

寄	贈
大 吉 啓 司 氏	平成
	年
	月
	日

DB
805
1992
(H)

イオンビームによるガラス表面改質の研究

1992

大 吉 啓 司

目次

第1章 論文概要	1
1. 1 序論	1
1. 2 本論文の構成	1
1. 3 本論文の概要	2
1.3.1 イオン注入によるシリカガラスへの酸窒化珪素層の形成	2
1.3.2 イオン注入によるガラスへのリン珪酸ガラス層の形成	3
1.3.3 イオン注入によるシリカガラス表面の平坦化	5
第1章参考文献	6
第2章 イオン注入によるシリカガラスへの酸窒化珪素層の形成	8
2. 1 緒言	8
2. 2 実験方法	9
2.2.1 試料の作製方法	9
2.2.2 試料の評価方法	9
2. 3 実験結果および考察	10
2.3.1 シリカガラスへの窒素イオン注入	10
2.3.2 窒化珪素への酸素イオン注入	11
2.3.3 シリカガラスへの窒素と珪素の2重イオン注入	12
2.3.4 高濃度に窒素を含む酸窒化珪素層の形成	14
2. 4 総括	15
第2章参考文献	16

第3章 イオン注入によるガラスへのリン珪酸ガラス層の形成	35
3. 1 緒言	35
3. 2 実験方法	36
3.2.1 試料の作製方法	36
3.2.2 試料の評価方法	36
3. 3 実験結果および考察	37
3.3.1 シリカガラスへのリン珪酸ガラス層の形成と この層によるアルカリ金属のゲッターリング効果	37
3.3.2 アルカリ金属を含むガラス系へのリンイオン注入	39
3. 4 総括	42
第3章参考文献	43
第4章 イオン注入によるシリカガラス表面の平坦化	54
4. 1 緒言	54
4. 2 実験方法	54
4.2.1 試料の作製方法	54
4.2.2 試料の評価方法	55
4. 3 実験結果および考察	55
4.3.1 シリカガラスおよび窒化珪素膜表面のイオン注入による平坦化	55
4.3.2 矩形溝を形成したシリカガラスの平坦化	56
4.3.3 平坦化のイオン注入条件依存性	56
4.3.4 平坦化機構に関する考察	57
4. 4 総括	59
第4章参考文献	60
第5章 総括	74
5. 1 本研究の要約	74
謝辞	78

第1章 論文概要

1. 1 序論

イオン注入は、放電等により発生させたイオンを高電圧で加速し、基板表層部に物理的に添加する技術である¹⁾。その概念は既に16世紀中期に考案されていたと伝えられており、概念は古いが実用化が遅れた技術である。この技術は、1950年代に半導体への不純物ドーピングの一方法として注目され、それ以降急速に発展し、普及してきた。

イオン注入は、ドーパントの注入量や注入深さを極めて正確に制御できるという基本的特徴を備えている。これに加え、任意のイオンを任意の材料表層に添加することが可能であり、化学反応や拡散過程に制限されない粒子の添加が実現できる。それゆえ、この非熱平衡的な粒子添加プロセスにより、通常の手法では困難な新材料の合成が期待されている。また、ion beam induced epitaxial crystallization や ion beam mixing に代表されるような、イオンと固体の相互作用に基く様々な現象にも興味を持たれている。

近年、これらイオン注入の特徴を生かした各種材料表面の諸特性改善が幅広い分野で検討され、金属、セラミックス、ポリマー等を主体とした材料の表面改質技術の研究開発が活発に行われている²⁻⁵⁾。特に、金属へのイオン注入に関して、表面硬度や耐摩耗性の向上等多数の報告があり、一部の技術は既に実用化されている⁴⁾。

一方、非金属、特にガラスへのイオン注入に関する報告は少数であり⁶⁾、基礎・応用を問わず広範な研究が望まれている。本研究においては、ガラス、特に最も単純な組成であるシリカガラスを主対象としてイオンビームを照射し、材料合成・加工といった応用研究的立場から、あるいはイオンと固体の相互作用に基く効果の理解といった基礎研究的立場から実験を計画し、遂行した。

1. 2 本論文の構成

本論文の内容は3部から構成されている。第1部（第2章）はイオン注入によるシリカガラスへの酸窒化珪素層の形成に関し、ガラス表層への化合物材料の新合成法の確立を主目的としている。ここでは、従来困難であった、窒素を高濃度に含み、熱的に安定な酸窒化珪素層の形成法を検討し、特に珪素と窒素の2重イオン注入について詳述する。第2部（第3章）は、イオン注入によるリン珪酸ガラス層の形成とこの層によるアルカリ金属ゲッタリング効果、および多成分系ガラスにイオン注入したリンの化学結合状態のガラス組

成依存性に関し、SOI (silicon on insulator) 技術に関連した新プロセスの確立と多成分系ガラスへのイオン注入効果の理解とを目的としている。ここでは、リン注入およびリンと酸素のイオン注入により、シリカガラス表層に形成したリン珪酸ガラス層がアルカリ金属のゲッタリング効果を有すること、リンに続く酸素のイオン注入がゲッタリング効果を著しく増強させることを示す。また、多成分系ガラス($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系、 $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ 系)へのリン注入において、注入したリンの酸化状態がガラス組成に強く依存すること、この効果がガラスへのイオン注入によるアルカリ金属の選択スパッタ効果と密接に関係していることを示す。第3部(第4章)はイオン注入によるシリカガラス表面の平坦化であり、ガラス平坦化に関する新加工法の確立とイオン-固体相互作用に基づくガラス平坦化現象の理解とを目的としている。ここでは、矩形溝を形成したシリカガラスに種々の条件でイオンを注入し、平坦化に効率的なイオン注入条件の調査と平坦化機構の解明とを行った結果について詳述する。最後(第5章)に本研究により得られた結果を要約して示す。

1. 3 本論文の概要

1. 3. 1 イオン注入によるシリカガラスへの酸素窒化珪素層の形成

酸素窒化珪素ガラス (oxynitride glass) は、酸化物ガラスの構成元素である酸素の一部を窒素で置換したガラスである。このガラスは、高い弾性率を示すだけでなく、耐酸性、耐熱性にも優れており、酸化物ガラスでは実現できない特性を実現できる新ガラス材料として期待されている。

本研究以前にも、シリカガラスへの窒素イオン注入による酸素窒化珪素層の形成は数件報告されており、窒素の注入により窒素と珪素の結合がガラス表面に形成されること⁷⁾、注入領域の硬度および屈折率が増加すること⁷⁾等が知られていた。また、金属マスクと窒素イオン注入の組み合わせによる低損失光導波路の形成も報告されている⁸⁾。

本研究により、窒素のみのイオン注入による酸素窒化珪素層の形成に関して、以下に示す事柄が明らかになった。シリカガラスに注入した窒素はある注入量以上で台形状に分布し、窒素濃度の最大値が飽和した⁹⁾。注入した窒素は、その1部分が珪素と結合しているのみで、大部分が窒素分子または窒素酸化物としてガラス中に存在し^{9, 10)}、注入量がある値を越えると、ブリュスタと呼ばれる気泡がガラス表層に発生した。また、注入した窒素は300℃以上の熱処理により拡散・脱離した。従って、窒素の注入によりガラス中に形成

された酸窒化珪素は不安定な状態と考えられる⁹⁾。

一方、この酸窒化珪素層の応用分野を拡大する目的から、窒素を高濃度を含み、熱的に安定な酸窒化珪素層の形成を検討した。本研究では、一つの解決方法として珪素と窒素の2重注入を提案した⁹⁾。窒素注入後に珪素を注入することで、窒素の分布は台形状からガウス状に変化し、窒素のピーク濃度が増加した⁹⁾。窒素の化学結合状態の評価結果は、窒素と珪素が効率よく結合していることを示した。さらに、熱的安定性も著しく向上し、900℃以上の熱処理後も形成した酸窒化珪素層が安定であることを確認した⁹⁾。窒素と珪素の注入順序を逆にしても同様の効果があり、同一注入量で比較すると、珪素注入後に窒素注入を行なう順序の方がより高濃度に窒素を含む酸窒化珪素層を形成できた⁹⁾。

この手法を用いて、珪素と窒素の注入量を増加させてイオン注入を行い、さらに高濃度に窒素を含む酸窒化珪素層の形成を試みた。しかし、珪素と窒素を高濃度に注入した試料の断面を観察した結果、改質層中にバブルの発生が認められた⁹⁾。このバブルの発生を次のように解釈した。珪素と窒素の注入量の比は化学量論比3：4であるが、窒素の投影飛程の分散が珪素のそれより小さいと、窒素の投影飛程付近での注入珪素濃度と注入窒素濃度の比が3：4を越えて窒素過多になり、固溶限を越えた窒素がバブルを形成すると推察した。この解釈に基き、窒素分布の分散を増加させる目的から、窒素を2段階の加速エネルギーに分けて注入した。その結果、窒素の総注入量を変えずにバブルの発生を抑制することができた⁹⁾。

これらの結果より、窒素を高濃度を含み、熱的に安定な酸窒化珪素層の形成をイオン注入により実現する方法を確立した。この技術は、酸化物・窒化物等他の化合物層の形成にも適用可能と考えられる。

1. 3. 2 イオン注入によるガラスへのリン珪酸ガラス層の形成

1) イオン注入により形成したリン珪酸ガラス層によるアルカリ金属ゲッタリング効果

PSG (phosphosilicate glass : リン珪酸ガラス) がシリコンデバイスの安定化に有効であることはよく知られている。これは、PSGのアルカリ金属ゲッタリング効果に起因する。PSG膜がない場合、印加された電圧によりアルカリ金属不純物が絶縁酸化膜中を移動し、形成したデバイスのしきい電圧を変動させる¹¹⁾。近年、SOI (silicon on insulator) 技術のうち、単結晶シリコンに酸素をイオン注入し、SiO₂の埋め込み層を形成する技術の研究開発が行われている¹²⁾。たとえば、この方法で形成した酸化膜の

一部に、イオン注入によってPSG層を形成することは、SOIデバイスの安定性を向上させる上で有効な手段になると考えられる。

本研究においては、シリカガラス基板にリンのイオン注入を行い、PSGの埋め込み層を形成し、この層によるナトリウムのゲッタリングを確認した^{13, 14)}。また、注入したリンの化学結合状態の評価結果は、一部のリンが酸素と結合しているのみで、多数のリンがリン同志の結合を形成していることを示した^{13, 14)}。

ここで、提案されているアルカリ金属ゲッタリングモデル¹¹⁾によれば、 SiO_2 ネットワーク中に存在するリンにより供給された非架橋酸素が、ゲッタリングサイトとして作用する。従って、イオン注入したリンは、ガラス中で酸化している方が、高いゲッタリング効率を期待できると考えられる。本研究では、注入したリンを酸化させる目的から、リンの注入に続き、酸素のイオン注入を行った。その結果、注入したリンは酸化され、この層によるナトリウムのゲッタリング効果は著しく増強された^{13, 14)}。

2) アルカリ金属を含むガラス系へのイオン注入効果

液晶ディスプレイの駆動素子として、TFT (thin film transistor) が実用化されている。TFTの基板として使用されるガラスは、先に述べたアルカリ金属イオンによるデバイス特性への影響を考慮して、これらをほとんど含まないガラス組成に制限されている。ここで、イオン注入によりPSGをガラス表層に形成すれば、アルカリを含む安価で成形性に優れたガラスを基板として使用できる可能性がある。

本研究では、アルカリを含むガラス系 ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系、 $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ 系) にリンを注入し、注入したリンの化学結合状態を評価した。その結果、リンの酸化状態がガラス組成に強く依存することが判明した。さらに、このガラス組成の効果を次のようにまとめた^{13, 14)}。

- a) 酸化能は Na_2O の含有率が高いほど大きい。
- b) 酸化能は SiO_2 あるいは Na_2O の一部を CaO に置換することで抑制される。

a) は、既に報告されている「イオン注入によるアルカリ金属の損失効果」あるいは「イオン注入によるアルカリ金属の損失およびこれに続く非架橋酸素の縮重合反応」を考慮したモデルにより解釈できる^{13, 14)}。イオン注入によりアルカリ金属が選択的に除去されると、化学的に活性なパーオキシ結合あるいは酸素のダングリングボンドの形成が予想される。さらに、空間的に近接した2個の非架橋酸素が縮重合反応を起こした場合、ガラス

ネットワークを形成する1個の架橋酸素とネットワークから解離した1個の酸素の放出とが起こる。結局、酸素のダングリングボンド、パーオキシ結合、あるいは縮重合反応によって供給された酸素が、注入したリンを酸化させたものと推察した。

ここで、イオン注入によるアルカリ金属の損失領域は、イオンの侵入深さにほぼ対応している。従って、注入したリンの酸化状態数は、アルカリ金属酸化物の含有量に比例すると考えられる。

一方、b) について、Naの自己拡散係数 (D_{Na}) に対するアルカリ土類金属酸化物の効果により説明を試みた。SiO₂-CaO-Na₂O系のガラスにおいて、Na₂O含有率を一定とした場合、 D_{Na} はCaO含有率の増加につれて減少することが報告されている。CaOの効果により D_{Na} が減少すれば、イオンビーム照射によるガラス表層のNa損失が抑制されると考えられる。その結果、リンと反応し得る酸素の供給量がCaO含有率の増加に伴い減少したと解釈した。

多成分系ガラスへのリンと酸素の2重注入によるPSG層の形成において、ゲッタリング効率を高めるために必要な酸素の注入量は、このようなガラス組成の効果を考慮した上で決定すべきである。また、このようなガラス組成の効果は、他のイオン種による多成分系ガラスの表面改質においても重要と考えられる。

1. 3. 3 イオン注入によるシリカガラス表面の平坦化

イオンビームの照射により、金属、半導体、セラミックス等材料表面の平坦度が向上することが報告されている¹⁵⁾。これらの報告の一部は、X線や高出力レーザー光線の反射鏡の形成を目的としている¹⁶⁾。一方、ガラスへのイオンビーム照射における表面構造の変化についての詳しい報告はない。

本研究において、半導体製造に用いられるフォトマスクと同等の仕様で研磨を施したシリカガラス表面を詳しく観察した結果、研磨時に形成されたと推測される無数の微細な線状傷を確認した¹⁷⁾。さらに、これらの傷がイオンビームの照射により消失することを発見した¹⁷⁾。この平坦化は、研磨とイオンビームの照射を併用したガラス基板上への高反射率X線鏡の形成や半導体プロセスにおけるリフロー工程の低温化等に適用できる可能性がある。

本研究では、イオンビーム平坦化効率の定量化とメカニズムの解明を目的として、矩形溝を形成したシリカガラスに種々の条件でイオンビームを照射し、溝の断面形状の変化を

詳しく調べた。ここで、矩形溝を用いた理由は、フーリエ級数により溝形状の数値処理が比較的容易であることによる。

本研究により、以下の知見を得た¹⁷⁾。平坦化はドーズ、イオンの質量に強く依存し、これらの増加に伴う顕著な平坦度の向上が認められた。また、加速エネルギーに関して、注入イオンの投影飛程と溝の段差が一致したとき、平坦化効率は極大を示した。この結果は、ガラス表面の形状に応じてイオンの飛程を決定すべきこと、平坦化の進行に伴い、イオンの飛程を減少すべきことを示唆している。一方、本実験の範囲内で、基板温度、ドーズレートの変化による影響は僅かであった。この結果は、本実験における平坦化が低温下での加工にも有効であることを示している。これらの結果は、本実験における平坦化が、イオンビームによる基板の平均的温度上昇ではなく、イオンと固体の相互作用、特に核的エネルギー付与 (nuclear energy deposition) に基くことを暗示している。

一般に、物質を加熱した場合、表面形状は、その系の表面エネルギーを縮小する方向に変化する。このときの質量輸送は、粘性流動、蒸発・蒸着、体拡散、表面拡散といった4種の機構の和で表される¹⁸⁾。本研究では、種々の条件でイオンビームを照射した試料の溝形状に関し、上記4種の質量輸送機構に基いたモデル計算曲線を実験データにフィットさせ、支配的な輸送機構を検討した。これらのモデルのうち、粘性流動と蒸発・蒸着モデルによるフィッティングが実験データとよい一致を示した。さらに、イオン照射の下で、蒸発・蒸着モデルで記述できるような現象が実現するとは考えにくいことから、本実験における平坦化の支配的な質量輸送機構はイオンビームにより誘起された粘性流動であると推察した¹⁷⁾。

第1章参考文献

- 1) J.S.Williams and J.M.Poate, "Ion Implantation and Beam Processing," edited by J.S.Williams and J.M.Poate, (Academic Press, Australia, 1984), p.1.
- 2) R.G.Wilson and G.R.Brewer, "Ion Beams," (R.E.Krieger Publishing Company, Florida, 1973).
- 3) 難波進編, "イオン注入技術," (工業調査会, 東京, 1975) .
- 4) 吉田清太、難波進、岩木正哉監修, "イオン注入表層改質技術," (サイエンスフォーラム, 東京, 1987) .
- 5) "Ion Bombardment Modification of Surfaces," edited by O.Auciello and R.Kelly,

(Elsevier, Amsterdam, 1984).

- 6) G.W. Arnold and P. Mazzoldi, "ion beam modification of insulators," edited by P. Mazzoldi and G.W. Arnold, (Elsevier, Amsterdam, 1987), p.85.
- 7) W.Chengyu, T.Ying and W.Schuch, J. Non-Cryst. Solids 52(1982)589.
- 8) I.K.Naik, Appl. Phys. Lett. 43(1983)519.
- 9) K.Oyoshi, T.Tagami and S.Tanaka, J. Appl. Phys. 68(1990)3653.
- 10) H.Hosono, Y.Abe, K.Oyoshi and S.Tanaka, Phys. Rev. B43(1991)11966.
- 11) P.Balk and J.M.Eldridge, Proc. IEEE 57(1969)1588.
- 12) K.Izumi, M.Doken and H.Ariyoshi, Electron. Lett. 14(1978)593.
- 13) K.Oyoshi, T.Tagami, K.Yamashita and S.Tanaka, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B59/60(1991)1324.
- 14) K.Oyoshi, T.Tagami, S.Tanaka, J. Vac. Soc. Jpn. 34(1991)413.
- 15) R.Sizmann, J. Nucl. Mater. 69&70(1978)386.
- 16) E.Spiller, Appl. Phys. Lett. 54(1989)2293.
- 17) K.Oyoshi, T.Tagami and S.Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys. 30(1991)1854.
- 18) D.C.Cassidy and N.A.Gjostrin, J. Am. Ceram. Soc. 53(1970)161.

第2章 イオン注入によるシリカガラスへの酸窒化珪素層の形成

2.1 緒言

オキシナイトライドガラス (Oxynitride glass) は、酸化物ガラスを構成する陰イオンである酸素の一部を窒素で置換したガラスの総称である。ガラスに窒素を導入することにより、力学特性（弾性）、化学特性（耐水・耐酸・耐アルカリ性）、熱特性（耐熱性）が著しく向上することが知られている¹⁾。それゆえ、オキシナイトライドガラスは、酸化物ガラスでは実現できない特性を実現する新ガラス材料として期待されている¹⁾。

シリカガラスへの窒素イオン注入による酸窒化珪素層の形成は、本研究以前にも数件報告されている。Wang等²⁾は、シリカガラスを含む各種ガラスに窒素をイオン注入し、窒素と珪素の結合が形成されること、および注入領域の硬度と屈折率が増加することを報告した。一方、Naik³⁾は、金属マスクを通して窒素を部分的にイオン注入し、さらに460℃、30分の熱処理を行なうことにより、光伝送損失が0.1dB/cmという低損失な光導波路が形成できることを報告した。

本研究により、窒素のみのイオン注入による酸窒化珪素層の形成に関して、以下に示す欠点^{4, 5)}が明らかになった。シリカガラスに窒素をイオン注入したのみでは、ある注入量以上で窒素濃度が飽和し、窒素分布がガウス状から台形状に変化した。さらに、この試料を熱処理すると、注入した窒素の大多数が600℃程度の熱処理で注入領域から脱離した。

これらの欠点は、この手法による酸窒化珪素層の応用分野を制限する要因になる。たとえば、窒素のイオン注入により形成した光導波路上に光電子デバイスの作製を検討した場合、形成した光導波路がデバイスの製造プロセスに必要な高温でも安定であること、短波長化に備えて基板のシリカガラスと導波路となる酸窒化珪素層の屈折率差が大きいこと等が要求される。ここで、屈折率差を大きくするためには、酸窒化珪素層における窒素濃度を増加させることが必要である。また、酸窒化珪素層を表面改質により形成した材料として見た場合、オキシナイトライドガラスに固有な数々の特徴を引出す意味で窒素の高濃度化は重要と考えられる。

本研究では、この手法による酸窒化珪素層の応用分野を拡大する目的から、窒素を高濃度を含み、熱的に安定な酸窒化珪素層をイオン注入により形成することを試みた⁴⁻⁶⁾。

2. 2 実験方法

2. 2. 1 試料の作製方法

基板として、フォトリソ加工仕様の研磨を施した合成石英ガラス（厚さ：1 mm）を使用した。イオン注入の条件は下表の通りである。

イオン注入条件

イオン種	加速エネルギー	ドーズ量
$^{14}\text{N}^+$	50-150keV	$1 \times 10^{16} - 5 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$
$^{16}\text{O}^+$	50	1×10^{17}
$^{28}\text{Si}^+$	100-200	$1 \times 10^{17} - 2 \times 10^{17}$

なお、イオンビームの電流密度は、各イオン種共に $2 \mu\text{A/cm}^2$ が中心である。また、一部の試料について、注入後に熱処理（窒素雰囲気、300-900℃、60分）を行った。

2. 2. 2 試料の評価方法

イオン注入後の試料の組成の深さ方向分布は、SIMS (secondary ion mass spectrometry)、RBS (Rutherford backscattering spectrometry) により評価した。また、注入領域の化学結合状態をXPS (x-ray photoelectron spectroscopy) により評価した。試料の表面および断面形態観察はSEM (scanning electron microscope) を用いた。

SIMS測定において、 Cs^+ (6keV、100nA) を1次イオンビームとして試料に照射した。ここで、チャージアップを抑制するために、1keVの電子ビームを同時に照射した。N、Si、Oの深さ方向分布を得るために、2次イオンとして、 $^{42}\text{SiN}^-$ 、 $^{28}\text{Si}^-$ 、 $^{16}\text{O}^-$ を検知した。

RBS測定において、2.275MeV He^{++} を試料に照射し、散乱イオンを検出した。このとき、検知角度を160°とした。

XPS測定において、化学結合状態の深さ方向プロファイルを得るために、2keV

Ar⁺ ビームを用い、試料表面をスパッタした。スパッタレートは1-2nm/min である。

SEM観察において、電子線の加速電圧を80kVとした。また、電子線照射時のチャージアップを防止するために、Pt-Pd 薄膜 (4nm)を試料表面に堆積した。

2. 3 実験結果および考察

2. 3. 1 シリカガラスへの窒素イオン注入

図2-1は、窒素 ($^{14}\text{N}^+$ 、150keV、 $2\mu\text{A}/(\text{cm}^2\cdot\text{s})$) をイオン注入したシリカガラスのSIMSによる深さ方向プロファイルのドーズ量 (3×10^{16} - $3\times 10^{17}\text{ions}/\text{cm}^2$) 依存性である。注入した窒素の濃度はドーズ量の増加と共に飽和し、窒素の深さ方向分布はガウス状から台形状に変化した。SIMSによるこれらの測定結果は、後述するRBSの測定結果と定性的に一致している。

