

固体イオン交換プロセスの数値解析～電極形状および複数回添加が添加領域形状に及ぼす影響～

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

要旨

電界を用いた固体イオン交換法により、ガラス基板内部に金属イオンを添加することができる。その際、電極の形状や配置を変化させることにより、イオン添加領域の形状が変化する。本研究では、様々な電極形状・配置を用いた場合のガラス内部の銀イオン濃度分布を2次元数値解析するとともに、実験によりその妥当性を検証した。また、複数回の銀イオン添加を行った場合の濃度分布についても解析を行った。

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銀イオン(以下、 Ag^+)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、 Ag^+ 添加領域の底面に沿った 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。

順電圧印加時の電極形状・配置を変化させることで Ag^+ 添加領域の形状を制御し、ガラス内部に目的の回路形状を形成できると考えられる。また先行研究より、ガラス内部に Ag^+ とナトリウムイオン(以下、 Na^+)を交互に添加することで2層の Ag^+ 添加領域を形成できることがわかっているが、未だ2層の Ag 析出物を形成することはできていない²⁾。そこで本稿では、電極形状・配置を変化させて Ag^+ を添加した際の拡散挙動の数値解析を行い、実験と比較することで本解析の妥当性を検証した。また、 Ag^+ ・ Na^+ 添加の実験及び解析を行い、2層 Ag 析出物形成に適切な条件について検討した。

2. 実験方法および解析方法

Fig. 1に本研究における実験装置の概略を示す。電圧印加は真空容器内で温度 623 K、真空度 1×10^{-3} Pa 以下の条件で行った。まず、Fig. 2(a), (b)に示すような試料を作成し、順電圧を印加した。実験 A では、アルミプレートを用いることで陰極の幅を陽極に対して減少させた。実験 B では、アルミプレートと絶縁体を用いて電極がガラスを介して対角となるように配置した。次に実験 C では、1つのガラスに対し Fig. 2(c)-(e)に示す手順で順電圧を印加した。各実験の順電圧印加後、試料ガラスを Fig. 2(f)の配置に組み直して逆電圧を印加し、断面を観察した。各試料は Fig. 1 内の銅電極間に配置した。試料ガラスには $25 \times 25 \times 1.1$ mm の TEMPAX (Schott BOROFLOAT[®])を用いた。

Fig. 3に解析モデルの模式図を示す。ガラスを正方格子状に離散化し、有限差分法により Ag^+ と Na^+ の流束を計算することで、各要素における Ag^+ 濃度を算出した。算出した値をもとに、Fig. 4に示すカラースケールで Ag^+ 濃度分布図を作製し、実験結果と比較した。Table 1に実験・解析条件を示す。

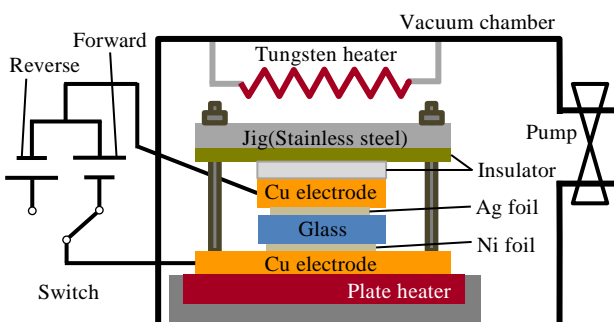


Fig. 1 Schematic illustration of experimental device

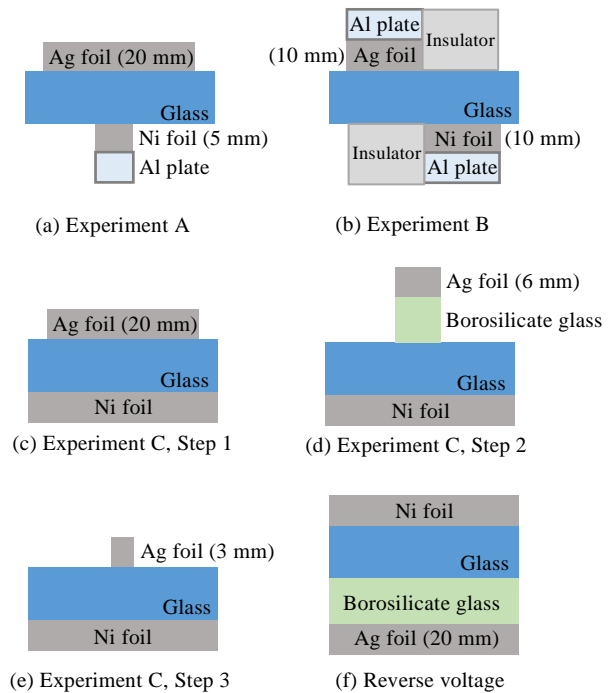


Fig. 2 Experimental sample for (a)-(e) forward voltage application, (f) reverse voltage application

