シリガガラスへのイオン注入
——注入で生成した点欠陥の解明とそれから得られる知見について——

名古屋工業大学工学部 細野 秀雄

Ion-implantation into silica glass
——Elucidation of structural defects produced during implantation and information obtained through the elucidation——

Hideo Hosono
Department of Materials Science & Engineering, Nagoya Institute of Technology

1. はじめに

高電場で加速したイオンを固体表面に打ち込むイオン注入（Ion-implantation）は表面および表面近傍層の改質に有効な方法です．イオン注入の最初の仕事は1957年に半導体の発明者であるShockley博士によりパテントとして提出されています．イオン照射により注入層がアモルファス化するのでドーピングをおこなうためには結晶格子の再結晶化のために注入後のアニールが不可欠であるという指摘は今日でもクリアできません．イオン注入は打ち込みだけでなく注入イオンの分布の測定のためラザフォード後方散乱（Rutherford Backscattering, RBS）などの大型の装置を必要とするためかアメリカの国立研究所で20年も前から活発に推進されてきました．そして今日ではIon Beam Modificationの名のもとに材料科学の一分野として定着しています．注入イオン種として希ガスイオンを打ち込んだ場合の相互作用については物理の分野でかなり解明されています．材料への応用という立場では非希ガスイオンが重要になりますが，この場合は化学的相互作用が加わるので単純ではありません．材料科学として成立するゆえんです．

基板としてガラスを用いたイオン注入は光導波路の形成を目的として研究が開始されました．1968年にはSchinellerら[1]によりシリカガラスへのプロトン照射により導波路の形成が報告されました．そして，1983年にはシリカガラスへ窒素を注入後，アニール処理により0.1 dB/cmという低損失の導波路が発表[2]されています．

筆者は1988年9月から約1年間アメリカバンダービルト大学のウイークス先生（Robert A. Weeks）の研究室に滞在する機会を得ましたが，そこで偶然，シリカガラスへのイオン注入に携わることになりました．渡米前はもちろん，渡米後も2ヶ月はイオン注入についての予備知識はありませんでした．その後アメリカで8ヶ月，そして帰国後もほそぼそと研究を継続しておりますが体系だった総説風の紹介をすることは私には荷が重すぎます．幸い，初学者向きの成書[3]とガラスへのイオン注入に関する総説[4]（最初で現在唯一でしょう）がありますので興味のある方はそちらのほうをご覧下さい．ここではウィークス研究室での筆者の仕事[5-9]を紹介させていただき4ヶ月近く締切を過ぎてしまった原稿に代えさせていただきます．

Table 1　Relative energy deposition for equal incident energy per unit area on fused silica

Radiation	Relative energy deposition/vol.	Relative deposition
250 keV Ar^+	1.0	1.0
1 MeV e^-	$\sim 10^{-4}$	1.5
$^{60}Co\gamma$-ray	$\sim 10^{-6}$	25

Table 2　Conditions for Ion implantion

Substrate	Type III SiO_2 glass
Acceleration voltage	160 keV
Dose	$0.3 \times 10^{16} \sim 6 \times 10^{16}$ ions/cm^2
Rate	2.5μA/cm^2
Temperarture	room temperature
Ion distribution	RBS（$^4He^+$ 2 MeV）

2.　なぜイオン注入で生成した点欠陥を調べるのか

イオン注入でイオンが打ち込まれる深さは加速電圧，注入イオン，そして基板の組成と密度で決まります．シリカガラスの場合は軽イオンを除くと 150-200 keV では 0.1-0.3 μm 程度です．この層の薄さのため注入層の解明が遅れています．筆者はイオン注入で生成した点欠陥の種類，濃度，深さ方向の分布を調べることにしました．Table 1 から電子線や γ 線との比較によりイオンビームではけた違いに欠陥が生成しやすいことがわかります．そこで点欠陥の解明を通して遷移金属イオン（Weeks 研究室ではイオン種としてこれに集中していました）の注入で生じる相互作用の化学的側面に関する情報をうることが出来るのではないか考えたからです．この方針を設定したベースには渡米前の数年間シリカガラスの点欠陥と製造履歴の解明の仕事をおこなっていたこと[10-12]，イオン注入で生成する欠陥が殆ど研究されていなかったこと[4]，そして，点欠陥の光感応性を利用した新しいタイプの感光性ガラスを開発した経験[13-15]があり，点欠陥の解明という解析的作業の結果が新しい機能の発見につながるかもしれないという期待があったからでした．Table 2 にイオン注入条件などを示します．