イオンのドーズ量が $4\times 10^{17}\text{ions}/\text{cm}^2$ を越えると、図2-2に示すような blister^{7, 8)}が発生し、表面形態が著しく変化した。しかし、 $4\times 10^{17}\text{ions}/\text{cm}^2$ の窒素注入において、ヒータにより基板を300℃程度に加熱しながら注入するか、イオンビームの電流密度を $2\mu\text{A}/\text{cm}^2$ から $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ に増加させて注入すると、ブリュスタは発生しなかった。また、注入した窒素の飽和濃度もこれらの注入条件の下で減少した。

窒素の分布が台形状になる理由は、固溶限を越えて過剰に供給された窒素がRED (radiation enhanced diffusion) を通して拡散することによるものと推察される。ブリュスタは、この過剰な窒素ガスが基板表層部に充填され、行き場を失うことにより発生と考えられる。また、ヒータ加熱やビーム電流密度の増加によるブリュスタの抑制は、基板の温度上昇により窒素の拡散係数が増加したことによるものと解釈した。

イオン注入した窒素の熱的安定性について評価するために、窒素注入したシリカガラスを窒素雰囲気中で熱処理 (300、600、900℃、60分) し、SIMSにより測定した結果を図2-3に示す。300℃の熱処理で注入領域深部の窒素が拡散し、600℃以上では窒素濃度が著しく減少している。さらに、基板を設定温度700℃ (この温度は、基板ホルダーに取り付けたヒータ部の温度であり、シリカガラス表面の温度より高温である) でヒータ加熱しながら窒素を注入した試料と、基板を加熱せずに窒素を注入し、注入後に500℃で60分の熱処理を行なった試料のSIMSによる評価結果を図2-4 b)、c) に示す。基板を加熱せず、熱処理を行っていない試料a)と比較して、両者共に窒素のピーク濃度が減少し、注入した窒素が拡散している。また、両者の窒素分布はほぼ一致し、イオン注入中

の基板加熱効果と注入後の熱処理効果の差は、本実験の範囲で認められなかった。

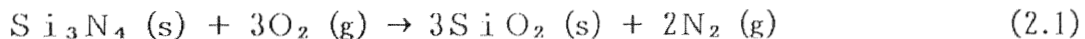
一方、注入した窒素の化学結合状態をXPSで評価し、N1s光電子スペクトルの深さ方向プロファイルを調べた。その結果を図2-5に示す。光電子スペクトルには結合エネルギー398eVおよび403eVに2つの主要なピークがある。結合エネルギー398eVのピークは、窒化珪素⁹⁾および酸窒化珪素⁹⁻¹¹⁾におけるそれと一致し、Si-N結合の形成を反映したものと考えられる。一方、結合エネルギー403eVのピークは、N-NあるいはN-O結合を反映したものと推察される^{4, 12)}。この結果は、シリカガラスに注入した窒素の一部が珪素と結合しているのみであり、その過半数が酸窒化珪素のネットワークを形成していないことを示している。

これらの実験結果は、イオン注入した窒素が効率よく珪素と結合せず、珪素と結合した一部の窒素による酸窒化珪素層がイオン注入という非熱平衡的なプロセスにより形成された不安定な状態であることを示唆している。

2. 3. 2 窒化珪素への酸素イオン注入

窒素を高濃度を含み、熱的に安定な酸窒化珪素層を形成するために、「なぜ注入した窒素がシリカガラスに含まれる珪素と反応し、Si-N結合を形成しないか」について検討した。

Raider等¹⁰⁾は、窒化珪素薄膜の表面が酸素雰囲気中で酸化され、酸化珪素が形成されることを報告した。この反応は次式により表される。



この反応における自由エネルギーの変化は、 $\Delta F_{298\text{K}} = -304\text{kcal/mol}$ となり¹³⁾、窒化珪素表面の酸化が熱力学的に可能であることを示している。

この計算に基き、シリカガラスへの窒素イオン注入の実験結果に関して、次のような考察を加えた。注入した窒素が弾性衝突によりエネルギーを失う過程で、酸素原子が反跳され、酸素interstitialと酸素vacancyを形成する。これらの大多数は再結合して消滅するが、一部の酸素vacancyによる珪素の未結合手と注入した窒素の一部が反応し、Si-N結合を形成する。熱処理を行なうと、interstitial酸素が拡散して珪素を再酸化させ、珪素と結合していた窒素がガラスネットワークから除去される。ただし、最表面付近では、イオン注入による酸素の選択スパッタ効果¹⁴⁾があり、これを考慮した上で議論する必要がある。

ここで、化学反応式 (2.1) および自由エネルギーの計算から予想される結果を検証するために、窒化珪素膜中に酸素をイオン注入し、酸化珪素層の形成を試みた。実験に使用した窒化珪素膜は、スパッタ法によりシリカガラス上に200nmの膜厚で堆積され、その後酸素雰囲気中で1000℃、10時間熱処理されている。図2-6は酸素をイオン注入 ($^{16}\text{O}^+$ 、50keV、 1×10^{17} ions/cm²) した窒化珪素膜のSIMSによる(a)酸素、(b)窒素の深さ方向分布である。イオン注入した酸素の分布は窒化珪素膜中央部にピークを持つガウス状であり、900℃の熱処理後もその分布に変化はない。図2-7は注入した酸素の化学結合状態をXPSで評価した結果である。光電子スペクトルには結合エネルギー532eVに強いピークが観測され、この結合エネルギーは酸化珪素のそれと一致した^{10, 11)}。これらの結果は、イオン注入した酸素が効率よく珪素と結合し、酸化珪素のネットワークを形成したことを示すものと考えられる。これは、化学反応式 (2.1) および自由エネルギーの計算から予想される結果と定性的に一致する。

一方、珪素の窒化に関して、単結晶Si基板への窒素イオン注入による窒化珪素層の形成が報告されている^{15, 16)}。注入された窒素は、高温で熱処理しても脱離せず、珪素と安定な結合を形成している。

これらの事実から、注入した窒素を効率よく珪素と結合させ、熱的に安定化させるために、窒素のイオン注入前にシリカガラス表層部にSi-richな領域を形成することが効果的と考えられる。これを実現するために次の2方法を検討した。

a) 窒素のイオン注入前にシリカガラス表層の酸素を除去する。

b) 窒素のイオン注入前または後にシリカガラス表層に珪素をイオン注入する。

a) について、これまでに数種の方法を検討した。たとえば、炭素(C)あるいは水素(H)をイオン注入することで酸素(O)と反応させ、二酸化炭素(CO₂)あるいは水(H₂O)としてシリカガラス表層から酸素を除去するといった方法を試みた。しかし、これらに関する予備的な実験の結果は、酸素除去に関して否定的であった。それゆえ、本研究において、これ以降はb) に示した窒素と珪素の2重イオン注入について検討する。

2. 3. 3 シリカガラスへの窒素と珪素の2重イオン注入

はじめに、窒素注入後に珪素を注入(N→Si)した結果について述べる。図2-8は、窒素注入後に加速エネルギーを変化させて珪素をイオン注入し、SIMSにより窒素の深さ方向プロファイルの評価した結果である。珪素注入前の窒素のプロファイルは、図2-

3に示したas-impla.と同一であり、台形状である。珪素を注入することで、窒素の分布が台形状からガウス状に大きく変化した。珪素の加速エネルギー100keVのとき、その投影飛程は窒素（加速エネルギー50keV）のそれにほぼ等しい。珪素の加速エネルギーを150、200keVに増加し、投影飛程を増大させると、これに伴い窒素の分布も基板深部にシフトした。さらに、熱的安定性が著しく向上し、900℃程度の熱処理後も窒素の分布に変化は認められない。一方、注入した窒素の化学結合状態をXPSで評価した。図2-9は、窒素（50keV）と珪素（100keV）を2重イオン注入した試料のN1s X線光電子スペクトルの深さ方向プロファイルである。窒素と珪素の結合を反映した398eVのピークのみが認められ、窒素のみを注入した試料のスペクトル（図2-5）に存在した403eVのピークは珪素の注入により消失している。これらの結果は、珪素のイオン注入が、先に注入した窒素を効率よく珪素と結合させ、形成した酸窒化珪素の熱的安定性を向上させるために効果的であることを示している。

次に、窒素と珪素のイオン注入の順序を反転させ、珪素注入後に窒素の注入（Si→N）を行った。SIMSおよびXPSの評価結果は、珪素のイオン注入がN→Siの場合と同様に有効であることを示した。図2-10は珪素と窒素をイオン注入したシリカガラスのSIMSによる評価結果である。注入した窒素の深さ方向プロファイルはガウス状であり、形成した酸窒化珪素の熱的安定性も向上している。しかし、注入した窒素の濃度は900℃の熱処理後に僅かに減少している。この窒素濃度の減少は、珪素と結合していない一部の窒素が拡散したことによるものと推測される。図2-11に示すように、X線光電子スペクトルには403eV付近に弱いピークが認められ、珪素と未結合な窒素の存在を示唆している。後に詳述するが、珪素と窒素を高ドーズ量で注入したとき、このような窒素は投影飛程付近にバブルを発生させる主要因となる。

一方、Arnold、Brow、Myers^{17, 18)}は、本研究の追試を行うとともに、珪素と未反応な窒素が注入損傷によっても酸窒化珪素のネットワークに挿入され得ることを報告した。彼らは、アルゴンあるいはクリプトンといった不活性元素を窒素の注入前または後にイオン注入し、珪素と結合する窒素が増加することを発見した。しかし、形成した酸窒化珪素の熱的な安定性に関する報告はない。

図2-12および2-13は、それぞれ窒素のみおよび珪素と窒素をイオン注入した試料のRBSによる評価結果である。Si、O、Nの深さ方向プロファイルは、シリカガラス上に7層の薄膜を仮定した場合の理論スペクトルを実験データにフィットさせることに

より求めた。これらの結果は、SIMSの評価結果と定性的に一致している。しかし、イオン注入した窒素の濃度をSIMSにより定量的に評価することは難しい。その理由は、SIMSにおける窒素の評価が SiN^- イオンの検出により行われており（分析感度の都合による）、検出感度は窒素の化学結合状態（窒素が珪素と結合してガラスネットワークを形成しているか、窒素分子あるいは他の形でネットワーク間に存在するか）に大きく依存すると推測される。それゆえ、SIMS分析結果による、窒素のみの注入と窒素と珪素を2重注入した試料の窒素濃度の絶対値の比較は危険である。しかし、2重注入した試料間では前述の通り注入した大多数の窒素が珪素と結合しているので、注入順序に関する比較は可能と考えられる。

図2-14は、珪素と窒素の注入順序の差による窒素プロファイルの変化を示すデータである。珪素注入後の窒素注入（ $\text{Si} \rightarrow \text{N}$ ）の方が、窒素注入後の珪素注入（ $\text{N} \rightarrow \text{Si}$ ）より窒素濃度が高い。その理由を以下のように考えた。 $\text{Si} \rightarrow \text{N}$ において、注入した窒素は、投影飛程付近の Si -richな領域で効果的に反応し安定化する。これに対し $\text{N} \rightarrow \text{Si}$ では、珪素注入前の窒素の分布が台形状であること、珪素の注入により表面付近の一部の窒素が脱離すること等が考えられ、 $\text{Si} \rightarrow \text{N}$ と比較して窒素濃度が増加しにくい。それゆえ、これ以降は $\text{Si} \rightarrow \text{N}$ についてさらに検討を進める。

2. 3. 4 高濃度に窒素を含む酸窒化珪素層の形成

窒素濃度の増加は、この方法による酸窒化珪素の応用範囲を、材料の特性を生かした様々な分野に拡大する観点から重要と考えられる。そこで、窒素と珪素の総注入量を 2×10^{17} から $4 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ に増加させて酸窒化珪素層の形成を行った。さらに、化学量論比を考慮して、珪素と窒素の注入量の比 Si/N を $3/4$ とした。

図2-15は、珪素注入後に窒素をイオン注入したシリカガラスのSEMによる断面写真である。試料断面には、珪素および窒素の投影飛程付近（ $\sim 130 \text{ nm}$ ）にバブルの発生が認められる。一方、窒素と珪素の注入量の比を $3/4$ とし、総注入量を $2 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ に減少させてイオン注入を行ない、断面を観察したところ、バブルの発生は認められなかった。また、窒素のみの注入では、前述の通りこのドーズでバブルは発生しない。バブルの発生は、珪素と窒素の高ドーズ条件下で、高密度な酸窒化珪素のネットワークが形成され、その領域でRED（radiation enhanced diffusion）を含む窒素の拡散が抑制されたことによるものと推察される。そこで、バブルの抑制を目的として、基板を

700℃に加熱しながら窒素のイオン注入を行ない、REDを含めた窒素の拡散係数を増大させることを試みた。また、同様の目的から、イオンビームの電流密度を2から10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ に増加させて窒素のイオン注入を行った。しかし、これらの方法によるバブルの抑制効果は認められなかった。

図2-16 (a) および (b) は、イオン注入した珪素と窒素の分布を計算機プログラム "profile code" (米国 Implant Science Corporation 開発ソフト) により求めた結果である。理想的には、各深さで注入珪素の濃度と注入窒素の濃度の比 $C_{\text{Si}}/C_{\text{N}}$ が3/4を満足することが望ましいが、窒素と珪素の投影飛程付近に注目すると、 $C_{\text{Si}}/C_{\text{N}}$ が3/4から外れて窒素過剰である。それゆえ、バブルの発生は、注入窒素の分散が注入珪素の分散より小さいことが原因であり、投影飛程付近に化学量論比を越えて過剰に供給された窒素に起因するものと考えた。

そこで、窒素の分散を増加させるために、これまでより高エネルギー側と低エネルギー側の2段階に加速エネルギーを分けて窒素のイオン注入を行い、バブルの抑制を試みた。図2-16 (c) は40keVと60keVの2段階の加速エネルギーでイオン注入した場合について、計算により求めた窒素の深さ方向分布である。窒素の総注入量は図2-16 (b) と同一であるが、窒素の分散が増加し、珪素と窒素のピーク濃度の比を比較すると $C_{\text{Si}}/C_{\text{N}}$ が計算上3/4を満足している。図2-17はこの条件により珪素と窒素をイオン注入した試料の断面SEM写真である。窒素を2段階の加速エネルギーで注入することにより、バブルが抑制されていることは明白である。図2-18は図2-15および図2-17に示した試料のSIMSによる評価結果である。両者の窒素の検出ピーク濃度は大差ないが、窒素を2段階の加速エネルギーで注入した試料の方が窒素の分散がやや大きく、この注入法がSi-N結合を増加させ、酸窒化珪素のネットワークを形成する窒素原子数を増加できることを示している。

バブルの抑制に関して、窒素の加速エネルギーを変化させる代わりに、イオン注入の角度を変化させ、窒素分布の分散を増加させることも有効と考えられる。

2. 4 総括

窒素注入のみあるいは窒素と珪素を2重注入することで、シリカガラス表層への酸窒化珪素層の形成を試みた。窒素のみの注入において、注入窒素濃度はあるドーズから飽和を示し、ドーズの増加に連れてその分布はガウス状から台形状に変化した。さらに、形成し

た酸窒化珪素層は熱的に不安定であり、注入した窒素は熱処理により脱離した。窒素と珪素の2重イオン注入により、窒素の分布は台形状からガウス状に変化し、形成された酸窒化珪素層の熱的安定性が著しく向上した。同一ドーズ量で比較すると、珪素注入後に窒素を注入する方法が、窒素をより高濃度に含む酸窒化珪素層を形成できた。珪素と窒素の高ドーズ量注入において、注入領域にバブルが発生したが、このバブルは注入窒素の深さ方向の分散を増加させることで抑制できた。

これらの結果より、窒素を高濃度を含み、熱的に安定な酸窒化珪素層の形成をイオン注入により実現する方法を確立した。この技術は、窒化珪素だけでなく、酸化物・窒化物・ハロゲン化物等他の化合物系の形成にも適用可能と考えられる。

第2章参考文献

- 1) 作花済夫, "オキシナイトライドガラス," (内田老鶴圃、東京、1989) p.1.
- 2) C.Wang, Y.Tao and S.Wang, J. Non-Cryst. Solids 52(1982)589.
- 3) I.K.Naik, Appl. Phys. Lett. 43(1983)519.
- 4) K.Oyoshi, T.Tagami and S.Tanaka, J. Appl. Phys. 68(1990)3653.
- 5) T.Tagami, K.Oyoshi and S.Tanaka, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 128(1989)519.
- 6) K.Oyoshi, T.Tagami and S.Tanaka, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 157(1990)149.
- 7) R.Roth, R.Behrisch and B.M.U.Scherzer, J. Nucl. Mater. 57(1975)365.
- 8) O.Auciello and R.Kelly, Radiat. Eff. 30(1976)11.
- 9) R.K.Brow and C.G.Pantano, J. Am. Ceram. Soc. 67(1984)C72.
- 10) S.I.Raider, R.Flish, J.A.Aboaf and W.A.Pliskin, J. Electrochem. Soc. 123(1976)560.
- 11) W.Braue, H.D.Dudek and G.Ziegler, Brit. Ceram. Proc. 34(1984)31.
- 12) H.Hosono, Y.Abe, K.Oyoshi and S.Tanaka, Phys. Rev. B43(1991)11966.
- 13) JANAF Interim Thermochemical Tables (The Dow Chemical Co., Michigan).
- 14) T.Mizutani, Jap. J. Appl. Phys. 30(1991)L628.
- 15) T.Y.Chu and W.G.Oldham, J. Electrochem. Soc. 131(1984)2111.
- 16) M.J.Kim and M.Ghezzi, J. Electrochem. Soc. 131(1984)1934.
- 17) G.W.Arnold, R.K.Brow and D.W.Myers, J. Non-Cryst. Solids 120(1990)234.
- 18) G.W.Arnold, R.K.Brow and D.W.Myers, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 157(1990)569.

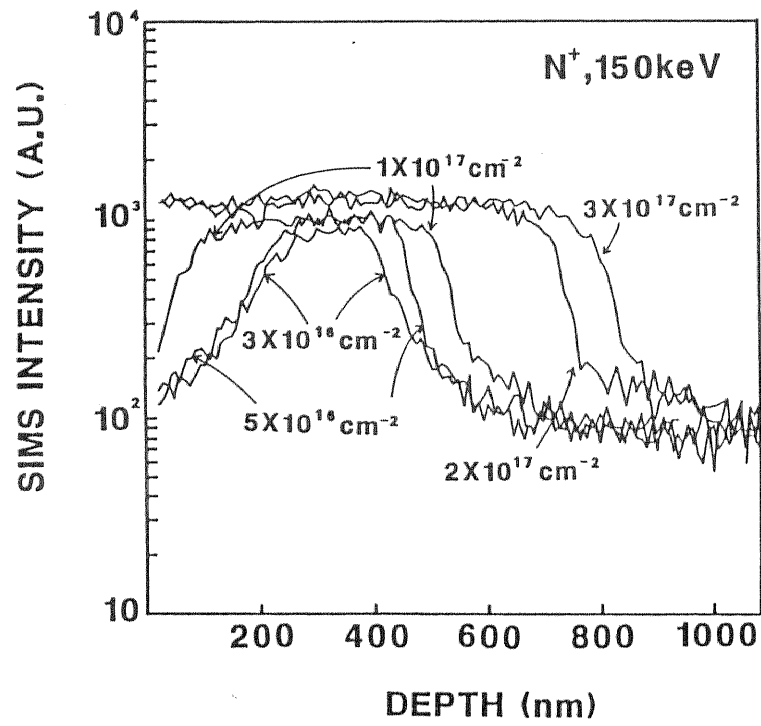


図2-1 窒素をイオン注入 ($^{14}\text{N}^+$ 、150keV、 $3 \times 10^{16} \sim 3 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$)
したシリカガラスのSIMSによる窒素の深さ方向分布

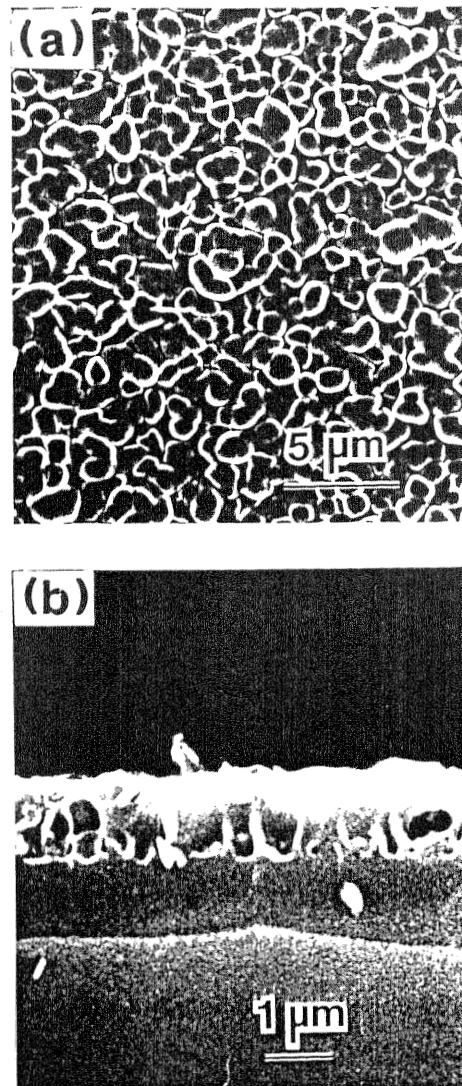


図2-2 窒素をイオン注入 ($^{14}\text{N}^+$ 、150keV、 $6 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ 、 $2 \mu\text{A/cm}^2$)
したシリカガラスの (a) 表面、 (b) 断面SEM写真

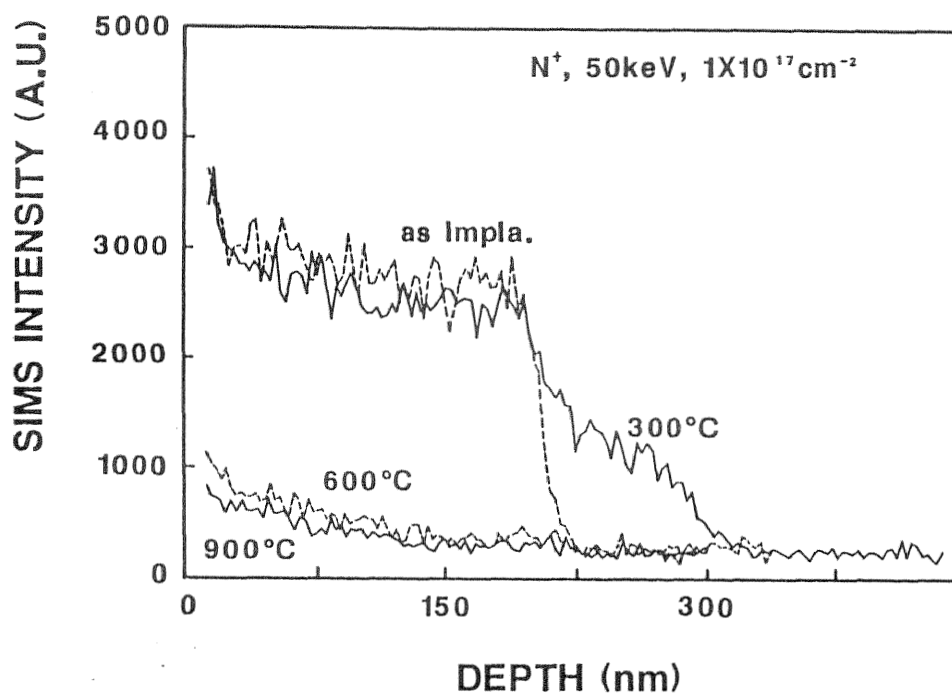


図2-3 窒素をイオン注入 ($^{14}\text{N}^+$ 、50keV、 1×10^{17} ions/cm²) したシリカガラスのSIMSによる窒素分布の熱処理温度依存性 (熱処理：窒素雰囲気、300～900℃、60分)

