

UDC : 629.3.023.26 : 666.16

8. 自動車リアガラス集電部における 青色発色と銀コロイド成長

Blue Coloration and Colloidal Silver Growth in Float Glass for Automotive Defogger

市倉 栄治*・細美 隆**・猿渡 早苗*・米森 重明*
Eiji Ichikura, Takashi Saimi, Sanae Saruwatari and Shigeaki Yonemori

Anomalous blue coloration of the fired silver paste which occasionally occurs in the float glass for automotive defogger is studied. The coloration corresponds to the reflection maximum at *ca.*450nm, and is due to over-grown Ag colloids inside the glass, the diameter of which is more than 8-10nm. This coloration is subject to the glass composition (Fe and surface Sn) and the firing condition (temperature and time) of the glass.

1. 緒 言

自動車リアガラスに特有の曇り防止用熱線プリントの集電部（バスバー）は、Fig. 1に示すようにリアガラス短辺端部の黒色セラミックペースト（以後、黒セラと略記）と銀ペーストが重ね刷りされた後、曲げ強化工程で焼成されて厚膜を形成した部位である。通常は、フロートガラスのボトム面（スズ面）が使用される。この銀電極/黒セラ二層部分を車外からガラス越しに見ると、銀電極に対応して、その直下ガラス内最表面に生成した銀コロイド層が茶色を呈する（Fig. 2の左）。リアガラスの意匠性として、この部位の色調が、ヒートライトPのそれと大きく乖離しないことが大切である。

しかしながら、近年リアガラスへの展開が進んでいる低透過率（高鉄含有）プライバシーガラスを使用した際や、深曲げ加工を必要とする型式などで、この部分が青色に見える発色異常が発生し、製品歩留りに悪影響を与える頻度が増してきた（Fig. 2の右）。

そこで、我々はリアガラスに使用されるフロートガラスの鉄含有量とペースト焼成条件に着目して、バスバー部の銀コロイド発色への影響について明確化することを考えた。本報告では、発色を支配する因子と予想される銀イオンのガラス中への拡散量や生成した銀コロイド粒子径について解析した結果を述べる。

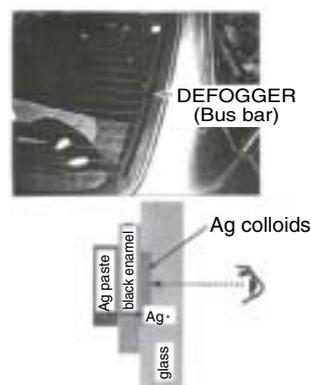


Fig. 1 Automotive Defogger.

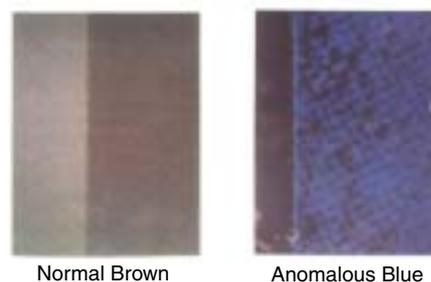


Fig. 2 The bus bar coloration at the overlap.

*中央研究所 **自動車ガラスカンパニー

2. 実験

2.1 試料調製

実験に用いたフロートガラスは、リアガラスとして使用されている3種類(A~C)で、Fe₂O₃含有量がそれぞれ異なる。解析試料としては、これらガラス上にまず黒セラペースト、その上に銀ペーストを重ねて印刷した後、大気雰囲気のリート炉中で、温度；670~700、時間；4または6min.の条件で焼成したものをを用いた。なお、黒セラペーストについても3種類を使用し、印刷も一部トップ面で実施した。各試料焼成後の発色状況を作製条件と共にTable 1に示す。高鉄含有ガラス使用品、700、6min.焼成品で青色発色したほか、通常発色の茶色や両者の中間的发色を呈する試料が得られた。