3.　どんな点欠陥が生成するか

常磁性欠陥と反磁性欠陥に大別できますが，まず前者から述べましょう．

Fig. 1 には Cr^+ を注入した試料の ESR スペクトルを示します（Cr の場合はそれ自身のシグナルの寄与が小さいので解析しやすいためです．結果は他のイオンについても同様です）．基板の含水シリカガラスは γ/X 線照射では酸素関連欠陥としては下式で NBOHC(≡Si-O˙) と呼ばれる点欠陥が生成します．

$$\equiv Si\text{-}OH \rightarrow \equiv Si\text{-}O^{\cdot} + H^{\cdot} \qquad (1)$$

しかし，イオン照射の場合はパーオキシラジカル (POR, ≡Si-O-O˙) が支配的で（←で示したシグナル）NBOHC はトレースしかあらわれません．これは (2) のように，

$$O(displaced) + \equiv Si\text{-}O\text{-}Si\equiv \rightarrow \equiv Si\text{-}O\text{-}O^{\cdot} + {}^{\cdot}Si\equiv \qquad (2)$$

Si-O-Si 結合から displace された酸素が他の Si-O-Si 結合と反応した結果と考えられ，イオン注入では ionizing ray の場合と異なり knock on 現象が欠陥生成において支配的な役割を演じていることが実験的に明らかです．また，中心磁場付近には ≡Si˙(E′-中心）のほかに線幅（8 G），g 値

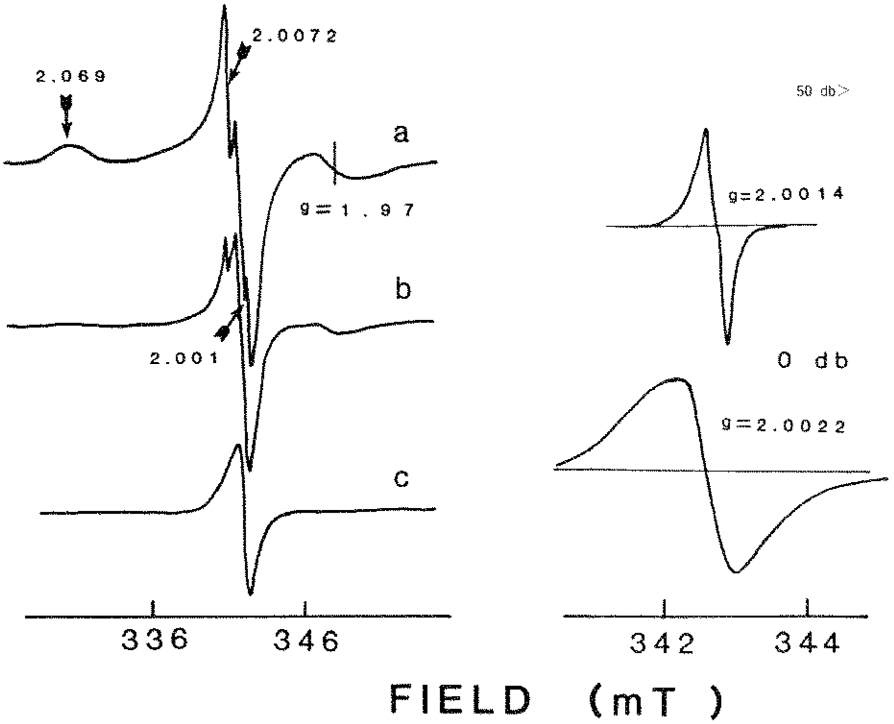


Fig. 1 EPR spectra of Cr-implanted substrates. Changes with dose (left). a, 0.5×10^{16} ions/cm^2; b, 3×10^{16}/cm^2; c, 6×10^{16} ions/cm^2. These spectra were obtained at 110 K and 200 mW with the same spectrometer sensitivity. Small arrows indicate the magnetic fields used for determination of g-values of POR. The component due to X signal is indicated by big arrow. Changes with microwave power (right). Sample; Cr 6×10^{16} ions/cm^2 implanted substrate. The spectrometer sensitivity for measuring the top signal is 30 times greater than that for the bottom signal.

