

ガラス内金属析出現象のメカニズムおよび 再生可能多層電気伝導路への応用

長岡技術科学大学 技学研究院 機械系 川村 拓史

Mechanism of Metal Precipitation in Glass and Application to Reconfigurable Multilayer
Electrical Conduction Pathways

Hirofumi Kawamura

Department of Mechanical Engineering, Institute of GIGAKU,
Nagaoka University of Technology

銀イオン添加したガラスに高温下で直流電圧を印加することで、ガラス内部に銀の樹状結晶が形成することが知られている。本研究では、析出物によるガラス内電気伝導路の形成を実現するため、析出挙動の定量評価を試みた。その結果、ガラス転移点を超える温度領域では、銀析出物の成長が遅くなる傾向にあった。これは、高温ではナトリウムの成長が促進されたためであると考えられる。また、700 K 以上かつ 0.07 mA 以下の電流で析出させた際、鏡状や薄膜状の析出物が確認された。これは、ガラスの熱的・機械的特性の変化により、ガラス内のき裂形成挙動が変化したためであると考えられる。

Dendritic silver structures are known to form within silver-ion-exchanged glass under direct current (DC) voltage at elevated temperatures. In this study, the precipitation behavior was quantitatively evaluated to realize the formation of electrically conductive pathways within the glass. The results revealed that the growth rate of silver precipitates decreased above the glass transition temperature. This behavior is attributed to the enhanced migration of sodium ions at higher temperatures. Furthermore, mirror-like and thin-film-like precipitates were observed under conditions of temperatures above 700 K and currents below 0.07 mA. These morphologies are considered to result from changes in crack formation behavior due to variations in the thermal and mechanical properties of the glass.

1. 緒論

ガラスは化学的安定性、絶縁性等の観点から、様々な分野で工業利用されている。ガラスの特殊加工の一つとしてイオン交換法が存在する。これはガラスに金属イオンを添加することで、ガラス内部の屈折率や内部応力状態を改質する手法である。特に固体イオン交換法では、固体の金属とガラスを接触させ、ガラスを軟化点以下の高温に加熱した状態で、固体金属側を陽極とした電圧を印加することで、ガラス内部に固体金属のイオンを添加することができる¹⁾。添加可能な金属としては、一価の金属イオンが主であり、リチウム、ナトリウム、カリウム、銀、銅等が挙げられる。ここで、固体イオン交換法を用いて銀イオンを添加したガラスに対し、銀イオン添加領域を陰極に接触させてイオン交換を行うことで、ガラス内部で銀の樹状結晶が析出することが知られている²⁾。このガラス内銀析出物は、高い電気伝導性を有することからガラス内電気伝導路への応用が期待されている³⁾。また、この析出物は、高温での電圧印加により、銀イオンとして拡散可能である。そのため、電気伝導路として形成した析出物をイオンとして拡散させ、再度電圧印加により析出物を形成するが可能である。これにより、電気伝導路の形状を変更し再形成することが可能であると考えられる。上記のようなガラス内電気伝導路の微細化や三次元化を実現するため、析出物の形状を制御する必要があるが、析出挙動の詳細については、まだ十分に明らかになっていない。そこで本研究では、ガラスの温度と析出時の電流値を

変化させた際の析出挙動について動的観察し, 析出物の面積の時間変化について定量評価を試みた.

