

イオン注入—物理的手法によるガラスの表面改質と高機能化

工業技術院大阪工業技術試験所 速水 諒三

Surface modification of glass by ion-implantation and coating

Ryozo Hayami

Government Industrial Research Institute, Osaka

1. イオン注入

イオン注入装置は開発初期にはイオン電流も小さく、半導体の製造のために基板に微量の不純物を注入するのが目的の主な物であった。しかしその後電流の大きな装置が作られるようになり、金属や非金属材料の表面に大量のイオンを注入して硬さや耐摩耗性など機械的性質の向上や屈折率などの光学的性質の変化、耐食性など化学的性質の改善を図ることが可能になってきた。

ガラスに対するイオン注入の研究例は多いとは言えないが、注入による欠陥の生成や注入イオンの分布など基礎的なものから、最近では物理的、化学的特性の向上や光学的、電気的に新しい機能を付与しようとする応用研究も増えつつある。

1) 装置の概要

イオン注入装置の概要を Fig. 1 に示す。イオン源で発生した陽イオンは、加速管で KeV から MeV に加速され、マグネットで選別されてからスキャナーを通してターゲットに衝突する。加速イオンはターゲットの中に、ある深さまで入り込む。

2) イオン注入の主な特徴

利点としては

- i) 基板に関係なく自由に不純物を導入することができる。
- ii) 非熱平衡プロセスである。溶解しない元素でも導入が可能であり、溶解する元素では溶解度以上に導入することができる。

iii) 導入する不純物元素の深さは基板に関係するが、拡散係数に依存せず、加速電圧によって制御することができる。

iv) 低温プロセスである。

v) イオン電流と照射時間によって、不純物元素の量を制御することができる。

不利な点としては

- i) 照射欠陥が多数発生する。
- ii) 装置が高価である。
- iii) 真空中での操作である。

3) 注入イオンの分布

加速イオンはターゲットに衝突後、ある深さにまで侵入してエネルギーを失い静止する。深さ方向に取った注入イオン濃度は理論的にはガウス分布を示す。SiO₂ に B を注入した時の注入深さ Rp 及び分布の広がり ΔRp を Fig. 2 に示す。

2. ガラスへの応用

1) イオン注入効果の基礎的研究

ガラスへのイオン注入効果の研究は 1970 年代から見られるようになり、微小硬度の増大、屈折率の上昇、歪みの発生、緻密化、光学スペクトルの変化、水との反応性の変化、表面付近の Na イオン濃度の変化、Na イオンの拡散の低減などが観察されている。これらはイオン注入時における欠陥の形成に主として起因し、注入イオン種にはよらないことが多い。Table 1 に注入効果に関わる従来の研究例をまとめて示す。