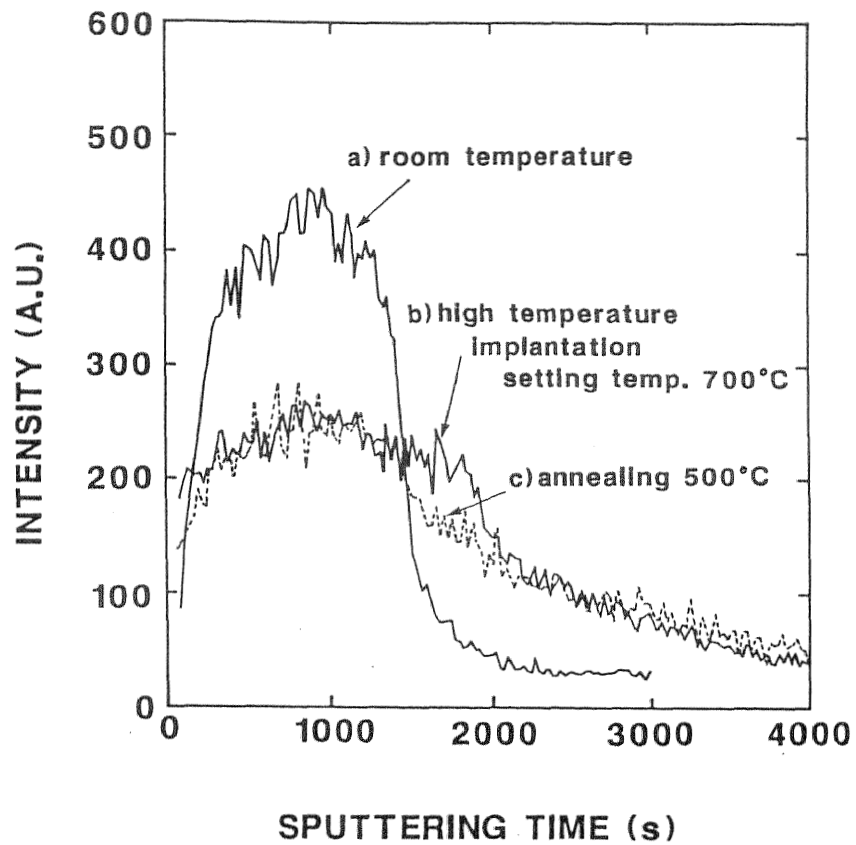


図2-4 窒素をイオン注入 ($^{14}\text{N}^+$, 150keV, $1 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$) したシリカガラスのSIMSによる窒素の深さ方向分布
 (a) および (c) : イオン注入時の加熱なし
 (b) : ヒーター加熱 (設定700°C) しながらイオン注入
 (c) : イオン注入後に熱処理 (窒素雰囲気、500°C、60分)

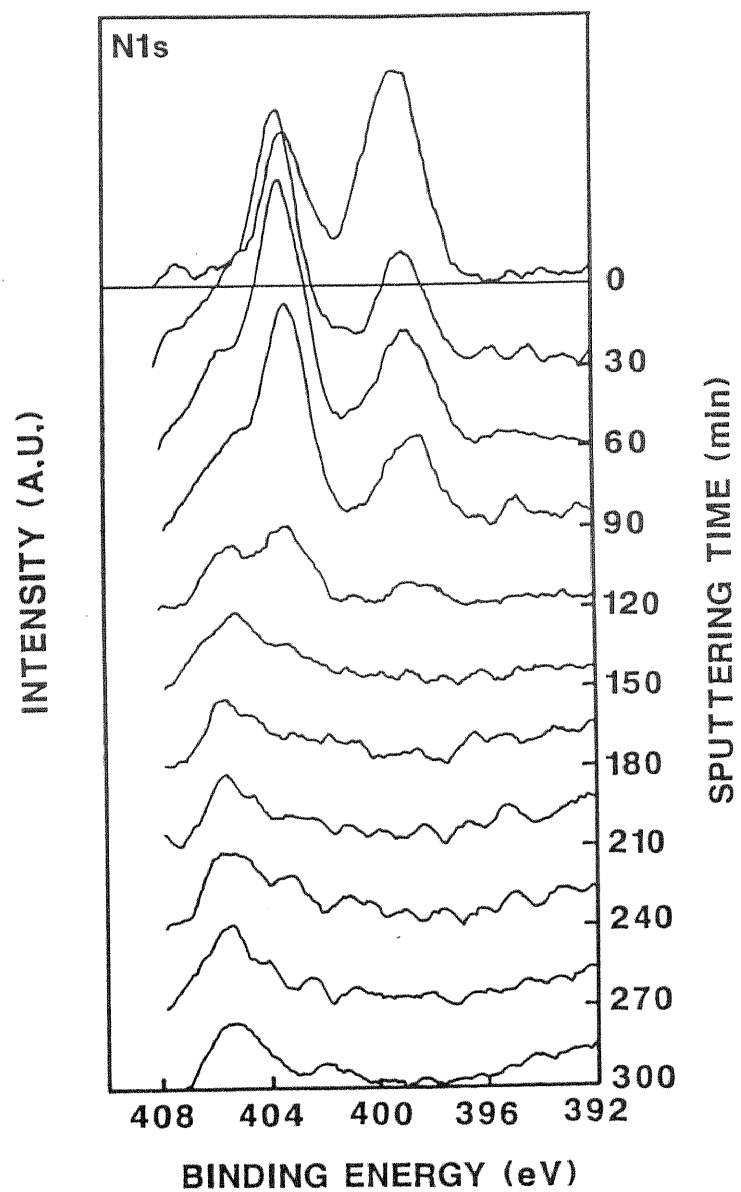
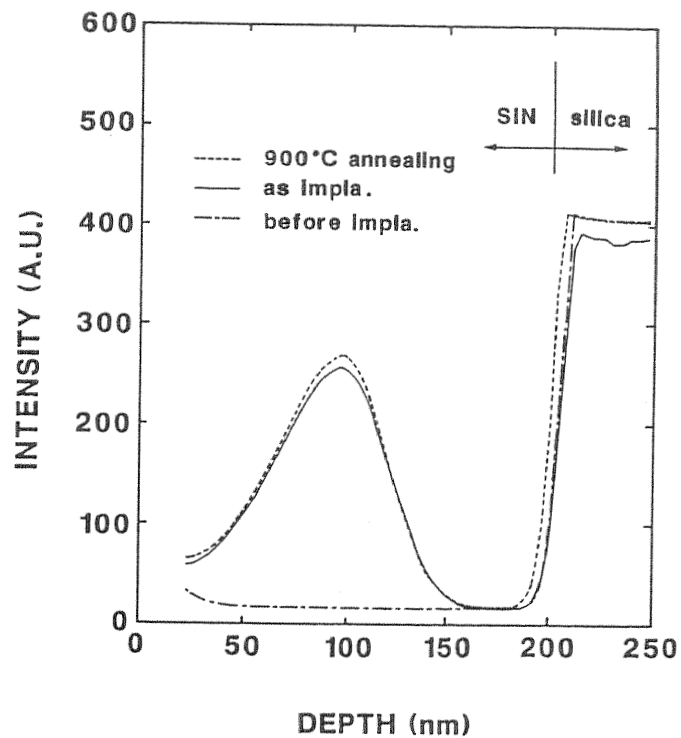


図2-5 窒素をイオン注入 ($^{14}\text{N}^+$, 50keV, 1×10^{17} ions/cm²)
したシリカガラスのN1s X線光電子スペクトル
の深さ方向プロファイル

(a)



(b)

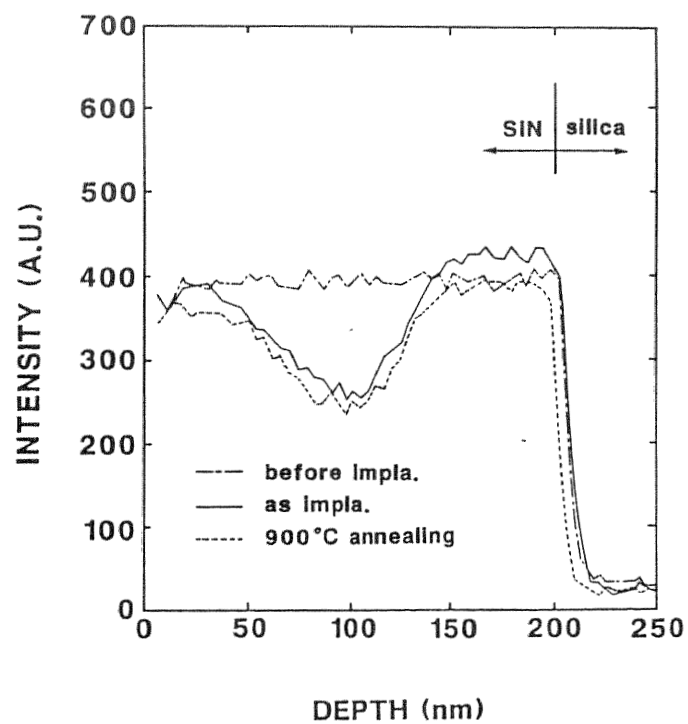


図2-6 酸素イオン注入 ($^{16}\text{O}^+$, 50keV, 1×10^{17} ions/cm 2)
した窒化珪素膜のSIMSによる (a) 酸素 (b) 窒素の
深さ方向分布 (実線) と注入後の窒素雰囲気中900°C60分の
熱処理後の分布 (破線) およびイオン注入前の分布 (一点鎖線)

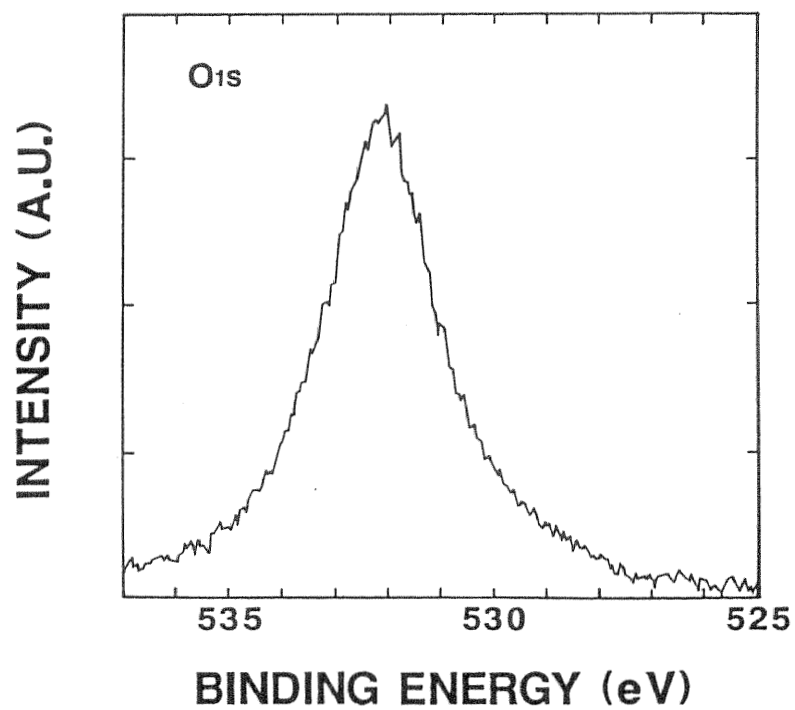


図2-7 酸素をイオン注入 ($^{16}\text{O}^+$ 、50keV、 $1 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$)
したシリカガラスのO 1s X線光電子スペクトル

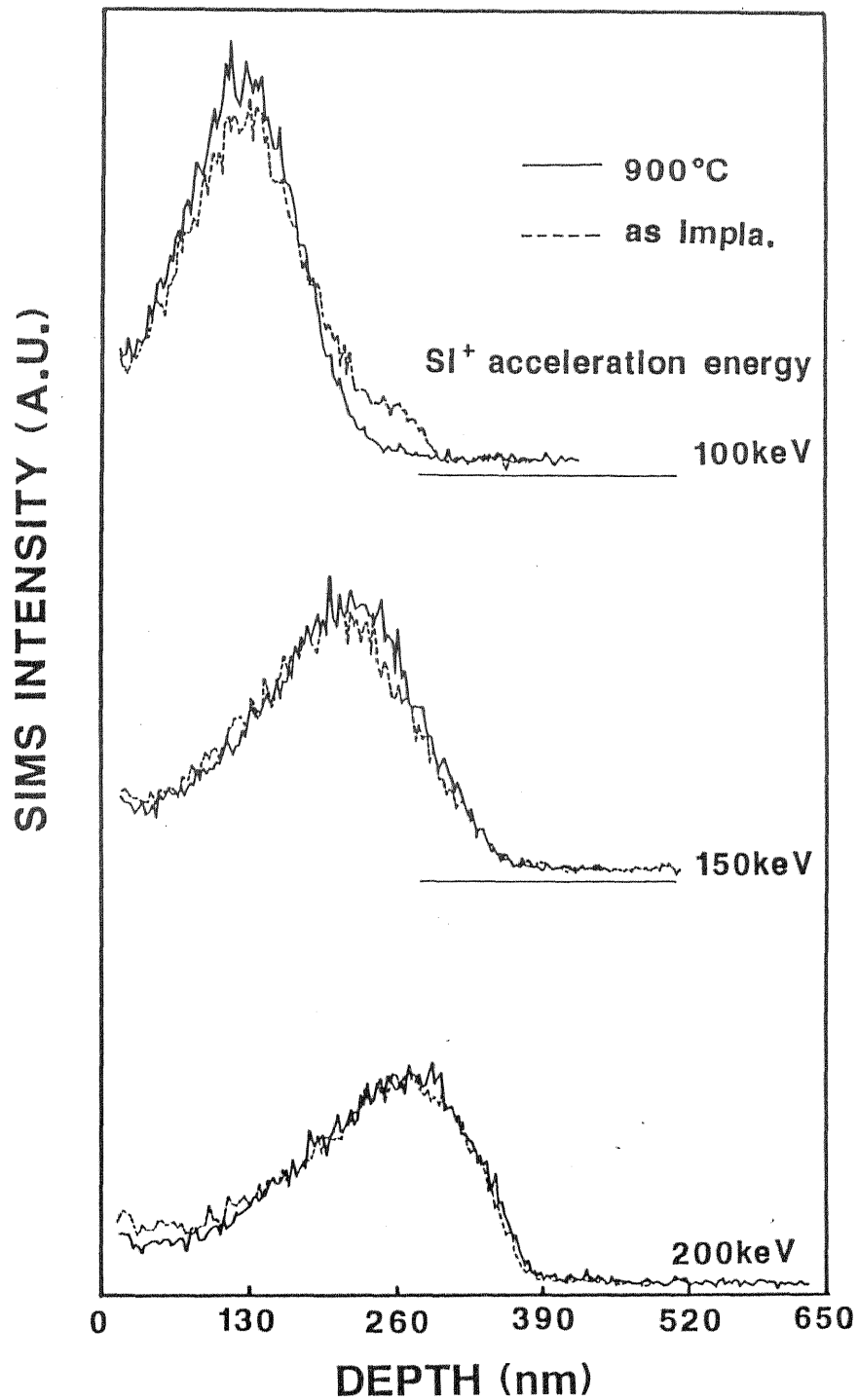


図2-8 窒素注入 ($^{14}\text{N}^+$ 、50keV、 $1 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$) 後に珪素 ($^{28}\text{Si}^+$ 、100, 150, 200keV、 $1 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$) をイオン注入したシリカガラスのSIMSによる窒素の深さ方向分布
破線：as-impla.、実線：熱処理後（窒素雰囲気、900℃、60分）

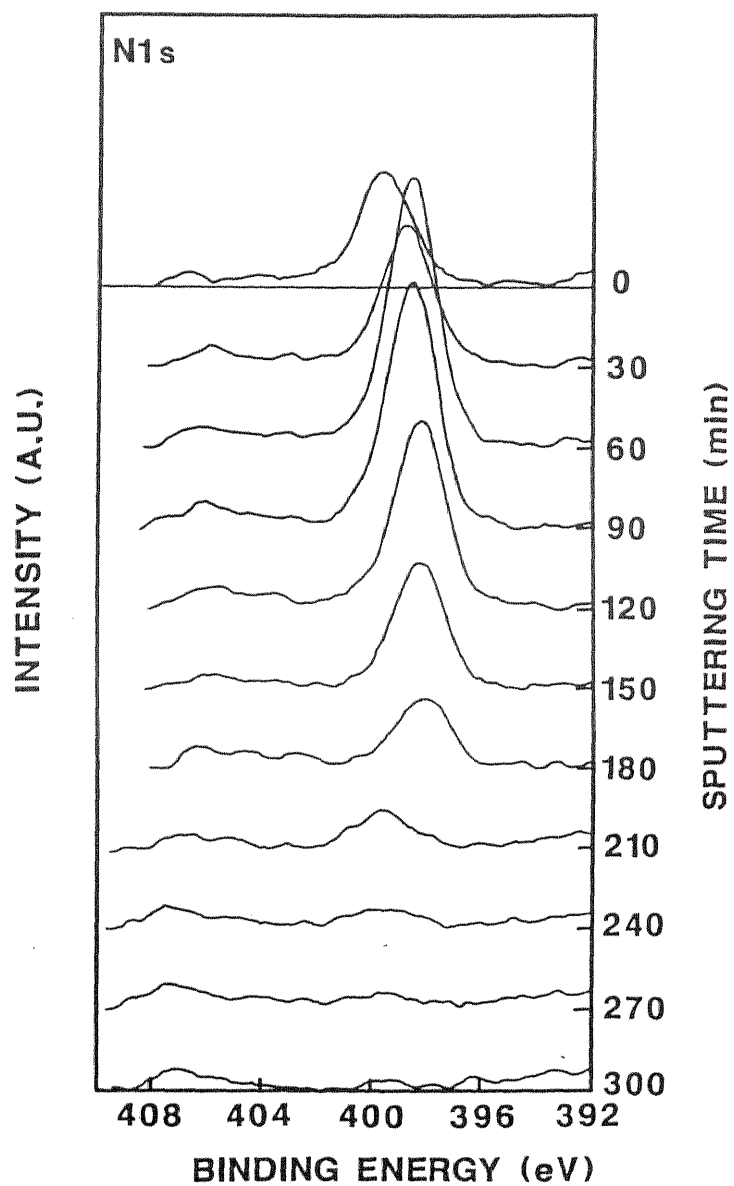


図2-9 窒素注入 ($^{14}\text{N}^+$, 50keV, $1 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$) 後に珪素 ($^{28}\text{Si}^+$, 100keV, $1 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$) をイオン注入したシリカガラスのN1sX線光電子スペクトルの深さ方向プロファイル

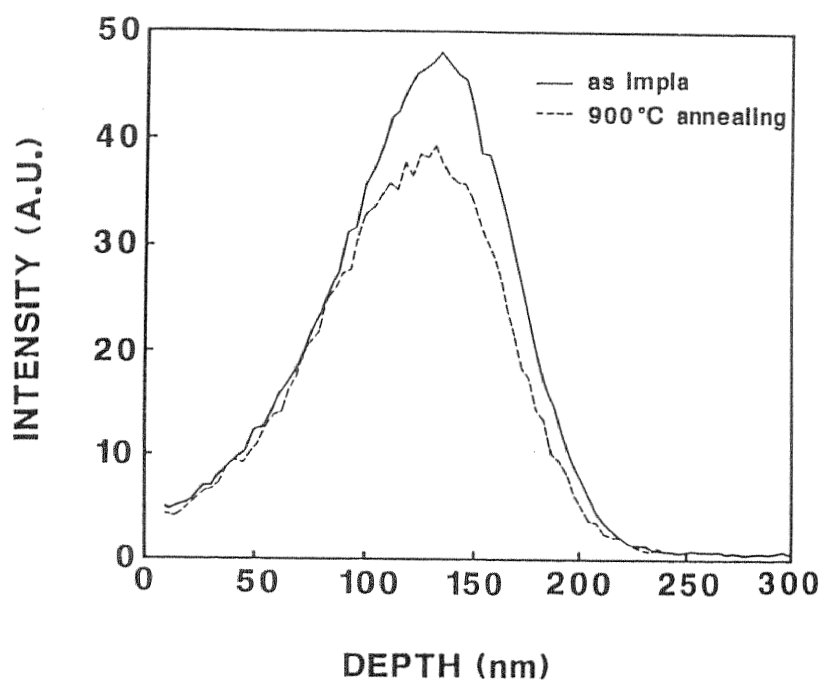


図2-10 珪素注入 ($^{28}\text{Si}^+$ 、100keV、 1×10^{17} ions/cm 2) 後に窒素 ($^{14}\text{N}^+$ 、50keV、 1×10^{17} ions/cm 2) をイオンしたシリカガラスのSIMSによる窒素の深さ方向分布
実線：as-impla.、破線：熱処理後（窒素雰囲気、900℃、60分）

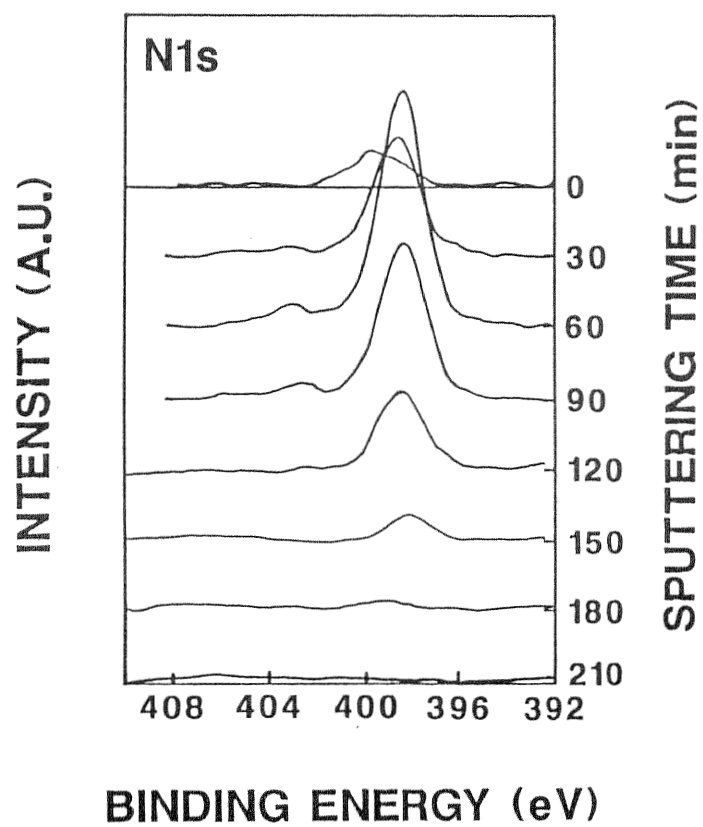


図2-11 珪素注入 ($^{28}\text{Si}^+$, 100keV, $1 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$) 後に窒素 ($^{14}\text{N}^+$, 50keV, $1 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$) をイオンしたシリカガラスのN1sX線光電子スペクトルの深さ方向プロファイル

