シリカガラスへのイオン注入による誘起欠陥のハロゲンによる抑制効果

栗津浩一

電子技術総合研究所, 305 茨城県つくば市梅園 1-1-4

Restriction of Defects Formation under Ion Implantation by Halogen Impurities in Silica Glass

Koichi AWAZU

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

[Received May 26, 1994; Accepted August 30, 1994]

Method to restrict imperfections in silica glass under ion implantation was examined. Silica glasses doped with fluorine or chlorine ions were prepared. Optical absorption bands peaking at 5.14 eV and 7.6 eV were observed in Xe⁺-ion-implanted silica. Both intensities decrease with the increase of the fluorine concentration in silica. The absorption bands at 5.14 eV and 7.6 eV were assigned to Si-Si structure and peroxy radical (POR) or oxygen vacancy (Si-Si bond). The mechanism will be that the displaced fluorine terminates POR and Si-Si structure.

Key-words : Silica glass, Ion implantation, Optical absorption, Defects in glass

1. はじめに

イオン注入は低温、室温で材料の表層、表層近傍を修飾、改質できるという点に大きな特徴があり、魅力である。応用の見地からは半導体へのイオン注入は広く用いられており、半導体プロセスにおける重要技術である。絶縁体への応用としては、希ガスの注入による屈折率変化¹⁾、撥水性処理²⁾、といった応用につながる研究、光吸収や常磁性欠陥の検出・同定といった基礎的なもの等、数多くの報告がある³⁾。

イオン注入の欠点の一つとして欠陥の生成が挙げられ、固体とイオンの相互作用という基礎科学的見地からも盛んに研究が行われてきた³⁾。特に、1970年代において、絶縁体の放射線損傷の研究が盛んに行われ⁴⁾、これに引き続く形でイオン注入損傷が研究の対象となった。固体、特に絶縁体材料の場合、圧倒的に多いのがシリカガラスへの注入である。それは、シリカガラスは半導体絶縁膜、光ファイバー等幅広く利用されていること、組成が単純であるということが理由であろう。

注入による欠陥生成が機能化の障害になっている例も見られる。Ge ドープシリカガラスに紫外線を照射することで屈折率が 10^{-5} のオーダーで上昇することが知られている⁵⁾。Albert らは Ge イオンを注入し光照射することでグレーティングの形成を試みており⁶⁾、イオン注入により屈折率が 10^{-3} のオーダーで上昇したことを報告している。つまり光誘起の効果がイオン注入による高濃度の欠陥生成の影響に埋もれてしまっている。したがって、注入欠陥の

抑制に関する研究、技術開発を現在行うことがイオン注入技術の進歩の上で必要、不可欠と思われる。

イオン注入による絶縁体中での欠陥生成で主流を占めていたのは物理的見地からの研究であり、注入イオンと絶縁体との化学的相互作用は考慮されていなかった。最近になって注入を受ける固体側の欠陥は注入イオンとの化学的な反応の違いから種類が異なることが分かった⁷⁾。それは、イオンの電気陰性度で三つに分類できる。すなわち注入イオンが電氣的に陰性、陽性、そして化学的相互作用しないもの、である。

本実験では、注入イオン種は統一し、固体側（シリカガラス）に不純物としてハロゲンを含んだ場合の注入イオン、ハロゲン、そして欠陥の化学的相互作用について研究を行った。このように固体中の不純物が及ぼすイオン注入欠陥への影響についての実験は、まだ例がない。ハロゲンの濃度を系統的に変化させたものを用意して注入を行い、光吸収により欠陥生成の状態を評価した。

