

ガラス中への銀の添加・析出現象に対する電極形状・配置の影響の検討とその応用

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

要旨

電界支援固体イオン交換法を用いて銀イオンをガラスに添加し、添加時とは逆方向の電圧を印加することで銀添加領域に銀析出物を形成できることが知られている。本研究ではガラス表面、裏面の電極として使用する金属箔の配置を変更することで、添加領域及び析出物の形状を変化させることを試みた。その結果、表面に露出する部分と、完全にガラス内部に埋め込まれた部分からなるU字型析出物の形成が可能となった。

1. 緒言

ガラスに対してイオン交換を行うことでガラスの高性能化・多機能化が可能である。特に電圧印加(以下、順電圧)を併用した固体イオン交換法を用いてガラス中に銀(以下、Ag)イオンを添加したガラスに対して、添加時とは逆方向の電圧(以下、逆電圧)を印加することでガラス内部にAg析出物層を形成できることが知られている¹⁾。このAg析出物層は導電性を有しているため、ガラス基板内での配線形成への応用が考えられている。今後、ガラス内部に目的の回路を形成するためにはAg析出物の形状を制御する必要がある。

先行研究より、Ag析出物の形状は逆電圧を印加する際の電極の形状によって決定されると報告されている²⁾。そこで本稿では、Agイオン添加ガラスに逆電圧を印加する際にガラス表面、裏面に接する電極の配置を変更することで、Ag析出物の形状制御を試みた。

2. 実験装置及び実験方法

本研究における実験装置の概略をFig.1に示す。電圧印加は真空容器内で、温度623K、真空度 1×10^{-3} Pa以下の条件で行った。まずFig.2(a)の試料を準備して順電圧印加によりガラス全面にAgイオンを添加した。この工程を手順1とする。その後、Agイオン添加ガラスを用いてそれぞれFig.2(b)~(d)に示すような導電体であるAg箔と絶縁体であるマイカシートを並べた試料を作成し、逆電圧を印加することでAg析出物を形成した。各試料はFig.1内の一点鎖線で囲む位置に配置した。実験条件をTable 1に示す。

3. 実験結果及び考察

3.1 析出物形成に対する電極配置の影響(実験A)

まず、逆電圧印加時にガラスの表面、裏面に導電体と絶縁体を並べて配置した場合のAg析出物の形成挙動を確認した。実験は手順1によりAgイオンを添加し、試料ガラスを超音波洗浄器によって洗浄した後、試料ガラスをFig.2(b)の箔配置で逆電圧を印加することでAg析出物を形成した。実験条件はTable 1 Aである。

逆電圧印加後の試料外観図をFig.3に示す。Fig.3から分かるように破線から左側のAg箔を配置した領域で析出物が薄く形成されたが、析出物はまばらでAg析出物層は形成されなかった。

先行研究により順電圧印加時にガラス裏面にナトリウム(以下、Na)イオンがガラスから押し出され、逆電圧印加時に押し出されたNaがイオン化してガラス中に戻ると考えられている¹⁾。しかし今回の実験では、順電圧印加後に試料ガラスの洗浄及び、ガラス裏面の材料の変更を行ったため、ガラス裏面のNaが除去されたと考えられる。よって、Ag析出物層が形成されなかった原因として、逆電圧印加時にガラス裏面からのNaイオンの供給が無いことが考えられる。