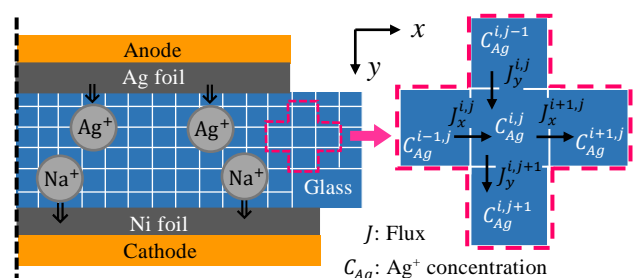


Fig. 3 Calculation model of ionic diffusion

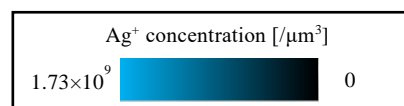


Fig. 4 Color scale of Ag^+ concentration

Table 1 Experimental and analysis conditions

| Experiment | A | B | C | | |
|---------------------|-------|-------|--------|--------|--------|
| | | | Step 1 | Step 2 | Step 3 |
| Forward voltage [V] | 200 | 300 | 200 | 380 | 200 |
| Time (Forward) [s] | 10800 | 10800 | 10800 | 7200 | 3600 |
| Reverse voltage [V] | 200 | 200 | 300 | | |
| Time (Reverse) [s] | 10800 | 10800 | 7200 | | |

3. 結果および考察

3.1 陰極の幅が陽極よりも小さい場合(実験 A)

Fig. 5(a)に、陰極の幅が陽極よりも小さい場合の実験結果を示し、(b)に解析結果を示す。(a)、(b)ともに、ガラスの中央部における Ag^+ 添加深さが最も大きく、 $210\ \mu\text{m}$ と $226\ \mu\text{m}$ であり、陰極から遠ざかるにつれて減少した。陰極の幅を陽極よりも減少させたことで、 Na^+ がガラス裏面から排出される面積が狭まる。それに伴い、陰極に最も近いガラス中央部で Ag^+ の添加が最も進行したと考えられる。

Fig. 5(a)に示した実験結果において、順電圧印加時に配置した陰極の中央線から右側 $5.2\ \text{mm}$ の位置で Ag 析出物層が途切れている。これは、陰極から比較的距離が離れたガラス表面での Ag^+ 添加量が少なく、 Ag^+ 濃度が低いことが原因だと考えられる。ここで解析結果によると、ガラス表面の Ag^+ 濃度が $x=5.0\ \text{mm}$ 付近から減少し始め、 $x=5.2\ \text{mm}$ における Ag^+ 濃度は $1.59 \times 10^9\ \mu\text{m}^3$ (最大濃度の約 90%) であった。したがって、 Ag 析出物が形成される Ag^+ 濃度に閾値が存在すると考えられる。一方で、 Ag^+ 添加領域の左側では中央から $4.8\ \text{mm}$ の位置で Ag 析出物層が途切れた。添加領域両側における析出幅の差は、 Ag^+ 添加むらによる、 Ag^+ 濃度の減少が原因だと考えられる。

3.2 電極がガラスを介して対角にある場合(実験 B)

Fig. 6(a)に、電極がガラスを介して対角にある場合の実験結果を示し、(b)に解析結果を示す。(a)、(b)ともに、順電圧印加時に配置した Ag 箔の端部付近における Ag^+ 添加深さが最も大きく、 $260\ \mu\text{m}$ と $294\ \mu\text{m}$ であった。前項と同様に、陰極に最も近い Ag 箔の端部において、 Ag^+ の添加が最も進行したと考えられる。なお、Fig. 6(a)中には、試料ガラスが実験後に割れ、断面観察時に接着したことによる幅約 $100\ \mu\text{m}$ の樹脂が存在する。

上記のように、実験における Ag^+ 最大添加深さは解析における Ag^+ 最大添加深さよりも小さかった。しかし、Fig. 6 に示すように Ag^+ 添加領域右端部から $1.0\ \text{mm}$ の位置における添加深さを比較すると、解析結果よりも実験結果が大きかった。これは、実験及び解析における、拡散係数値の相違によるものだと考えられる。実際には、 Ag^+ の拡散に伴い、ガラス内部の拡散係数値は変化すると考えられる。しかし、非定常で複雑な拡散係数値を求めることは困難であるため、本研究の解析では、ガラス内部の各要素において拡散係数値を一定とした。実験と解析における拡散係数値の差異により、解析結果よりも実験で得られた Ag^+ 添加領域は浅く平坦な形状をしていると考えられる。

3.3 2層 Ag 析出物の形成(実験 C)

Fig. 7(a)に、3つの手順で順電圧を印加した実験結果を示し、(b)に解析結果を示す。(a)、(b)の比較より、実験及び解析で得られた2層 Ag^+ 添加領域の形状は類似した。しかし、添加深さに最大約 $100\ \mu\text{m}$ の違いがみられた。これは、解析における Na^+ 添加プロセスによる影響だと考えられる。