Table 1 Samples Analyzed in This Study*

No	Glass Substrate		Firing Conditions		Color
	Name	Fe ₂ O ₃ (%)	temp.()	time(min)	
1	A	0.53	690	4	Brown
2	B	0.65	690	4	Bluish-brown
3	C	1.4	690	4	Blue
4	B	0.65	670	4	Brown
5	B	0.65	670	4	Brown
6	B	0.65	700	4	Bluish-brown
7	B	0.65	700	4	Bluish-brown
8	B	0.65	700	4	Bluish-brown
9	B	0.65	700	6	Blue
10	B	0.65	700	4	Bluish-brown
11	B	0.65	700	6	Blue
12	B	0.65	700	4	Bluish-brown
13	B	0.65	700	6	Blue

*Black Ceramic : No.1-9=NLCZ169 (Crystalline Zn-Bi type), No.10-11=B383 (Crystalline Pb type), No.12-13=ATC152 (Amorphous Pb type)

Print : No 5 and 7 are air side.

2.2 分析方法

まず、異常青色発色の度合いについては、ペースト印刷・焼成後の裏面の可視域分光反射率を測定することで評価した。反射率を採用した理由は、Fig. 3に模式図で示したとおり、ここでの青色発色は、光が透過しない状況下での光の散乱によって可視化されることが確かめられたからである。

フロートガラスのボトム面では、ガラス中のFe₂O₃との交換反応によりスズ浴からスズが浸入してくることが知られており⁽¹⁾、そのうちのSn²⁺が還元種となって、銀ペースト焼成によりガラス中に拡散してきたAg⁺イオンをコロイド化(茶色発色)させることが確認されている⁽²⁾。そこで、本実験で作製した代表的試料(焼成条件が同じでガラス種により発色が異なったTable 1のNo.1~3について、電子線マイ

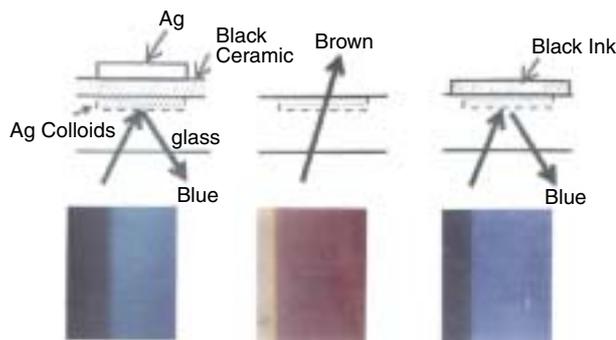


Fig. 3 The appearance of blue coloration.

クロアナライザ(EPMA)を用いたFe、SnおよびAgのボトム面から深さ方向の濃度分布分析を実施した。また、焼成条件が大きく異なるNo. 4、8、9の3点については、ガラス表面から内部へのAg⁺イオン拡散挙動をEPMAにより分析した。

さらに、一般的なコロイド発色でよく議論されるコロイド粒子径について、シェラーの式を用いたX線回折法⁽³⁾と透過型電子顕微鏡(TEM)による直接観察を併用して比較した。TEM観察用試料作製は、集束ビーム(FIB)薄片加工-イオンシンニング法で行った。

3. 結果および考察

3.1 ガラス組成の影響

はじめに、EPMAによる3種ガラスのボトム面最表面から深さ方向へのFeとSnの濃度勾配分析結果をFig. 4に示す。Sn浸入量(濃度勾配)はFeのそれと物質収支として補完的な関係にあることが明瞭であり、表面から深さ20μmまでは、ガラス中のFe₂O₃量が多いほどスズ浸入量も多いことがわかった。

