

シンクロトロン軌道放射光を用いたガラスの キャラクタリゼーション(その1)真空紫外光 吸収測定で何がわかるか

東京工業大学 工学部 栗津 浩一

Characterization of glasses with synchrotron orbital radiation (Part 1) What we can know with measurement of VUV absorption?

Koichi Awazu

Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology

1. はじめに

シンクロトロン軌道放射光(Synchrotron Orbital Radiation; SOR)というごく一部の物理学者や分子分光学者の為のもので工業とは無縁のものであったが、SOR光を用いた半導体リソグラフィやCVDについての研究が民間企業においても行われるようになり新しいニーズや利用方法が増えつつある。筆者らはここ一年半程SOR光を用いたシリカガラスのキャラクタリゼーションを行ってきた。従ってこの分野のプロでもないが、測定技術が開発途上である分野なのでプロという人でさえ試行錯誤であろうと思われる。第一回目の今回は真空紫外光吸収測定でセラミックスの何がわかるかを紹介したい。尚、筆者らが利用したのは分子科学研究所(愛知県岡崎市)の極端紫外光利用施設(愛称、UVSOR)である。従ってこれに沿って説明する。

2. SOR光の特徴、利点

SOR光の特徴、利点を挙げてみよう。

1) 水素放電による光源の発光強度をFig.1に示す¹⁾。160 nm以下で輝線が現れ、光量が一様でなくなる。また160-185 nmの領域にもこの図の

スケールでわからないが小さな輝線が無数に現われることがわかっている。これに対しSOR光は極端紫外領域やX線領域に至るまで連続波長の強い光がでる(Fig.2²⁾)。但しUVSORは中型規模加速器であるので、約10 Å以下の波長のX線は利用できない。(高エネルギー研究所のフォトンファクトリーでは10⁵eV(0.1 Å)までの光がでる。)

- 2) 従来の連続光源に比べ強度は著しく強い。
- 3) 鋭い指向性を持つ。
- 4) 偏向した紫外光が取り出せる。

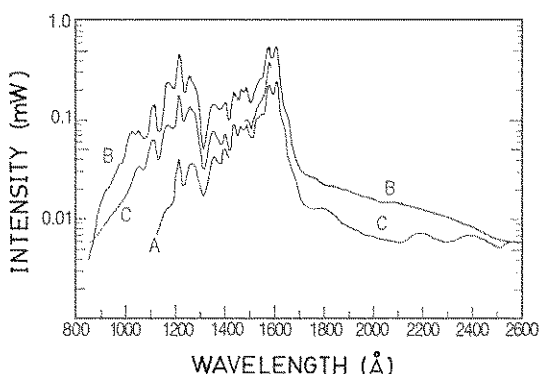


Fig. 1 回折格子により分光した水素放電管のスペクトル(A~Cは、異なる回折格子による)

者が数 mA (1 バンチあたりの貯蔵電流は 5 から 10 mA) なので特になんらかの目的 (例えば蛍光寿命の測定) がないかぎりマルチバンチを利用する。リング内を回るビームは時間と共にどんどん減衰する。減衰速度はリング内の真空度に強く依存し調子が良ければマルチバンチの場合 4 時間で 120 mA $\rightarrow$ 20 mA くらいである。

3.2 測定および観測系

(1) ビームラインについて

SOR 光取出口は電子ビーム運動方向変更部 1 箇所につき 2 本ずつ合計 16 本あり現在 11 本のラインが動いている。特にセラミックス屋に関係のあるビームラインは以下に述べるものの他に UPS (BL 8 B 2), 超伝導ウイグラーを利用した EXAFS (BL 2 A) (注), 遠赤外ビームライン (BL 6 A 1) であろう。但し, UPS は共同利用には供されていない。

(2) 固体気体吸収測定装置について (リングからサンプルまで)

