

(様式第4号)

イオン交換法を用いた光選択透過部材の設計

Design of wavelength selective transmission material with ion exchange method

阪本尚孝

Naotaka Sakamoto

福岡県工業技術センター

Fukuoka Industrial Technology Center

1. 概要

現在、熱的・化学的に安定な硬質ガラスに光学的機能を付与するための2次加工方法として、イオン交換法が用いられている。この方法はガラス表面層に金属ナノコロイド粒子を生成させるもので、その粒子の表面プラズモン共鳴が注目されている。そこでより高機能な特性をガラスに付与するため、本研究では複成分の金属を同時にイオン交換法させ、ガラス中における金属ナノコロイド粒子の状態解析を試みた。

Ion exchange method is used as a secondary processing of glasses to prepare optical materials. Metal nano colloidal particles are generated in the glass surface layer by this method, and surface plasmon resonance of that particle is observed. In this study, ion exchange method with double ingredients of metals was executed in order to design a higher-performance glass, and tried the state analysis of that particle in glass.

2. 背景と研究目的：

現在、熱的・化学的に安定な硬質ガラスに光学的機能を付与するための2次加工方法として、イオン交換法が用いられている。この方法はガラス表面層に金属ナノコロイド粒子を生成させるもので、その粒子の表面プラズモンを利用することで光吸収特性や非線形光学特性を有するガラス材料の設計が可能となる。本研究では、単成分および複成分の金属を対象としたイオン交換法を用い、金属ナノコロイド粒子形成条件を調査するとともに、光透過特性との相関性について検討し、紫外光域をも含めた波長域での光透過特性制御可能なガラス材料設計指針の確立を目的としている。

しかし、従来の手法ではコロイド粒子の詳細な形態や電子状態を分析できず、基本的な知見が不十分である。そこで本研究では、シンクロトロン光源を利用したXAFS分析を行い、イオン交換法で調製したガラス基板中のコロイド粒子、とりわけ銅原子の存在状態を明らかにすることを目的とした。

3. 実験内容：

測定用ガラス試料には一般的な硬質ガラスで

あるホウケイ酸塩系ガラス(TEMPAX, SHOTT製)を用いた。厚さ2mmの板ガラスにスクリーン印刷法でイオン交換用ペーストを均一に塗布し、所定の温度で90min焼成した。ここで用いたイオン交換用ペーストは奥野製薬工業(株)製の銅系および銀系の単成分系ペーストおよび両者を同比で混合調製した2成分系ペーストである。ガラス試料は冷却後、十分洗浄・乾燥し、測定用試料とした。

なお、本研究ではガラス中にイオン交換された銅原子および銀原子に着目しているが、九州シンクロトロン光研究センターにて測定可能なエネルギー範囲では銀の分析は不可能であったため、今回は銅原子に限定して測定を行った。

4. 結果、および、考察：

図1に、価数が異なる銅原子の参照試料および銅単成分系イオン交換処理を行ったガラス試料のXANES測定結果を示した。金属銅では8.995keVと9.005keV付近に特徴的なピークが2つ存在するのに対し、1価あるいは2価のようなイオン性が強い状態で銅が存在する場合は顕著なピークは1つだけしか確認することはできない。このように、指紋法的にガラス試料の

