

イオン交換ガラスの光微細加工

日本板硝子(株)技術研究所筑波研究センター

常 友 啓 司 ・ 今 西 秀 樹 ・ 小 山 正

Laser micromachining of ion-exchanged glasses

Keiji Tsunetomo, Hideki Imanishi and Tadashi Koyama

Tsukuba Research Center, Technical Research Laboratory, Nippon Sheet Glass Co., Ltd.

1. はじめに

レーザー光を用いた切断、研磨、融着など、いわゆるレーザー加工は、金属の加工法としてはごく一般的に使用される技術となっている。一方、ガラスのレーザー加工について見ると、もともと可視域から近赤外域の吸収係数が小さくレーザー光源として一般的な YAG レーザーが使用しにくい、脆性材料であるためにレーザー加工時の衝撃により割れやすいといった欠点があり、まだ汎用的な技術とはなっていないようである。光源としては、ガラスの吸収係数が大きい CO₂ レーザー（赤外域）やエキシマレーザー（紫外域）に限られ、また、加工時の割れを防ぐために、加工時のガラス全体の加熱や表面保護層が必要となる。その他に、被加工部以外の加熱を押さえるために、ビームスキャンしながら多点を同時に加工するといった方法もとられる。

これらの手法（工夫）はおもに加工方法の面から見た改善であるが、その一方で、ガラス材料の立場からの工夫もあってよい。つまり、「レーザー加工を行いやすいガラス」を作ると

いうことである。以下ではそのようなガラスを「光加工性ガラス」と呼ぶこととする。光加工性ガラスには、レーザー加工を行う際の加工しきい値が低い、加工時の熱割れあるいは欠けが発生しないという特性が求められるが、それ以外に、もともとガラスが持っている優れた特性（透明性や耐候性）を失わないという点が重要である。

我々は、レーザー光源として、工業的にもっとも汎用的に使われている YAG レーザーに注目し、その基本波（1064 nm）および高調波（532 nm, 355 nm, 266 nm）に対する光加工性を各種ガラスについて調べた。その結果、銀のイオン交換処理を施した各種のガラスが、未処理ガラスと全く異なる光加工性を有することを見いだした^{1),2)}。すなわち、表面に銀のイオン交換処理を施したガラスは、未処理ガラスに比べて、加工しきい値が数分の一に減少し、加工部分の割れや欠けもほとんど発生しなくなる。イオン交換処理により紫外域の着色は見られるが、可視域の透過率変化はほとんど見られない。これらの特性は、前述の光加工性ガラスの条件をかなりよく満たしている。

本稿では、その光加工性ガラスの製造法、光学特性、加工時のメカニズムなどについて議論する。また、ガラス表面の微細加工の例とし

て、ガラス表面に周期数 μm の回折格子をレーザー加工により作製した例について述べる。

2. 各種ガラスの光加工性

表1は、表2の組成を持つ各種ガラスのYAGレーザーの2倍波(532 nm)および3倍波(355 nm)に対する光加工性を比較した結果をまとめたものである。光加工性の良否は、はなはだ感覚的ではあるが、被加工部底面が平坦かどうか、加工部周辺に割れや欠けが発生していないか、という点から比較した。なお、使用したレーザーは、パルス幅数ナノ秒のQスイッチパルスレーザーである。

この表から、アルカリ金属を含む様々なガラスの表面を銀でイオン交換することで、加工性能が大きく変化することがわかる。また、加工

跡の平坦性も銀イオン交換処理していないものとは全く異なったものとなる。(図1)

表1には、ガラス溶融時に銀を混合した場合の結果(Glass D)も示されているが、この場合は銀の効果はほとんど見られない。溶融法ではガラス中の銀濃度をあまり大きくできないので、単純な比較はできないが、イオン交換時間を調整して、銀濃度を溶融法と同じ程度まで下げた場合でもイオン交換で銀を導入した場合は光加工性が現れる。したがって、ガラス中に銀が含まれていれば良いというものではなく、イオン交換というプロセス自体に意味があることがわかる。

イオン交換処理の影響として、紫外域の吸収係数の変化やガラス転移点などの物性値の変化も考えられる。我々は、ガラス物性値の影響を見るために、PbOを多く含む低融点ガラスの光加工性についても調べたが、良好な光加工性は得られなかった。

一方、イオン交換でガラス中に導入できる元素は銀に限らない。たとえば、銅もイオン交換によりガラス中に導入できる元素の一種である。我々は、表中のいくつかのガラスについて硫酸銅を原料とするイオン交換によりガラス中に銅を導入し、光加工性を調べてみた。その結果、銅を導入したガラスでは光加工性は全く得られなかった。

我々がこれまでに確認した範囲では、基本波や高調波を含めたYAGレーザーに対して光加工性を有するのは、銀をイオン交換により表面に導入したガラスに限られている。なお、ここでいう光加工性は、単にレーザーで加工できるというだけでなく、加工跡がなめらかで、加工

Table 1. Laser machinability of several glasses listed in Table 2 at 355 nm and 532 nm. I/E means ion exchange.

