

ガラスへの金属添加現象に対するイオン交換条件の影響

千葉大学 ○篠原真広, 千葉大学大学院 ◎松坂壮太, 比田井洋史, 千葉明, 森田昇

電圧印加を併用した固体イオン交換法でガラスに特定の金属を添加できることが判明している。本研究の目的は、実験条件の変化がイオン交換現象に及ぼす影響を解明することである。温度を変化させて実験を行った結果、添加速度と温度の関係がアレニウス式に近似できた。一方印加電圧を変化させて実験を行った結果、添加速度と電圧の間に正の相関関係が確認できた。また、添加速度の増加率が上昇する閾値が見られた。

1. 緒言

ガラスはその透明性、化学的安定性、高い電気抵抗率などから、MEMSの基板材料やマイクロ流体デバイスなどへ需要が拡大している。しかしその一方で光吸収率の低さや硬脆性から加工性の悪い材料でもある。この問題に対して、ガラスに電圧印加を併用した固体イオン交換法(以下固体イオン交換法)を使用して金属を添加し、特定波長の光吸収率を上げ、透明性を保ったままレーザーによる加工性を向上させる研究が提案されている¹⁾。しかしこの固体イオン交換法による金属添加プロセスは最適化が為されておらず、イオン交換時間の長さが問題となっていた。

そこで本研究では金属添加プロセスの最適化への足がかりとして、まずは金属添加処理条件が添加挙動に対してどのような影響を及ぼすのか調査した。

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、ガラス及び Ag 箔部分に電圧を印加することでガラスに Ag イオンを添加した。この時、試料温度と印加電圧を変化させて実験を行った。試料温度は実験開始直前の試料上部の温度を測定し、所定の温度を保っていることを確認した後実験を行った。実験中に試料に流れた総電荷量を計測し、試料毎のイオン添加量の指標として使用した。一定時間あたりの添加量を比較して各条件での添加速度を評価した。

3. 温度による反応速度の変化

3-1 アレニウス型の反応速度と反応温度

一般的な化学反応の反応速度と反応温度の関係として以下に示すアレニウスの式が知られている。

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

ただし、 k :反応速度定数、 A :温度によらない定数、 E_a :活性化エネルギー、 R :気体定数、 T :絶対温度を表す。

上式を満たす化学反応はアレニウス型と呼ばれ、特殊な閾値温度を持たない多くの化学反応がこれに該当する。式(1)は、両辺から自然対数を取って整理すると

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

という形に変形することができ、アレニウス型の化学反応において、反応速度定数の自然対数は絶対温度の逆数の1次関数で表せることが分かる。アレニウス型の反応のデータは、アレニウスプロットと呼ばれる、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プロットすることで、活性化エネルギーの数値などを評価できる直線のグラフを得ることができる。

3-2 実験結果とアレニウス型反応モデルの比較

印加電圧を 200V、印加時間を 1200 秒とし、試料温度を 623K、648K、673K、698K、723K と変化させて実験を行った。実験結果を Fig. 2 に示す。上記のアレニウス型の反応モデルとの比較のために、グラフにはアレニウスプロットを採用している。また、速度定数には、一定期間内に生じた反応量の指標として反応電荷量 Q を用いている。

Fig. 2 から、実験結果はグラフ上で直線上にプロットされている。このことから本実験における添加速度の温度依存性は、アレニウス型の反応モデルにより再現される事が分かった。また、線

