

導電性接着剤の焼鈍による特性変化および水晶振動子への影響

青木 孝志*, 實松 武志**

Changes in the Characteristics of Electroconductive Adhesives by Annealing and Their Influences on Quartz Resonators

Takashi AOKI* and Takeshi JITSUMATSU**

(Received April 28, 1993)

In order to investigate crystal defects in quartz resonators by means of annealing the resonators, it is needed, first of all, to determine the amount of influence of characteristic changes of electro-conductive adhesives (glued to electrodes at the corners of the quartz plate) in the anneal processes on the quartz resonators. Changes in masses, volumes, densities and electrical resistivities of an Ag-filled epoxy resin adhesive (AgE) and an Ag-filled polyimide resin adhesive (AgP) were determined for isochronal anneals from 80 to 560°C. The AgE annealed in nitrogen had a 20-50% increase in volume and a 30-40% decrease in density at higher temperatures. This is ascribable to the fact that the AgE becomes a porous state with numerous holes of about $5\mu\text{m}\phi$. The AgP began to exfoliate at $\sim 420^\circ\text{C}$ when annealed in nitrogen and $\sim 520^\circ\text{C}$ when annealed in air. Magnitude of the influence of the maximum mass change of -12% of the AgE on resonant frequency f and acoustic loss Q^{-1} is given by $\Delta f/f \leq 2 \times 10^{-7}$ and $\Delta Q^{-1}/Q^{-1} \leq 10^{-2}$, respectively. These values are considerably smaller than the maximum values induced by annealing of quartz resonators. The specific resistance of the AgE decreased from $\sim 4 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ (at 80°C) to $\sim 2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ (at 560°C) with the annealing. This change, however, has no significant effect on the resonator resistance. Therefore, we can conclude that the AgE can be used for the above-mentioned annealing experiments.

1. 序 論

近い将来の衛星通信方式として考えられている Satellite-Switched Time Division方式においては、地上の通信網と同期して衛星上で時分割交換を行なう為、高安定の基準タイミング信号源を衛星に搭載する必要がある。この信号源として高安定水晶振動子が必要になるが、

この場合フレアプロトンにより水晶振動子が被曝する可能性がある。これらの放射線により振動子表面における吸収線量は10年間で 10^7rad になると推定されている。従って、水晶振動子に対する放射線の影響の調査が必要である。

すでに筆者等は電子線、その他の放射線が水晶振動子に与える影響を調査し報告してきた⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。一般に、放射線照射は水晶中に格子欠陥を発生させ、その格子欠陥は水晶の共振周波数 f や音響損失 Q^{-1} の変化を引き起こ

*工業物理学科 (Department of Engineering Physics)

**名古屋第一高等学校 (Nagoya Daiichi High School)

す⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。この場合、水晶中に放射線により導入された格子欠陥については、水晶を室温から数百度の高い温度まで徐々に上昇させ音響損失 Q^{-1} や共振周波数 f の変化を測定する焼鈍実験を行なうことにより、その格子欠陥の活性化エネルギー、回復過程等の情報が得られる。

しかし焼鈍にあたっては水晶振動子の電極構造が大きくわけて二種類存在することに留意しなくてはならない。その一つは二枚の固定電極間に僅かな間隙を残して水晶を挟みこむ方法(以上これを空隙電極法と呼ぶ)であり、もう一つは水晶の表面に金属薄膜を蒸着する方法(以下これを蒸着電極法と呼ぶ)である。

空隙電極法による水晶振動子を高温まで焼鈍する場合、空隙電極の中に水晶を入れたまま焼鈍するか、水晶を一旦空隙電極から抜き出して水晶だけを焼鈍して再び空隙電極間に挿入するかの二つの方法が考えられる。空隙電極間から水晶を出し入れする場合は、電極間隙の幾何学的形状と寸法および電極間における水晶の位置を、非常に良い精度をもって元の状態に戻すことが要求されよう。また水晶を電極ごと高温で焼鈍すれば電極が歪んだり電極間における水晶の位置のずれが発生すると考えられ、この点でも精度のよい再現性が必要となろう。これに対して蒸着電極法では電極間隙の幾何学的形状と寸法の変化や電極間隙間での水晶の位置のずれに関する問題はなくなる。この点だけから考えると蒸着電極法が有利であろう。しかしこのほかの問題点も実際に調べておく必要がある。そこで本報告では、蒸着電極型水晶振動子の焼鈍について幾つかの点を検討してみることにした。

蒸着電極法による水晶振動子の焼鈍を行なうと、一般に(a)水晶結晶内の格子欠陥の回復、(b)蒸着膜と水晶板の界面応力の変化、(c)蒸着膜の電気抵抗の変化、(d)蒸着膜と電流導入端子間に導電性接着剤ECA(Electro-Conductive Adhesive)が用いられている場合はECAの特性変化、および(e)電流導入線と水晶板との間でのこ作用による応力の変化、等が起るであろう。本論文は(d)に関係するものである。我々は蒸着電極法による水晶振動子の焼鈍を行なったとき f および Q^{-1} の変化が起ることを観測しているが、これらの変化の中に、ECAの特性変化に起因する変化が混入しているかどうか、混入しているとすればどの程度であるかを把握しておく必要がある。

これを調べるために今回の我々の研究目的は以下の二点に焦点を当てることにした。一つは、まず導電性接着剤ECAを焼鈍したときECAにいかなる特性変化が起こるかについての報告がECAメーカーによっても全くなされていないので、これを導き出すことである。後述するようにECAの焼鈍では質量、電気抵抗、体積、密度等が変化する。そこで第二の実験目的として、ECAのこれ

