

イオン注入による重金属フッ化物ガラスの表層改質

Singapore Institute of Standard and

Industrial Research 戴 義生



Surface Modification of Heavy Metal Fluoride Glass by Ion Implantation

Yisheng Dai

Singapore Institute of Standard and Industrial Research

Abstract

A typical fluorozirconate glass was implanted with Ar^+ , N^+ and O^+ ions. The samples implanted at 15 keV to 2×10^{17} ions/cm² were characterized with optical spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray diffraction, scanning electron microscopy and room temperature water corrosion test. The surface of Ar-ion implanted glass was depleted with fluorine and enriched with zirconium metallic precipitation. Together with F depletion, N-ion implantation to the glass induced formation of zirconium nitride, which is strong against water corrosion. The surface of O-ion implanted glass remained considerable amount of fluorine and zirconium existed as oxide. It showed little change in optical transmission but excellent water resistance. High performance water protective layer on the glass can be prepared by O-ion implantations with low energy and high dose.

イオン注入法は真空中で加速したイオンを基板材料に照射し、運動エネルギーをもつ入射イオンと基板の物理・化学的反応を利用し材料表層を改質する手段である¹⁾。

イオン注入は非熱平衡の物質添加方法であり、化学反応の限界に関係せずに基板と添加粒子を自由に選択することができる。この特長は、他の方法では不可能な新しい表層材料の開発に適している。また同法はイオンの種類、添加量および空間分布に対する優れた制御性をもち、素子化技術への応用に有利である。これらの特長から、半導体

以外にも様々の応用が期待され、金属材料などに對し、付着性のよい耐摩耗、耐侵食性の改質層の創製に成功している²⁻⁴⁾。

光学材料として重要な役割をもつフッ化物ガラス⁵⁾の応用にとって、適切な表層処理による耐水性の改善は急務である。さらに機能化などイオンビーム技術の将来展開に、加速したイオンを当てたガラス表面の特性変化および反応機構に関する基礎的情報の収集が必要となっている。しかし、ガラス材料へのイオン注入の研究はまだ少ない。さらに、フッ化物ガラスを対象とするイオン注入表層改質及び応用の研究はまだ行われていない。

本報では、イオン照射による代表的なフッ化物ガラス表面の物理・化学反応に関連する特性変化

Singapore Institute of Standard and Industrial Research(SISIR)

1 Science Park Drive, Singapore 0511

Table 1 Conditions of ion implantation

energy (keV)	dose (ions/cm ²)				
	2E17=2×10 ¹⁷				
Ar ⁺	5	2E17			
	10	2E17	5E17		
	15	2E17*	5E17	1E18	
N ⁺	5	2E17			
	10	2E17	5E17		
	15	2E17*	5E17	1E18	
	100	2E17			
O ⁺	5	2E17			
	7.5	2E17			
	10	5E16	1E17	2E17	5E17 1E18
	12.5	2E17			
	15	2E17* 5E17 1E18			
	30	2E17			
	50	2E17			
		2E17			
		2E17			
	100	2E17			

*Evaluated and Characterized in Section 3.1

の基礎データを収集し、反応の機構を究明し、耐水性保護層を創製する新しい手法を検討する。

2. 実験方法

2.1 ガラス試料の調製

本研究に用いたガラスは、ZBLANといわれ、モル組成は53ZrF₄-20BaF₂-4LaF₃-3AlF₃-20NaFである。高純度フッ化物試薬を上記のモル比で混合し、炭素のつばに入れ窒素雰囲気中で溶解、成形し、均質のガラス円盤を作製した。ガラスを転移温度付近に徐冷した後、自動研磨機を用いて非水系分散液、粒径0.25 μmのダイヤモンド研磨剤で両面を鏡面仕上げした。厚さ2 mmの同ガラスを約1 cm²の試料に切断し、アセトンで洗浄後イオン注入装置の真空室に導入した。