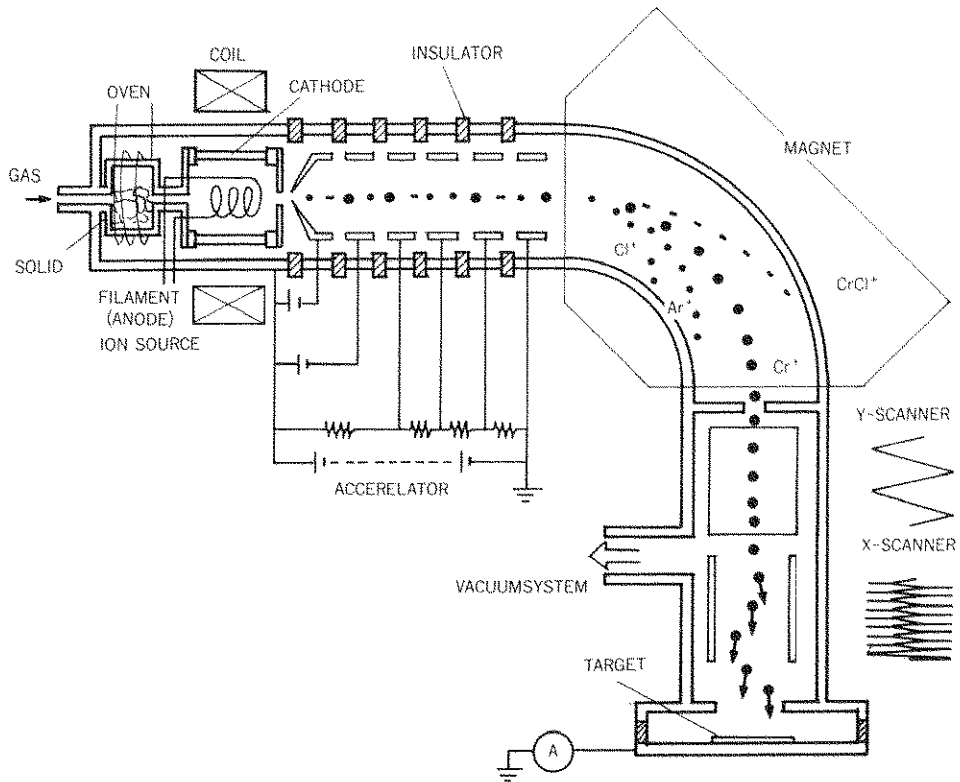


Fig. 1 Ion-implantation apparatus

2) イオン注入の応用研究

耐候性の向上や撥水性の付与を目的としての研究、線量計への応用、光導波路の作製などがある。Table 2 にこれらをまとめて示す。

撥水性の付与は自動車の窓ガラスなどを目標とするものである。例えば石英ガラスにFイオンを50 KeV、 $10^{17}/\text{cm}^2$ 注入した場合、水の接触角は注入前の 40° から 90° に増加する。またソーダ石灰ガラスにAlイオンを上と同条件で注入した場合は、接触角が 15° から 73° に増大する。

線量計への応用としては $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ガラスセラミックスにCuイオンを注入するものがある。イオン注入しないガラスセラミックスにX線照射した場合、これを加熱するとFig. 3の実線に示すように電子が放出される。Cuイオンを注入した場合には、この電子放出に加え、点線で示すように熱ルミネッセンスが観測され、放射線計測において2つの現象を同時に観測できるので、より安定した線量計となる。またイオン注入しないガラス

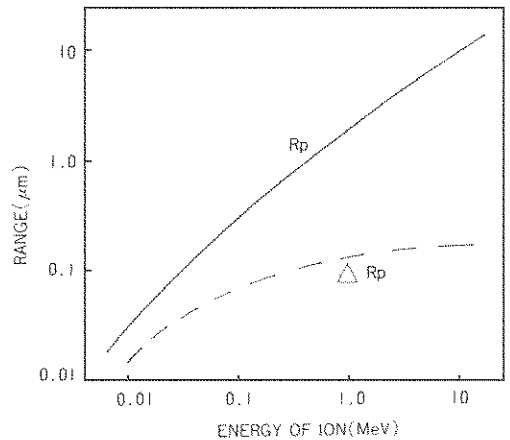


Fig. 2 Penetration depth and distribution of implanted ion. Ion: B^+ , Target: SiO_2

($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 95%, SiO_2 5%, Pt 0.01%) を結晶化した時、結晶に配向は見られないが、Cuイオンを注入したものでは注入表面に平行に結晶の配向が観察される。

Table 1 Fundamental researches of ion-implantation into glass

Subject	Glass	Ions	Conditions	Results	Ref.
Effect on optical spectrum	Spectrosil	Cr ⁺ , Mo ⁺ , Fe ⁺	160keV, 4μA/cm ² , 10 ¹⁴ ions/cm ²	Absorption is due to radiation damage.	1.
Defects and reaction with water	Corning 015	O ⁺	100keV, 10 ¹⁴⁻¹⁶ ions/cm ²	Defects HC ₁ and HC ₂ are formed. HC ₁ , HC ₂ react slowly and O ⁻ rapidly with water.	2.
Implantation effects	Silica glass Lead glass	B ⁺	150keV, 40μA/cm ² , 10 ¹⁵ ions/cm ²	Slight increase in hardness and refractive index.	3.
Implantation effects	Silica glass	N ⁺	25keV, 150μA/cm ² , 10 ¹⁴⁻¹⁸ ions/cm ²	Increase in microhardness then decrease after maximum value.	4.
Near-surface stresses	Soda-lime-silica glass	C ⁺ , N ⁺	45~100keV, 10 ¹⁶⁻¹⁷ ions/cm ²	Surface compressive stress.	5.
Compaction	Silica glass	H ⁺ , He ⁺ , O ⁻ , Ne ⁺ , Ar ⁺	50~500keV	Atomic-collision induced compaction is ion independent.	6.
Near-surface modification	Soda lime-silica glass	N ⁺ , Ne ⁺ , Ar ⁺ , Kr ⁺	35~200keV, 0.6μA/cm ² , 10 ¹⁶ ions/cm ²	Near-surface Na depletion	7.
Nucleation and crystallization	Lithia-alumina-silica glass	Ag ⁺	275keV, 200~300μA/cm ²	Crystallization was demonstrated after low-temp. or low-dose-rate implantation	8.
Mobility of sodium ions	Slice glass	As ⁺ , B ⁺ , P ⁺ , Ca ⁺	50~330keV 347~404°C	Na ion self-diffusion is strongly restricted.	9.

