

# 固体イオン交換法を用いた銀析出の詳細な観察方法の構築と析出形態の制御

千葉大学 ○馬場一徳 千葉大学大学院 河野美優香 川村拓史 ◎松坂壮太 比田井洋史

## 要旨

ガラスの加工法の一例として、固体イオン交換法を利用したガラス内銀析出現象の応用が提案されている。本手法により、ガラス内部への配線や、ガラスの穴あけ加工が可能となる。この加工法では、銀析出の成長方向や形状の制御が要求されるが、適切な制御手法が確立されていない。そこで本研究では、銀析出の成長過程を動的に観察できる系を構築し、観察結果から析出形態の制御手法を検討した。

## 1. 緒言

ガラスの加工法の一例として、固体イオン交換法を利用したガラス内銀析出現象の応用がある。本手法では、まず、固体イオン交換法によってガラスに銀イオンを添加する。その後、ガラスに追加の電圧を印加し、銀イオンを還元することで、ガラス内に銀析出物を形成することができる。この析出物は、ガラス内電気伝導路や、ガラス穴加工への応用が検討されている。一方、析出物によるガラス加工には、銀析出の成長方向や形状の制御が要求されるが、析出挙動の動的な観察は十分に行われておらず、適切な制御手法が確立されていない。そこで本研究では、銀析出物析出挙動を動的に観察できる実験系を構築し、析出形状の制御を検討した。

## 2. 観察系の構築

**2.1 銀イオンの添加** Fig. 1 に銀イオン添加時に使用した実験装置を示す。本実験では、固体イオン交換法を用いてガラスに銀イオンを添加した。本手法では、真空装置内でガラスと固体の銀を接触させ、銀側を陽極とした電圧を印加することでガラス内のナトリウムイオンと銀イオンを置換し、銀イオン添加領域を生成することが可能となる。

**2.2 実験試料** Fig. 2 に実験試料の概略図を示す。ガラス試料は、10×10×5mm のホウ珪酸ガラス TEMPAX(Schott, BOREDLOAT®) を使用した。なお、ガラス試料にはあらかじめ固体イオン交換法により銀イオンを添加した。陰極側に線状の電極を挿入することで、銀イオン添加領域と陰極の接触面を限定し、線接触で析出させた。また、銀の析出範囲を制限するため、銀イオンの添加領域は観察方向からみて2 mm に制限した。

**2.3 銀析出の観察系** Fig. 3 に構築した観察系の模式図を示す。加熱によるレンズへの熱影響を避けるため、高倍率かつ長作動距離での撮影が必要となる。そこで鏡筒 (MSZ-APO) と対物レンズ (M.PlanAPO10XSBS) を併用した。また、ピントの調節のため、カメラは移動ステージに固定した。析出物の観察は、試料後方に光源を設置し、透過光を用いて行った。この時の光学倍率は21.6倍、作動距離は38.9 mm とした。

## 3. 銀析出の電圧および温度依存性の調査

**3.1 目的** 本章では、銀析出時の試料温度と印加電圧が析出形態に与える影響を調査することを目的に実験を行った。

**3.2 実験条件** Table 1 に析出時の試料温度と電圧値、印加時間の条件を示す。ここで電圧は、析出物が銀イオン添加領域の底部付近まで成長するまで印加した。また、ガラス試料への銀イオンの添加は375℃、400 V、180 min の条件で行った。

**3.3 試料温度の銀析出への影響** Fig. 4 に各条件での析出後の観察結果を示す。Fig. 4 のように、析出形状が10 V の条件では塊状に、30 V 以上の時に樹状になった。ここで Table 1 の電圧の印加時間を比較すると、試料温度の増加に伴い、析出の成長速度の増加が確認された。ガラス内での銀イオンの拡散係数は、

高温時に高くなることが知られている<sup>1)</sup>。これが析出の成長速度の増加の原因だと考えられる。また、樹状析出物が形成された条件で、試料温度毎に比較すると、試料温度の増加に伴い、

