

超極薄板ガラスの強化法

(一社) ニューガラスフォーラム つくば研究室

田 中 修 平

Toughening technology of ultrathin glass

Shuhei Tanaka

New Glass Forum, Tsukuba Research Laboratory

1. はじめに

ディスプレイ、太陽電池、小型電子機器などの分野で、現製品に使用されているガラスより更に薄い超極薄板ガラスが要望されている。これら機器の市場規模は、例えばディスプレイ市場は現在10兆円、その内の中小型ディスプレイ市場は約3兆円で平成30年までに約6兆円に拡大すると予測されている。

これらの大きな市場で需要がある厚み0.5 mm以下の超極薄板ガラスを強化する技術、特に本稿で述べる厚み0.15 mm以下の強化技術が求められている。

本報では、強化技術として、現在使用されている物理強化法や化学強化法とは全く異なった新しいレーザー照射強化法、イオン注入強化法について記す。与えられた紙面の枚数上、レーザー

照射強化法に関しては旧国家プロジェクトの紹介にとどめる。イオン注入強化法は原理的にガラスの厚みに依存せず、ハンドリングが可能であれば1 μ mでも強化可能である。ニューガラスフォーラムでは、0.15 mmから7 mmのガラスで、その強度向上を確認し、製造コストも物理強化法並以下とみられる強化技術の基本開発が終わっている。

また、特記すべきこととして、強度向上率が強化前に比べて数倍の改善結果である数百MPaを遥かに超える強度のものも観察されておりその信憑性の確認作業を行っている。何れにしろ、今までに強化ができなかった超極薄板ガラスの強化が可能になったことは確かである。また、従来の強化強度よりも大きなものが得られる可能性があることは間違いないものと考えられる。更に、理論強度に近づけられる可能性を秘めているものとも考える。

2. レーザ照射によるガラスの強化法

フェムト秒レーザーを使用してガラスの強度を

向上させる実験が2001年から2006年に旧「ナノガラス技術」国家プロジェクト（以下、国プロと略す。）の1テーマとして実施され、その原理確認がなされた。その詳細については、プロジェクトの報告書や出版物に報告されている [1]。

また、このデータを参考にレーザによるガラスの強化をより川下に向けて進めた例として、「ディスプレイ用高強度ナノガラス」国プロがある。その事業原簿と事後評価資料にその詳細が報告されている [2, 3]。

これらのプロジェクトで得られた強度向上は2倍程度であるが、これらは原理確認の結果とみていただきたい。「ナノガラス技術」国プロに引き続き2006年から2011年に実施した「三次元光デバイス高効率製造技術」国プロで得られた異質相形成技術を使用すれば更に強度が改善され、高速強化処理による低コスト化が実現し、後述のイオン注入強化法とは異なった特徴をもつ強化手法として育つものと考えられる。

3. イオン注入によるガラスの強化法

ガラスの表層部に存在し、その強度を劣化させる Griffith's Flaws と呼ばれる傷をイオン注入により消滅させることでガラスの強度を向上

させる技術を以下に記す。

イオン注入によるガラスの表面改質は30年以上も前に研究された。当時の研究で使用されたイオン量では改質に多大な時間がかかり市場での要求に比べて2~3桁のコスト高になる。また、強化製造に使用される汎用的なイオン注入装置は加速電圧が100 keV程度で、その注入深さはおよそ100 nmと浅く、表面から10数 μm の深さまで侵入していると考えられる傷の修復は不可能とみられる。

そこで、3つの課題、課題1「3.1.1 傷修復法」、課題2「3.1.2 深い傷の修復法」、課題3「3.1.3 低コスト化に関する考察」を次に記す。

3.1 イオン注入による強化

3.1.1 強化原理

ガラスに単独のイオンや複数のイオンを注入しガラス中でこれらを反応させて物質を合成できること、およびガラスの構成原子と注入イオンとを反応させることができることが筆者等により確認されている [4, 5]。これらの実験例の一部を図1に示した。図において、窒素原子イオンとシリコン原子イオンを注入することによりガラス中で窒化シリコンが合成されていることがXPSスペクトルより分かる。また、リン