	I/E of Ag	Laser wavelength (nm)	Threshold (J/cm ²)/pulse	Laser machinability
	processed	355	2.8	good
Glass A		532	7.0	good
	none	355	>10	none
		532	>12	none
Glass B	processed	355	1.2	good
	none		9.5	none
Glass C	processed	355	0.7	good
	none		7.8	none
Glass D	none	355	3.6	none
Glass E	processed	355	0.7	good
	none		6.5	none

Table 2. Main components of glasses used in the laser machining experiments. The values are expressed as mol fractions.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	ZnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Ag ₂ O
Glass A	56.0	20.0	11.3	—	0.008	—	11.0	0.002	—
Glass B	66.3	2.4	8.6	—	8.7	—	11.0	2.5	—
Glass C	60.1	—	3.5	14.8	—	—	13.2	7.7	—
Glass D	37.7	—	46.4	—	—	—	15.7	—	0.28
Glass E	71.6	1.52	—	2.13	—	10.5	13.6	0.900	—

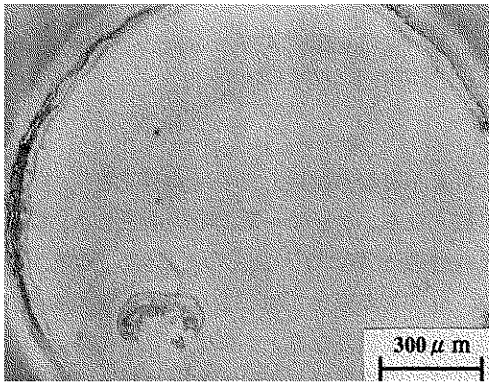
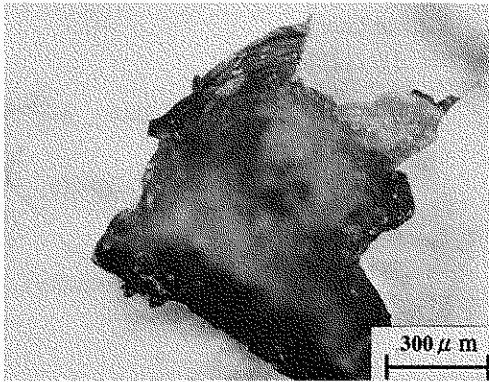


Fig. 1. Photographs of the glass A after ablation by 355 nm beam. (a) Glass not processed by ion exchange and (b) glass processed by Ag ion exchange.

部周辺に割れや欠けが発生しないということであることを再度確認しておく。

3. 銀イオン交換処理

銀イオン交換処理自体は、よく知られた技術であり、今回実験に用いた光加工性ガラスの銀イオン交換も、特別な方法を用いて行っているわけではない。硝酸銀と硝酸ナトリウムの混塩を 300°C で溶融し、これに試料のガラスを数十分間から数時間漬浸させる。この処理によりガラス中のアルカリイオン（主にナトリウム）と溶融塩中の銀イオンが交換し、ガラス中に銀イ

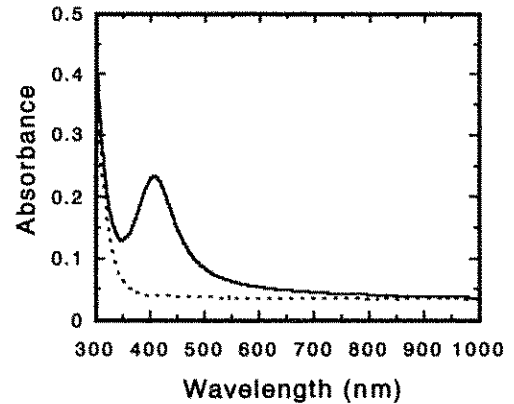


Fig. 2. Optical absorption spectra of Ag ion exchanged glasses, the glass A in Table 1, before (dashed line) and after (solid line) laser ablation.