2.2 イオン注入

イオン注入はTable 1の条件で行った。低エネルギー窒素および酸素注入粒子は原子と分子イオンを含み、加速エネルギーと注入量はそれぞれ原子イオンのものに換算した。イオン注入中の電流密度は25 μA/cm²であり、試料温度は制御していないが、100℃以下であった。高エネルギー酸素イオン注入は、電流密度が1 μA/cm²程度で、試料温

度の変化が無視できる。

2.3 特性評価

ガラスの光透過性および耐水性に注目し、イオン注入試料と未注入試料の比較を行った。ガラスの光学透過性は、紫外・可視・近赤外領域(0.2~2.5 μm)および中・遠赤外領域(2.5~20 μm)のそれぞれの分光光度計を用いて測定し、それらを併せて全透過スペクルとした。

ガラスの耐水性を評価するため、特製のホルダーで非測定表面を保護し、室温で流動している純水に浸漬した。一定時間経過した後、試料を水中から取り出し、測定する表面を窒素ガスで乾燥させ、赤外透過測定を行った。

水浸食によるガラスの光学特性の変化は、赤外透過スペクトルにOH基吸収を表す3450 cm⁻¹の透過率下降で調べた。長時間水浸食実験でのガラス表面水化反応の目安として、同透過率下降が3%までかかる時間を保持時間と定義した。

2.4 表面解析

ガラス表面層の化学結合状態の解析はX線光電子分光法(XPS)を用いて行った。XPS測定にはMgKαX線源を用い、Ag3d_{5/2}の結合エネルギーを用いて装置の補正を行った。さらに、エネルギー値に対する帯電の影響はC1s結合エネルギー値を用いて補正した。酸素イオン注入したガラス表面層における深さ方向Zrの化学結合状態の情報を得るため、イオンエッチング(Ar⁺, 2 keV)と併用し、2時間をかけて25層のスペクトルを測定した。

ガラス表面層の結晶状態は薄膜X線回折法を用い、入射角(θ)が0.5°に固定して、2θ方向の回折強度を測った。ガラス表面の微視的形状の観察は走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて行った。

さらに、ガラス表面層のラザフォード後方散乱法(RBS)を測定した。深さ方向各層の厚さと組成を仮定し、実測結果と最も当てはまる組み合わせを元素組成分布として利用した。

3. 結果および考察

3.1 イオン注入によるガラスの特性変化

15 keV、2×10¹⁷ ions/cm²で3種類のイオンを注入したガラスの表面組成及び特性変化を調べ

た。

(1) 光学透過性

ガラスの光学透過性に対する注入イオン種の影響を Fig. 1 に示す。アルゴン或は窒素イオン注入により、ガラスの透過率が全領域で低下し、ガラス表面には金属光沢が現れた。一方、スペクトルから酸素イオン注入はガラスの光学透過性への影響が非常に少ないといえる。

(2) ガラス表層組成変化

Fig. 2 でガラス表層組成変化を示す。未注入ガラススペクトルはフッ化物の特徴を示すが、アルゴンあるいは窒素を注入するとフッ化物が減り、金属 Zr のピークが現れた。このことから、ガラスの着色は金属偏析によるものとわかる。一方、酸素イオン注入の場合は強い酸化物ピークが現れ、ガラス表層に酸化物が生成していることを示唆する。Fig. 1 の結果と合わせて、新しい組成は光学透過性に影響を及ぼさないと判断する。

Fig. 2 で窒素イオン注入の場合、窒化物のピークも見られるが、Fig. 3 に示す X 線回折結果より窒化物が形成したことを示唆する。アルゴンおよ

び酸素イオン注入の場合は検出できる結晶が見られなかったが、窒素注入したガラス表層は結晶ピークがはっきり検出された。結晶は侵入型化合物の窒化ジルコニウムであり、金属と似ている特性を持っているので、ガラス表面金属色の起因にもなる⁶⁾。