(2.0022) そしてマイクロ波の飽和挙動の異なる(200 mW でも飽和しない) 新しい中心 (X) が観測されました. X は従来, SiO_2 ガラスに対して報告されたどの中心とも異なりますが, $SiO_{1.5}$ 組成の非晶質膜に He イオンを照射したときに生成する中心と上記の性質が一致します. この組成から考えて, 私たちは X シグナルは ≡Si-Si≐ という Si-Si 結合を有する E'-タイプ中心に帰属しました. Si-O-O˙ は酸素過剰型の欠陥ですが, 逆に ≡Si-Si≐ は不足型の欠陥です. イオン結晶の欠陥モデルに対応させますと, 酸素のフレンケル欠陥対とみなすことができます.

次に, このフレンケル欠陥対の深さ方向の分布を調べてみましょう. 実験は HF 水溶液により逐次エッチングし, RBS と ESR でエッチされた層の厚みと各欠陥の濃度を調べるという sectioning によって行いました. Fig. 2 から明らかなように両者の深さ方向の分布は一致せず, むしろ相補的です. ≡Si-Si≐ は表面直下で濃度が大きく Si-O-O˙ の極大はもっと内部です. これより酸素がイオンビームの方向に kick out されるという描像を示唆しています.

次に反磁性の点欠陥に移りましょう. Fig. 3 の真空紫外・紫外線吸収スペクトルをみるとイオン注入により 7.6 eV 付近に強い吸収が, 5 eV 付近にはそれよりも約一桁弱い吸収があらわれ, いずれも注入量とともに増大します. 2つの異なる点欠陥が 7.6 eV 吸収を与えることが知られています. すなわち Si-O-O˙(POR)[16] と ≡Si-Si≡ (ホモボンド)[11] です. それぞれについて分子吸収断面積 (σ) も報告されています. ESR からもとめた POR の濃度と σ_{POR} からその寄与を見積ると最大 8 % でした. しかも, POR 濃度は 7.6 eV の吸収強度とは逆に注入量とともに減少します. よって, 私