オンが導入される。イオン交換は、拡散過程で説明されるので、理想的には濃度プロファイルは補誤差関数となり、ガラス表面の銀/アルカリ比が溶融塩のそれとほぼ一致し、内部に向かって濃度が減少してゆく。

濃度プロファイルは、イオン交換処理後のアニーリングによってもコントロールすることができる。アニーリング中は、外部からの銀の供給がないまま銀がガラス内部に拡散するため、再表面の銀濃度が下がり、濃度勾配が小さくなる。我々はこの手法により、ガラス表面の銀濃度を下げたときの光加工性を調べた。加工しきい値は、銀濃度の減少とともに増加するものの、銀濃度を 0.1 wt% 程度まで減少させても、光加工性は失われなかった。（この濃度は、溶融法で入れることのできる銀濃度よりも低い。）

光加工時の、加工しきい値や加工レイトはガラスの吸収係数と関係が深い。多くのガラスはイオン交換処理により紫外域の吸収係数が増加するので、その影響で光加工性能が変化したと考えることもできる。しかし、実際の現象はもう少し複雑なようである。たとえば、ある種のアルミノシリケート系ガラスの吸収係数は、イオン交換前後でほとんど変化しないが、それにも関わらず、レーザー加工しきい値は、3 分の

1 から 4 分の 1 に減少する。もっとも、そのようなガラスでも、レーザー加工後は吸収スペクトルが変化し、400 nm 付近に銀のコロイドによる強い吸収が見られるようになる。(図 2) これは加工時の加熱によりガラス中の銀イオンあるいは銀元素がコロイドとなってガラス中に析出したことを示している。

4. 光加工性発現のメカニズム

これまで見てきたように、イオン交換によりガラス中に導入された銀が光加工性に対して重要な役割を果たしている。イオン交換後に吸収係数が変化しない場合でも光加工性が変化することから、このガラスの光加工性を議論する場合には、加工に使用するハイパワーレーザー光と銀イオンあるいはコロイドの、動的な相互作用を調べる必要がある。それについての我々の持っている情報は、まだ不十分であるが、いくつかの傍証から、光加工性発現のメカニズムを予想することができる。

図 3 に、現在我々の考えている光加工時のメカニズムの概略を示す。

イオン交換直後は、表面からガラス内部に向かって漸減するような銀濃度プロファイルとなっている。このとき、ガラスの種類により、銀がイオンとして入っている場合と一部の銀がコロイド(金属)として入っている場合がある。コロイド化している場合は波長 500 nm くらいに銀コロイドに起因する吸収が現れる。

このようなガラスに、強度の高いレーザー光を照射すると、ガラス中の銀イオンは加熱により移動しコロイドとなる。コロイド化することにより主に紫外域の吸収係数が増加し、加工用レーザーに対する吸収係数を増加させる。(波長の長いレーザー光に対しても、多光子吸収過程の吸収係数の増加として影響する。) このときの吸収係数の増加量は、銀濃度が高い部分すなわちガラス表面に近いほど大きく、ガラス内部に向かうほど小さい。すなわち、レーザー光

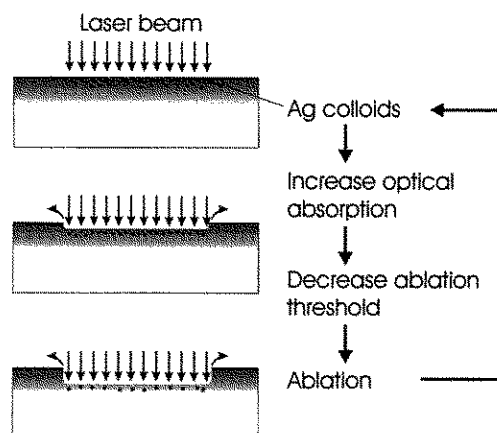


Fig. 3. Mechanism of laser machinability of Ag ion exchanged glasses.