イオン注入によるガラスの屈折率変化の最も期待される応用は光導波路の作成である。Fig. 4はイオン注入により作成された光導波路を近接させることにより動作するオプティカルウェーブガイドカプラーである。(a)がハイブリッドタイプ、(b)がジャンクションタイプである。

Fig. 5にイオン注入による屈折率の変化を示す。Liイオンの加速電圧は300keVである。イオン注入量に比例して屈折率が単調に増加しており、この範囲内であれば屈折率の設計が容易に行える。Liの外、プロトン、He⁺、C⁺、O⁺、Ar⁺、Ti⁺、

Bi⁺などの注入が試みられているが、屈折率に及ぼす影響はどのイオン種についても殆んど同じである。したがって屈折率変化は組成の変化によるものではなく、イオン注入による欠陥生成の影響と考えられる。

Fig. 6にLiイオンを注入した熔融シリカの屈折率のアニーリング挙動を示す。200°Cで屈折率は元の値に戻る。

3) 高加速イオン注入による屈折率変化

MeV注入器を用いて熔融シリカにB⁺を注入した時の屈折率変化をFig. 7に示す。加速エネルギー

Table 2 Application of ion-implantation to glass

Subject	Glass	Ions	Conditions	Results	Ref.
Weathering	Lead glass	N ⁺	40keV, 500~1000μA/cm ² , 10 ¹⁵ ~10 ¹⁸ ions/cm ²	Extraction of K decreased.	10.
Near-surface nucleation and crystallization	Lithia-alumina-silica glass	Au ⁺	285keV,0.5μA/cm ² , 10 ¹³ ~10 ¹⁶ ions/cm ²	Implanted Au formed particles which constituted sites for precipitation.	11.
Water repulsion	Soda-lime, borosilicate, silica glasses	(F ⁺ ,Ce ⁺ ,Br ⁺) Al,Ti,Y,In, Bi,Ce	50~400keV, 10 ¹⁷ ~10 ²⁰ ions/cm ²	Contact angle of water increased.	12.

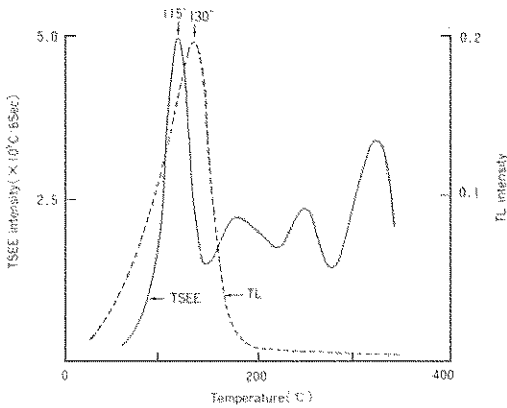


Fig. 3 Electron emission and thermoluminescence of Cu-implanted glass-ceramics dosimeter

ギーは0.75及び1.5 MeVである。図から分るように、注入量の大きい方が、また注入エネルギーの小さい方が、屈折率をより大きく変化させる。エネルギーが小さい場合には表面だけに変化が起こるので、その分、変化が大きい。

表面付近の破断面模様のSEM観察からも、1.5 MeVの注入では0.75 MeVよりもガラスに及ぼす影響が深いことがわかる。したがって単位体積に蓄積されるエネルギー量は1.5 MeVの時よりも0.75 MeVの時の方が大きいと考えられ、それに伴って屈折率変化も大きくなったと理解される。破断面において、0.75 MeVの場合、特徴は認められないが、1.5 MeVの場合は割れ面模様に規則性があり、またイオン注入がガラス表面に均一に行われているにもかかわらず、変化は不均質であり、つらら状に伸びてその先端がはね返ったよ

