

# ガラスへのイオン注入

名古屋工業大学 材料工学科 細野 秀雄



## Introduction to Ion Implantation into Glasses

Hideo HOSONO

*Department of Materials Science and Technology,  
Nagoya Institute of Technology*

### Abstract

Fundamentals of ion beam-solid interaction and features of implanted glasses are briefly described to help understanding of review articles in this special issue. Recent advances in formation of nanometer-sized colloids are also introduced along with defect formation.

### 1. はじめに

高電場で加速したイオンを固体に打ち込むイオン注入は1950年代から半導体の分野で研究が始まった。1957年にはShockleyによりイオン注入の最初の patents が得られている。現在では、実際の半導体のドーピングプロセスとして使われている。ガラスへの注入は1960年代からアメリカの国立研究所を中心に開始された。当時既に研究が進んでいた $\gamma$ ・X線や電子線などの照射効果(WeeksによるE'中心の発見は1956年)の延長線上で固体とイオンビームとの相互作用の解明という基礎的興味と材料表面の改質への応用という意図が研究の駆動力であったようである。1968年にはSchinellerら<sup>1)</sup>によりシリカガラスにプロトンを注入することで光導波路がつけられている。このようにイオン注入は高エネルギー物理や電子工学の分野で研究が主におこなわれてきた。基礎

となる物理理論は既になりにクリアになっているので材料科学への展開が近年盛んになされている。国際会議としては2年毎に開催される“Ion Beam Modification of Materials (IBBM)”や“Radiation Effects in Insulators (REI)”が関連が深い(米国のMRSの年会にはいつもセッションが設けられている)。現在までの研究はシリカガラスへの注入が圧倒的に多い。SiO<sub>2</sub>がMOS半導体の酸化膜として重要であることや組成が単純で表面の変質層も注入層よりもずっと薄く解析しやすいことがその理由であろうと想像する。

本稿では後続の専門的な総説の前座として、ガラスへのイオン注入のイントロダクションを記す。著者の力量不足による不備や誤りがあるかもしれない。文献にあげる成書<sup>2)</sup>や総説<sup>3)</sup>で補って頂ければ幸いである。

### 2. イオン注入技術の特徴

イオンビームとガンマ・X線、電子線とガラスとの相互を比較してみよう。Table 1はシリカガ

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

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

(after G. W. Arnald, Rad. Eff. 65, 257 (1982)).

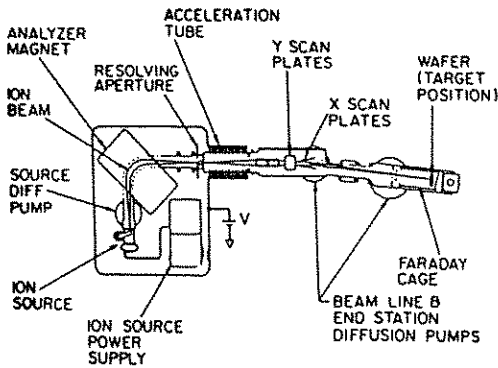


Fig. 1 Schematic illumination of ion implanter

ラスに単位面積当りに同じ入射エネルギーを照射したときどのくらいエネルギーが基板ガラスに賦与されるかを比較したものである。イオンビームは侵入深さが極めて浅いため単位体積当りのエネルギー賦与量は桁違いに大きい(中性子は1 MeVでは衝突の平均自由行程が数 cm であり、エネルギー賦与量は小さい)。SiO<sub>2</sub> に 250 keV の Ar<sup>+</sup> を  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  の線量照射すると  $1 \text{ cm}^{-3}$  当り  $2 \times 10^{22}$  個の原子を格子からはじき出す計算になる。この数はちょうどシリカガラスの単位体積中の SiO<sub>2</sub> の数になるのでその大きさが想像できよう。また、イオンビームはイオンが注入層に残るので非貴ガスイオンの場合は反応物が生成する場合も多い。この場合は物理的照射効果に化学的な効果が加わる。

