京都工芸繊維大学

	すえつぐ　たつや
氏　　名	**末次　竜也**
学位(専攻分野)	博　士（工学）
学位記番号	博甲第　595　号
学位授与の日付	平成 23 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科　生命物質科学専攻
学位論文題目	**ステイン法によるガラスへのイオンの導入とその応用に関する研究**
審査委員	(主査)教授　角野広平 教授　小林久芳 教授　高廣克己 教授　石川洋一 准教授　若杉　隆

論文内容の要旨

本研究では、古くよりガラスの着色技術として用いられてきた「ステイン法」を、ガラスへのイオンの導入技術、あるいは、ガラスのイオン交換技術としてとらえ直し、単にガラスの着色だけではなく、より広範囲の応用に展開するための基礎的な調査を行った。

第１章では、ガラス着色技術としてのステイン法の概要を述べた。現在行われているステイン処理技術やその用途、ガラスの着色メカニズムについてまとめた。ステイン法の着色のメカニズムにおいて、ガラスのイオン交換に対応する反応が含まれていること、従って、ステイン法はガラスのイオン交換技術あるいは、イオン導入技術としてとらえることができることを示した。そして、溶融塩を用いた通常のガラスのイオン交換と比較して、ステイン法の特徴を述べ、特に、「位置選択性」が重要であることを指摘した。さらに、イオン導入技術としてのステイン法の新規な応用例である、ハロゲン化銅微粒子分散ガラスの作製と、それを利用した実用に供される光学部品「紫外光シャープカット機能を有するインテグレータレンズ」の製造技術について述べた。

第２章では、ステイン法によるガラスへの銀の導入挙動に及ぼすガラス組成の影響について調査した。２．２節では、市販のソーダ石灰ガラス、およびホウケイ酸塩ガラスを用いてステイン処理を行い銀の導入挙動、ガラス中での銀の存在状態、反応についてまとめた。２．３節では、アルカリイオンのみ異なる３種類のホウケイ酸塩ガラスを用いてステイン処理を行い、銀の導入挙動を調査した。２．４節では、アルミノホウケイ酸ナトリウムガラスを用いて、ステイン処理における銀の導入挙動について調査した。ステイン処理温度が高くなるほど、また処理時間が長くなるほど、どのガラスも処理後、無色→淡黄色→黄色→アンバーへと濃く着色した。この着色は銀クラスタや銀ナノ微粒子によるものである。銀の導入量は、処理条件にもよるが、ソーダ石灰ガラス、ホウケイ酸塩ガラスでは 5×10^{18} atom/cm^2（350℃、48 時間）程度、アルミノホウケイ酸塩ガラスでは、同じステイン処理条件で比較して、ソーダ石灰ガラス、ホウケイ酸塩ガラスの 5 – 10 倍程度であった。銀の進入深さは、ソーダ石灰ガラス、ホウケイ酸塩ガラスでは 10 – 20 μm 程度であったが、アルミノホウケイ酸塩ガラスでは、80 – 100 μm に達した。アルミノホウケイ酸塩ガラスと他のガラス系との違いについて、それぞれのガラス中に含まれる非架橋酸素の割合と

の関連で考察した。ステイン処理表面での屈折率の変化は、最大で 0.04 – 0.06 程度であった。

第３章では、ステイン法を用いたガラスの高機能化技術への展開の一例として、屈折率分布型光学素子である光導波路の作製について述べた。３．２節では、市販のソーダ石灰ガラス、ホウケイ酸塩ガラスを基板として、銀もしくは銅ステイン処理により、可視から近赤外にわたって吸収を持たず、ガラス表面領域での屈折率を、銀ステイン処理では 0.04 程度、銅ステイン処理では 0.01 程度増加できることを示した。屈折率は表面からガラス内部に向かって徐々に減少し、銀ステイン処理では数μm で、銅ステイン処理では、20 μm 程度で、基板ガラスの屈折率になった。この表面領域における屈折率増加によりガラス基板は光導波路として作用し、ステイン法を用いて、極めて簡便に光導波路を形成することが可能であることを実証した。３．３節では、着色せず屈折率のみを増加させるという観点から、導入イオンの検討を行った。大きな分極率を有するセシウムイオンをステイン法によりガラス中へ導入するために、新たにセシウムステインを作製し、市販のソーダ石灰ガラス、ホウケイ酸塩ガラスを用いてステイン処理を行った。これにより、ステイン法ではじめてセシウムイオンをガラス中に導入し、導入層が光導波路として作用することを実証した。

第４章では、ステイン法の特徴である「位置選択性」を活かすために、印刷技術を用いて、高精細にステインを塗布し、その部分のみイオンを導入できることを実証した。とりわけ、微少液滴の塗布・吐出技術として種々の応用展開がなされているインクジェットを利用した。インクジェットで吐出可能な低粘性のステイン液を、$AgNO_3$ 水溶液をベースに新たに開発し、それがステイン液として作用することを示した。その後、実際にインクジェットを用いてソーダ石灰ガラス基板上に液滴を~100 μm 程度の直径のドット状に塗布し、その部分のみ銀イオンがガラス中に導入されることを示した。