に対する吸収係数が、ガラス表面で高く、内部で低くなる。レーザー加工時の加工しきい値は吸収係数が高いほど低くなるから、結果として、ガラス表面ほど加工しきい値が低く加工されやすい状態となる。このような変化がパルスレーザーの照射ごとに、あるいはレーザーパルス 1 パルスを照射している間に起きる。いずれにしても、このようなガラスをレーザーで加工すると、必ずガラス表面から順次蒸発してゆくようになる。レーザー加工時の割れや欠けが蒸発時の衝撃波により発生すると考えれば、表面の極近傍が蒸発する方が、ガラス内部で蒸発が起きるよりも衝撃波が弱くなるので、割れや欠けの発生が抑えられる。

この条件は、ある程度吸収係数の大きなガラスでも成り立つものであるが、吸収係数がガラス内部で均一な場合には、光加工性は発現しない。たとえば、光学実験でよく使用するフィルターガラスで、YAG レーザーの 3 倍波に対する光加工性を調べると、確かに割れや欠けは発生しないが、加工跡の底面はざらつき、なめらかにはならない。

その他にも、ガラスの吸収係数を増加させる目的で、X 線照射によりブラウニングを起こさせたガラスの光加工性も調べたが、この場合

は、かえって衝撃波が強くなり、ブラウニングが起きる前に比べて割れや欠けが激しくなった。

また、通常のイオン交換を行った後、塩を硝酸ナトリウムと亜硝酸ナトリウムの混塩に変更して2回目のイオン効果をおこなうと、ガラス表面の銀濃度が下がり、ガラス内部の方が銀濃度が高くなるが、そのようなガラスでは、加工時に激しく割れや欠けが発生し、全く光加工性が得られなかった。(実験には、ガラス表面から3~5 μm の位置に銀濃度の最大値を持つようなガラスを用いた。)

以上のように、良好な光加工性を得るためには、単に吸収係数が高いだけでなく、吸収係数(あるいは加工しきい値)の深さ方向のプロファイルが重要であることがわかる。銀でイオン交換処理したガラスは、自然にこの条件を満たしているために、良好な光加工性を示すと考えられる。

銀がガラス中に導入されたことによる物性値の変化も、光加工性に影響を与えると考えられるが、それがどのような影響であるか我々はまだ明確な答えを得ていない。長時間イオン交換処理したガラスと未処理ガラスの、示差熱分析を行ってみたが、ガラス転移温度などの物性値はほとんど変化していなかった。レーザー加工時の高温状態での粘度も重要であると思われるが、これについてもまだ評価できていない。

5. ガラス表面の微細加工の例

これまででは、光加工性ガラス自体の特性について述べてきたが、本節では、レーザー加工による微細加工の例について述べる。

レーザー光の干渉を利用した露光(干渉露光)は、回折格子作製時のパターン露光方法として通常使用される方法である。我々は、レーザー加工時に干渉光を利用することで、ガラス表面への、回折格子直接描画を試みた。

光源として、パルス幅数ナノ秒のQスイッ

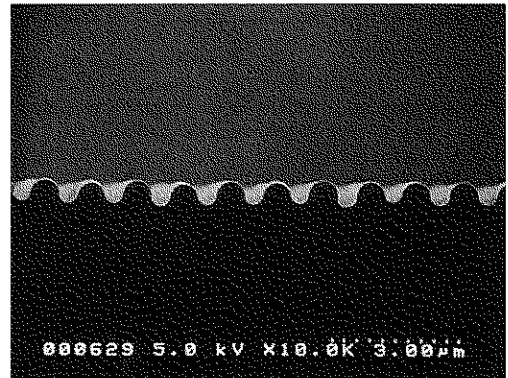


Fig. 4. Cross-sectional image of the grating fabricated onto a surface of Ag ion exchanged glass.

チパルス YAG レーザーを用い、波長は3倍波(355 nm)とした。干渉パターン形成法として位相マスクを使用する方法と、通常の干渉光学系を用いる方法の2つを試みた。

いずれの方法によっても、ガラス表面に数 μm 周期の回折格子を直接描画することができる。図4はこのようにして作製した回折格子の断面 SEM 写真である。割れのない非常に表面のなめらかな回折格子が形成されていることがわかる。この回折格子の反射回折効率を波長633 nmのレーザー光により測定すると、 ± 1 次の回折光を併せて80%程度であった。もちろん回折効率は波長や回折格子断面の形状により変化する。従って、実際に光部品として使用する回折格子を作製する際には、格子断面の形状コントロールをいかに行うかということが重要となる。

今回行った干渉を利用した作製法では、格子周期は、位相マスクの周期あるいは干渉光学系の入射角度によりコントロールする。一方、格子高さは、入射させるレーザー光の強度や加工回数(パルス数)でコントロールできる。図5は、異なるエネルギーのレーザー光により回折格子を作製した際のパルス数と加工深さの関係である。パルス数が増加すると、原料ガラス中の銀イオン濃度プロファイル等の関係から、格