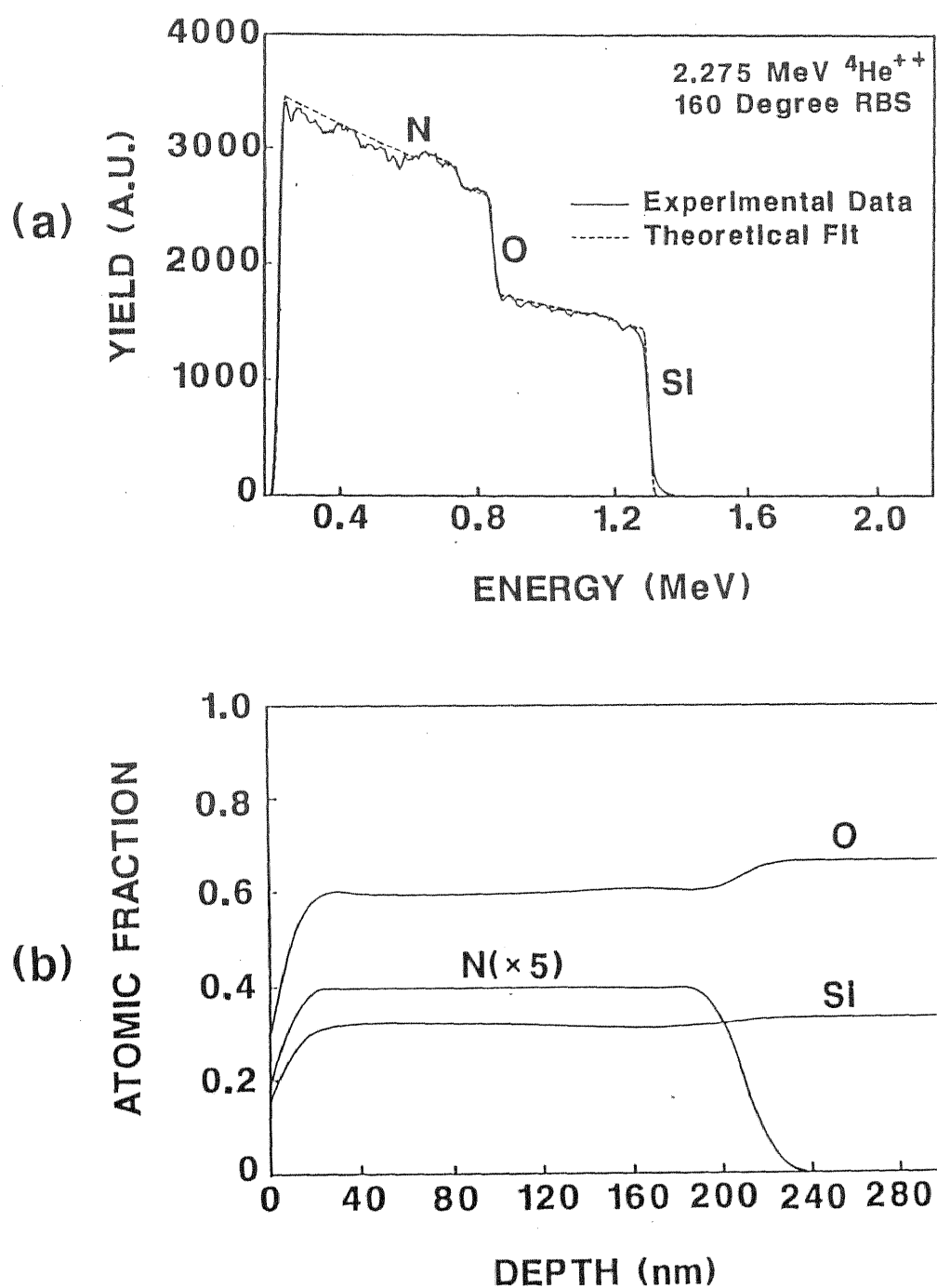


図2-12 窒素をイオン注入 ($^{14}\text{N}^+$ 、50keV、 1×10^{17} ions/cm 2) したシリカガラスの (a) RBS スペクトルおよび (b) 窒素、珪素、酸素の深さ方向分布 (理論計算スペクトルを実験データにフィットさせて評価)

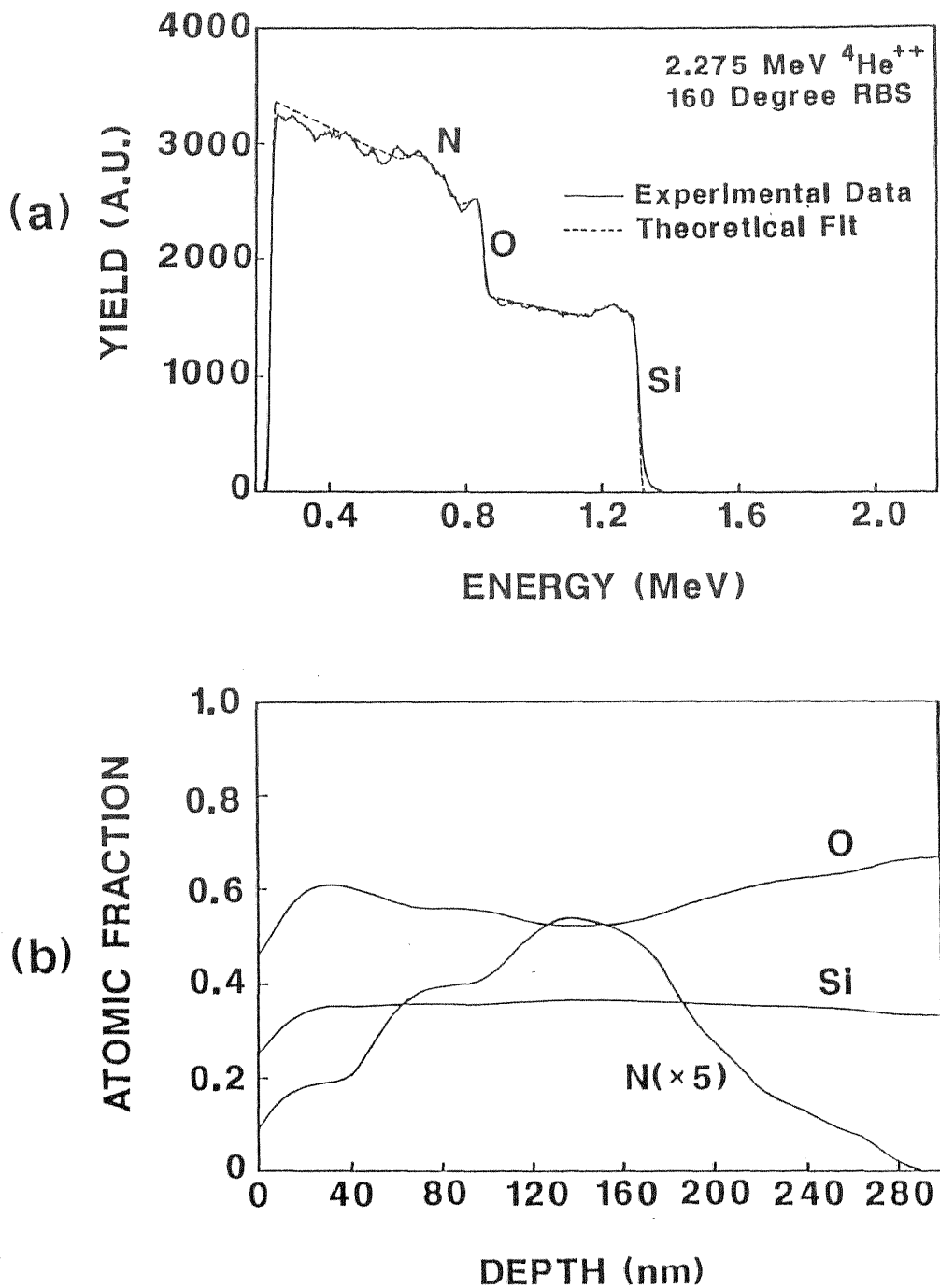


図2-13 珪素注入 ($^{28}\text{Si}^+$ 、100keV、 1×10^{17} ions/cm 2) 後に窒素 ($^{14}\text{N}^+$ 、50keV、 1×10^{17} ions/cm 2) をイオン注入したシリカガラスの (a) RBSスペクトルおよび (b) 窒素、珪素、酸素の深さ方向分布 (理論計算スペクトルを実験データにフィットさせて評価)

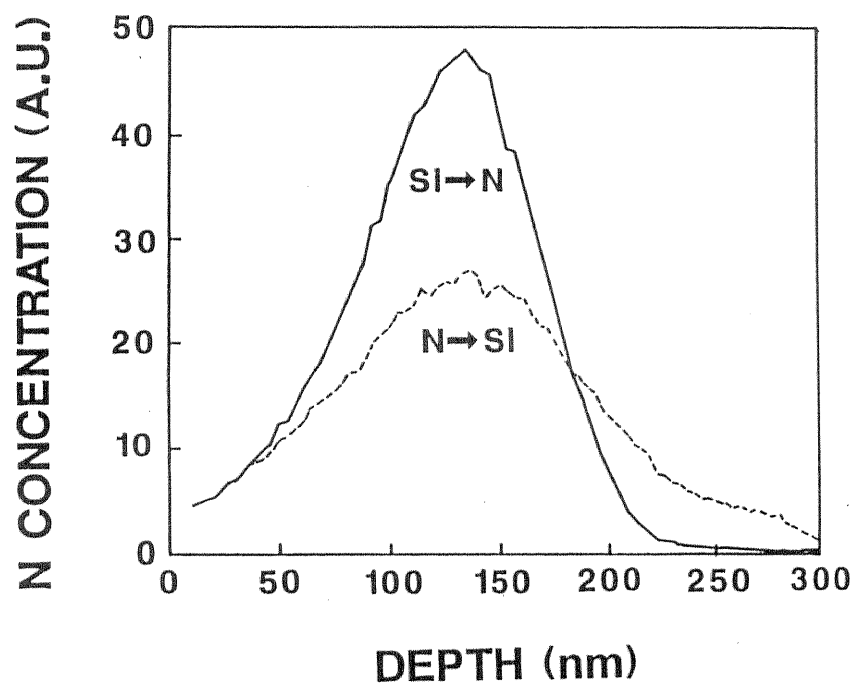


図2-14 窒素 ($^{14}\text{N}^+$, 50keV, $1 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$) と珪素 ($^{28}\text{Si}^+$, 100keV, $1 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$) をイオン注入したシリカガラスのSIMSによる窒素の深さ方向分布
 N→Si: 窒素注入後に珪素をイオン注入
 Si→N: 珪素注入後に窒素をイオン注入

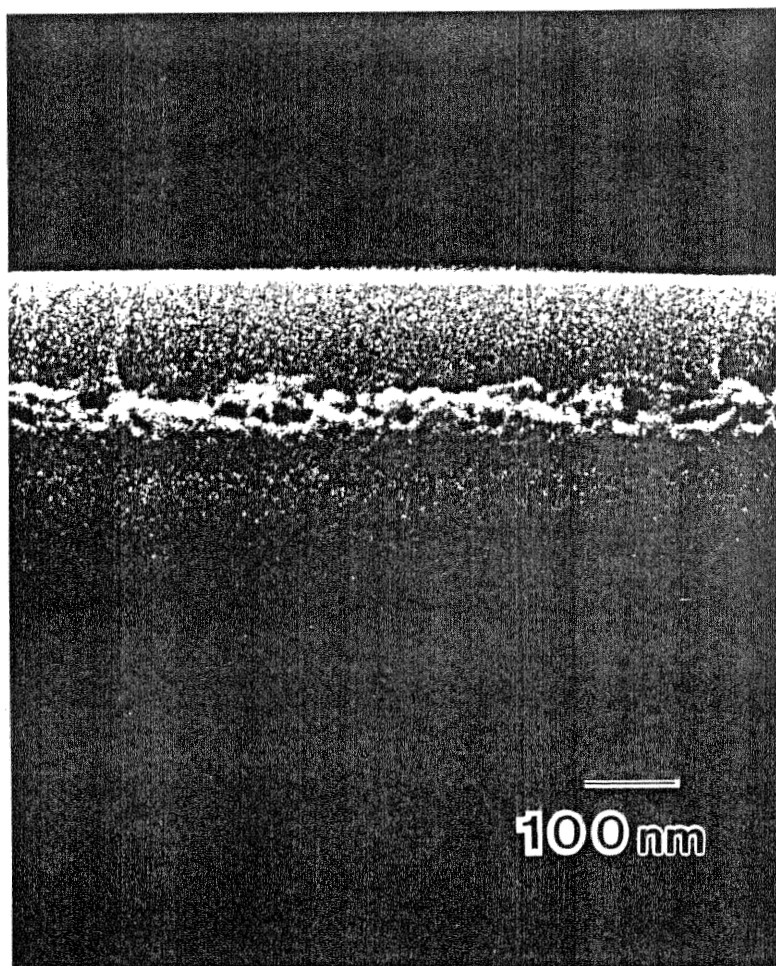


図2-15 珪素注入後に窒素をイオン注入したシリカガラスの断面SEM写真
 珪素注入（図2-16（a））： $^{28}\text{Si}^+$ 、100keV、 $1.71 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$
 窒素注入（図2-16（b））： $^{14}\text{N}^+$ 、50keV、 $2.29 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$
 総注入量： $4 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ 、珪素と窒素の注入量の比Si/N=3/4

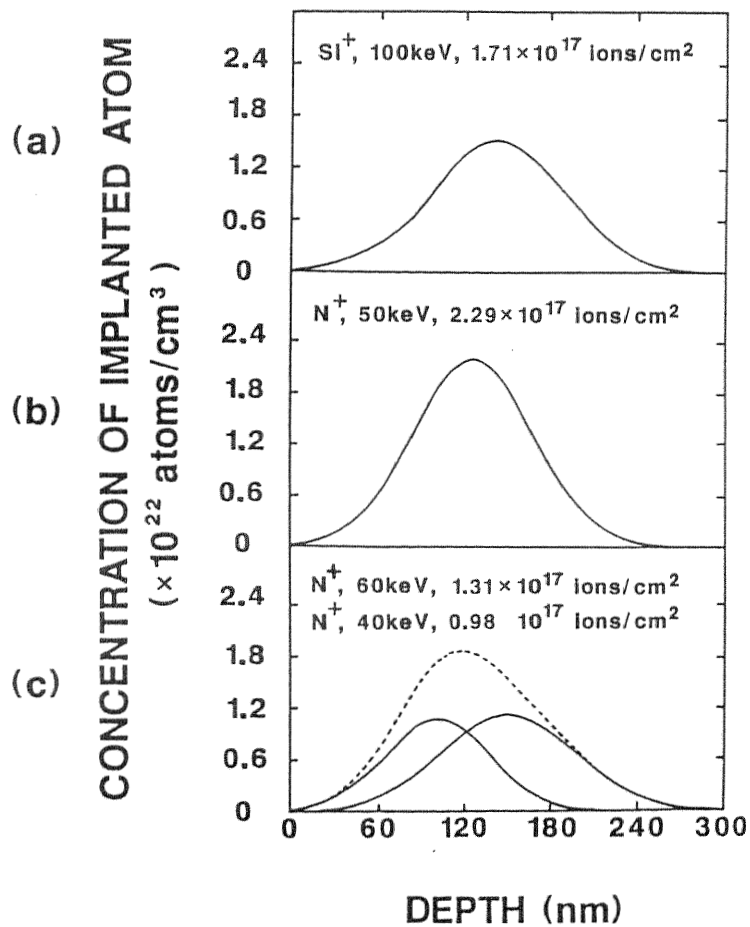


図2-16 理論計算により求めた注入イオンの分布

(a) 珪素、(b) 窒素、(c) 窒素の2段階エネルギー注入

(c) 実線：加速エネルギー40、60keVでそれぞれ注入した窒素の分布

(c) 破線：実線を加算した窒素の合成分布

総注入量： 4×10^{17} ions/cm²、珪素と窒素の注入量の比Si/N=3/4

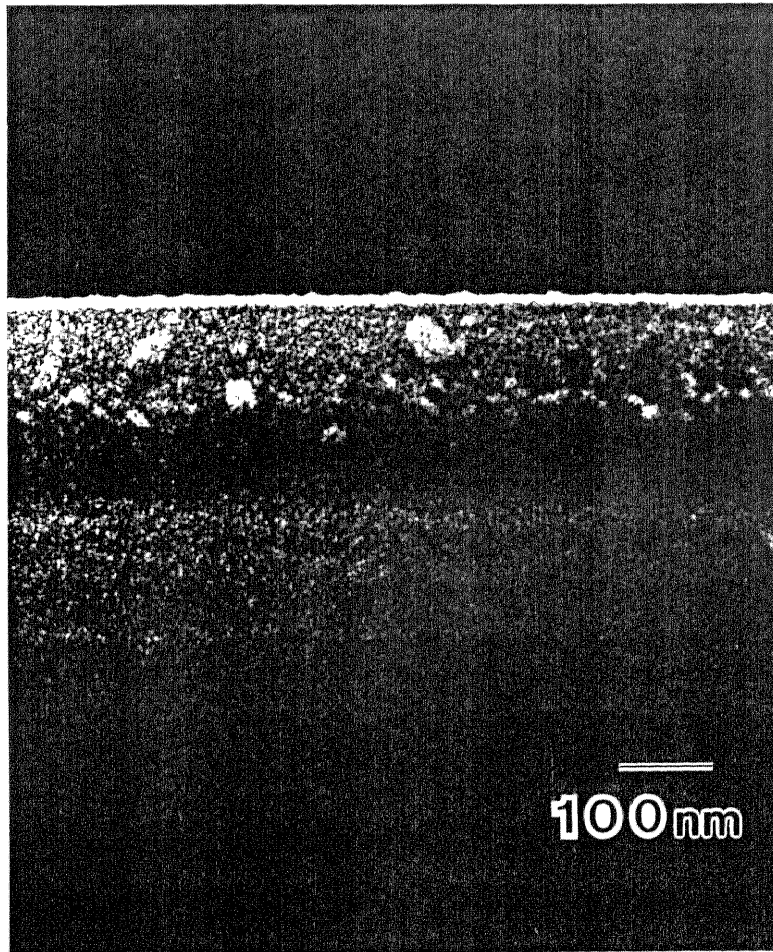


図2-17 珪素注入後に窒素を2段階の加速エネルギーでイオン注入した
シリカガラスの断面SEM写真

珪素注入 (図2-16 (a)) : $^{28}\text{Si}^+$ 、100keV、 $1.71 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$

窒素注入 (図2-16 (c)) : $^{14}\text{N}^+$ 、60keV、 $0.98 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$

$^{14}\text{N}^+$ 、40keV、 $1.31 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$

総注入量 : $4 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ 、珪素と窒素の注入量の比Si/N=3/4

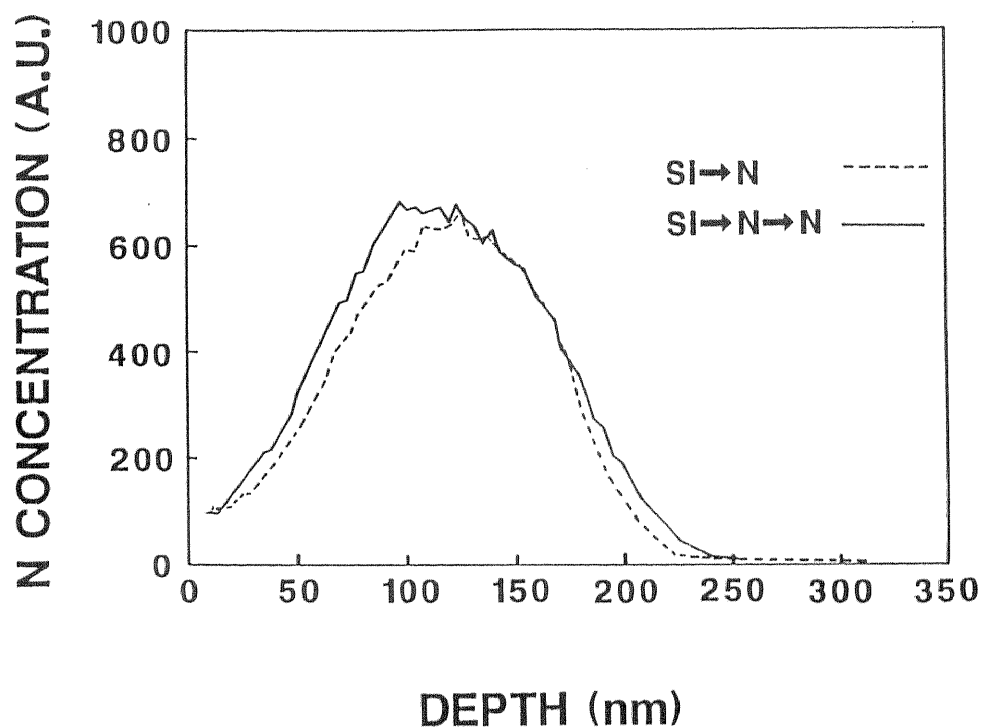


図2-18 珪素注入後に窒素をイオン注入したシリカガラスのSIMSによる窒素の深さ方向分布

珪素注入 (両者共通) : $^{28}\text{Si}^+$ 、100keV、 $1.71 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$

窒素注入 Si→N : $^{14}\text{N}^+$ 、50keV、 $2.29 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$

Si→N→N : $^{14}\text{N}^+$ 、60keV、 $0.98 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$

$^{14}\text{N}^+$ 、40keV、 $1.31 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$

総注入量 : $4 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ 、珪素と窒素の注入量の比Si/N=3/4

第3章 イオン注入によるガラスへのリン珪酸ガラス層の形成

3.1 緒言

P S G (phosphosilicate glass)がシリコンデバイスの安定化、特にC M O Sに有効であることはよく知られている¹⁾⁻³⁾。これは、P S Gがアルカリ金属のゲッタリング効果を有することに起因すると考えられている²⁾。P S G膜がない場合には、印加された電圧によりアルカリ金属不純物がゲート酸化膜中を移動し、形成したデバイスのしきい電圧を変動させる²⁾。

近年、S O I (silicon on insulator) 技術のうち、シリコンウエハに酸素をイオン注入し、S i O₂ の埋め込み層を形成する技術の研究開発が行なわれている。たとえば、この方法で形成した酸化膜の一部に、イオン注入によってP S G層を形成することは、S O I デバイスの安定性を向上させる上で有効な手段になると考えられる。

本研究における予備的な実験の結果、リンをイオン注入したシリカガラスにおいて、注入したリンのほとんどがリン同志の結合を形成し、一部のリンが酸素と結合していることが明らかとなった⁴⁾。