我々が利用しているのは, BL 1 B と BL 7 B の二つのラインである。両者とも瀬谷波岡型分光器と呼ばれる真空紫外光の分光器としては最もポピュラーなものが取り付けられている⁴⁾ (Fig. 4)。リングから出てきた光は前置鏡 (M 1) $\rightarrow$ 回折格子 (G) $\rightarrow$ 後置鏡 (M 2) $\rightarrow$ サンプル (Q) の順に進む。所望する波長に合わせて回折格子 3 種 (2400/mm, 1200/mm, 600/mm), 後置鏡 2 種 (Au, Cu) をユーザーが選ぶことになっていてうまく組み合わせれば 30-650 nm の光が得られる。Fig. 5 は Au ミラーを後置鏡に使い, 3 つの回折格子 (G 1, G 2, G 3) の特性を示したものである。極端に高エネルギー側が必要な場合 G 1 を利用しそれ以外は G 3 が便利なようである⁴⁾。もっとも 200-650 nm 域の波長は市販の可視紫外分光光度計で測れるので普

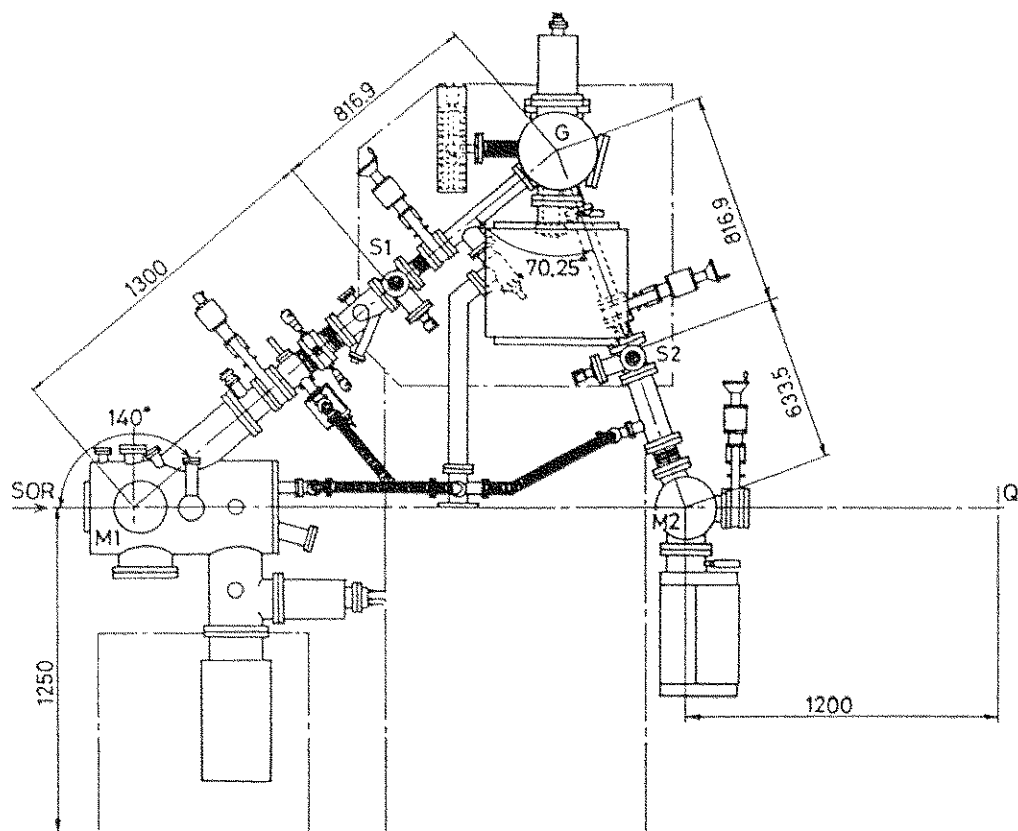


Fig. 4 UVSOR, BL1B, 1 m 瀬谷, 波岡型分光器の側面図

通のユーザーは 30-200 nm を利用しに来る。200-650 nm の光の利用法として例えばシングルバンチ運転時の蛍光寿命測定等が考えられユーザーのアイデア次第である。