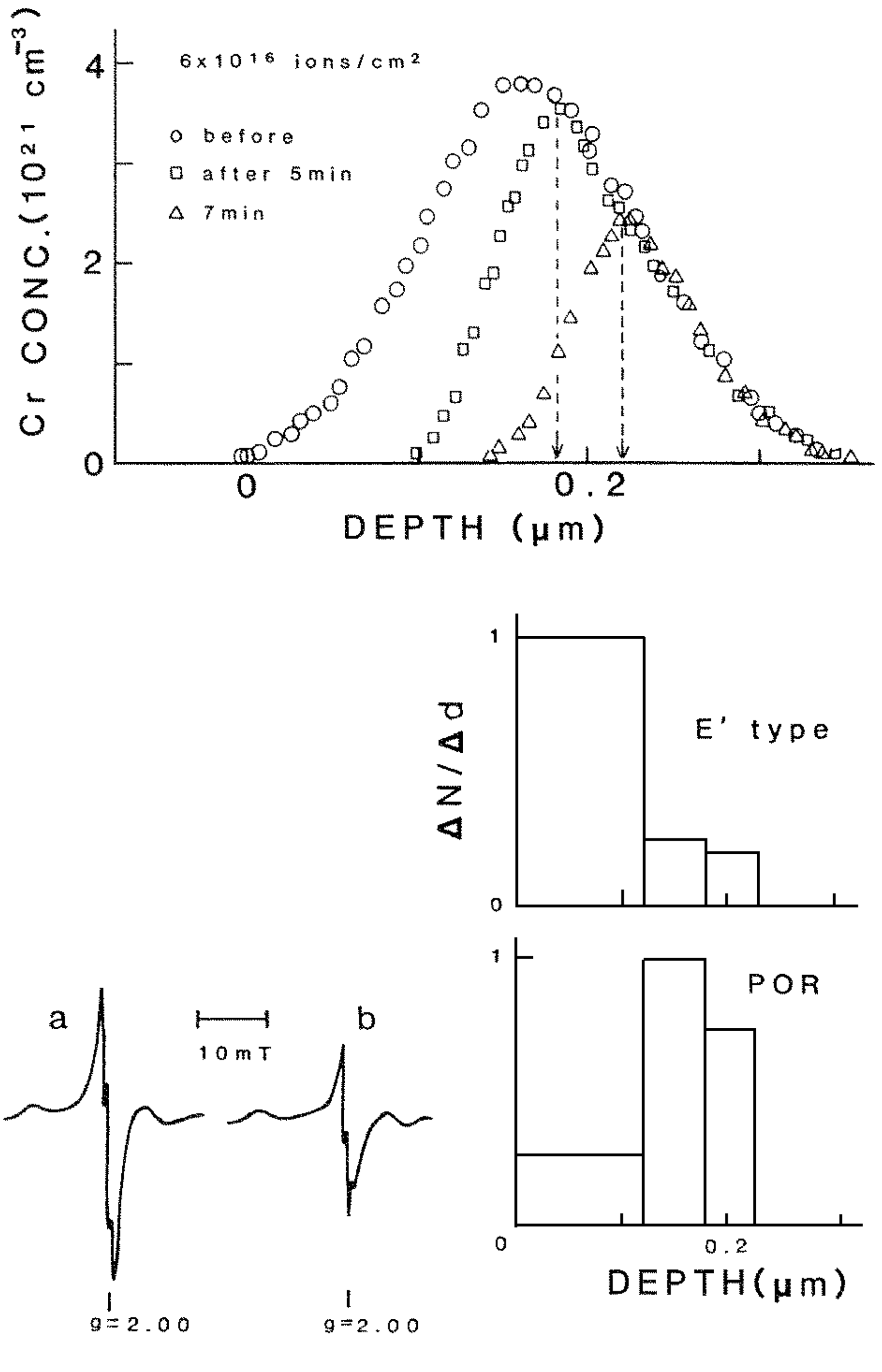


Fig. 2 (Top) Changes in depth profiles of Cr ions implanted into silica glass with etching. This distribution was determined by RBS. Arrows indicate the surface positions after etching scaled from that before etching. (Bottom) Depth concentrations of E′-type center (≡Si-Si≑) and peroxyradical (≡Si-O-O˙). DN, number of centers removed ; Dd ; thickness removed by etching. Changes in EPR lineshape with etching were also drawn, a, before ; b, after-4 min etching.

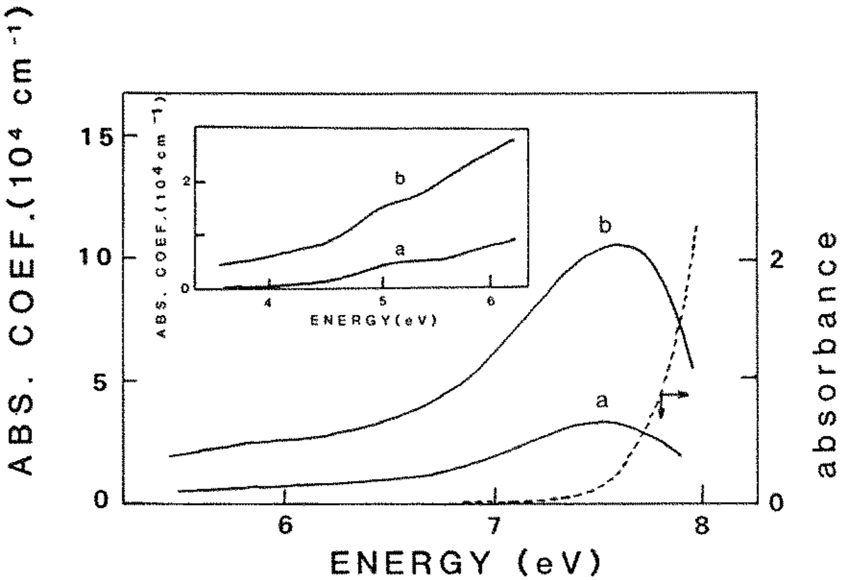
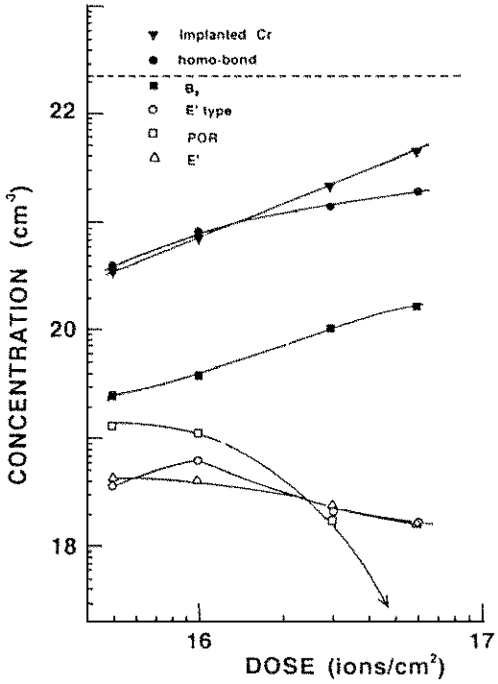