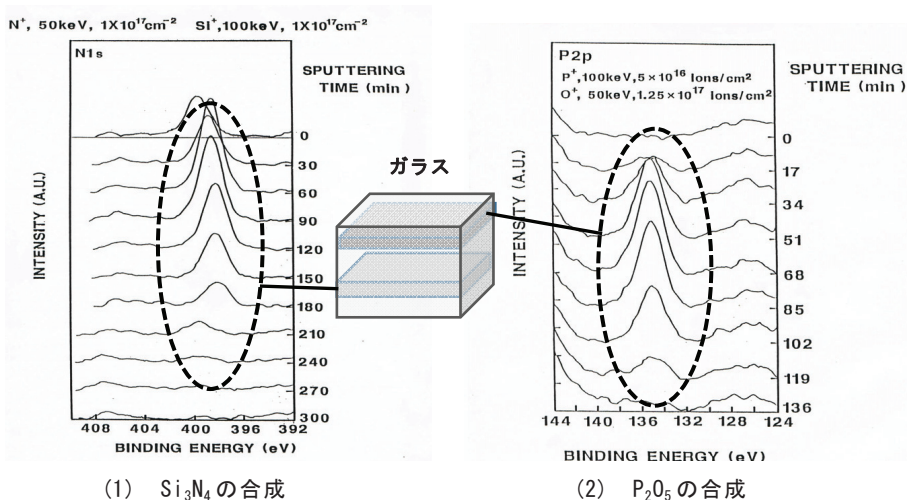


図1 ガラス中で合成した Si₃N₄ と P₂O₅ の XPS スペクトル [4, 5]

イオンと酸素イオンを注入することにより、同様にリン酸が合成されていることが分かる。ここでは示していないが、窒素イオンのみを注入するとガラス中のシリコンと反応し酸化シリコンが形成されること、およびリンのみを注入するとガラス中の酸素と反応してリン酸が合成されることが分かっている [4&5]。

したがって、ガラス強化の場合には、注入イオンのもつ強力なエネルギーにより傷部分およびその周辺部のガラス構成原子・分子の結合状態が変調を受けてそれらの結合強度が平均化され、傷を消滅させることができると考えられる。ガラスに注入されたイオンとガラスの相互作用において、特に傷との相互作用に関してはその詳細は分かっていない。これには、陽電子消滅法 (PALS) [6] での評価が期待できる。

3.1.2 深い傷の修復

傷のガラス表面からの深さは、数 10 nm から数 μm とも言われているが、定かでない。ガラスに注入されたイオンの侵入深さはイオン種によるが 100 nm 程度であり、深さが 100 nm を超える傷の修復は不可能と思える。

以下において、注入イオンにより深さ 100 nm 以上の傷を修復できる可能性と実際に 100 nm 以上までイオンが侵入していると思われる

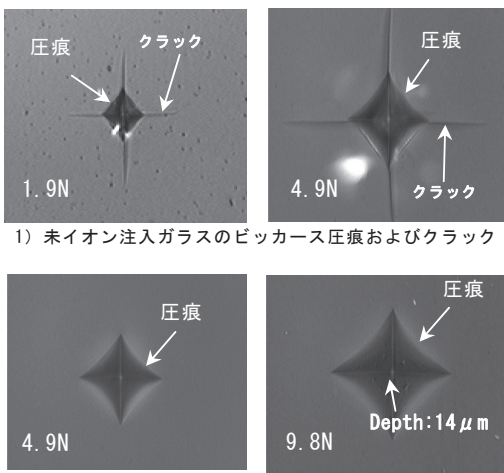


図2 イオン注入ガラスのクラック伸展阻止機能 (ピッカース試験による観察)