ここで、提案されたP S Gのゲッタリングサイトのモデル³⁾⁵⁾によれば、S i O₂ ネットワーク中に存在するリンによって供給された非架橋酸素が、ゲッタリングサイトとして作用する。その概念図を図3-1に示す。従って、イオン注入によりP S Gを形成し、アルカリ金属をゲッタリングするには、注入した全てのリンが酸化され、P S Gネットワークを形成していることが望ましい。

本研究では、注入したリンを酸化する目的から、リン注入に続き、酸素のイオン注入を行い、注入したリンの化学結合状態およびゲッタリング能力の評価を試みた^{6,7)}。

一方、液晶ディスプレイの駆動素子として、T F T (thin film transistor) が用いられている。ここで、基板として使用されるガラスは、先に述べたアルカリ金属イオンによるデバイス特性への影響を考慮して、これらをほとんど含まないガラス組成に制限されている。しかしながら、イオン注入によりP S G層をガラス表層に形成すれば、アルカリを含む安価で成形性に優れたガラスを基板として使用できる可能性がある。本研究では、アルカリを含むガラス系にリンをイオン注入し、注入したリンの化学結合状態を調べると共に、そのガラス組成依存性について議論した^{6,7)}。

3. 2 実験方法

3. 2. 1 試料の作製方法

基板ガラスとして、鏡面研磨を施した合成石英ガラス、 $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラス ($78\text{SiO}_2\text{-}22\text{Na}_2\text{O}$ 、 $85\text{SiO}_2\text{-}15\text{Na}_2\text{O}$) および $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ 系ガラス ($76\text{SiO}_2\text{-}9\text{CaO-}15\text{Na}_2\text{O}$) を使用した。

イオン注入の条件は、下表の通りである。

イオン注入条件

イオン種	加速エネルギー	ドーズ量
$^{31}\text{P}^+$	100keV	$5\times 10^{16}\text{-}1\times 10^{17}\text{ions/cm}^2$
$^{16}\text{O}^+$	50	1.25×10^{17}
$^{28}\text{Si}^+$	100	5×10^{16}

なお、イオンビーム電流密度は、各イオン種共に $2\mu\text{A/cm}^2$ である。また一部の試料について、イオン注入後に熱処理（窒素雰囲気、 900°C 、60分）を行なった。

3. 2. 2 試料の評価方法

注入したリンの化学結合状態と注入領域の組成はXPS (X-ray photo-electron spectroscopy) で、PSGによるNaのゲッタリング効果はSIMS (secondary ion mass spectrometry) でそれぞれ評価した。

XPS測定に関して、深さ方向プロファイルを調べるために、 Ar^+ (2keV) による試料表面のスパッタと光電子スペクトルの測定を交互に行った。

SIMS測定について、1次イオンとして O_2^+ (4keV) を照射し、 $^{28}\text{Si}^+$ 、 $^{31}\text{P}^+$ 、 $^{23}\text{Na}^+$ といった二次イオンを検出し、Si、P、Naの深さ方向分布を評価した。一次イオンによる試料表面のチャージアップを抑制するために電子銃 (1keV) を併用した。

3. 3 実験結果および考察

3. 3. 1 シリカガラスへのリン珪酸ガラス層の形成と

この層によるアルカリ金属のゲッタリング効果

(1) シリカガラスへのP S G層の形成

図3-2は、 P^+ (100keV、 5×10^{16} ions/cm²) をイオン注入したシリカガラスのXPSによるP 2p光電子スペクトルである。これらのスペクトルには結合エネルギー130および135eVの位置にピークが現われている。低エネルギー側130eVのピークは、固体リンのそれ^{8, 9)}と一致し、P-P結合を反映したものと推測される。一方、高エネルギー側135eVのピークは、 P_2O_5 のそれ⁹⁾と一致し、P-O結合を反映したものと考えられる。これらのスペクトルから、注入したリンの一部が酸素と結合し、リン珪酸ガラスネットワークを形成したものと考えられる。この試料に窒素雰囲気中で900℃の熱処理を加えたが、P-PとP-Oピーク強度の比にほとんど変化がなかった。

ここで、先に述べたように、イオン注入によりP S Gを形成し、アルカリ金属のゲッタリング層を形成するには、注入した全てのリンが酸化され、P S Gネットワークを形成していることが望ましい。そこで、注入したリンを酸化させる目的から、リン注入に続いて酸素のイオン注入を行った。酸素の注入量は、化学量論比を考慮し、リンと酸素の注入量の比P/Oが2/5となるよう決定した。また、酸素イオンの加速エネルギーは、酸素の投影飛程がリンのそれとほぼ一致するよう決定した。

図3-3は、リン(P^+ 、100keV、 5×10^{16} ions/cm²) および酸素(O^+ 、50keV、 1.25×10^{17} ions/cm²) をイオン注入したシリカガラスのXPSによるP 2p光電子スペクトルである。スペクトルには、135eV付近にP-O結合を反映した⁹⁾単一のピークが現われ、酸素を注入することにより、注入したリンが酸化されたことを示している。この試料に窒素雰囲気中で900℃の熱処理を加えたが、リンの状態に変化は認められなかった。これらの結果は、酸素のイオン注入がリンの酸化に効果的であることを明示している。

(2) P S G層によるゲッタリング効果

形成したP S G層のNaゲッタリング効果を確認するために、SIMSにより熱処理前後のNaの深さ方向分布を調べた。図3-4および3-5は、それぞれリンを注入したシリカガラスおよびリンに続いて酸素をイオン注入したシリカガラスのSi、P、Naの深

さ方向分布である。破線と実線で示したNaのプロファイルは、それぞれ熱処理（窒素雰囲気、900℃、1時間）前および後に測定した結果である。また、Si、Pの分布は熱処理前の測定結果である。双方の試料において、Pの注入領域でNaのピークが観測されている。このNaは、表面汚染またはシリカガラス中に含まれる不純物（1 ppm 程度）がゲッターリングされ、検出されたものと考えられる。熱処理前のNaのピーク強度は双方の試料で同程度であるが、熱処理によるNaピークの増加量は、リン注入のみを行なった試料と比較して、リンに続き酸素を注入した試料の方が顕著であり、その差は約20倍に達する。この結果に関して、次の2通りの解釈が可能である。

①ゲッターリングサイト密度の差

②イオン注入によって誘起されたダメージあるいは応力の差

②に関する可能性を調査するために、シリカガラスに珪素をイオン注入し、SIMSにより同様の評価を試みた。珪素をイオン種として選定した理由は、 ^{28}Si と ^{31}P の質量数が近いことから、両者のイオン注入によるエネルギー付与（核阻止能、電子阻止能による）やダメージの分布に大差がないと考えられること、珪素がガラス構成元素であり、新たな化合物の形成による効果を考慮する必要がないことによる。図3-6は珪素をイオン注入（ $^{28}\text{Si}^+$, 100keV, 5×10^{16} ions/cm²）したシリカガラスのSIMSによるSi、Naの深さ方向分布である。注入した珪素が ^{28}Si であり、検出した珪素が ^{30}Si であるため、珪素の注入領域で検出珪素の強度が僅かに減少している。この珪素注入領域では、Naの検出強度はバックグラウンドレベルであり、ゲッターリングの効果は認められない。この試料を熱処理（窒素雰囲気、900℃、1時間）した後、同様の測定を行なったが、ゲッターリングの効果は認められなかった。これらの結果は、観測されたNaのゲッターリング効果がイオン注入によるダメージやストレスによるものではなく、PSGの構造に起因するものであることを示唆している。

一方、SIMS測定に関して、 SiO_2 中のNaの分析には問題があり、正確な深さ方向分布を得ることは極めて難しい。これは、SIMS測定における一次イオンや電荷中和のための電子銃により誘起された局所的な電界が SiO_2 中のNaを容易に移動させることに起因する^{10, 11)}。本研究において、シリカガラスにNaをイオン注入し、SIMSによる評価を試みたが、Naの分布はSIMS測定における一次イオンの条件（加速エネルギー、ビーム電流量等）や中和電子銃の条件（加速エネルギー、フィラメント電流等）に強く依存し、計算によって得られた注入イオン分布に近いNaプロファイルを与える測定

条件を見出すことができなかった。

ここで、非架橋酸素に捕獲されたNaがSIMS測定中の電界により移動しうるか否かを判断するために、非架橋酸素がNaに及ぼすポテンシャルを次に示すモース関数で近似し、Naの束縛力を概算した。

$$U(r) = D_e \left(1 - \exp \left\{ -\beta (r - r_e) \right\} \right)^2 \quad (3.1)$$

ただし、 D_e ：解離エネルギー (60kcal/mol)、 r ：原子核間距離 (cm)、

β ： $6.8 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ (Na-Oの場合) r_e ：平衡核間距離 ($2.05 \times 10^{-8} \text{ cm}$)

である。Naに加わる原子間力Fは、 $F = -\partial U / \partial r$ で表され、その最大値 F_{\max} は、 $r = r_e - \ln(1/2) / \beta$ のとき、 $F_{\max} = D_e \beta / 2 \doteq 1.4 \times 10^{-6} \text{ dyne} = 1.4 \times 10^{-11} \text{ N}$ となる。

一方、これに相当する外力がSIMS測定中のガラス表面のチャージアップによって与えられるとすれば、表面の電位Vは、 $V = F_{\max} d / q \doteq 90 \text{ kV}$ となる (d ：ガラスの厚さ 1mm、 q ： $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$)。

SIMS測定時の一次イオンの加速電圧(4kV)および電子銃の加速電圧(1kV)を考慮すると、この様なチャージアップはあり得ない。従って、SIMS分析上の問題は、本研究におけるゲッターリングの定性的な評価に対し致命的な欠陥となるものではないと考えた。

ここまでの結果を以下にまとめる。シリカガラスへのリンあるいはリンと酸素のイオン注入によって、アルカリ金属のゲッターリングが可能なPSG層を形成できた。特にリンに続く酸素のイオン注入がNaのゲッターリングサイト密度を著しく増加させた。形成されたゲッターリングサイトは、イオンの照射損傷によるものではなく、PSG構造に起因するものと推察される。

3. 3. 2 アルカリ金属を含むガラス系へのリンイオン注入

図3-7は、リンを注入 (P^+ 、100keV、 $1 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$) した (a) $78\text{SiO}_2-22\text{Na}_2\text{O}$ 、(b) $85\text{SiO}_2-15\text{Na}_2\text{O}$ および (c) $76\text{SiO}_2-9\text{CaO}-15\text{Na}_2\text{O}$ ガラスのP 2p

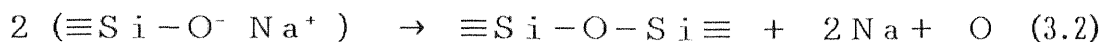
X線光電子スペクトルである。これらのスペクトルは、注入したリンの化学結合状態がガラス組成に強く依存することを示している。ガラス(a)の光電子スペクトルには、135eV付近に単一のピークが現われている。このピークは先に述べたようにP-O結合を反映したものと考えられ、注入したリンが酸化されていることを示している。一方、ガラス(b)には、135eVおよび130eVにピークが現われており、130eVのピークは先に述べたよ

うにP-O結合を反映したものと考えられる。ここで、P-Oのピーク強度 I_{P-O} とP-Oのピーク強度 I_{P-O} の比は、表面からの深さ（スパッタ時間）に依存している。リン濃度が高い投影飛程付近（スパッタ時間50分）では $I_{P-O} / (I_{P-O} + I_{P-O})$ が他の深さのスペクトルより相対的に大きい。同様の傾向が、強度比 $I_{P-O} / (I_{P-O} + I_{P-O})$ を強調した形でガラス（c）のスペクトルにも現われている。さらに、リンの注入量を 1×10^{17} ions/cm² から 5×10^{16} ions/cm² に減少した場合、（a）、（b）、（c）全てのガラスにおいて、P 2p光電子スペクトルにはP-O結合を反映した130eV付近のピークは観測されず、P-O結合を反映した135eV付近のピークのみが認められた。

これらの結果から、イオン注入したリンの酸化に関するガラス組成の効果を次のようにまとめた。

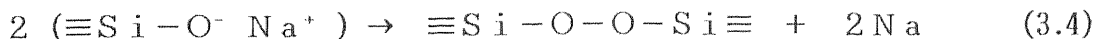
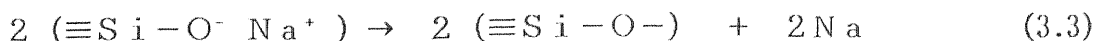
- ①酸化能は、Na₂Oの含有率が高いほど大きい（（a）と（b）の比較より）。
- ②酸化能は、SiO₂あるいはNa₂Oの一部をCaOに置換することで抑制される（（b）と（c）および（a）と（c）の比較より）。

注入したリンの酸化に関するメカニズムを理解するために、リンを注入した各ガラスの注入領域の組成をXPSにより評価した。その結果を図3-8に示す。（a）、（b）、（c）共にリンの注入領域におけるNa濃度が、バルクのそれと比較して著しく減少している。ここで、アルカリを含むガラスにおいて、陽イオンの照射により、アルカリ金属イオンが照射領域から選択的に除去されることが知られている¹²⁻¹⁴⁾。このアルカリ損失は、通常の拡散およびイオン照射により形成された電場による拡散を考慮したモデルによって説明されている^{15, 16)}。一方、Brow¹⁷⁾ は、イオン照射したアルカリシリケートガラスの表面において、Naが除去されると共に、非架橋酸素の縮重合反応が起こることをXPSによるO 1sスペクトルから（架橋酸素と非架橋酸素の波形分離による）見出した。この縮重合反応の前後でのガラス構造の変化の概念を図3-9（a）および（b）に示す。（a）はイオン注入前のガラスの局所構造を示したもので、ガラスネットワーク中に存在するNaとこれに付随した非架橋酸素が含まれている。（b）は同一領域のイオン照射後に相当し、Naの欠損後に非架橋酸素が縮重合反応を起こし、架橋酸素となっている状態を示している。この過程は次のような化学な反応式で表され、



右辺第3項に示すように酸素が供給される。一方、Naの欠損により、化学的に活性な酸素のダングリングボンドやパーオキシ結合形成の可能性もある。これらは、次のように表

される。



結局、酸素のダングリングボンド、パーオキシ結合、あるいは縮重合反応によって供給された酸素がイオン注入したリンを酸化させたものと推察した。

ここで、イオン注入によるアルカリ金属の損失領域は、イオンの侵入深さにほぼ対応している。従って、注入したリンの酸化状態数は、アルカリ金属酸化物の含有量に比例すると考えられる。表3-1は、反応式(3.2)で示した供給酸素の量をガラス(a)～(c)について概算したものである。この計算において、ガラス表層(最表面から注入イオンの侵入深さまで)に存在する全てのNaがイオン注入により除去されること、および酸素の選択スパッタがないことを仮定した。ガラス(a)が供給し得る酸素量はガラス(b)のおよそ1.5倍である。ガラス(a)では注入した大多数のリンが酸素と結合しているが、ガラス(b)では一部のリンが酸素と結合していない(図3-3(a)(b))。これは、このドーズ量のリンを全て酸化できる(酸素と化学結合を形成しているというだけで、厳密にリンが何個の酸素と結合しているかという議論はできないが)Na₂O含有量の境界値x(ガラス組成: xNa₂O-(100-x)SiO₂)が15 < x ≤ 22の範囲に存在することを示唆している。ここに述べたモデルは酸化に関するガラス組成の効果①を定性的に説明することが可能である。

一方、酸化に関するガラス組成の効果②はより複雑である。ここで、Ca等の二価イオンおよびアルカリ金属を含むガラスにおいて、電子線あるいはプロトン照射によるCa-アルカリ金属の移動に関する共同効果が報告されている^{18, 19)}。この共同効果は、アルカリ金属の損失を抑制すると考えられるが、これによって酸化能に関するガラス組成の効果②を説明することは難しい。その理由は、図3-8(c)において、Na濃度がイオン注入領域で大きく減少しているにもかかわらず、Caの深さ方向プロファイルに顕著な変化が認められないことにある。

そこで我々は、Naの自己拡散係数(D_{Na})に対するアルカリ土類金属酸化物(例えばCaO、BaO等)の効果により説明を試みた。SiO₂-CaO-Na₂O系のガラスにおいて、Na₂O濃度を一定とした場合、D_{Na}はCaO濃度の増加に伴い減少することが報告されている²⁰⁾。CaOの効果によりD_{Na}が減少すれば、イオンビーム照射によるNaの選択スパッタが抑制され、供給される酸素の総量はCaO濃度の増加に伴い減少することが予

想される。このモデルは、酸化に関するガラス組成の効果②を定性的に説明することが可能である。

このモデルに基き、Ca以外の二価イオンを含むガラスについて、次のような考察を加えた。 $\text{SiO}_2\text{-R}_2\text{O-Na}_2\text{O}$ (R: アルカリ土類金属)系ガラスにおいて、種々のアルカリ土類金属酸化物を用いて、 D_{Na} および導電率の二価イオン半径依存性を調べた実験結果が Terai 等²¹⁾によって報告されている。この報告によれば、 D_{Na} および導電率は、二価イオンのイオン半径が増加するにつれ、減少を示す。同様の効果は、Mazurin 等²²⁾も報告しており、彼らはこの効果を次のように解釈している。小さなイオン半径をもつ二価イオンは、これに付随した非架橋酸素を強く分極させる。それゆえ、この非架橋酸素がアルカリ金属イオンをその周辺に束縛する効果が弱まり、大きなイオン半径をもつ二価イオンを含むガラスと比較して、アルカリ金属イオンの移動度は相対的に大きくなる。この解釈が正しければ、二価イオンとして、Caに代わり、よりイオン半径が大きいSrやBaを含むガラスを使用すれば、酸化能に関するガラス組成の効果②はより顕著に現われるものと予想される。

これまで述べてきたように、種々のガラスにリンをイオン注入した場合、注入したリンの化学結合状態はガラス組成とリンの注入量に強く依存する。従って、リンと酸素の2重注入によるPSG層の形成において、注入したリンを酸化させ、アルカリ金属ゲッタリング効果を高めるために必要な酸素の注入量は、これらの効果を考慮した上で決定されるべきである。

3. 4 総括

シリカガラスへのリンあるいはリンと酸素のイオン注入により、アルカリ金属イオンのゲッタリング効果を有するPSGの埋め込み層を形成した。特に、リンに続き酸素をイオン注入することで、ゲッタリング効果は著しく増強された。この技術は、SOI技術に関係したPSG層の形成に適用可能と考えられる。

$\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ 系のガラスへのリンのイオン注入において、注入したリンの化学結合状態はガラス組成と注入量に強く依存した。このガラス組成効果は、イオン注入によるアルカリ損失とこれに伴い様々な形で供給された酸素に起因するものと推察される。この効果は、他のイオン種による多成分系ガラスの表面改質においても重要と考えられる。

第3章参考文献

- 1)D.R.Kerr, J.S.Logan, P.J.Burkhardt and W.A.Pliskin, IBM J. Res. Develop. 8(1964)376.
- 2)E.Yon, W.H.Ko and A.B.Kuper, IEEE Trans. Electron Devices ED-13(1966)276.
- 3)P.Balk and J.M. Eldridge, Proc. IEEE 57(1969)1588.
- 4)T. Tagami, K.Oyoshi and S.Tanaka, Mat. Res. Soc. Proc. 128(1989)519.
- 5)J.M.Eldridge, R.B.Laibowitz and P.Balk, J. Appl. Phys. 40 (1969) 1922.
- 6)K.Oyoshi, T.Tagami, K.Yamashita and S.Tanaka, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B59/60(1991)1324.
- 7)K.Oyoshi, T.Tagami and S.Tanaka, J. Vac. Soc. Jpn. 34(1991)413.
- 8)E.Fluck and D. Weber, Pure Appl. Chem. 44(1975)373.
- 9)C.D.Wagner, W.M.Riggs, L.E.Davis and J.F.Moulder, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy," edited by G.E.Muilenberg, (published by Perkin-Elmer Corporation, Minnesota).
- 10)C.W.Magee and W.L.Harrington, Appl. Phys.Lett. 33(1978)193.
- 11)H.L.Hughes, R.D.Baxter and B.F.Philips, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-19(1972) 256.
- 12)G.W.Arnold and P.Mazzoldi, "Ion Beam Modification of Insulators," edited by P.Mazzoldi and G.W.Arnold, (Elsevier, Amsterdam, 1987), p85.
- 13)P.Mazzoldi, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. 209/210(1983)1089.
- 14)P.Mazzoldi and A.Miotello, Rad. Effects 98(1986)30.
- 15)A.Miotello and P.Mazzoldi, J. Phys. C : Sol. State Phys. 15(1982)5615.
- 16)A.Miotello and P.Mazzoldi, J. Phys. C : Sol. State Phys. 17 (1984) 3009.
- 17)R.K.Brow, J. Non-Cryst. Solids 107(1988)1.
- 18)A.Miotello and P.Mazzoldi, Phys. Rev. Lett. 54(1985)1675.
- 19)P.Mazzoldi and A.Miotello, Rad. Effects 98(1986)39.
- 20)R.Terai and R.Hayami, J. Non-Cryst. Solids 18(1975)217.
- 21)R.Terai and T.Kitaoka, J. Ceram. Soc. Japan 76(1968)393.
- 22)O.V.Mazurin and R.V.Brailovskaya, Soviet Phys. Solid State 2(1960)1341.

