

ガラス内での金属層析出現象に及ぼすイオン交換条件の影響

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

要旨

電圧印加を併用した固体イオン交換法により、ガラス中に金属イオンを添加し、さらに逆電圧を印加することで金属析出物の形成が可能である。本研究では、これらの現象と実験条件との関係の解明を目的とし、順電圧印加時の温度を変化させた結果、添加速度と温度の関係をアレニウス式に近似できた。また逆電圧印加時のガラス裏面の材料を変化させた結果、裏面からイオンの供給がある場合は析出物の層が形成されることがわかった。

1. 緒言

電圧印加を用いた固体イオン交換法により、ガラス内部に金属イオンを添加し、ガラスの表面改質をする研究が行われている¹⁾。また、金属イオン添加ガラスに対し、添加時と逆向きの電圧（以降、逆電圧と呼ぶ）を印加することで、ガラス表面より金属析出物が生じる。特に銀（以下、Ag）イオンにおいては、ガラス表面で生成した Ag 析出物が添加領域の最深部まで成長し、ガラス内で薄層を形成することが分かっている²⁾。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³⁾。

本研究では順電圧印加時に温度を変化させた場合の Ag イオンの添加挙動と、逆電圧印加時にガラス裏面の材料を変えた場合の析出物の形成挙動について調査した。

2. 実験装置および実験方法

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、 1×10^{-3} Pa 以下の真空中で行った。ガラスと Ag 箔を銅板で挟み、治具とのボルト締結により試料全体を支持した。試料には $25 \times 25 \times 1.1$ mm のホウ珪酸ガラス（ショット日本株式会社 TEMPAX Float[®]）と、純度 99.98% の Ag 箔を使用した。

上記試料を容器内部で高温に保持し、順電圧を印加することでガラスに Ag イオンを添加した。さらに逆電圧を印加することで、ガラス表面から Ag 析出物を形成した。電圧印加中に試料に流れた総電荷量を計測した。電圧印加後に試料を切断し、光学顕微鏡を用いて断面の観察を行った。

3. 順電圧印加時の温度が添加挙動に与える影響

3-1 温度を変化させた場合の電荷量と添加深さ

Table 1 に示す実験条件で順電圧印加を行った。順電圧印加時の電荷量、イオン添加領域の深さと温度との関係を Fig. 2 に示す。イオン添加深さにはばらつきがあるため、5 点を計測して平均値をプロットし、最大値と最小値も示した。電圧印加時の温度上昇につれて、電荷量、添加深さともに増加した。ここで、ガラス試料にはイオンの移動によって電流が流れているため、電荷量を用いて添加挙動の温度依存性を考える。

3-2 アレニウスの式

添加挙動と温度の関係の解明するために、一般的な化学反応の反応速度論で用いられるアレニウスの式と実験結果を比較する。アレニウスの式の反応速度定数 k は以下のように表される。

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

ここで温度依存性のない頻度因子を A 、生成物 1 mol 当たりの活性化エネルギーを E_a 、気体定数を R 、絶対温度を T とする。式(1)の両辺の自然対数を取って整理すると、式(2)になり、 $\ln k$ を $1/T$ の一次式で表すことができる。

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A \quad (2)$$

よって、反応速度定数の自然対数と絶対温度の逆数を軸に持つグラフに実験結果をプロットすることで、ある温度での反応速度や活性化エネルギーを求めることができる。

3-3 添加挙動の温度依存性

アレニウスの式の反応速度定数には、一定時間内に生じた反応量の指標として電荷量 Q を用いる。実験結果の電荷量と温度の関係をプロットした図を Fig. 3 に示す。実験結果はグラフ上で直線上にプロットされており、線形近似による近似式は以下の式(3)のようになった。

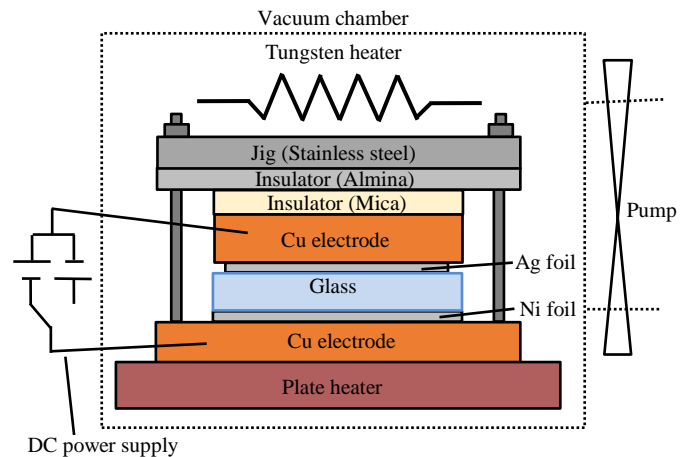


Fig. 1 Schematic illustration of experimental device

Table 1 Experimental conditions for forward voltage application

Doped element	Ag				
Temperature[K]	603	613	623	633	643
Forward voltage[V]	200				
Time[s]	3600				

