



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202120451 A

(43) 公開日：中華民國 110 (2021) 年 06 月 01 日

(21) 申請案號：109118107 (22) 申請日：中華民國 109 (2020) 年 05 月 29 日

(51) Int. Cl. : C03C15/00 (2006.01) C25D5/54 (2006.01)
C23C18/31 (2006.01) H01L23/15 (2006.01)

(30) 優先權：2019/05/30 日本 JP2019-101780

(71) 申請人：日商日本板硝子股份有限公司 (日本) NIPPON SHEET GLASS CO., LTD. (JP)
日本

(72) 發明人：山田真義 YAMADA, MASAYOSHI (JP)；宮內太郎 MIYAUCHI, TARO (JP)；井
上輝英 INOUE, TERUHIDE (JP)；深澤正幸 FUKASAWA, MASAYUKI (JP)

(74) 代理人：閻啓泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：4 共 39 頁

(54) 名稱

附微結構之玻璃基板、附導電層之玻璃基板、及製造附微結構之玻璃基板之方法

(57) 摘要

附微結構之玻璃基板 10 具有平坦面 11a、孔 20、及環狀突起部 15。平坦面 11a 形成於附微結構之玻璃基板 10 之第一主面 11。孔 20 於第一主面 11 開口。環狀突起部 15 係沿第一主面 11 上之孔 20 之開口而形成。附微結構之玻璃基板 10 於其厚度方向之平坦面 11a 與突起部 15 之端 15e 的距離 D 為 $0.001 \mu\text{m} \leq D \leq 2 \mu\text{m}$ 。附微結構之玻璃基板滿足 (i) $0.003 \mu\text{m} \leq \{ (R_{av})^2 + (R_{af})^2 \}^{0.5} \leq 0.1 \mu\text{m}$ 及 (ii) $2 \leq R_{av}/R_{af} \leq 50$ 之至少 1 者。Rav 為突起部 15 表面之算術平均粗糙度。Raf 為平坦面 11a 之算術平均粗糙度。

無

指定代表圖：

符號簡單說明：

10:附微結構之玻璃基板

11:第一主面

11a:平坦面

15:環狀突起部

15e:突起部之端

20:孔

L1:第一輪廓線

L2:第二輪廓線

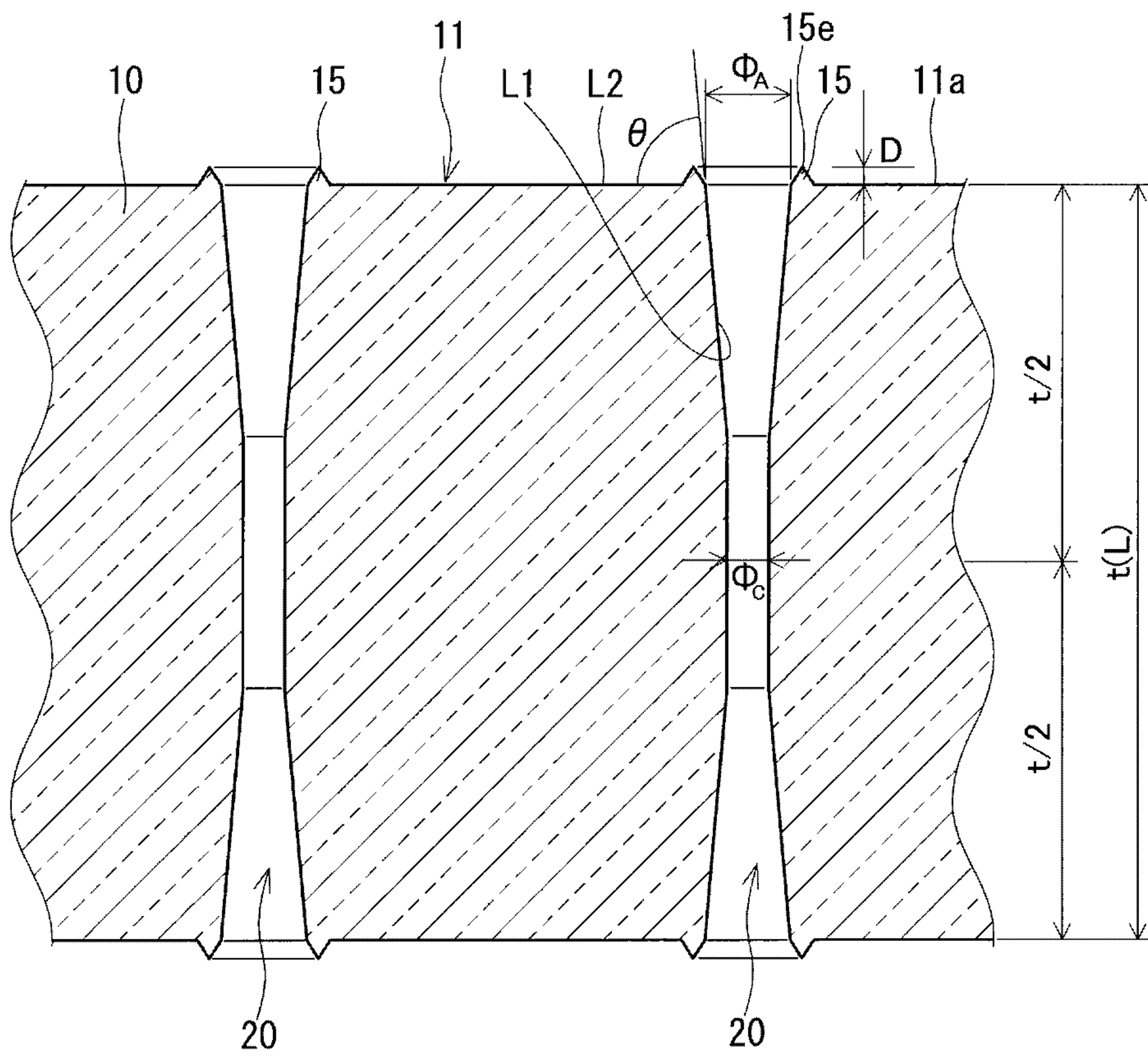


圖1



202120451

【發明摘要】

【中文發明名稱】 附微結構之玻璃基板、附導電層之玻璃基板、及製造附微結構之玻璃基板之方法

【英文發明名稱】 無

【中文】

附微結構之玻璃基板10具有平坦面11a、孔20、及環狀突起部15。平坦面11a形成於附微結構之玻璃基板10之第一主面11。孔20於第一主面11開口。環狀突起部15係沿第一主面11上之孔20之開口而形成。附微結構之玻璃基板10於其厚度方向之平坦面11a與突起部15之端15e的距離D為 $0.001 \mu\text{m} \leq D \leq 2 \mu\text{m}$ 。附微結構之玻璃基板滿足(i) $0.003 \mu\text{m} \leq \{(\text{Rav})^2 + (\text{Raf})^2\}^{0.5} \leq 0.1 \mu\text{m}$ 及(ii) $2 \leq \text{Rav}/\text{Raf} \leq 50$ 之至少1者。Rav為突起部15表面之算術平均粗糙度。Raf為平坦面11a之算術平均粗糙度。

【英文】

無

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

10:附微結構之玻璃基板

11:第一主面

11a:平坦面

15:環狀突起部

15e:突起部之端

20:孔

L1:第一輪廓線

L2:第二輪廓線

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 附微結構之玻璃基板、附導電層之玻璃基板、及製造附微結構之玻璃基板之方法

【英文發明名稱】 無

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種附微結構之玻璃基板、附導電層之玻璃基板、及製造附微結構之玻璃基板之方法。

【先前技術】

【0002】 近年來，作為與半導體等一起使用之基板材料之一，玻璃基板受到關注。其原因在於玻璃基板就熱穩定性、與半導體之線膨脹係數之匹配、及高頻區低損耗之電特性等觀點而言具有有利之特性。於使用玻璃基板作為中介層或與半導體等一起使用之基板之情形時，已知利用導電性較高之金屬等對玻璃表面進行鍍覆之技術。

【0003】 例如，專利文獻1中記載有一種於倒裝晶片玻璃中介層等領域能夠適用之使玻璃表面金屬化之方法。該方法包括：於玻璃基材之表面之至少一部分堆積金屬氧化物之層之步驟；以及對玻璃基材進行加熱，形成金屬氧化物之密合層之步驟。而且，該方法包括：藉由濕式化學鍍覆法於具有金屬氧化物之密合層之玻璃基材之表面鍍覆金屬之步驟；以及將金屬鍍覆層加熱至150~500°C之最高溫度之步驟。根據該方法，金屬氧化物之密合促進體被活化，而鍍覆金屬。獲得玻璃基材與所鍍覆之金屬層的高密合性。

【0004】 另一方面，為了將玻璃基板用作安裝半導體等之基板或玻璃中介層，已知於玻璃基板形成孔等微結構之技術。例如，專利文獻2中記載有一種方

法，其對玻璃系基板照射脈衝雷射光束而於玻璃系基板之內部形成損傷區域，於蝕刻溶液中對該玻璃系基板進行蝕刻使該損傷區域擴大，從而於玻璃系基板形成特定之孔。蝕刻時藉由超音波對蝕刻溶液進行攪拌。

先前技術文獻

專利文獻

【0005】

專利文獻1：日本特表2016-533429號公報

專利文獻2：美國專利申請公開第2018/0068868號說明書

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】 根據專利文獻1，必須於形成金屬層之前形成金屬氧化物之密合層，附導電層之玻璃基板之製程繁雜。另一方面，專利文獻2中並未具體研究導電層對於形成有特定孔之玻璃系基板之密合性。

【0007】 因此，本發明提供一種對於形成良好地密合之導電層有利之附微結構之玻璃基板。又，本發明提供一種具備附微結構之玻璃基板及導電層之附導電層之玻璃基板。進而，本發明提供一種製造對於形成良好地密合之導電層有利之附微結構之玻璃基板之方法。

[解決課題之技術手段]

【0008】 本發明提供一種附微結構之玻璃基板，其具有：

形成於該附微結構之玻璃基板之第一主面的平坦面、

於上述第一主面開口之孔、及

沿上述第一主面之上述孔的開口形成之環狀突起部；

該附微結構之玻璃基板於其厚度方向之上述平坦面與上述突起部之端的距

離D為 $0.001\ \mu\text{m} \leq D \leq 2\ \mu\text{m}$ ，

上述附微結構之玻璃基板滿足下述 (i) 及 (ii) 之條件之至少1者：

(i) $0.003\ \mu\text{m} \leq \{(\text{Rav})^2 + (\text{Raf})^2\}^{0.5} \leq 0.1\ \mu\text{m}$ 、