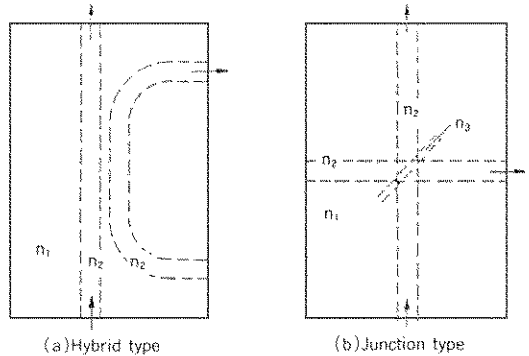


Fig. 4 Optical wave guide coupler

うになっている所もある。

高加速イオン装置はまた、宇宙船に搭載する太陽電池のカバーガラスの透明度の経年変化の加速試験にも用いられる。

3. 紫外線用光学多層膜¹³⁾

レーザー技術は近年進展を続け、短波長化、高出力化もめざましい。ところで高エネルギー密度レーザーを有効に利用するためには、レーザーシステムを構成する光学部品の開発が不可欠である。多くの光学部品の表面には誘導体多層膜が蒸着されており、反射防止、偏光素子、反射鏡などの役割を果たしているが、これら多層膜はレーザー誘起損傷を受け易い、損傷発生の原因として、レーザー光電界による絶縁破壊、多光子吸収による電離、不純物吸収等が挙げられ、紫外レーザー用光学多層膜の開発については、波長が短くなるにつれて、レーザー耐力が低下するという問題がある。

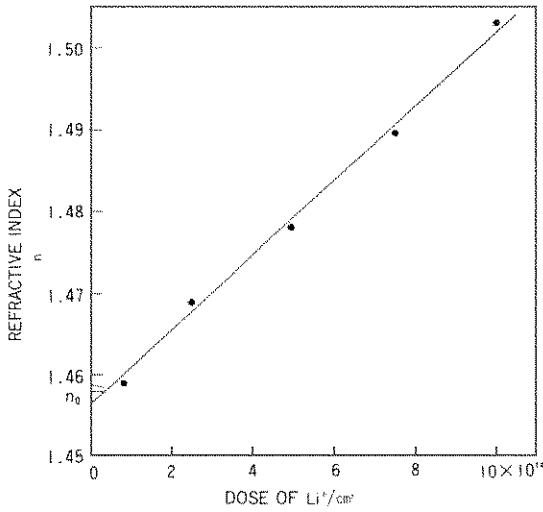


Fig. 5 Refractive index change by Li ion-implantation.

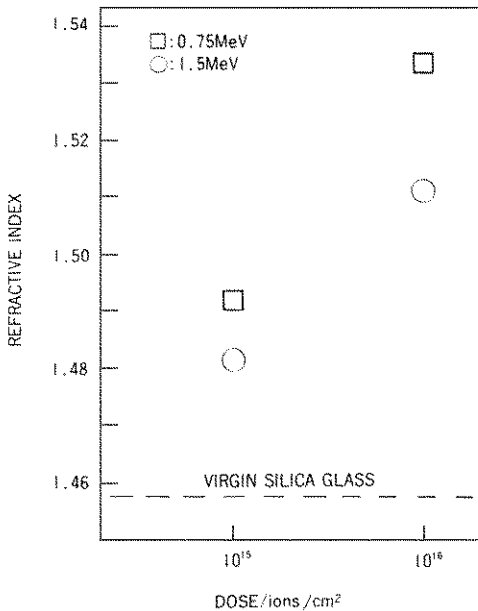


Fig. 7 Refractive index of B ion-implanted silica glass

光学多層膜の高耐力化に関する検討項目を Table 3 に示す。高耐力化のためには基板の吟味が必要であり、特に反射防止膜ではレーザーが基板に入って行くので、表面粗さや表面状態に注意を払う必要がある。

レーザー耐力の目標値は、波長、パルス幅で異

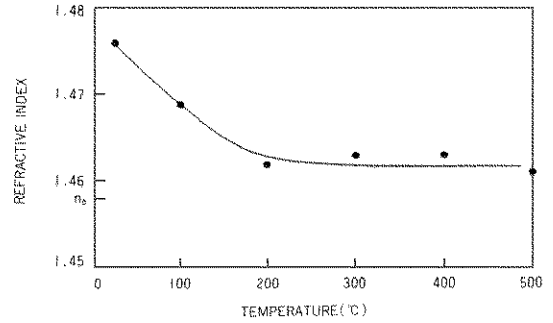


Fig. 6 Change of refractive index of ion-implanted glass with temperature.