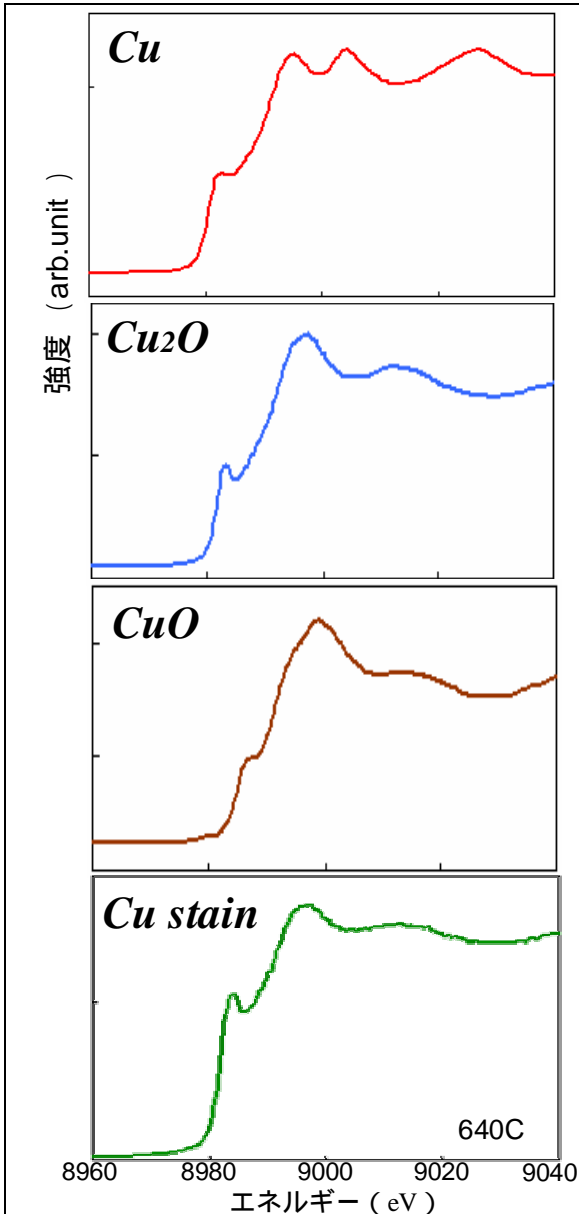


図1 銅単成分イオン交換ガラスのXANES

スペクトルをみると、大きなピークは1つしかなくガラス中ではイオン性が強い状態が存在していることが示唆される。また、Cu₂Oのスペクトルと類似点が多いことから、銅単成分でイオン交換した場合は、1価の銅イオンとしてガラス中に存在するものと推定された。このことは同じガラス試料について分光光度計による吸光度測定結果からも支持された。すなわち、一般に銅がガラス中で金属コロイドとして存在する場合は「銅赤」といわれる鮮やかな赤色を呈するとともに、補色に相当する波長520nmの光が吸収されるが、本研究で調製した銅単成分イオン交換ガラス試料はやや黄色がかった着色であり、金属コロイドとしては存在していないと

判断できる。

図2に銅と銀の混合複成分系イオン交換を行ったガラス試料のXANESを示した。

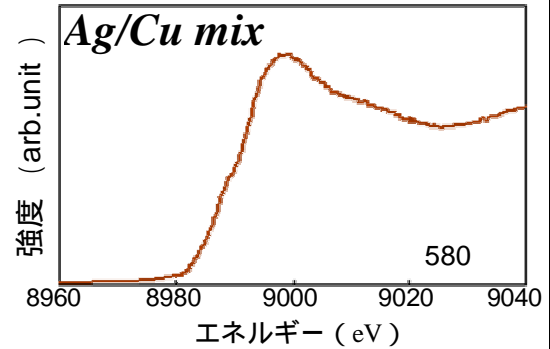
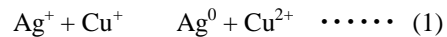


図2 銀銅複成分イオン交換ガラスのXANES

このように複成分系においてもピークは1つであり、ガラス中の銅はイオン性が強い状態にあることがわかる。また、プロファイルの特徴はCuOのものと類似点が多く、このことからこの系では銅は2価のイオンとして存在しているものと推定される。この試料に関する分光光度測定では金属銀コロイドのプラズモン吸収といわれる波長430nmに顕著な吸収ピークが確認できていることから、イオン交換過程を経てガラス中に移動した銀イオンはガラス中で還元され、金属コロイド状態になると考えられる。したがって、銅と銀が同時にイオン交換される場合、次式の反応がガラス中で起こり、着色していくものと推定した。



ただし、CuOのプロファイルに比べ、ピークが全体的にブロードであることから2価以外の状態のものも混在することが示唆される。分光測定結果において520nm付近に吸収が認められるものもあり、複成分系では銅も一部金属コロイド化している可能性があると考えられる。

以上のように、シンクロトロン放射光を用いたXANES測定により、イオン交換加工でガラス中に置換された銅原子の状態を測定することができた。複成分を同時に置換した場合には、合金化するよりもredox反応によりイオン化傾向の大きな銅から銀へと電荷移動が起こり、銀の金属コロイド化が促進されることを明らかにした。

5. 今後の課題：

ガラス中に含まれる元素の状態分析方法として今回はXANES測定を行った。その際に、反射蛍光法で測定したが、より吸収強度を高めS/N比の高いデータを得るためには透過法の利用を検討する必要がある。また、より詳細な状態分

析を行うために、EXAFS領域の測定を行い、対象原子の周囲の局所構造を明らかにすることが重要と思われる。これらの分析情報に電子顕微鏡観察結果や他の分析結果を合わせ、総合的に現象を解析することが最も正確な理解に結びつくものと考えられる。

6．論文発表状況・特許状況

特にありません。

7．参考文献

特にありません。

8．キーワード

・イオン交換法（ステイン法）

ガラスにステインと呼ばれるペーストを塗布し、熱処理することによってステイン中に含まれる金属イオンをガラス中に導入し、ガラスを着色する手法。