Fig. 1 にはイオン注入装置の概略を示す。質量分析部をとおして選択されたイオンは加速され、基板に照射される。通常の装置ではイオンビームはラスタースキャンされ数センチ角程度の大きさ

のサンプル全面への注入ができる。

イオン注入は材料のプロセス技術としては以下のような利点をもつ。(1) 目的のイオンを所定の深さに(加速電圧を変えることで)所望量だけ導入できる。(2) イオンの軌跡付近の局所的な領域に高温高压の状態が過渡的に実現する非平衡プロセスである。(3) パターニングなどマイクロエレクトロニクスのプロセスとしてよくマッチする。(1)から“原理的”に材料設計に適した技術であるといえよう。(2)は新しい材料の創製の可能性につながる。短所としては、注入層が1ミクロン以下と浅いので表層の改質に限定されること、真空が不可欠であり装置自体が高価であることがあげられる。また、注入後のキャラクラリゼーションは表面層を対象とするのでバルクと比べると厄介な場合が多い。実用的なプロセスとしては現在のところ汎用性は乏しく、一つの極限技術としてみるべきかもしれない。

### 3. イオンビームと固体との相互作用のあらまし

高い運動エネルギーのイオンを固体に照射するとある深さでエネルギーを失って完全に静止する。運動エネルギーの損失は基板構造を構成する原子の電子の励起(以下電子励起)と原子核との衝突(核衝突)という2つの機構で生じる。この2つの機構によるエネルギー損失は加速電圧、注入イオンと基板の原子の原子番号、質量数によりその寄与が異なる。注入イオンの原子番号が小さく、加速電圧が高いほど電子励起による損失の寄与が大きい(電子ビームでは支配的)。Fig. 2 にはイオンの加速エネルギーと2つの損失機構の寄与を模式的に示す。核衝突損失は逆に低エネルギー

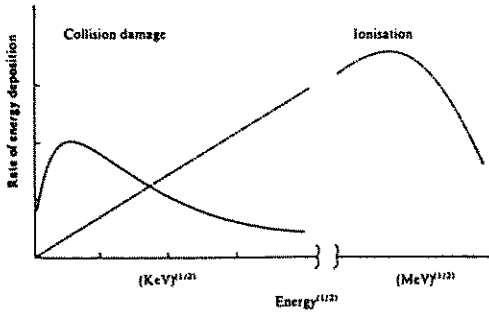


Fig. 2 The rate of energy deposition is shown for electronic excitation(- · -) and nuclear collisions (—).

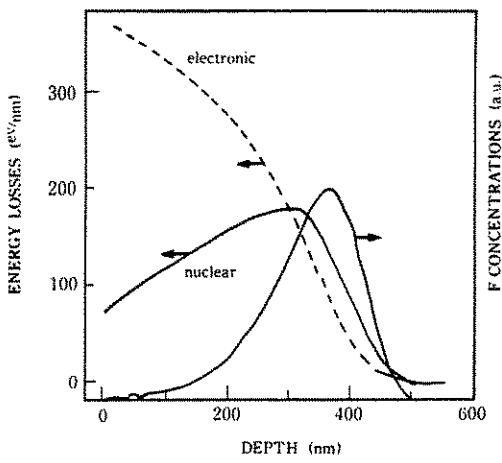


Fig. 3 Energy losses and range of ions when  $F^+$  ions are implanted into  $SiO_2$  glasses at an acceleration voltage of 160 keV.