らの変化のうち、とくに質量変化と抵抗変化が水晶振動子に与える影響を調べることである(質量変化と抵抗変化以外の変化が与える影響については、将来の研究とする。)

なお、固体の格子欠陥の挙動を調べるときの熱処理が焼鈍またはアニールと呼びならわされているので、ECAの場合は焼鈍と呼ぶよりも熱処理と呼んだ方が適切かもしれないが、筆者等の行なおうとしている水晶の焼鈍方法と全く同じ方法の熱処理をECAにも行なうので、本論文では簡単のためにECAの熱処理についても特に区別することなく焼鈍と呼ぶことにする。

2. 実験方法

本実験で用いたECAは直径約 $1\text{ }\mu\text{m}$ の還元銀粉末をエポキシ樹脂に溶かしたもので、あるいはポリイミド樹脂に溶かしたものの二種類である。以下簡単のために前者をAgE、後者をAgPと記すことにする。AgEおよびAgPはそれぞれ藤倉化成製造の商品名「ドータイト」のSH1AおよびXA412pなる型番のものをを用いた。うすめ液は前者はシンナー、後者はビニル・ピロリドンである。図1(a)に示すようにECAをガラス基板(厚み 0.985mm)の上に低い山の形にマウントした。図1(a)で上の図は平面図であり、下の図は上の図の側面断面図である。このように試料数個における山の直径 d および高さ h の平均値はそれぞれ 4.78mm 、および 0.72mm である。焼鈍による d および h の変化は遊動顕微鏡を用いて測定し、ECAの質量の変化は直示天秤(長計量器製C3型、感量 0.1mg)を用いて測定した。

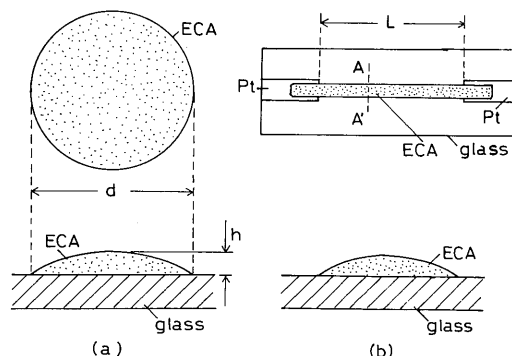


図1 焼鈍実験用にガラス板の上にマウントしたECA
(a)質量・体積の測定およびSEM写真用
(b)抵抗測定用

Fig.1. ECA (Electroconductive Adhesive) mounted on glass plate for annealing experiment :
(a) ECA for measurements of mass and volume, and for taking SEM photograph,
(b) ECA for measurement of electric resistivity.

図1 (b)は焼鈍によるECAの電気抵抗の変化を測定するためのものである。図1 (b)で上の図は平面図, 下の図は上の図のAA断面図(拡大)である。図1 (b)に示すようにECAはガラス基板(厚み0.985mm)の上にマウントした。Ptは引出し電極である。このような試料数個のECAの高さ, 幅, 両Pt線の先端間の距離 L は, それぞれ平均値で0.64mm, 4.2mm, 43.4mmである。焼鈍によるこのECAの抵抗変化はデジタルマルチメーター(分解能10m Ω)により測定した。

ECAの商品カタログによればAgPの推奨硬化条件はそれぞれ25°Cで24時間(または100°Cで30分)および290°Cで20分としてある。筆者等の実験によれば後述するようにAgEは勿論のこと, AgPも80°Cの温度で乾燥し硬くなり導電性も生じた。そこで, 我々の本研究における目的が室温付近から数百度の高温に至る焼鈍特性を知りたいところにあるので, カタログの温度にこだわらずに80~560°C間の焼鈍特性を調べることにした。

80°Cにおいて空気中でECAを乾燥・硬化させた後, 20°Cおきのステップで最高温度560°Cまで昇温し, 各温度で30分間の等時性焼鈍(従って昇温速度は0.67°C/min)を電気炉中に挿入した石英管(内径30mm ϕ)のなかで, 乾燥した窒素ガスまたは乾燥した空気を体積流速約4 liters/minで流して行なった。

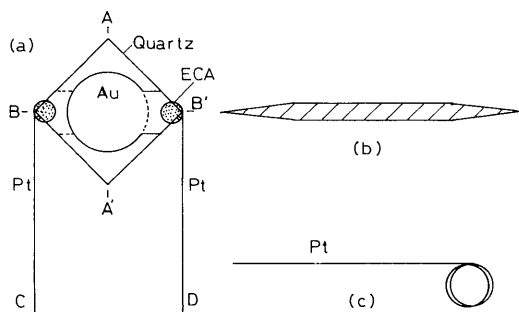


図2 (a) 本実験で用いた水晶振動子
(b) 図(a)の水晶板のAA'またはBB'断面図
(c) 電極用Pt細線の形状(拡大図)

Fig. 2. (a) Quartz resonator used in experiment.
(b) AA' or BB' cross section of the quartz plate shown in figure (a).
(c) Enlarged figure of the shape of the thin Pt wire for electrodes.