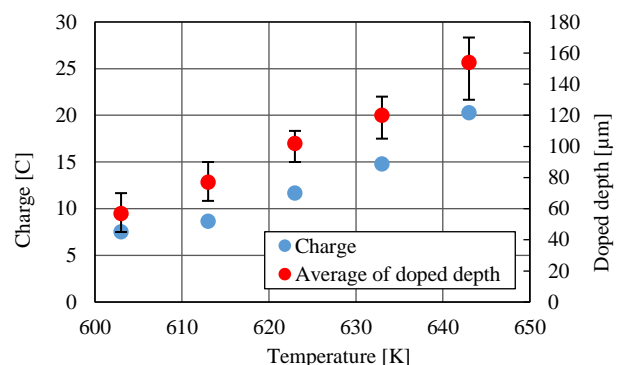


Fig. 2 Relationship between temperature, charge and doped depth

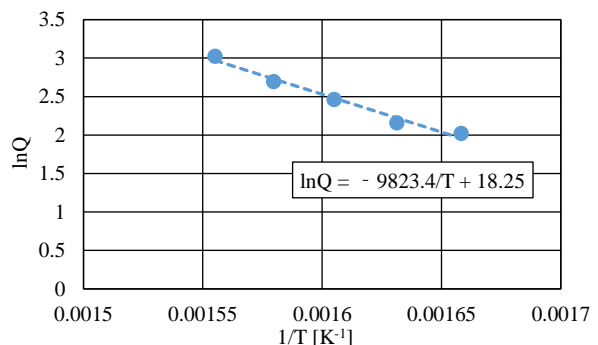


Fig. 3 Result of experiment in Arrhenius plot

$$\ln Q = -9823.4 \times \frac{1}{T} + 18.25 \quad (3)$$

以上のことから本実験におけるイオン添加挙動の温度依存性は、アレニウス型の反応モデルにより表現される事がわかった。

4. 逆電圧印加時の裏面材料が析出挙動に与える影響

4-1 裏面の材料を変化させた場合の析出物の形成

まず、ガラス試料上部に Ag 箔を設置し、200 V、623 K、3600 s で順電圧を印加し Ag イオンの添加を行った。次にイオン添加ガラスを用いて Table 2 の実験条件で逆電圧を印加した。(c)、(d)、(e) では、順電圧印加により、ガラス裏面に析出したナトリウム（以下、Na）を超音波洗浄により除去した。(c)ではイオン添加ガラスの下に同じ組成・大きさのガラスを設置しさらにその下に Ag 箔を設置し、電界強度を考慮して 400 V で電圧を印加した。

逆電圧印加時に流れた電流を Fig. 4 に示し、逆電圧印加後の断面図を Fig. 5 に示す。(a)では順電圧印加により裏面に押し出された Na が逆電圧印加により元のガラスへ再び添加されることで、電子の授受が行われ析出物の層が形成されたと考えられる。(b)では裏面からの Na の供給とともに Ag イオンも添加されたため、(a)と比べて電流値が高くなり、析出物の層も厚くなったと考えられる。(c)では Ag 箔から下のガラスにイオン添加されることによって押し出された Na が、上のイオン添加ガラスに移動することで電子の授受が行われ、析出物の層が形成されたと考えられる。(d)の場合、Ni はガラス中に非常に添加されにくいことから、電子の授受が行われず、析出物の層が形成されなかったと考えられる。しかし(e)の場合でも析出物の層は形成されず、またガラスの裏面側からの Ag イオンの添加は確認できなかった。

4-2 ガラス裏面からの Ag イオンの添加

Na を除去した面において Ag イオンの添加がみられなかったため、順電圧印加後のガラス裏面を研磨して結果を比較した。順電圧を印加しガラス裏面の Na を取り除いた後、研磨盤を用いてガラス裏面を 4000 番の研磨紙で研磨し、ガラスの下に Ag 箔を設置して逆電圧を印加した。実験条件は順電圧印加、逆電圧印加ともに 200 V、623 K、3600 s とした。Fig. 6 にガラスの表面側と裏面側の断面図を示す。表面側では Ag の層が形成され、裏面側では部分的ではあるが Ag イオンが添加されていることが確認できた。裏面から Ag イオンが添加されたことにより電子の授受が行われ、析出物の層が形成されたと考えられる。研磨を行わなかった場合は裏面からの Ag イオンの添加は確認できなかったため、研磨により Ag イオンが添加されやすくなったと考えられる。

