

修士論文

題目

照射イオンが 4H-SiC の隆起現象に及ぼす影響

The influence of irradiated ions
on swelling phenomenon of 4H-SiC

指導教員

百田佐多生

報告者

大川泰生

令和 8 年 2 月 18 日

高知工科大学大学院

工学研究科基盤工学専攻 理工学コース

目次

1. 序論.....	4
背景.....	4
1.1 SiC の現状.....	4
1.2 隆起現象とその実用的可能性.....	4
1.3 先行研究.....	4
1.4 研究目的.....	6
2. 原理.....	6
2.1 イオンビーム照射による表面隆起のメカニズム.....	6
2.2 イオンビームによる非晶質化モデル.....	6
3. 装置・器具.....	9
3.1 イオンビーム装置.....	9
3.2 段差測定器.....	9
4. 実験・測定方法.....	10
4.1 試料作成.....	10
4.2 照射条件.....	11
4.3 SRIM による照射効果のシミュレーション.....	11
5. 結果.....	12
5.1 隆起高さの照射量依存性.....	12
5.2 隆起高さのドーズ依存性.....	13
5.3 モデル関数によるドーズ依存性の解析.....	13
6. 考察.....	15
6.1 非晶質化と隆起現象の関係.....	16
6.2 点欠陥と隆起現象の関係.....	16
6.3 照射イオン種が隆起現象に及ぼす影響.....	17
7. 結論.....	18
謝辞.....	19
参考文献.....	19
付録.....	20
1. 本研究で用いた実測値・解析値.....	20
1.1 Ar 照射による隆起高さの照射量依存性.....	20
1.2 O 照射による隆起高さの照射量依存性.....	21
1.3 C 照射による隆起高さの照射量依存性.....	21
1.4 照射量のドーズ換算値.....	22
1.5 DI モデルによるフィッティング結果.....	22

1.6 DI/DS モデルによるフィッティング結果	23
1.7 DI/DS+DI'モデルによるフィッティング結果.....	23
2. 本研究で用いたイオンビーム装置の詳細.....	23
2.1 イオン生成系.....	23
2.2 分析系.....	24
2.3 照射系.....	25
3. 照射量のドーズへの換算方法.....	26
4. 不純物注入効果とスパッタリングの影響.....	27
5. イオン種と飽和隆起高さ H_{sat} との相関	28

1. 序論

背景

イオンビームは、(固体)物質と衝突する事で、その運動エネルギーの一部が固体原子の原子核、または電子に付与される事によって様々な作用を生み、産業界で利用されている。例えば、イオンのエネルギーが数十 eV~100eV 程度であれば表面付着による薄膜形成として、数 keV では固体表面から原子を弾き出すスパッタリングとして、数百 keV では半導体製造に不可欠なイオン注入として、数 MeV では RBS/c 測定のような物質の分析として利用される^[1]。つまり、イオンビームと固体材料との相互作用は、多様な応用的側面を有している。こうしたイオンビーム技術は、固体材料の種類や照射温度によらず適用可能であり、その照射効果はイオンの照射量やエネルギーを変化させる事で制御可能である。

本研究では、イオンビーム照射による材料表面の隆起現象^[2-4]に着目し、その定量的な理解を試みた。これにより、イオンビームによる隆起現象が新たな加工技術として確立する事が期待できる。

1.1 SiC の現状

炭化ケイ素(SiC)は、半導体産業で従来利用されてきたシリコン(Si)よりも熱伝導率やバンドギャップにおいて優れており、パワー半導体としての実用化が進んでいる。その上、優れた耐熱性と低放射化の特性故に、核融合炉の材料として注目を集めている^[5-7]。

その一方で、SiC は Si よりも高硬度であり化学的に安定でもあるため複雑な表面加工技術には更なる研究開発の余地がある。

1.2 隆起現象とその実用的可能性

本研究室では、イオンビーム照射による隆起現象を SiC に適用する事で、SiC の新たな表面加工法の実現を目標としている。将来的に、隆起現象が材料加工技術の一つとして確立されれば、ナノインプリント技術^[8]における金型としてのナノモールドや、特徴的な微細構造を有する MEMS や NEMS^[9]の製造において、簡易でより微細な加工を提供できる可能性がある。

1.3 先行研究

SiC の隆起現象について、イオンの照射量や飛程による隆起高さの系統的な変化は、Ar イオンを用いた先行研究により明らかになっている^[10,11]。図 1 は、4H-N SiC に Ar イ