それでは実際の測定について細かく述べてみよう。前置鏡は SOR 光が分光されず直接当たるため、高温(少なくとも 100°C 以上)になると考えられている。従って入射直後と数時間後では微妙な狂いを生じるので入射の度ぐらに微調整が必要となる。測定系は全てイオンポンプで 10^{-10} Torr 程度の超高真空状態になっていて仕切り弁(パイレックスまたはシリカガラス (Fig. 4 の M2 と Q の間))から下流側は(サンプルチャンバー (Fig. 4 の Q))サンプル交換のたびに開扉し測定の時までに一昼夜かけて超高真空迄引く。このあたりもユーザーの工夫次第で簡略化可能である。例えば 160 nm より長波長のみ必要なユーザーはシリカガラス弁を開けたままターボ分子ポンプでサンプルチャンバーを真空引きしながら測定することも可能である。これだと真空引き時間は数十分となり時間の短縮ができる。但し素人の浅知恵でマニュアルにない操作をするとリング内の実験者全員に迷惑がかかるのみならず SOR にとりかえしのつかぬダメージを与えることさえあるので実際には教官や技官の方との打ち合せは不可欠である。

(3) 固体数体吸収測定装置について(検出系)

サンプルを透過した光(反射測定の場合は反射

した光)はフォトマルの前にあるサリチル酸ソーダを噴霧塗布した窓へと達する。サリチル酸ソーダは紫外光により青色発光するのでフォトマルはこの光を検知することになる。従ってサリチル酸ソーダは厚く塗り過ぎると光を感知することができないし、薄すぎると発光量が小さく不都合が生じる。塗りむらがあってももちろんだめでなかなか難しい。真空紫外領域は光学系(ミラー)を増やすことが現在の技術(特に素材技術)では困難なのでシングルビームになっている。BL1B, BL7B では最初に I_0 を測定することとビーム電流を常にモニターしながらの測定で I を求め $\log I_0/I$ で吸収を見ている。

4. SOR を使ったガラスのキャラクタリゼーションの実例

この節では SOR を使ったガラスのキャラクタリゼーションの実例としてシリカガラス中の不完全構造を SOR を使いどのように定性、定量したかをしめしたい。

4.1 シリカガラス中の水の光学特性に及ぼす影響

Fig. 6 は今川らにより測定された OH 濃度の異なる各種高純度シリカガラスの真空紫外吸収スペクトルである⁵⁾。サンプル名 OH は VAD 法、H1, H2 は共に直接法であるが OH 基濃度の異なるものである。OH の 8 eV 付近に見られる鋭い立ち上

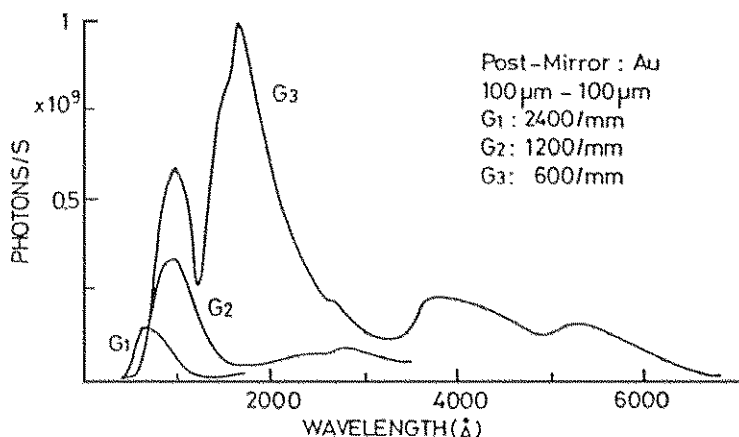


Fig. 5 回折格子により分光した BL1B からのスペクトル(ビーム電流: 50 mA)

かりが Urbach-tail であり本来物質固有のものであるがサンプルによって見かけの吸収端エネルギーが異なる。これはすなわちバンドギャップ内になんらかの準位が形成されて Urbach-tail 近傍に光吸収帯としてオーバーラップしているためで、不純物や不完全構造(ストイキオメトリーからのずれ)が原因であると考えられる。そこで OH 濃度と 7.5 eV 及び、7.8 eV での光吸収強度をプロットすると Fig. 7 のように原点を通る直線関係が成り立ち、シリカガラス吸収端の OH 濃度依存性がわかった。逆に 7 eV 以下の波長領域にはこの吸収はほとんど影響しないので紫外レーザー (ArF, KrF エキシマレーザー；それぞれ 6.4 eV, 5.01 eV の光を発振) 透過光学材料としてシリカガラスを利用する場合、ガラス中の OH はこの発

