シリカガラスの真空紫外光照射下における光透過率のその場測定

粟津浩一・小貫英雄

電子技術総合研究所量子放射部光放射研究室, 305 茨城県つくば市梅園 1-1-4

In-Situ Measurement of Optical Absorption in Silica Glass during the Irradiation of Vacuum Ultraviolet Light

Koichi AWAZU and Hideo ONUKI

Electrotechnical Laboratory, 1-1-4, Umezono, Tsukuba-shi 305

[Received May 18, 1994; Accepted July 21, 1994]

In-situ measurements of optical absorption in silica glass were carried out under irradiation of VUV light using undulator radiation. Optical loss at 6.7 eV and 7.6 eV increased with increasing of total dosage. It was also observed that the increase in the optical loss depends on the preparation method of silica glass. Optical loss caused by the VUV irradiation was restricted in silica glass having fluorine and OH groups.

Key-words : Silica glass, Optical absorption, Undulator irradiation, In-situ measurement

1. 緒 言

シリカガラスは光学材料, 耐熱材料, 半導体絶縁膜等と幅広く利用されており, 特にバルクの合成シリカガラスは紫外光の透過材料として最もポピュラーである。これは, シリカガラスの持つこの波長領域での良好な光学的特性が古くからよく知られているためであろう¹⁾。しかしながら最近の光源の技術開発により, シリカガラスを劣化させるような強力なものが現れてきた。例えば, エキシマレーザ照射によるシリカガラスの透過率の低下, 発光, 屈折率上昇などが報告されている^{2), 3)}。次世代のリソグラフィ技術としてエキシマレーザの利用が考えられており, またこのときの窓材としてシリカガラスが最有力候補になっており, シリカガラスの紫外光による劣化を抑制することが要求されている。

更に, シリカガラスの透過材料としてのニーズは真空紫外域にまで及んできている。例えば, ArF エキシマレーザ (193 nm) やシンクロトロン軌道放射光は既に一般的な光源となっているし, また, 重水素ランプの著しい光劣化の原因の一つは窓材として使われているシリカガラスの真空紫外光による劣化である可能性がある。電子技術総合研究所では光の国家標準の供給を行っているが, このような光劣化が標準精度に影響を与えることはいうまでもない。

以上の目的より, 光源点灯状態下でのその波長での光透過率の変化に関するその場 (in-situ) での情報が必要であるが, このような研究はまだ報告がなく, 光照射後ある時間を経て測定したものがあるにすぎない^{2)~5)}。しかしシ

リカガラス中の欠陥は分単位で回復するものがあることが報告されており⁴⁾, 照射後試料を取り出して測定する方法では光源点灯時の in-situ な透過率を測定していることにはならない。本研究では真空紫外光をシリカガラスに照射しながら, 透過率の測定を in-situ で行い, 光劣化の波長依存性, シリカガラス作製プロセス依存性について検討した。

2. 実験方法

4 種類のシリカガラスを用意した (表 1)。3 種類は垂直軸付け法 (Vapor-Phase Axial Deposition; 以下 VAD 法⁶⁾) で作製し, 一つは SiCl₄ の酸水素炎での火炎加水分解反応で作製した, いわゆる Type-III のシリカガラス⁷⁾を用意した。VAD 法のものとしては, CCl₄ で脱水して He 雰囲気中で焼結させたもの (サンプル名, VADDRY), 並びに SiF₄ の形でフッ素をドーブし, He 雰囲気中で焼結させたもの (サンプル名, FS, FL) を用意した。FS, FL はそれぞれフッ素濃度の少ないもの (FS), 多いもの (FL) である。表 1 におおののシリカガラス中の EPMA 分析で調べたフッ素濃度, IR より見積もった OH 濃度を示した。OH 基の IR 吸収帯 (3650 cm⁻¹) の吸収断面積の値はマトリックスの影響を強く受け, 30~90 l/cm·mol の範囲でばらつくが⁸⁾, シリカガラスの場合は Williams ら⁹⁾, Shelby ら¹⁰⁾で同じ値 (90 l/cm·mol) を出しているなのでこの値を使った。サンプルは 1 mm の厚さに光学研磨して実験に用いた。

図 1 は本実験で使用したシステムを示したものである。

Table 1. Preparation Method of Each Sample and Impurities in the Samples

Sample	Preparation	OH (10 ¹⁸ cm ⁻³)	F (10 ²⁰ cm ⁻³)
VADDRY	VAD	2.3	N.D.
Type-III	Hydrogen flame	66	N.D.
FS	VAD	N.D.	2.9
FL	VAD	N.D.	6.2

Concentration of OH and F are estimated from IR and EPMA measurement, respectively.