2. 実験方法, 条件

本研究では, ホウケイ酸ガラス(BOROFLOAT, schott, 15×15×5 mm)に対し銀イオン添加したのち, 銀析出物を形成する. 実験装置および試料の模式図を Fig. 1 に示す. (a)が銀イオン添加工程, (b)が銀析出工程である. ここで, ガラスの角を原点 O とし, xyz 軸を定義した. 銀イオン添加条件は, ガラス温度を 673 K とし, 10 mA の電流値で 90 min の間, 電圧を印加した. この工程により, ガラス表面から深さ約 900 μm の銀イオン添加領域を形成した. 銀析出条件は, ガラス温度を 673, 723, 773, 823 K, 電流値を 0.05, 0.07, 0.50, 1.00 mA とし, 計 16 種類の条件で析出挙動を動的観察した. 撮影方法の模式図を Fig. 2 に示す. 試料の前面にミラーレス一眼カメラ(EOSR7, CANON)を設置し, 試料の背面から白色光源を照射することで, 析出挙動を動的観察した. なお, 撮影した動画のうち, 10 フレームを抜き出して二値化し, 各フレームの析出面積 A_{Ag} (析出物の影として投影された面積)を算出した. さらに, 二値化した画像から, ボックスカウント法を利用し析出物のフラクタル次元 D_{Ag} を計算した. また, 撮影した動画フレームを二値化処理した画像から, 各時間の析出面積 A_{Ag} と, 析出面積の増加速度 u_{Ag} (以降, 析出速度と呼称)をプロットした. なお, 析出速度 u_{Ag} は以下の式(1)で計算した.

$$u_{Ag} = \frac{dA_{Ag}}{dt} \quad (1)$$

ここで, t は電圧印加時間である. また, 各電流条件において, 電子が全て銀析出に利用された際の理論上の析出体積 V_{Ag} を以下の式(2)より計算した.

$$V_{Ag} = \frac{M_{Ag}}{\rho_{Ag}F} It \quad (2)$$

ここで, M_{Ag} は銀の原子量: 107.87, ρ_{Ag} は銀の密度: 10.49 g/cm³, F はファラデー定数:

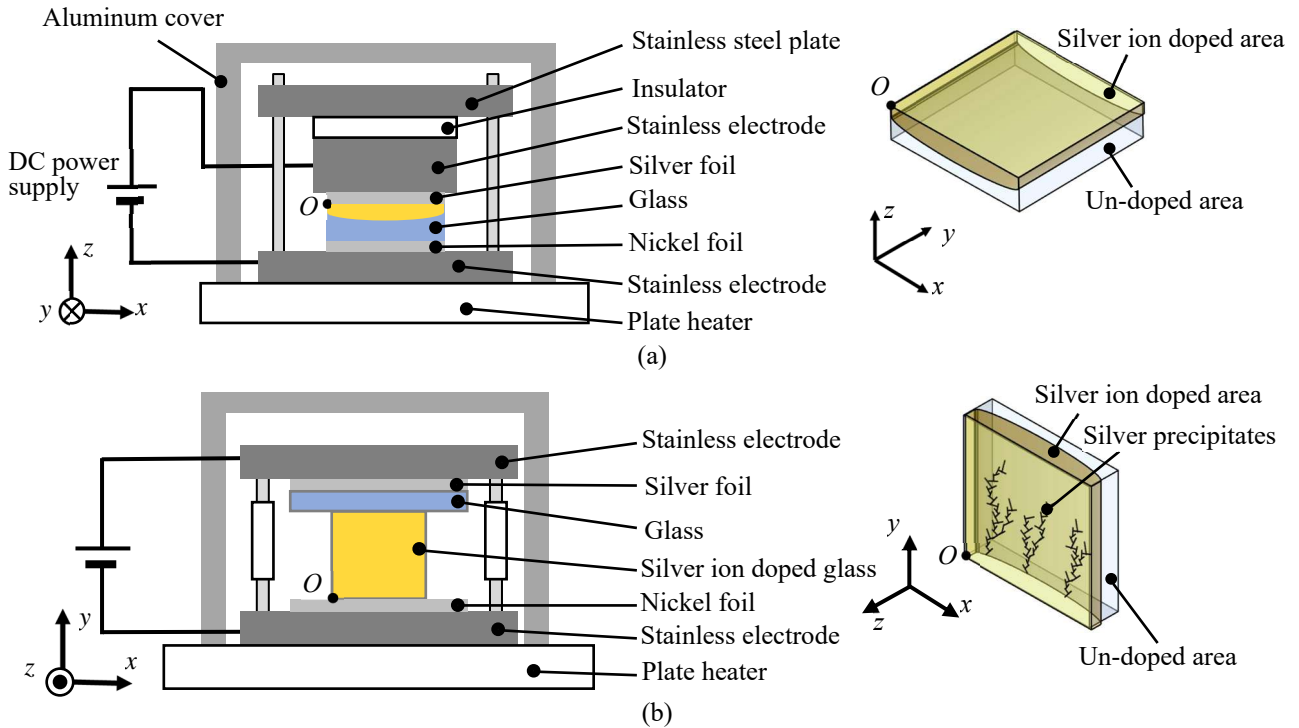


Fig. 1 Schematic illustration of silver precipitation in glass.
(a) Silver ion doping process, (b) silver precipitation process.