(3) 選択スパッタ

以上述べたフッ化物ガラスの表層組成改質には、選択スパッタが重要な要素である。選択スパッタとは簡単に言えば入射イオンが当たる時、軽い或いは結合の弱い原子を基板から先に叩き出させる

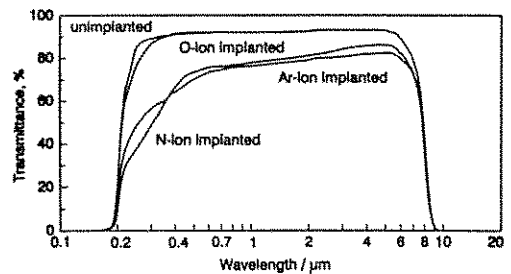


Fig. 1 Transmission spectra of ZBLAN glass samples

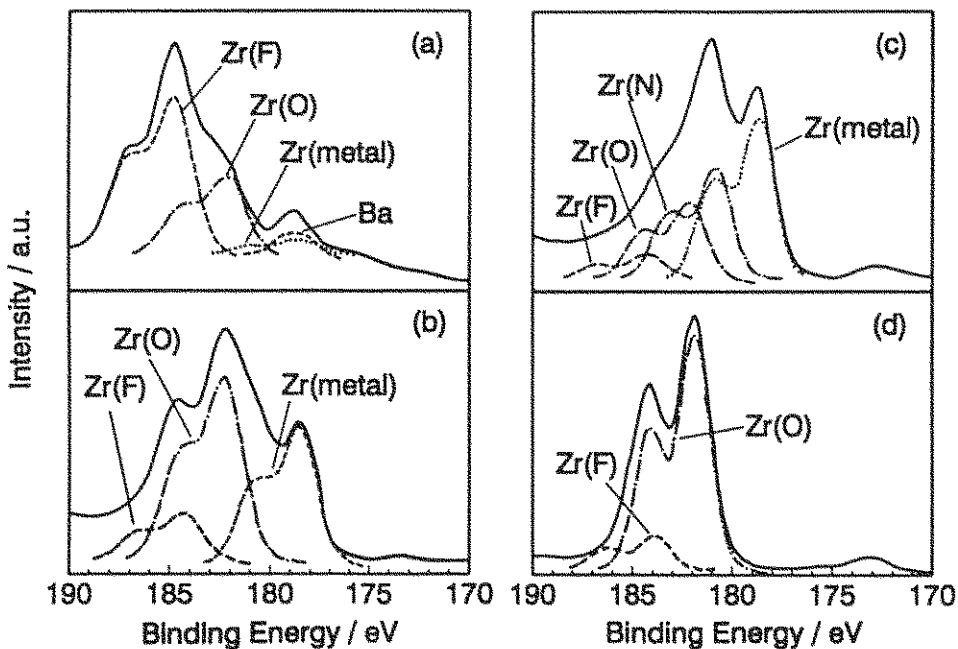


Fig. 2 Zr3d photoelectron spectra of ZBLAN glass samples
(a) unimplanted (c) N-ion implanted
(b) Ar-ion implanted (d) O-ion implanted

ことである。Fig. 4 で示したように、選択スパッタの結果として、アルゴン或いは窒素イオン注入したガラス表面はフッ素の量（光電子ピークの強度）が明らかに低下した。それと共に金属がガラスの表面に残り、金属偏析になる。窒素イオン注入の場合さらに窒素が金属の格子中に入り込んで、侵入型化合物を生成する。

一方、酸素イオン注入によるガラス表面フッ素量の変化は少ない。Fig. 2 に示した Zr の酸化物ピークを考えると、これはスパッタ効果の代わりにガラス構造との直接的な酸化反応が起こったことを示唆する。

選択スパッタの違いはイオン注入したガラス表面の微視形状からでも見られる。Fig. 5 にアルゴンあるいは窒素イオン注入したガラス表面の坑はフッ素の選択スパッタによるものと思われる。酸素イオン注入したガラス表面は平坦で、均質なエーチングされたものと見られる。これは酸化されたガラス表面にフッ素が安定され、選択スパッタが起こりにくくなることを証明している。