これら3種ガラスに黒セラ、銀ペーストを重ね塗りし、同一条件(690、4min.)で焼成してバスバー発色を観察したところ、ガラスA(試料No.1)では茶色、B(試料No.2)は青みがかった茶色、C(試料No.3)は青色というように色別れた。それら試料の可視域分光反射率曲線をFig. 5に示す。青色に発色した試料では、約450nmに反射率の極大が認められた。したがって、バスバー青色発色程度の指標として、Fig. 5中に示す茶色試料No.1の波長450nmにおける反射率からの差Rを採用することにした。

3種ガラスの性状、バスバー発色、そのRの値とX線回折法で求めた銀コロイド粒子径をTable 2にまとめて示す。銀コロイド粒子径は、ガラス中Fe₂O₃量、表面スズ量が多いほど大きくなっていることが明らかになった。この結果は、青色発色がガラス組成(バルクFe₂O₃量と表面スズ量)の影響、とりわけ表面スズ量に比例して成長する銀コロイド粒子径に強く依存することを示唆していると考えられる。

たとえば、分相構造を有するガラスでは、その分相粒子径を制御することによってある波長領域の反

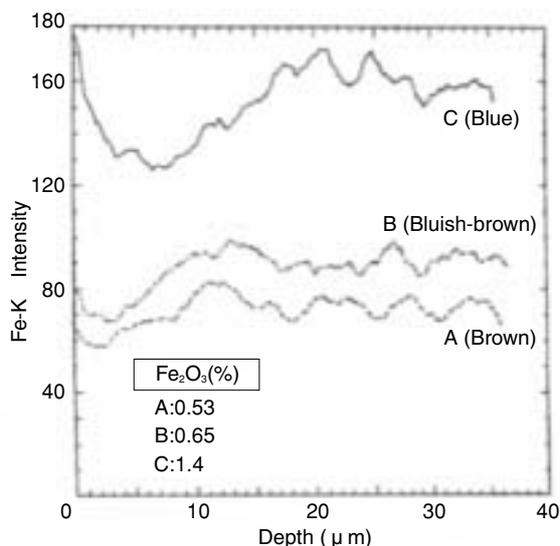


Fig. 4 EPMA depth profiles of Fe and Sn at the bare tin-side surface of the samples A, B and C.

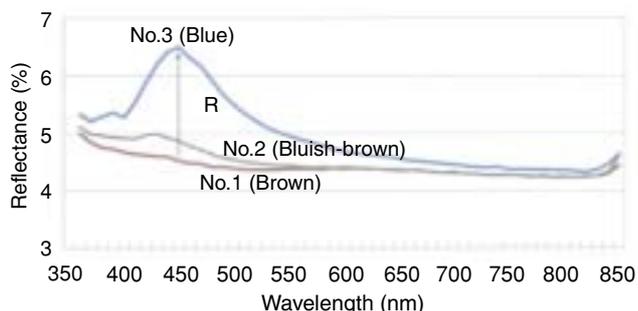


Fig. 5 Reflection spectra of the samples 1, 2 and 3.

Table 2 The Chromaticity and the Reflection Peak R of the Samples and the Size of Silver Colloid.

No.	Glass Substrate	Fe ₂ O ₃ (%)	Surface Sn	Color	R (%)	Ag colloid size (nm)*
1	A	0.53	++	Brown	0.14	6.5
2	B	0.65	+++	Bluish-brown	0.42	8.5
3	C	1.4	++++	Blue	1.67	15

*measured by XRD

射率を変化させ、外観が青白色（低反射率、分相粒子小）や乳白色（高反射率、分相粒子大）を呈する製品が工業的に造られている⁽⁴⁾。

これと同様に、本バスター発色においても、銀コロイド粒子径がある大きさ以上に成長すると光を散乱するようになり、それが450nm付近の反射率差として現われ、それが強いものほど（粒子径が大きいほど）“青味”が増すものと推察される。