2. 実験方法

注入用の基板としてシリカガラスを用いた。シリカガラス合成は VAD (Vapor-phase Axial Deposition) 法⁸⁾にて行い、この合成過程でハロゲンの導入を行った。フッ素の導入は SiF₄ を原料として行い、また塩素は焼結時の雰囲気塩素で行うことで導入した。各ガラスともスートの段階で塩素による脱水処理を行ったものを使用した。フッ素のドーパ量は SiF₄ の量をコントロールすることで変化させ、異なる2種類のサンプルを用意した。以後、低濃度、高濃度のものをおのおの FS, FL と呼ぶ。塩素の導入はスートロッド焼結時の雰囲気塩素にすることで行い、塩素分圧を Cl₂/He=1/10, 3/10, 5/10 とすることで濃度の異なる3種類のロッドを用意した。以後、おのおの CL1, CL3, CL5 と呼ぶことにする。また、標準試料として脱水処理後 He 中で焼結した高純度シリカガラス (VAD-DRY)、及び火炎加水分解法で作製したいわゆる Type-III シリカガラス⁹⁾を用意した。おのおのハロゲン濃度は EPMA を用いて、OH 濃度は IR を用いて分析を行い、表 1 に示した。各試料は 1 mm の厚さのディスク状に切断し、鏡面研磨後、実験に用いた。

イオン注入はコッククロフト-ワルトン型加速装置を用

Table 1. Preparation Method of Each Sample and Impurities in the Samples. Concentration of OH is Estimated from IR. F and Cl are Estimated from EPMA Measurement. N. D. Denotes that the Concentration is below the Detection Limit

Sample	Impurities		
	Cl (10^{20}cm^{-3})	F (10^{20}cm^{-3})	OH (10^{18}cm^{-3})
VADDRY	N.D.	N.D.	0.9
Type-III	N.D.	N.D.	66
FS	N.D.	2.9	N.D.
FL	N.D.	6.2	N.D.
CL1	0.7	N.D.	N.D.
CL3	1	N.D.	N.D.
CL5	1	N.D.	N.D.

い, Xe^+ イオンを加速電圧400 kV で $1 \times 10^{15} \sim 2 \times 10^{16}$ ions/cm² 室温にて注入した. この間放電は起こらなかった.

注入前後のガラスは光吸収測定により評価した. 光子エネルギー 3~6.2 eV の範囲は Shimadzu-MPC3100型分光器で, 6 eV 以上は電子技術総合研究所の800 MeV 電子蓄積リング (通称 TERA¹⁰) を光源とする Seya-Namioka 型分光器を用いて測定した.

3. 結 果

図1(a)は VADDRY サンプルの紫外域の光吸収スペク

(a)

(b)

Fig. 1. Optical absorption spectra of VADDRY sample in UV (a) and VUV (b) regions. Spectra 1, 2, 3 and 4 denote the unimplanted, implanted with Xe ion for $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ and $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, respectively.

トルである. 1, 2, 3, 4 はおのこのイオン注入前, 1×10^{14} ions/cm², 5×10^{15} ions/cm², 2×10^{16} ions/cm² 注入後のスペクトルである. 縦軸は吸光度である. 注入前には目だった吸収は全く見られなかったが, 注入後5.14 eV, 5.8 eV にピークが出現し, 注入量の増大に伴いその強度も増大することが分かった. またこのスペクトルより真空紫外域に吸収は続いていることも分かるので, 次に真空紫外領域の吸収スペクトルの測定を行った (図1(b)). 図1(b)1~4のスペクトルは図1(a)の1~4と同じ試料によるものである. 注入前のスペクトル中にはこの領域でも特に吸収はなく吸収端が8 eV 付近に見られるのみである. 注入後, 7.6 eV に肩を持つブロードな吸収が誘起されていること, 注入量とともにその強度が増大していくことが分かった.

図2(a),(b)はフッ素を高濃度ドーブしたシリカガラス (FL) の光吸収スペクトルである. 1~4のスペクトルの照射条件は図1と同じである. 図1(b)の1のスペクトルと図2(b)の1のスペクトルを比べると VADDRY 試料に比べ, FL は8 eV 以下での損失が大きく, 逆に吸収端は高エネルギーに位置するのが分かる. 注入による図2(a)での傾向は図1(a)のそれと同じであるが, 誘起される吸収強度は VADDRY に比べ 1/4 程度と明確に小さくなることが分かる. 真空紫外領域 (図2(b)) についても同様に VADDRY のそれと類似であるが, 二つ大きく異なる点がある. 一つは7.6 eV 吸収帯の強度が 1/2 以下になっ

(a)

(b)

Fig. 2. Optical absorption spectra of FL sample in UV (a) and VUV (b) regions. Spectra 1, 2, 3 and 4 denote the unimplanted, implanted with Xe ion for $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ and $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, respectively.