(4) 耐水性

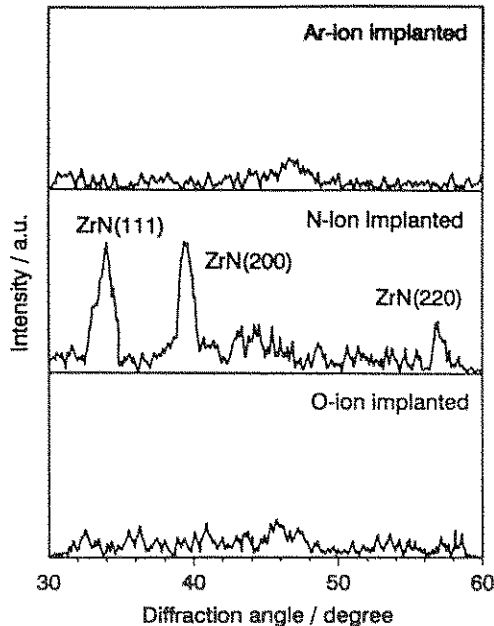


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of modified glass surface layers

Fig. 6 のように、フッ化物ガラスへのイオン注入は耐水性に大きな影響を与える。水に浸漬すると未注入ガラスは数分後にも OH 基の赤外吸収が現れるが、時間が経つにつれ急速に強くなる。酸素或いは窒素イオン注入したガラスのスペクトルは 300 時間以上経ってもほとんど変わらず、水化反応が極めて少ないことがわかる。これは表面改質層内に XPS 結果で判明した耐水性酸化物或いは窒化物化合物が生成したことが直接の証拠になる。

アルゴンイオン注入の場合スペクトルの変化は未注入ガラスとはほぼ同じで、耐水性化合物ができていないことを証明する。

3.2 耐水性保護層の作成

フッ化物ガラスの水侵食機構は主に拡散によるものと報告されている⁷⁾。拡散を阻止するために、保護層として不溶性および厚さが要求される。耐水性の良い、ガラス光学特性に影響の少ない酸素イオン注入法を保護層の作製方法に用い、耐水性保護層の作製条件を調べる。

(1) 耐水性における注入条件の影響

最適注入条件を見出すため、酸素イオン注入したガラス試料の長時間浸漬実験を行った。Fig. 7 のように、低い注入量で注入したガラスの保持時間が最も短いのは 20 時間である。注入量が 2×10^{17}

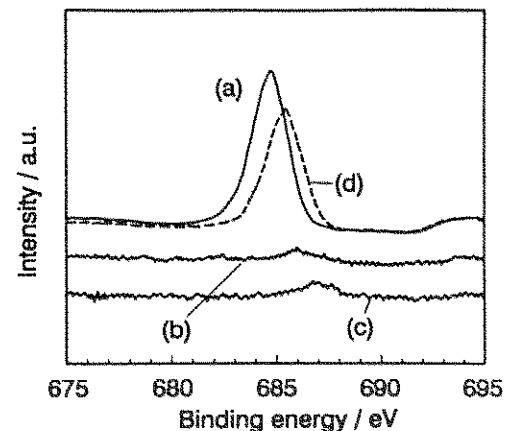


Fig. 4 Fls photoelectron spectra of ZBLAN glass samples
(a) unimplanted (c) N-ion implanted
(b) Ar-ion implanted (d) O-ion implanted