(ii) $2 \leq \text{Rav}/\text{Raf} \leq 50$ ，

Rav為上述突起部之表面的基於日本工業標準 (JIS) B 0601：1994之算術平均粗糙度，

Raf為上述平坦面的基於日本工業標準 (JIS) B 0601：1994之算術平均粗糙度。

【0009】 又，本發明提供一種附導電層之玻璃基板，其具備：

上述附微結構之玻璃基板、及

覆蓋上述平坦面之至少一部分及上述孔之內表面之至少一部分的導電層。

【0010】 又，本發明提供一種製造附微結構之玻璃基板之方法，其具備下述步驟：

對玻璃基板照射脈衝雷射而形成變質部之步驟、及

藉由濕式蝕刻去除上述變質部，於上述玻璃基板形成孔之步驟；

上述附微結構之玻璃基板具有：

形成於上述附微結構之玻璃基板之第一主面的平坦面、

於上述第一主面開口之孔、及

沿上述第一主面之上述孔的開口形成之環狀突起部；

上述附微結構之玻璃基板於其厚度方向上之上述平坦面與上述突起部之端的距離D為 $0.001\ \mu\text{m} \leq D \leq 2\ \mu\text{m}$ ，

上述附微結構之玻璃基板滿足下述 (i) 及 (ii) 之條件之至少1者：

(i) $0.003\ \mu\text{m} \leq \{(\text{Rav})^2 + (\text{Raf})^2\}^{0.5} \leq 0.1\ \mu\text{m}$ 、

(ii) $2 \leq \text{Rav}/\text{Raf} \leq 50$ ，

R_{av} 為上述突起部之表面的基於日本工業標準（JIS）B 0601：1994之算術平均粗糙度，

R_{af} 為上述平坦面的基於日本工業標準（JIS）B 0601：1994之算術平均粗糙度。

[發明之效果]

【0011】 上述附微結構之玻璃基板有利於形成良好地密合之導電層。於上述附導電層之玻璃基板中，導電層容易良好地密合。根據上述方法，可製造一種對於形成良好地密合之導電層有利的附微結構之玻璃基板。

【圖式簡單說明】

【0012】

[圖1]係示意性地表示本發明之附微結構之玻璃基板之一例的剖視圖。

[圖2]係示意性地表示參考例之附微結構之玻璃基板之一例的剖視圖。

[圖3]係示意性地表示本發明之附導電層之玻璃基板之一例的剖視圖。

[圖4]係表示實施例之附貫通孔之玻璃基板其貫通孔之開口附近之形狀的測定結果之圖。

【實施方式】

【0013】 認為於玻璃基板形成貫通孔或有底孔（非貫通孔）等微結構，於微結構之內部與玻璃基板之表面形成金屬層等導電層，而用作高積體半導體安裝基板或中介層。另一方面，於藉由金屬層等導電層而於具有貫通孔等微結構之玻璃基板形成電極或配線之情形時，有利於提高導電層與玻璃之密合性。存在玻璃之熱膨脹係數與金屬等導電材料之熱膨脹係數之差較大而導電層自玻璃剝離之可能性。因此，本發明人等為了提高導電層對附微結構之玻璃基板之密合性，

而徹底重新審視了附微結構之玻璃基板之結構。本發明人等反覆進行努力研究，結果新發現，就提高導電層之密合性之觀點而言，有利的是沿孔之開口形成特定之環狀突起部，且第一主面之平坦面的表面粗糙度與突起部表面的表面粗糙度滿足特定之關係。

【0014】 以下，一面參照圖式一面對本發明之實施形態進行說明。再者，以下之說明係關於本發明之一例，本發明並不限於以下之實施形態。

【0015】 如圖1所示，附微結構之玻璃基板10具備形成於第一主面11之平坦面11a、孔20及突起部15。孔20於第一主面11開口。突起部15於第一主面11沿孔20之開口形成為環狀。附微結構之玻璃基板10於其厚度方向之平坦面11a與突起部15之端15e的距離D為 $0.001 \mu\text{m} \leq D \leq 2 \mu\text{m}$ 。端15e於突起部15中，於附微結構之玻璃基板10之厚度方向上距離平坦面11a最遠。而且，附微結構之玻璃基板10滿足下述(i)及(ii)之條件之至少1者。Rav為突起部15之表面的基於JIS B 0601：1994之算術平均粗糙度。Raf為平坦面11a的基於JIS B 0601：1994之算術平均粗糙度。

$$(i) 0.003 \mu\text{m} \leq \{ (Rav)^2 + (Raf)^2 \}^{0.5} \leq 0.1 \mu\text{m}$$

$$(ii) 2 \leq Rav/Raf \leq 50$$

【0016】 藉由附微結構之玻璃基板10中D為 $0.001 \mu\text{m}$ 以上，且滿足(i)及(ii)之條件之至少1者，而於在附微結構之玻璃基板10形成導電層時容易適當地發揮定錨效應。因此，於以覆蓋平坦面11a之至少一部分及孔20之內表面之至少一部分之方式形成導電層時，導電層容易與附微結構之玻璃基板10良好地密合。而且，藉由D為 $2 \mu\text{m}$ 以下，可抑制應形成配線或電極之玻璃基板其主面之平坦性降低。因此，附微結構之玻璃基板10就使用附微結構之玻璃基板10所提供之製品之電特性或積體化之觀點而言較為有利。例如，於藉由無電解鍍覆形成成為導電層之底層的無電解鍍覆層時，該無電解鍍覆層之厚度通常為 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ 。藉由D為

2 μm 以下，無電解鍍覆層之厚度容易變均勻，不易產生缺陷。

【0017】 圖2係參考例之附微結構之玻璃基板100之剖視圖。附微結構之玻璃基板100除了特別說明之部分以外，與附微結構之玻璃基板10同樣地構成。對附微結構之玻璃基板100之與附微結構之玻璃基板10之構成元件相對應之構成元件標註相同符號，並省略詳細說明。

【0018】 附微結構之玻璃基板100不具有環狀突起部15，沿第一主面11之孔20的開口形成環狀凹部25。附微結構之玻璃基板100不具有環狀突起部15，而具有環狀凹部25，因此，即便於附微結構之玻璃基板100形成導電層亦難以適當發揮定錨效應。

【0019】 於附微結構之玻璃基板10中，上述距離D較理想為 $0.001 \mu\text{m} \leq D \leq 0.7 \mu\text{m}$ ，更理想為 $0.001 \mu\text{m} \leq D \leq 0.1 \mu\text{m}$ 。

【0020】 於附微結構之玻璃基板10滿足(i)之條件之情形時，於附微結構之玻璃基板10形成導電層時更容易適當地發揮定錨效應。而且，附微結構之玻璃基板10滿足(i)之條件就使用附微結構之玻璃基板10所提供之製品之電特性或積體化之觀點而言較為有利。

【0021】 於附微結構之玻璃基板10滿足(i)之條件之情形時，附微結構之玻璃基板10較理想為滿足 $0.003 \mu\text{m} \leq \{(\text{Rav})^2 + (\text{Raf})^2\}^{0.5} \leq 0.05 \mu\text{m}$ ，更理想為滿足 $0.003 \mu\text{m} \leq \{(\text{Rav})^2 + (\text{Raf})^2\}^{0.5} \leq 0.01 \mu\text{m}$ 。

【0022】 於附微結構之玻璃基板10滿足(i)之條件之情形時，只要滿足該條件，則Rav及Raf各自不限於特定之值。Rav例如為 $0.0015 \mu\text{m} \sim 0.04 \mu\text{m}$ ，亦可為 $0.005 \mu\text{m} \sim 0.03 \mu\text{m}$ 。Raf例如為 $0.001 \mu\text{m} \sim 0.1 \mu\text{m}$ ，亦可為 $0.001 \mu\text{m} \sim 0.05 \mu\text{m}$ 。

【0023】 於附微結構之玻璃基板10滿足(ii)之條件之情形時，於附微結構之玻璃基板10形成導電層時更容易適當發揮定錨效應。

【0024】 於附微結構之玻璃基板10滿足(ii)之條件之情形時，附微結構

之玻璃基板10較理想為滿足 $2 \leq R_{av}/R_{af} \leq 30$ ，更理想為滿足 $2 \leq R_{av}/R_{af} \leq 20$ 。

【0025】 於附微結構之玻璃基板10滿足(ii)之條件之情形時，只要滿足該條件，則 R_{av} 及 R_{af} 各自不限於特定之值。 R_{av} 例如為 $0.001 \mu\text{m} \sim 0.04 \mu\text{m}$ ，亦可為 $0.005 \mu\text{m} \sim 0.03 \mu\text{m}$ 。 R_{af} 例如為 $0.00025 \mu\text{m} \sim 0.0025 \mu\text{m}$ ，亦可為 $0.00075 \mu\text{m} \sim 0.0015 \mu\text{m}$ 。

【0026】 附微結構之玻璃基板10較理想為滿足上述(i)及(ii)之條件。藉此，於附微結構之玻璃基板10形成導電層時更容易適當發揮定錨效應。

【0027】 將於沿孔20之軸線切斷附微結構之玻璃基板10所出現之剖面中第一輪廓線L1與第二輪廓線L2所形成且具有大小為 90° 以下之角的角度大小表示為 θ ，上述第一輪廓線L1係自附微結構之玻璃基板10之厚度方向的中央向第一主面11延伸之孔20之內表面所形成，上述第二輪廓線L2係平坦面11a所形成。附微結構之玻璃基板10例如滿足 $85^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ 之條件。於該情形時，於附微結構之玻璃基板10之厚度方向，孔20之孔徑之變動較小，孔20之直線度較高。

【0028】 附微結構之玻璃基板10之厚度 t 並不限於特定之值。厚度 t 例如為 $50 \mu\text{m} \sim 2000 \mu\text{m}$ ，亦可為 $100 \mu\text{m} \sim 1000 \mu\text{m}$ 。

【0029】 如圖1所示，孔20例如為貫通孔。孔20亦可形成為僅於第一主面11開口之有底孔(非貫通孔)。

【0030】 於第一主面11之孔20其開口直徑 Φ_A 並不限於特定之值。直徑 Φ_A 例如為 $10 \mu\text{m} \sim 1000 \mu\text{m}$ ，亦可為 $50 \mu\text{m} \sim 500 \mu\text{m}$ 。

【0031】 於附微結構之玻璃基板10之厚度方向，距離第一主面11及與第一主面11上之孔20之開口為相反側之孔20之端為等距離之位置處其孔20之直徑 Φ_C 並不限於特定之值。直徑 Φ_C 例如為 $5 \mu\text{m} \sim 1000 \mu\text{m}$ ，亦可為 $30 \mu\text{m} \sim 500 \mu\text{m}$ 。