Fig. 3. Absorption at 5.14 eV (a) and 7.6 eV (b) as a function of dosage. Open circles with solid line denote the data of VADDY. Open squares, triangles, and crosses with broken lines denote the spectra of CL1, CL3, and CL5, respectively. Closed squares and triangles with dotted lines denote the spectra of FS and FL, respectively.

ていること、そしてもう一つはそのピークの幅は VADDY に比べ狭いこと、特にピークの裾が VADDY の場合 6 eV まで及ぶのに対し、FL の場合高々 7 eV 程度までであることがはっきりと分かる。すなわち、VADDY に見られる吸収は 7.6 eV 帯以外に 6~7 eV 領域に別の吸収帯が存在しているのに対し、FL では 7.6 eV 帯のみであり、基板中の不純物によって誘起される欠陥の濃度、種類が変わることが分かった。そこで次にここで見られた二つの光吸収帯強度の注入量依存性を様々なシリカガラス基板を用いて調べた。

図 3 (a), (b) はおのおの 5.14 eV 帯, 7.6 eV 帯強度の注入量依存性を示している。基板の不純物の種類、濃度によらず 5.14 eV 帯強度が増大していく傾向にあるが (図 3 (a)), 基板のハロゲン濃度によってその変化量に大きな違いが見られる。ハロゲンを極力含まぬように作製したサンプルである VADDY (○), 低濃度フッ素の FS (■), 高濃度フッ素の FL (▲) の順にフッ素濃度は増大していくが、それに伴い 5.14 eV に誘起される吸収は抑制されていくことが分かる。それに対し、塩素の効果は顕著には見られない。図 3 (b) は 7.6 eV 帯の吸収強度について調べたものであるが 5.14 eV と傾向は同じである。すなわち、

Fig. 4. Absorption at 5.14 eV and 7.6 eV as a function of concentration of impurities in silica glass after Xe^+ -ion-implantation with 2×10^{16} ions/cm². Open circles and squares denote the data at 5.14 eV of fluorine and chlorine doped silica, respectively. Closed circles and squares denote the data at 7.6 eV of fluorine and chlorine doped silica, respectively.

フッ素量の増大とともに誘起される吸収強度が抑制されるのに対し、塩素の効果は顕著でない。しかし表にも示したとおり塩素濃度はフッ素濃度に比べ 1 けた小さい。そこでハロゲン濃度と各吸収強度の関係を次に調べた。

図 4 は注入量 2×10^{16} Xe^+ ions/cm² のときのハロゲン濃度と各吸収強度の関係を示している。○●がおのおのフッ素ドーパ試料の 5.14 eV, 7.6 eV 吸収帯の強度である。フッ素濃度の増大に伴い各強度の減少が見られるのは先に述べたとおりである。□■はおのおの塩素ドーパ試料の 5.14 eV, 7.6 eV 吸収帯の強度変化である。塩素添加の効果が見られないのは図 3 で述べたとおりであるが、このように濃度スケールで表すと、塩素濃度が低く、変化を与えるような領域でないことが分かった。

また、Type-III シリカガラスの場合の注入誘起欠陥である 5.14 eV, 7.6 eV 帯強度は VADDY の場合とほぼ同等であった。つまり、OH による顕著な注入欠陥抑制効果はみられなかった。しかしこの場合も濃度的に図 4 上で効果の見られる量ではない。

4. 考 察

イオン注入の場合、注入層の厚さが分からないと濃度的議論ができない。そこでまず TRIM¹¹⁾ を用い注入 Xe イオンの分布を計算した。その結果、加速電圧 400 kV の場合、 Xe イオンは表面から 135 nm のところを中心にして半幅 50 nm に分布していることが分かった。したがって例えば、 Xe の注入量が 2×10^{16} cm⁻² のとき、50 nm 幅に 4×10^{21} cm⁻³ の濃度で Xe が存在していることになる。欠陥は注入イオンが通過した層に生成するので以後 135 nm の範囲に欠陥が生成しているとして扱う。

5 eV 付近には $=\text{Si}$ (Si の孤立電子対; Si lone pair center, SLPC)¹²⁾, Si-O-Si 網目より酸素原子が抜けた Si-Si 構造 (unrelaxed Si-Si)¹³⁾ の 2 種による吸収がほぼ同じ位置に存在する。また 7.6 eV 付近には Si-Si 結合 (relaxed Si-Si) と POR の両者が同じ位置に吸収を与える。ガラ

ス網目と化学的相互作用の少ない核種を注入したときでできる欠陥はSi-Si結合, PORで等モル生成することが知られている⁷⁾.