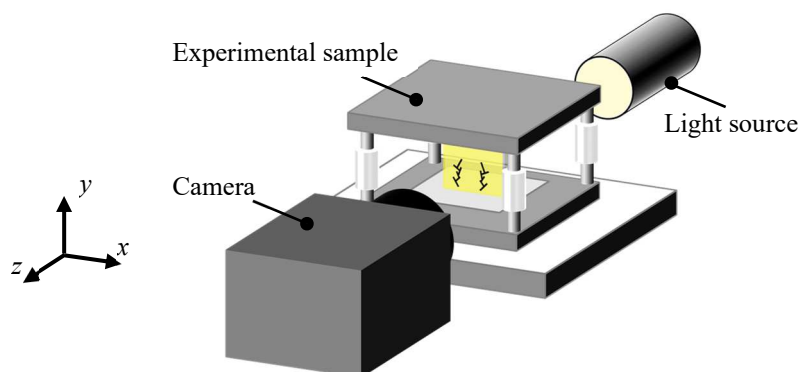


Fig. 2 Observation method of silver precipitation.

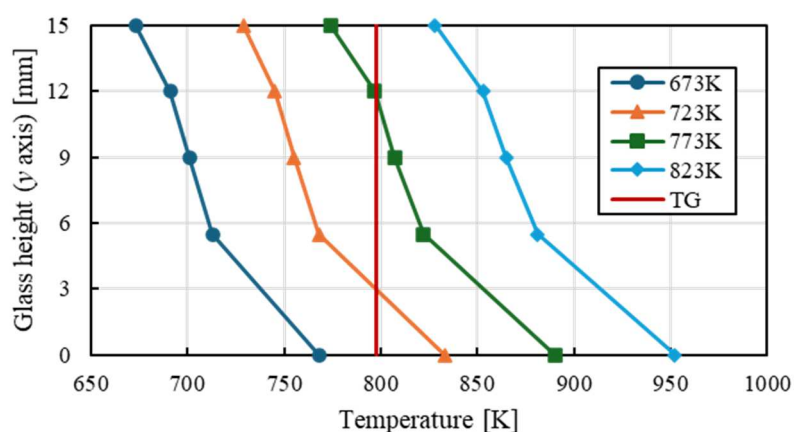
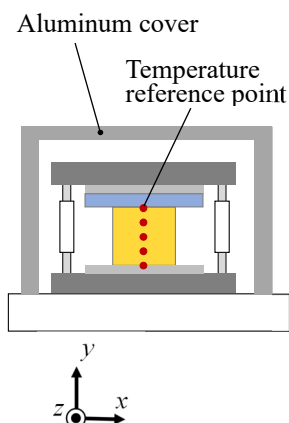


Fig. 3 Glass temperature distribution measured with K thermocouple.

$9.6485 \times 10^4 \text{ C/mol}$, I は電流値である. さらに, V_{Ag} を A_{Ag} で除すことで, 析出物の厚み d_{Ag} を計算した.

また, 実験前にガラスの y 軸方向における温度分布をK熱電対にて測定した. 温度は, ガラスの上端から下端($y=0 \sim 15 \text{ mm}$)まで5点測定し, ガラス上端の温度が673~823 Kになるようにヒータ温度を調節した. 測定結果とTEMPAXのガラス転移点 T_G をFig. 3に示す. Fig. 3より, いずれの温度条件においても, 試料の上端から下端までは100 K程度の温度差が生じていることがわかった. また, 上端温度が673 K以外の条件では母材のTEMPAXの T_G を超える温度となっていた.