実験事実を記す。

ガラス表面に注入されたイオンは進行を妨げない原子の存在しない場所を選んでガラス内部に侵入すると考える。結晶にイオン注入する場合にも同様のことが起こる。その最たる現象がチャネリング効果で、原子との衝突確立の少ない結晶軸に沿った原子の密度の低い場所を選んでイオンが奥深くまで到達する現象である。イオンの進行方向により原子密度が大幅に異なり、数十倍以上もイオンの侵入深さが異なる。結晶ではないガラスの場合にも同様のことが起こっていると考える。特に、原子・分子との相互作用の少ない傷の場所を選んで奥深くまで侵入すると考える。したがって、傷の存在するガラス中ではイオンの侵入深さは 100 nm 程度ではなく、傷による原子・分子の結合間距離の長い場所を選んだ侵入進路を取り、すなわち真空を進むかのようにガラスの奥深くまで注入イオンが進行するものと考えられる。実際にイオンをガラスに注入し、間接的にその深さを確認した実験例を図2に示した。図において、1) はイオンが未注入の場合で、ピッカース試験で加圧と同時にクラックが瞬時に発生する。2) はイオンを注入したガラスの場合で、クラックの発生はなく、その深さは 14 μm で、上記のイオンの侵入深さ 100 nm を遥かに超えるもので、1時間の加圧でもクラックが発生しないことも確認されている。したがって、傷の修復にイオンは 14 μm 以上も侵入していることになる。

3.1.3 低コスト化

イオン注入技術は各種半導体デバイスの製造に使用されている。例えば、超 LSI、発光素子、液晶パネルに内蔵されている Si 半導体の製造には不可欠の技術であり、この技術なくしてこれらのデバイスはその機能を発揮できない。

3章の冒頭に記したように、この技術をガラスの強化に適用するには大きな三つの課題がある。その一つは、3.1.1で述べた傷とイオンとの反応である。二つ目の課題は、3.1.2で述べ

た注入深さと傷の深さに関するものである。最後の一つは、如何にして強化コストを下げるかである。コストを下げるためには、注入するイオンの量を下げ、処理時間を短縮しなければならない。これを実現するには、従来のガラスの表面改質の実験で一般に使用されている注入量を2~3桁下げる必要がある。従来の実験では、おおよそ $5 \times 10^{16} \sim 5 \times 10^{17} / \text{cm}^2$ のイオンを注入し表面改質を行っている。この場合、コスト概算としては、10,000~100,000円/ m^2 である。

これを2~3桁下げることが可能かどうかの検討結果を次に記す。

簡単のために組成が単純な石英ガラスで、イオン注入量を如何にして低減するかを検討する。図3に SiO_2 の表面密度を示した。これらの数値はガラスの組成により10~20%程度異なるが検討目的にはほとんど影響を与えない。

イオンの注入深さを100nmとし、ガラスの平均分子間距離を0.357nmとすると、表層部100nmの領域では 2.20×10^{17} 個/ cm^2 の分子が存在する。この数値は上述の改質に必要な注入量の $5 \times 10^{16} \sim 5 \times 10^{17} / \text{cm}^2$ に概略一致するが傷の修復にはこれだけの数量のイオンが必ずしも必要でないことを以下に記す。

ここで重要な点は、二点あり、一点目は注入するイオンのエネルギーが100keVと最大でも10eV程度とみられる原子分子の結合エネルギーに比べて非常に大きい。二点目は傷部分の原子分子の結合エネルギーをどのように考える

かであるが、傷周囲の原子分子の結合エネルギーに比べて小さく原子分子間に間隙ができていると考える。Griffith's Flawsの場合には、平均的には10%程度の結合エネルギーの低下であろうと仮定すると、概略この低下エネルギーを付与すれば原子分子の結合状態が変化すると考えられ、100keVの注入エネルギーを持つ1個のイオンは 10^5 個の傷分子の結合を操作できる。したがって、1個の注入イオンは、35.7 μm の深さまで侵入することができる。この値は、図2で示した実験結果から見て納得のいく値である。更にこの現象は、1個のイオンで表面から見える1個の傷を修復できることと同一であり、ガラスの表面に表れる分子の数が図3から分かるように $7.85 \times 10^{14} / \text{cm}^2$ であり、表面が全て傷としてもこの数量のイオンを打ち込めば傷の修復が可能であることを示している。現在、得られている実験データとして $2.5 \times 10^{13} / \text{cm}^2$ の注入量でも強度が向上する。この数値はガラス表面に表れている総分子数の3.2%に相当する。また、従来の注入量に比べて3~4桁低い値である。したがって、100円/ m^2 以下での強化も可能であることを示している。