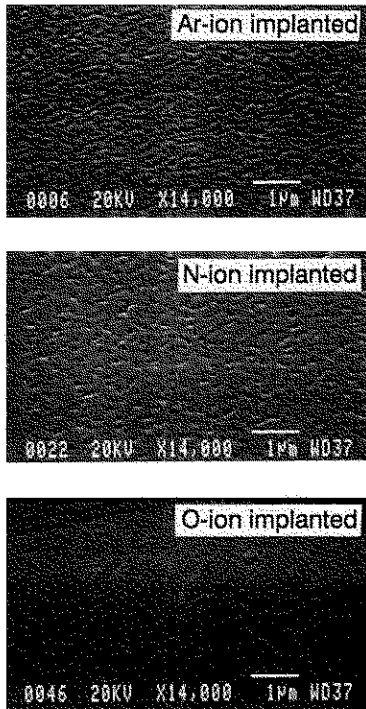


Fig. 5 Scanning electron micrographs of implanted glass surfaces

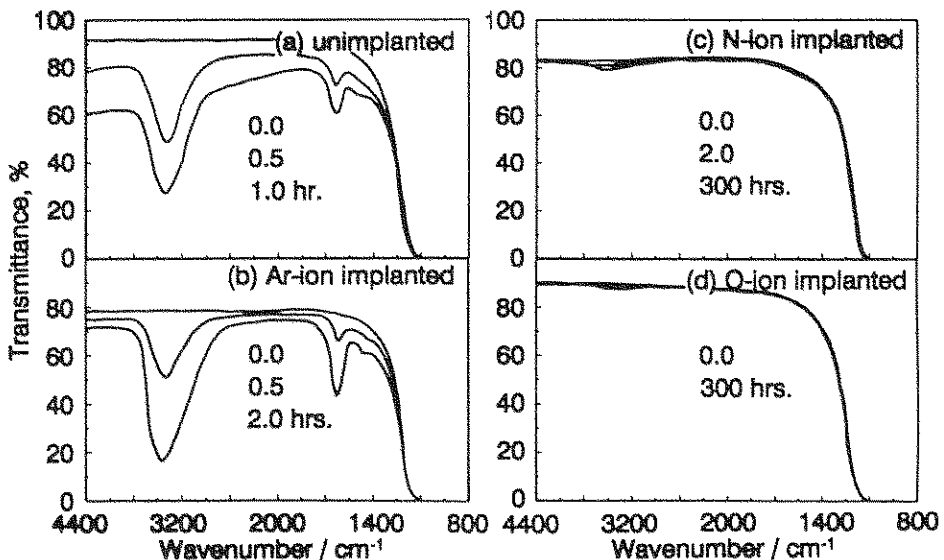


Fig. 6 IR transmission spectra of ZBLAN glass samples under water corrosion

まで増やすと、加速エネルギーと関係せず全部の試料を 800 時間以上に保つことができた。この結果から、ガラスの耐水性は用いたエネルギー範囲内ではイオンのエネルギーと関係せず、注入量に依存することがわかる。

(2) 改質層厚さと注入量の関係

保持時間の注入量依存性の原因を究明するため、注入量の高い試料と低い試料に対し XPS 測定を行って、Zr の化学結合状態における深さ方向変化を調べた。

Fig. 8 から、組成変化として認められる酸化物のピークは、低い注入量 (a) では最表面付近だけに現れるが、高い注入量 (b) では深くまで見られる。ピーク的位置で、注入量の変化による改質層の組成変化が小さいと思われるが、ピークが検出された深さから、改質層の厚さと注入量の依存関係ははっきり示されている。

Fig. 9 に RBS で代表的な試料に対して実測した酸素分布を示す。この分布は、イオン注入モデルで計算した理論分布とは大きく異なる。これは注入中に起こるイオン増速拡散によるものと考えられる。フッ化物ガラスの多様な配位状態および柔軟な構造⁹⁾、酸素イオンの拡散にとって有利な環境となる。改質層深さの注入量依存性について