【0032】 於附微結構之玻璃基板10中，直徑 Φ_C 相對於直徑 Φ_A 之比 Φ_C/Φ_A 並不限於特定之值。 Φ_C/Φ_A 例如為 $0.4 \sim 1.0$ ，亦可為 $0.5 \sim 0.9$ 。再者，圖1以 Φ_C 或 Φ_A

為代表，以容易理解之方式表示孔20之直徑有變動之情形時之孔20之剖面之態樣，本發明之孔附近之態樣並不限於圖1所示者。

【0033】 於附微結構之玻璃基板10之厚度方向的孔20之長度L並不限於特定之值。附微結構之玻璃基板10例如滿足 $1.5 \leq L/\Phi_c \leq 30$ 之關係。附微結構之玻璃基板10亦可滿足 $2.5 \leq L/\Phi_c \leq 20$ 之關係。

【0034】 構成附微結構之玻璃基板10之玻璃並不限於特定之玻璃。考慮到適用於半導體安裝，較理想為構成附微結構之玻璃基板10之玻璃中之鹼成分之含有率較低。其原因在於容易使附微結構之玻璃基板10之線膨脹係數接近於矽基板之線膨脹係數，容易實現良好之耐化學性。而且，藉由熱擴散或者利用酸或鹼之處理，可抑制附微結構之玻璃基板10所含有之鹼成分溶出而向半導體元件擴散。其結果，不易導致電絕緣性之降低。而且，不易對介電常數(ϵ)及介電損耗正切($\tan\delta$)等電特性及高頻特性產生不良影響。

【0035】 就此種觀點而言，於附微結構之玻璃基板10中， Li_2O 、 Na_2O 及 K_2O 之含量之和較理想為未達0.5莫耳%。於該情形時，附微結構之玻璃基板10容易具有作為半導體安裝時之基板所需之特性。而且，可防止距離D變得過大。再者，於本說明書中，將 Li_2O 、 Na_2O 及 K_2O 之含量之和未達0.2莫耳%的玻璃定義為「無鹼玻璃」，將 Li_2O 、 Na_2O 、及 K_2O 之含量之和為0.2莫耳%以上且未達0.5莫耳%之玻璃定義為「低鹼玻璃」。於本說明書中，除去特別說明之情形以外，玻璃中特定成分之含量係將該成分換算成氧化物表示。

【0036】 使用附微結構之玻璃基板10，例如可提供圖3所示之附導電層之玻璃基板50。附導電層之玻璃基板50具備附微結構之玻璃基板10及導電層30。導電層30覆蓋平坦面11a之至少一部分及孔20之內表面之至少一部分。於附導電層之玻璃基板50中，導電層30容易具有高密合性。又，雖未圖示，但孔20亦可為被形成導電層30或其他導電性物質之金屬等填埋之形態（實心形態）。

【0037】 導電層30例如為金屬層。於該情形時，例如可藉由鍍覆形成導電層30。導電層30可為藉由無電解鍍覆形成之金屬層，亦可為藉由無電解鍍覆與其後之電解鍍覆形成者。

【0038】 製造附微結構之玻璃基板10之方法例如具備以下之(I)及(II)之步驟。

(I) 對玻璃基板照射脈衝雷射形成變質部。

(II) 藉由濕式蝕刻去除與上述變質部相對應之部分，而於玻璃基板形成孔20。

【0039】 典型而言，蝕刻液對玻璃之變質部之蝕刻速率大於蝕刻液對玻璃之未變質區域之蝕刻速率。

【0040】 (I)及(II)之步驟以可製作所需之附微結構之玻璃基板10的方式進行調整。例如，於(II)之步驟中，溶出物係藉由蝕刻生成。包含濃度相對較高之溶出物之液存在於孔之內部至玻璃基板之主面附近。因此，於(II)之步驟中，與附微結構之玻璃基板10之第一主面11之孔20的附近相對應之玻璃基板之部位其蝕刻速率容易低於與附微結構之玻璃基板10之平坦面11相對應之玻璃基板之部位之蝕刻速率。藉此，認為附微結構之玻璃基板10具有環狀突起部15。而且，於(II)之步驟中，包含溶出物之固體物容易堆積於與附微結構之玻璃基板10之第一主面11之孔20的附近相對應之玻璃基板之部位。藉此，於附微結構之玻璃基板10形成環狀突起部15，並且容易將環狀突起部15表面之算術平均粗糙度 R_{av} 調整為所需之範圍。

【0041】 尤其若玻璃基板由低鹼玻璃或無鹼玻璃構成，則於玻璃基板中作為易溶解性成分之鹼成分之含量較少。因此，與附微結構之玻璃基板10之第一主面11之孔20的附近相對應之玻璃基板之部位的蝕刻速率容易進一步變低。於該情形時，例如，於(II)之步驟中不施加超音波而抑制蝕刻液之循環，藉此，可

於附微結構之玻璃基板10適當形成環狀突起部15。另一方面，若於(II)之步驟中施加超音波，則與附微結構之玻璃基板10之第一主面11之孔20的附近相對應之玻璃基板之部位及孔之內部之蝕刻液的流動性變佳。其結果，推測如附微結構之玻璃基板100般，容易形成環狀凹部25。

【0042】 於(II)之步驟中，亦可使用鹼性蝕刻液或酸性蝕刻液進行濕式蝕刻。

【0043】 鹼性蝕刻液並不限於特定之液，例如為氫氧化鉀水溶液、氫氧化鈉水溶液、或氫氧化鉀水溶液與氫氧化鈉水溶液之混合物。於該情形時，蝕刻速率與使用氫氟酸等酸性蝕刻液之情形相比容易變慢。因此，蝕刻液之反應物種容易自玻璃基板之主面擴散至遠離至孔之內部之區域。其結果，例如，於(II)之步驟中，即便不施加超音波，亦容易形成具有較高直線度之孔20。

【0044】 於(II)之步驟中，為了能夠僅自玻璃基板之單側進行蝕刻，亦可於玻璃基板之一主面塗佈表面保護皮膜劑。作為此種表面保護皮膜劑，可使用Silitect-II (Trylaner International公司製造)等市售品。

【0045】 蝕刻時間或蝕刻液之溫度根據變質部之形狀或者目標加工形狀進行選擇。蝕刻時間亦取決於玻璃基板之厚度，因此並無特別限定，例如為30~180分鐘。

【0046】 蝕刻液之溫度例如為60°C~130°C。考慮到提高蝕刻液之反應性物種之移動速度使反應性物種適當擴散而使反應性物種到達變質部整體、以及提高反應速度，蝕刻液之溫度較高較為有利。於(II)之步驟期間，為了調整蝕刻速率蝕刻液之溫度可進行變更。例如，藉由使用聚四氟乙烯(PTFE)製反應槽或鍍製反應槽，可將蝕刻液之溫度提高至130°C附近而實施濕式蝕刻。另一方面，亦可使用耐熱性氯乙烯或聚乙烯製反應槽。耐熱性氯乙烯或聚乙烯係耐化學性高，具有良好加工性之通用性材料。因此，容易降低附微結構之玻璃基板10之

製造成本。於使用耐熱性氯乙烯或聚乙烯製反應槽之情形時，鹼性水溶液之溫度較理想為100°C以下。

【0047】 構成附微結構之玻璃基板10之玻璃或構成上述製造方法中使用之玻璃基板之玻璃並不限於特定之玻璃。於玻璃中，例如，上述步驟(I)之於脈衝雷射之中心波長的吸收係數 a 為1~50/cm。脈衝雷射之中心波長典型而言為535 nm以下。脈衝雷射之波長例如亦可為350~360 nm之範圍。

【0048】 吸收係數 a 可藉由測定厚度 t (cm)之玻璃基板之穿透率及反射率而算出。對於厚度 t (cm)之玻璃基板，使用分光光度計(例如，日本分光股份有限公司製造之紫外可見近紅外分光光度計V-670)測定“於特定波長(波長535 nm以下)之穿透率 T (%)”與“於入射角 12° 之反射率 R (%)”。根據所獲得之測定值，使用以下之式算出吸收係數 a (/cm)。

$$a = (1/t) * \ln \{ (100 - R) / T \}$$

【0049】 於脈衝雷射之中心波長的玻璃之吸收係數 a 較理想為1~50/cm，更理想為3~40/cm。

【0050】 於(I)之步驟中，通常以聚焦於玻璃基板之內部之方式利用透鏡將脈衝雷射進行聚光。例如，於玻璃基板形成貫通孔之情形時，通常以聚焦於玻璃基板之厚度方向之中央附近之方式將脈衝雷射進行聚光。再者，於僅對玻璃基板之上表面側(脈衝雷射之入射側)進行加工之情形時，通常以聚焦於玻璃基板之上表面側之方式將脈衝雷射進行聚光。相反地，於僅對玻璃基板之下表面側(與脈衝雷射之入射側為反對側)進行加工之情形時，通常以聚焦於玻璃基板之下表面側之方式將脈衝雷射進行聚光。但是，只要可形成變質部，則亦可將脈衝雷射聚焦於玻璃基板之外部。例如，脈衝雷射亦可自玻璃基板之上表面或下表面聚焦於僅遠離玻璃基板特定距離(例如1.0 mm)之位置。換言之，只要可於玻璃基板形成變質部，則脈衝雷射亦可聚焦於距離玻璃基板之上表面正前方方向(與

脈衝雷射之行進方向相反之方向) 1.0 mm以內之位置(含玻璃基板之上表面)、或距離玻璃基板之下表面後方(穿透玻璃之脈衝雷射行進之方向) 1.0 mm以內之位置(含玻璃基板之下表面位置)、或內部。

【0051】 脈衝雷射之脈波寬度較佳為1~200 ns(奈秒),更佳為1~100 ns,進而較佳為5~50 ns。又,若脈波寬度大於200 ns,則脈衝雷射之峰間值降低,存在無法順利加工之情形。對玻璃基板照射由5~100 μJ /脈衝之能量所構成之雷射光。藉由增加脈衝雷射之能量,能夠成比例地增加變質部之長度。脈衝雷射之光束品質 M_2 值例如可為2以下。藉由使用 M_2 值為2以下之脈衝雷射,容易形成微小之細孔或微小之溝。

【0052】 於(I)步驟中,脈衝雷射可為Nd:YAG雷射之諧波、Nd:YVO₄雷射之諧波、或Nd:YLF雷射之諧波。諧波例如為二次諧波、三次諧波、或四次諧波。該等雷射之二次諧波之波長為532~535 nm附近。三次諧波之波長為355~357 nm附近。四次諧波之波長為266~268 nm之附近。藉由使用該等雷射,可低價地加工玻璃基板。

