

順電圧/逆電圧を用いたガラス内部への銅析出法の確立

千葉大学 ○田上 遼太, 千葉大学大学院 ©松坂 壮太, 比田井 洋史, 千葉 明, 森田 昇

要旨

電界支援固体イオン交換法によりガラス内部に銀や銅などの金属イオンを添加できる。銀の場合、添加時とは逆方向に電圧を印加することで、添加領域に連続的な金属析出物が形成できる。一方、銅を用いた場合では、連続的な析出物が形成できなかった。そこで、本研究では析出時に陽極側から供給される陽イオンを増加させることで、連続的な析出物の形成を試みた。また、銅析出物の導電性確認を行った。

1. 緒言

ガラスへの機能付与の手法として、電界支援固体イオン交換がある。本研究の先行研究より電界支援固体イオン交換法では、電圧（以下、順電圧）を印加することでガラスに銅（以下、Cu）イオンを添加することが可能である。また、Cu イオンを添加したガラスへ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 Cu の析出物が形成される。同様の手法で銀（以下、Ag）を析出させた場合、析出物が導電性を有する¹⁾。一方本研究の先行研究より Cu の場合、析出物が連続する前に析出が停止するため、Cu 析出物で導電性を得ることはできない。導電性を有する Cu 析出物を形成するためには、この問題の解決が必要である。

そこで本稿では、逆電圧印加時に陽極側から供給される陽イオンを増加させることで、析出が停止する問題の解決を試みた。また、形成される金属層の導電性確認を行った。

2. 実験装置及び実験方法

Fig. 1 に、本研究における実験装置の構成の概略図を示す。電圧印加は、真空容器内で温度 623 K、圧力 1×10^{-3} Pa 以下の条件で行った。なお、試料ガラスにはホウ珪酸ガラス(TEMPAX Float[®])を用いた。まず試料ガラスの Cu 箔側を陽極とする順電圧により Cu イオン添加領域を形成した。その後試料ガラスの Cu 箔側を陰極とする逆電圧を印加することで Cu 析出物を形成した。

3. 実験結果及び考察

3.1 Cu 析出物の形成促進

Cu と同様の手法で析出できる Ag において、先行研究より逆電圧印加時に陽極側から供給される陽イオンを増加させることで Ag 析出物の形成が促進されることが報告されている¹⁾。そこで逆電圧印加時に陽極側から供給される陽イオンを増加させることで、Cu 析出物の形成促進を試みた。試料構成は Fig. 1 の破線の範囲を Fig. 2 の構成に変更した。これは、逆電圧印加時にガラスの陽極側から Ag イオンが陽イオンとしてガラス内部に添加されることで供給される陽イオンを増加させる構成となっている。Table 1 A, B に電圧印加条件を示す。

Fig. 3 に従来の手法で Cu 析出を行った試料、Fig. 4 に供給される陽イオンを増加させ Cu 析出を行った試料の断面観察の結果を示す。Fig. 3 より、従来の手法では条件 A, B いずれの結果においても差異は確認できない。一方 Fig. 4 より、供給される陽イオンを増加させた結果では、条件 A と比較して条件 B では析出量が増加しており、析出物形成が進行している様子が確認できる。従来の手法では、順電圧印加時に陰極側に排出されたナトリウム（以下、Na）が、逆電圧印加時に全てガラスに添加されたことで析出が停止したと考えられる。一方、供給される

陽イオンを増加させた試料では Na が全てガラスに添加された後、陽イオンである Ag イオンがガラスに添加されることで陽極側からの陽イオン供給が継続され、析出物形成が進行したと考えられる。したがって、逆電圧時に陽極側から供給される陽イオンを増加させることで、Cu 析出物形成の促進が可能であることが判明した。

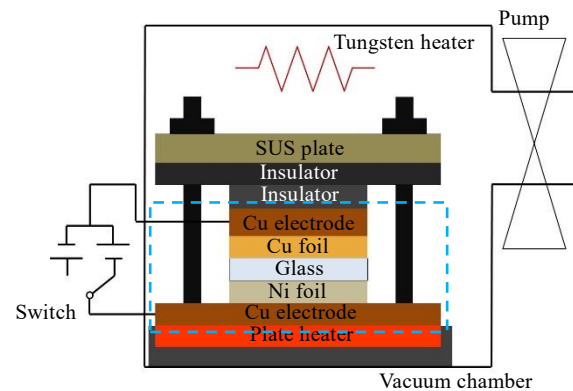


Fig. 1 Schematic illustration of experimental device

Table 1 Experimental conditions

Condition	A	B	C	D	E	F
Forward voltage[V]	300					100
Reverse voltage[V]	200					100
Time[s] (Forward voltage)	10800					3600
Time[s] (Reverse voltage)	600	1200	300	1800	3600	3600

