シリカガラスの光学的性質に影響を与える構造欠陥

Optical properties due to Structural Imperfection in Silica

栗津浩一 (Koichi AWAZU)

Amorphous SiO_2 such as bulk silica glasses and thin films have been one of key materials in modern optoelectronic industries. They are currently used in communication technologies as an optical fiber, fiber grating and fiber amplifier, thin films for electrical insulation in the dynamic random access memory (DRAM), and optical lenses and photo-masks in the excimer laser lithography. The property essential for the applications is its wide band gap amounting $\sim 9\text{eV}$. However, bulk silica glasses commercially available and silica thin films do show photo-responses to sub-band gap lights like KrF emission and unexpected trapping of charges, and the behavior has strong dependency on the preparation history.

A great number of studies were carried out to clarify the relation between the properties and structural imperfections in the materials and formation mechanisms of the defects. There are two categories of the imperfections: one is dopant- or impurity-related imperfections and another is non-stoichiometry related defects. These defects constitute gap states in a- SiO_2 . The structural identification was usually done by absorption- and emission-spectroscopy in visible-ultraviolet region and electron spin resonance (ESR). The experimentally proposed models were compared with the predictions by theoretical calculations of energy levels.

Recent development of excimer laser lithography technique led us to recognition that a latent member, which has been unnoticed because of no response to the optical absorption or emission in the visible-uv range and ESR absorption, exists in the family of active centers in a- SiO_2 , that is a strained Si-O-Si bond originated from the planar three membered ring. In contrast, the puckered four membered ring is unstrained. Although it has been pointed out that there was a wide distribution in Si-O-Si bond angle from 90° to 180° by X-ray analysis or ^{29}Si solid state NMR, the physical and chemical responses of the Si-O-Si bonds with a particular bond angle could not be differentiated.

Very recently it was clarified that a strained Si-O-Si bonds, in other words chemically excited bonds, has an optical absorption locating on the band edge. The excited bond can be scavenged by fluorine doping, because it is chemically reactive. In the present review we hope to show the unresolved optical and electric responses of silica glasses can be comprehensively understood by taking the presence of the strained bonds into consideration.

Keywords: Optical property, Fluorinated silica, Medium range disorder, Ring structure

I. はじめに

シリカガラスのバンドギャップは約9eVと言われている。「約」というのは、不純物、ストイキオメトリ、欠陥のみならず製造方法により光学バンドギャップが大きくシフトするためである。本論文では、光学的性質に影響を与える構造欠陥として、①短距離構造

欠陥、②中距離構造欠陥、③不純物の影響について、報告したい。

II. 短距離構造欠陥

短距離構造欠陥が、なぜ形成されてしまうのか。それは、シリカガラスの製造プロセスが通常、高温プロ

(平成 13 年 11 月 5 日受付, 平成 13 年 11 月 9 日受理)

新エネルギー・産業技術総合開発機構、電子・情報技術開発室 〒170-6028 豊島区東池袋 3-1-1 サンシャイン 60-29F
New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO), Higashi-Ikebukuro, Toshima, Tokyo 170-6028, Japan
E-mail: k.awazu@aist.go.jp

セスであるからで、このとき、

に代表されるノンストイキオメトリな状態がガラス中に現れる。酸素欠乏型と酸素過剰型の欠陥があり、前者の例としてSiSi、後者の例として溶存酸素分子などが挙げられる。Fig. 1に各短距離構造欠陥、不純物による吸収（吸収断面積）と光子エネルギーの関係をまとめた(Awazu, 1991a)。

III. 中距離構造欠陥

シリカガラスは SiO_4 四面体がコーナーの酸素原子を共有し、リングを形成している。リングサイズの分布を直接測定する手法はないが、MDシミュレーションによって予測されている(Pasquarello (1998))。結果をFig. 2に引用した。六員環を中心に五、四、三員環も多数存在していることがわかる。現在、広くうけいれられている構造モデルをFig. 3に引用した(Galeener, 1982)。このような広い分布は、エネルギー的に安定なSi-O-Si結合角の領域が幅広いことに起因していると考えられる。Fig. 4はGaleener (1982)により報告されているSi-O-Siの角度分布とSi-O結合のエネルギーの関係である。約 150° 付近が安定であるが、最低エネルギーをとる角度は広く分布している。これが、シリカガラスのリングサイズが広く分布することと関係している。 θ_3 , θ_4 , θ_5 はそれぞれ平面3, 4, 5員環のSi-O-Siの結合角を意味している。4, 5員環の場合、平面構造よりも皺のよった(puckering)構造の方がエネルギー的に安定であることがわかる。これに対して、平面3員環の場合は平面構造がもっとも安定であり、皺をよせるとエネルギー的に高く、すなわち不安定になる。従って、3員環の場合は平面構造をとり θ_3 は、エネルギー的に最も安定な角度よりも小さくなる。4員環の場合は皺をよせることで、エネルギー的に安定化し、 θ_4 の値はエネルギー的に最も安定な結合角へと近づく。

