

カルコゲナイドガラスへの金属の光ドーピング

清水 勇, 小門 宏, 井上英一

PHOTO-DOPING OF METAL INTO CHALCOGENIDE GLASSES

Isamu SHIMIZU, Hiroshi KOKADO and Eiichi INOUE

Imaging Science and Engineering Laboratory, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 O-okayama, Meguro-ku, Tokyo

The photo-doping length of Ag reached more than $20\mu\text{m}$ in the chalcogenide glass ($\text{As}_{16}\text{S}_{80}\text{Te}_4$) when the Ag layer of 1500\AA in thickness on the glass was doped by exposure to light. The distribution profiles of the photo-doped Ag in the chalcogenide glass layer showed its own characteristics.

銀、銅などの金属層を蒸着したカルコゲナイドガラス膜に、そのガラスの固有吸収波長光を照射すると、金属原子がガラス層中にドーピングされる。¹⁾ 筆者らはこの現象を半導体への不純物ドーピング現象に準らえて「光ドーピング現象」と名付け、その印写材料としての応用を開発した。しかし、この現象の機構に関しては未知な点が多い。

本報告では、カルコゲナイドガラスへの光ドーピングした銀の分布、およびドーピング距離を蛍光X線マイクロアナライザーで測定し、銀のドーピング距離が、ドーピング銀量の増加と共に増加し、 $20\mu\text{m}$ 以上にも達することを確かめた。したがって、この現象は単に金属-カルコゲナイドガラス接触界面で起る光反応過程によるものでなく、金属の移動現象を伴うものであると考えられる。また、カルコゲナイドガラス膜上に縞状(幅 0.1mm)に蒸着した銀層の光ドーピングに伴う形状変化をマイクロデンストメータを用いて追跡した結果、光ドーピングしたカルコゲナイドガラス中の銀は、さらに過剰の光照射で移動せず、本系二層感光体に記録した光画像は安定であることがわかった。

使用したカルコゲナイドガラス($\text{As}_{40}\text{S}_{60}$, $\text{As}_{16}\text{S}_{80}\text{Te}_4$ at %)はそれぞれ石英管中に精秤した高純度元素(4N)を真空封管(10^{-6} Torr)し、 650°C 8時間以上加熱後、空気中で放冷し得た。蛍光X線マイクロアナライザー(島津製作所BMX-SM)で分析した試料は、調整したガラス($\text{As}_{16}\text{S}_{80}\text{Te}_4$)より、小片($20\text{mm}\phi$, 2mm 厚)を切り出し、表面を鏡面研磨した後、銀層(400\AA 厚)を真空蒸着(1×10^{-5} Torr)し、超高圧水銀灯(ウシオ電機250W)を光源に、熱線カットフィルターを通した光を銀層が完全に消失するまで照射した。この銀層蒸着-光照射操作を繰返えし、表1に示す、それぞれ光ドーピング銀量の異なる試料を作製した。さらに、それぞれの表面に金属(600\AA 厚)を蒸着し、角度 5° で研磨した試料について、電子ビーム径 $1\mu\text{m}$ 照射による蛍光X線($\text{Ag } L\alpha$, $\text{Au } L\alpha$)強度分布を測定し、カルコゲナイドガラス中に光ドーピングした銀の分布、およびそのドーピング距離を測定した。図1にその結果を示す。金の増加が認められるQ点が研磨界面で、この点より、表面QRでは銀量が減少する傾向が認められる。これは表面に蒸着した金属によるマスク効果である。したがって、距離OQが銀の光ドーピング距離(dobs, μm)である。実際の光ドーピング距離($d\mu\text{m}$)は研磨角度 5° を考慮して次式で与えられ、その結果を表2に示す。

$$d = \text{dobs.} \sin 5^\circ \approx 0.087 \cdot \text{d obs.}$$

銀の光ドーピングの深さ方向に対する分布は図1の結果から明らかなように約 $1/4 \cdot d$ の距離(OP)で飽和している。これより表面に近い部分での銀の分布密度は一定であり、本分析装置の解像力を考慮すると、カルコゲナイドガラス中の光ドーピング銀の分布は、ドーピング深さの臨界点(Q)より深い部分では急激に減少している。この結果から、銀-カルコゲナイドガラス接触面(Q)より深さ方向に移動した銀は、ドーピング銀量に対応して、ほぼ均一な密度で分布し、あたかも、光照射により、接触銀層がガラス内部に押し込まれるような特異な移動現象をするものと思われる。

以上の結果は銀-カルコゲナイドガラス接触面に対し、ガラス層の深さ方向に対する銀の光移動であるが、さらに接触面に平行な光移動現象を観測するため、図2(a)に示すようにカルコゲナイドガラス薄膜($0.5\mu\text{m}$ 厚, $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$)上に金属マスクを通して銀を縞状に蒸着し、光ドーピング前後の銀未蒸着間隔距離($d'\mu\text{m}$)をマイクロデンストメータ(さくらPDM-5, スリット $1\mu\text{m} \times 70\mu\text{m}$)を使って測定した。図2に光照射前後の光学濃度分布曲線を示す。曲線(1)は 400\AA 厚銀を蒸着したカルコゲナイドガラス($\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ $0.5\mu\text{m}$ 厚)の光学濃度分布で、図より d' 値、および半値巾 $d'_{1/2}$ を求め表3に示す。同様に同一試料を水銀灯(光強度 $40\text{mw}/\text{cm}^2$)で七分露光後の分布曲線を(2)~(4)に示し、それぞれの d' , $d'_{1/2}$ 値を表3に示した。この結果から明らかなように、表面銀層が光ドーピングされる時に d' , $d'_{1/2}$ 値とも減少し、銀がガラスとの