第５章では、第１～４章をまとめるとともに、本研究を基にした、ステイン法による新規機能性ガラス基板創製への可能性について述べた。

論文審査の結果の要旨

ステイン法とは、「ステンドグラス」などの言葉からも連想されるように、ガラスの着色技術の一つであり、現在でも、例えば、理化学用ガラス容器の刻線を描くためなどに使われている。ステイン法では、ステインと呼ばれる銀（もしくは銅）化合物を含んだ混合物をガラスに塗布し、熱処理することによってガラスそのものを着色する。申請者は、ステイン法におけるガラスの着色メカニズムにおいて、ステインから銀（銅）イオンがガラスに導入される反応が、やはりガラス工業において重要なプロセス技術であるイオン交換技術における反応と類似していることに注目し、ステイン法を単なるガラスの着色技術ではなくガラスへのイオンの導入技術としてとらえ、その応用に関する研究を行ってきた。その中で、本技術をより広範囲に発展させるために基礎的な研究の重要性を痛感し、本学位論文にある研究を推進した。

まず、ステイン法による銀イオンの導入挙動とガラス組成との関係を調査し、特定の組成のガラスにおいて非常に多くの銀イオンが導入され、しかし、着色は抑えられることを見出し、このガラス系が、ステイン法による屈折率分布型光学素子作製のための基板ガラスとして有用であることを報告した。さらに、ステイン法によりガラスにイオンを導入することによってガラス表面

の屈折率を増加させ、それによって光導波路が作製可能であることを示した。また、これまで用いられてこなかったイオンをステイン法によりガラスに導入できることを実証し、イオン導入技術としてのステイン法の応用範囲を格段に広げた。ステイン法の最も重要な特徴である局所的に微細な部分にイオンを導入することが可能であることを、ステイン法とインクジェットを組み合わせることによって、はじめて、実証した。これによってステイン法の具体的な応用として考えられる屈折率分布型微小光学素子の作製のための要素技術を確立した。以上のように、本論文は、応用につながる基礎的な研究として非常に有用であり高く評価される。

本論文の内容は、レフェリー制度のある４編の論文を基に構成されており、内、３編は申請者が筆頭著者である。また、レフェリー制度のある５編の参考論文と、２編の申請者が筆頭もしくは単独の解説記事がある。

【学位論文の基になった論文】

1. T. Suetsugu, T. Wakasugi, and K. Kadono, “Compositional dependence of silver ion incorporation into borosilicate glasses through staining for fabrication of graded index optical elements”, Glass Tech.: Eur. J. Glass Sci. Technol. A, **50** (4), 214–216 (2009).
2. T. Suetsugu, T. Wakasugi, and K. Kadono, “Effect of glass composition on silver-incorporation into aluminoborosilicate glasses through a staining process”, J. Mater. Res., **25**, 701-707 (2010).
3. 末次竜也、山下直人、若杉隆、角野広平（T. Suetsugu, N. Yamashita, T. Wakasugi, and K. Kadono）, “ステイン法によるガラス中へのセシウムイオンの導入（Incorporation of cesium ions into glasses through a staining method）”, 材料 (J. Soc. Mater. Sci. Jpn.), **58** (6), 521-524 (2009) in Japanese.
4. K. Kadono, E. Kunisada, T. Suetsugu, and T. Wakasugi, “Micro-ordered periodical modification of glass composition by a staining combined with inkjet printing”, J. Ceram. Soc. Jpn., **117** (2), 185-188 (2009).

【参考論文・解説】

1. K. Kadono, T. Suetsugu, T. Ohtani, T. Einishi, T. Tarumi, and T. Yazawa, “Copper(I) halide nanoparticle-dispersed glasses prepared by copper staining”, J. Mat. Res., **20** (9), 2480-2485 (2005).
2. K. Kadono, T. Suetsugu, T. Ohtani, T. Einishi, and T. Tarumi, “Optical waveguides fabricated by classical staining process”, Jpn. J. Appl. Phys., **45** (2A), 685-688 (2006).
3. K. Kadono, T. Suetsugu, T. Ohtani, T. Einishi, T. Tarumi, and T. Yazawa, “Distributions of copper and CuBr in CuBr nanocrystallite-dispersed glasses prepared by copper staining”, J. Non-Cryst. Solids, **353**, 6-11 (2007).
4. A. Y. Zhang, T. Suetsugu, and K. Kadono, “Incorporation of silver into soda-lime silicate glass by a classical staining process”, J. Non-Cryst. Solids, **353**, 44-50 (2007).
5. A. Y. Zhang, T. Suetsugu, and K. Kadono, “Incorporation of silver into borosilicate glasses by a classical staining process”, J. Ceram. Soc. Jpn., **115** (1), 47-51 (2007).

他　解説記事２編