N.D. denotes that the concentration is below the detection limit.

Fig. 1. Schematic diagram of NIJI-II and the beam line for in-situ measurement of optical absorption under undulator irradiation

I. P.=Ion pump, T. M. P.=Turbo-molecular pump

Fig. 2. Profile of undulator radiation operating with the ring energy of (a) 280 and (b) 300 MeV as a function of wavelength.

光照射の光源としては、電子技術総合研究所にある600 MeV 小型電子蓄積リング (NIJI-II 号)¹¹⁾に挿入された小貫型アンジュレータを用いた¹²⁾。アンジュレータは蓄積電子を蛇行させることで準単色の光を放射させるシンクロトロン放射光の挿入光源である。アンジュレータ放射光は4象限スリットで取り込み角度0.3 mrad に絞り、ミラーチェンバーへ導入し、Pt 蒸着ミラーで折り返してサンプルに照射した。サンプルを透過した真空紫外光は真空分光器 (アクトン社製, VM-503) を用いて分光した後、サリチル酸ソーダを使って可視変換して検出した。サリチル酸ソーダの発光の効率は90 nm から280 nm の範囲においてほぼ一定 ($\pm 10\%$ 以内) であることが知られている¹³⁾。サリチル酸ソーダをメタノールに溶かし、その溶液を噴霧器で窓の面に均一に吹き付け、乾燥させた。変換された可視光強度をフォトマルにより検出し X-Y レコーダー上に描かせた。サンプルを入れる前のフォトマル出力を I_0 、照射開始後 t 時間経ったときのフォトマル出力を $I(t)$ としたとき、その波長での吸収係数は $1/d \times \log(I_0/I(t))$ となる (d =サンプルの厚さ)。

真空紫外域の光吸収は電子技術総合研究所にある750 MeV 電子蓄積リング (TERAS)¹¹⁾を光源とする Seya-Namioka 型モノクロメーターを用いて、また紫外域の光吸収は Shimadzu UV-3100C 型を用いて測定した。

3. 実験結果

図2に光源の波長分布スペクトルを示した。これは図1のシステムでサンプルを入れずにスペクトル測定したものである。図のスペクトルはアンジュレータギャップ (アンジュレータ磁石列の間隔) が80 mm で、電子蓄積エネルギー280 MeV, 300 MeV のときの放射光である。それぞれ193 nm (6.4 eV), 163 nm (7.6 eV) にピークを持つ光を放射していることが分かった。また半値幅はおおの7.7 nm, 7.0 nm となりエネルギーに換算するとピークエネルギー (E_p) に対する半値幅 (ΔE) は $\Delta E/E_p \sim 7\%$ となる。短波長側に見えるなだらかなピークを持つ放射光は2次光によるものと思われる。放射波長は電子の蓄積エネ

Fig. 3. Photon energy of undulator radiation in an electron energy range of 190-500 MeV. Undulator gap was 60 mm.

Fig. 4. Intensity of undulator radiation as a function of photon energy. Solid line and short dashed-line denote the photon number before and after Pt mirror (see in Fig. 1). Long dashed-line denotes the reflectance of Pt (Ref. 16)).

ルギーを変化させることで選択できる。なお、真空紫外域の分光器の波長校正は困難なので、6.4 eV と7.6 eV のピーク強度の比較はできない。

アンジュレータギャップが80 mm での電子の蓄積エネルギーと放射波長の関係を調べたのが図3である。このアンジュレータが3~22 eV の間で波長可変であることが分かった。

次に、サンプルに照射された光子数と光子エネルギーの関係を見積もった (図4)。Pt ミラー反射後のアンジュ

レータ光の光子数は15 eV 光を用いてイオンチェンバーを用いて実測されており¹⁴⁾、この値及び放射強度と光子エネルギーの関係¹⁵⁾を用いて求めたのが短い破線で、Pt ミラー反射後の光子数と光子エネルギーの関係となる。これは Pt の反射率と実際のアンジュレータ光の光子数の積でもある。したがって、Pt の反射率（長い破線、文献16）よりアンジュレータの Pt ミラーで反射する前の光子数とエネルギーの関係を見積もることができ、それを実線で示した。今回照射に使う6.4 eV, 7.6 eV では、反射後の光子数は $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} (100 \text{ mA})^{-1}$ でほぼ同じとなる。アンジュレータ光は蓄積エネルギーの増大に伴い増大するのにこのようになるのは Pt の反射率がこの領域で減少するためである。