3. 実験結果, 考察

各条件での析出時の動画のスナップショットをFig. 4に示す. まず, 1, 0.5 mAの条件では, いずれの温度においても, 先行研究と同様に樹状の銀析出物が生じた²⁾. 0.07, 0.05 mAの条件では一部の温度条件を除き, 樹状結晶とは異なる鏡のような結晶(以降, 鏡状結晶と呼称)がガラス内部に形成した. さらに773, 823 Kでは, 樹状や鏡状結晶に加え, ガラス表面に銀の薄膜状の結晶(以降, 薄膜状結晶と呼称)が形成した.

Fig. 5~8は, それぞれ1~0.05 mAの条件における析出面積と時間の関係をまとめたグラフである. まず, 1 mAでの結果について述べる. Fig. 5より, 723 Kを除き高温条件ほど, 析出面積の増加が遅くなった. 析出物がガラス上端部へ到達するまでは単調増加し, ガラス上端部へ到達すると析出速度が著しく低下した. その他の, 電流条件についても, 高温になるほど, 面積増加が低下する傾向にあった.

本研究では, 新たに鏡状結晶と薄膜状結晶が析出することが確認された. この析出物が生じた原因について考察する. 上記のような析出物は, 高温かつ低電流条件で生じること

が多かった．特に試料温度が 700 K 以上の場合に鏡状結晶が生じ，ガラス上部の温度が低い領域まで成長すると，樹状結晶に形態が切り替わるような挙動が確認された．これは，ガラス転移点が大きく影響していると考えられる．銀析出物は，サブ μm オーダのき裂を伴いながら成長することが知られている¹⁾．ガラス転移点以上かつ低電流条件で析出した場合，き裂形成ではなく，析出物周囲のガラスを変形させながら成長したと考えられる．ここで，使用したホウケイ酸ガラスのガラス転移点は 798 K であるが，銀イオン添加を行うことでガラス転移点が数十 K 以上低下することが報告されている⁴⁾．そのため，銀イオン添加に伴うガラスの熱的・機械的特性の変化が，高温での析出挙動に影響を与えたと考えられる．また，薄膜状結晶については，低電流条件かつ，ガラス転移点を大きく

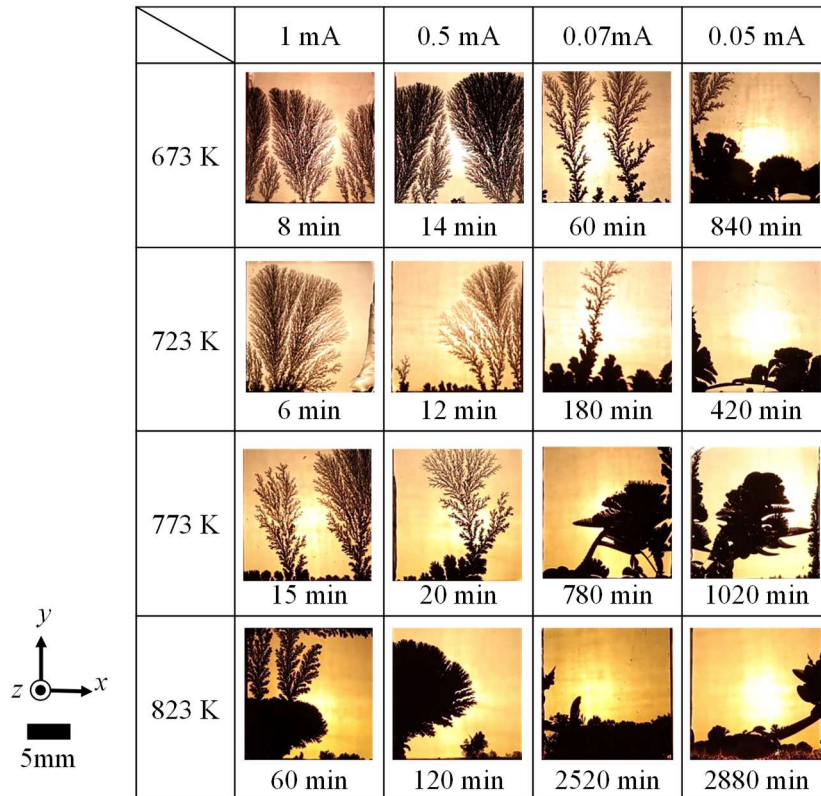


Fig. 4 Silver precipitation results with various current value and temperature.