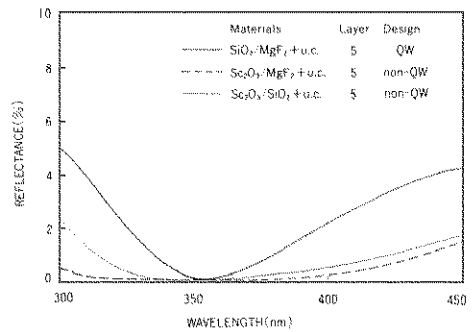


Fig. 8 Spectral reflectance of various types of AR coating u.c.: SiO₂ undercoat with $\lambda/2$ thickness.

るが、3 ω 光 (波長約 350 nm) で 3 J/cm² を超える必要がある。

多層膜は真空蒸着法で作製されるが、紫外レーザー用多層膜では通常の光学多層膜に比べて各層の膜厚が薄く、したがって一層精度良く膜厚を制御する必要がある。

1) 反射防止膜 (AR 膜)

反射防止膜の効果は薄膜材料や基板によっても異なるが、石英基板上に 3~5 層積層すると反射防止することができる。さまざまな膜構成を持つ反射防止膜の分光反射特性を Fig. 8 に示す。このうち、SiO₂/MgF₂ 5 層膜は反射防止の帯域は狭いけれども、最も高い損傷しきい値を有している。また Sc₂O₃ を含む反射防止膜は反射防止の帯域が広い。いずれの膜についても設計通りの波長で反射防止ができており、精度は 355 ± 5 nm である。

膜のレーザー耐力についての結果を Fig. 9 に

Table 3 Factors of durability of optical coatings

Substrate	Material,surface roughness,cleaning
Coating	Combination of coating material, undercoat,overcoat
Deposition	Controll of coating thickness,optimization of deposite conditions

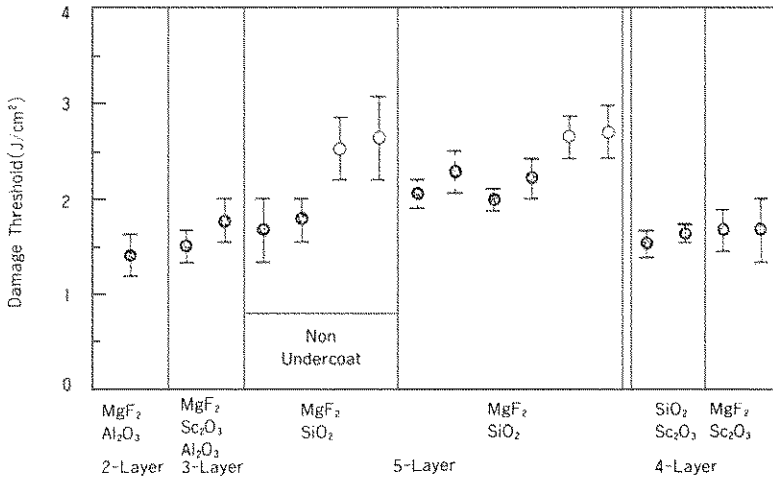


Fig. 9 Laser induced damage threshold of various types of AR coating.

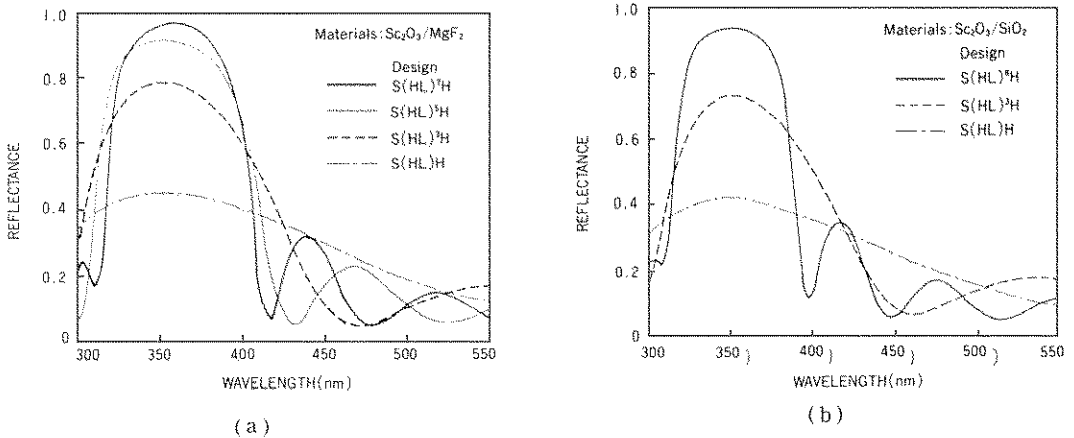


Fig. 10 Spectral reflectance of various types of HR coating.
S: Substrate, H: Sc₂O₃, L: MgF₂ in (a) and SiO₂ in (b).