Si-Si結合, PORの7.6 eVにおける吸収断面積は求められており, おおの $\sigma = 6 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$, $1.3 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ である^{14), 15)}. VADDRYに対しXeイオンを $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 注入した場合, 7.6 eV帯の吸光度は0.25であるから先の吸収断面積の値を用いるとこの吸収の原因をSi-Si結合, PORとした場合の濃度はそれぞれのとき $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $1.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ となる.

フッ素を $6.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 含むシリカガラスに注入した場合, 7.6 eV吸収帯の強度は1/3程度に抑制される. フッ素濃度 > POR, Si-Si結合濃度であることからフッ素がSi-Si結合,あるいはPORと反応していると考えられる.

塩素ドープシリカガラスの場合, 塩素濃度は最も高濃度であるCL5サンプルでも $1.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ でありSi-Si結合やPORの濃度の30~80%である. 塩素の導入によりSi-Si結合の減少が見られなかったのはSi-Si結合とは塩素が反応しなかったことも考えられるが, 塩素量が少なすぎるため効果が顕著でなかったと考えられる.

図5に本研究より考えられる注入下での化学反応を示す. Xeイオンを注入すると(a), 酸素がノックオンされてSi-Si結合とPORが等モル生成する(b). これはフレンケルペアに似ている. Si-Si結合やPORのような欠陥がこのフッ素のトラップされる先として有力であろう. また網目構造中のフッ素もノックオンを受け, E'センターが生成すると考えられる. しかし実際は, 5.8 eVのE'センターに帰属されるピーク強度は, フッ素の導入とともに減少することから, ノックオンフッ素によるE'センターの不動化反応との競争が起きていると見られる. トラップされたフッ素は(c)に示すようにSi-F結合を形成する. PORはSi-FとO₂になるが(c), O₂は真空紫外域に強い吸収を持ち, 光吸収で検出できるが¹⁶⁾, このO₂は濃度的に微量の

Fig. 5. Chemical reaction of fluorine in silica glass under irradiation of Xe ion.

- (a) An oxygen atom was knocked-on by the irradiated Xe ion.
 (b) The displaced oxygen atom forms the peroxy radical (POR). The oxygen vacancy relaxed to form the Si-Si structure. Fluorine which was knocked-on by the irradiated Xe ion attacks Si-Si bond and POR.
 (c) The fluorine atom formed Si-F bond to decrease the number of Si-Si structure and POR.

ため検出できない.

VADDRYに見られた7.6 eV吸収帯はFL中のそれに比べ, ブロードであることを先に述べた. したがって, VADDRY中にはSi-Si結合以外のほかの欠陥も生成していることが分かる. したがって, フッ素ドープの効果はSi-Si結合のターミネイトのみでなくほかの欠陥のターミネイトにも有効であることが分かる. 真空紫外域に存在する吸収帯としては, 酸素欠乏型欠陥として6.7 eVに吸収ピークを持つSi-Si-Si構造が真空焼結シリカガラス¹⁷⁾, シリコン熱酸化膜^{18), 19)}に見られる. したがって, VADDRYにおいて, 6~7 eV帯を与える欠陥候補としてSi-Si-Si構造が考えられる.