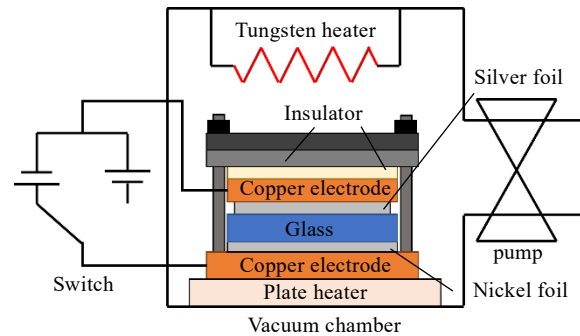


Fig.1 Schematic illustration of experimental equipment

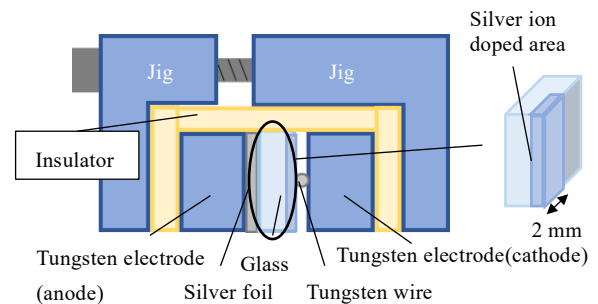


Fig. 2 Schematic illustration of experimental sample during precipitation

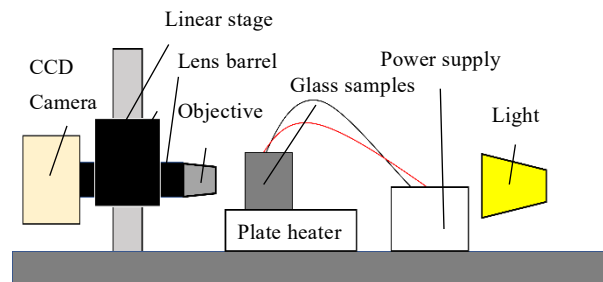


Fig. 3 Schematic illustration of observation system

Table 1 Experimental conditions of temperature dependence

Temperature [°C]	Voltage[V]	Time [s]
300	10,30,100	12000,3600,540
380	10,30,100	1200,300,50
480	10,30,100	500,90,20

樹状結晶の枝分かれが増加した。これは、成長速度の増加により、析出物の成長速度に対する銀イオンの供給量が減少したことが原因であると考えられる。硝酸銀水溶液からの銀析出では、印加電圧を上げると、銀析出物の成長に対する銀イオンの供給量が減少し、析出物が針状から樹状に変化することが確認された<sup>2)</sup>。よって試料温度の増加による枝分かれの増加についても、銀イオンの供給量の減少が原因だと考えられる。

**3.4 印加電圧の析出への影響** Fig. 4 より、樹状になった場合を比較すると、硝酸銀水溶液での銀析出と同様に、電圧が高いほど、析出物の枝分かれが減少した。これらの結果から、塊状と樹状の間の電圧条件である 20 V での析出形態の調査を行った。試料温度は 440 °C とした。Fig. 5 に実験結果を示す。Fig. 5 より、銀析出の進展に伴って枝が太くなるのが確認できた。これは、銀析出物が成長し表面積が大きくなったことで、電流が析出物全体に分散し、成長速度が低下したためである。これによって成長速度に対する銀イオンの供給量が増加し、枝分かれが減少したと考えられる。また、10 V の低電圧の場合は、析出の初期段階で枝分かれが生じないため塊状の析出になったと考えられる。以上より、電圧値の減少に伴う枝分かれの減少は、析出速度の変化により析出の途中で枝分かれが生じなくなったためと考えられる。

#### 4. 電場による析出方向の制御

**4.1 実験目的** 銀析出は、ガラス内の電場の大きい位置から優先的に成長する<sup>3)</sup>。そこで、本章ではガラス表面から垂直方向への電場が大きくなる条件を検討し、電場による析出方向制御を試みた。

**4.2 実験方法** Fig. 6 に実験試料の概略図を示す。前章の実験では Fig. 2 のようにタングステン電極でガラスを挟んでいたが、この場合では陽極側のガラス表面全体に電圧が印加されるため、線接触の陰極から生じる電場が広がる。そこで、Fig. 6 のように、陽極側にも線電極を使用し、線接触で電圧が印加されるようにした。また、電場の影響を顕著にするため、前章の実験よりも薄い 10×10×1.1 mm の TEMPAX を使用した。析出時の条件は、440 °C、30 V で析出を行った。なお、ガラス試料にはあらかじめ固体イオン交換法により 600 V、375 °C、180 min の条件で銀イオンを添加した。