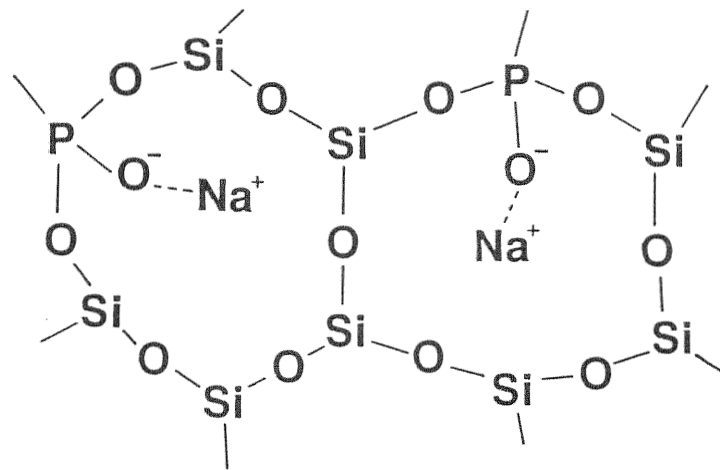


図 3 - 1 リン珪酸ガラスにおける Na 捕獲状態の 2 次元モデル

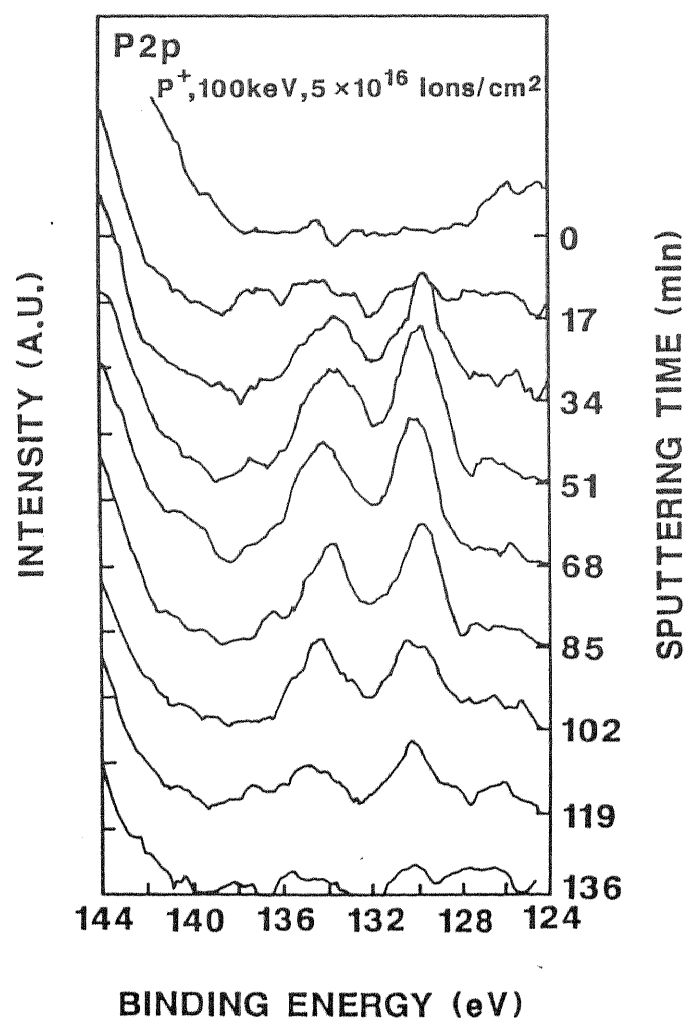


図3-2 リンをイオン注入 ($^{31}\text{P}^+$ 、100keV、 $5 \times 10^{16} \text{ ions/cm}^2$) したシリカガラスのP 2p X線光電子スペクトルの深さ方向プロファイル

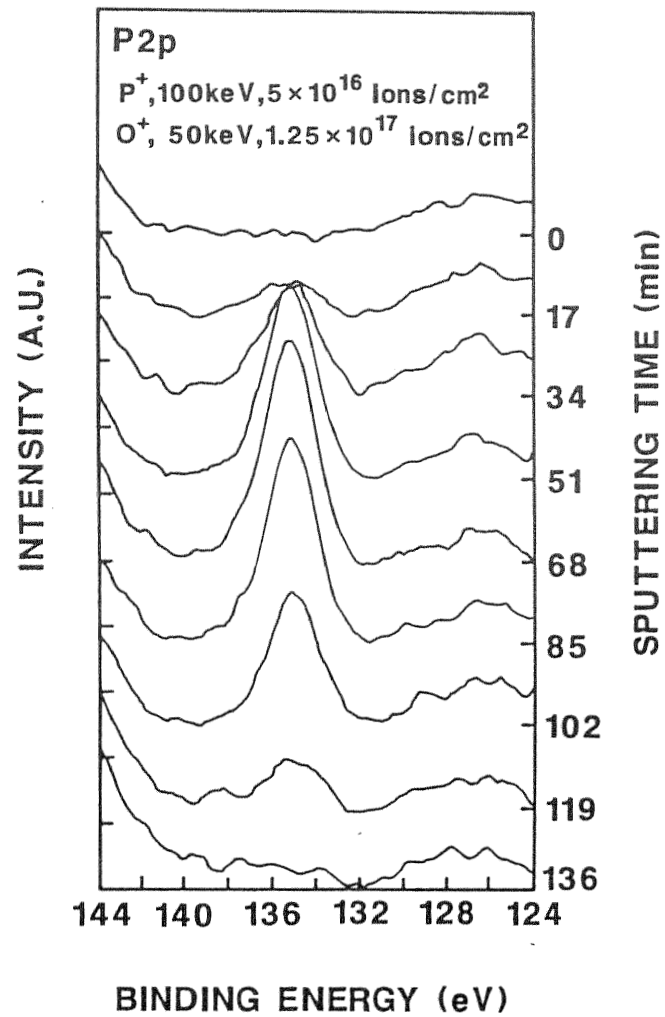


図3-3 リン注入 ($^{31}P^+$ 、100keV、 5×10^{16} ions/cm²) 後に酸素をイオン注入 ($^{16}O^+$ 、50keV、 1.25×10^{17} ions/cm²) したシリカガラスの P 2p X線光電子スペクトルの深さ方向プロファイル

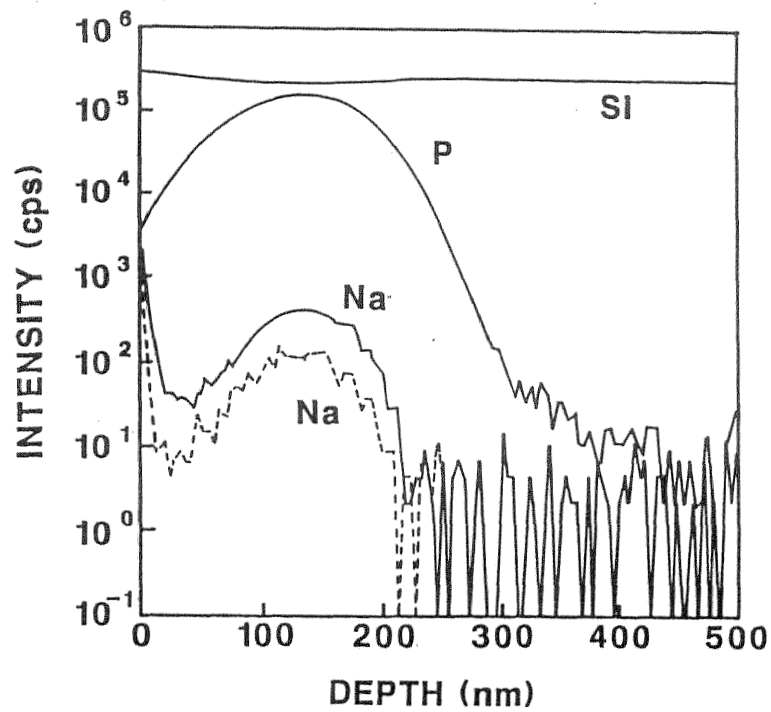


図3-4 リンをイオン注入 ($^{31}\text{P}^+$ 、100keV、 5×10^{16} ions/cm 2) したシリカガラスのSIMSによるSi、P、Naの深さ方向分布
破線：as-impla.、実線：熱処理後（窒素雰囲気、900℃、60分）

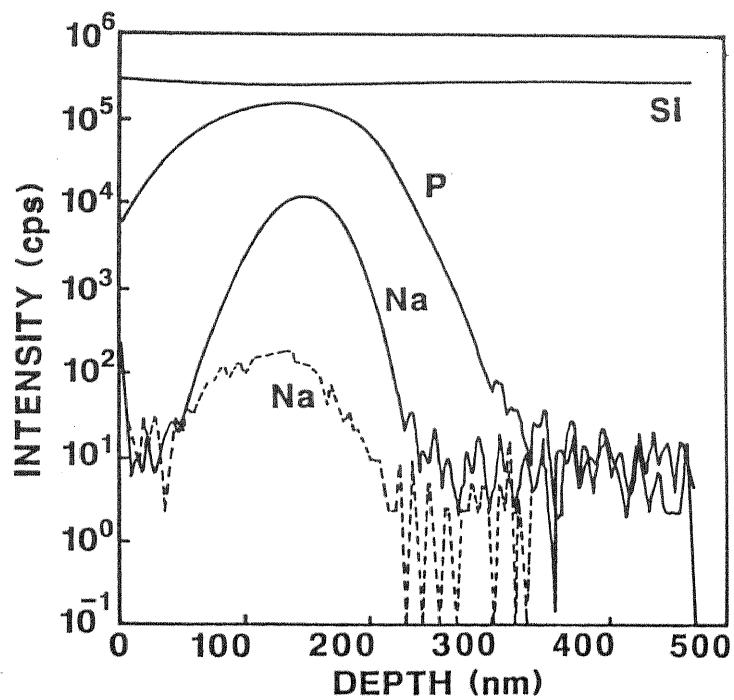


図3-5 リン注入 ($^{31}\text{P}^+$ 、100keV、 5×10^{16} ions/cm 2) 後に酸素をイオン注入 ($^{16}\text{O}^+$ 、50keV、 1.25×10^{17} ions/cm 2) したシリカガラスのSIMSによるSi、P、Naの深さ方向分布
破線：as-impla.、実線：熱処理後（窒素雰囲気、900℃、60分）

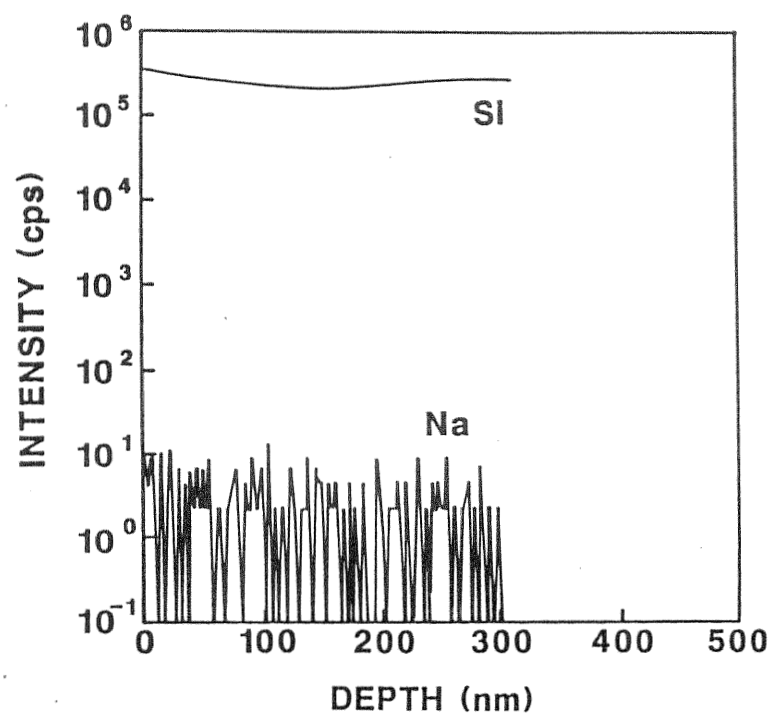


図3-6 珪素をイオン注入 ($^{28}\text{Si}^+$ 、100keV、 5×10^{16} ions/cm 2) したシリカガラスのSIMSによるSi、Naの深さ方向分布

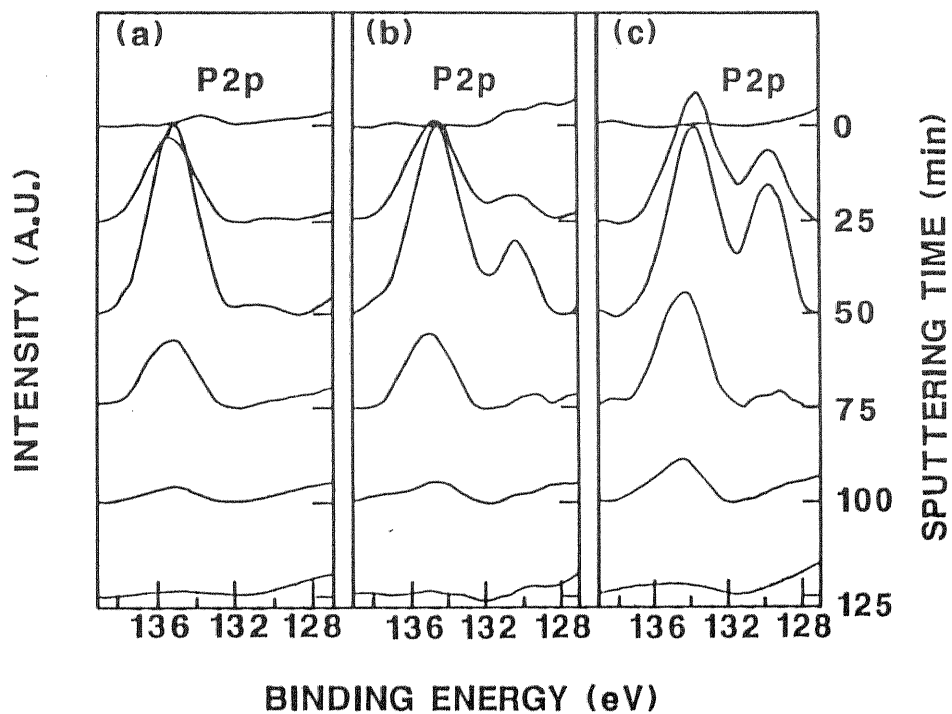


図3-7 リンをイオン注入 ($^{31}\text{P}^+$ 、100keV、 1×10^{17} ions/cm 2) したガラスのP 2p X線光電子スペクトルの深さ方向プロファイル
 (a) $22\text{Na}_2\text{O}-78\text{SiO}_2$ (b) $15\text{Na}_2\text{O}-85\text{SiO}_2$ (c) $15\text{Na}_2\text{O}-9\text{CaO}-76\text{SiO}_2$

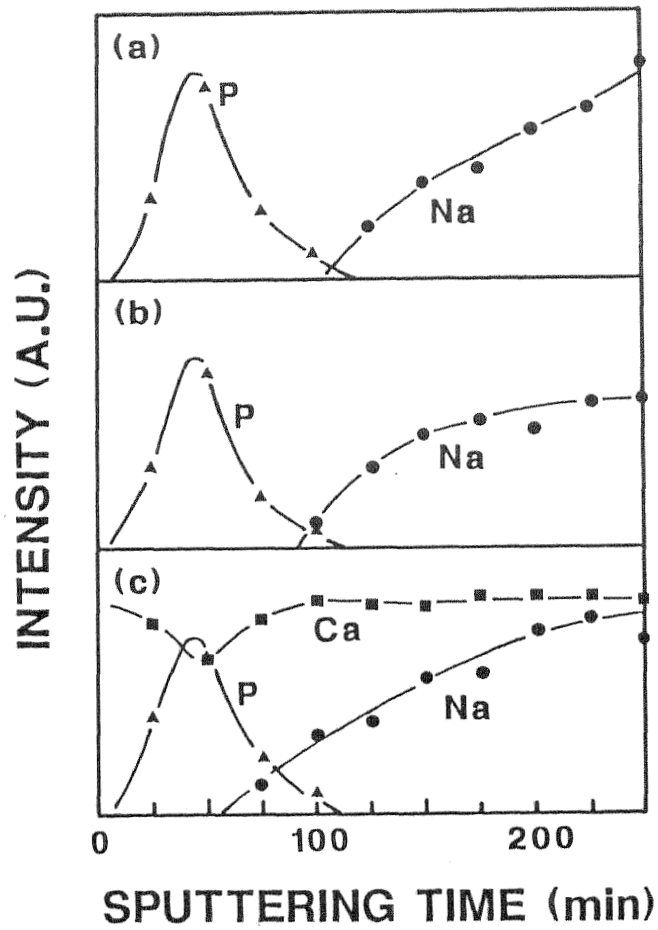


図3-8 XPSにより評価したリン注入 ($^{31}\text{P}^+$ 、100keV、 $1 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$)
 ガラスのP、Na、Caの深さ方向分布
 (a) $22\text{Na}_2\text{O}-78\text{SiO}_2$ (b) $15\text{Na}_2\text{O}-85\text{SiO}_2$ (c) $15\text{Na}_2\text{O}-9\text{CaO}-76\text{SiO}_2$

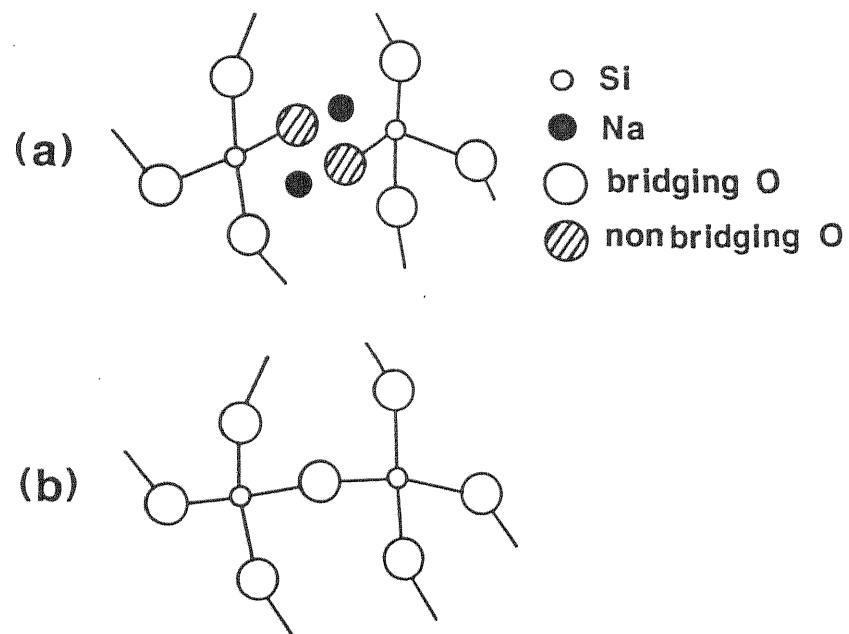


図3-9 イオン注入によるNa選択スパッタに伴う非架橋酸素の縮重合過程の2次元モデル (a) イオン注入前 (b) イオン注後

表 3-1 供給酸素量の概算

ガラス	密度	イオン侵入長	供給酸素量
(a) 22Na ₂ O-78SiO ₂	2.41g/cm ³	250nm	1.6×10^{17} atoms/cm ²
(b) 15Na ₂ O-85SiO ₂	2.34	250	1.1
(c) 15Na ₂ O-9CaO-76SiO ₂	2.52	220	1.3

第4章 イオン注入によるシリカガラス表面の平坦化

4. 1 緒言

イオンビームの照射により、金属、半導体、セラミックス等材料表面の平坦度が向上することが報告されている¹⁻⁵⁾。これらの報告の一部は、X線や高出力レーザー光線の反射鏡の形成を意図したものである^{2, 5)}。一方、ガラスへのイオンビーム照射における表面構造の変化に関する詳しい報告はない。

本研究において、半導体製造に用いられるフォトマスクと同等の研磨を施したシリカガラス表面を詳しく評価した結果、研磨時に形成されたと考えられる無数の微細な線状傷を確認した⁶⁾。さらに、これらの傷がイオンビームの照射により消失することを発見した⁶⁾。この平坦化は、たとえば、研磨とイオンビームの照射を併用したガラス基板上への高反射率X線鏡の形成や半導体プロセスにおけるリフロー工程の低温化等に適用できる可能性がある。

本研究では、イオンビーム平坦化の効率の定量化とメカニズムの解明を目的として、矩形溝を形成したシリカガラスに種々の条件でイオンビームを照射し、溝の断面形状の変化を詳しく評価した⁹⁾。

4. 2 実験方法

4. 2. 1 試料の作製方法

フォトマスク仕様の研磨を施した合成石英ガラスを基板として使用した。このガラスの一部は、その表面にR I E (Reactive ion etching) により矩形溝 (溝周期: $1\ \mu\text{m}$ 、溝深さ: 20、40、100nm) を形成した。

イオン注入の条件は下表の通りである。

イオン注入条件

イオン種	加速エネルギー	ドーズ量
$^{28}\text{Si}^+$ 、 $^{28}\text{Si}^{++}$	20-360keV	$3 \times 10^{16} - 1 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$
$^{14}\text{N}^+$	50	1×10^{17}
$^{11}\text{B}^+$	25	$3 \times 10^{16} - 1 \times 10^{17}$

なお、イオンのドーズレートは各イオン種共に $1.6 \times 10^{13} \text{ ions/(cm}^2 \cdot \text{s)}$ であるが、一部の珪素注入には $4.3 \times 10^{13} \text{ ions/(cm}^2 \cdot \text{s)}$ を用いた。

4. 2. 2 試料の評価方法

試料の平坦化の過程は、SEM (scanning electron microscope) による表・断面観察により評価した。試料観察において、電子線によるガラス表面のチャージアップを防止するために、試料表面にPtまたはPt-Pd膜 (2-4nm) を堆積した。

4. 3 実験結果および考察

4. 3. 1 シリカガラスおよび窒化珪素膜表面のイオン注入による平坦化

図4-1 (a) および (b) は、それぞれイオン注入前およびイオン注入後 ($^{14}\text{N}^+$ 、50keV、 $1 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$) のシリカガラスの表面SEM写真である。焦点確認のために、微小な塵がそれぞれの画面端部に挿入されている。フォトマスク仕様の研磨を施しているにもかかわらず、イオン注入前のガラス表面には、研磨時に発生したと考えられる無数の傷が存在する (図4-1 (a))。これに対し、イオン注入後のガラス表面は平坦化され、注入前に存在した無数の傷が消失している。

同様の平坦化は、窒化珪素膜へのイオン注入においても認められた。図4-2 (a) および (b) は、それぞれイオン注入前およびイオン注入後 ($^{14}\text{N}^+$ 、50keV、 $1 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$) の窒化珪素膜の表面SEM写真である。この窒化珪素膜 (膜厚: 200nm) はスパッタ法によりシリカガラス基板上に堆積され、その後熱処理 (窒素雰囲気、1000℃、10時間) が施されている。その表面には、図4-2 (a) に認められるような粒状表面構

造が形成されている。この試料にイオンを注入することにより、図4-2 (b) に示すように粒状構造が消失し、表面が平坦化されている。

4. 3. 2 矩形溝を形成したシリカガラスの平坦化

イオンビームによるガラス表面の平坦化効果をより明確にするために、矩形溝を表面に形成したシリカガラスを用意した。矩形溝を用いた理由は、平坦化過程の数値化においてフーリエ級数を用いた数学的处理が容易であることによる。また、本研究におけるガラス平坦化において珪素のイオン注入を多用した。その理由は、窒素をシリカガラスに高ドーズ量イオン注入すると、注入領域にblisterやbubbleが発生し⁷⁻⁹⁾、その表面形態が著しく変化すること、珪素がシリカガラスの構成元素であることによる。

図4-3 (a) は表面に矩形溝を形成したシリカガラスの表・断面SEM写真である。矩形溝の深さは20nm程度、溝周期は1 μm である。図4-3 (b) は、この試料に珪素を注入 ($^{28}\text{Si}^+$ 、50keV、 $1\times 10^{17}\text{ions/cm}^2$) した後、試料の表・断面をSEM観察した結果である。珪素のイオン注入により、矩形溝の端部が顕著に平坦化され、試料断面には溝周期に対応する僅かなうねりが確認できるのみである。

4. 3. 3 平坦化のイオン注入条件依存性

平坦化機構の解明と効果的なイオン注入条件の探索を目的に、加速エネルギー、ドーズ量、注入基板温度、ドーズレート、イオン種といった条件をパラメータとして矩形溝付シリカガラスにイオン注入を行い、これらの条件が平坦化効率に及ぼす影響を調査した。