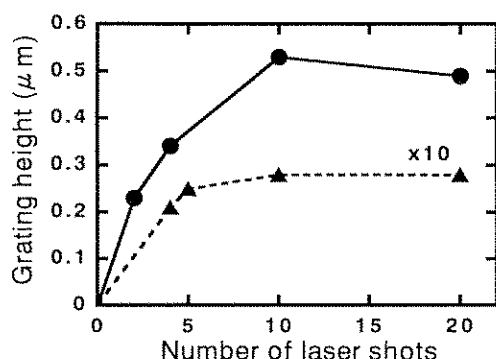


Fig. 5. Relationship between grating height and number of laser pulses for two values of energy density: ●, $4\text{ J/cm}^2/\text{pulse}$, ▲, $3\text{ J/cm}^2/\text{pulse}$.

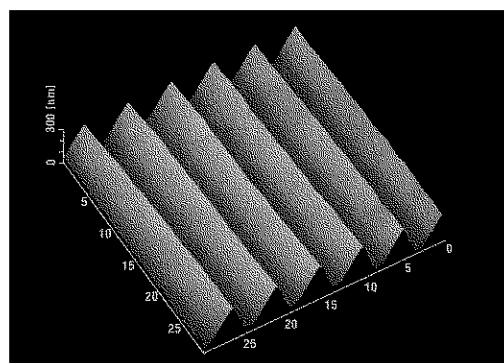


Fig. 6. AFM photograph of asymmetric grating fabricated onto glass surface using the interference technique.

子高さが飽和する現象が見られるが、パルス数が少ない範囲では、パルス数と加工深さが比例しており、これを利用して回折格子の深さをコントロールできることがわかる。

回折格子の性能を決める上では、格子の非対称性も重要な場合がある。いわゆるブレース回折格子と呼ばれるもので、格子の断面形状を非対称とすることで、ある方向への回折効率を非常に強くすることができる。

ここで述べた干渉を利用した回折格子作製法においても、このようなブレース回折格子を作製することができる。たとえば、加工用レーザ

一の光軸に対して、ガラス基板を傾斜させて加工することで、断面構造の非対称な格子を作製することができる。図6は、基板角度を光軸に対して20度傾斜させたときに形成される回折格子の断面形状を原子間力顕微鏡 (AFM) により測定したものである。断面形状は明らかに非対称になっている。

格子断面の長辺と基板面のなす角を、ブレース角あるいはファセット角というが、今回の作製法では、このブレース角を20度から8度の範囲でコントロールすることができた。

光部品として回折格子に求められるブレース角の範囲は、これよりも広いので、今回の作製法が回折格子作製法として十分であるとはいいたいが、非常に簡単にブレース角をコントロールできる一手法としては興味深いと考えている。

6. ま と め

各種のガラス表面に銀のイオン交換処理を施すことで、ガラスに良好な光加工性を発現させることができる。このようなガラスは、工業的に汎用性のあるYAGレーザーの基本波ならびに高調波に対して良好なレーザー加工性を有する。

光加工性には、イオン交換により自然に実現される銀の濃度プロファイルが重要な役割を果たしていると考えられる。このようなガラスを用いることで、たとえば回折格子のような微細な構造をガラス表面にレーザー加工で作製することが可能となる。

ガラスの微細加工のもう一つの重要な応用例として、ガラスへの微細孔開けがある。径が数十 μm の孔加工は、レーザー加工の得意とする領域であるが、ここで報告した光加工性ガラスを用いると、数十 μm 径の微細孔を容易に開けることができる。ただし、この場合は長時間のイオン交換が必要なことや、孔貫通時に裏面に欠けが発生するという問題点があり、現在も作

製法を検討しているところである。

この他にも、ガラスとレーザー加工という切り口でさまざまな応用があると期待している。本報告が、この分野に興味を持たれている方々にとってわずかでも御参考にしていただければ幸いである。

謝 辞

イオン交換法などの実験でご協力いただいた、日本板硝子㈱技術研究所筑波研究センターの仲間健一研究員に感謝します。レーザー照射

実験等でご協力いただいた大阪工業技術研究所の西井準治博士に感謝します。

参 考 文 献

- 1) Tadashi Koyama and Keiji Tsunetomo, "Laser Micromachining of Silicate Glasses Containing Silver Ions Using a Pulsed Laser", JJAP 36 (1997) L244-247.
- 2) Keiji Tsunetomo and Tadashi Koyama, "Direct formation of a surface-relief grating on glass by ultraviolet-visible laser irradiation", OPTICS LETTERS 22 (1997) 411-413.