筆者等は放射線損傷の研究のための水晶振動子として, 図2 (a)に示すような構造のものを用いてきた⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。本実験においてもこの構造のものを使用した。これは比較的副振動が起りにくく, また電極支持部の影響を受けにくい構造である。図2 (b)は図2 (a)に示した水晶板のAA'またはBB'断面図, 図2 (c)は電極用Pt細線の形状の拡大図

である。水晶板(ATカット)の大きさは12.0mm $\times$ 12.0mmで厚みが0.96mmである。水晶板は鏡面研磨し, 表面をHFにて少し(25°Cで約45秒)エッチングした後に, Auを鍵穴状(図2 (a))に厚さ約3,000Å真空蒸着した。電極用Pt細線(直径0.2mm ϕ , 予め800°Cで焼鈍済)は図2 (c)に示すように二回巻きのコイル状にし, これで水晶板の角を挟み込んだ。この状態でも蒸着した金電極とPt細線とは導通状態になるので, 水晶は励振できるのではあるが, このままでは外れやすいためPt細線とAu電極とをECAで固定した。ECAをつけるときはPt細線で作った外径2.5mm ϕ のリングの外には, ECAがはみでないようにした。水晶板は, Au電極にPt細線のリングが接触している部分の丁度裏側はAu電極は無く水晶板面であるが, ここにもECAを約等量つけてPt細線を固定した。Pt細線の脚部C, D(図2 (a))は動かないように支持電極具に固定した。

水晶振動子の共振周波数 f および Q の測定は, フリケンシ・シンセサイザ, 高周波電圧計等をマイクロコンピュータにより自動計測化したトランスミッション法で基本振動(1.78MHz)について行なった。この測定系の精度は, 約1.5~5 MHzの基本振動に対して調べたところ, 周波数 f に対しては $\Delta f/f \sim 3 \cdot 10^{-7}$, Q^{-1} に対しては $\Delta Q^{-1}/Q^{-1} \sim 10^{-2}$ であった。 Q の温度スペクトルの測定は0.4°C/minの一定昇温速度で, 約20°Cから100°Cまで行なった。上述の測定において水晶板は常に水平にした同一姿勢にて行なった。また測定中は水晶板の置かれた空間の真空度は 9×10^{-3} Torrである。

3. 実験結果

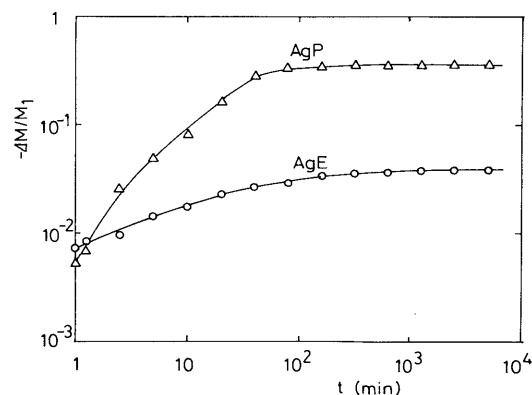


図3 一定温度80°Cで乾燥・硬化されたECAの質量変化率の乾燥・硬化時間依存性

Fig. 3. Mass change rate of ECA dried/hardened at constant temperature 80°C as function of drying/hardening time.

図3はAgEおよびAgPをガラス基板上にマウントした直後から, 赤外線ランプ(GS, 250W)を用いて80°Cに

て空气中でAgEおよびAgPを乾燥・硬化した場合の質量 M の変化率 $-\Delta M/M_1$ を時間 t に対して示している。但し、ここでECAを基板にマウントし直後のECAの質量の値を M_1 とすると $\Delta M = M - M_1$ としてある。図4は図3

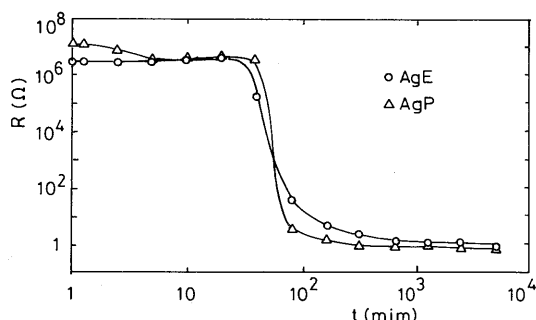


図4 一定温度80°Cで乾燥・硬化されたECAの抵抗の乾燥・硬化時間依存性

Fig. 4. Resistivity change rate of ECA dried/hardened at constant temperature 80°C as function of drying/hardening time.

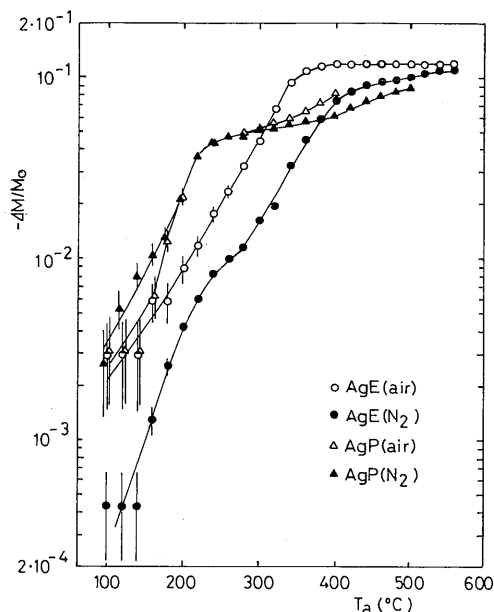


図5 等時性焼鈍におけるECAの質量変化率の焼鈍温度依存性

Fig. 5. Mass change rate of isochronally-annealed ECA as function of annealing temperature T_a .