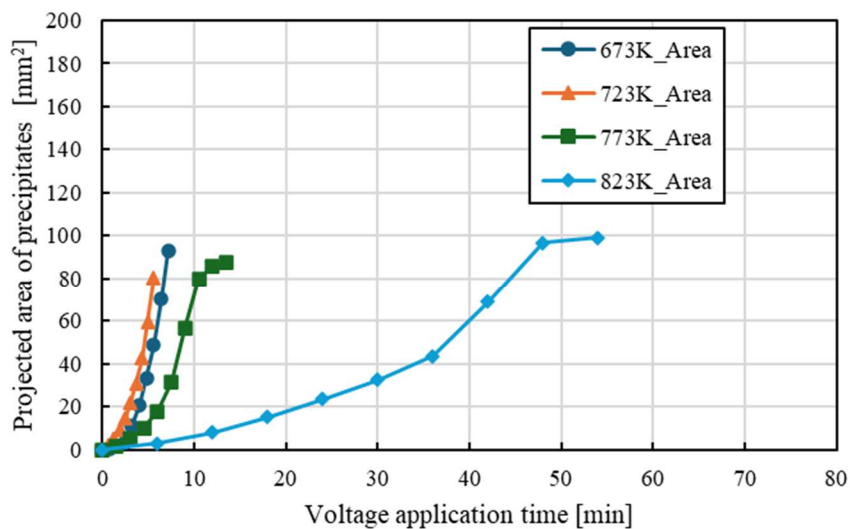


Fig. 5 Relationship between voltage application time and precipitated area in current value 1 mA.

超える 900~950 K の領域で生じる傾向にあった。こちらも鏡状結晶と同様に、高温でのガラスの熱的・機械的特性が析出形態に大きく影響したと考えられる。

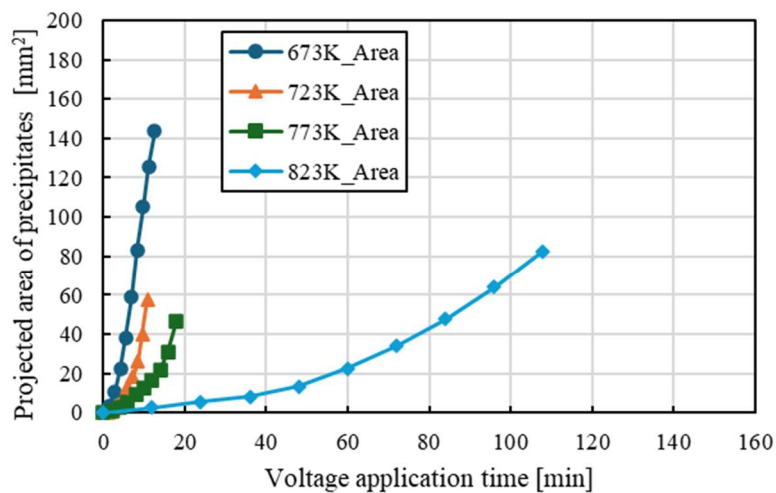


Fig. 6 Relationship between voltage application time and precipitated area rate in current value 0.5 mA.