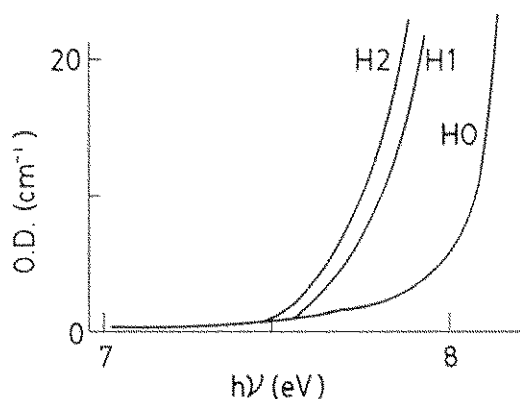


Fig. 6 各種 OH 濃度をもつ高純度シリカガラスの真空紫外吸収スペクトル

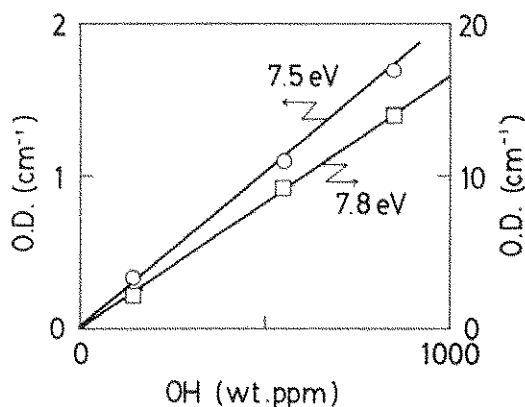


Fig. 7 OH 濃度と真空紫外域吸収との関係

振波長には影響しないこともこの実験を通して分かったといえよう。但し 7.5 eV 以上のエネルギー領域の吸収の原因は、OH だけでない事に注意が必要で次節で詳しく触れたい。

4.2 シリカガラス中の 4.8 eV 吸収帯と 1.9 eV 発光帯の原因について

シリカガラスに放射線や紫外レーザーを照射した時 4.8 eV の吸収帯と 1.9 eV 発光帯が生成することがある。その原因については多くの論文がでているが⁽⁹⁻¹⁰⁾ どのモデルも全ての実験事実をうまく説明できてはおらず、なかば迷宮入りとなっていた。不完全構造はストイキオメトリーからのずれというかたちで表現できるので意図的に組成をずらしたガラス SiO_{2-x} を作製しこのような発光が生成するか否かをみた¹¹⁾。サンプルは VAD 法 (Vaporphase Axial Deposition) の焼結雰囲気 He のみ、 $\text{O}_2/\text{He}=1/10, 3/10, 7/10, 1/1$ の 5 通りに換え(それぞれの略称を VAD 0, VAD 1, VAD 3, VAD 7, VAD 10 とする)、焼結ガラスの吸収をはかってみた。

ArF エキシマレーザー照射前後の可視紫外吸収を Fig. 8 にしめす。照射前のスペクトル(点線)においては酸素分圧による差異はなかったが、照射後(実線)には 4.8 eV (255 nm) にピークを持つ吸収が生成しその強度は焼結時の O_2 分圧の順になっている。また照射済みのサンプルを弱い紫外光 (Xe ランプで 310 nm 以上のエネルギーの光) で励起すると 1.9 eV の発光が生じる。このような酸素分圧による違いは次に真空紫外域の光吸収

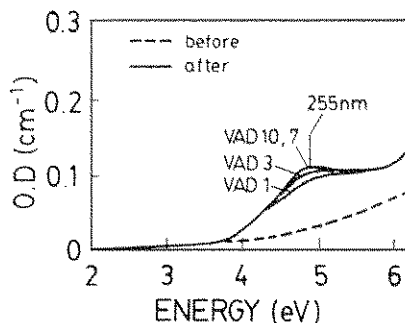
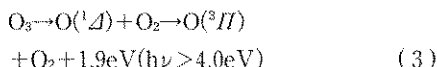
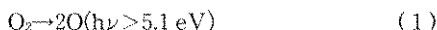


Fig. 8 ArF エキシマレーザー照射 ($13 \text{ mJ}/\text{cm}^2$, 100 Hz, 3 分, 室温照射) 前後のシリカガラスの光吸収スペクトル

をとることでレーザー照射前でも明確にわかるようになる。Fig. 9を見ると酸素濃度が高い程7.5 eV以上の光吸収損失が大きい事がわかる。この一連のサンプルのOH濃度はすべて同じであったのでこの差異は酸素分圧の違いによるものといえる。