に示した質量変化が起こる同じ過程におけるAgEおよびAgPの電気抵抗 R の時間変化を示している。

80°Cにおいて5, 120分 (= 図3, 4における最終時間) 乾燥・硬化した後, 20°Cおきのステップで最高温度560°Cまで昇温し, 各温度で30分間の窒素ガス中および空気中での等時性焼鈍を行なった。そのときのAgEおよびAgPの質

量の変化率 $-\Delta M/M_0$ を焼鈍温度 T_a に対し図5に示した。但しここで80°Cにおいて5, 120分乾燥した後におけるECAの質量 M_0 (即ち図3における最終段階における質量の値) を基準にとって, その値からの変化の割合を $\Delta M/M_0$ [$=(M - M_0)/M_0$] とした。この図の中に記したAgE(air), AgE(N_2), AgP(air), AgP(air) および AgP(N_2) は, それぞれAgEの空气中, AgEの窒素中, AgPの空气中およびAgPの窒素中での焼鈍を意味する。AgP(air) および AgP(N_2) はそれぞれ420°Cおよび520°Cでガラス基板から部分的剥離が始まるため, この温度以上は測定不能となった。従って, 図5ではAgP(air) および AgP(N_2) は剥離開始前の温度までのプロットとなっている。AgE(air) および AgE(N_2) は560°Cまで剥離しない。なおECAの機械的強度の測定は行なわなかった。

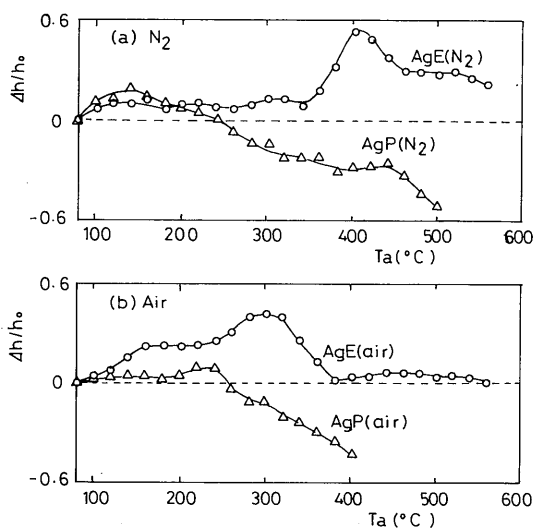


図6 等時性焼鈍におけるECAの高さ変化率の焼鈍温度依存性

Fig. 6. Height change rate of isochronally-annealed ECA as function of annealing temperature T_a .

図6はAgEおよびAgPの高さ h の変化率 $\Delta h/h_0$ の焼鈍温度依存性を示している。図6 (a)は窒素中, 図6 (b)は空気中での焼鈍である。ここで80°Cにおいて5, 120分乾燥・硬化した後におけるECAの h の値を h_0 とすると $\Delta h = h - h_0$ としてある。AgEの直径 d (図1 (a)参照) の等時性焼鈍による変化は測定誤差の範囲内にあり無視できる程度に小さかった。図7はAgEおよびAgPの抵抗 R の焼鈍温度依存性を示している。図7の縦軸には比抵抗 ρ_e の値も示してあるが, ρ_e の値は図1 (b)に示した L およびAA断面積 S から, 次式

$$\rho_e = SR/L \quad (1)$$

を用いて算出した値である。

走査型電子顕微鏡SEMにより撮影したECA表面の写真(電子加速電圧=10kV, 倍率=1,600倍)の典型的な例

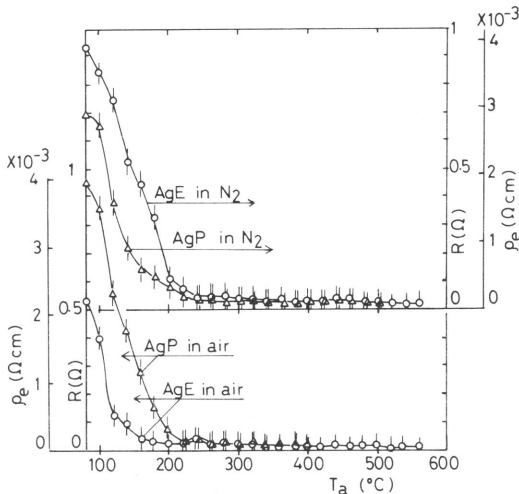


図7 等時性焼鈍におけるECAの抵抗および比抵抗の変化の焼鈍温度依存性

Fig. 7. Changes of resistance and specific resistance of isochronally-annealed ECA as function of annealing temperature T_a .

10kV, $\times 1,600$ $\rightarrow$ $\leftarrow 5\mu\text{m}$

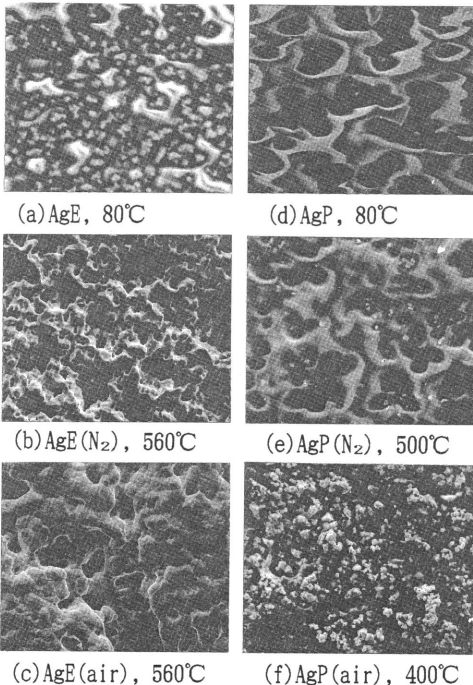


図8 ECAのSEM写真

Fig. 8. SEM photographs of ECA.