**4.3 実験結果と考察** Fig. 7 に実験結果を示す。Fig. 7 より銀析出物が陽極に向かって析出することから、陽極の位置により成長方向の制御可能となった。しかし、陰極付近で析出物が広がっており、析出物先端では析出物が枝分かれていた。陰極付近で析出物が広がった原因は、陰極近傍の電場が放射状に広がっていたためと考えられる。また、析出物先端が枝分かれたのは、析出物が成長し陽極と接近したことによって、電気抵抗が減少したことが原因であると考えられる。このことから、電流値が大きくなったことで析出物の成長速度が増加し、枝分かれが増加したといえる。したがって、析出の進行に伴って電圧値を下げることで、銀析出物の枝分かれを抑制できると考えられる。

#### 5. 結言

本研究では以下の結果を得た。

- (1) 銀析出の詳細な動的観察系の構築を行った。
- (2) 試料温度の増加により析出の成長が速くなった。
- (3) 析出物の形態は、低電圧のとき塊状になり、高電圧のとき樹状になった。また、樹状の析出物は電圧値の減少により枝分かれが減少した。これらの枝分かれの増加は、析出物への銀イオ

ンの供給不足が原因だと考えられる。

- (4) 陽極に線電極を使用し析出方向の制御を可能とした。

#### 6. 参考文献

- 1) 大西皓介 他, 精密工学会誌, vol87, No.7, 640-646 (2021)
- 2) 三品和彦 他, 資源と素材, Vol.117, 753-758,(2001)
- 3) M. Schafer et al., Chemical International, Vol. 46 Issue 11 ,Part A, 17857-17866 (2020)

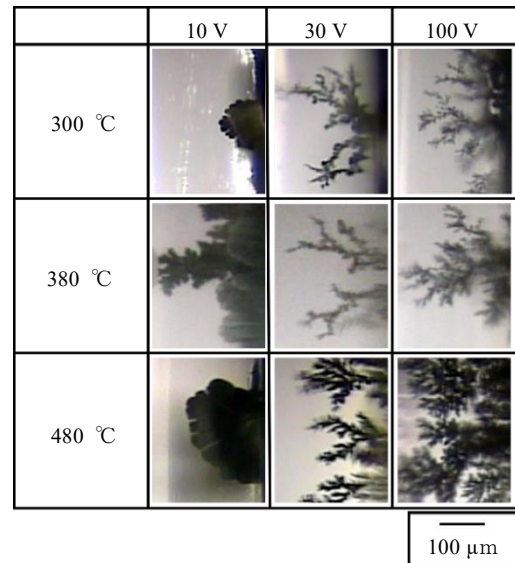


Fig. 4 Comparison of silver precipitation forms under various voltages and temperatures.

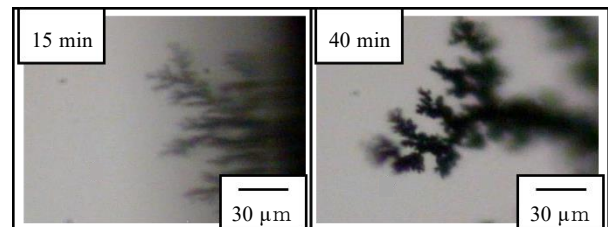


Fig. 5 Changes in silver precipitation behavior.

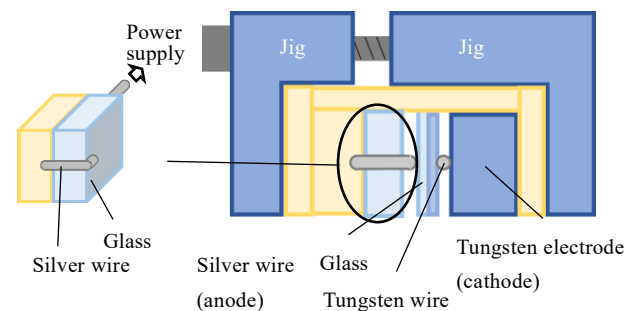


Fig. 6 Schematic illustration of modified experimental sample.

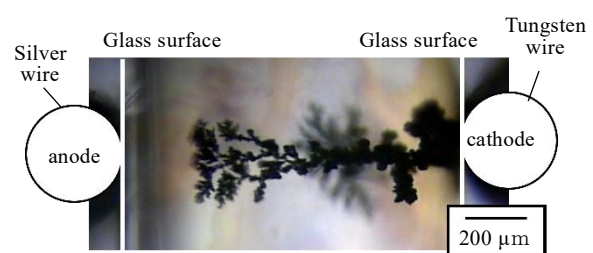


Fig. 7 Silver precipitation during electric field control.