になるほど増大する。Fig. 3には具体例としてシリカガラスに  $F^+$  を 160 keV で注入した場合の各損失機構によるエネルギー損失とイオンの分布を示す。表面付近では電子励起による寄与が大きいがイオンの静止する領域では核衝突による寄与も同程度になる。金属や半導体では電子励起での損傷は生じない(イオン化が生じて直ちにキャリア電子で中和されてしまう)ので、高エネルギーで軽元素を注入すると核衝突損失が支配的なイオンの静止領域以外は損傷は小さい。絶縁体では電子励起により格子の緩和が誘起され損傷が生じる場合も多い<sup>5)</sup>。ハロゲン化アルカリやシリカガラス(石英は電子励起では格子緩和はおこな

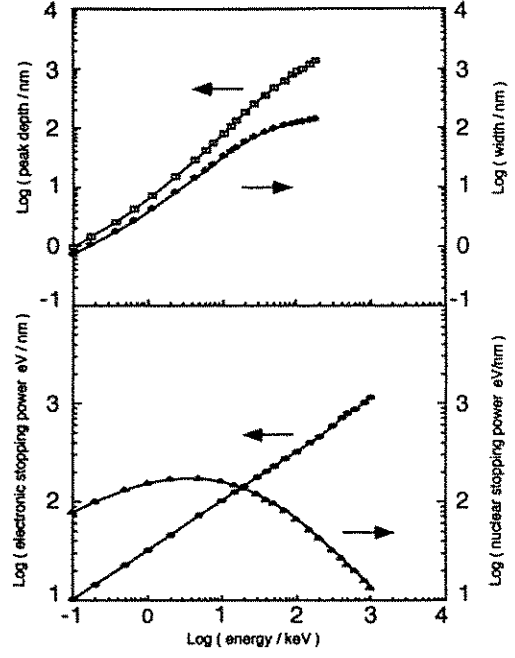


Fig. 4 Peak position and width of distribution in implanted ions and electronic and nuclear stopping powers as a function of acceleration voltage. Implanted ion;  $N^+$ , substrate;  $SiO_2$  glass.

いが、イオンビームでは容易にアモルファス化してしまうのでガラスと変わらない)がその例である。核衝突損失は衝突による運動量交換が大きい値(シリカでは通常 25 eV)以上のエネルギーが付与されると格子から原子がはじきだされることによる。Fig. 4にはシリカガラスに  $N^+$  イオンを注入した場合のイオンの分布のピークの深さと巾、電子励起と核衝突による阻止能(単位深さ当りのエネルギー損失)の加速電圧依存性を例として示す。

#### 4. ガラスへのイオン注入効果

##### (1) 巨視的变化

屈折率(n):シリカガラスでは現在まで報告された全てのイオンでnが増大する。Fig. 5のように通常のケミカルなドーピングではnが減少するBやHの場合も、Bi(nを増大させる)と同様にnを増大させる。その程度はイオン種にあまり依存せず約2%程度で飽和する。イオンビームに

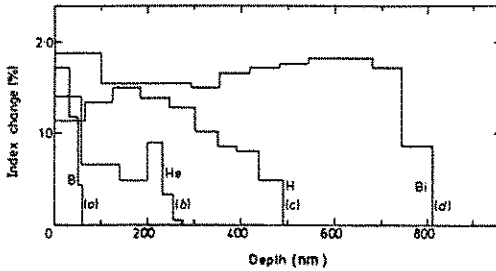


Fig. 5 Refractive index profiles for silica glasses implanted with (a) 20 keV B<sup>+</sup> to a dose of  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , (b) 20 keV He<sup>+</sup> to  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , (c) 20 keV H<sup>+</sup> for  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , and (d) 2000 keV Bi<sup>+</sup> for  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  (after Webb and Townsend, J. Phys. D 9, 1343(1976)).

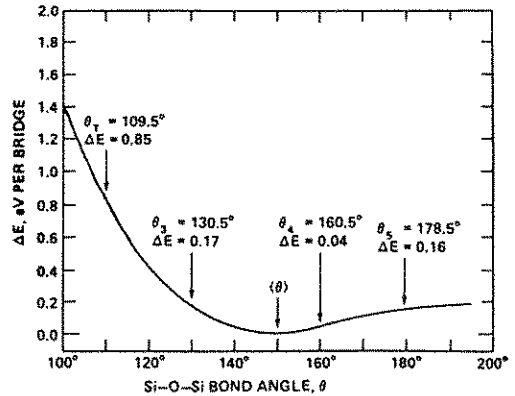


Fig. 6 Dependence of the energy of a Si-O-Si bridge on the  $\theta$ -bridge angle ( $\theta$ ).  $\theta_n$  denotes bond angle for planar  $n$ -membered ring.  $\langle \theta \rangle$  indicates the mean bond angle (after Galeener, The structure of Non-Crystalline Materials, p. 351 (Taylor & Francis, 1982). Note that decrease in  $\theta$  favors the 3-membered ring structure.