オンを照射した際の隆起高さの照射量依存性のグラフである。隆起高さは、Ar イオンの照射量と共に単調増加し、やがて飽和に至る。また、照射量が同じでもイオンの侵入深さである(投影)飛程 R_p の増大に伴い、隆起高さは高くなる事も分かっている。これらの詳細は 2.1 で述べる。

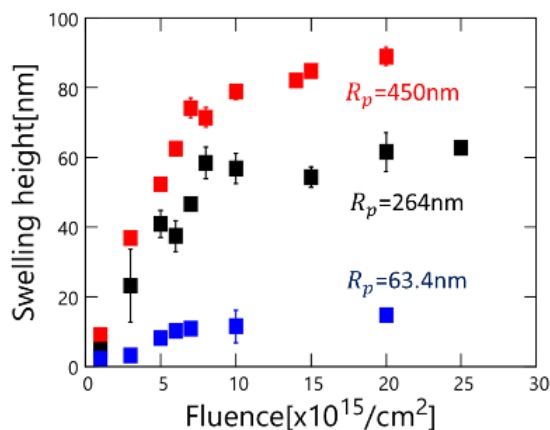


図 1. 4H-SiC の隆起高さに関する照射量・飛程依存性^[11]

一方で、イオンビーム照射によって材料表面が隆起する要因は、その内部で結晶の崩壊、つまり非晶質化が発生しているためであると考えられている。図 2 のように、イオンビームによる非晶質化は様々な式でモデル化されており、材料ごとに適切なモデルが異なる事が分かっている^[12]。本研究室では、隆起現象の定量的な理解にあたり、照射量や飛程から隆起高さの予測式を経験的に導出していた^[10,11]が、図 1, 2 を見比べると、非晶質化モデルと隆起高さの振る舞いには相似性が窺い知れる。

よって、非晶質化の観点から隆起現象を説明する事で、この現象をより深く理解する事ができ、その更なる応用に繋がる可能性がある。

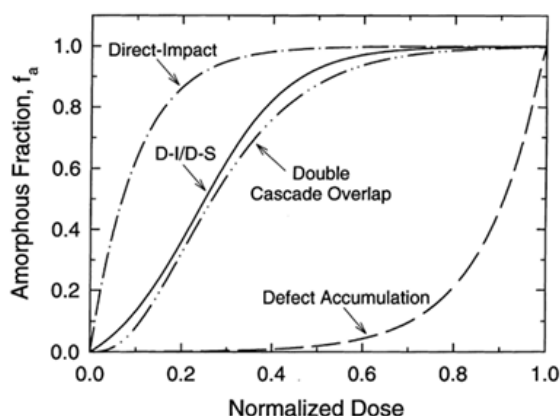


図 2. アモルファス率の照射量依存性を表す様々な非晶質化モデル^[12]

1.4 研究目的

イオンビーム照射による SiC の隆起現象について、照射効果に基づく新たな発見・理解を目指し、以下の2点を本研究の目的とした。

- ①照射量・飛程を同程度にした場合のイオン種の変化による SiC の隆起現象への影響
- ②非晶質化モデルによる隆起現象の定量化(特に隆起高さの数式化)

2. 原理

2.1 イオンビーム照射による表面隆起のメカニズム

図3のように、イオンが照射されると格子間に原子やイオンが入りこむ事で欠陥が生じ、そして結合距離が変化する事で照射部の体積が膨張、つまり表面が隆起する。図3において、材料表面からイオンの停止位置までの深さが(投影)飛程であり、これは欠陥の生成範囲を決定づけるため、図1のように飛程と隆起高さには単調増加の関係性がある事が分かっている。また、イオンの照射量が増加すると、必然的に材料原子がその格子位置から弾き出されやすくなるため欠陥密度は増大し、それに伴い表面は隆起する。やがて、照射領域において欠陥密度が飽和、つまり非晶質化する事で隆起高さは飽和(飽和隆起高さ H_{sat})に至るというメカニズム^[13]である。