(b)のように順電圧印加後にそのまま逆電圧を印加した場合は裏面から Ag イオンが添加されたことから、(e)のように試料を真空容器から取り出した際にガラス裏面の Na が NaOH に変化し、Ag イオンの障壁として機能したものと考えられる。

5. 結言

本研究では順/逆電圧印加によるガラスへの Ag の添加・析出挙動が、処理条件の変化によってどのような挙動を示すかを調査した。本研究で得られた結果を以下に示す。

- 1) 固体イオン交換法による Ag イオン添加挙動の温度依存性は、アレニウス型の反応モデルと近い挙動を示した。
- 2) 逆電圧印加時に裏面からイオンの供給がある場合は、電子の授受が行われ析出物の層が形成された。
- 3) 順電圧印加後にガラス裏面に析出した Na は大気と反応すると NaOH に変化し、ガラス裏面に NaOH の膜が形成されたと考えられる。この膜がガラス裏面に存在すると、Ag イオンの通過を妨げるものと考えられる。

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)

Table 2 Experimental condition for reverse voltage application

Experimental condition number	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
Doped element	Ag				
Removal of Na			✓	✓	✓
Material on the back of the glass	Ni	Ag	Glass + Ag	Ni	Ag
Temperature[K]	623				
Reverse voltage[V]	200	400	200		
Time[s]	3600				

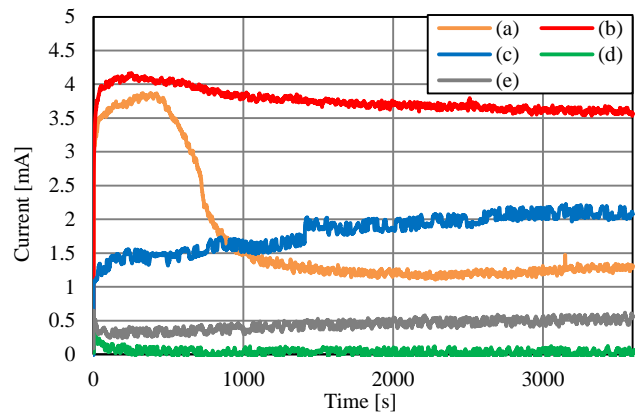


Fig. 4 Current fluctuation during reverse voltage application

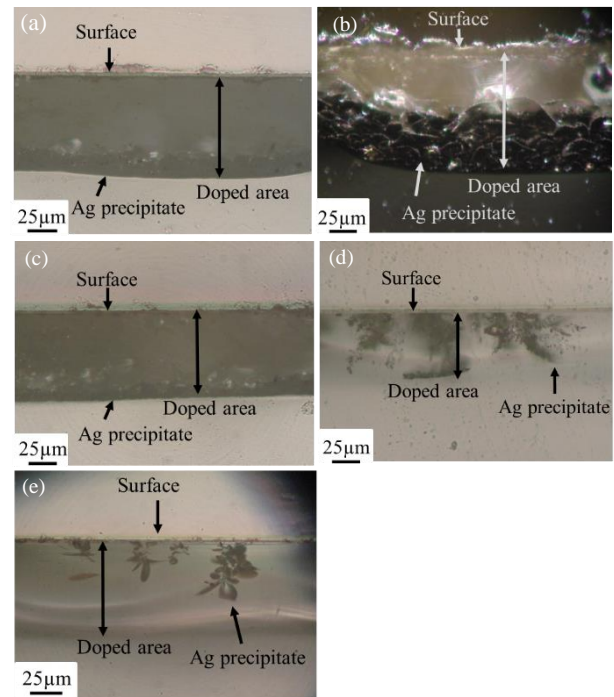


Fig. 5 Cross sectional views of glass after reverse voltage application

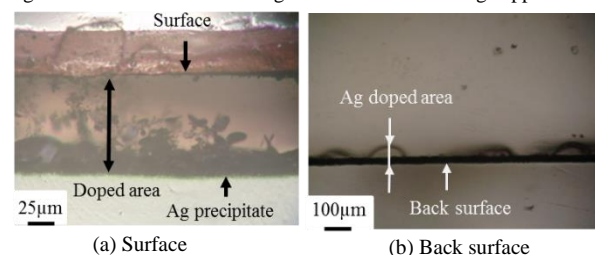


Fig. 6 Cross sectional views of glass at surface and back surface