この一連の反応は酸素ガラス分子の光化学：



と似ている¹²⁾。つまり酸素分子が5.1 eV以上のエネルギーを持つ光により酸素原子に分解し(式(1))生成した原子と分子とが反応してオゾン

生成する(式(2))。ついでオゾンは4.0 eV以上の光により励起酸素原子と基底状態の酸素分子とに光分解する。この時前者の失活により1.9 eVの発光が生じる(式(3))。また酸素ガスは真空紫外域にSchumann-Runge帯と呼ばれる巨大吸収帯を持っている反面、紫外域(200 nm以上)では微弱である。オゾンガスは4.8 eVに半価幅0.8 eVのHartley帯と呼ばれる吸収帯をもつ。そしてオゾンガスは4.0 eV以上の光で分解され1.9 eVの発光をおこす。したがってシリカガラス中の4.8 eV吸収帯はガラス内に生成したオゾン、1.9 eV発光帯はオゾンガスの分解による発光と考えられ、これらの前駆体はガラスネットワーク中にトラップされた酸素分子(溶存酸素)と現在考えている。さきほどの真空紫外吸収スペクトルとSchumann-Runge帯の吸収断面積(文献値)より溶存酸素分子量は $10^{17}/\text{ml}$ と見積られ、またガラス中の4.8 eV吸収帯とオゾンのHartley帯の吸収断面積(文献値)より生成オゾン分子量は $10^{16}/\text{ml}$ 程度と見積れる。

4.3 シリカガラス中の7.6 eV吸収帯について

古くよりシリカガラス中に7.6 eV吸収帯の存在が指摘されてきたがその起源は必ずしも明らかではなかった¹³⁾。最近の研究(なぜか皆日本人)に科学的、工業的に興味深いものが多い。

Fig. 10は各種製造法によるシリカガラスの真空紫外光の吸収スペクトルである⁵⁾。サンプル名

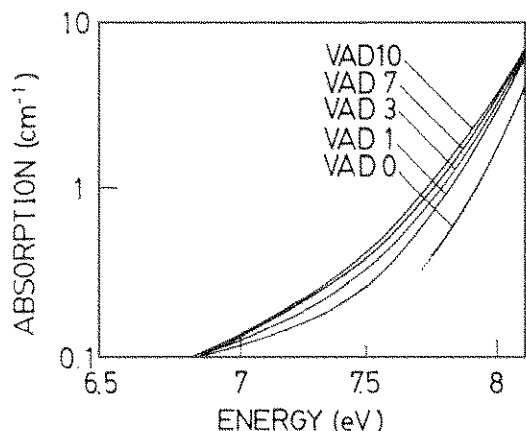


Fig. 9 VAD法で製造されたシリカガラスの真空紫外吸収スペクトル

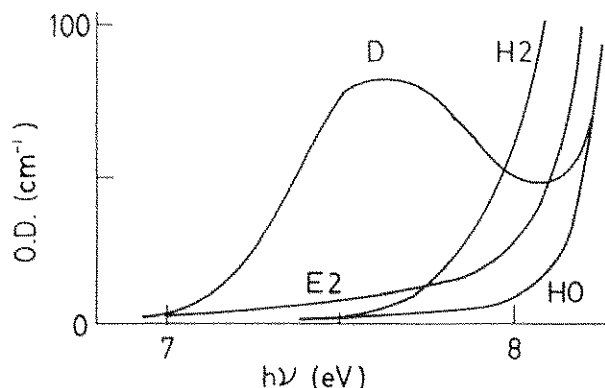


Fig. 10 シリカガラスの真空紫外吸収スペクトル(脱水焼結したVAD法サンプルに7.6 eV帯が見られる)

E2は酸素プラズマ法、DはVAD法脱水焼結によるシリカガラスである。その他のサンプルはFig. 3と同じで、Dサンプルにのみ明確な7.6 eV帯が見られる。この帰属はジシランガス分子のスペクトル¹⁴⁾(Fig. 11)中のSi-Si結合による吸収帯(163 nm)とピーク位置、半値幅とも一致していることと酸素ガス中でのアニールで消滅することからシリカガラス中のSi-Si構造であると思われる。