【0053】 作為用於(I)步驟中適用之雷射加工之裝置,例如可列舉Coherent公司製造之高重複固態脈衝UV雷射:AVIA355-4500。於該裝置中,為三次諧波Nd:YVO₄雷射,於重複頻率為25 kHz時獲得6 W左右之最大雷射功率。三次諧波之波長為350~360 nm。

【0054】 於典型之光學系統中,利用擴束器將經振盪之雷射擴大為2~4倍(於該時間點 ϕ 7.0~14.0 mm),利用可變光圈切下雷射之中心部分後利用檢流計鏡(galvanometer mirror)調整光軸,利用100 mm左右之 $f\theta$ 透鏡調整焦點位置,並且聚光至玻璃基板。

【0055】 透鏡之焦距P(mm)例如處於50~500 mm之範圍,亦可選自100~200 mm之範圍。

【0056】 又，脈衝雷射之光束徑 S (mm) 例如處於 $1\sim 40$ mm之範圍，亦可選自 $3\sim 20$ mm之範圍。此處，光束徑 S 為入射至透鏡時之脈衝雷射之光束徑，意指強度相對於光束中心之強度為 $[1/e^2]$ 倍之範圍的直徑。

【0057】 於(I)步驟中，焦距 P 除以光束徑 S 所得之值、即 $[P/S]$ 之值為7以上，較佳為7以上且40以下，亦可為10以上且20以下。該值與照射至玻璃之雷射之聚光性相關，該值越小，則表示雷射越局部聚光，越難以製作均勻且較長之變質部。若該值未達7，則產生於光束腰附近雷射功率變得過強，於玻璃基板之內部容易發生龜裂之問題。

【0058】 於(I)步驟中，無需於脈衝雷射之照射前對玻璃進行預處理(例如，形成如促進脈衝雷射之吸收之膜)。但是，亦可進行此種處理。

【0059】 亦可改變光圈之大小、改變雷射徑，使開口數(NA)變動至 $0.020\sim 0.075$ 。若NA過大，則雷射之能量僅集中於焦點附近，存在沿玻璃基板之厚度方向未有效地形成變質部之情形，因此每次於上述範圍內進行調整。

【0060】 進而，藉由照射NA較小之脈衝雷射，而利用一次脈衝照射於厚度方向形成相對較長之變質部，因此，有提高產距時間之效果。

【0061】 較佳為重複頻率設為 $10\sim 25$ kHz，對樣品照射雷射。又，藉由在玻璃基板之厚度方向改變焦點位置，可將形成於玻璃基板之變質部之位置(上表面側或下表面側)調整為最佳。

【0062】 進而，藉由來自控制PC之操控，可控制雷射輸出、檢流計鏡之動作等，基於利用CAD軟體等製成之二維繪圖資料，能以特定之速度向玻璃基板上照射雷射。

【0063】 於經照射雷射之部分形成不同於玻璃基板其他部分之變質部。該變質部能夠藉由光學顯微鏡等容易地區分。根據組成而每塊玻璃存在差異，但變質部大致形成為圓柱狀。變質部可自玻璃基板之上表面附近到達下表面附近。

【0064】 認為變質部係下述之部位，即，藉由雷射照射產生光化學反應而產生E'中心或非交聯氧等缺陷之部位，或保持因利用雷射照射之急遽加熱或者急遽冷卻產生之高溫度範圍中較疏之玻璃結構之部位。

【0065】 於使用飛秒雷射裝置之習知加工方法中，一面以照射脈衝重疊之方式對深度方向（玻璃基板之厚度方向）掃描雷射，一面形成變質部。另一方面，藉由併用本發明之（I）之步驟之雷射照射與濕式蝕刻之製造方法，可利用一次脈衝雷射之照射形成變質部。

【0066】 作為（I）步驟中選擇之條件，例如可列舉以下組合：玻璃之吸收係數為1~50/cm，脈衝雷射寬度為1~100 ns，脈衝雷射之能量為5~1000 μ J/脈波，波長為350~360 nm，脈衝雷射之光束徑S為3~20 mm，且透鏡之焦距P為100~200 mm。

【0067】 進而，視需要，於進行濕式蝕刻之前，為了減小變質部之直徑之不均，亦可對玻璃基板進行研磨。若過分研磨，則濕式蝕刻對變質部之效果減弱，因此研磨之深度較佳為距離玻璃基板之上表面1~20 μ m之深度。

【0068】 （I）步驟中形成之變質部之大小視入射至透鏡時之雷射之光束徑S、透鏡之焦距P、玻璃之吸收係數、脈衝雷射之功率等而變化。所獲得之變質部例如直徑為5~200 μ m左右，亦可為10~150 μ m左右。又，變質部之深度亦視上述雷射照射條件、玻璃之吸收係數、玻璃之板厚而異，例如可為50~2000 μ m左右。

【0069】 又，作為形成變質部之方法，並不限於以上之態樣。例如，亦可藉由來自上述飛秒雷射裝置之照射形成變質部或加工孔。

【0070】 用以照射脈衝雷射之光學系統可為具備旋轉三稜鏡透鏡（Axicon lens）之光學系統。若使用此種光學系統將雷射光束進行聚光，則可形成貝索光束（Bessel beam）。例如，於脈衝雷射之照射位置之光軸方向可獲得數mm~數十

mm長度上中心部之光強度保持得較高之貝索光束。藉此，可加深焦點深度，且可縮小光束徑。其結果，可形成“於玻璃基板之厚度方向大致均勻之變質部”。

【0071】 構成附微結構之玻璃基板10之玻璃或構成上述製造方法中使用之玻璃基板之玻璃可為石英玻璃、硼矽酸玻璃、鋁矽玻璃、鈉鈣玻璃、或含鈦之矽酸鹽玻璃。構成附微結構之玻璃基板10之玻璃或構成上述製造方法中使用之玻璃基板之玻璃較理想為該等玻璃中之無鹼玻璃或低鹼玻璃。

【0072】 為了進一步有效提高上述吸收係數，玻璃可含有至少一種選自Bi、W、Mo、Ce、Co、Fe、Mn、Cr、V、及Cu中之金屬之氧化物作為著色成分。

【0073】 作為硼矽酸玻璃，可列舉：Corning公司之#7059玻璃（組成以質量%表示為SiO₂ 49%、Al₂O₃ 10%、B₂O₃ 15%、RO（鹼土金屬氧化物）25%）或Pyrex（註冊商標）（Glass Code 7740）等。

【0074】 鋁矽玻璃之第一例可具有如以下之組成。

一種玻璃組成物，其以質量%表示含有

SiO₂ 50~70%、

Al₂O₃ 14~28%、

Na₂O 1~5%、

MgO 1~13%、及

ZnO 0~14%。

【0075】 鋁矽玻璃之第二例可具有如以下之組成。

一種玻璃組成物，其以質量%表示含有

SiO₂ 56~70%、

Al₂O₃ 7~17%、

B₂O₃ 0~9%、

Li₂O 4~8%、

MgO 1~11%、

ZnO 4~12%、

TiO₂ 0~2%、

Li₂O + MgO + ZnO 14~23%、

CaO + BaO 0~3%。

【0076】 鋁矽玻璃之第三例可具有如以下之組成。

一種玻璃組成物，其以質量%表示含有

SiO₂ 58~66%、

Al₂O₃ 13~19%、

Li₂O 3~4.5%、

Na₂O 6~13%、

K₂O 0~5%、

R₂O 10~18% (其中，R₂O = Li₂O + Na₂O + K₂O)、

MgO 0~3.5%、

CaO 1~7%、

SrO 0~2%、

BaO 0~2%、

RO 2~10% (其中，RO = MgO + CaO + SrO + BaO)、

TiO₂ 0~2%、

CeO₂ 0~2%、

Fe₂O₃ 0~2%、

MnO 0~1% (其中，TiO₂ + CeO₂ + Fe₂O₃ + MnO = 0.01~3%)、

SO₃ 0.05~0.5%。

【0077】 鋁矽玻璃之第四例可具有如以下之組成。

一種玻璃組成物，其以質量%表示含有

SiO_2 60~70%、

Al_2O_3 5~20%、

$\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 5~25%、

Li_2O 0~1%、

Na_2O 3~18%、

K_2O 0~9%、

$\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ 5~20%、

MgO 0~10%、

CaO 1~15%、

SrO 0~4.5%、

BaO 0~1%、

TiO_2 0~1%、

ZrO_2 0~1%。

【0078】 鋁矽玻璃之第五例可具有如以下之組成。

一種玻璃組成物，其以質量%表示包含

SiO_2 59~68%、

Al_2O_3 9.5~15%、

Li_2O 0~1%、

Na_2O 3~18%、

K_2O 0~3.5%、

MgO 0~15%、

CaO 1~15%、

SrO 0~4.5%、

BaO 0~1%、

TiO₂ 0~2%、

ZrO₂ 1~10%。

【0079】 鈉鈣玻璃例如為廣泛用於板玻璃之玻璃組成物。

【0080】 含鈦之矽酸鹽玻璃之第一例可具有如以下之組成。

一種玻璃組成物，其以莫耳%表示，

含TiO₂ 5~25%，且

SiO₂ + B₂O₃ 50~79%、

Al₂O₃ + TiO₂ 5~25%、

Li₂O + Na₂O + K₂O + Rb₂O + Cs₂O + MgO + CaO + SrO + BaO 5~20%。

【0081】 又，於上述含鈦之矽酸鹽玻璃之第一例中，

較佳為

含SiO₂ 60~65%、

TiO₂ 12.5~15%、

Na₂O 12.5~15%，且

SiO₂ + B₂O₃ 70~75%。

【0082】 進而，於上述含鈦之矽酸鹽玻璃之第一例中，

更佳為

$(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2) / (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Rb}_2\text{O} + \text{Cs}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}) \leq 0.9$ 。

【0083】 又，含鈦之矽酸鹽玻璃之第二例可具有如以下之組成。一種玻璃組成物，其以莫耳%表示，

含B₂O₃ 10~50%、

TiO₂ 25~40%，且

$\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ 20~50%、

$\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Rb}_2\text{O} + \text{Cs}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ 10~40%。