3.2 焼成条件の影響

次に、バスター青色発色と銀ペーストが焼成される際のガラス中へのAg⁺イオン拡散量との関係について、ガラスをB (Fe₂O₃=0.65wt.%) に統一して調査した (Table 1のNo.4~13)。その結果、それらは焼成条件の違いにより茶色、青みがかった茶色、青色を呈した。その色調変動は、焼成温度と時間の両方、またはそれぞれの変化によって発現した。なお、黒セラペーストの種類やトップ面印刷による影響は、本実験の中では顕在化しなかった。

Fig. 6には、試料No.4 (茶色) No.8 (青みがかった茶色) No.9 (青色) におけるAg⁺イオン拡散挙動をEPMAで分析した結果を示す。Ag⁺イオン拡散量は、焼成条件の温度が高く時間が長くなるにしたがって増加する傾向が認められた。青色発色は、ガラス組成が同じであってもAg⁺イオン拡散量が著しく多い場合に引き起こされることがわかった。

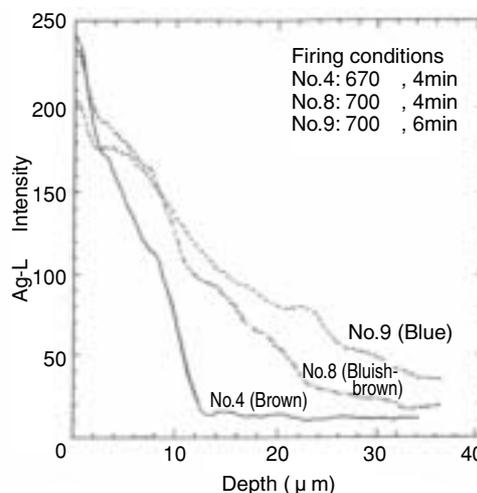


Fig. 6 EPMA depth profiles of Ag at the tin-side surface of the fired substrate.

3.3 青色発色と銀コロイド粒子径

同じガラス (B;Fe₂O₃=0.65wt.%) を用いて作製したTable 1のNo.4～13の試料について、X線回折法で求めた銀コロイド粒子径と Rの値との関係を調べた結果をFig. 6に示す。青色発色は銀コロイド粒子径10nm以上のNo.9、11、13で、それ以下の試料は茶色 (No.4、5) または青みがかった茶色 (No.6、7、8、10、12) であった。

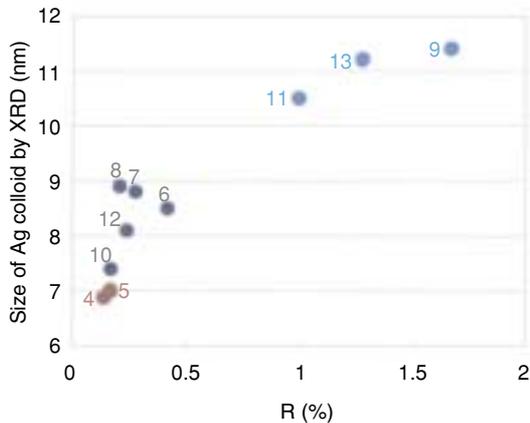
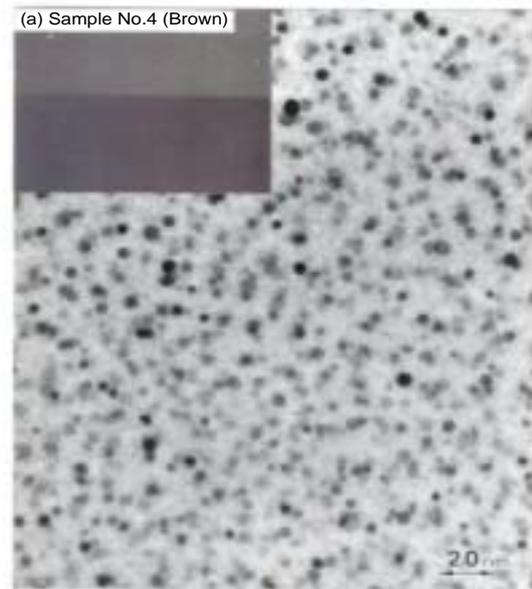


Fig. 7 Relationship between the reflection peak height R and the size of Ag colloid.

