

# 順電圧/逆電圧印加によるガラス中への金属イオン添加及び金属層形成に関する研究

千葉大学 ○鈴木 隆太, 千葉大学大学院 ◎松坂 壮太, 比田井 洋史, 千葉 明, 森田 昇

## 要 旨

ガラスに対し電圧印加を用いた固体イオン交換を行うことで、ガラス中に金属イオンを添加し、更に逆電圧を印加することで層状の金属析出物の形成が可能である。本研究では、ガラスに完全に埋め込まれた析出物の形成を目的とし、ガラスへの Ag 添加の後に Na 及び Cu の添加を行うことで Ag 添加領域をガラス表面から内部側へと移動させることに成功した。そして逆電圧印加により部分的にガラスに埋め込まれた Ag 析出物の形成に成功した。

## 1. 結論

電圧印加を用いた固体イオン交換法により、ガラスに金属イオンを添加し、表面改質を行うことでガラスを高機能化する研究がなされている<sup>1)</sup>。特に、Ag イオンの添加後に添加する際と逆方向の電圧（以降、逆電圧と呼ぶ）を印加することで、ガラス表面より Ag 析出物が生じる<sup>2)</sup>。また、析出物の成長により薄層を形成することが分かっており、この Ag 析出物の薄層は導電性を有しているため、ガラス内部での電気伝導路の形成への応用が研究されている<sup>3)</sup>。

本研究では、析出物の電気伝導路への応用を進めるため、ガラスに完全に埋め込まれた析出物の形成を目的とした。この析出物を得るために Ag 添加領域のガラス内部への移動を試みた。また、その試料に逆電圧を印加し Ag 析出物の薄層の形成を試みた結果を併せて述べる。

## 2. 実験装置及び実験方法

実験装置の概略図を Fig. 1 に示す。実験は真空容器内において、623 K、 $1 \times 10^{-3}$  Pa 以下の真空中で行った。ガラスと金属箔を銅板で挟み、治具とのボルト締結により接触性を高めている。試料にはホウ珪酸ガラス (Schott BOROFLOAT®) と純度 99.98% の Ag 箔を使用した。

Ag 添加領域をガラス内部に移動させるため、ガラス中での拡散係数がそれぞれ異なる<sup>4)</sup>Na と Cu の 2 種類の元素を Ag の添加の後に添加した。Na の添加には、Ag を添加したガラスの上にホウ珪酸ガラスを置き、イオン交換によって排出される Na を利用した。また Cu の添加には純度 99.9% の Cu 箔を使用した。

実験条件を Table 1 に示す。Table 1(a)の条件下で固体イオン交換法により Ag 添加ガラスを作製し、その試料に対して Table 1(b),(c),(d)の条件で Na の添加及び Cu の添加、逆電圧の印加を行った。

## 3. Na 添加及び Cu 添加による Ag 添加領域の移動

Na 添加及び Cu 添加による Ag 添加領域の移動についての結果を述べる。作製した試料断面に対し EPMA による元素分析を行い、それぞれの元素の添加領域を調査した。元素分析の結果は、ガラス表面を 0  $\mu\text{m}$  とし、Fig. 2(a),(b)に示す。

Fig. 2(a)より、Na を添加した場合、Na が 0  $\mu\text{m}$  から 120  $\mu\text{m}$  の範囲に添加されており、Ag の添加領域が 20  $\mu\text{m}$  から 160  $\mu\text{m}$  の範囲に移動していることが分かる。

次に、Fig. 2(b)より、Cu を添加した場合では、Cu が 0  $\mu\text{m}$  から 20  $\mu\text{m}$  の範囲に添加されており、Ag の添加領域は 20  $\mu\text{m}$  から 110  $\mu\text{m}$  の範囲に移動している。

以上より、本手法における Na の添加及び Cu の添加によって、Ag 添加領域のガラス表面から深さ方向への移動が可能であることを確認した。また、Na 添加の場合、Na が Ag の存在領域に浸入しているのに対し、Cu 添加の場合、Cu は Ag の存在領域に浸入することなく、Cu と Ag の存在領域が分離していることが分かる。後から添加される元素の拡散係数の差異<sup>4)</sup>により ( $D_{\text{Na}} > D_{\text{Ag}} > D_{\text{Cu}}$ )、各元素の存在領域に差が生じたものと思われる。