【0084】 低鹼玻璃之第一例可具有如以下之組成。

一種玻璃組成物，其以莫耳%表示，

含 SiO_2 45~68%、

B_2O_3 2~20%、

Al_2O_3 3~20%、

TiO_2 0.1~5.0%（其中5.0%除外）、

ZnO 0~9%，且

$\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 0~0.5%（其中不包括0.5%）。

【0085】 又，於上述低鹼玻璃之第一例中，作為著色成分，

較佳為含有

CeO_2 0~3%、

Fe_2O_3 0~1%。

更佳為無鹼玻璃。

【0086】 低鹼玻璃或無鹼玻璃之上述第一例含有 TiO_2 作為必需成分。低鹼玻璃或無鹼玻璃之上述第一例中之 TiO_2 之含量為0.1莫耳%以上且未達5.0莫耳%，就藉由雷射照射所得之孔內壁面之平滑性優異之方面而言，較理想為0.2~4.0莫耳%，更理想為0.5~3.5莫耳%，進而較理想為1.0~3.5莫耳%。具有特定組成之低鹼玻璃或無鹼玻璃中適當含有 TiO_2 具有如下作用：即便藉由相對較弱之雷射等能量照射亦能夠形成變質部，進而該變質部於後續步驟中進行蝕刻時能夠更容易地去除。又， TiO_2 之結合能與紫外光之能量大致一致，而吸收紫外光。藉由適當含有 TiO_2 ，亦能夠以電荷遷移吸收之方式，利用與其他著色劑之相互作用控制著色。因此，藉由 TiO_2 含量之調整，可使對特定光之吸收變得適當。藉由玻

璃具有合適之吸收係數，藉由蝕刻形成孔之變質部之形成變得容易，因此，就該等觀點而言，亦較佳為適當含有TiO₂。

【0087】 又，低鹼玻璃或無鹼玻璃之上述第一例可含有ZnO作為任意成分。於該情形時，ZnO之含量較理想為0~9.0莫耳%，更理想為1.0~8.0莫耳%，進而較理想為1.5~5.0莫耳%，尤其理想為1.5~3.5莫耳%。ZnO係與TiO₂同樣地於紫外光之區域表現出吸收之成分，若構成附微結構之玻璃基板10之玻璃或形成上述製造方法中使用之玻璃基板之玻璃含有ZnO，則對玻璃帶來有效作用。

【0088】 低鹼玻璃或無鹼玻璃之上述第一例亦可含有CeO₂作為著色成分。尤其是藉由將CeO₂與TiO₂併用，可更容易形成變質部。低鹼玻璃或無鹼玻璃之上述第一例中之CeO₂之含量較理想為0~3.0莫耳%，更理想為0.05~2.5莫耳%，進而較理想為0.1~2.0莫耳%，尤其理想為0.2~0.9莫耳%。

【0089】 Fe₂O₃亦作為構成附微結構之玻璃基板10之玻璃或形成上述製造方法中使用之玻璃基板之玻璃中之著色成分較為有效，構成附微結構之玻璃基板10之玻璃或形成上述製造方法中使用之玻璃基板之玻璃亦可含有Fe₂O₃。尤其藉由併用TiO₂與Fe₂O₃或併用TiO₂、CeO₂及Fe₂O₃，容易形成變質部。低鹼玻璃或無鹼玻璃中之Fe₂O₃之含量較理想為0~1.0莫耳%，更理想為0.008~0.7莫耳%，進而較理想為0.01~0.4莫耳%，尤其理想為0.02~0.3莫耳%。

【0090】 於低鹼玻璃或無鹼玻璃之上述第一例中，並不限於以上所列舉之成分，藉由適當含有著色成分，玻璃之特定波長（波長535 nm以下）之吸收係數可為1~50 cm⁻¹，較佳為3~40 cm⁻¹。

【0091】 又，低鹼玻璃之第二例可具有如以下之組成。

一種玻璃組成物，其以莫耳%表示，

為SiO₂ 45~70%、

B₂O₃ 2~20%、

Al_2O_3 3~20%、

CuO 0.1~2.0%、

TiO_2 0~15.0%、

ZnO 0~9.0%、

$\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 0~0.5% (其中不包括0.5%)。

進而更佳為無鹼玻璃。

【0092】 低鹼玻璃或無鹼玻璃之上述第二例亦可與低鹼玻璃或無鹼玻璃之上述第一例同樣地含有 TiO_2 。低鹼玻璃或無鹼玻璃之上述第二例中 TiO_2 之含量為0~15.0莫耳%，就藉由雷射照射所獲得之孔內壁面之平滑性優異之方面而言，較理想為0~10.0莫耳%，更理想為1~10.0莫耳%，進而較理想為1.0~9.0莫耳%，尤其理想為1.0~5.0莫耳%。

【0093】 又，低鹼玻璃或無鹼玻璃之上述第二例亦可含有 ZnO 。低鹼玻璃或無鹼玻璃之上述第二例中 ZnO 之含量為0~9.0莫耳%，較理想為1.0~9.0莫耳%，更理想為1.0~7.0莫耳%。 ZnO 係與 TiO_2 同樣地於紫外光之區域表現出吸收之成分，因此，若含有 ZnO ，則對構成附微結構之玻璃基板10之玻璃或形成上述製造方法中使用之玻璃基板之玻璃帶來有效作用。

【0094】 進而，低鹼玻璃或無鹼玻璃之上述第二例含有 CuO 。低鹼玻璃或無鹼玻璃之上述第二例中 CuO 之含量較理想為0.1~2.0莫耳%，更理想為0.15~1.9莫耳%，進而較理想為0.18~1.8莫耳%，尤其理想為0.2~1.6莫耳%。藉由低鹼玻璃或無鹼玻璃之上述第二例含有 CuO ，玻璃產生著色，可將特定之雷射波長下之吸收係數調節為合適之範圍，可適當地吸收照射雷射之能量。其結果，可容易地形成成為孔形成之基礎的變質部。

【0095】 於低鹼玻璃或無鹼玻璃之上述第二例中，並不限於以上所列舉之成分，藉由適度含有著色成分，玻璃之特定波長（波長535 nm以下）之吸收係數

可為 $1\sim 50\text{ cm}^{-1}$ ，較理想為 $3\sim 40\text{ cm}^{-1}$ 。

【0096】 低鹼玻璃或無鹼玻璃之上述第一例及第二例亦可含有MgO作為任意成分。於鹼土金屬氧化物中，MgO具有抑制熱膨脹係數增大且不會過度降低應變點之特徵，亦提高溶解性。低鹼玻璃或無鹼玻璃之上述第一例及第二例中MgO之含量較理想為15.0莫耳%以下，更理想為12.0莫耳%以下，進而較理想為10.0莫耳%以下，尤其理想為9.5莫耳%以下。又，低鹼玻璃或無鹼玻璃之上述第一例及第二例中MgO之含量較理想為2.0莫耳%以上，更理想為3.0莫耳%以上，進而較理想為4.0莫耳%以上，尤其理想為4.5莫耳%以上。

【0097】 低鹼玻璃或無鹼玻璃之上述第一例及第二例亦可含有CaO作為任意成分。CaO與MgO同樣具有抑制熱膨脹係數增大且不會過度降低應變點之特徵，亦提高溶解性。低鹼玻璃或無鹼玻璃之上述第一例及第二例中CaO之含量較理想為15.0莫耳%以下，更理想為12.0莫耳%以下，進而較理想為10.0莫耳%以下，尤其理想為9.3莫耳%以下。又，低鹼玻璃或無鹼玻璃之上述第一例及第二例中CaO之含量較理想為1.0莫耳%以上，更理想為2.0莫耳%以上，進而較理想為3.0莫耳%以上，尤其理想為3.5莫耳%以上。

【0098】 低鹼玻璃或無鹼玻璃之上述第一例及第二例亦可含有SrO作為任意成分。SrO與MgO及CaO同樣具有抑制熱膨脹係數增大且不會過度降低應變點之特徵，亦提高溶解性，因此，為了改善失透特性與耐酸性，亦可含有於構成附微結構之玻璃基板10之玻璃或形成上述製造方法中使用之玻璃基板之玻璃中。低鹼玻璃或無鹼玻璃之上述第一例及第二例中SrO之含量較理想為15.0莫耳%以下，更理想為12.0莫耳%以下，進而較理想為10.0莫耳%以下，尤其理想為9.3莫耳%以下。又，低鹼玻璃或無鹼玻璃之上述第一例及第二例中SrO之含量較理想為1.0莫耳%以上，更理想為2.0莫耳%以上，進而較理想為3.0莫耳%以上，尤其理想為3.5莫耳%以上。

【0099】 於本說明書中，「實質上不含有」某成分意指玻璃中之該成分之含量未達0.1莫耳%，較理想為未達0.05莫耳%，更理想為0.01莫耳%以下。再者，於本說明書中，數值範圍（各成分之含量、根據各成分所算出之值及各物性等）之上限值及下限值可適當組合。

【0100】 構成附微結構之玻璃基板10之玻璃或形成上述製造方法中使用之玻璃基板之玻璃之熱膨脹係數較理想為 $100 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下，更理想為 $70 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下，進而較理想為 $60 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下，尤其理想為 $50 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下。又，構成附微結構之玻璃基板10之玻璃或形成上述製造方法中使用之玻璃基板之玻璃之熱膨脹係數之下限並無特別限定，例如為 $10 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以上，亦可為 $20 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以上。

【0101】 構成附微結構之玻璃基板10之玻璃或形成上述製造方法中使用之玻璃基板之玻璃之熱膨脹係數例如以如下方式進行測定。首先，製作直徑5 mm、高度18 mm之圓柱形狀之玻璃試樣。將其自 25°C 加熱至玻璃試樣之降伏點，測定各溫度時之玻璃試樣之伸長率，藉此算出熱膨脹係數。可計算 $50 \sim 350^{\circ}\text{C}$ 範圍之熱膨脹係數之平均值而確定平均熱膨脹係數。

【0102】 於上述（I）步驟中，無需使用所謂之感光性玻璃，可加工之玻璃之範圍較廣。即，於上述（I）步驟中，可對實質上不含有金或銀之玻璃進行加工。

【0103】 尤其是剛性高之玻璃於進行雷射照射時，玻璃之上表面與下表面之任一面均不易產生破裂，可於上述（I）步驟中良好地加工。因此，構成附微結構之玻璃基板10之玻璃或形成上述製造方法中使用之玻璃基板之玻璃該等楊氏模數較理想為80 GPa以上。

【0104】 關於以上所列舉之玻璃，亦有被販售之情形，可購買該等而獲得。又，即便為無販售之情形，亦可使用公知之成形方法（例如溢流法、浮式法、狹縫拉引（slot-drawing）法、壓延法等）製作所需之玻璃，可進而藉由切斷或研磨

等後續加工獲得目標形狀之玻璃組成物。

實施例

【0105】 以下，藉由實施例更詳細地說明本發明。再者，本發明並不限於以下之實施例。首先，對與實施例及比較例相關之評價方法進行說明。

【0106】 <厚度>

使用測微計（Mitutoyo公司製造，製品名：IP54），於各實施例及比較例中測定濕式蝕刻前後之玻璃基板之厚度。濕式蝕刻前之玻璃基板之厚度減去濕式蝕刻後之玻璃基板之厚度，求出蝕刻量。將結果示於表1。