5. まとめ

イオンと固体中の不純物との注入下での化学反応について研究を行った. また, イオン注入による欠陥の生成を抑える技術開発を目的として, ハロゲン不純物を含有するシリカガラスを作製し欠陥生成の研究を行った. その結果フッ素の導入により5.14 eV, 7.6 eV光吸収帯の生成を抑制できることが分かった. 塩素の場合最大で塩素濃度 $1.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ しかドーピングできないためその効果は明らかでない. OH基も火炎加水分解法でも 10^{19} cm^{-3} 以下しか導入できない. これに対し, フッ素は $6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 程度は容易に導入できるので有望である. 5.14 eV, 7.6 eV帯の帰属としてPORとSi-Si結合を考えた. また, フッ素存在下での欠陥生成の抑制のメカニズムとして注入によりノックオンされたフッ素とSi-Si結合, PORの反応を提案した. また, フッ素ドープしたシリカガラスはドーピングしないものに現れる7.6 eV以外の真空紫外光吸収帯も抑制する効果がある. この欠陥種の候補としてSi-Si-Si結合が挙げられる.

シリカガラスへのフッ素は, 薄膜, ファイバー, バルクと形状を問わず, 更に, CVD, VAD, LPD²⁰⁾と多岐にわたる手法で導入が可能である. したがって, イオン注入用材料としての応用が期待できる.

謝 辞 ガラスの研磨に関して(株)ニコン相模原製作所の木戸一博, 平岩博之両氏の協力がありました. イオン注入は電子技術総合研究所の田上尚男, 林伸行両氏に技術的アドバイスを頂きました. TRIMの計算は東京工業大学工業材料研究所助教授・細野秀雄氏にして頂きました. 真空紫外光吸収測定では電子技術総合研究所リニアックグループの協力がありました. 記して感謝致します.

文 献

- 1) E. Schineller, R. Flam and D. Wilmot, *J. Opt. Soc. Am.*, **58**, 1171-76 (1968).
- 2) T. Ohwaki and Y. Taga, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A8**, 2173-76 (1990).
- 3) 総説として例えば, G. Arnold, *Radiat. Eff.*, **65**, 17-30 (1982).
- 4) 総説として例えば, D. Griscom, *Seramikkusu Ronbunshi*, **99**, 923-42 (1991).
- 5) K. Hill, Y. Fujii, D. Johnson and B. Kawasaki, *Appl. Phys. Lett.*, **32**, 647-49 (1978).
- 6) J. Albert, B. Malo, F. Bilodeau, D. Johnson, K. Hill, Y. Hibi-

- no and M. Kawachi, *Opt. Lett.*, **19**, 387 (1994).
- 7) H. Hosono and H. Imagawa, *Nucl. Inst. Methods Phys. Res.*, **A91**, 510-14 (1994).
- 8) T. Izawa, S. Suto and F. Hanawa, *Trans. Inst. Electron. Commun. Eng. Jpn.*, **E62**, 779-81 (1979).
- 9) R. Brückner, *J. Non-Cryst. Solids*, **5**, 123-75 (1970).
- 10) T. Tomimasu, *Rev. Sci. Instrum.*, **63**, 1617-20 (1992).
- 11) J. Ziegler, J. Biersack and U. Littmark, "The Stopping and Range of Ions in Solids", Pergamon, New York (1985).
- 12) K. Awazu, H. Kawazoe and M. Yamane, *J. Appl. Phys.*, **68**, 2713-18 (1990).
- 13) K. Arai, H. Imai, H. Hosono, Y. Abe and H. Imagawa, *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 1891-93 (1988).
- 14) U. Itoh, Y. Toyoshima, H. Onuki, N. Washida and T. Ibuki, *J. Chem. Phys.*, **85**, 4867-72 (1986).
- 15) R. Williams and E. Friebele, "Handbook of Laser Science and Technology", Ed. by M. Weber, CRC, Boca Raton, Florida, Vol. III (1987) Sec. 2.
- 16) K. Awazu and H. Kawazoe, *J. Appl. Phys.*, **68**, 3584-91 (1990).
- 17) K. Awazu, H. Kawazoe and K. Muta, *J. Appl. Phys.*, **70**, 69-74 (1991).
- 18) T. Haga, N. Miyata, K. Moriki, M. Fujisawa, T. Kaneoka, M. Hirayama, T. Matsukawa and T. Hattori, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, L2398-400 (1990).
- 19) K. Awazu, H. Kawazoe, Y. Saito, K. Watanabe and T. Ando, *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 528-30 (1991).
- 20) 菱沼晶光, セラミックス, **23**, 229-31 (1988).