Fig. 12はシリカガラスのHeイオン照射前後のスペクトルである¹⁵⁾。このサンプルはプラズマ法により得られたものであるが照射により7.6 eV帯が生成していることがわかる。この照射による挙動はスート法、直接法で作られたものにもみられるので製造履歴には依存しない。また照射後のサンプルにPR(Peroxy Radical; $\equiv\text{Si}-\text{OO}\cdot$)が生成していることから酸素原子のノッ

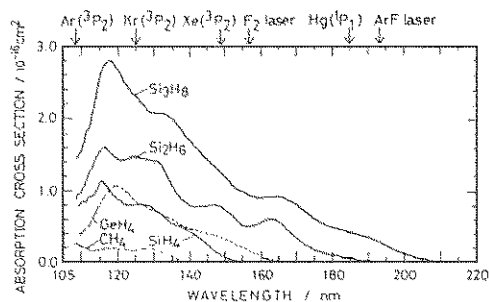


Fig. 11 シラン系ガス、GeH₄、CH₄ガスの真空紫外吸収スペクトル

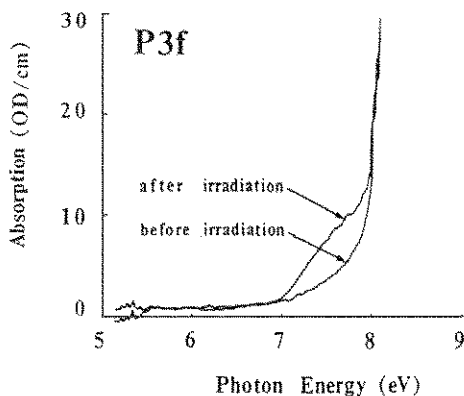


Fig. 12 He⁺ビーム照射によるシリカガラス真空紫外吸収の変化

クオン($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\rightarrow\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}\cdot$ + $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$)がおきたことを表わしているものと思われる¹⁶⁾。

シリカガラスのSi-Si結合は酸素不足型不完全構造の代表であり、必ずしもバルク材料にのみ限られるわけではない。半導体絶縁膜の代表であるシリコン熱酸化膜が本当に完全なa-SiO₂なのだろうか、酸化されきらず例えばSi-Siのようなサブオキサイド構造が残っていることはないのだろうかという疑問は古くからあった。しかし光電子光(XPS)や赤外吸収(IR)ではSi/SiO₂界面のサブオキサイド(SiO_{2-x}(2>x>0)組成を与える不完全構造と区別がつかず、また感度的にも問題があり膜中のみのサブオキサイド構造は捕まっていなかった。また基板がシリコンウェハーである以上真空紫外の透過スペクトルを測定する事はできない。そこで我々はSOS(Silicon on Sapphire)と呼ばれるサファイア単結晶(11 $\bar{1}$ 02面)上にシリコン単結晶(100)面をエピタキシャル成長(厚さ0.6 μm)させたもの(本来三次元素子として使われる)を熱酸化し完全にSiO₂にしたものの真空紫外吸収スペクトルをとってみた。Fig. 13がそのスペクトルでa-dが1100℃の熱酸化でeが1000℃の場合である。またbは酸化後H₂、450℃、30 min、cはN₂、1000℃、30 min、dはb+cのアニールを行ったものである。これも真空紫外域の吸収スベ

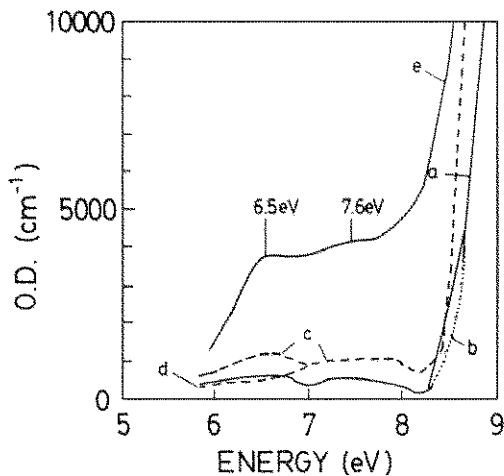


Fig. 13 シリコン(100)面熱酸化膜(サファイヤ基板上)の真空紫外吸収スペクトル

クトルの測定で7.6 eV 帯が検出された事でサブオキシサイドの存在が示唆された¹⁷⁾。このような絶縁膜でデバイスを作ると、放射線下で使用したとき膜のチャージアップの原因となると思われる。尚、Fig. 10 中の 6.7 eV 帯が見られるがこれはトリシランガスの Si-Si-Si 光吸収帯と同じ位置である (Fig. 11)。シリコン 3 個のクラスターも酸化膜中に残っているのではないだろうか。