より(中性子でも生じる)密度が2%程度増加することに起因すると考えられ、その原因には核衝突によるエネルギー損失が支配的に寄与している。但し、N(Cでも同様)を注入すると4%程度の増大が観測されるがこれはSi<sub>2</sub>O<sub>n</sub> (n=1.49)やSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(1.98)などの高い屈折率の化合物が形成されるためのケミカルな効果とされている。

アルカリを含むガラスではアルカリイオンが表面から放出されるためシリカガラスとは逆に屈折率が減少する<sup>6)</sup>。ハライド系ガラスでは成分のスペクターで組成が変わることで屈折率が変化する<sup>7)</sup>。

化学的耐久性：シリカガラスではフッ酸に対する溶解速度が増大し飽和値で約3倍になる。電子励起損失の効果が大きく、その原因は(2)でのべるSi-O-Si結合の角度の減少による内部エネルギーの増大に起因する。

その他の性質として応力の発生や硬度の変化も報告されているが注入量に対して単調な変化は示さない。

## (2) 微視的構造変化

シリカガラスでは骨格を構成するSi-O-Siの結合角が約5度程度注入により減少する<sup>8)</sup>。この変化はイオン種や注入量( $10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 以下の程度の低注入量を除く)に殆ど依存しない。この結合角の変化は仮想温度( $T_f$ )を高くすると観察されるが900°Cから1550°Cまで $T_f$ を変えても2度程度しか減少しない<sup>9)</sup>ことから、極めて大きな構造変

化が注入層全体にわたって生じていることがわかる。これが2%程度の高密度化が生じる主因であろう。中性子照射やイオン注入ではラマンスペクトルで600  $\text{cm}^{-1}$ 付近に鋭いピークが強くあらわれる<sup>10)</sup>(“欠陥”ラインという命名はここに由来する)。これらは注入によって結合角 $\theta$ が減少し、Fig.6のように3員環が相対的に安定になるためであろう(4員環のバンドは強度があまり増大しないこととも合致する)。

## 5. 点欠陥からみた化学的相互作用

イオン注入では基板構造へ大きなエネルギー付与がおこるので大量の欠陥が生成する。イオンの軌跡が重ならない低線量の領域ではFig.7のように欠陥濃度(ここではSiO<sub>4</sub>四面体の4つの酸素のうち1つがダングリングボンドになった欠陥、E'中心)は直線的に増大する。この域では注入イオン当り50程度の欠陥が生成する。線量を増加してゆくとイオンの軌跡が重なるようになるので、欠陥の生成だけでなく消滅も生じ、やがて両者がバランスするために飽和に達する。この速度式は下記で与えられる<sup>10)</sup>。

$$\frac{dN}{dD} = \left[ \frac{dN}{dD} \right]_c - \left[ \frac{dN}{dD} \right]_a$$

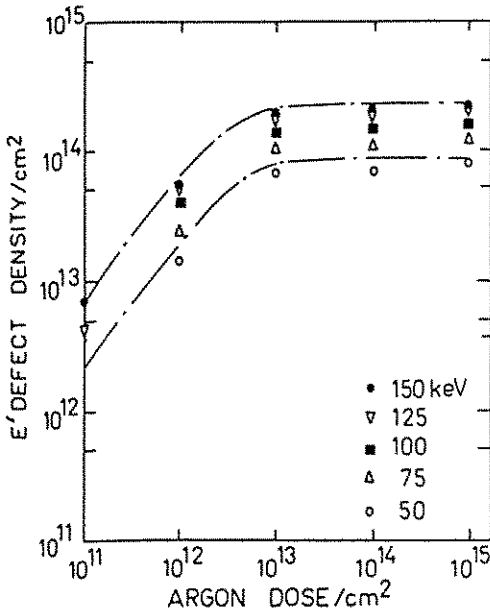


Fig. 7 Dose dependence of E' defect density in silica glasses implanted with Ar<sup>+</sup> (after Devine and Golanski, J. Appl. Phys. 54, 3833(1983)).