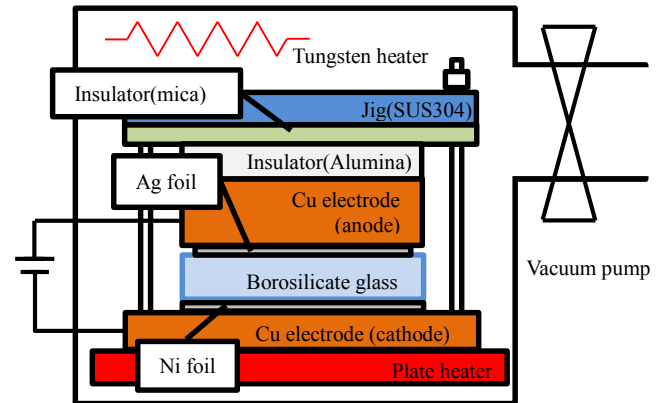


Fig. 1 Schematic drawing of experimental device

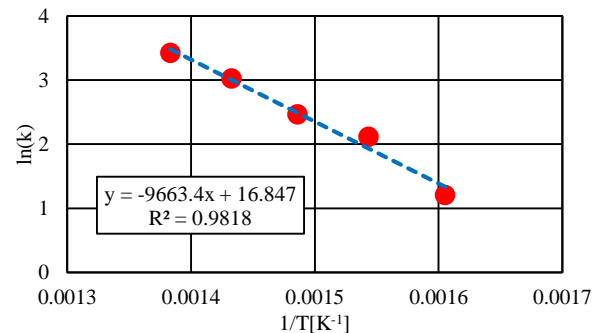


Fig. 2 Result of experiment in Arrhenius plot

形近似による近似式は以下の式のようにになった。

$$\ln Q = -9663.4 \times \frac{1}{T} + 16.847 \quad (3)$$

4. 電圧による添加量の変化

4-1 電界内における荷電粒子の挙動

電界および濃度勾配が存在する領域内でのイオンの流束を記述したネルンストプランクの式は次式で表される。

$$J = -D \left(\frac{d\rho}{dx} + \frac{ZF}{RT} \frac{d\phi(x)}{dx} \rho \right) \quad (4)$$

ただし、 J :流束、 D :拡散係数、 ρ :濃度、 Z :イオンの電荷数、 F :ファラデー定数、 $\phi(x)$ 、 R :気体定数、 T :絶対温度を表す。

この式はフィックの第一法則による拡散項と(右辺第一項)、荷電粒子が電界内で受けるドリフト項(右辺第二項)の2つにイオンの挙動が支配されていることを示している。しかし本研究で採用している条件下において、電圧印加を伴わない状態では、イオンの拡散は確認されていない。従って本研究において、固体イオン交換法の挙動を考える場合、濃度拡散については無視できるほど小さいと考えられる。

また、濃度拡散項を微小であるとすれば、イオンの流束は該当領域の電位勾配に比例すると考えられる。これは、一定時間の反応によって放出される電荷量(総反応電荷量)は、印加電圧に比例すると言い換えられる。

4-2 実験結果とネルンストプランクの式の比較

試料温度を 623K、印加時間を 1200 秒とし、印加電圧を 100V、200V、300V、400V、500V、600V と変化させて実験を行

った。Fig. 3 に実験結果を示す。500V 以下の反応について、原点に切片を取った線形近似曲線を作成した。近似曲線の精度を表す決定係数は $R^2=0.9151$ である。

$$Q = 0.0238V \quad (5)$$

しかしその一方で 600V の電圧を印加した試料については、実験中に破損したため、1200 秒間の処理を行えなかった。破損した試料は、印加を続けると大電流が流れ、電圧を維持したまま電流値を測定する事ができなかった。

4-3 高電圧印加における電流値波形と試料温度

本実験では定電圧電源を使用しているため、実験中の電圧は一定である。しかし温度は目標値に設定した後、実験中は間接的に制御を行っている。そのため、実験中の試料温度に変化が生じていないか確認をするために Table 1 上段に実験直後の試料温度を、印加電圧と共に示した。表から、300V 以上では実験中に試料温度が上昇していたことが分かる。また、600V を印加した際に流れた電流値の時間変化を Fig. 4 に示した。同図から、電流値の急上昇前にも 50mA 程の電流が流れていたことが分かる。

したがって、高電圧印加を行った試料ガラス内では抵抗発熱を生じ、低電圧での実験の結果から予測されるよりも大きい添加速度で反応が進むことが分かった。600V 印加の試料の破損は、抵抗発熱により急上昇した大電流が原因であったと考えられる。

4-4 反応前後の試料温度から推測される反応電荷量と実験結果

高電圧印加を行った場合に流れる電荷量が、電圧の上昇による電場の増大に加えて、抵抗発熱による試料温度の上昇に起因する反応の活性化によって説明されるという仮説を確認するために、アレニウス近似曲線と試料温度から高電圧条件での反応電荷量を計算し、実際の実験結果と比較した。以下では 500V の試料を例として示す。

式(3)を使って 500V を印加した時の、試料温度に対応した電流値を導出する。4-1 から、温度変化がなければ印加電圧と反応量は比例の関係にあり、印加時間は 1200s なので

$$I|_{V=500} = \frac{500}{200} \times \exp\left(-9663.4 \times \frac{1}{T} + 16.847\right) \div 1200 \quad (6)$$

Fig. 5 に 500V 印加の実験の電流値の時間変化を示す。この波形を台形に近似して計算をする。500V 印加直後に流れる電流値を上底、印加終了直前に流れる電流値を下底として、式(6)から印加前後の温度に対応した電流値を算出すれば台形の面積(=理論総反応電荷量)を求めることが出来る。

$$Q_{cal} = (I_{min} + I_{max}) \times 1200 \div 2 \\ = (9.509 + 20.749) \div 2 = 15.129 \quad (7)$$