次に実験に用いるシリカガラスの光照射前の真空紫外域の光吸収スペクトルを測定した（図5）。実線、点線はなおの VADDRY, Type-III で、FS, FL のスペクトルはほぼ重なり二点鎖線で示される。Type-III サンプルは4 サンプル中最も透過率が低いこと、フッ素ドープのものは最も吸収端が高エネルギー側に位置している反面、7.6 eV に光吸収の肩が見られることが分かる。

このようなサンプルにアンジュレータより放射される真空紫外光を照射しその波長の透過率を in-situ で調べた。図6は6.4 eV 光を照射しながらの6.4 eV での吸収係数の照射量依存性を調べたものである。ここで照射量は慣例に従い蓄積電流と時間の積で示した。100 mA·h はおよそ $5.4 \times 10^{18} \text{ photon}$ に相当する。図より明らかなように光劣化の程度にはサンプル依存性があり、VADDRY, Type-III, FS, FL の順に透過率の低下が著しい。

図7は7.6 eV 光を照射しながらの7.6 eV での吸収係数の照射量依存性を調べたものである。照射前 (Dose=0 mA·h) のプロットが各サンプルでかなり異なった位置に

Fig. 6. Absorption coefficient of the silica glass samples at 6.4 eV measured in-situ under irradiation of undulator operating at 6.4 eV.

Fig. 7. Absorption coefficient of the silica glass samples at 6.4 eV measured in-situ under irradiation of undulator operating at 6.4 eV.

Fig. 5. Optical absorption spectra of the silica glass samples before irradiation.

あるのは図5より明らかなように照射前の各サンプルの7.6 eV での透過率が異なるためである。各サンプルの吸収係数の照射量依存性は図5と比較的似た挙動であるが、その光劣化量は更に大きいことが分かる。

4. 考 察

4.1 光照射前のシリカガラスについて

まず、光照射前の各サンプルの光吸収スペクトルについて考察したい。酸素水素火炎加水分解で作製した Type-III シリカガラスには光吸収による損失が吸収端近傍に重なり、見掛け上吸収端がレッドシフトしているように見える。この吸収はシリカガラス中の OH 基によるものであろう。またフッ素ドープシリカガラス (FS, FL) は最も高いエネルギーに吸収端が存在するが、これは今までに報告のあったシリカガラスの吸収端の中で最も高いエネルギーの位置に存在している。しかしその反面、7.6 eV に吸収の肩が見られる。これは酸素空孔 (Si-Si) に帰属されており⁴⁾、生成の反応機構として

という熱反応を以前著者らは提案している¹⁷⁾。ここで≡は、三本の一重結合を表すこととし、三重結合ではないものとする。つまり、シリカガラス製造工程は高温プロセスでありその過程で Si-Si 結合がガラス中に形成されたものと思われる。

4.2 光照射後のシリカガラスについて

表 1 にも示したが VADDRY が最も不純物の少ない、いわば理想的なシリカガラスであるにもかかわらず、最も光耐性が劣るのは驚くべきことである。例えば、VADDRY と Type-III の違いは不純物の観点からは OH 濃度の違いであるが、OH の存在により光耐性が向上していることがいえる。また VADDRY, FS, FL の順に、フッ素不純物の増大とともに光耐性が向上していることは、シリカガラス中のフッ素不純物が光劣化を抑制していることを意味する。

まず、6.4 eV 光照射時の光劣化について考察したい。シリカガラスのバンドギャップは 8~9 eV 程度であり、6.4 eV 光ではバンド間遷移は起こらない。同じ波長を持つ KrF エキシマレーザをシリカガラスに照射したとき E' センターが 2 光子過程で生成することが知られている⁴⁾。これはレーザのようなピークパワーの大きな光源であるからこそ、2 光子過程による欠陥生成が生じたと考えられ、したがって、ピークパワーで ArF エキシマレーザより 2 けた以上劣るアンジュレータ放射光では 2 光子過程はありえない。しかしながら似た例として、重水素ランプの光 (≥200 nm) を照射することでシリカガラス中に E' センターが生成することが知られている⁵⁾。