さて、このようにシリカガラスのリング構造が広く分布していることは、多くの研究者によって、確認されているが、リングサイズと光学的性質については、あまり知られていない。北村らは高压下でシリカガラスの光学吸収端が低エネルギー側にシフトすること(Fig. 5)(Kitamura et al. (1994))、Hemleyら(1986)がラマン分光法を用い、圧力上昇にともない六員環を中心にしていたシリカガラスが四員環を経て、三員環へと変化していくことを報告している(Fig. 6)。この二つの実験結果からリングサイズが六員環よりも小さくなると、光学バンドギャップは小さくなることが、推定できる。実際、Liらは、シミュレーションによってSi-O-Siの結合角の減少に伴い、光学バンドギャップも小さくなることを報告している(Li et al., 1985))。筆者らは、80年代にフッ素をドーピングしたシリカガラスを用意して、RAMAN散乱(Fig. 7)(Awazu et al., 1993)と真空紫外域の光学吸収スペクトル(Fig. 8)の測定を行った(Awazu et al. 1991b)。RAMAN散乱スペクトルでは、フ

1991b)。RAMAN散乱スペクトルでは、フッ素の濃度が高くなるほど、四員環、三員環といった小さいリングサイズに帰属されるピークの強度が減少していることがわかった。また、光学吸収スペクトルでは、何もドーピングしていない、超高純度の合成シリカガラス（金属不純物濃度ppbレベル；光ファイバー用）よりもフッ素ドーピングしたシリカガラスの方が光学吸収端が高エネルギー側に位置していることがわかった。

IV. まとめ

80年代にシリカガラス系の光ファイバーが実用化され、シリカガラスの透過率を上昇させる研究の必要性はなくなったかに見えた。しかし、同じ80年代にシリカガラスをエキシマレーザーを光源とした半導体リソグラフィー用のフォトマスクとしてのニーズが出てきたために、耐紫外光性を有し、かつ高透過率が要求されるようになった。この技術開発はロードマップを大幅に前倒して、すでに実用化されている。今度は、光多重通信を目的に光ファイバーの透過率をさらに上昇させることが要求されている。これを、解決するには、短距離構造秩序のみでなく、中距離構造秩序の制御が重要となってきている。

Fig. 1 Absorption cross section of imperfections in silica glass vs photon energy

Fig.2 Ring statistics according to the shortest path analysis for the models studied by Pasquarello and Car. (Original figure was reported by Galeener in 1998.)

RING ORDER n	PLANAR RINGS
2	<p>(a) EDGE-SHARING $\theta = 70.5^\circ$</p>
3	<p>(b) BOROXOL RING-LIKE $\theta = 130.5^\circ$</p>
4	<p>(c) FOUR-FOLD RING $\theta = 160.5^\circ$</p>
5	<p>(d) FIVE-FOLD RING $\theta = 178.5^\circ$</p>

Fig. 3 Planar Si-O rings of order $n = 2, 3, 4$ and 5 , with Si-O-Si angles θ given for O-Si-O angles $\varphi = 109.5^\circ$, the tetrahedral value. (Original figure was reported by Galeener in 1982.)

Fig.4 Dependence of the energy of a Si-O-Si bridge on the -O- bridge angle θ , estimated using theoretical results of Newton and Gibbs. The enable estimation of the energy of formation of various planar rings having the angles θ_n marked in the figure. The heavy arrows show the tendencies for relaxation by “puckering” and “unpuckering” of rings, as described in the text. (Original figure was reported by Galeener in 1982.)

Fig.5 Reflectivity at 300K in the vacuum ultraviolet region of both undesified and densified (2% and 16%) silica glasses. (Original figure was reported by Kitamura et al., 1994.)

Fig. 6 Raman spectra of silica glass as a function of pressure, including the spectrum of the sample quenched from ~ 30 GPa. Above 8 GPa the spectra weaken, and no peaks could be detected above ~ 40 GPa. (Original figure was reported by Hemley et al., 1986.)

Fig. 7 Raman spectra of fluorinated silica glasses. Fluorine concentration in FS and FL were estimated at 1.3% and 2.8%, respectively. VADWET was non-fluorinated silica glass containing 50ppm OH groups.

Fig. 8 Optical absorption spectra of fluorinated silica and pure silica (VADWET). VADWET silica was dehydrated with carbon tetrachloride in the VAD method.

引用文献

- Awazu, K. (1991a): Dr thesis, pp.160.
- Awazu et al. K. (1991b): J. Appl. Phys., 69, 4183.
- Awazu et al. K. (1993): J. Appl. Phys., 73, 1644.
- Awazu, K. et al., (2000). Phys. Rev. B 62, 3689.
- Pasquarello, A, Car, R., (1998): Phys. Rev. Lett., 80, 5145.
- Galeener F.L. (1982): Solid Stat. Commun., 44, 1037.
- Hemley, R.J. et al. (1986): Phys. Rev. Lett., 57, 747.
- Kitamura, N. et al. (1994): Phys. Rev. B 50, 132.
- Li, Y.P. et al. (1985): Phys. Rev. B 31, 2172.