$$= (N_0 - N) \eta_c - N \eta_A$$

$$= N_0 \eta_c - N (\eta_A + \eta_c)$$

ここで  $N$  は欠陥濃度,  $N_0$  は損傷域での生成できる欠陥の最大値を,  $\eta_c$  と  $\eta_A$  はおのおの生成と消滅の断面積をあらわす ( $D$  は注入量). 飽和の臨界線量は 100 keV の加速電圧程度では  $10^{13} \text{cm}^{-2}$  程度であり, 材料としての物性の変化と期待するには極めて低い線量である.

これ以上の線量ではどんな欠陥生成が起こるのであろうか? 筆者は注入イオンと基板構造との化学的相互作用が欠陥の濃度とタイプを決定すると考えている. 一例としてシリカガラスにクロムイオンを注入した場合に生成するさまざまな点欠陥の濃度をもとめ, 注入量との関係を調べた結果<sup>11)</sup>を Fig. 8 に示す. ESR で検出できる欠陥はマイナーであり, 主な欠陥は酸素空孔である Si-Si 結合 (図中では homo-bond) でその濃度は各レベルで注入量とほぼ同程度である. 注入イオンが基板構造から酸素を引き抜いた結果, 注入量にみあうレベルの Si-Si 結合が生成したものと考えられる. 基板との化学的な相互作用が弱い場合は注

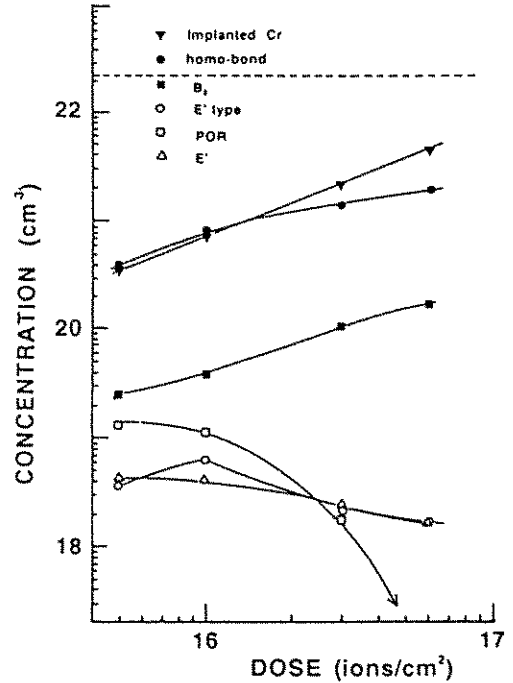


Fig. 8 Dose dependence of concentrations of point defects produced by implantation of Cr<sup>+</sup> ions (160 keV) into SiO<sub>2</sub> glasses. The thickness of implanted layers was assumed to be 140 nm. Homobond denotes Si-Si bond. The dashed line indicates the concentrations of Si atoms in the substrates.

入イオンは元素状のコロイド (例 Cu, Ag) や分子 (N<sub>2</sub>) など中性の状態が存在するために Si-Si 結合の濃度は注入量よりもずっと小さくなる<sup>12)</sup>. F などの電気的に陰性なイオンでは逆に酸素の過剰型欠陥がやはり注入量に匹敵する濃度で生成する<sup>13)</sup>.