3.2 イオン注入強化の特徴

イオン注入による強化の特徴は、厚みに関係なく強化ができ、従来の強化法よりも強度の向上を期待できる。例えば、厚み0.15mmのガラスの強化法は現在見当たらないが、イオン注入による強化法で、平均曲げ強度で5倍以上の強度向上を確認している。更に、イオン注入による強化法のうち新しく開発した強化法で10GPaを超えていると考えられるのもできており、その確認を行っている。他の厚みに関係のない例として厚み7mmのガラスの強化ができた実績である。

イオンによる強化の特徴を表1に示す。表の補足説明を次に記す。

②板厚無依存：イオン注入による強化法は、一般に予想されるイオンのガラスへの注入深さが

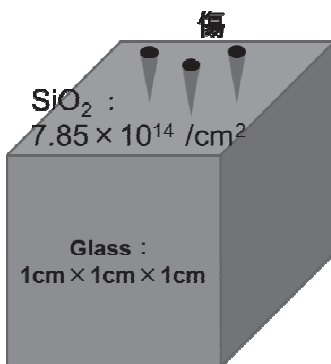


図3 石英ガラスと傷

表1 イオンによる強化技術の特徴

- ①低温プロセス（室温）
- ②超薄板から厚板まで（ $\geq 0.01\text{mm}$ ）
原理的には、 $1\mu\text{m}$ でも可
（ $0.15\sim 7\text{mm}$ の実績）
- ③完全ドライプロセス
化学薬品は不要で環境にやさしい
- ④ゼロ膨張ガラスの強化可能（実績有り）
- ⑤ガラス種に無依存
- ⑥部分強化も容易
- ⑦表面の凹凸などの形状にも適用可
- ⑧強化コストが安価

100 nm 程度であることから通常の mm オーダの厚みのガラスの強化はできないと考えられてきた。3.1.2 で示したようにそうではないことが証明でき、実際に 7 mm の厚板ガラスの強化が可能なが確認されている。

④、⑤硝種無依存：従来法とは異なり、ゼロ膨張ガラスや結晶化ガラスに適用できることが実験で照明された。ただし、全ての硝種の条件出しが済んでいないが、その依存性は少ないとみられる。

⑧低強化コスト：従来の表面改質に必要なイオン注入量に比べて数桁少ないイオン注入量で強化できることを理論・実験から証明でき、それにより強化コストが十分に低いことを確認できた。

3.3 今後の課題

製造用イオン注入装置がらみの開発が必要になることが予想される。例えば、超極薄板ガラスにイオン注入する場合、ガラスのハンドリングが問題になるであろう。また、絶縁体であるガラスに電荷をもっているイオンを注入する技術を、すなわちチャージアップを防ぐイオン注入技術の開発も重要になるかもしれない。勿論のこと、チャージアップを防ぐ技術は既に開発

されているが、ガラスにイオン注入する場合には特別な開発が必要になるかもしれない。イオン注入強化技術の更なる向上のために、新規アイデアを現在実験中であり、その成果が見えつつある。

4. 今後の展開

従来手法とは大きく異なる強化法は既存技術が浸透しているガラス製造業の分野にはなかなか入っていけない。従来技術では強化できない厚みが $10\sim 150\mu\text{m}$ の超極薄板ガラスの強化技術をどのように普及させるかを考えながら今後の研究開発を進めていきたい。皆様のご協力をお願い致します。

参考文献

- [1] 平尾一之, 田中修平, 西井準治, “機能性ナノガラスの最新技術と応用”, p. 113-132, シーエムシー出版 (2003/12)
- [2] 「デバイス用高機能化ナノガラスプロジェクト」事業原簿
<http://www.nedo.go.jp/content/100091958.pdf>
- [3] <http://www.nedo.go.jp/content/100092098.pdf>
「ディスプレイ用高強度ナノガラス」プロジェクト第1回事後評価分科会説明資料
- [4] Formation of buried oxynitride layers in silica glass by ion implantation, Journal of Applied Physics 1 October 1990, Vol. 68, No. 7, pp. 3212-3220
- [5] Formation of phosphosilicate glass layers in glasses by ion implantation, Nuclear Instruments and Method in Physics Research B 59/60 (1991) 1324-1327
- [6] Maekawa, M. et al., Development and Application of Positron Microprobe, 17th Iketani Conference “Doyama Symposium on Advanced Materials”, Transactions of the Materials Research Society of Japan, Tokyo, Japan, vol. 33, issue 2, 2008, p. 287-290.