Fig. 3　Vacuum uv and uv absorptions induced by ion implantation. (a)　Cr 0.5×10^{16} ions/cm^2, (b)　3×10^{16}/cm^2. The absorption coefficients were calculated by assuming the thickness of implanted layers to the 0.14 μm. The dashed trace is the absorption spectrum of unimplanted substrate.

たちは現在の場合≡Si-Si≡ホモボンドが7.6 eV吸収を与える欠陥であると結論します．また，5 eVの吸収はB_2バンドと呼ばれ，Arnold[17]によって酸素空孔によるものと帰属されています．私たちは以前にSiO_2ガラスの欠陥の研究において酸素不足な欠陥には2種存在することをエキシマレーザー光照射の実験により明らかにしました[11]．すなわち≡Si-O-Si≡の立体配置はそのままの状態で酸素が抜けた欠陥とその後緩和してSiとSiの結合距離がSi_2H_6分子のそれまで短くなったものです．前者が5 eVの吸収を後者が7.6 eVの吸収を与えるのです．Fig. 4には以上述べてきた点欠陥の濃度と注入イオン量の関係をまとめます．

4．点欠陥とイオン注入の状態は？

Fig 4からSi-Siホモボンドはイオン注入で生成する主な欠陥であり，その濃度は注入層内での注入イオン濃度とほぼ同程度であることがわかります．この結果は注入イオンがCrの場合だけでなく，Fig. 5のように他の遷移金属イオンの場合にも同様です．唯一の例外はCuイオンを注入した場合です．Fig. 6のようにCuを注入したサンプルは，Cuコロイドによる強い吸収のためVUV



Fg. 4　Dose dependence of concentrations of intrinsic structural defects produced by implantation of Cr ions. The thickness of implanted layers was assumed to be 0.14 μm, which corresponds to FWHM of the RBS spectra. The dashed line indicates the concentration of Si atoms in the substrate.

スペクトルは測定できません．しかし，Fig. 7 に示すように ESR には，他のイオンに共通に観測された≡Si-Si≐による吸収(X)が見られず，POR と E′ 中心のみがあらわれています．これは，希ガスイオンや中性子を照射したときと同じです．

以上のことから私たちは，次のような描像をえがいています．すなわち，注入された遷移金属イオンは基板の≡Si-O-Si≡結合の酸素と化学的に反応し，酸素を格子から引き抜き M-O 結合（多分，さらに $(MO_x)_n$ というクラスター）を形成するので，その結果，注入量と同程度の≡Si-Si≡bond が生成すると考えています．

Cu の場合は，$(Cu^0)_n$ として存在するので酸素と化学的相互作用をする必要がないので，ホモボンドや≡Si-Si≐は生成しないものと思われます．この場合は，注入イオンとの物理的相互作用が主ですので中性子照射や希ガスイオンと同様な結果が得られたのでしょう．

5. 注入層の仮想温度を見積る

私たちは，ガラスへのイオン注入についてのイメージを描くのに仮想温度 T_f は不可欠なパラメータであると考えています．ガラスは非平衡にある物質の状態の一つです．しかもイオン注入の場合は，大きなエネルギーが表層の極く薄い層に集中しますので，注入前の T_f と大幅に異なることが予想されるからです．また，T_f がわかればイオン注入で実現できる状態が予想できますので，設計が可能になるという効果があります．

ここでは，3 で述べた 2 種類の酸素欠乏型点欠陥の濃度に注目します．VAD 法のようにハロゲン化の過程を含むプロセスでは，脱ハロゲン化の際，

$$\equiv Si\text{-}Cl + Cl\text{-}Si\equiv$$
$$\rightarrow \equiv Si\text{-}Si\equiv + Cl_2\uparrow \qquad (3)$$