## 6. ナノサイズコロイドの生成

ガラスへのイオン注入による機能性付与の一例としてナノサイズコロイドの生成について紹介したい. 先の総説<sup>14)</sup>に記したようにイオン注入はガラスにナノサイズのコロイドを生成するのに適した方法である. 現在までに Au, Ag, Cu, Fe などの金属に加え半導体であるリンのコロイドも生成できることが報告されている. これらの微粒子分散ガラスは量子閉じ込め効果に起因する大きな

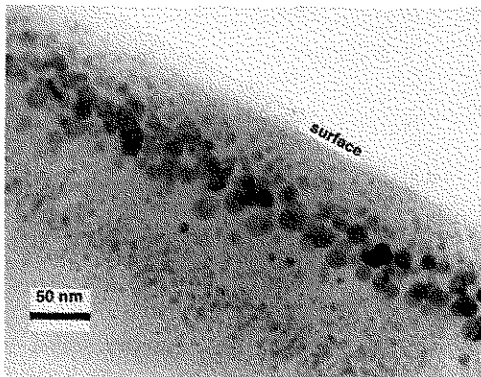
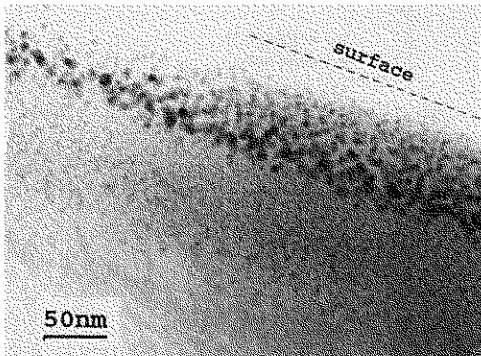


Fig. 9 Cross-sectional TEM photograph. (Top) 160 keV Cu  $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  (bottom) 160 keV Cu  $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  + 40 keV F  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ .

3次の非線形感受率を示すため熱心な研究が展開されていることは周知のとおりである。ナノサイズのコロイドが生成する機構は定性的には以下のように考えられる。注入すると大きなエネルギーが空間的に狭い範囲で散逸するので、局所的には極めて高温の状態になる。しかしイオンの軌跡の近傍を除くと高温ではないのでマトリックス自体は硬い。したがって、局部的に高温高压の状態が過渡的に実現する。こういう条件下では多価のイオンは低原子価状態が安定となるので中性原子が生成しやすい。中性原子は電荷を持たないので移動度が大きく容易に凝集しコロイド粒子を形成するが、マトリックスが硬いのであまり大きなサイズにまでは成長できない。よってナノサイズのコロイドができるのであろう。

Fig.9はイオン注入で生成したCuのコロイドとこれにさらにFを注入したシリカガラスの断

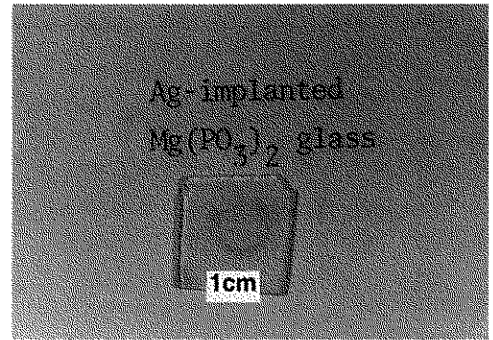


Fig. 10 Photo of magnesium phosphate glass implanted with 150 keV Ag to a dose of  $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ , showing the fringe pattern due to Ag colloids.

面 TEM 写真を示す。単独の注入ではコロイドの形はほぼ球形だが、Fを注入すると球コロイドが接合されてサイズは大きくなり形状は非球形になっている。バルクの銅の色は2eV付近にあるプラズマ振動による吸収帯のため赤い。この吸収帯の位置は球のサイズには独立である(バルクの銅とナノサイズの球コロイドも“銅”の色である)が形状の変化によりシフトすることは計算で示されていた<sup>16)</sup>。ここで得られた異方性コロイドは紫色であり、計算により概略で一致する。“銅”色でない銅が実現したわけである。