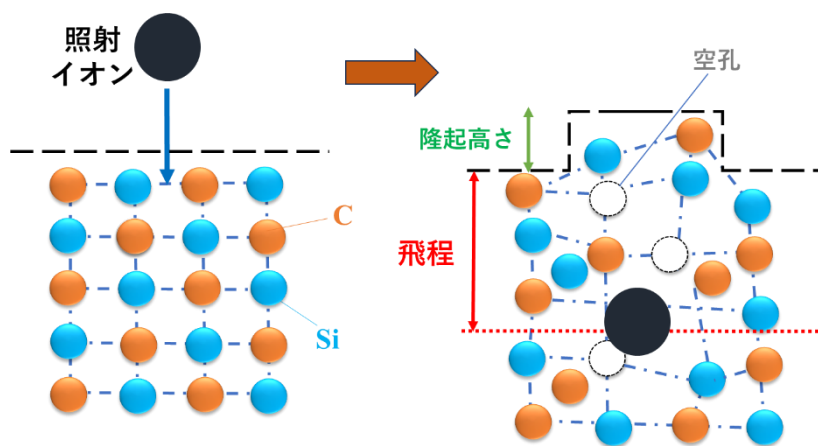


図3. イオンビーム照射による隆起現象の模式図

このように欠陥生成と隆起現象は密接に関わっているため、非晶質化モデルの観点から隆起現象の理解を試みるのは至極自然な考え方と言える。

2.2 イオンビームによる非晶質化モデル

イオンビーム照射によって材料が非晶質化するにあたり、主に図4のような2つのプ

ロセス^[12]が存在する。

DI(直接衝突)型:結晶領域にイオンが衝突するとその領域のみが非晶質化
 DS(欠陥誘発)型:非晶質に囲まれた結晶領域がそれらに誘発されて非晶質化

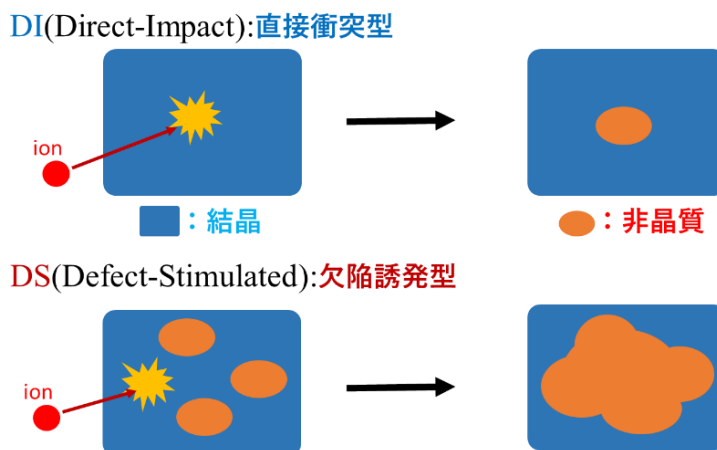


図 4. 2つの非晶質化プロセスの模式図

この2つのプロセスを組み合わせる事で様々な非晶質化モデルが得られる。本研究では、以下の3つのモデルを用いて隆起高さの解析を行った。

①DI モデル

直接衝突(DI)型のプロセスのみを通して非晶質化が生じるという、最も単純な非晶質化モデル^[14]。アモルファス率 f_a は以下の(1)式で表され、図5がそのグラフである。

$$f_a = 1 - \exp(-\sigma_a x) \quad (1)$$

σ_a :非晶質化断面積^[12,14], x :照射量

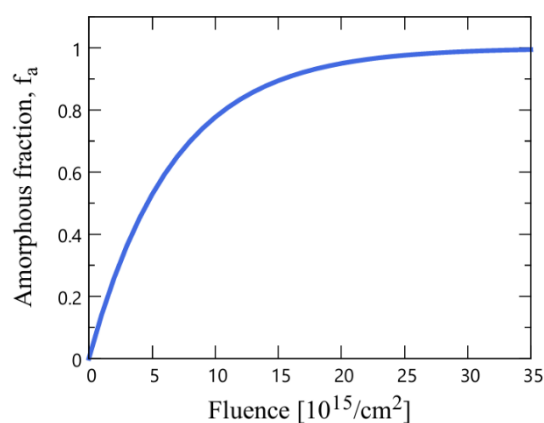


図 5. DI モデルによるアモルファス率の照射量依存性

②DI/DS モデル

直接衝突(DI)型と欠陥誘発(DS)型、2つのプロセスを通して非晶質化が生じる

モデル^[15]。アモルファス率 f_a は(2)式で表される。

$$f_a = 1 - \frac{\sigma_a + \sigma_s}{\sigma_s + \sigma_a \exp\{(\sigma_a + \sigma_s)x\}} \quad (2)$$