はじめに、注入イオンの加速エネルギーおよびドーズ量が平坦化に及ぼす影響について調べた。図4-4 (a) は未注入の矩形溝付シリカガラスの断面SEM写真である。溝深さは100nm程度、溝周期は1 μm である。図4-4 (b)、(c)、(d) は、それぞれ40、70、360keVで珪素をイオン注入 ($^{28}\text{Si}^+$ 、 $^{28}\text{Si}^{++}$ 、 3×10^{16} 、 $1\times 10^{17}\text{ions/cm}^2$) した試料の断面SEM写真である。各加速エネルギーの試料共にドーズ量の増加に伴う平坦化の進行が認められる。また、同一ドーズ量で比較すると、珪素を70keVでイオン注入した試料 (図4-4 (c)) の平坦化が最も進行している。ここで、各加速エネルギーで注入した珪素分布の計算結果を図4-5に示す。これらの分布は、計算機プログラム "Profile Code" (Implant Science Corporation開発ソフト) を用いて計算した。図中には矩形溝の深さも記されており、加速エネルギー70keVで珪素をイオン注入したとき、注

入珪素の投影飛程はこの矩形溝の深さにほぼ等しい。

次に、イオンのドーズレートおよび注入時の基板温度が平坦化に及ぼす影響を調べた。図4-6 (a) は未注入の矩形溝付シリカガラスの断面SEM写真である。溝深さは40nm程度、溝周期は1 μm である。図4-6 (b) および (c) は、それぞれドーズレートを $1.6 \times 10^{13} \text{ ions}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ および $4.3 \times 10^{13} \text{ ions}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ で珪素をイオン注入 ($^{28}\text{Si}^+$ 、40keV、 $3 \times 10^{16} \text{ ions}/\text{cm}^2$) した試料の断面SEM写真である。また、図4-6 (d) は基板を700°Cに加熱（この温度は基板ホルダーに取付けたヒータ付近の温度である）しながら珪素をイオン注入 ($^{28}\text{Si}^+$ 、40keV、 $3 \times 10^{16} \text{ ions}/\text{cm}^2$ 、 $1.6 \times 10^{13} \text{ ions}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$) した試料の断面SEM写真である。図4-6 (b)、(c)、(d) を比較すると、ドーズレートや注入時の基板温度の増加による僅かな平坦度の向上が認められるが、明確ではない。この結果は、本実験条件の範囲内で、ドーズレートや注入時の基板温度は、加速エネルギーや注入量ほど平坦化効果に影響力がないことを示している。

イオン種、特に質量が平坦化に及ぼす影響について調べるために、矩形溝付シリカガラス（図4-4 (a) と同一断面）にほう素をイオン注入 ($^{11}\text{B}^+$ 、25keV、 3×10^{16} 、 $1 \times 10^{17} \text{ ions}/\text{cm}^2$) した。この試料の断面SEM写真を図4-7に示す。ほう素を注入した試料は、珪素を注入した試料（図4-4 (b)、(c)、(d)）と比較して、平坦化の効果が著しく弱い。ここで、注入ほう素の投影飛程は矩形溝の深さにほぼ等しく、100nm程度である。比較のために、加速エネルギーをほう素注入に合わせ、25keVで珪素をイオン注入した試料を作製し、その断面を観察したが、やはり珪素注入の方がほう素注入よりはるかに強い平坦化効果を示した。

4. 3. 4 平坦化機構に関する考察

一般に、ガラスを高温で加熱した場合、その表面形状は、表面エネルギーを低下させる方向に変化する¹⁰⁻¹³⁾。この表面形状の変化に寄与する質量輸送機構は、粘性流動、蒸発・蒸着、体拡散、表面拡散の4種に分類できる¹⁰⁾。

ここで、周期構造 $z(x) = A \sin \omega x$ をもつ1次元の表面を考える。この表面の熱処理t時間後の形状は次式により表される¹⁴⁾。

$$z(x,t) = \exp(-L_n t) \cdot A \sin \omega x, \quad (4.1)$$

ただし、A：振幅、 ω ：表面構造の角振動数である。減衰定数 L_n は、前述の4種の質量輸送機構の和で表され、

$$L_n = K\omega + L\omega^2 + M\omega^3 + N\omega^4. \quad (4.2)$$

となる。ただし、第1項は粘性流動、第2項は蒸発・蒸着、第3項は体拡散、第4項は表面拡散を表す。

本研究では、イオンビームによる表面形状の変化を取扱うために、式(4.1)および式(4.2)を次式のように変形させて使用した。

$$z(x, \phi) = \exp(-f(\omega, \phi)) \cdot \Lambda \sin \omega x, \quad (4.3)$$

$$f(\omega, \phi) = \alpha(\phi)\omega + \beta(\phi)\omega^2 + \gamma(\phi)\omega^3 + \delta(\phi)\omega^4, \quad (4.4)$$

ただし、 ϕ ：ドーズ量である。

一方、矩形溝の形状は、次に示すフーリエ級数を用いて数値処理が可能である。

$$z = \frac{4d}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \sin((2n+1)\omega_0 x), \quad (4.5)$$

$$\omega_0 \equiv 2\pi/\lambda \quad (4.6)$$

ただし、 d ：矩形溝の深さ、 λ ：矩形溝の周期である。

結局、式(4.3)～(4.6)によるモデル計算曲線を実験データにフィットさせることにより、イオンビーム平坦化機構の解明と平坦化効率の定量的評価を試みた。

図4-8、図4-9、図4-10は、減衰関数 $\alpha\omega$ および $\beta\omega^2$ を用いて実験データに計算曲線をフィットさせた結果である。モデル計算による実線、破線共に実験データとよく一致している。しかし、減衰関数 $\gamma\omega^3$ および $\delta\omega^4$ を用いたフィッティングでは、実験データとよい一致を得ることができなかった。

これらの結果は、本研究におけるイオンビーム平坦化の質量輸送機構が、体拡散や表面拡散ではなく、粘性流動または蒸発・蒸着機構に基くことを示している。しかし、イオン注入の過程で蒸発・蒸着モデルで記述されるような現象が起ることは考えにくい。イオン注入による表面スパッタとスパッタ粒子の再付着がこれに最も近い現象と考えられるが、蒸発・蒸着モデルで仮定されている状態（固相と気相が平行状態にある状況）とは異なる。仮にこの現象が主要因であると考えた場合、珪素注入における40keVと360keVではスパッタ係数に差がある筈であるが、図4-8と図4-10の減衰パラメータの比較において両者の値はほぼ等しく、モデルと実験データとの間に矛盾がある。さらに、表4-1および表4-2に示すように、減衰パラメータ α はドーズに比例している（ $\alpha_1/\alpha_2 \sim 3.3$ ）が、 β はドーズの2乗に比例し（ $\beta_1/\beta_2 \sim 11$ ）、その理由が不明である。これらの事

情を考慮して、本研究におけるイオンビーム平坦化の支配的な質量輸送機構は、イオンビームにより誘起された粘性流動であると推察した。

一方、ソーダライムシリカガラス^{15, 16)}、リン珪酸ガラス¹⁴⁾において、高温熱処理下の質量輸送機構が粘性流動に基づくとの報告がある。さらにIhashimoto等¹⁴⁾は、リン珪酸ガラスの高温熱処理において、 P_2O_5 含有量が10mol%以上の組成では、質量輸送機構として粘性流動が支配的であるが、 P_2O_5 含有量が10mol%以下の組成では、表面拡散が支配的になると報告している。シリカガラスについて、これを P_2O_5 含有量0mol%のリン珪酸ガラスとみれば、高温熱処理下の質量輸送とイオンビーム照射下のそれとは機構が異なることが本研究の結果より示唆される（ただし、熱処理のみでも充分高温になれば粘性流動が支配的な質量輸送機構になることも考えられる）。

注入イオンの飛程がイオンビーム平坦化効率に及ぼす影響を表すために、図4-5に示した飛程の計算結果および表4-1より図4-11を作成した。イオンの飛程が矩形溝深さに一致したところで減衰パラメータは極大を示している。この結果は、表面のプロファイルに応じてイオンの飛程を決定すべきこと、平坦化の進行に伴いイオンの飛程を減少させるべきことを示している。

平坦化の効率は、イオン種を $^{28}Si^+$ から $^{11}B^+$ に変えることにより著しく低下した。これがイオンの質量の差に起因するものと考えれば、前述の飛程の効果と考え合わせ、弾性衝突過程によるエネルギー付与 (nuclear energy deposition) がイオンビーム平坦化において重要な役割を果たしていると考えられる。平坦化効率がドーズレートおよび注入時の基板加熱にほとんど影響されないという実験結果は、このイオンビーム平坦化が平均的な基板加熱による現象ではなく、イオンと固体の相互作用に基づくこと、さらに、本実験におけるドーズレートではイオンと固体の相互作用が起きている領域間の相互作用が弱いことを示唆している。

4. 4 総括

本研究により、イオン注入でシリカガラス表面が平坦化されること、および平坦化における主要な質量輸送機構が粘性流動であることが示された。平坦化の効率は、本実験の範囲内で、ドーズ量、加速エネルギー、イオンの質量に強く依存し、ドーズレートや注入時の基板温度による影響が弱いことが判明した。

イオンビームによる平坦化効果は、イオンの飛程が矩形溝の深さに一致するとき極大を

示した。この結果は、この手法による平坦化加工において、ガラス表面の初期形状に応じ
てイオンの飛程を決定すべきこと、平坦化の進行に伴いイオンの飛程を減少すべきことを
示唆している。

イオンビーム平坦化における弱い基板温度依存性は、この平坦化が低温下での加工にも
有効であることを示している。

第4章参考文献

- 1) R. Sizmann, J. Nucl. Mater. 69&70(1978)386.
- 2) P.P. Pronko, A.W. McCormic, D.C. Ingram, A.K. Rai, J.A. Woollam, R.B. Appleton
and D.B. Poker, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 27(1984)559.
- 3) G.H. Bu-Abbud, D.L. Matine, P. Snyder and J.A. Woollam, J. Appl. Phys.
59(1986)257.
- 4) D.C. Ingram, A.W. McCormic, P.P. Pronko, J.A. Woollam, P.G. Snyder and D.B. Poker,
Mater. Sci. & Eng. 90(1987)417.
- 5) E. Spiller, Appl. Phys. Lett. 54(1989)2293.
- 6) K. Oyoshi, T. Tagami and S. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys. 30(1991)1854.
- 7) K. Oyoshi, T. Tagami and S. Tanaka, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 157(1990)149.
- 8) K. Oyoshi, T. Tagami and S. Tanaka, J. Appl. Phys. 68(1990)3653.
- 9) I.H. Wilson, J. Belson and O. Ausiello, "Ion Bombardment Modification of
Surfaces," edited by O. Ausiello and R. Kelly, (Elsevier, Amsterdam, 1984)
p.284.
- 10) D.C. Cassidy and N.A. Gjostrin, J. Am. Ceram. Soc. 53(1970)161.
- 11) W.W. Mullins, J. Appl. Phys. 28(1957)333.
- 12) W.W. Mullins, J. Appl. Phys. 30(1959)77.
- 13) W.W. Mullins, AIME Trans. 218(1960)354.
- 14) N. Hashimoto, Y. Yatsuda and S. Mutoh, Jap. J. Appl. Phys. 16(1977)Suppl.1,
p.73.
- 15) D.C. Cassidy and N.A. Gjostein, J. Am. Ceram. Soc. 53(1970)161.
- 16) K. Fueki and K. Kitazawa, J. Non-Cryst. Solids 33(1979)95.

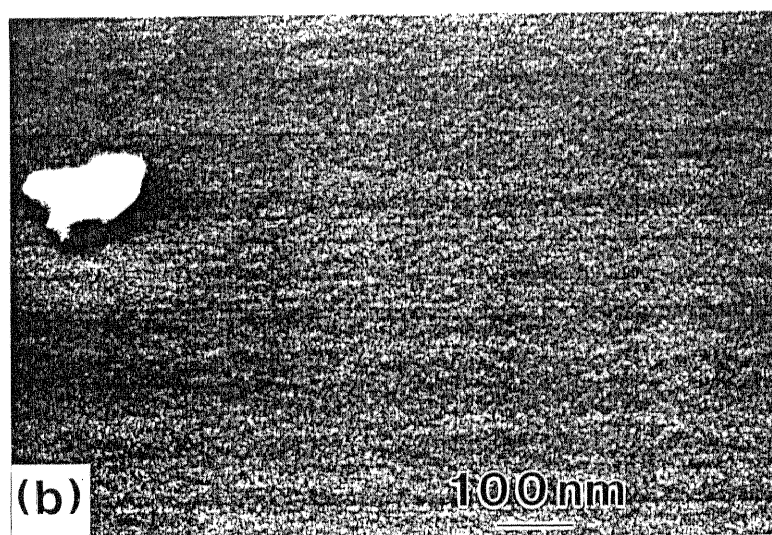
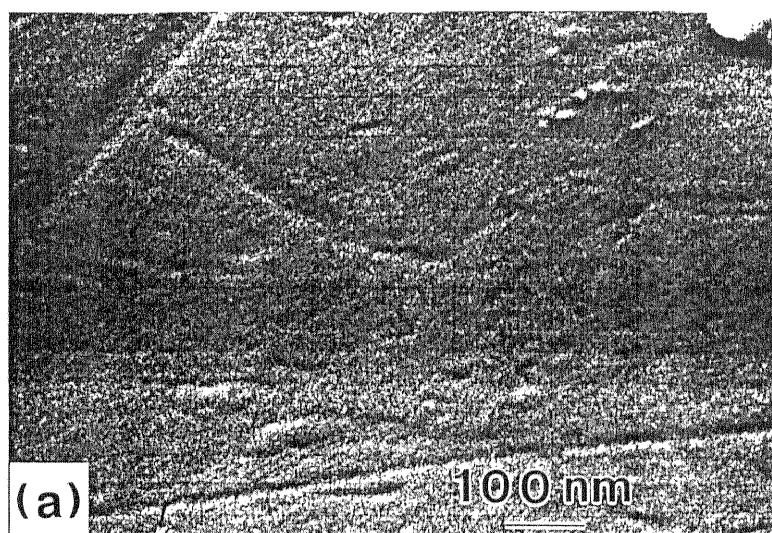


図4－1 シリカガラスの表面SEM写真（表面からの傾斜角 30° ）
 (a) イオン注入前、
 (b) イオン注入後（ $^{14}\text{N}^{+}$ 、50keV、 1×10^{17} ions/cm 2 ）

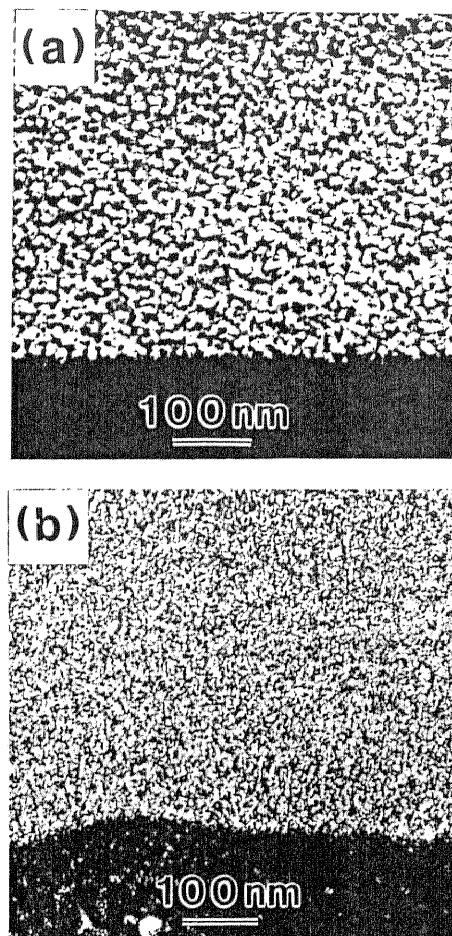


図4－2 窒化珪素膜の表面SEM写真（表面からの傾斜角 30° ）
 （a）イオン注入前、
 （b）イオン注入後（ $^{14}\text{N}^+$ 、50keV、 1×10^{17} ions/cm 2 ）

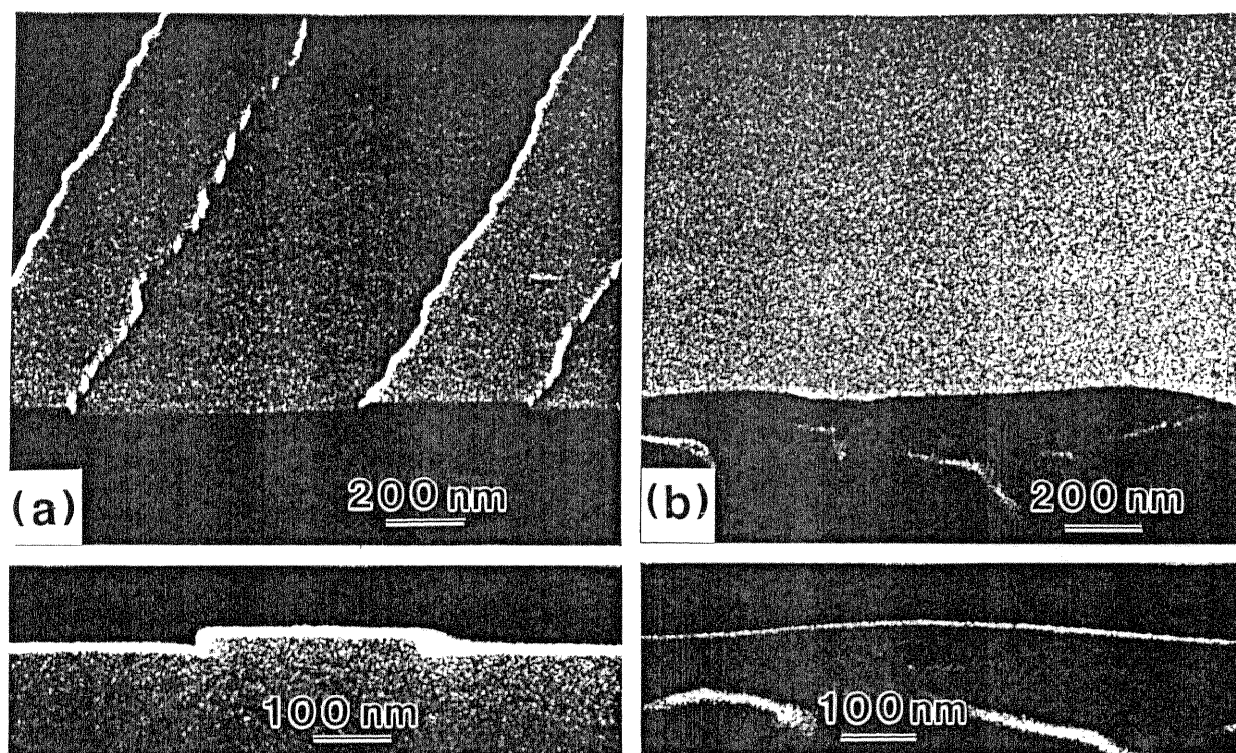


図4－3 矩形溝を形成したシリカガラスの表・断面SEM写真

(a) イオン注入前、

(b) イオン注入後 ($^{28}\text{Si}^+$ 、50keV、 $1 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$)

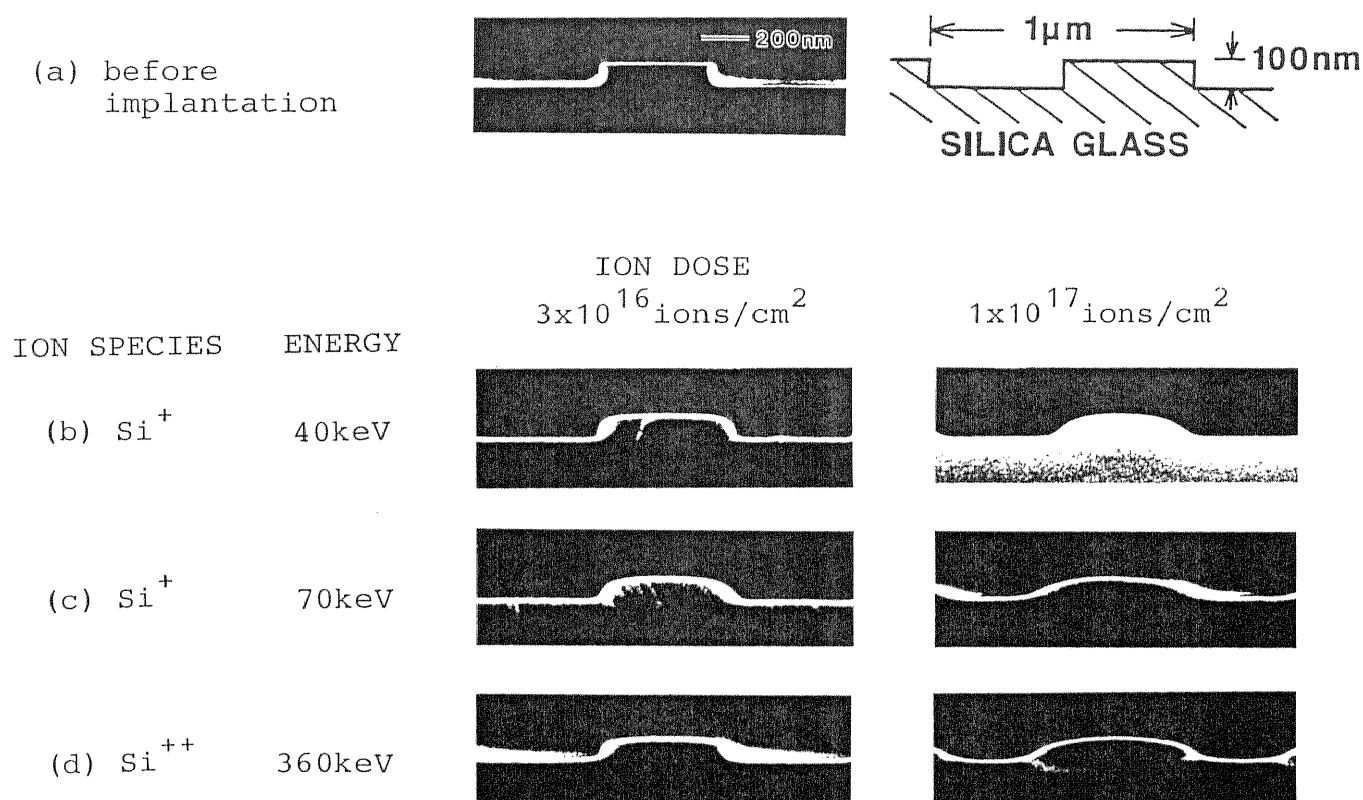


図4-4 矩形溝付シリカガラスの断面SEM写真

(a) イオン注入前、(b) ~ (d) イオン注入後

(b) $^{28}\text{Si}^+$ 、40keV、 3×10^{16} 、 $1 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$

(c) $^{28}\text{Si}^+$ 、70keV、 3×10^{16} 、 $1 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$

(d) $^{28}\text{Si}^{++}$ 、360keV、 3×10^{16} 、 $1 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$

