材料の薄膜で被覆してからガラスと陽極接合した場合、得られる継手の逆電圧印加による再分離性は被覆に用いた材料とガラスの継手と同様になる。そこで、導体側の接合表面を、望ましい再分離性をもつ材料の薄膜で被覆することにより、陽極接合界面の逆電圧による分離現象を制御して、「使用終了後や不具合発見時に逆電圧の印加によって容易に再分離させることが可能な継手」や、逆に「製品の製造中や使用中に加わる逆電圧による性能の低下を生じにくい継手」を自由に製作できる可能性がある。

## 8. まとめ

陽極接合はガラスと金属との精密・低温接合法として他の方法にはない特長を持っており、近年はマイクロセンサーやマイクロマシンの分野で応用が拡大しつつある。しかし、接合現象に対する基本的な検討はまだ少なく、実用化が先行しているのが現状で、接合対象の金属も、シリコンがほとんどである。適用分野の拡大のためにも、接合現象の理解を一層深め、信頼性の向上に努めることが必要と考えられる。また、接合材料の一方がガラスで、金属に比べて非常に脆弱なため、接合部の強度特性の評価が困難で、適切な方法が確立されていないことも、適用を躊躇させる問題とされており、評価方法の確立が待たれている。

方向を逆転できる静電場を接合パラメータとして持ってしており、これを逆転することで継手に生じる現象が全く異なったものになることも、他の接合法には無い特長と考えられる。この点を積極的に利用した実用化例はまだ見られないが、静電場下でのガラス/金属の界面にはここで紹介したもの以外にも種々の興味深い現象が観察されている<sup>(8)</sup>。

## 参考文献

- (1) G. Wallis and D. I. Pomerantz : J. Appl. Phys., 40 (1969), 3976.

- (2) H. Henmi, S. Shoji, Y. Shoji, K. Yoshimi and M. Esashi : Sensors and Actuators A, 43 (1994), 243.
- (3) 加藤伸一 : Electronic Journal, No.8 (2004), 128.
- (4) M. A. Morsy, K. Ishizaki, K. Ikeuchi, and M. Ushio : 溶接学会論文集, 16-2 (1998), 157.
- (5) M. Takahashi and K. Ikeuchi : Acta Metallurgica Slovakia, 7 (2001), 200.
- (6) M. Takahashi, S. Nishikawa, and K. Ikeuchi : Proc. 7th Int. Symp. JWS, held in Kobe on 20-22 November 2001, II (2001), 851.
- (7) T. Suga : Look Japan, No.11 (2001), 28.
- (8) M. Takahashi, H. Yasuda, and K. Ikeuchi : Solid State Ionics, No.172 (2004), 335.