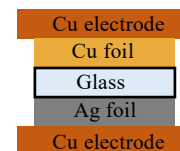


Fig. 2 Schematic illustration of sample preparation

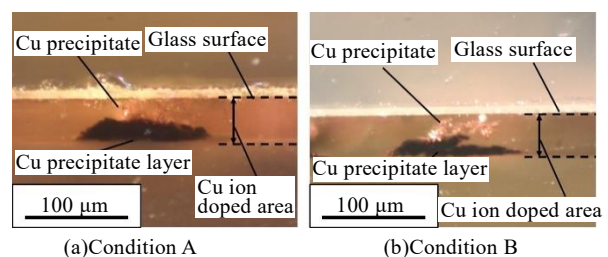


Fig. 3 Cross sectional view of Cu precipitates without additive cation supply

3.2 Cu析出物の形成過程

前項の手法により Cu 析出物形成が停止する問題は解決された。そこで、この手法により Cu 析出物形成過程の観察を行った。形成過程の観察は逆電圧印加時間を変更し複数回析出物を形成して行った。電圧印加条件を Table 1 A-E に示す。

Fig. 5 に、条件 C-E の試料の断面観察の結果を示す。逆電圧印加時間から Fig. 5 (a), Fig. 4(a), (b), Fig. 5 (b), (c) の順に析出物形成は進行する。まずガラス表面から Cu イオン添加領域底面に向かって樹状析出物が成長する。Cu イオン添加領域底面に到達後、ガラス表面と平行に成長する、その後垂直方向への成長が進行し、イオン添加領域全域に広がるように形成される。このような形成過程は概ね Ag 析出の場合と同様であるが、Ag 析出の場合、イオン添加領域全域への拡大は認められていない。

3.3 Cu 金属層の導電性

析出促進が可能となったため、連続した析出物を形成することで導電性を得ることが可能であると考えられる。また、Cu イオン添加領域の Cu イオン濃度はガラスの組成により異なるため²⁾導電性に相違が生じることが考えられる。そこで、本実験ではホウ珪酸ガラスに加えソーダ石灰ガラスについても析出物の導電性を確認した。ソーダ石灰ガラスに対する電圧印加条件を Table 1 F に示す。ホウ珪酸ガラスは条件 E のものを用いた。

導電性確認の結果、ホウ珪酸ガラスにおいては導電性を得られなかったが、ソーダ石灰ガラスにおいて導電性を得られた。

ホウ珪酸ガラスにおいて導電性を得られなかった要因として 2 点考えられる。1 点目として、金属層が断続的である可能性が考えられる。Fig. 5 (c) の観察結果は透過光により撮影したものであるため金属層が全域に観察できるが、立体的な構造では連続していない可能性がある。Fig. 6 に走査型電子顕微鏡(SEM)による観察結果を示す。この結果から金属層は断続的である様子が確認でき、これが導電性を得られなかった要因として考えられる。2 点目として析出物が Cu から化合物へ変質した可能性である。本研究室の先行研究より Ag 析出において、過剰に逆電圧を印加した際に析出物が導電性を失う例が報告されている。そのため同様に Cu が化合物へ変質した可能性が考えられる。

ソーダ石灰ガラスとホウ珪酸ガラスの析出物で導電性に相違が生じた要因を考察する。先行研究より、ガラスの Na₂O 含有量が多いガラスの Cu イオン添加領域は Cu イオンの濃度が高い²⁾。2 種のガラスの Na₂O 含有量を比較するとホウ珪酸ガラスが 3 mol%、ソーダ石灰ガラスが 13.6 mol% と、ソーダ石灰ガラスが 4.5 倍程多く Na₂O を含有している。よって高濃度の Cu イオン添加領域に析出を行い、高密度に析出物が形成され連続したことで、導電性が得られたと考えられる。