以上、本研究のアンジュレータの例、重水素ランプの例より考えて、2 光子過程以外のメカニズムを考える必要がある。その一つとしてバンド端の準位に捕獲された電子が連続的に励起されるような機構を考えている。つまりエキシマレーザのようなパルス光ではバンド端の準位に励起された電子は次のパルスがくるまでに失活してしまう。一方、アンジュレータ、Hg ランプのような定常光では励起された電子がその寿命の間に再び伝導帯まで励起され、欠陥の生成に寄与すると思われる。

もう一つの考え得る原因は、アンジュレータ光の近傍に存在するシンクロトロン放射光の影響である。シンクロトロン放射光の強度はピーク値でアンジュレータ光の 1000 分の 1 程度であるが、この光によって放射波長 6.4 eV でも光劣化が生じたと考えている。

7.6 eV 光照射の場合もバンド間遷移よりも低いエネルギーであるが、アンジュレータ光は実験結果のところで述べたとおり半値幅 7% の光源である。つまり放射光の裾はバンド間遷移を起こさせるに十分なエネルギーを持っていることになり、6.4 eV の場合に考えられた欠陥生成メカニズムに加え、7.6 eV 光照射の場合はバンド間遷移が有り得る。しかしシリカガラスのバンド間遷移で開裂；

が起こるというのにも考えにくい (ここで NBOHC とは Non-Bridging Oxygen Hole Center である¹⁸⁾)。というのはバンド端の最も低いエネルギーの吸収は酸素原子の非結合性 2p 軌道から 2s 軌道への遷移に帰属されており¹⁾、Si-O 結合には寄与していないからである。そこで真空紫外光で (2) 式の光化学反応が起こるのは結合の弱い部分であると考えている。

「弱い部分」の候補としてシリカガラス中の平面三員環、四員環と呼ばれるリング構造¹⁸⁾を考えている。それぞれラマン分光のスペクトル中 606 cm⁻¹, 494 cm⁻¹ にピークを与え、中性子照射をしたシリカガラスに発見された¹⁹⁾という歴史的経緯から Defect lines (D₂, D₁) と呼ばれている。また、これらリング構造は OH 基の多いシリカガラス (Type-III) やフッ素ドーブシリカガラスでは減少することが知られている^{17), 18), 20)}。これは製造工程でリング構造がフッ素や OH がリングと反応するためであろう (図 8 (a), (b))。したがって、図 5 の真空紫外吸収でフッ素ドーブシリカガラスの吸収端が最も高いエネルギーに位置していたのは、吸収端近傍に光吸収帯を持つリング構造が製造段階で図 8 (a), (b) に示す反応に従い低濃度化しているためであると考えている。

リングが光励起により開環すると図 8 (c), (d) のように E' センターと NBOHC が生成するがおよそ 5.8 eV, 7.6 eV に吸収帯を持つことが知られており^{21), 22)}、これが光損失の原因であろう。したがって、Type-III やフッ素ドーブシリカガラスで光劣化が少ないのは、バンド端の励起で開環するリング構造濃度が低いためであると考えている。

次に、Si-F や Si-OH が以下のような反応、

Fig. 8. Reaction of ring structures in silica. (a) and (b) show the reaction of 3- and 4-membered rings with impurities in the fabrication process, respectively. (c) and (d) show the photochemical reaction of 3- and 4-membered rings, respectively.

によって E' センターの前駆体になることはないのかどうかについて考察したい。Si-F の光吸収帯は SiF_4 分子の光吸収が参考になる。 SiF_4 分子は 10 eV 以下には吸収を持たないという実験結果が報告されている²³⁾。したがって、Si-F 結合が 7.6 eV のアンジュレータで解離するとは考えにくい。一方、Si-OH は O-H 結合の吸収の裾が 7.5 eV 付近まで延びていることが知られており⁴⁾、このような結合の光化学反応は、

と考えられる。しかし水素原子のガラス中での拡散は非常に速く、できた欠陥と反応する(5)式の逆反応による、いわゆるパッシベーション効果があると思われる。以上のような理由によりフッ素や OH の導入により欠陥生成が抑制されるとと思われる。

5. ま と め

シリカガラスの真空紫外光の透過率の変化をその場測定した。その結果、以下のことが分かった。

(1) シリカガラスは真空紫外光で劣化し、透過率が低下する。その低下率は不純物の最も少ないシリカガラスで最も大きく、OH や F という不純物を持つもので抑制されていること、更に F 濃度が増大するほど抑制されることが分かった。

