

東京工業大学無機材料工学科
助教授

川副 博司

本日は、Siウエファー上のSiO₂ガラス薄膜の興味深い光特性をご紹介します。それは、248nmのエキシマーレーザー光を照射すると、密度が実に約3.0にまで達するという異常な光化学反応です。レーザー光を絞ってSiO₂ガラス薄膜上にパターンを描けば、それが直ちに導波路になる可能性があります。即ち、SiO₂ガラス面内で光の進行を自由自在に操ることが出来るのです。

図1に、実験装置と試料の概略とを示しました。試料は、n型Siウエファーの(100)面に熱酸化、あるいは水熱酸化により作製したSiO₂ガラス薄膜です。膜厚は約100Åです。これに室温、10⁻⁶Torrの条件下で248nmの光を照射して、膜厚の変化をエリプソメータ、あるいはスタイラスで測定します。

図2は、その際の膜厚と屈折率の変化を、全照射線量に対してプロットしたものです。照射により膜厚が減少し、同時に屈折率が増大しているこ

とがわかります。全照射線量が~2000J/cm²までは、950℃で1時間加熱すると膜厚、屈折率とも元に戻ります。その意味で可逆的です。しかし、それ以上の照射では膜厚は減少し続け、遂には揮発してしまいます。

図3は、可逆的变化を与える照射線量域における密度と屈折率の関係を示します。SiO₂結晶多形に関するデータもプロットしてあります。密度は2.2から3まで、屈折率は1.46から1.67まで変わります。光ファイバーのコアとクラッド間の屈折差が約0.02である事と、コーサイトの合成には大変な高圧が必要なことを思い起こすと、この変化が如何にペラボウなものであるかがわかります。挿入図は、不可逆領域までのデータを示します。

それでは、ガラス膜中で一体どのような変化が起きているのでしょうか？ 光照射によって生成する欠陥は、その濃度から考えてこの現象の原因に

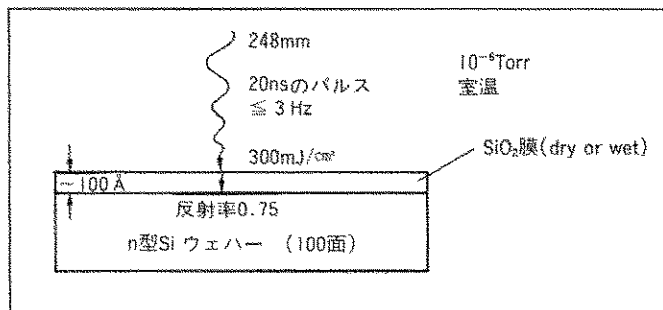


図1 実験装置とサンプル

はなりません。結晶多形に対するデータは、大変示唆的です。それとの類似から考えると、屈折率の増大は高密度化によること、又高密度化の原因は結晶多形における構造変化と類似であろうことが予測されます。トリジマイトからコーサイトに至る多形の構造の特徴は、 SiO_2 4 面体を単位とすることはすべてに共通ですが、それらが連結して組み上っているリングの大きさと分布が異なるということです。トリジマイトからコーサイトに移るに従って平均リングサイズは減少し高密度化が起きます。それと同時に酸素のまわりの結合角が小さくなり、高エネルギー化します。図4に、トリジマイト、コーサイト、 SiO_2 ガラスおよび Si-O 不定比酸化物に対する ^{29}Si の固体高分解能 NMR の結果を示します。コーサイトの左側（低ケミカルシフト）のピークは4員環の、右側のピークは8員環の吸収です。トリジマイトは、ほぼ6員環です。光照射前の SiO_2 ガラスの構造は、種々のサイズの環状構造の混合物と考えられます。ですから光照射による SiO_2 膜の性質の変化の原因は、平均リングサイズが小さくなることによる、といえるでしょう。即ち、光照射により Si-O 結合が解裂され、ボンドの再配列が起きています。重照射を受けると膜が揮発してしまう事実は、リングサイズが3より小さくなくてもこの反応は更に進行し

$\text{SiO}_2 \rightarrow \text{SiO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ によって蒸気圧の高い SiO と酸素とに分解することとを示唆しています。これは、高温での熱分解反応²⁾と同様です。