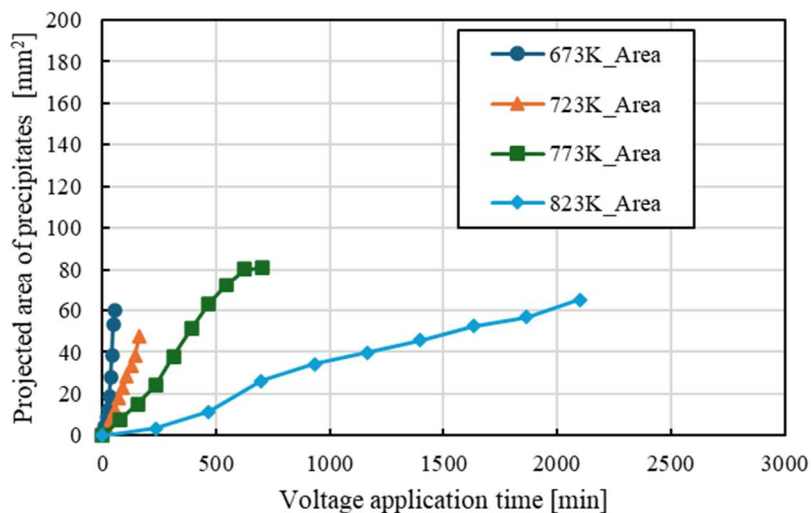


Fig. 7 Relationship between voltage application time and precipitated area in current value 0.07 mA.

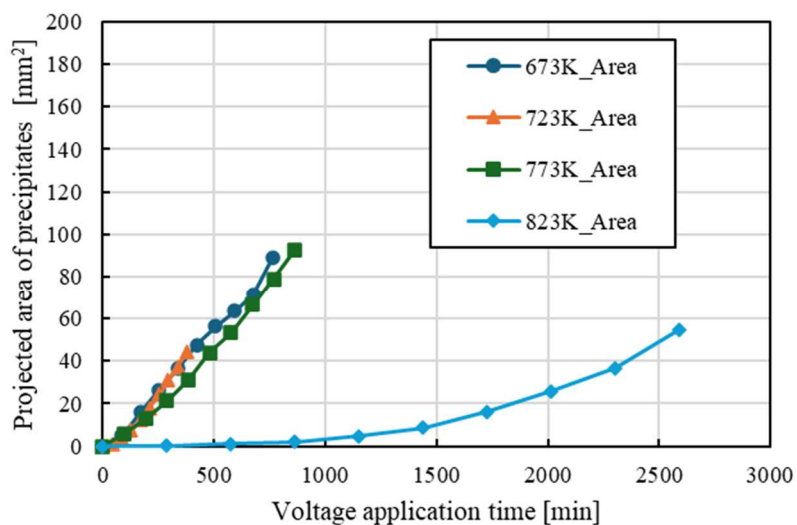


Fig. 8 Relationship between voltage application time and precipitated area in current value 0.05 mA.

また、本研究では、高温になるほど析出面積の増加が遅くなる傾向にあった。この原因として、ナトリウム析出の影響が考えられる。本実験系では、陰極が銀イオン添加領域と非添加(ナトリウムイオン)領域に接触しているため、銀析出とナトリウム析出が同時に生じる。ここで高温におけるナトリウムイオンの拡散係数は、銀イオンの拡散係数よりも大きく上昇する⁵⁾。そのため、高温であるほどナトリウムの析出が促進され、銀析出が抑制されたと考えられる。

4. 結論

本研究では、銀析出挙動を定量的に評価することを目的とし、析出挙動を動的観察し、析出面積および析出速度の時間変化について考察した。その結果、高温になるほど、析出物の成長が遅くなり、析出速度が低下する傾向にあることが明らかとなった。この原因として、ナトリウムの拡散係数の上昇により、ナトリウムの析出が促進された可能性が考えられる。今後は、銀イオン添加領域のみに電極を接触させ、析出挙動の定量評価を試みる。また、本研究では、高温かつ低電流で析出させた場合、鏡のような結晶と薄膜のような結晶が析出することが確認された。これは主に 700 K 以上となっている領域で析出する傾向にあることから、高温におけるガラスの熱的・機械的特性の変化が析出挙動に大きく影響を与えることが明らかとなった。

5. 謝辞

本研究は、令和 5 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝いたします。

6. 参考文献

- 1) R. Gy, *Mat. Sci. Eng. B* **149** (2008) 159-165.
- 2) S. Matsusaka *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 103102 (2014)
- 3) R. Suzuki *et al.*, *J. JSPE* **84**, 6 (2018) 578-583
- 4) T. Yano *et al.*, *Kobelco eco-solutions engineering reports* **7**, 1 (2010)2-8
- 5) K. Onishi *et al.*, *J. JSPE* **87**, 7 (2021) 640-646