上の式のようにして酸素欠乏欠陥が生成します．これらの 2 種の欠陥は Fig. 8 のように平衡を成しており，そのエンタルピー差は約 1 eV[11]であることが分かっています．また，通常のシリカガラス (T_f≒1300 K) 中では，平衡定数 K は 10^{-4} のオーダーです．イオン注入したサンプルでは，Fig. 3 からも分かるように注入量にかかわらず，10^{-1} 程

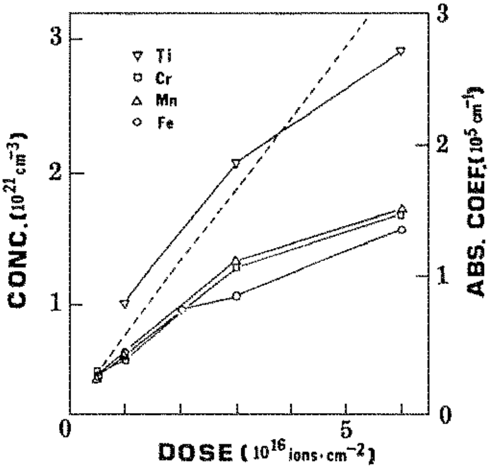


Fig. 5 Dose dependence of Si-Si homo-bond concentrations estimated from the absorptivity (right ordinate) at the apparent peak of the 7.6 eV band. The broken line denotes implanted ion concentrations evaluated from the RBS spectra.

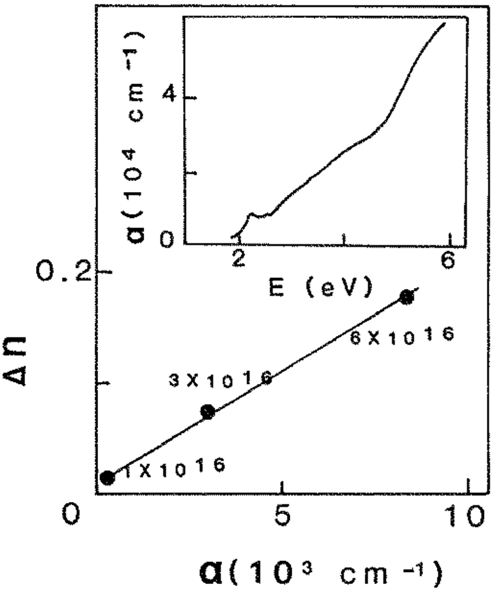


Fig. 6 Correlation between increment of refractive index and absorption coefficient of 2.2 eV band in Cu-implanted sample. The inset shows the absorption spectrum of the sample implanted with Cu^+ to a dose of 6×10^{16} ions/cm^2. The band appearing around 2.2 eV is due to Cu colloids.

度と極めて大きな値となります．エンタルピー差（1 eV）と T_f=1300 K での $K=10^{-4}$ であることを利用し van't Hoff 式（$d\,\mathrm{Ln}K/d(1/T)=-\Delta H/R$）より見積った T_f は約 4000 K になります．この値は中性子を照射したシリカガラスにたいして SiO_4 の 3，4 員環が与えるラマン散乱の "defect bands" の強度から見積もられた T_f(≒4000 K)[18]と同程度です．

この見積もられた T_f の絶対値は，詳細な議論に値するほどの意味はありませんが，通常の方法では実現できないような高温の状態を凍結していることは確かなようです．今までガラスに関係したイオン注入で，他の方法で実現できないような状態が幾つか報告されています．例えば，Ti イオンを注入したシリカガラス中では，$Ti^{3+}/\Sigma Ti>0.3$ という極めて高い値をとることが最近報告さ