もしも力学的圧縮によって力づくでこれだけの高密度化を起こさせるとしたら、どれだけの加圧が必要でしょうか。図5に500℃での加圧による高密度化のデータを示しました。20%の高密度化には約10GPaが必要です。248nmの光の照射はこれと同等な効果があります。残る問題は光によって誘起される構造変化の機構です。残念ながらこの疑問に対する解答は現在のところ与えられていません。理想的構造を持った SiO_2 ガラスが248nmに光吸収を持たないことは言うまでもありません。光化学反応の原因はガラス中の欠陥です。どのような条件下で作製された SiO_2 ガラス中にどのような欠陥が存在するかについては、最近大きな理解の進展が見られました。しかしこの問題については別の機会に御紹介することとし、本日はこれにて幕といたします。

●引用文献

- 1) C.Fiori and R.A.B.Devine, MRS Symp. Proc. 61 (1986) 187
- 2) Y.Watanabe, H.Kawazoe, K.Shibuya and Ken-ichi Muta, Jap. J.Appl. Phys. 25 (1986) 425

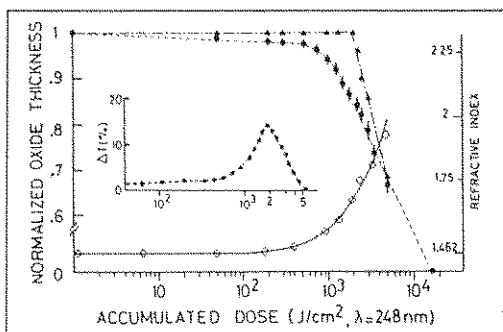


図2 SiO_2/Si 膜の膜厚と屈折率の全照射線量依存性。膜厚は約1000Å。248nmのエキシマーレーザー光を 10^{-6} Torr、室温下で照射した。
 ● 照射後の膜厚
 ▲ 照射後950℃、 10^{-6} TFで60分アニール後の膜厚
 ◇ 照射後の屈折率

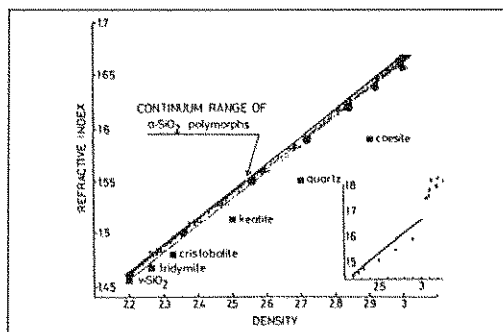


図3 光照射を受けた膜の屈折率と密度。 SiO_2 結晶多形のデータもプロットした。
 + : 実測値
 ● Lorentz-Lorenz原則を用いた計算値
 挿入図は不可逆変化領域までのデータも含む。



著者紹介

川副博司(かわぞえ ひろし)

略歴

昭和41年 東京都立大学工業化学
学科卒業、同年同助
手

昭和59年 東京工業大学無機材
科工学科助教授

昭和57年 窯業協会学術賞受賞、
工学博士

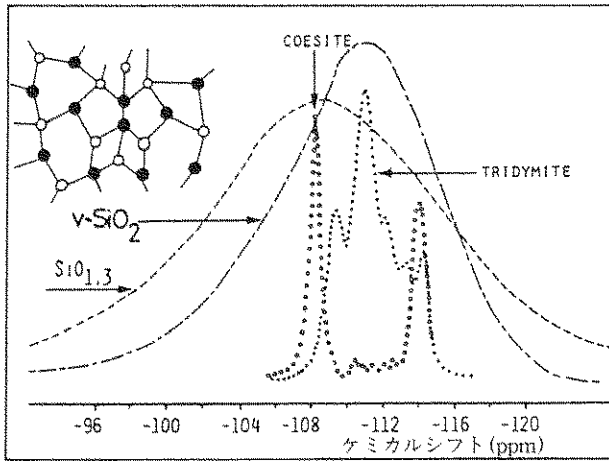


図4 コーサイト、トリジマイト、SiO₂ガラス、Si-O不定比物に対する²⁹Si MAS NMR

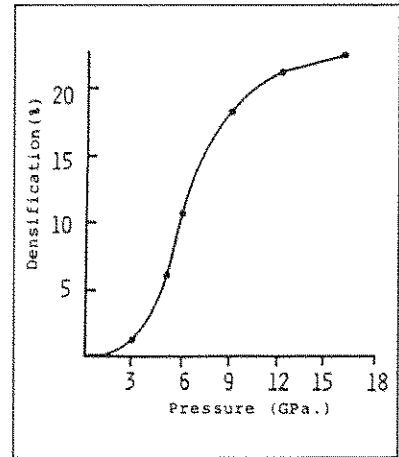


図5 SiO₂バルクガラスの加圧による高密度化(500°C)