て、イオン衝突の回数が増速拡散を支配する決定的な要素であると解釈される。

(3) 高エネルギー注入の効果

低い加速エネルギーによるイオン注入との比較のために、50 keV と 100 keV での酸素イオン注入を行った。低エネルギー注入での平坦なガラス表面 (Fig. 5) と比べて、Fig. 10 に示したように、高エネルギー注入したガラス表面は穴やバルブが現れ、光学透過性が失われた。その原因は、大量の酸素が注入層に集中し、ガス状態でガラス表面

から逃げたと考えられる。従って、酸素イオン注入によるフッ化物ガラスの耐水性保護層の作製において、低エネルギー、高注入量が必要な条件と分かった。

4. 結論

本研究では、 ZrF_4 系フッ化物ガラスに対する低エネルギーでのアルゴン、窒素及び酸素イオン注入を行い、特性変化の基礎的知見を整理し、耐水性保護層作成への応用を検討した。研究の結果に

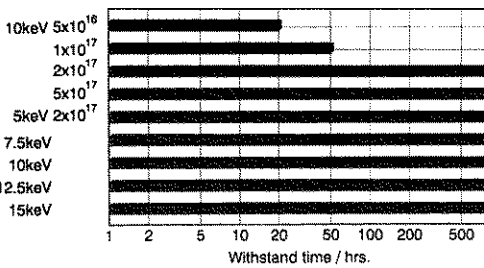


Fig. 7 Withstand time of ZBLAN glass samples implanted under different energies and doses withstand time is defined as the time taken for the transmittance at 3450 cm^{-1} to decrease more than 3%

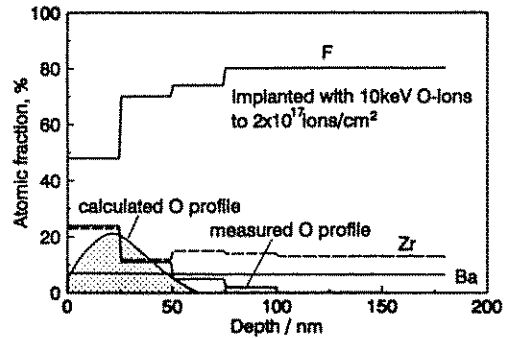


Fig. 9 Depth compositional profiles of an O-ion implanted ZBLAN glass sample

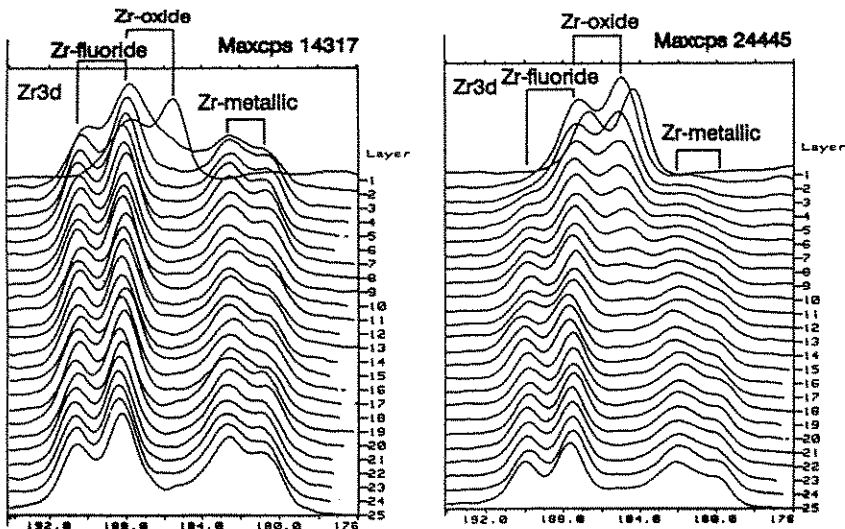


Fig. 8 Zr3d X-ray photoelectron spectra of ZBLAN glass during 2 hours' ion etching
 (a) implanted with 10 keV O-ions to 5×10^{16} ions/cm²
 (b) implanted with 10 keV O-ions to 5×10^{17} ions/cm²

[Redacted] (a)

である。御指導、協力いただいた河口年安氏、鈴