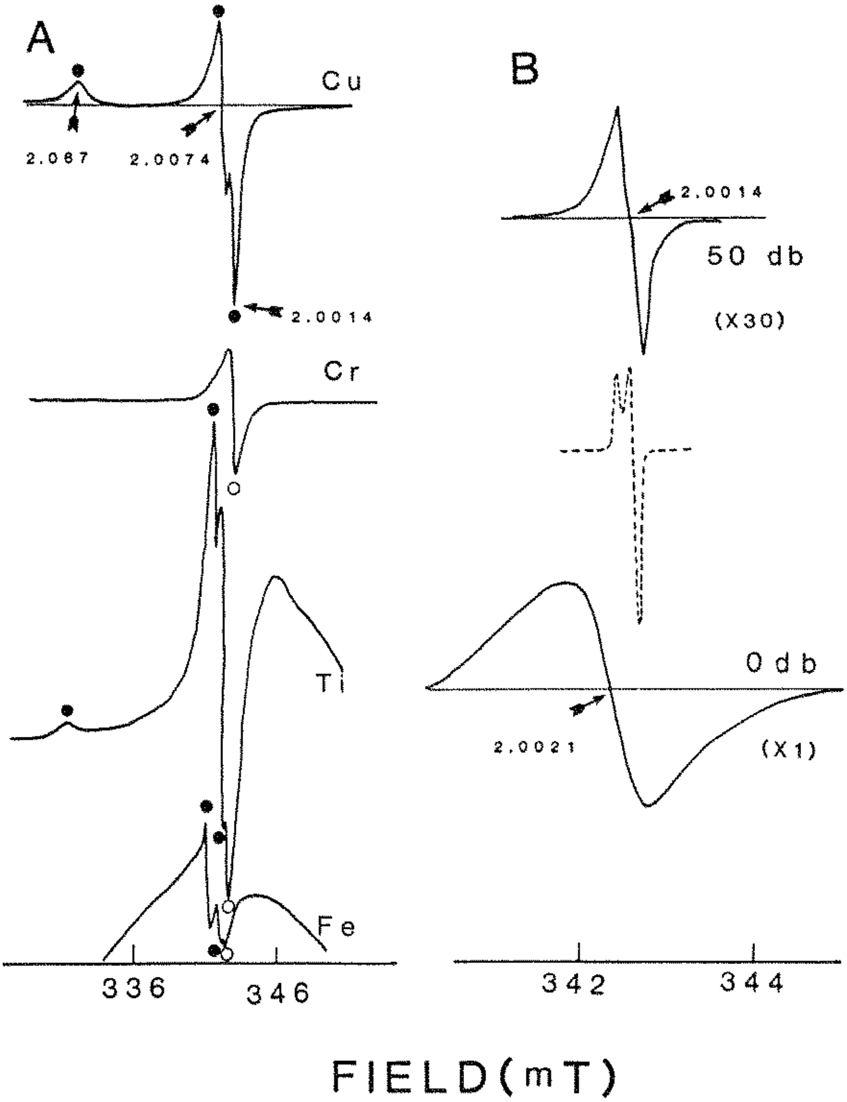


Fig. 7　EPR changes of samples implanted to a dose of 6×10^{16} ions/cm^2. (A)　Spectra measured at 0 dB and 110 K. Broad components are due to paramagnetic states of implanted ions. (B)　Changes in line shape with microwave power. Sample : 6×10^{16} Cr ions/cm^2 implanted SiO_2 glass. The dotted trace is an E′ center in gamma-irradiated SiO_2 glass (unimplanted).

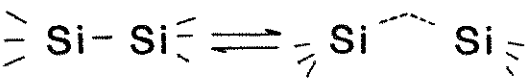


Fig. 8 Two types of oxygen-deficient defects in SiO_2 glass.

れました[8](通常の方法では0.01程度). また, $2PbO \cdot P_2O_5$の単結晶にPbイオンを注入して生成するアモルファス層中のアニオンの鎖長分布は, 融液急冷法で得られた同組成のガラス中のそれよりも極めてブロードであることがやはり最近報告されています[19]. これらの結果は, いずれもイオン注入によって極めて高い T_f が実現されていることを考えれば無理なく説明できます（一般に温度とともに多価イオンの平衡は低原子価側へ, アニオンの鎖長分布はブロードになります).

6. おわりに

遷移金属イオンの注入によりシリカガラス中に生成した点欠陥の解明をすることにより注入イオンと基板との相互作用や注入層の仮想温度に関する知見が得られました. これらの結果は遷移金属イオンに限定されず多くのイオンに対して当てはまることがわかりつつあります[20].