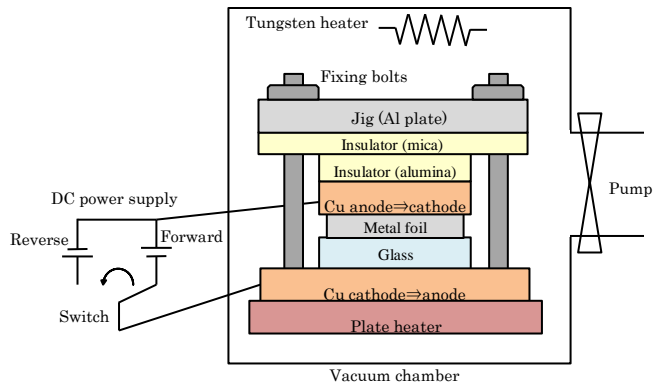
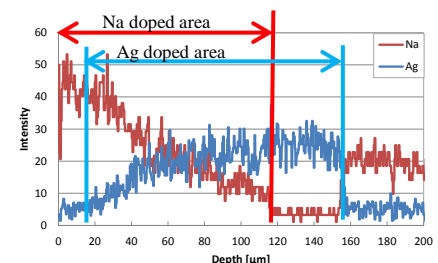


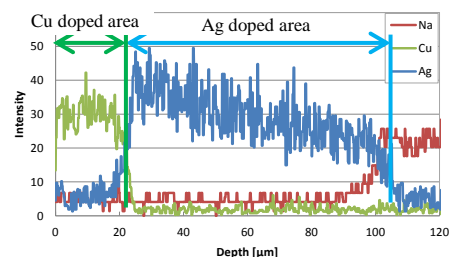
Fig. 1 Schematic drawing of experimental device

Table 1 Experimental conditions

Experiment condition number	(a)	(b)	(c)	(d)
Doped elements	Ag	Na	Cu	Na
Temperature [K]	623			
Atmosphere [Pa]	Vac $< 1 \times 10^{-3}$			
Forward voltage [V]	200	400	400	-
Reverse voltage [V]	-	-	-	400
Time ( Forward voltage) [s]	10800	10800	21600	-
Time ( Reverse voltage) [s]	-	-	-	10800



(a) Na doped after Ag doping



(b) Cu doped after Ag doping

Fig. 2 Cross-sectional ion distribution in glass obtained by EPMA

#### 4. 添加領域制御後の逆電圧印加

Na の添加により Ag の添加領域を移動させた試料に対して逆電圧を印加した。その析出物の形成について述べる。

実験は、Table 1(a)の条件で作製した Ag 添加ガラスに対し、Table 1(b),(d)の条件で Na 添加及び逆電圧の印加を行った。Na の添加は、Ag が添加されている領域全体に添加した場合と中央部の 5mm 幅のみに添加した場合の 2 つの条件で行った。

Fig. 3(a)に、Ag 添加領域全体に Na を添加した場合の断面を示し、Fig. 3(b)に中央部の 5mm 幅のみに添加した場合の断面を示す。Fig. 3(a)より、Ag が添加されている領域全体に Na を添加した場合、試料に Ag の析出物は形成されなかった。一方で、試料断面には、ガラス表面から深さ 200  $\mu\text{m}$  までの範囲に縞模様が確認できる。これは、Ag 及び Na の添加によってガラス表面の光学的特性が変化<sup>5)</sup>したことに起因するものと考えられる。Ag 析出物が形成されなかった原因は、Na 添加領域が電極の金属箔と Ag 添加領域の間に存在することで、Ag の添加領域が金属箔からの電子を受け取ることができなかったためだと推察される。

次に、Ag が添加されている範囲の中央 5mm 幅のみに Na を添加した場合、Fig. 3(b)から分かるように、図左側の Ag のみが添加された領域において、ガラス表面から Ag 析出物が成長し、Ag 添加領域の底部に繋がるように析出している。それに対し、図右側の Na を添加した範囲では、ガラス表面から伸びる Ag 析出物は確認できない。また、ガラス表面から最大で約 200  $\mu\text{m}$  の位置に層状の Ag 析出物が形成されており、図左側の Na が添加されていない範囲で形成されている層状の Ag 析出物と緩やかに繋がっている。

Fig. 3(a)の結果から、Na が添加されたことで、Ag 添加領域に電子が供給されず、その範囲においては、ガラス表面から伸びる Ag 析出物の形成が抑制されたと考えられる。そして Fig. 3(b)の結果から、Ag のみが添加された領域から層状析出物が成長し、そこから電子の供給を受けられたため Na が添加されている範囲に層状の析出物のみが形成されたと考えられる。