5. 今後の課題

真空紫外領域は典型的絶縁体物質との相互作用の最も強い波長域である。従って真空紫外吸収をとる場合強度が大きく敏感であることが大きなメリットであると同時に吸収強度が大き過ぎるため、薄いサンプル作りが要求される。逆に吸収が小さい場合(シリカガラスでいえば 6-7 eV 付近)シングルビームであるので測定は難しくなる。微弱吸収の測定技術の確立を今後の課題とし研究を進めたい。

注) ウィグラーとは→ UVSOR は 10 Å より長波長の光のみしか発生できないがウィグラーを使用することにより 2 Å 迄利用できる。ウィグラーとはストレージリングの一部に超伝導磁石を入れて電子の軌道を急激に曲げることににより短波長の光を得るものである。(wiggle=揺り動かす)

参考文献

- 1) 日本化学会編；実験化学講座，続 11，P. 52 (丸善)
- 2) H. Inokuchi, UVSOR Activity Report, p. 1 (1986)
- 3) 渡辺誠，正島宏祐，三谷洋典；日本物理学会誌，43，10 (1988)
- 4) O. Matsudo, E. Nakamura, J. Yamazaki, K. Sakai, K. Fukui, E. Ishiguro and M. Watanabe, UVSOR Activity Report, p. 11 (1987)
- 5) 今川宏，細野秀雄，阿部良弘，荒井和雄，今井宏明；窯業協会年会予稿集，855 (1987)
- 6) L. N. Skuja and A. R. Silin, Phys. Status Solidi A56, K11 (1979)

- 7) J. H. Stathis and M. A. Kastner, Phil. Mag. B49, 357 (1984)
- 8) R. A. B. Devine, C. Fiori and J. Robertson, in Defects in Glasses, edited by F. L. Galeener, D. L. Griscom and M. J. Weber, MRS Symposium Proceedings No. 61, P. 177 (Material Research Society, Pittsburgh, PA, 1986)
- 9) Y. Nakamura, H. Yamashita, J. Hayakawa, T. Komiyama and M. Kodata, J. Non-Cryst. Solids 85, 255 (1986)
- 10) R. Tohmon, Y. Shimogaichi, S. Munekuni, Y. Ohki and K. Nagasawa, Appl. Phys. Lett. 54, (17) 24, 1650 (1989)
- 11) K. Awazu, H. Kawazoe and K. Muta, J. Appl. Phys. (submitted)
- 12) H. Okabe, Photochemistry of Small Molecules, John Wiley & Sons (1978)
- 13) E. W. J. Michell and E. G. S. Paige, Phil. Mag. 1, 1085 (1956)
- 14) U. Itoh, Y. Toyoshima, H. Ohnuki, N. Washida and T. Ibuki, J. Chem. Phys. 85 (9) 4867 (1986)
- 15) 東門領一，長沢可也，大木義路，浜義晶，早稲田大学理工学部研究所報告第 124，p. 15 (1989)
- 16) H. Hosono and R. Weeks, private communication
- 17) K. Awazu, K. Watanabe and H. Kawazoe, J. Appl. Phys. (to be published)

〔筆者紹介〕



粟津 浩一(あわづ こういち)
昭和 61 年 慶應義塾大学理工学部応用化学科卒業
昭和 63 年 東京工業大学理工学研究科修士課程修了(無機材料工学専攻)
現在 同大学院博士後期課程在学中

Abstract

I introduce the application of SOR (Synchrotron Orbital Radiation) for ceramics, especially glass materials.

In this review, I introduce UVSOR in Institute for Molecular Science and in particular BL1B with Im Seya-Namioka type grating. Latter part of this paper, we show some good examples of measurement in VUV (Vacuum UV) region to examine the defect structures in high purity silica glasses.