式(7)によって求めた各条件の理論総反応電荷量を、Table 1 下段に 4-2 の実験結果と共にまとめ、比較をした。Table 1 から、算出総反応電荷量と実験結果の反応電荷量の誤差は 1C 程度であり、4-3 で立てた仮説は妥当であったと考えられる。

4-5 破損試料と試料温度

Table 1 から 600V を印加した試料の実験後温度が 665K となっているが、ここから予想される電流値は 25mA 程で実際の電流値よりも低いものとなっている。実際に破損した試料を Fig. 6 に示す。一部分のみが破損していることが分かる。熱伝導率が低いガラスという材料の内部での反応であることから、測定部分と破損部分で温度に違いが生じていたものと推測される。反応領域内で電流値の偏りが生じて、熱伝導率に対して抵抗発熱量の差が大きかったために、高温部に更に大きな電流が流れ、結果的に局所的な破壊が生じたものと考えられる。

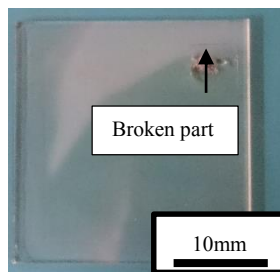


Fig. 6 Appearance of broken test sample

5. 結言

本研究では固体イオン交換法によるガラスへの金属添加処理が、処理条件の変化によってどういった挙動を示すかを調べた。本研究で得られた結果を以下に示す。

- 固体イオン交換法における添加速度と温度の関係はアレニウスの式によって記述される。
- 200V 以下の電圧を印加した場合、電圧値と反応速度は比例の関係にある。
- 300V 以上の電圧を印加すると、反応領域に抵抗発熱が発生し、電圧値の上昇よりも反応速度が早く大きくなる。
- 600V を超える電圧を印加すると試料内部で添加速度の偏りが生じ、最終的に試料を破損してしまうおそれがある。

6. 参考文献

- 1) 松坂壮太 他, 「固体イオン交換法によるレーザー加工ガラスの開発」, 精密工学会誌 Vol.79, No.5(2013), 455-459

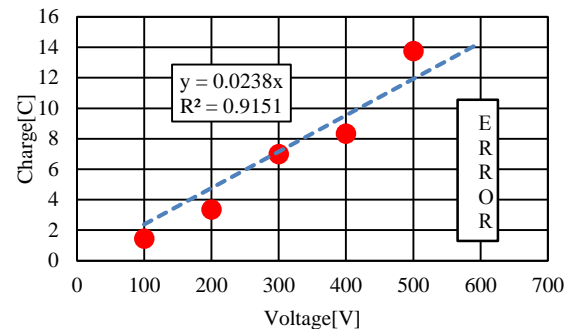


Fig. 3 Result of experiment with linear approximation curve

Table 1 Sample temperature and comparison of measured charge and calculated charge

Apply voltage [V]	100	200	300	400	500	600
Temperature before experiment[K]	623					
Temperature after experiment[K]	623	623	631	636	656	665
Measured charge[C]	1.45	3.35	6.98	8.32	13.75	×
Calculated charge[C]	1.90	3.80	6.33	9.03	15.13	×

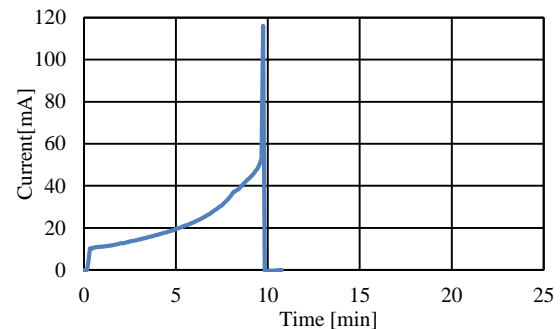


Fig. 4 Current value at applied voltage of 600 V

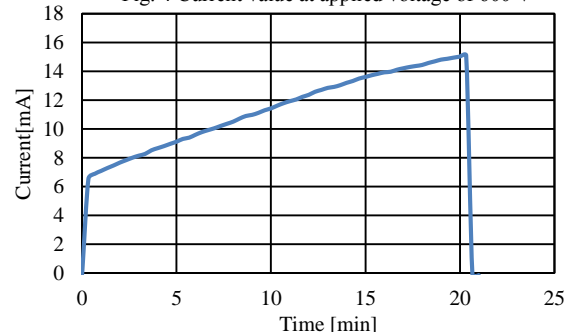


Fig. 5 Current value at applied voltage of 500 V