(2) 6.7 eV 光照射のようなシリカガラスのバンド間遷移よりも低いエネルギーでも透過率の低下は見られた。この原因は二つ考えられる。一つはアンジュレータのような定常光では、励起された電子がその寿命の間に再び伝導帯まで励起され、欠陥の生成に寄与しているためである。もう一つは、アンジュレータに重なって放射されるシンクロトロン放射光による劣化である。

(3) 7.6 eV 光照射では 6.7 eV 光より更に著しい光劣化が見られた。これは 6.7 eV と同じ機構のほかに半値幅が 7% あるアンジュレータ光の裾がバンド間遷移可能なエネルギーを持っているためと思われる。

(4) 光劣化はシリカガラス中の弱い結合部分が光照射により切れるためであろう。弱い部分の候補として平面三、四員環が考えられる。これらが光開環すると E' センター、NBOHC となり、おのおの 5.8 eV, 7.6 eV に吸収帯を持つ。これが光劣化の直接的原因である吸収であろう。

(5) フッ素ドーブ、Type-III シリカガラス中の平面三、

四員環濃度は小さいことが知られている。これはフッ素や OH が製造工程で平面リング構造と反応するためである。このことはこれらのガラスで光劣化が小さいという事実を裏づける。

謝 辞 シリカガラスの光学研磨に関し、(株)ニコン相模原製作所の木戸一博氏と平岩弘之氏に感謝致します。また、電子技術総合研究所の TERAS, NIJI-II 号の利用に当たり線形加速器の運転をしてくださった放射線技術研究室の方々に感謝致します。

文 献

- 1) 例えば, H. R. Philipp, *J. Phys. Chem. Solids*, **32**, 1935-45 (1971).
- 2) K. Awazu and H. Kawazoe, *J. Appl. Phys.*, **68**, 3584-91 (1990).
- 3) M. Rothschild, D. J. Ehrlich and D. C. Shaver, *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 1276-78 (1989).
- 4) H. Imai, K. Arai, H. Hosono, Y. Abe, T. Arai and H. Imagawa, *Phys. Rev. B*, **44**, 4812-18 (1991).
- 5) M. Kumeda, H. Nagano and T. Shimizu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, 356-60 (1990).
- 6) T. Izawa, S. Suto and F. Hanawa, *Trans. Inst. Electron. Commun. Eng. Jpn.*, **E62**, 779 (1979).
- 7) R. Bruckner, *J. Non-Cryst. Solids*, **5**, 123-75 (1970).
- 8) Y. Abe and D. E. Clark, *J. Mater. Sci. Lett.*, **9**, 244-45 (1990).
- 9) J. P. Williams, Y.-S. Su, W. R. Strzegowski, B. L. Butler, H. L. Hoover and V. O. Altemose, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **55**, 524-27 (1976).
- 10) J. Shelby, J. Vitko, Jr. and R. Benner, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, C59-60 (1982).
- 11) T. Tomimasu, *Rev. Sci. Instrum.*, **63**, 1617-20 (1992).
- 12) 小貫英雄, 放射光, **5**, 1-12 (1992).
- 13) K. Watanabe and E. C. Y. Inn, *J. Opt. Soc. Am.*, **43**, 32 (1953).
- 14) H. Nakaishi, unpublished data.
- 15) S. Sugiyama, unpublished data.
- 16) "Handbook of Optical Constants of Solids", Ed. by E. D. Palik, Academic Press (1985).
- 17) K. Awazu and H. Kawazoe, *J. Appl. Phys.*, **69**, 4183-88 (1991).
- 18) F. L. Galeener, *J. Non-Cryst. Solids*, **71**, 373-86 (1985).
- 19) R. H. Stolen, J. T. Krause and C. R. Kurkjian, *Disc. Faraday Soc.*, **50**, 103 (1970).
- 20) K. Awazu, H. Kawazoe, K. Harada, K. Kido and S. Inoue, *J. Appl. Phys.*, **73**, 1644-49 (1993).
- 21) C. M. Nelson and R. A. Weeks, *J. Am. Ceram. Soc.*, **43**, 396-99 (1960).
- 22) M. Stapelbroek, D. L. Griscom, E. J. Friebele and G. H. Sigel, Jr., *J. Non-Cryst. Solids*, **32**, 313-26 (1979).
- 23) T. Ibuki, N. Washida, U. Itoh, Y. Toyoshima and H. Onuki, *Chem. Phys. Lett.*, **15**, 447-50 (1987).