を図8に示した。ここで図8 (a)および(d)はそれぞれAgEおよびAgPを80°Cで5,120分間乾燥・硬化した後の写真を意味する。SEMによる観察ではAgE(N_2)は約400°C, AgE(air)は約320~340°Cで小さな穴が無数にあきはじめ, 温度が上昇するにつれ穴の径が大きくなる。560°Cでは図8 (b), (c)に示すように直径約5 μm の穴が無数にあいた海綿状となる。穴があいていることは、念

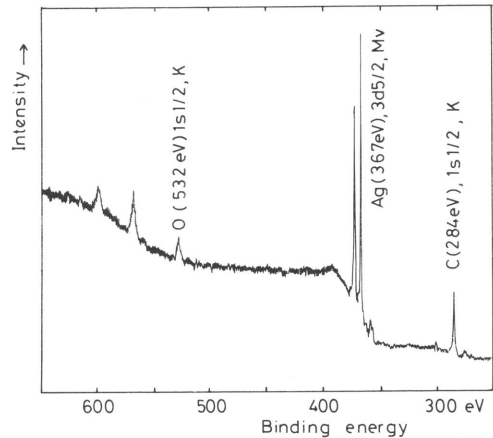


図9 ESCAスペクトル

Fig. 9. ESCA spectrum.

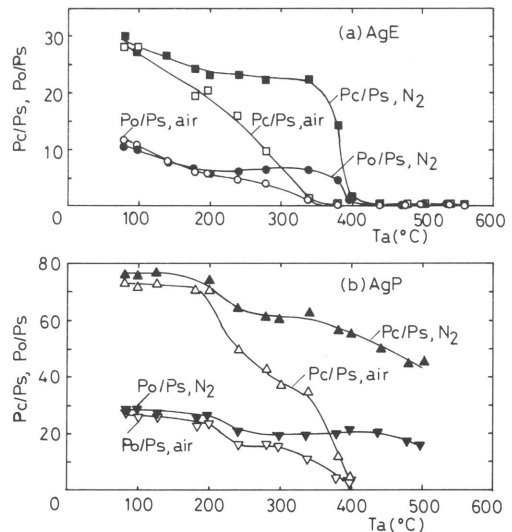


図10 (a) AgEの N_2 中および空気中における焼鈍の P_c/P_s および P_o/P_s の焼鈍温度依存性, (b) AgPの N_2 中および空気中における焼鈍の P_c/P_s および P_o/P_s の焼鈍温度依存性

Fig. 10. (a) P_c/P_s and P_o/P_s of AgE annealed in N_2 and air as function of annealing temperature T_a , (b) P_c/P_s and P_o/P_s of AgP annealed in N_2 and air as function of annealing temperature T_a

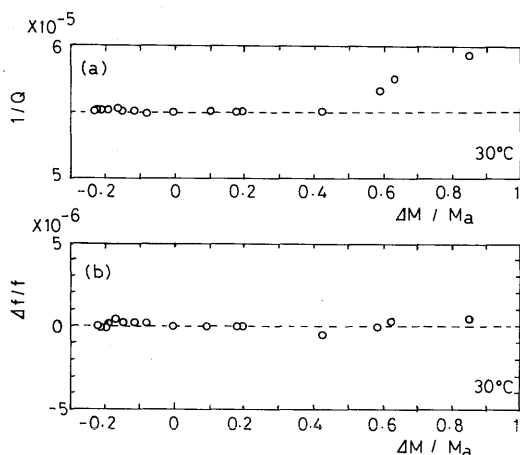


図11 ECAの質量変化率 $\Delta M/M_a$ に対する(a) Q^{-1} および(b) $\Delta f/f$ の変化

Fig. 11. Changes of (a) Q^{-1} and (b) $\Delta f/f$ as function of mass change rate $\Delta M/M_a$.

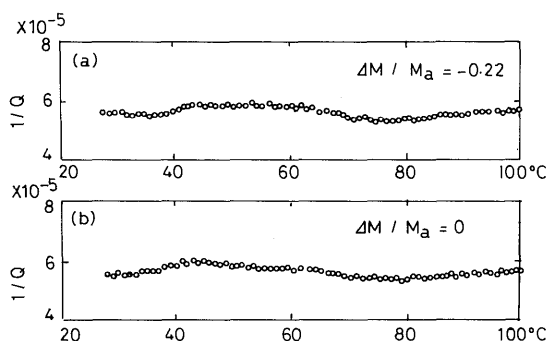


図12 ECAの質量変化に対する Q^{-1} の温度スペクトル
Fig. 12. Temperature spectra of Q^{-1} for mass change of ECA.

の為に試料を斜に傾けてSEMで観察して確認した。AgPの焼鈍ではこのような穴は僅かにあく程度で、殆どあかないといってよい。図9は光電子分光法(ESCA)により分析したECAの表面における結合エネルギーのスペクトルの一例を示している。この図は460°Cで焼鈍後のAgE(N₂)のスペクトルである。ESCAスペクトルに現れたAg, OおよびCのピークの強度をそれぞれ P_s, P_o , および P_c として $P_o/P_s, P_o/P_c$ の値を焼鈍温度に対し示したのが図10である。図10(a)はAgE, 図10(b)はAgPの場合である。図11は水晶振動子の電極のAgEの平均質量 M_a を変化させたときの Q^{-1} および $\Delta f/f$ の変化を示している。図12は $\Delta M/M_a = 0$ および -0.22 のときの Q^{-1} の温度特性を示している。

4. 考 察

80°CにおけるECAの乾燥・硬化過程では、図3に示すようにECAの質量が大きく変化しつつある初めの約80~100分間は図4に示すように抵抗も大きな値から低い値へ急減するが、そのあとほぼ安定化する。従って約80~100分で溶剤の硬化作用により約1 μm ϕ の大きさの銀粒子同志がかなり十分な接触状態になると考えられる。100分を経過した後は図3および4に示すようにECAの質量および抵抗はもはや僅かしか変化せず、約5,000分ではほぼ安定することがわかる。