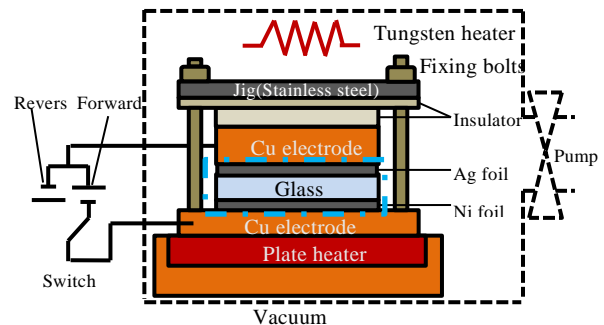


Fig. 1 Schematic drawing experimental device

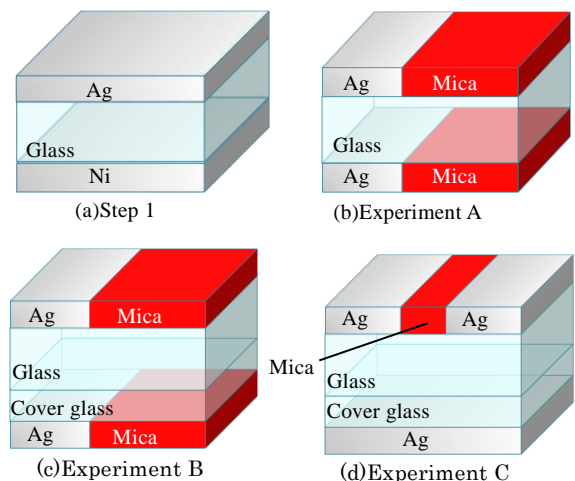


Fig. 2 Schematic drawing of electrode arrangement

Table 1 Experiment conditions

Experiment	A	B	C
Forward Voltage[V]	200	400	200
Forward Time[h]	3	1	1
Reverse Voltage[V]	200	400	200
Reverse Time[h]	3	1	1

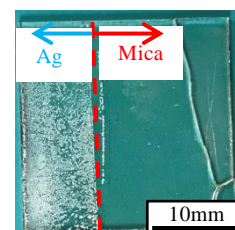


Fig. 3 Surface appearance of glass sample prepared by experiment A

3.2 ガラス裏面からのNaイオン供給による析出物形成の促進(実験B)

前項より、Ag析出物の形成にはNaイオンの供給が関係していると推察された。そこでガラス裏面からのNaイオンの供給手法を検討した。まず手順1の方法でガラス全面にAgイオンを添加した。次にガラスを洗浄せずにFig. 2(c)に示すようにガラス裏面にNaイオン供給用のカバーガラスを設置した。この試料に対し、逆電圧を印加してAg析出物を形成した。実験条件はTable 1 Bである。

逆電圧印加後の試料外観をFig. 4に示す。ここで、破線より左側のAg箔を配置した領域を①、右側のマイカを配置した領域を②とする。Fig. 4より領域①では一部分を除き全体でAg析出物が形成された。領域②ではAg箔を配置した境界から5mm程度の範囲に析出物が形成された。

次に、領域①の断面図をFig. 5(a)に、領域②のAg析出物が形成された領域の断面図をFig. 5(b)に示す。Fig. 5(a)より領域①ではガラス表面から縦方向に成長する樹状の析出物及び、Ag添加領域の底部での横方向の成長による析出物層が確認できる。Ag析出物層はガラス表面から約80 μ m程度の深さに形成された。

領域②で確認されたAg析出物層については、領域①で形成されたAg析出物層が添加領域と非添加領域の界面に沿って横方向に成長していき、その結果、絶縁体を配置した領域②の一部にまで成長が進み、Ag析出物層が形成されたものだと考えられる。また、実験AではAg析出物がほとんど形成されなかったのに対して、ガラス裏面にカバーガラスを配置した本実験ではAg析出物層が十分に形成された。したがって、Ag析出物の形成にはNaイオン供給が必要であることが推測される。

3.3 電極配置の改良によるU字型Ag析出物形成(実験C)

ガラス内部に回路を形成するためには取り出し電極部以外ではガラス表面と導通しない析出物が必要である。そこで、逆電圧印加時の電極(金属箔)配置を変更することで、ガラス表面の2点間で導通し、それ以外の領域ではガラス表面と導通しないような析出物の形成を試みた。まず手順1と同様の方法でガラス全面にAgイオンを添加した。次にFig. 2(d)に示すように逆電圧印加時にガラス表面の絶縁体を導電体で挟み込むように配置し、ガラス裏面からNaイオンが供給されるように裏面にNa箔及びカバーガラスを配置した。この試料に対して逆電圧印加を行い析出物を形成した。実験条件はTable 1 Cである。

逆電圧印加後の試料ガラスの外観をFig. 6に示す。Ag箔を配置した領域を①、③、絶縁体を配置した領域を②とする。Fig. 6よりガラス全面で析出物が形成されていることが確認でき、領域②のガラス内部で析出物が繋がっていることが分かる。