【0107】 <形狀之評價>

使用光學式表面性狀測定機（Zygo公司製造，製品名：NEW VIEW 5000），對於各實施例及比較例之附貫通孔之玻璃基板、及自附導電層之玻璃基板去除導電層後之玻璃基板測定貫通孔之一開口之周邊部之高度D、貫通孔之一開口之周邊部表面之算術平均粗糙度Rav、及於玻璃基板之主面的平坦部之算術平均粗糙度Raf。圖4係表示利用光學式表面性狀測定機獲得之玻璃基板之表面形狀的測定結果之一例之圖。貫通孔之一開口之周邊部之高度D係以下述方式確定：以俯視含該開口之玻璃基板時，與鄰接之2個貫通孔之各開口之中心距離大致相等的中間位置之玻璃基板之主面之高度為基準。貫通孔之一開口之周邊部表面之算術平均粗糙度Rav之測定係於俯視玻璃基板時以下述方式進行，即，以貫通孔之一開口之周邊部之環狀突起部之高度成為最大之部分為基準，對開口之半徑方向為5 μm之範圍進行。另外，玻璃基板之主面中之平坦部之算術平均粗糙度Raf之測定係對與鄰接之2個貫通孔之開口距離大致相等的中間位置之玻璃基板之主面進行。將結果示於表2及3。

【0108】 根據使用光學式表面性狀測定機（Zygo公司製造，製品名：NEW VIEW 5000）所獲得之各實施例及比較例的附貫通孔之玻璃基板之表面形狀之測

定結果，確定附貫通孔之玻璃基板之一主面中之貫通孔之孔徑。將結果示於表1。

【0109】 將各實施例及各比較例之附貫通孔之玻璃基板或自附導電層之玻璃基板去除導電層後之玻璃基板割斷而使孔之內表面露出，對因割斷而出現之面進行研磨。以可將藉由研磨所獲得之面視為含孔之軸線之平面的方式進行研磨。觀察藉由研磨所獲得之面，確定該面中自玻璃基板之厚度方向之中央向玻璃基板之一主面延伸之孔其內表面所形成之輪廓線與由玻璃基板之主面之平坦部所形成之輪廓線所形成且具有大小為 90° 以下的角（錐角） θ 之大小。將結果示於表2及3。

【0110】 <密合性試驗>

於玻璃基板之主面上，以沿互相正交之方向以間隔 $25\ \mu\text{m} \times 25\ \mu\text{m}$ 形成開口部之方式形成貫通孔，對於包含該等孔之開口部之基板之主面上形成有導電層之各實施例及比較例之附導電層之玻璃基板，於導電層之 $10\ \text{mm}$ 平方之部位，以不與孔之開口部重疊之方式沿互相正交之縱向及橫向各方向以 $1\ \text{mm}$ 為間隔切出格子狀切口，設置 $10 \times 10 = 100$ 個區塊。於切出切口之部位以完全覆蓋上述100個區塊之方式貼附 $12\ \text{mm}$ 寬之透明膠帶（Nichiban公司製造，製品名：Sellotape No.405，「Sellotape」為Nichiban股份有限公司之註冊商標），自上方將透明膠帶按壓15秒。其後，剝離透明膠帶，對該部位中導電層被剝離之區塊數目進行計數。對各附導電層之玻璃基板，將該作業重複5次，將導電層被剝離之區塊總數 N_p 相對於5次試驗之區塊總數 $N_t = 100 \times 5 = 500$ 個之比 $(N_p/N_t) [\%]$ 確定為殘存率。將結果示於表3。

【0111】 <實施例及比較例>

（玻璃基板）

如表1所示，準備具有 $220\ \mu\text{m}$ 、 $455\ \mu\text{m}$ 、 $465\ \mu\text{m}$ 、 $815\ \mu\text{m}$ 或 $1350\ \mu\text{m}$ 厚度、俯視時具有 $30\ \text{mm}$ 平方之尺寸之玻璃基板。形成該玻璃基板之玻璃為無鹼玻璃

(鋁硼矽酸鹽玻璃)，具有下述玻璃組成。

玻璃組成：SiO₂ (63莫耳%)、B₂O₃ (10莫耳%)、Al₂O₃ (12莫耳%)、TiO₂ (3莫耳%)、ZnO (3莫耳%)、Li₂O + Na₂O + K₂O (0莫耳%)、MgO + CaO + SrO + BaO (9莫耳%)

【0112】 (雷射照射條件)

於各實施例及比較例中，於下述條件下，對玻璃基板之中央部之10 mm平方部分以間隔250 μm進行脈衝照射，而沿玻璃之厚度方向形成變質部。

脈衝雷射之波長：355 nm

脈衝雷射之照射能量：500 μJ/脈衝

【0113】 (濕式蝕刻)

將形成有變質部之玻璃基板投入至蝕刻劑中，以各玻璃基板之厚度成為表1所示之值之方式進行調整。將各實施例及比較例中之濕式蝕刻所使用之各蝕刻劑(水溶液)之主要成分示於表1。於各實施例及比較例中，製備表1所示之特定之蝕刻劑500 g，將該蝕刻劑裝入1 L (升)之聚乙烯製燒杯中，使用水浴以蝕刻劑之溫度保持為表1所示之蝕刻溫度之方式進行調整。於各實施例及比較例中，形成沿厚度方向貫通玻璃基板之孔。由此獲得各實施例及比較例之附貫通孔之玻璃基板。

【0114】 (鍍覆處理)

將各實施例及比較例之附貫通孔之玻璃基板放入至10重量%之氫氧化鉀(KOH)水溶液中進行1分鐘脫脂。其後，使用將Thru-cup PED-104以25重量%之濃度與純水混合製備之25°C溶液，對附貫通孔之玻璃基板進行預浸及活化劑處理。其後，使用將Thru-cup Accelerator ALF-406-A以15重量%之濃度與純水混合製備之25°C溶液，對附貫通孔之玻璃基板進行處理。其後，使用將50 mL之Thru-cup PEA-40-M、30 mL之Thru-cup PEA-40-B、17.5 mL之Thru-cup PEA-40-D、及

11.5 mL之甲醛液(37%)(Kishida Chemical公司製造)與純水300 mL混合製備之溶液，對附貫通孔之玻璃基板實施無電解鍍銅處理。其後，利用純水將附貫通孔之玻璃基板洗淨，進而於80°C乾燥1小時左右，獲得各實施例及比較例之附導電層之玻璃基板。所獲得之無電解鍍銅膜(導電層)之厚度為5 μm。Thru-cup PED-104、Thru-cup Accelerator ALF-406-A、Thru-cup PEA-40-M、Thru-cup PEA-40-B、及Thru-cup PEA-40-D為上村工業股份有限公司之製品，「Thru-cup」為上村工業股份有限公司之註冊商標。

【0115】 (導電層之去除)

使用對硝苯甲酸及二伸乙三胺之1 L混合水溶液(對硝苯甲酸之濃度:80 g/L，二伸乙三胺之濃度:200 g/L)，將混合水溶液之溫度調整為75°C，進行將各實施例及比較例之附導電層之玻璃基板中的無電解鍍銅膜溶解去除之處理。由此自各實施例及比較例之附導電層之玻璃基板去除導電層。

【0116】 如表2所示，於各實施例之附貫通孔之玻璃基板中，周邊部之高度D落入0.008 μm~1.900 μm之範圍內。又，如表3所示，自各實施例之附導電層之玻璃基板去除導電層後之玻璃基板之周邊部的高度D之值與各實施例之附貫通孔之玻璃基板的周邊部之高度D之值大致相同。另一方面，比較例1之附貫通孔之玻璃基板不具有環狀突起部，於比較例1之附貫通孔之玻璃基板中，周邊部之高度D為0 μm。

【0117】 於實施例1~9之附貫通孔之玻璃基板中， $\{(Rav)^2 + (Raf)^2\}^{0.5}$ 之值落入0.005 μm~0.05 μm之範圍內。自實施例1~9之附導電層之玻璃基板去除導電層後之玻璃基板之 $\{(Rav)^2 + (Raf)^2\}^{0.5}$ 之值落入0.004 μm~0.04 μm之範圍內。另一方面，比較例1之附貫通孔之玻璃基板及自比較例1之附導電層之玻璃基板去除導電層後之玻璃基板之 $\{(Rav)^2 + (Raf)^2\}^{0.5}$ 之值為0.001 μm。

【0118】 於實施例1~10之附貫通孔之玻璃基板中，Rav/Raf之值落入2~

25之範圍內。自實施例1~10之附導電層之玻璃基板去除導電層後之玻璃基板之 R_{av}/R_{af} 之值落入2~30之範圍內。另一方面，比較例1之附貫通孔之玻璃基板及自比較例1之附導電層之玻璃基板去除導電層後之玻璃基板之 R_{av}/R_{af} 之值為0.6。

【0119】 如表3所示，於實施例1~10之附導電層之玻璃基板的密合性試驗中殘存率較高，表明實施例1~10之附導電層之玻璃基板其導電層之密合性良好。另一方面，於比較例1之附導電層之玻璃基板的密合性試驗中殘存率較低，表明比較例1之附導電層之玻璃基板其導電層之密合性與實施例1~10相比較差。認為實施例1~10之附貫通孔之玻璃基板的周邊部之高度 D 之值及 $\{(R_{av})^2 + (R_{af})^2\}^{0.5}$ 之值或 R_{av}/R_{af} 之值於提高導電層之密合性方面較為有利。

【0120】 [表1]

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10	比較例 1	
初始基板厚度 [μm]	465	465	465	1350	815	220	465	220	465	455	455	
蝕刻	蝕刻劑	KOH 48wt%	KOH 15wt%	NaOH 48wt%	KOH 48wt%	KOH 48wt%	KOH 25wt%	HF (2wt%) + HNO ₃ (6wt%)	KOH 10wt% + HNO ₃ (6wt%)	HF (2wt%) + HNO ₃ (3wt%)	HF (2wt%) + HNO ₃ (3wt%)	KOH (48wt%) 蝕刻後進行表面研磨
	蝕刻溫度 [$^{\circ}\text{C}$]	75	75	75	90	90	50	20	50	15	15	75
	蝕刻量 [μm]	65	65	65	350	115	20	65	20	35	20	65
	蝕刻後之基板厚度 [μm]	400	400	400	1000	700	200	400	200	430	435	390
	於主面之貫通孔之孔徑 [μm]	63	65	63	300	100	20	65	20	35	20	65

【0121】 [表2]