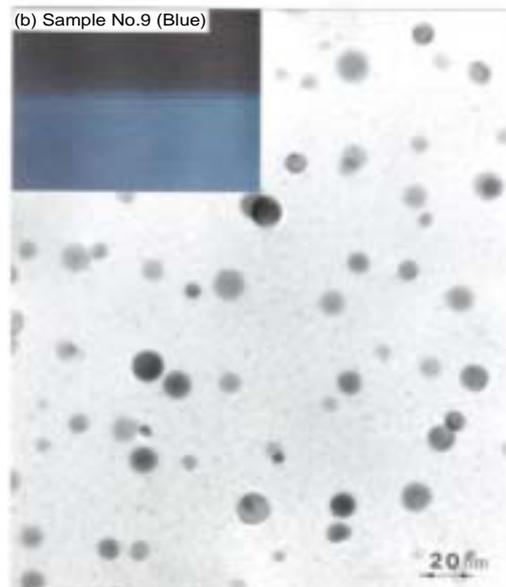
これら試料の代表として、試料No.4 (茶色) と No.9 (青色) を選択し、TEMによる銀コロイド粒子の直接観察を試みた。X線回折法で求めたこれら試料の銀コロイド粒子径は、No.4 (茶色) =6.9nm、No.9 (青色) =11.4nmである。TEM観察結果をFig. 8に示す。写真中の銀コロイド粒子径を可能な限りの点数測長してX線回折法と比較した。

茶色試料は、比較的小さな粒子が密集した状態で平均粒子径=4.1nm、青色試料はほとんど独立した大き目の粒子が分散した状態で平均粒子径=8.7nmと求められた。TEM観察平均粒子径とX線回折法で求めた粒子径には良い相関が認められた。Fig. 9に典型的な銀コロイド粒子 (TEM像中央部) の電子線回折パターンを示す。単結晶であることを示すスポット・パターンが確認された。

なお、Fig. 8のTEM像を比較すると、銀コロイドの存在量としては茶色試料の方が顕著に多いように見えるが、Agの拡散量はFig. 6に示したとおり青色試料の方が多い。今回の試料作製では、観察部位すなわちガラス表面からの深さが両者で揃っていないため、見掛け上の銀コロイド存在量の逆転が起こっているものと考えられる。



D_{XRD}=6.9nm D_{TEM}=4.1nm



D_{XRD}=11.4nm D_{TEM}=8.7nm

Fig. 8 TEM image of the silver colloid.

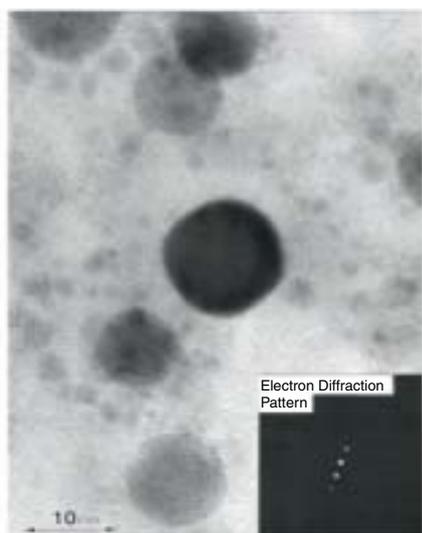


Fig. 9 UHR-TEM image of the silver colloid.
(b) Sample No.9 (Blue)

3.4 銀コロイド生成機構の考察

Fe₂O₃含有量の異なる3種のガラスや、同一のガラスで焼成条件を変えた実験を実施した結果、青色発色はスズ浸入量の多い高鉄含有ガラスほど起こりやすく、ペースト焼成温度が高温で時間も長いほど（供与熱量が多いほど）顕在化することが確認された。