多成分ガラス中への注入によるコロイド形成はあまり検討されていない。ここでは著者らの最近の研究例を紹介する。リン酸塩ガラスは酸化物ガラスのなかでは金属イオンの溶解度が際だって高いがこのガラスに銀を注入すると興味深い現象が観察された<sup>17)</sup>。すなわち、銀イオンのビーム径(約1 cmφ)の少し外側(銀のビームは直接はあたっていない)に銀コロイドの着色による fringe pattern が Fig.10 のようにあらわれる。この fringe pattern 上では注入されたほとんどの銀は内部ではなく表面に存在する。このような現象は銀イオンの溶解度が小さい SiO<sub>2</sub> やケイ酸塩ガラスでは生じない。基板ガラスの化学組成の変化が新規な現象を含む大きな多様性を生み出す可能性をうかがわせる。

## 7. おわりに

イオン注入は“原理的”(物理的にはといった方が正確だろう)には材料設計に極めて適したプロセスである。しかしながら、現状では機能性材料を文字どおり設計するのはかなり困難である。最大の障害は注入イオンと基板ガラスとの化学的相互作用の描像が未だに不明瞭なことであろう。イオンビームの分野で“chemical effects”として放置されてきた部分の解明がぜひとも必要であると筆者は考えている。この基礎的課題を明らかにすると同時に、自由な発想でイオン注入でもできるのではなく、イオンビームだからこそ初めて見いだされた機能、材料をぜひ実現したいものである。

本稿をまとめるに際しガラスへのイオン注入の歴史について御教示頂いたロバート・ウィークス博士(Vanderbilt大学)と議論をお願いした松波紀明博士(名古屋大学)に感謝します。

## 参考文献

- 1) E. R. Schineller, R. P. Flam, and D. W. Wilmot, *J. Opt. Soc. Am.* **58**, 1711 (1968).
- 2) 成書 a. H. Rysseel and I. Ruge, *Ion Implantation*, (John Wiley, 1986); b. P. Mazzoldi and G. W. Arnold, *Ion Beam Modification of Insulators* (Elsevier, 1987); c. L. C. Feldman and J. W. Meyer, *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis* (North Holland, 1986).
- 3) 総説 a. G. W. Arnold, *Rad. Eff.* **65**, 17 (1982); b. P. D. Townsend, *Rep. Prog. Phys.* **50**, 501 (1987); c. R. A. Weeks, Chap. 6 in *Materials Science and Technology Vol. 9* (VCH, Verlagsgesell-

schaft, Germany, 1991); d. 茶谷原昭義ら *応用物理*, **60**, 674 (1991).

- 4) H. Hosono, unpublished.
- 5) W. Hayes and A. M. Stoneham, *Defects and Defect Processes in Nonmetallic Solids* (Wiley, 1985).
- 6) P. Mazzoldi and A. Miotello, *Rad. Eff.* **98**, 39 (1986).
- 7) G. Battaglin et al. *J. Non-Cryst. Sol.* **120**, 256 (1990)
- 8) H. Hosono, *J. Appl. Phys.* **69**, 8079 (1991).
- 9) A. E. Geissberger and F. L. Galeener, *Phys. Rev. B* **28**, 3266 (1983).
- 10) R. A. B. Devine and A. Golanski, *J. Appl. Phys.* **54**, 3833 (1983).
- 11) H. Hosono and R. A. Weeks, *Phys. B* **40**, 10543 (1989).
- 12) H. Hosono, *Nucl. Instr. Meth. B* **65**, 357 (1992)
- 13) H. Hosono et al. submitted.
- 14) 細野秀雄, *セラミックス*, **27**, 502 (1992).
- 15) H. Hosono, Y. Abe and N. Matsunami, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2613 (1992).
- 16) R. Ruppini, *J. Appl. Phys.* **59**, 1355 (1986).
- 17) N. Matsunami and H. Hosono, *Nucl. Instr. Meth. B*, in press.

## 〔筆者紹介〕

細野 秀雄 (はその 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 同大学博士課程修了(工学博士)

昭和57年4月より名古屋工業大学工学部助手

平成2年3月 同学助教授(材料工学科)