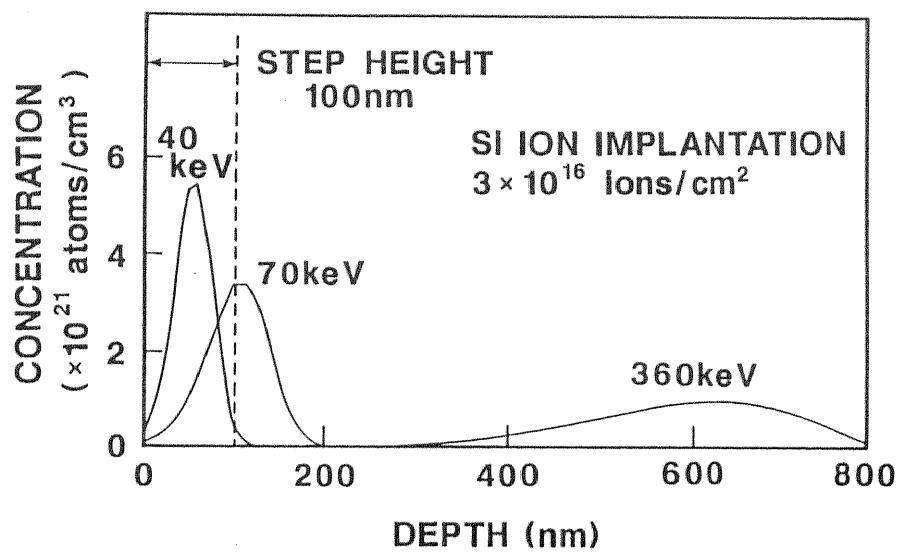


図4－5 計算により求めたイオン注入珪素の分布

加速エネルギー：40、70、360keV、ドーズ量： 3×10^{16} ions/cm²

破線：矩形溝の深さ

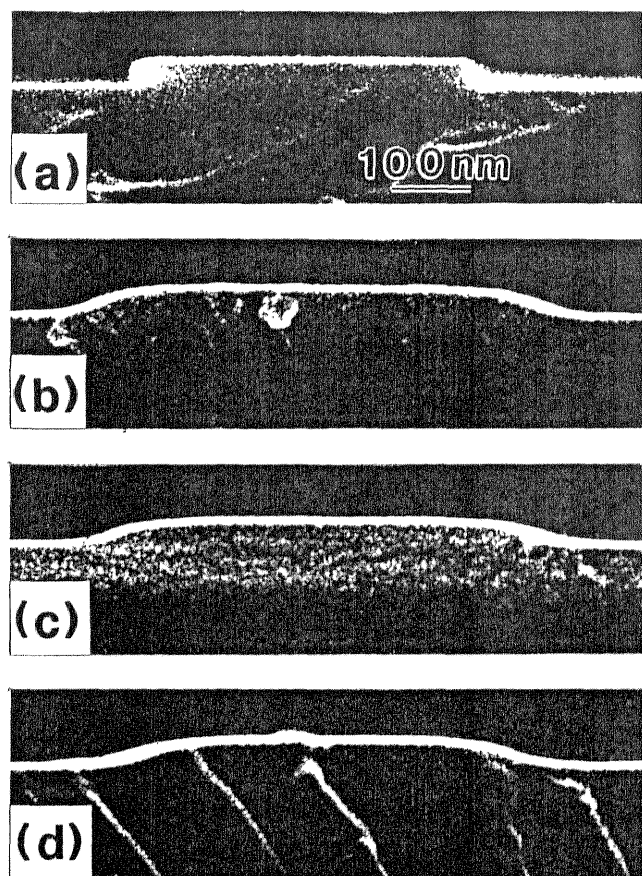


図4－6 矩形溝付シリカガラスの断面SEM写真

(a) イオン注入前、

(b) ～ (d) イオン注入後 ($^{28}\text{Si}^+$ 、40keV、 $3 \times 10^{16} \text{ ions/cm}^2$)

(b) 注入時基板加熱なし、ドースレート： $1.6 \times 10^{13} \text{ ions/(cm}^2 \cdot \text{s)}$

(c) 注入時基板加熱なし、ドースレート： $4.3 \times 10^{13} \text{ ions/(cm}^2 \cdot \text{s)}$

(d) 注入時基板加熱（設定700℃）、ドースレート： $1.6 \times 10^{13} \text{ ions/(cm}^2 \cdot \text{s)}$

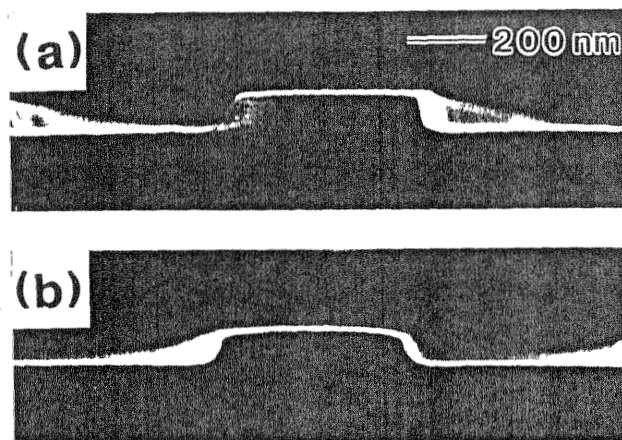


図4-7 イオン注入した矩形溝付きシリカガラスの断面SEM写真
 (a) $^{11}\text{B}^+$ 、25keV、 $3 \times 10^{16} \text{ ions/cm}^2$
 (b) $^{11}\text{B}^+$ 、25keV、 $1 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$

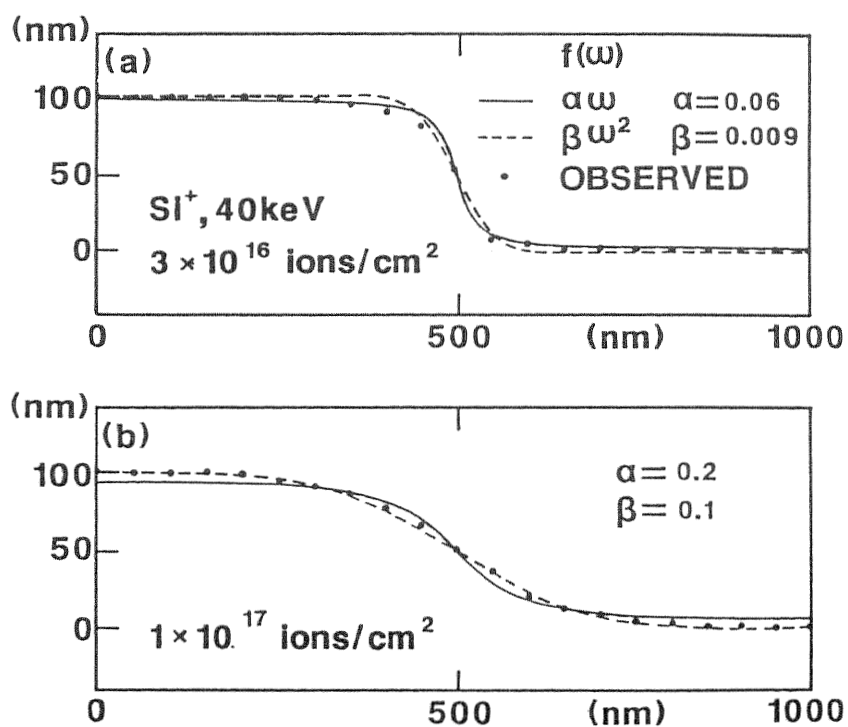


図4-8 珪素注入 ($^{28}\text{Si}^+$ 、40keV) 矩形溝付シリカガラス断面形状
のモデル計算によるフィッティング結果

(a) 3×10^{16} 、(b) $1 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$

実線：減衰関数 $f(\omega) = \alpha \omega$ (粘性流動モデル)

破線：減衰関数 $f(\omega) = \beta \omega^2$ (蒸発・蒸着モデル)

黒丸：実験データ

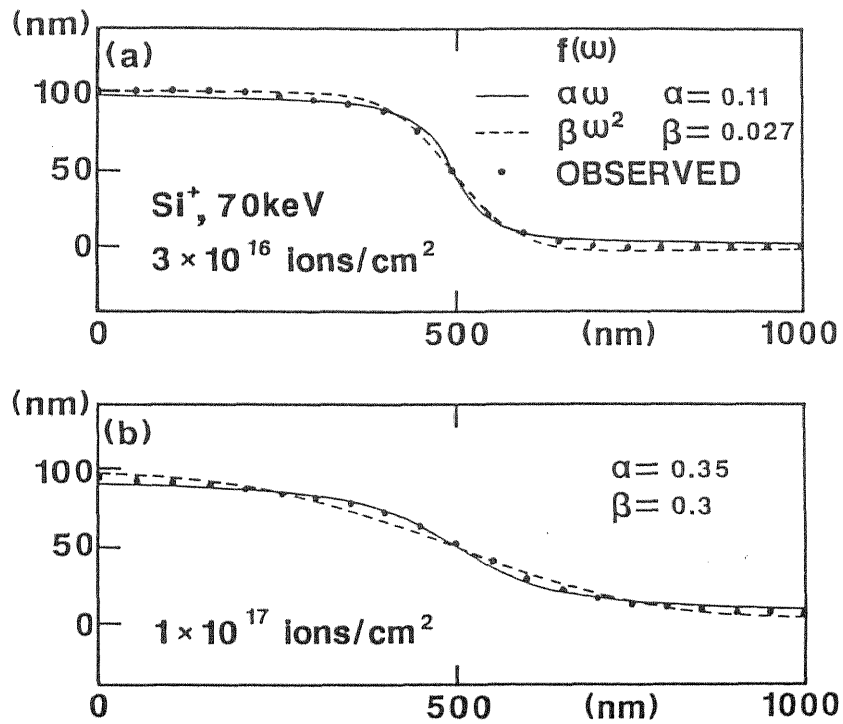


図4-9 珪素注入 ($^{28}\text{Si}^+$ 、70keV) 矩形溝付シリカガラス断面形状
 のモデル計算によるフィッティング結果

(a) 3×10^{16} 、(b) $1 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$

実線：減衰関数 $f(\omega) = \alpha \omega$ (粘性流動モデル)

破線：減衰関数 $f(\omega) = \beta \omega^2$ (蒸発・蒸着モデル)

黒丸：実験データ

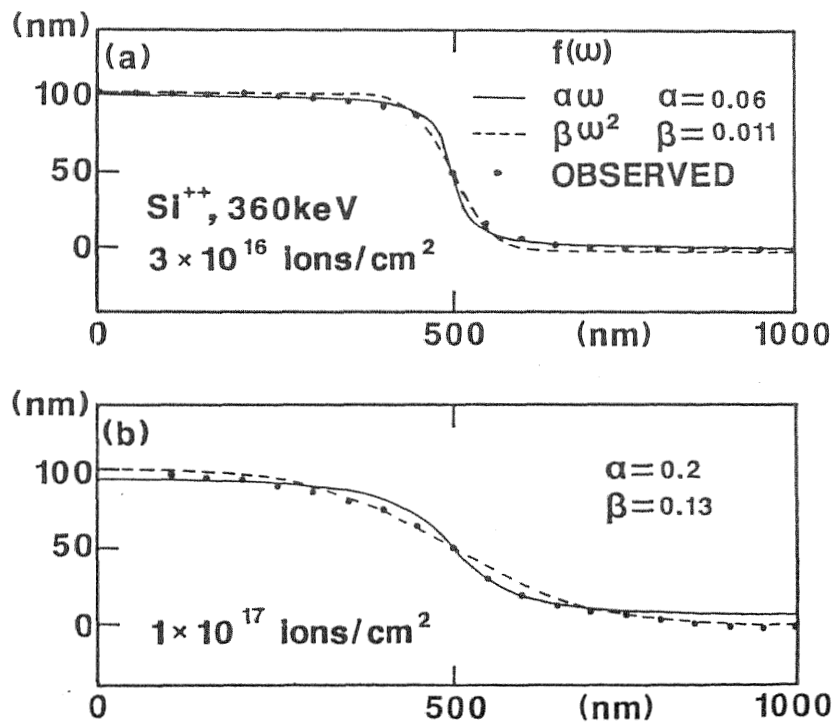


図4-10 珪素注入 ($^{28}\text{Si}^+$ 、360keV) 矩形溝付シリカガラス断面形状
のモデル計算によるフィッティング結果

(a) 3×10^{16} 、(b) $1 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$

実線：減衰関数 $f(\omega) = \alpha \omega$ (粘性流動モデル)

破線：減衰関数 $f(\omega) = \beta \omega^2$ (蒸発・蒸着モデル)

黒丸：実験データ

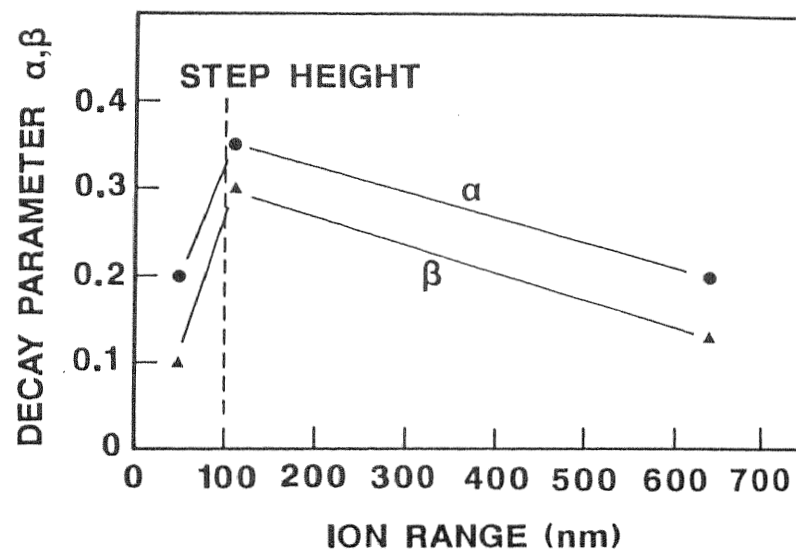


図4-11 注入イオンの飛程がイオンビーム平坦化に及ぼす効果
 α 、 β ：減衰パラメータ
 破線：矩形溝の深さ

表4-1 減衰パラメータ α (粘性流動モデル) のイオン注入条件依存性

イオンエネルギー	減衰パラメータ α		
	α_1	α_2	α_1 / α_2
	(ドーズ量 3×10^{16} 、 1×10^{17} ions/cm ²)		
40keV	0.06	0.30	3.3
70	0.11	0.35	3.2
360	0.06	0.20	3.3

表4－2 減衰パラメータ β (蒸発・蒸着モデル) のイオン注入条件依存性

イオンエネルギー	減衰パラメータ β		β_1 / β_2
	β_1 (ドーズ量 3×10^{16} 、	β_2 1×10^{17} ions/cm ²)	
40keV	0.0096	0.10	11
70	0.027	0.30	11
360	0.011	0.13	12

第5章 総括

5. 1 本研究の要約

本研究においては、ガラス、特に最も単純な組成であるシリカガラスを主対象としてイオンビームを照射し、材料合成・加工といった応用研究的立場から、あるいはイオンと固体の相互作用に基く効果の理解といった基礎研究的立場から実験を計画し、遂行した。

本研究の内容は3部に大別されている。第1部はイオン注入によるシリカガラスへの酸窒化珪素層の形成であり、ガラス表層への化合物材料の新合成法の確立を主目的としている。第2部は、イオン注入によるリン珪酸ガラス層の形成とこの層によるアルカリ金属ゲッターリング効果、およびイオン注入したリンの化学結合状態のガラス組成効果に関し、S O I (silicon on insulator) 技術に関連した新プロセスの確立と多成分系ガラスへのイオン注入効果の理解とを目的としている。第3部はイオン注入によるシリカガラス表面の平坦化であり、ガラス平坦化に関する新加工法の確立とイオン-固体の相互作用に基く現象の理解とを目的としている。各部の要点を以下にまとめる。

1) イオン注入によるシリカガラスへの酸窒化珪素層の形成

本研究により、窒素のみのイオン注入による酸窒化珪素層の形成に関して、以下に示す事柄が明らかになった。シリカガラスに注入した窒素はある注入量以上で台形状に分布し、窒素濃度の最大値が飽和した。注入した窒素は、その1部分が珪素と結合しているのみで、大部分が窒素分子または窒素酸化物としてガラス中に存在し、注入量がある値を越えるとブリュスタと呼ばれる気泡がガラス表層に発生した。また、注入した窒素は300℃以上の熱処理により拡散・脱離する。従って、ガラス中に形成された酸窒化珪素は不安定な状態と考えられる。

一方、この酸窒化珪素層の応用分野を拡大する目的から、窒素を高濃度に含み、熱的に安定な酸窒化珪素層の形成を検討した。本研究では、一つの解決方法として珪素と窒素の2重注入を提案した。窒素注入後に珪素を注入することで、窒素の分布は台形状からガウス状に変化し、窒素のピーク濃度が増加した。窒素の化学結合状態の評価結果は、窒素と珪素が効率よく結合していることを示した。さらに、熱的安定性も著しく向上し、900℃以上の熱処理後も形成した酸窒化珪素層が安定であることを確認した。窒素と珪素の注入順序を逆にしても同様の効果があり、同一注入量で比較すると、珪素注入後に窒素注入を

行なう順序の方がより高濃度に窒素を含む酸窒化珪素層を形成できた。

この手法を用いて、珪素と窒素の注入量を増加させてイオン注入を行い、さらに高濃度に窒素を含む酸窒化珪素層の形成を試みた。しかし、珪素と窒素を高濃度に注入した試料の断面を観察した結果、改質層中にバブルの発生が認められた。このバブルの発生を次のように解釈した。珪素と窒素の注入量の比は化学量論比 3 : 4 であるが、窒素の投影飛程の分散が珪素のそれより小さいと、窒素の飛程付近での注入珪素濃度と注入窒素濃度の比が 3 : 4 を越えて窒素過多になり、固溶限を越えた窒素がバブルを形成すると推察した。この解釈に基き、窒素分布の分散を増加させる目的から、窒素を 2 段階の加速エネルギーに分けてイオン注入した。その結果、窒素の総注入量を変えずにバブルを抑制することができた。

2) イオン注入によるガラスへのリン珪酸ガラス層の形成

本研究では、シリカガラスにリンのイオン注入を行い、P S G (Phosphosilicate glass) の埋め込み層を形成し、この層によるナトリウムのゲッタリング効果を確認した。また、注入したリンの化学結合状態の評価結果は、一部のリンが酸素と結合しているのみで、多数のリンがリン同志の結合を形成していることを示した。

ここで、提案されているアルカリ金属ゲッタリングモデルによれば、 SiO_2 ネットワーク中に存在するリンにより供給された非架橋酸素が、ゲッタリングサイトとして作用する。従って、イオン注入したリンは、ガラス中で酸化している方が、高いゲッタリング効果を期待できると考えられる。本研究では、注入したリンを酸化させる目的から、リンの注入に続き、酸素のイオン注入を行った。その結果、注入したリンは酸化され、この層によるナトリウムのゲッタリング効果は著しく増強された。

一方、本研究では、アルカリを含むガラス系 ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系、 $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ 系) にもリンを注入し、注入したリンの化学結合状態を評価した。その結果、リンの酸化状態がガラス組成に強く依存することが判明した。このガラス組成の効果を次のようにまとめた。

- a) 酸化能は、 Na_2O の含有率が高いほど大きい。
- b) 酸化能は、 SiO_2 あるいは Na_2O の一部を CaO に置換することで抑制される。

a) は、既に報告されている「イオン注入によるアルカリ金属の選択損失効果」あるいは「イオン注入によるアルカリ金属の損失とこれに続く非架橋酸素の縮重合反応」を考慮

したモデルにより解釈できる。イオン注入によりアルカリ金属が選択的に除去されると、化学的に活性なパーオキシ結合あるいは酸素のダングリングボンドの形成が予想される。さらに、空間的に近接した2個の非架橋酸素が縮重合反応を起こした場合、ガラスネットワークを形成する1個の架橋酸素とネットワークから解離した1個の酸素の放出とが起こる。結局、酸素のダングリングボンド、パーオキシ結合、あるいは縮重合反応によって供給された酸素が、注入したリンを酸化させたものと推察した。

ここで、イオン注入によるアルカリ金属の損失領域は、イオンの侵入深さにほぼ対応している。従って、注入したリンの酸化状態数は、アルカリ金属酸化物の含有量に比例すると考えられる。

一方、b) について、 D_{Na} の自己拡散係数 (D_{Na}) に対するアルカリ土類金属酸化物の効果により説明を試みた。 $SiO_2-CaO-Na_2O$ 系のガラスにおいて、 Na_2O 含有率を一定とした場合、 D_{Na} は CaO 含有率の増加につれて減少することが報告されている。 CaO の効果により D_{Na} が減少すれば、イオンビーム照射によるガラス表層の Na 損失が抑制され则认为られる。その結果、リンと反応し得る酸素の供給量が CaO 含有率の増加に伴い減少したと解釈した。

3) イオン注入によるシリカガラス表面の平坦化

本研究において、半導体製造に用いられるフォトマスクと同等の研磨を施したシリカガラス表面を詳しく観察した結果、研磨時に形成されたと考えられる無数の微細な線状傷を確認した。さらに、これらの傷がイオンビームの照射により消失することを発見した。

本研究では、イオンビーム平坦化効率の定量化とメカニズムの解明を目的として、矩形溝を形成したシリカガラスに種々の条件でイオンビームを照射し、溝の断面形状の変化を詳しく調べた。

本研究により、以下の知見を得た。平坦化はドーズ、イオンの質量に強く依存し、これらの増加に伴う顕著な平坦度の向上が認められた。また、加速エネルギーに関して、注入イオンの投影飛程と矩形溝の深さとが一致したとき、平坦化効率は極大を示した。一方、本実験の範囲内で、基板温度、ドーズレートの変化による影響は僅かであった。これらの結果は、本実験における平坦化が、イオンビームによる基板の平均的溫度上昇ではなく、イオンと固体の相互作用、特に核的エネルギー付与 (nuclear energy deposition) に基づくことを示唆している。

一般に、物質を加熱した場合、表面形状は、その系の表面エネルギーを縮小する方向に変化する。このときの質量輸送は、粘性流動、蒸発・蒸着、体拡散、表面拡散といった4種の機構の和で表される。本研究では、種々の条件でイオンビームを照射した試料の溝形状の変化を、上記4種の質量輸送機構に基いたモデル計算により実験データにフィットさせ、支配的な輸送機構を検討した。これらのモデルのうち、粘性流動と蒸発・蒸着モデルによるフィッティングが実験データとよい一致を示した。さらに、イオンの照射下で、蒸発・蒸着モデルで記述できるような現象が実現するとは考えにくいことから、本実験における平坦化の支配的な質量輸送機構はイオンビームにより誘起された粘性流動であると推察した。

謝辞

本論文をまとめるにあたり、懇切なる御指導を戴いた筑波大学 新井敏弘教授、大成誠之助教授、升田公三教授、田崎明教授に感謝致します。

また、本研究に関し、有益な御助言を戴いた名古屋工業大学 細野秀雄助教授に感謝致します。

本研究を進めるにあたり、有益な御助言と激励を戴いた日本板硝子㈱ 筑波研究所 小泉健所長、山下建主席研究員補（現光事業部主席技師）、楠田幸久主任研究員に感謝致します。

最後に、本研究に関し、終始御指導戴いた田中修平主幹研究員、田上高志主任研究員に感謝致します。

本論文は、通商産業省工業技術院の大型工業技術研究開発制度に基き実施されている「超先端加工システムの研究開発」の中の一環として、新エネルギー・産業技術総合開発機構から超先端加工システム技術研究組合への委託事業により得られた成果の内容を含むものである。