この後20°Cおきのステップで最高温度560°Cまで昇温し、各温度で30分間の窒素ガス中および空気中の等時性焼鈍を行なったのであるが、図5から分るように100~約300°Cまでの範囲では質量編の小さいものから並べると、AgE(N₂), AgE(air), AgP(air, N₂)の順となる。ECAの機械的強度は測定しなかったが、図1(a)に示すような形のAgEの試料は勿論のこと、図2に示すようなAgEを用いた水晶振動子も注意深く扱うことによって560°Cまでの焼鈍に耐えられた(AgPは途中で剥離)。以上のことから、560°Cまで剥離しなくて質量変化の比較的小さなものとしてはAgE(N₂)が最も好ましいといえよう。

図13に、図5の曲線の温度微分 $d(-\Delta M/M_o)/dT_a$ の T_a に対する特性を示した。 $d(-\Delta M/M_o)/dT_a$ はエポキシ樹脂またはポリイミド樹脂のECAからの温度あたりの放出量 $-dT_a$ に比例した量を意味する。図13(a)に示したようにAgE(air)およびAgE(N₂)の $-dM/dT_a$ は温度の上昇とともに上昇し、それぞれ約330°Cおよび390°Cでピークをとり、それ以上の温度では漸減し0となるか、または小さな値になる。ピークをとる温度がAgE(N₂)よりAgE(air)の方が低いこと、420°C以上

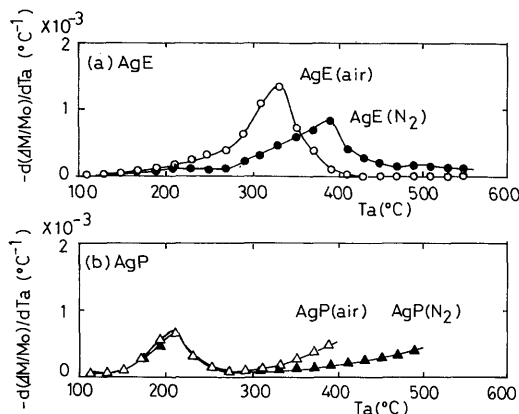


図13 等時性焼鈍におけるECAの質量変化率の微分曲線
Fig. 13. Differential curves of mass change rates of isochronally-annealed ECA.

でAgE (air)の方は $-dM/dT_a = 0$ となるのに対しAgE (N₂)の方は $-dM/dT_a > 0$ となるのは、空気中の酸素による酸化作用の有無が原因であろう。AgP (air)およびAgP (N₂)の $-dM/dT_a$ は、図13 (b)に示すように210°Cまでは上昇し、ともに約210°Cでピークをとった後、一旦減少するが再び上昇する。それより高温側においては第2のピーク(プロットなし)が現われるであろう。図10に示す P_e/P_s の曲線を T_a で微分した値を T_a に対して描いたときの曲線に現れるピーク(図示なし)は、ほぼ図13の曲線のピークの特徴に似ている。これが完全に一致しないのは、図10に示すESCAにより分析値はECAの表面についてのものであって、ECAの深さ方向の分布やそれらの平均に関する情報を与えるものではないからであろう。

ECAの高さ h の焼鈍による変化率 $\Delta h/h_0$ については図6に示すように、AgE (air)およびAgE (N₂)の場合は正の変化であるが、AgP (air)およびAgP (N₂)は約240~250°Cの付近で正から負への変化となる。図6 (a)と図6 (b)との比較においてはAgEおよびAgPともにそれぞれよく似た傾向を示す曲線であって、ただ空気中の焼鈍の方が窒素中の焼鈍よりも $\Delta h/h_0$ の変化が早く起っている点が大きく異なっている。これは空気中の酸素による酸化作用が $\Delta h/h_0$ の変化を速めたためであろう。

比抵抗 ρ_e の焼鈍による変化は図7に示すように、AgE、AgPともに約200°Cまでは急減するが、それより高い温度ではほぼ一定の横這い状態となる。すなわちAgEの導電率は560°Cまでの焼鈍において劣化することはない。またAgP (air)およびAgP (N₂)の導電率も、それぞれ400°Cおよび500°Cまでの焼鈍において劣化はしない。この図における抵抗値 R は図1 (b)に示す電流方向の長さ $L=43.4$ mmのECAの抵抗値である。水晶振動子につけたECAの電流方向の長さ L_q は $L_q < \sim 0.5$ mmとしても、

$$L_q/L < \sim 10^{-2} \quad (2)$$

と考えられるので、水晶振動子の抵抗に与える影響はかなり小さいと推測されよう。例えば、水晶振動子につけたECAの大きさを、直径 $L_A=2.5$ mm ϕ 、高さ $H_A=0.5$ mmの円筒状とし、その高さ方向に電流が流れるとしてみると、この円筒状ECAの抵抗 R_A は、 $\rho_e \sim 4 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ (=図7で80°Cにおける ρ_e の値。80°Cから560°Cまでの焼鈍による ρ_e の変化量にほぼ等しい)のとき、

$$R_A = H_A \rho_e / \pi (L_A/2)^2 \sim 4 \times 10^{-3} \Omega \quad (3)$$

となる。以上はかなり大雑把な計算ではあるが、P₁細線はECAがなくても元々Au膜に接触していることも考えあわせると、このように焼鈍によるECAの R の変化が水晶振動子の抵抗(数 Ω 以上の値)に与える影響は殆ど無視できるほど小さいといつてよい。