示す。アンダーコートはSiO₂のλ/2膜である。種々の膜の中ではMgF₂/SiO₂ 5層膜のレーザー耐力が最も高い。Sc₂O₃を用いると反射防止帯域が広がるという利点はあるが、レーザー耐力は2

J/cm²を超えない。

2) 高反射膜 (HR 膜)

基板の上にλ/4の膜厚の高屈折率材料と低屈折率材料を交互に積層すると高反射膜を作ることがで

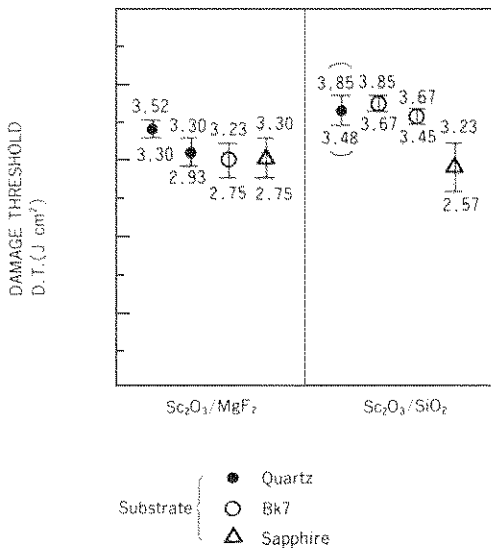


Fig. 11 Laser induced damage threshold of various HR coatings.

きる、材料の屈折率の差が大きいほど、少ない層数で高い反射率が得られ、高反射率を示す帯域も広くなる。Fig. 10 に $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{MgF}_2$ 膜と $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 膜の分光反射特性を示す、 $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{MgF}_2$ 膜の方が少ない層数で高い反射率が得られるが、石英基板上ではこの膜はひび割れが生じる。そしてひび割れのあるところではレーザー誘起損傷を受け易い。

高反射膜のレーザー耐力の測定結果を Fig. 11 に示す。おおむねレーザー耐力は 3 J/cm^2 を超えており、一応満足すべき結果と言える。多層膜のレーザー耐力向上のためには、なお体系的な検討が必要である。

参考文献

- 1) J. D. Stark, *J. Non-Cryst. Solids*, **95 & 96** (1987) 685
- 2) A. I. MacGregor, *ibid*, **102** (1988) 30
- 3) Wang Chengyu, *ibid*, **71** (1985) 397
- 4) Wang Chengyu, *ibid*, **52** (1982) 589
- 5) P. J. Burnett, *J. Mat. Sci*, **20** (1985) 4624
- 6) E. P. EerNisse, *J. Appl. Phys.*, **45** (1974) 167
- 7) P. Polato, *J. Am. Cer. Soc.*, **70** (1987) 775

- 8) G. W. Arnold, *J. Appl. Phys.*, **48** (1977) 1488
- 9) V. E. Richter, *Glastech. Ber.*, **58** (1985) 59
- 10) Wang Chengyu, *Diffusion and Defect Data*, **53-54** (1987) 483
- 11) G. W. Arnold, *J. Appl. Phys.*, **46** (1975) 44. 66
- 12) 大脇健史, 特開昭 63-134537
- 13) 佐藤義幸, 真空, 3月号 (1989)

〔筆者紹介〕



速水 諒三 (はやみ りょうぞう)
 昭和30年3月 京都大学工学部修士卒
 30年4月 大阪工業技術試験所入所
 高温材料研究室長, 研究企画官, 第4部長を経て
 58年12月 所長
 平成1年3月 所長辞職, 大工試験顧問
 1年4月 ㈱イオン工学センター顧問

Abstract

The use of ion-implantation improves the surface properties of glasses. Although experiments of ion-implantation into glasses are not so many, it was reported that ions implanted into glass brought about changes in the optical spectrum, chemical durability, microhardness, refractive index, near-surface stress, nucleation and crystallization, diffusion of sodium and contact angle of water. One of the most important application is the formation of optical wave guide in glass plate.

Development of the optical coatings with high damage threshold is a key factor for the effective utilization of high energy density laser. Current researches on the construction of low reflectance and high reflectance multi-layer coatings for UV laser are presented.