Fig. 7(a)に示すように、本実験条件では2層の Ag 析出物は形成されなかった。これには2つの要因が考えられる。1つは、 Na^+ の添加により1層目の Ag^+ 添加領域における Ag^+ 濃度が減少したことが考えられる。Fig. 8 に、Fig. 7(b)に白点線で示す位置 ($x=3.0\ \text{mm}$) における、深さ方向の Ag^+ 濃度を示す。Fig. 8 に示すように、解析では $x=3.0\ \text{mm}$ の位置における Ag^+ 最大濃度が $1.58 \times 10^9\ \mu\text{m}^3$ であり、3.1 節で閾値として考えた値 $1.59 \times 10^9\ \mu\text{m}^3$ と比較すると、 Ag^+ 濃度が閾値を満たしていない。このことから、 Ag が析出しなかったと考えられる。2つ目に考えられる要因は、逆電圧印加時間の不足である。逆電圧印加時間の不足により、試料ガラスに対する電子の供給量が少なく、 Ag の析出が進行しなかったことも考えられる。

4. 結言

- (1) 実験結果の Ag^+ 添加領域形状と類似した解析結果が得られたため、本解析方法は妥当であるといえる。
- (2) Ag 析出物の形成に必要な、 Ag^+ 濃度の閾値の存在が示唆された。

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) 鈴木隆太 他, 電圧印加を併用した固体イオン交換法によるガラス内部への多層電気伝導路の形成, 精密工学会誌, vol.84, No.6 (2015)

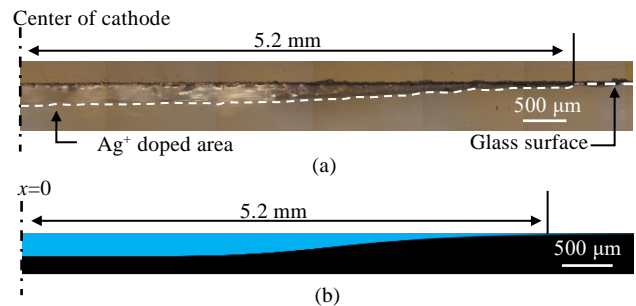


Fig. 5 Cross-sectional view of Ag^+ doped area. (a) experimental and (b) numerically calculated results (Experiment A)

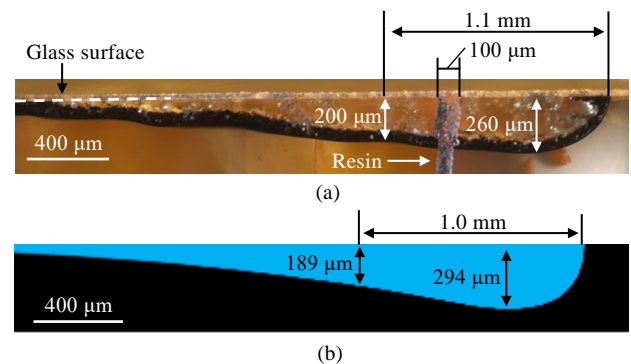


Fig. 6 Cross-sectional view of Ag^+ doped area. (a) experimental and (b) numerically calculated results (Experiment B)

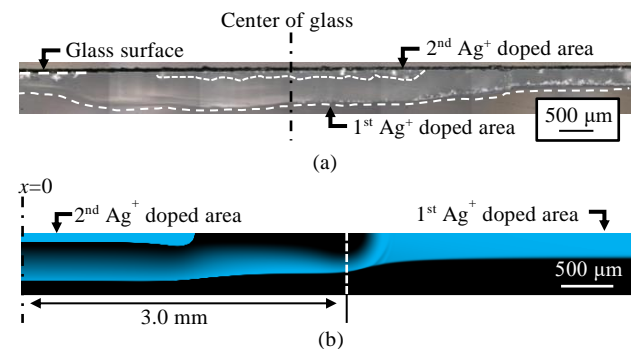


Fig. 7 Cross-sectional view of Ag^+ doped area. (a) experimental and (b) numerically calculated results (Experiment C)

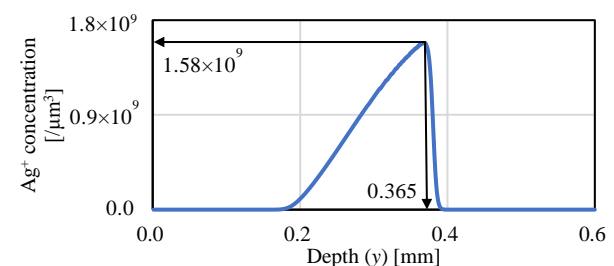


Fig. 8 Ag^+ concentration distribution at $x=3.0\ \text{mm}$ in Fig. 7