また、Na の添加によってガラス表面から伸びる Ag 析出物の形成が抑制されたため、複数回の Na 添加と Ag 添加を繰り返し、Ag 析出物を形成させることで、多層構造の Ag 析出物の形成の可能性があると考えられる。

#### 5. 結論

本研究では、ガラスに添加された Ag の添加領域の移動及び、ガラス内部に移動した Ag 添加領域によるガラスに埋め込まれた Ag 析出物の形成を試みた。本研究で得られた結果を以下に示す。

- (1) Ag 添加領域に対して Na の添加及び Cu の添加を行うことにより、添加した元素と Ag がイオン交換により置換され、Ag 添加領域がガラス表面から内部へと移動することを確認した。
- (2) 元素分析の結果から Ag 添加領域の移動は添加元素によって異なる。これは、各元素のガラス内での拡散係数の差異に起因するものと考えられる。
- (3) Na を添加した後で、逆電圧を印加しても Na を添加した範囲において Ag 析出物がガラス表面から形成されない。Ag 添加領域と電極が接触していないと電子の授受が起きず、析出物が形成されないと考えられる。
- (4) ガラスに完全に埋め込まれた Ag 析出物は得られなかったが、部分的に埋め込まれた Ag 析出物の形成に成功した。

#### 6. 参考文献

- 1) D. Kapila et al, Diffusion processes for integrated waveguide fabrication in glasses: A solid-state electrochemical approach, *Chemical Engineering Science*, Vol. 50, Issue 16, (1995), 2589–2600
- 2) 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), 3931-3936

- 3) 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, *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 105, 103102(2014)
- 4) 松坂壮太 他, 固体イオン交換法によるレーザ加工用ガラスの開発, *精密工学会誌*, Vol. 79, No. 5, (2013)
- 5) 本郷一泰 他, Ag イオン交換法による Er/Yb 共ドープ光導波路型光増幅器の作製とその光増幅特性, *電子情報通信学会技術研究報告*, LQE, レーザ・量子エレクトロニクス, 第 99 巻, 第 80 号, (1999)85-90

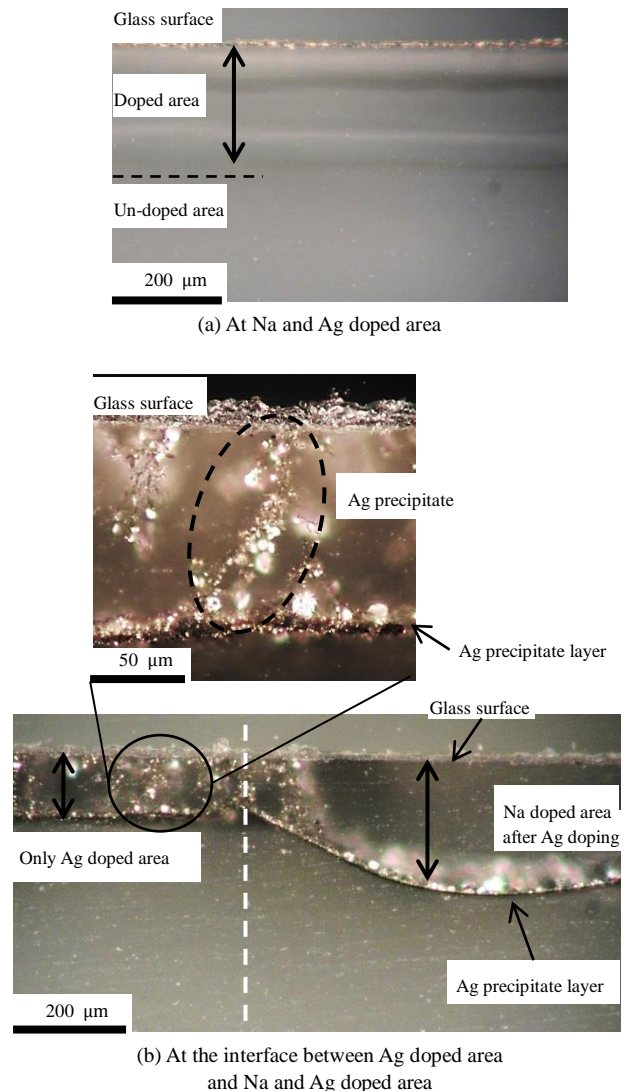


Fig. 3 Cross sectional view of glass after reverse voltage application (Na doped after Ag doping)