3.4 Cu 析出物の結合状態の分析

前項において Cu 析出物で導電性を得られない結果に対し、Cu 析出物が化合物であることが要因であると考察した。そこで考察の妥当性を検証するため、条件 E の試料における析出物周辺の Cu の結合状態をラマン分光法で分析した。

Fig. 7 に分析結果を示す。得られた結果を正規分布曲線で近似し、ピーク位置を算出した。Table 2 に、算出したピーク位置と Cu₂O、CuO のピーク位置を示す³⁾。分析結果からこの領域に存在する物質は Cu₂O であることが分かる。なお、796.8 cm⁻¹ のピークは Si-O 結合によるものである。したがって逆電圧印加中に Cu 析出物は Cu₂O へ酸化されていたことが分かった。この結果から導電性を得るため析出物を Cu として得るためには、逆電圧印加時間を短縮する必要がある。一方連続した金属層を得

るためには析出を進行させるため逆電圧印加時間を延ばす必要がある。したがって Cu を用いて連続した金属層をホウ珪酸ガラスで得るためには、電圧印加条件の最適化が必要である。

4. 結言

- (1)陽極側からの陽イオン供給で Cu 析出促進が可能である。
- (2)ソーダ石灰ガラスでは導電性が得られるが、ホウ珪酸ガラスでは析出物が連続する前に Cu₂O となるため電圧印加条件の最適化が必要である。

5. 参考文献

- (1)野上直樹, ガラス中への銀の添加・析出減少に対する電極形状・配置の影響の検討とその応用, 第 25 回精密工学会学生会員卒業研究発表講演会論文集 (2018)
- (2)Y. Nomiya et al, イオン交換による銀ドープガラスの作製と熱特性の変化及び着色挙動, Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol, 59, 423-429 (2010)
- (3)A. Watanabe et al, Fabrication of Micropatterns by Laser Direct Writing Using Nanomaterials, Journal of Photopolymer Science and Technology, vol. 23, 379-380 (2010)

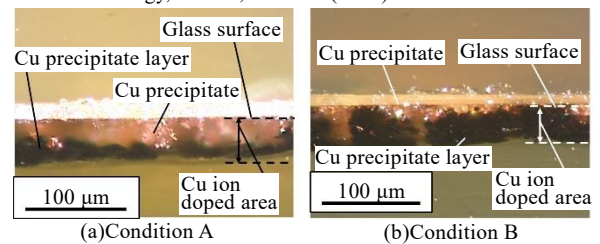


Fig. 4 Cross sectional view of Cu precipitates With additive cation supply

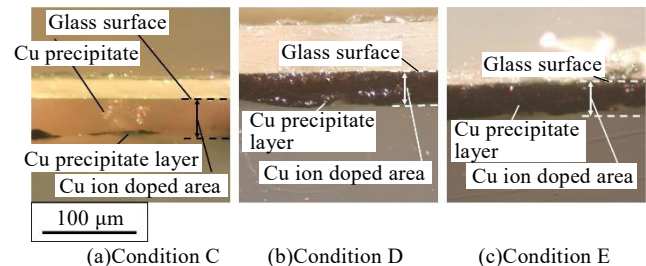


Fig. 5 Cross sectional view of Cu precipitates under conditions C, D, and E

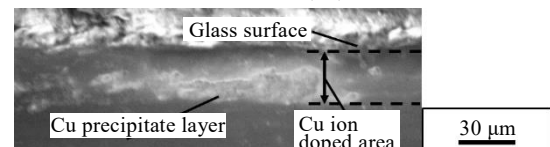


Fig. 6 SEM image of Cu precipitates

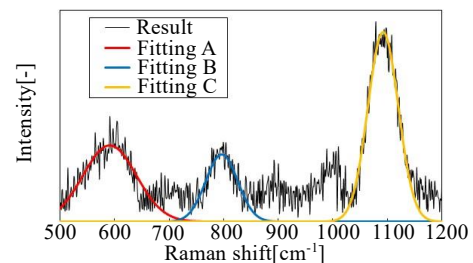


Fig. 7 Analysis result of raman spectroscopy

Table 2 Comparison of analysis result

Analysis result	Fitting A[cm ⁻¹]	591.3
	Fitting B[cm ⁻¹]	796.8
	Fitting C[cm ⁻¹]	1092.8
Raman shift for CuO and Cu ₂ O ³⁾	CuO[cm ⁻¹]	300
	Cu ₂ O[cm ⁻¹]	600
		1100