この要因は、共に銀コロイド粒子の粗大化と考えられ、その機構は次のように考察される。

高鉄含有ガラスでは相対的に還元種Fe²⁺が多い上に、さらに多量に浸入して来たスズ中のSn²⁺が加わるため、ガラス中に拡散して来たAg⁺イオンの還元（Ag⁺とSn²⁺、Fe²⁺との酸化還元反応でAg⁰となる）が促進され、銀コロイド〔(Ag⁰)_n〕生成も速まり、その結果としてコロイド粒子が粗大粒子に成長しやすい。一方、高温・長時間の焼成条件下では、ガラス中へ拡散するAg⁺イオンの量が顕著に増加するため、還元種との反応で生成するAg⁰も多量となる。銀コロイドはAg⁰がn個凝集したものであり、Ag⁰同士が密に隣接した環境では多数のAg⁰がコロイド形成に加わるため、粗大コロイド粒子が生成するものと考えられる。

3.5 青色発色の指標

工場などでのリアガラス試作評価や製造ライン品質管理の一環として、バスパー発色の青色度を評価する方法についても検討した。その結果、拡散照明垂直受光方式の色彩色差計で得られる色度b値が、Fig. 10に示すとおり約450nmにおける反射率の極大値 Rと良好な相関を示すことが確認された。したがって、この色度b値を採用すればバスパー発色の充分な管理・評価が可能と考えられる。

Fig. 10より、青色発色の閾値としてはb値 = -1.5ないし -2.0が適当と思われる。

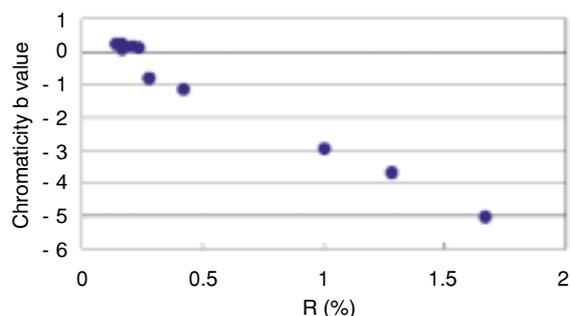


Fig. 10 Relationship between the chromaticity b value and the reflectance R.

4. 結 言

本報告では、黒セラペーストと銀ペーストが重ね塗りされた自動車リアガラスのバスパー部での異常青色発色現象の要因究明のため、ガラス組成（バルクFe₂O₃量と表面スズ量）や焼成条件（温度と時間）をパラメータとしたモデル実験で得られた通常の色度と青色発色試料を用いて因子解析を行った結果について述べた。

青色発色はスズ浸入量の多い高鉄含有ガラスほど起こりやすく、ペースト焼成温度が高温で時間も長いほど（供与熱量が多いほど）顕在化することが確認された。この青色発色は、基板ガラス内表面近傍Ag拡散層中に生成した銀コロイド粒子の粗大化による光の散乱によって顕在化する現象と推定された。

また、青色度については、約450nmにおける反射率の極大値 Rで定量的評価が可能であり、品質管理的には色彩色差計で得られる色度b値が、その指標となりうることも明らかにした。

バスパー青色発色防止対策としては、黒セラペーストへの還元剤添加によるガラス中へのAg拡散抑制⁽⁵⁾のほか、使用素板におけるスズ量管理（選別使用）、曲げ強化炉の温度・タクト管理などが重要と思われる。

- 参考文献 -

- (1) K.F.E.Williams et al., *I.C.G. XVIII Proc.*, **B7** (1998)
- (2) A.Van Geelen, *Silicate Industriels*, 35 (4), 93 (1970)
- (3) P.Scherrer, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, **2**, 96 (1918)
- (4) 亀井文夫ら, 旭硝子研究報告, Vol.37, No.2, 299 (1987)
- (5) 真鍋恒夫, 千葉次郎, 市倉栄治: 特開平4-325441.