Fig. 7にこの試料ガラスの断面図を示す。同図(a), (c)から分かるように領域①、③ではガラス表面から縦方向に成長する樹状の析出物の及び、横方向の成長による析出物層が確認できた。一方で領域②では、領域①、③と同等の厚さを持つ析出物層のみが形成されていることが確認できる。断面観察より領域①、③では析出物層がガラス表面と導通接続し、領域②では完全にガラス内部に埋め込まれた析出物層が形成できたといえる。また、ガラス表面の領域①、③の間で導通確認をした結果、導通が確認でき、20 Ω の抵抗値を計測した。

ここでガラス内部での反応について考察する。導電体であるAg箔を設置した範囲では、ガラス表面で電子の授受により析出物形成が行われ、絶縁体を置いた範囲ではガラス表面との電子の授受が行われず、ガラス内部のみでのAg析出物形成が行われたと考えられる。

4. 結言

(1)逆電圧印加による析出物形成時にガラス裏面からのNaイオン供給が必要であると考えられる。

(2)逆電圧印加時のガラス表面、裏面の箔配置により一部を完全に埋め込んだU字型のAg析出物の形成に成功した。

5. 参考文献

- 1) S Matsusaka, 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. 105, 103102 (2014)
- 2) 青山拓樹 他, ガラス中での金属層形成に関する研究, 2015年度精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集(2015)

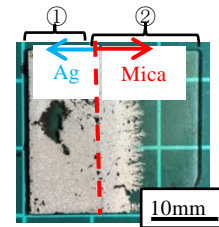


Fig. 4 Surface appearance of glass sample prepared by experiment B

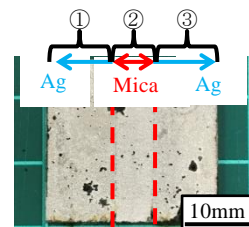
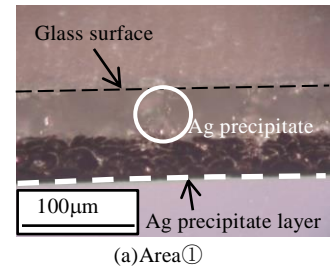
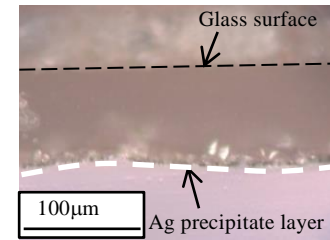


Fig. 6 Surface appearance of glass sample prepared by experiment C

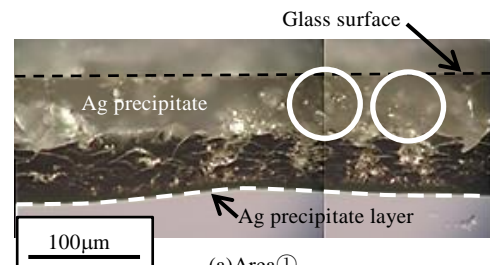


(a)Area①

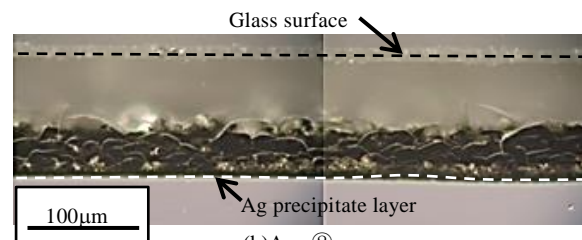


(b)Area②

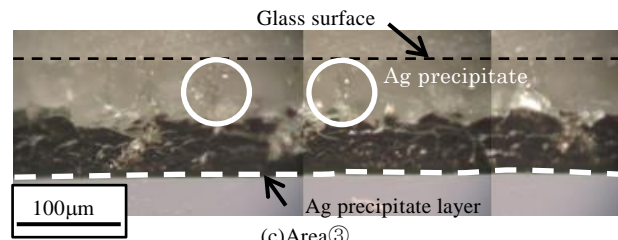
Fig. 5 Cross-sectional photographs of glass sample prepared by experiment B



(a)Area①



(b)Area②



(c)Area③

Fig. 7 Cross-sectional photographs of glass sample prepared by experiment B