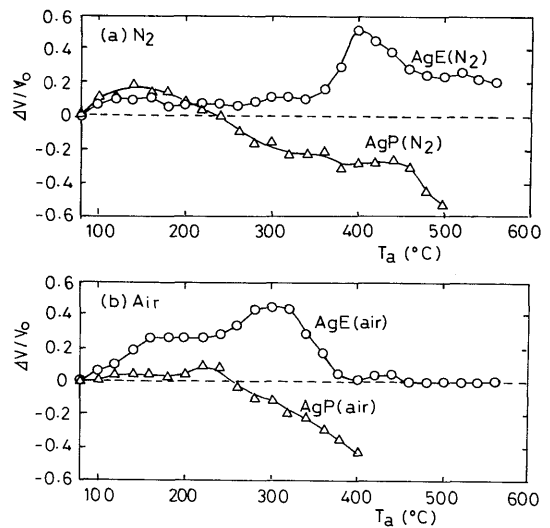


図14 等時性焼鈍におけるECAの体積変化率の焼鈍温度依存性

Fig. 14. Volume change rate of isochronally-annealed ECA as function of annealing temperature T_a .

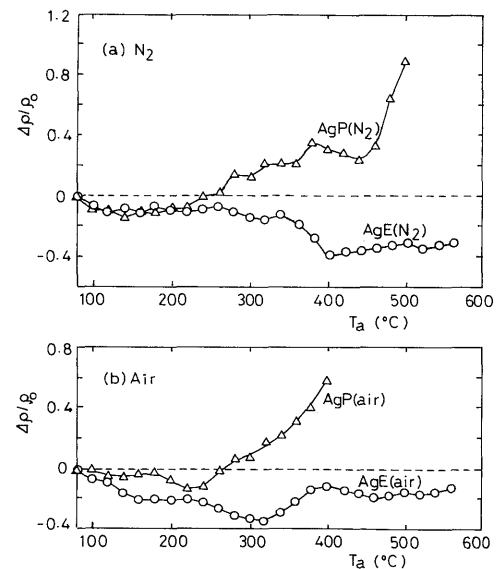


図15 等時性焼鈍におけるECAの密度変化等の焼鈍温度依存性

Fig. 15. Density change rate of isochronally-annealed ECA as function of annealing temperature T_a .

AgEの体積 V は $V=k_1 h d$ (k_1 は比例定数)で表すことができるとし、体積変化率 $\Delta V/V_0$ [$\equiv (V-V_0)/V_0$]の値を求め、図14にプロットした。ここで $V_0=k_1 h_0 d$ である。図14の曲線は図6のそれと特徴がよく似ている。即ちほぼ $\Delta V/V_0 \sim \Delta h/h_0$ となる。これは図1 (a)

に示す d の変化が極めて小さく測定誤差の範囲だったので当然といえる。

AgEの密度 ρ は $\rho = k_2 M / hd$ (k_2 は比例定数)で表すことができるとし、密度変化率 $\Delta\rho/\rho$ 。[$(\rho/\rho_0)/(\rho_0/\rho_0)$]の値を計算し、図15にプロットした。ここで $\rho_0 = k_2 M_0 / h_0$ である。図15に示す曲線は図6に示す曲線の縦軸の上下を反転したような形になっている。AgE (N_2)は高い温度で密度が約30~40%減少し(図15(a))、体積が約20~50%増加(図14(a))している(このときESCAによる調査(図10(a))では、 $P_s/P_s \sim 0$, $P_o/P_s \sim 0$ となっている)が、これはSEM写真(図8(b))に示すようにAgE (N_2)が高温で小穴が無数にいた海綿状になることが原因と考えられる。またAgE (air)は高温で密度が約20%減り(図15(b))体積が初期の値にほぼ等しくなっている(即ち $\Delta V/V_0 \sim 0$ となる。図14(b))のも、やはり図8(c)に示すように高温でAgEが海綿状になることが原因であろう。

SEMによる観察ではAgE (air)は約320~340°C, AgE (N_2)は約400°Cから海綿状の穴が見られ始めることは前に述べたが、これらの温度は図13および図14におけるAgE (N_2)のそれぞれのピーク値の温度にほぼ対応していることになる。つまりAgEは温度あたりの質量変化率 $-dM/dT_a$ または体積変化率 $\Delta V/V_0$ が最大になるとき海綿状の穴があき始める。一方、AgPの焼鈍においてはSEMにより観察したところ穴は僅かあく程度であって、殆どあかないといったほうがよい。このことがAgPの場合、高い温度において $\Delta V/V_0$ の減少(図14)および $\Delta\rho/\rho_0$ の増加(図15)となった原因であろう。

水晶振動子の焼鈍においては§1の(a)~(e)に述べたいくつかの問題点があるが、ここではECAの質量変化が水晶振動子の共振周波数 f および Q^{-1} に与える影響を調べることにし、水晶振動子につけるAgEの量を変化させてみた。我々の場合、通常の必要十分なAgEの量 M_a は平均値で10mgであるので、これより増減したときの特性を図11に示してある(AgEが10mgのとき $\Delta M/M_a = 0$)。前述のようにAgPは剥離しやすく、質量変化が大きいので、これをさけて、AgEを採用する場合について考察すると、図5に示すようにAgEの最大の質量変化は-12%である。この質量変化が f および Q^{-1} に与える影響は図11に示すように、それぞれ $(\Delta f/f)_m < 2 \times 10^{-7}$ および $(\Delta Q^{-1}/Q^{-1})_m < 0.01$ (ここで添字mはこの質量変化に起因する変化であることをあらわす)で、これらは本測定精度の誤差範囲に近い変化量となる。一方、放射線照射によって起こる最大の変化は筆者等の場合 f および Q^{-1} に対し、それぞれ $\Delta f/f \sim 5 \times 10^{-5}$, $\Delta Q^{-1}/Q^{-1} \sim 0.3$ であるが⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾、これと同程度の大きさの変化が焼鈍時にも起こる。従って、上述のAgEの質量変化に起因

