

ガラス中での金属層形成に関する研究

千葉大学 ○青山拓樹, 千葉大学大学院 ◎松坂壮太 ◎比田井洋史 ◎千葉明 ◎森田昇

本研究では順・逆電圧印加を併用したイオン交換法によりガラス中に金属層を形成した。逆電圧印加時間を変化させた実験の結果、逆電圧印加直後に表面近傍のガラス内部に析出物が生成され電圧印加時間の増加と共に析出物が成長することがわかった。成長した析出物は金属添加領域と未添加領域の境界に到達した後、境界に沿う形で成長することにより添加領域の最深部に層を形成していることが分かった。

1. 結論

ガラスは SiO_2 を主成分とし、熱的・化学的に安定であり、高い電気抵抗率を有するといった特徴を持つため、近年ではエレクトロニクスの分野においても利用されている。また順印加/逆印加を併用した固体イオン交換法に関する研究において、ガラス中に金属層が析出することが確認されている¹⁾。高い抵抗を有するガラス内に高い導電性を有する金属層を析出させることによりガラス内部に配線をすることができるようになると期待される、しかし金属層析出の詳しいメカニズムは明らかでない。本稿では電圧印加時間を変更した実験を行い金属層の析出プロセスの解明を試みた。

2. 実験方法

実験条件を Table 1 に、実験に用いた試料の組成を Table 2 に示す。また今回の実験で用いた実験装置の概略図を Fig. 1 に示す。TEMPAX ガラスを金属箔で挟んだ状態で Table 1 に示す条件で電圧を加え、金属添加ガラスを作製した。なお、このとき、添加金属(今回の実験では銀)側を陽極として印加した電圧を順電圧、これとは異なる極性の電圧を逆電圧と表記する。まず順電圧印加によってガラス中に金属微粒子を添加・分散させた後、逆印加によってガラス内部に金属層を析出させた。

今回の実験では逆電圧を加える時間を 30s, 3h, 6h と段階的に変化させることによってガラス内部での金属の成長プロセスを光学顕微鏡により観察した。また EPMA を用いて順印加/逆印加を加えた試料内部の元素分析を行った。

Table 1 Experimental conditions

Temperature [K]	623
Voltage [V]	100
Atmosphere [Pa]	10^{-5}

Table 2 Chemical components of TEMPAX glass

	(TEMPAX) (wt%)
SiO_2	81[%]
B_2O_3	13[%]
$\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$	4[%]
Al_2O_3	2[%]

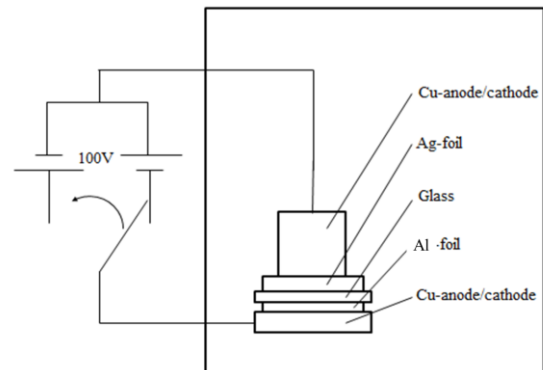


Fig. 1 Schematic drawing experimental device

3. 実験結果

3.1 逆電圧印加時間変化による金属層形成プロセスの観察

Fig. 2 (a),(b),(c) に順電圧を加えた後に逆電圧を加えた試料の外観と光学顕微鏡による観察結果を合わせて示す、また Fig. 3 (a),(b),(c) に試料を切断し断面を光学顕微鏡で観察した結果を示す。

Fig. 2 (a) より、逆印加を 30s 加えた試料には肉眼での金属微粒子の析出は確認できなかった。しかし、Fig. 3 (a) が示すように金属添加面の表面付近に白色の光沢を持つ析出物を確認することができた。

また Fig. 2 (b) より逆印加時間を 3h に設定し実験を行った場合ガラス内部に金属微粒子析出を確認できた。断面を観察したところ Fig. 3 (b) に示すように表面付近に逆印加時間 30s の試料に見られた金属微粒子よりもさらに成長した金属微粒子が見られた。

Fig. 2 (c) より逆印加を 6h 加えた試料には金属微粒子が層状に析出していることが確認できる。また Fig. 3(c) より析出物がさらに成長し金属添加領域と未添加領域の境界に到達、その後、境界に沿う形で広がっていることが分かる。

以上の観察結果より金属添加ガラスに逆電圧を加えた場合、ガラスの銀添加面に負の電極が接しているため電極に集まった電子がガラス表面付近の銀イオンと反応して金属微粒子が析出し、その後時間とともに析出物が成長し、成長した析出物を通して電極から電子が内部に侵入していると考えられる。また未添加領域には金属微粒子の析出を確認することができなかった、そのことより析出物は金属添加領域と未添加領域の境界まで成長した後、深さ方向へそれ以上成長することはできず、境界に沿って電子が伝わり、境界付近に金属層が形成されたと考えられる。

3.2 EPMA を用いた元素分析

順電圧/逆電圧を加えた試料の EPMA による元素分析の結果を Fig. 4 に示す. 同図より表面から約 200 μm までの深さに銀が添加されていることが分かる, また表面から約 160 μm までの深さにはナトリウムが含まれていないことが分かる.