Si-Siホモボンドはイオン注入で生成する主な欠陥であり, 注入イオンに対するその濃度比は SiO_2 ガラス基板との化学的相互作用の強さをあらわすパラメータとして有効です. 化学的相互作用が強い場合は注入イオン量と同程度のホモボンドが生成しますので欠陥というよりも注入による主生成物のひとつとしてとらえた方が正確でしょう. ≡Si-Si≡は≡Si-O-Si≡と比べると活性であり, わたしたちはこの反応性を利用してガラスへのイオン注入の新しい展開が図れるのではないかと期待しています.

最後にいろいろお世話になりました共同研究者のProf. R. A. Weeks (Vanderbilt Univ) のDr. R. A. Zuhr (Oak Ridge Nat. Lab.) に深く感謝をささげ稿を閉じさせていただきます.

参考文献

1) E. R. Schineller, R. P. Flam, and D. W. Wilmot, J. Opt. Soc. Am. **58**, 1171 (1968).
2) I. K. Naik, Appl. Phys. Lett. **43**, 519 (1983).
3) H. Ryssel and I. Ruge, Ion Implantation, Wiley (1986).
4) P. Mazzoldi and G. Arnold, in Ion Beam Modification of Insulators, edited by P. Mazzoldi & G. W. Arnold, Elsevier (1987) chap. 5.
5) H. Hosono and R. A. Weeks, Phys. Rev. **B40**, 10543 (1989).
6) H. Hosono, R. A. Weeks. H. Imagawa, and R. Zuhr, J. Non-Cryst. Sol. **120**, 250 (1990).
7) H. Hosono and R. A. Weeks, ibid, **116**, 289 (1990).
8) G. Whichard, H. Hosono, R. A. Weeks, and R. Zuhr, J. Appl. Phys. **67**, 7526 (1990).
9) R. A. Weeks, H. Hosono and R. Zuhr, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **152**, 115 (1989).
10) 細野秀雄, 今井宏明, 荒井和雄, 今川宏, セラミックス, **2**, 1047 (1987).
11) H. Imai, K. Arai, H. Hosono, Y. Abe, and H. Imagawa, Phys. Rev. **B38**, 12772 (1988).
12) K. Arai, H. Imai, H. Imagawa, H. Hosono and Y. Abe, Appl. Phys. Lett. **53**, 1891 (1988).
13) H. Hosono and Y. Abe, J. Am. Ceram. Soc. **70**, 869 (1987).
14) H. Hosono and Y. Abe, Inorg. Chem. **16**, 1192 (1987).
15. H. Hosono, N. Asada, and Y. Abe, J. Appl. Phys. **67**, 2840 (1990).
16) M. Stapelbroek, D. L. Griscom, E. J. Friebele and G. H. Sigel Jr, J. Non-Cryst. Sol. **32**, 313 (1979).

17) G. W. Arnold, IEEE Trans. Nucl. Sci. **NS-20**, 220 (1973).
18) A. E. Geissgerger and F. L. Galeener, Phys. Rev. **B28**, 3266 (1983).
19) B. C. Sales, J. O. Ramey, L. A. Boatner, and J. C. McCallum, Phys. Rev. Lett. **62**, 1138 (1989).
20) H. Hosono, Y. Abe, K. Ohyoshi and S. Tanaka, submitted for publication.

〔筆 者 紹 介〕

細野　秀雄（ほその　ひでお）
昭和52年　東京都立大学工学部工業化学科卒業
昭和57年　同学大学院博士課程終了（工学博士）
同年4月より名古屋工業大学工学部助手，
平成2年3月より助教授（材料工学科）

［連絡先］
〒466　名古屋市昭和区御器所町
名古屋工業大学材料工学科
TEL　052-732-2111（内2511）

Abstract

We summarized structural defects produced during implantation of first series transition metal ions into SiO_2 glass and information obained the elucidation. The predominant point defect is silicon-silicon homobonds. Their concentration increases with increasing dose and is of the same order of magnitude as that of implanted ions except for copper. This result indicates that implanted transition metal ions except for copper react chemically with oxygens in the substrate structure to form metal-oxygen bonds, leaving the Si-Si bonds in the implanted layers at the concentrations comparable to those of implanted ions. We propose that the concentration ratio of the homobonds to implanted ions is a good measure for expressing the strength of chemical interaction between implanted ions and substrate structures. It was found through an analysis of the equilibrium between the two types of oxygen-deficient defects that implanted SiO_2 layers have a high fictive temperaure which cannot be achieved by a conventional technique.