接触面と平行な方向にも移動していることが予想される。(図2, (1), (2)を比較) 他方, 光ドープした試料を過剰に露光しても, この移動は認められなかった。さらに, (4)の試料を60°Cで15分間加熱したとき, その分布曲線は(5)で(4)のそれと変化は認められなかった。以上のことから, 銀-カルコゲナイドガラス二層感光体で, 一度光ドープされた銀のカルコゲナイドガラス中での移動は困難で, 安定しているものと推測される。

銀のカルコゲナイドガラスへの光ドープ挙動について, 接触界面より垂直に深さ方向の銀の移動現象では, 本実験の光照射条件でのガラス内部への光の透過距離は表面から約1μm程度と考えられるので, 1500Å厚の銀をドープした試料について得られた銀の移動距離約20μmは, それより異常に大きい。したがって, ガラスによる光吸収により, 銀-ガラス界面に誘起される光反応過程のみによるものとは考え難い。さらに銀のガラス中での濃度分布が深さ方向に対して, その臨界距離近傍まで, ほぼ一定密度に存在していること, 光ドープ距離はドープ銀量に応じて増加する傾向が認められることから, 銀-ガラス接触界面でガラスの光吸収により銀ガラス内に注入され, その注入量の増加に伴ない, 銀はガラスの内部に押し込まれるような異常な移動現象を示すものと思われる。その原因, 機構の詳細は検討中である。

また, 一度カルコゲナイドガラス中に光ドープされた銀はさらに過剰な露光, および加熱処理を行っても, 移動せず, したがって光ドープされた銀はガラス中で安定な位置に捕獲されるものと推測される。金属-カルコゲナイドガラス二層感光体を光記録材料として使用する場合, 記録された画像の安定性はすぐれていて, この結果と一致する。

1) H. Sakuma, I. Shimizu, H. Kokado and E. Inoue, The 3rd conference of solid state devices, Tokyo, 1971, p76

謝辞 螢光X線マイクロアナライザの使用にあたって, 御協力いただいた, NHK技研 松井茂, 白川卓両氏に深く感謝致します。

Table 1
Samples for measurement of EMX profiles

No	Photo-doped Ag (Å)
1	400
2	800 (400+400)
3	1200 (400+400+400)
4	1500 (400+400+400+300)

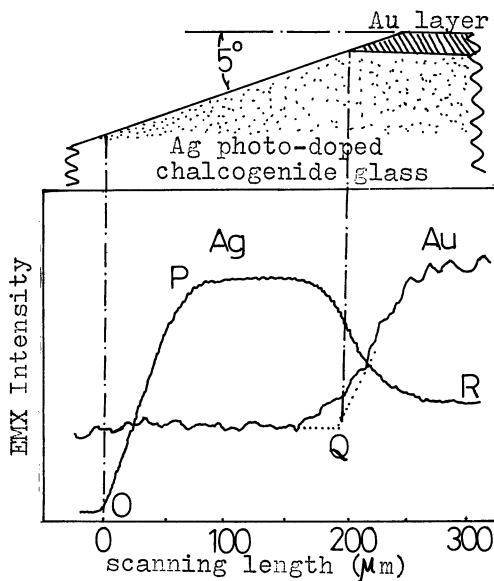


Fig.1 EMX profiles of Ag photo-doped chalcogenide glass
photo-doped Ag: 1500 Å
As₁₆S₈₀Te₄

Table 2
Photo-doping length of Ag in As₁₆S₈₀Te₄

sample	d (μm)
1	1.7
2	3.9
3	19.3
4	21.6

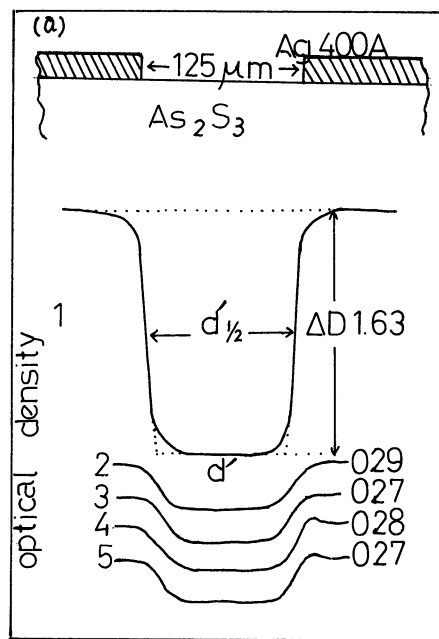


Fig.2 The optical density profiles of the slit formed on As₂S₃ by Ag photo-doping

Table 3

The width of the slit (d'_{1/2}, d') formed by photo-doping of Ag in As₂S₃

	d' _{1/2} (μm)	d' (μm)
1 pre-exposure	125	107
2 *t=30	105	93
3 180	105	93
4 375	108	98
5 warm 4 at 60°C for 15 min.	107	97

*t shows the exposure time (min.)