する変化 $(\Delta f/f)_m$ および $(\Delta Q^{-1}/Q^{-1})_m$ が水晶振動子の焼鈍時に起こる最大変化 $(\Delta f/f)_a \sim 5 \times 10^{-5}$ および $(\Delta Q^{-1}/Q^{-1})_a \sim 0.3$ (ここで添字aは焼鈍に起因する変化であることを示す)に対する割合は、

$$(\Delta f/f)_m / (\Delta f/f)_a < 4 \times 10^{-3} \quad (4)$$

$$(\Delta Q^{-1}/Q^{-1})_m / (\Delta Q^{-1}/Q^{-1})_a < 3.3 \times 10^{-2}, \quad (5)$$

となる。なお-12%程度の質量変化が Q^{-1} の温度スペクトル(27~100°C)に与える影響も図12に示すように本測定精度の誤差の範囲程度の大きさである。

AgEの接着する分量を変えて行なった上述の実験では、もちろんAgEの質量の減少に比例してその体積が減少している。この点、焼鈍により起こったAgEの質量減少(図5)にともなう体積増加(図14)を完全にまねた実験ではない。従ってECAの体積変化がどのような影響を水晶振動子に与えるかという問題、——これは恐らく水晶振動子の置かれた空間の真空度が低いときに体積効果が現れるかもしれないが、この点に関しては将来の研究を要するであろう。

ECAの表面色の焼鈍温度による変化は、それぞれの焼鈍雰囲気、温度、ECAの種類によって異なっていた。即ち、空気中で焼鈍したAgEは黄土色(80~220°C)→茶(240~300°C)→白(320~440°C)→銀色(460~560°C)、窒素中で焼鈍したAgEは黄土色(80~240°C)→こげ茶(280~340°C)→黒(380~400°C)→灰色(440~480°C)→白(500~560°C)、空気中で焼鈍したAgPは黄土色(80~260°C)→こげ茶(280~400°C)、窒素中で焼鈍したAgPは黄土色(80~360°C)→こげ茶(380~400°C)→黒(420~500°C)と変化した。このように空気中での焼鈍は全体的に白っぽくなり、窒素中での焼鈍は全体的に黒みがかっていた。これは酸素による酸化作用の有無が原因であろう。

なおECAは焼鈍による質量、体積、密度および抵抗の変化のほかにECAと水晶板面との界面応力の変化も現れるであろう。これが水晶振動子にどのような影響を与えるか将来の検討を要する。

5. 結 論

AgEおよびAgPについて窒素中および空気中における焼鈍を行ない、焼鈍時の質量、体積、密度および抵抗の変化を導き出した(図5, 14, 15, 7)。またこれらの変化のうち質量と電気抵抗の変化が水晶振動子に与える影響について検討した。このことをまとめると以下のとおりである。

(1) 約300°Cまでの焼鈍では質量変化の小さいものから、

AgE (N_2), AgE (air), AgP (air, N_2)の順となる。

(2) 560°Cまでの焼鈍で剥離せず、質量変化の小さいもの

としては, AgE(N₂)が適切である。

(3)AgE(N₂)は高い温度で密度が減少し体積が増加するが, これは直径約5 μm の穴が無数にいた海綿状になることが原因と考えられる。このようになっても導電率は劣化しない。

(4)AgEの焼鈍による最大の質量変化 $\Delta M/M_0 \approx -12\%$ 程度では, 水晶振動子の f および Q^{-1} に与える影響の大きさは, それぞれ $(\Delta f/f)_m \leq 2 \times 10^{-7}$ および $(\Delta Q^{-1}/Q^{-1})_m \leq 10^{-2}$ で測定誤差の程度の大きさである。これは筆者らの水晶振動子の放射線損傷時および焼鈍時における最大の変化 $(\Delta f/f)_a$ および $(\Delta Q^{-1}/Q^{-1})_a$ の値に較べて, それぞれ 4×10^{-3} 以下および 3.3×10^{-2} 以下の値となる。

(5)焼鈍によりECAの導電率は約 $4 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ から約 $2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 以下に変化するが, ECAの厚みが小さいため, 抵抗変化は極めて小さく, 従って水晶振動子の抵抗に与える影響は殆ど無視できる。

(6)上記(4)および(5)から水晶振動子の格子欠陥の焼鈍実験において, 十分注意深く用いるならばAgEを用いてさしつかえないと結論される。

参 考 文 献

- (1) T.Aoki, K.Norisawa and M.Sakisaka: "Frequency Change and Elastic Constants of Quartz Irradiated by 1 MeV Electrons", Jpn. J. Appl. Phys. Vol.15, No.5(1976)pp.749-754.
- (2) T.Aoki, K.Norisawa and M.Sakisaka: "Optical Absorption Study for quartz Resonators Irradiated by Electrons", Jpn. J. Appl. Phys. Vol.15, No.11(1976)pp.2131-2135.
- (3) T.Aoki, K.Norisawa and M.Sakisaka: "Frequency Change of Quartz Resonators Irradiated by Alpha Particles", Jpn. J. Appl. Phys. Vol.15, No.12(1976)pp.2307-2310.
- (4) T.Aoki and K.Wada: "Optical and Anelastic Absorptions and Resonator frequency of Electron-Irradiated Quartz", Jpn. J. Appl. Phys. Vol.17, No.6(1978)pp.1015-1022.