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10	比較例 1	
鍍覆前之形狀	孔周邊部高度 D[μm]	0.950	0.500	0.900	1.900	0.600	0.060	0.200	0.008	0.100	0.050	0
	孔周邊部表面粗糙度 Rav[μm]	0.03	0.02	0.03	0.05	0.04	0.02	0.01	0.02	0.005	0.002	0.001
	平坦部之表面粗糙度 Raf[μm]	0.002	0.001	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
	Rav/Raf	15	20	15	25	20	20	10	20	5	2	0.6
	$\{ (\text{Rav})^2 + (\text{Raf})^2 \}^{0.5}$ [μm]	0.030	0.020	0.030	0.050	0.040	0.020	0.010	0.020	0.005	0.002	0.001
	錐角 θ [$^{\circ}$]	86.3	86.4	86.3	86.3	86.2	86.6	80.8	86.6	81.8	81.8	86.3

【0122】 [表3]

		實施 例 1	實施 例 2	實施 例 3	實施 例 4	實施 例 5	實施 例 6	實施 例 7	實施 例 8	實施 例 9	實施 例 10	比較例 1
密合性 試驗	試驗次數 [次]	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	合計方格 數：Nt[個]	100×5	100×5	100×5	100×5	100×5	100×5	100×5	100×5	100×5	100×5	100×5
	剝離之方格 之合計： Np[個]	0	0	0	0	0	4	0	8	18	20	114
	殘存率[%]	100	100	100	100	100	99	100	98	96	96	77
鍍覆後 之形狀	孔周邊部高 度 D[μm]	0.960	0.550	0.910	1.920	0.610	0.062	0.210	0.008	0.100	0.049	0
	孔周邊部表 面粗糙度 Rav[μm]	0.02	0.03	0.02	0.04	0.03	0.01	0.005	0.01	0.004	0.0015	0.001
	平坦部表面 粗糙度 Raf[μm]	0.002	0.001	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
	$\{ (Rav)^2 + (Raf)^2 \}^{0.5}$ [μm]	0.020	0.030	0.020	0.040	0.030	0.010	0.005	0.010	0.004	0.002	0.001
	Rav/Raf	10	30	10	20	15	10	5	10	5	2	0.6
	錐角 θ [$^\circ$]	86.1	86.2	86.5	86.5	86.1	86.2	80.9	86.5	81.2	81.3	86.3

【符號說明】

【0123】

10:附微結構之玻璃基板

20:孔

11:第一主面

11a:平坦面

15:環狀突起部

15e:突起部之端

L1:第一輪廓線

L2:第二輪廓線

25:環狀凹部

30:導電層

50:附導電層之玻璃基板

100:附微結構之玻璃基板

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種附微結構之玻璃基板，其具有：

形成於該附微結構之玻璃基板之第一主面的平坦面、

於上述第一主面開口之孔、及

沿上述第一主面之上述孔的開口形成之環狀突起部；

該附微結構之玻璃基板於其厚度方向之上述平坦面與上述突起部之端的距離D為 $0.001\ \mu\text{m} \leq D \leq 2\ \mu\text{m}$ ，

上述附微結構之玻璃基板滿足下述 (i) 及 (ii) 之條件之至少1者：

(i) $0.003\ \mu\text{m} \leq \{(\text{Rav})^2 + (\text{Raf})^2\}^{0.5} \leq 0.1\ \mu\text{m}$ 、

(ii) $2 \leq \text{Rav}/\text{Raf} \leq 50$ ，

Rav為上述突起部之表面的基於日本工業標準 (JIS) B 0601：1994之算術平均粗糙度，

Raf為上述平坦面的基於日本工業標準 (JIS) B 0601：1994之算術平均粗糙度。

【請求項2】如請求項1之附微結構之玻璃基板，其滿足上述 (i) 及 (ii) 之條件。

【請求項3】如請求項1或2之附微結構之玻璃基板，其中，於將沿上述孔之軸線切斷上述附微結構之玻璃基板所出現之剖面中，由第一輪廓線與第二輪廓線所形成且具有大小為 90° 以下之角的角度大小表示為 θ 時，滿足 $85^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ ，上述第一輪廓線係自該附微結構之玻璃基板之厚度方向的中央向上述第一主面延伸之上述孔之內表面所形成，上述第二輪廓線係上述平坦面所形成。

【請求項4】如請求項1至3中任一項之附微結構之玻璃基板，其中， Li_2O 、 Na_2O 、及 K_2O 之含量之和未達0.5莫耳%。

【請求項5】一種附導電層之玻璃基板，其具備：

請求項1至4中任一項之附微結構之玻璃基板、及
 覆蓋上述平坦面之至少一部分及上述孔之內表面之至少一部分的導電層。

【請求項6】一種製造附微結構之玻璃基板之方法，其具備下述步驟：

對玻璃基板照射脈衝雷射而形成變質部之步驟、及

藉由濕式蝕刻去除上述變質部，而於上述玻璃基板形成孔之步驟；

上述附微結構之玻璃基板具有：

形成於上述附微結構之玻璃基板之第一主面的平坦面、

於上述第一主面開口之孔、及

沿上述第一主面之上述孔的開口形成之環狀突起部；

上述附微結構之玻璃基板於其厚度方向之上述平坦面與上述突起部之端的
 距離D為 $0.001\ \mu\text{m} \leq D \leq 2\ \mu\text{m}$ ，

上述附微結構之玻璃基板滿足下述 (i) 及 (ii) 之條件之至少1者：

(i) $0.003\ \mu\text{m} \leq \{(\text{Rav})^2 + (\text{Raf})^2\}^{0.5} \leq 0.1\ \mu\text{m}$ 、