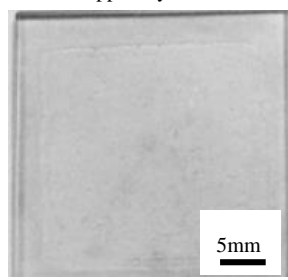
順電圧を加えた際, ガラス内に含まれるナトリウムイオンが負極側に引き寄せられ未添加領域に移動し, 金属箔から銀イオンが侵入することにより銀添加ガラスが作られることが先行研究により判明しているが²⁾, 実験結果よりナトリウムイオンの深さと銀イオンの深さに差が生じている, これは逆電圧を加えた時にナトリウムイオンが陰極側に引き寄せられることによって銀添加領域に侵入したためと考えられる.

4. 結論

逆印加時間を変更することによって金属微粒子の析出を段階的に観察した結果, ガラス表面に析出した金属微粒子が逆印加時間の増加とともに成長し金属層を形成することが分かった. また逆印加を加えた試料を元素分析した結果, 逆電圧を印加する時金属添加領域内にナトリウムが侵入していることが分かった.

5. 参考文献

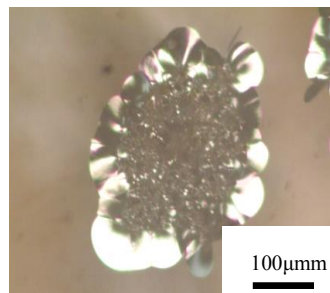
- 1) M. Takahashi et al. : Anodic Bonding of Ag-impregnated Glass and Reaction of Derived Joints to Reverse Voltage. Materials Science Forum Vols. 539-543 (2007) 3931
- 2) S. Matsusaka et al.: Formation of a buried silver nanowire network in borosilicate glass by solid-state ion exchange assisted by forward and reverse electric fields, Appl. Phys. Lett., Vol. 105, 103102 (2014)



(a) 6h/30s



(b) 6h/3h



(c) 6h/6h

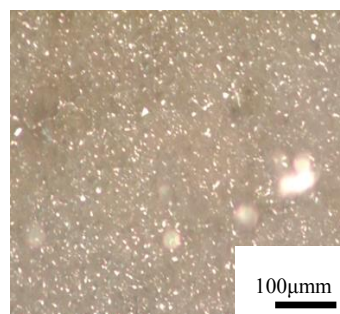
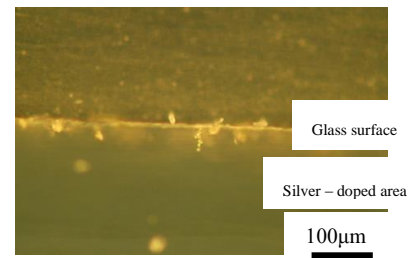
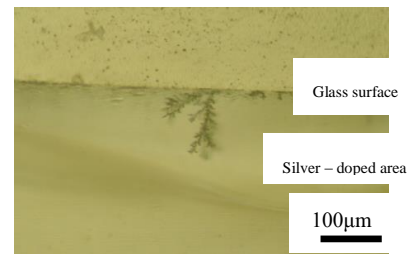


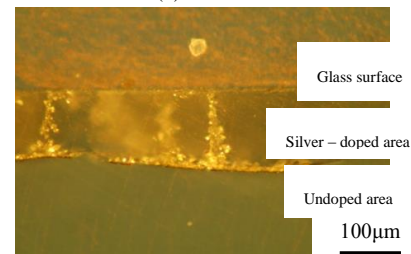
Fig. 2 Surface appearance of glasses after reverse voltage application.



(a) 6h/30s

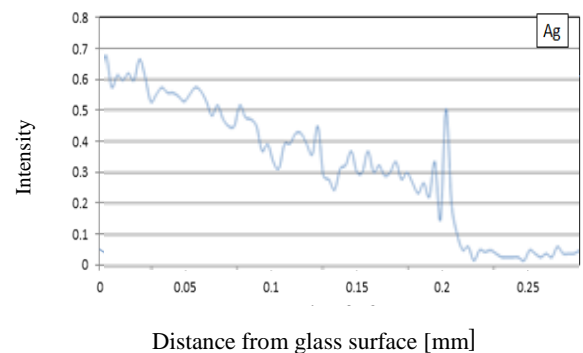


(b) 6h/3h

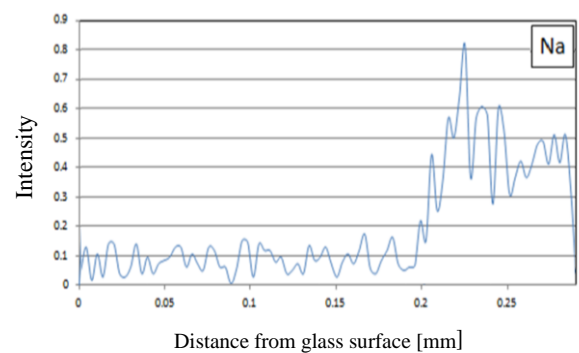


(c) 6h/6h

Fig. 3 Cross-sectional photographs of glasses after reverse voltage application



(a) Silver



(b) Sodium

Fig. 3 EPMA profiles of silver and sodium