(ii) $2 \leq \text{Rav}/\text{Raf} \leq 50$ ，

Rav為上述突起部之表面的基於日本工業標準 (JIS) B 0601：1994之算術平均粗糙度，

Raf為上述平坦面的基於日本工業標準 (JIS) B 0601：1994之算術平均粗糙度。

【請求項7】如請求項6之製造附微結構之玻璃基板之方法，其使用鹼性蝕刻液或酸性蝕刻液進行上述濕式蝕刻。

【請求項8】如請求項7之製造附微結構之玻璃基板之方法，其中，上述鹼性蝕刻液為氫氧化鉀水溶液、氫氧化鈉水溶液、或氫氧化鉀水溶液與氫氧化鈉水溶液之混合物。

【發明圖式】

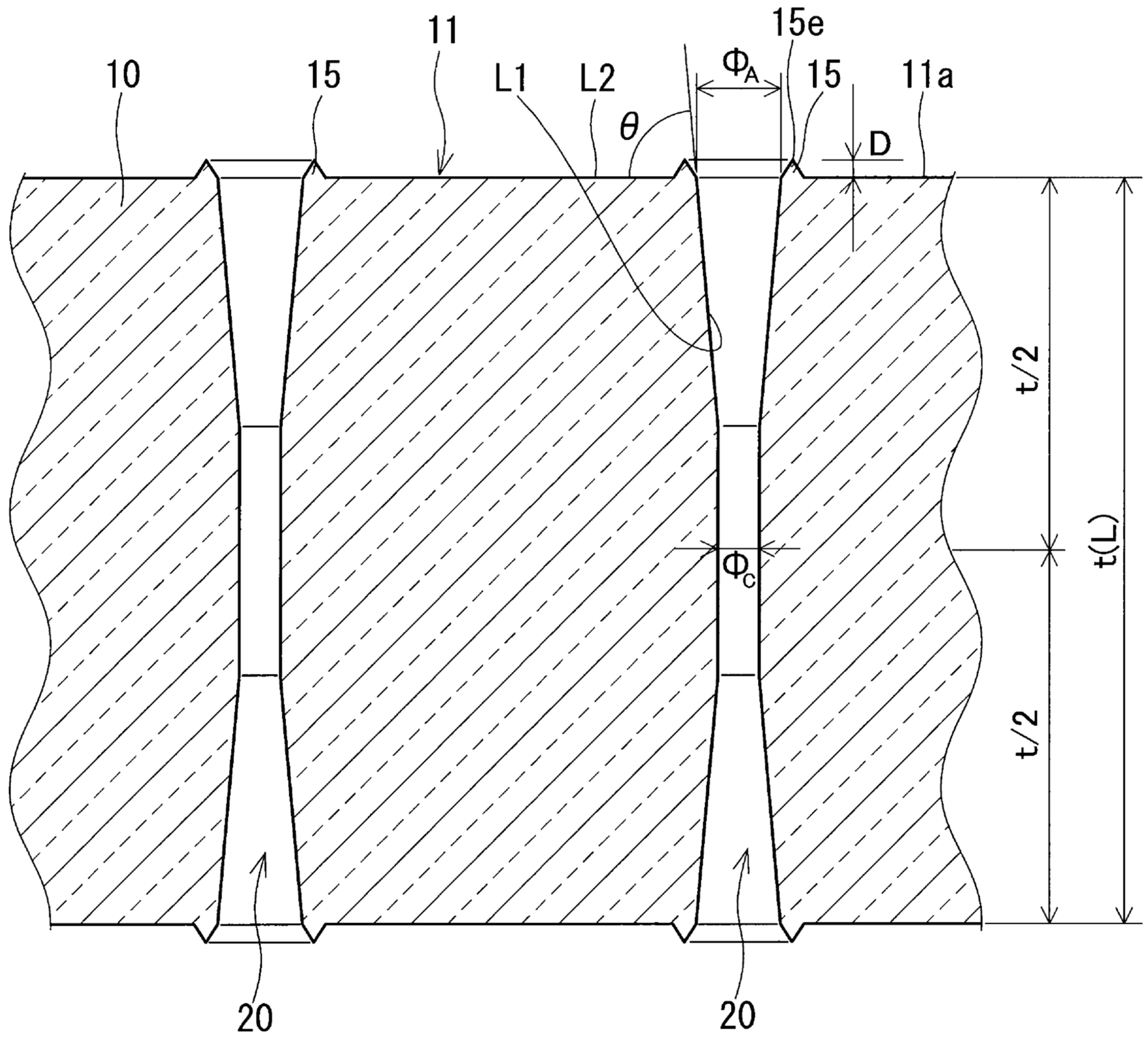


圖1

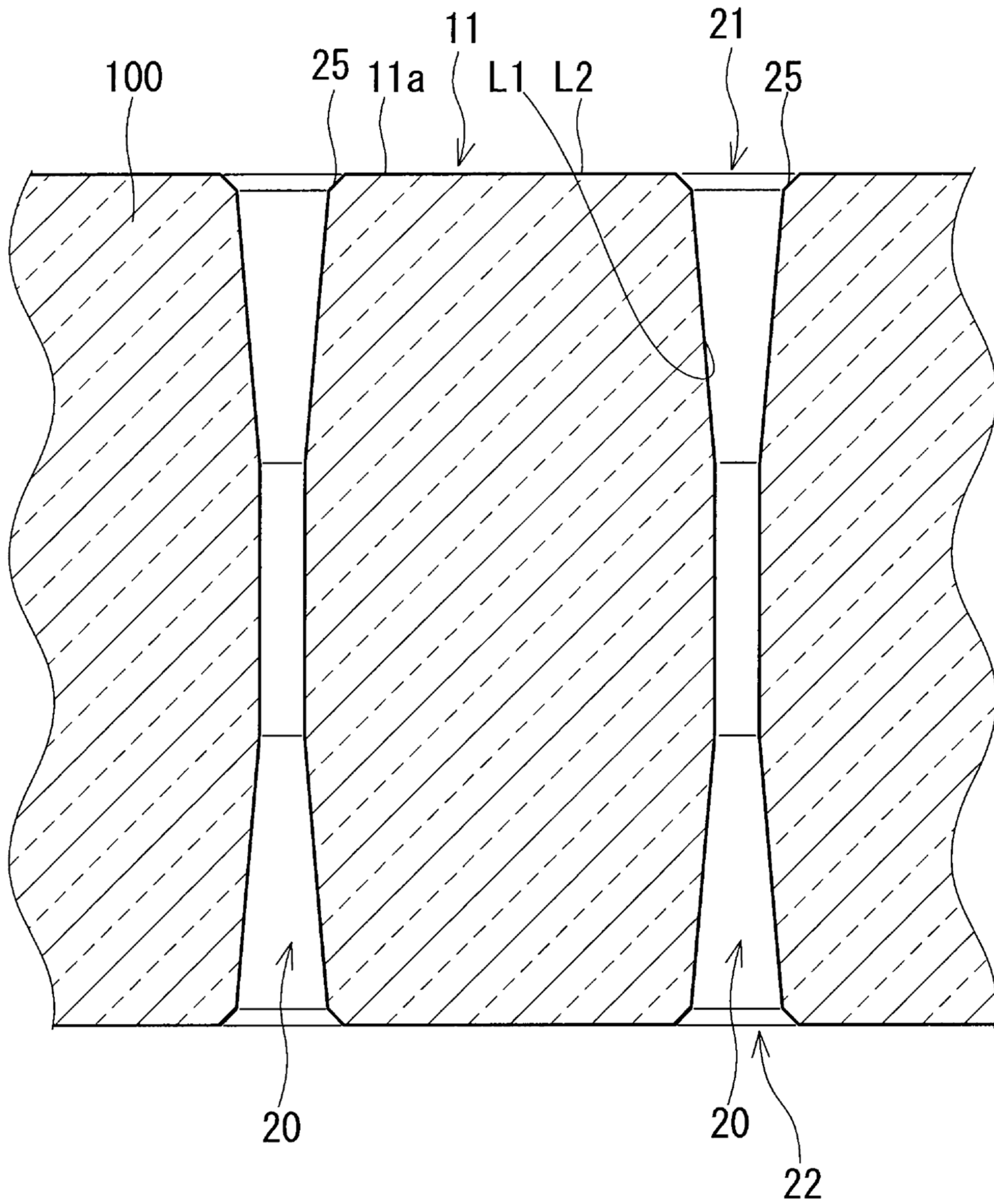


圖2

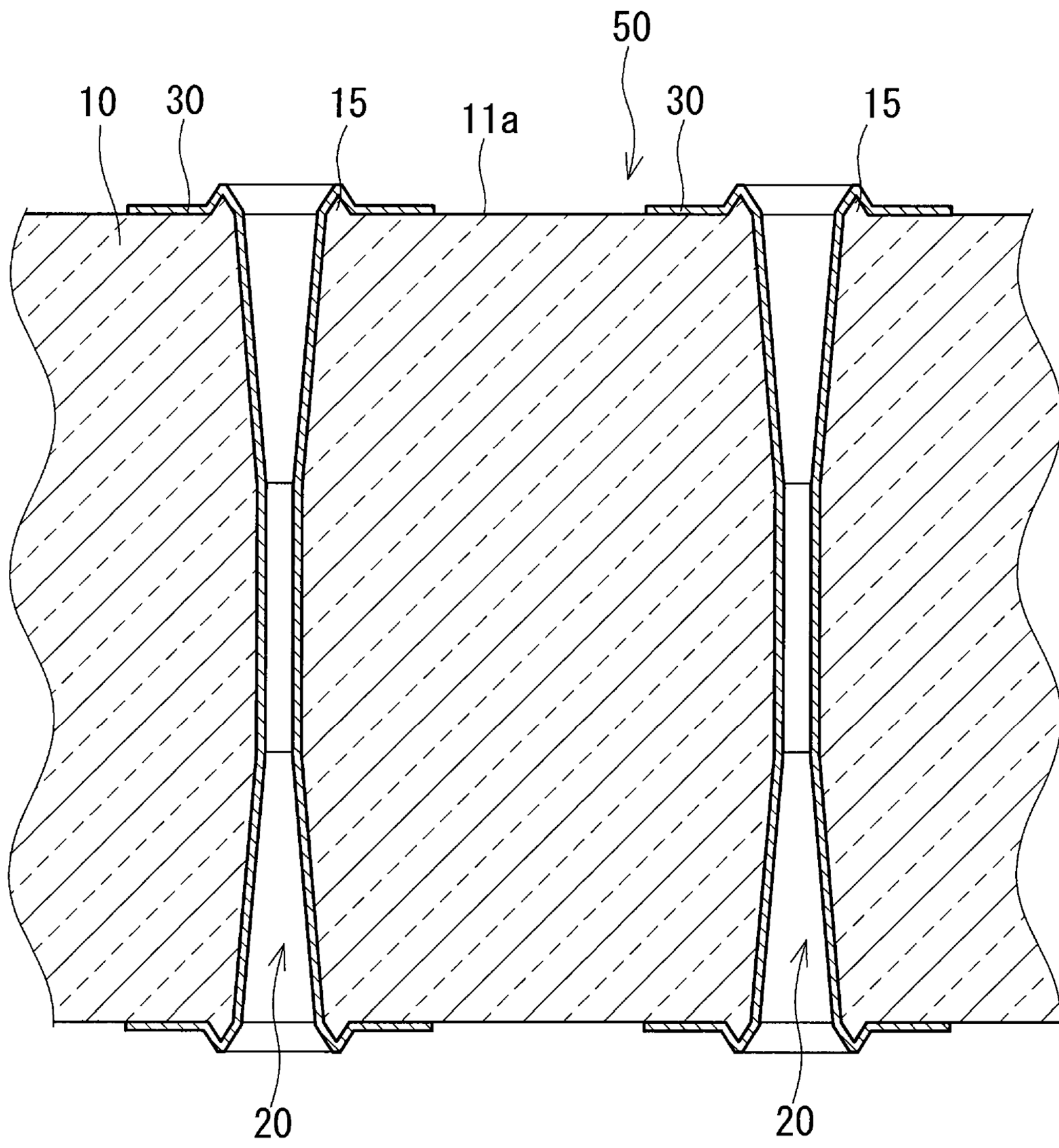


圖3

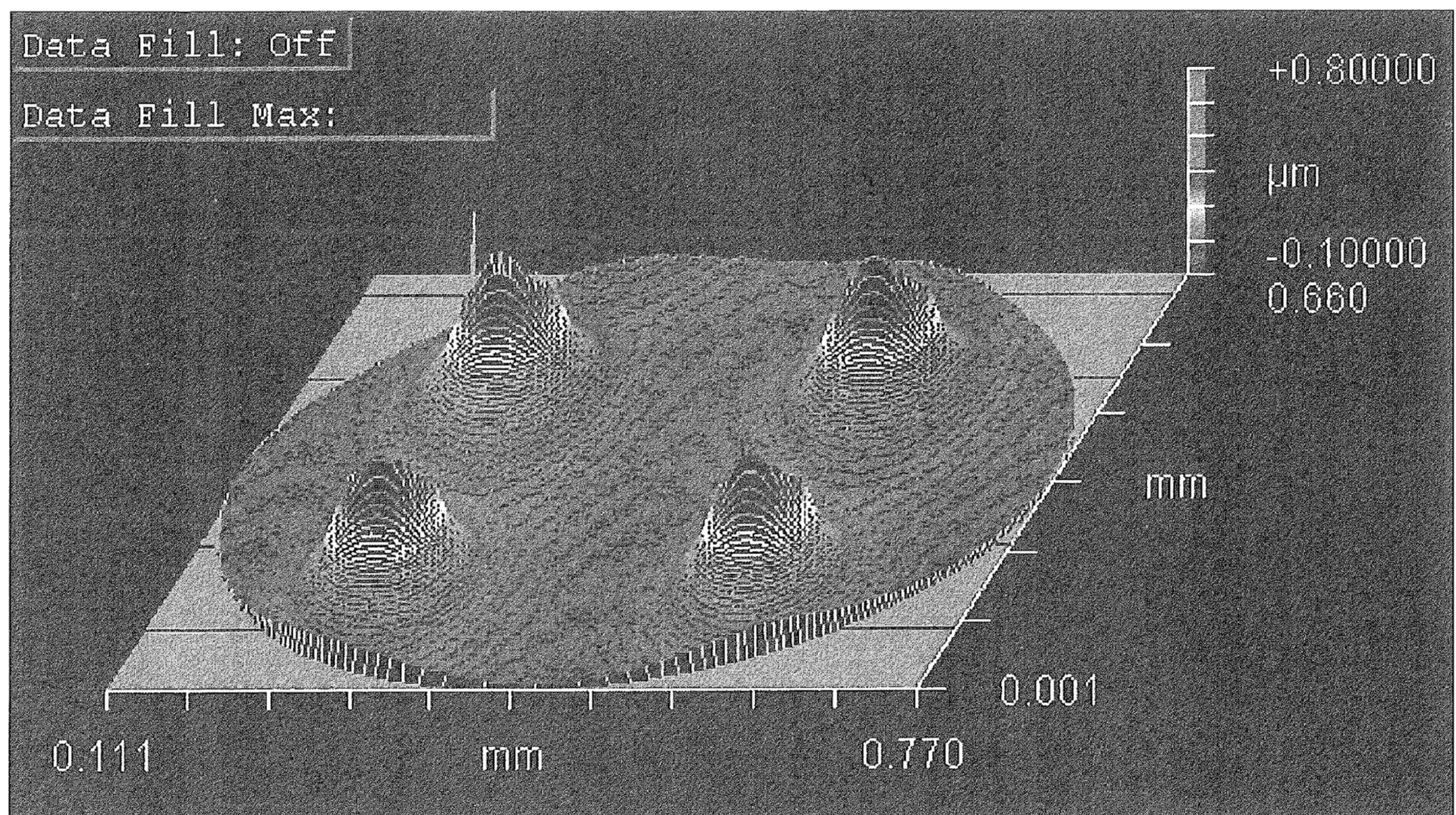


圖4