σ_a : 直接衝突型(DI)の非晶質化断面積

σ_s : 欠陥誘発型(DS)の非晶質化断面積

③DI/DS+DI'モデル

(3)式のように、DI/DSによる非晶質部(欠陥クラスター)と、イオンの直接衝突(DI')による点欠陥(局所的欠陥)から構成されるモデル^[16]。

非晶質化が生じていない(結晶)領域において、点欠陥が生成されると仮定している。図6は、②と③のグラフを重ねたものである。

$$f_a = 1 - \underbrace{\frac{\sigma_a + \sigma_s}{\sigma_s + \sigma_a \exp\{(\sigma_a + \sigma_s)x\}}}_{\text{DI/DS(非晶質)}} + \underbrace{f_c^{sat} \{1 - \exp(-Bx)\}}_{\text{DI'(点欠陥)}} (1 - f_a) \quad (3)$$

f_c^{sat} : 点欠陥の飽和率, B : 点欠陥の再結合率

(σ_a, σ_s は②と同様)

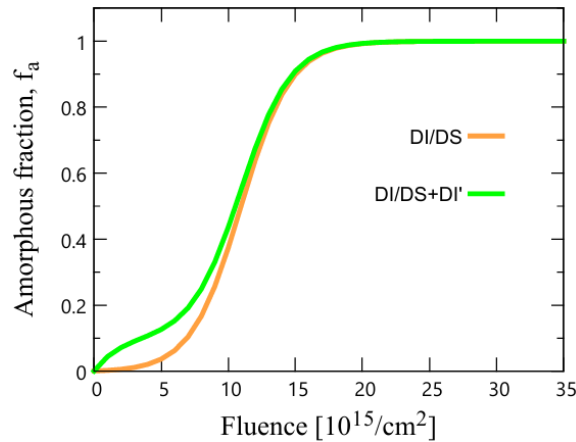


図6. 各非晶質モデルによるアモルファス率の照射量依存性

②と③のモデルは、それぞれDI/DSモデルの原型と拡張型であり、多くの先行研究にてSiCなどのアモルファス率を記述するモデルとして報告されている^[17-21]ため、本研究の解析で採用した。先述の通り、③(拡張型)のモデルでは点欠陥の割合が加味されているため、図6において、低照射領域でのアモルファス率が(原型の)DI/DSモデルとは異なる。本研究では、この2つのモデルによる解析結果を比較する事で、点欠陥が隆起現象に影響を及ぼすかどうかを検証した。

3. 装置・器具

3.1 イオンビーム装置

本研究では、高知工科大学に設置された多価重イオンビーム装置(図 7)を用いて SiC への照射実験を実施した。本装置では、多種類の気体元素をイオン化する事ができ、引き出し電圧と加速電圧により、最大 100kV 程度までイオンに印加する事が可能である。

本装置は、ビーム上流側からイオン生成系、分析系、照射系の 3 つから構成されており、それぞれの機能は付録に記す。

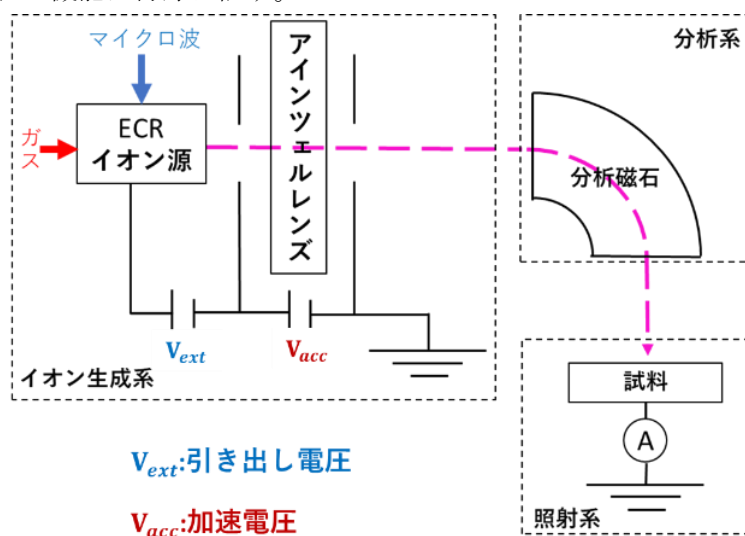


図 7. 多価重イオンビーム照射装置

3.2 段差測定器

触針式の段差計 Alpha-step IQ^[22](KLA Tencor 社)を用いて、イオンビーム照射された SiC の段差構造を測定し、隆起高さを求めた。まず、図 8 のように段差計のプローブを x 方向に走査させる事で図 9 のような段差構造を得た。そして段差計による自動測定により隆起高さを求めた。

サンプル 1 枚につき 8 か所以上で隆起高さを測定し、その平均値をサンプルの隆起高さ、標準偏差をその誤差とした。本研究での段差測定の内容は表 1 の通りである。

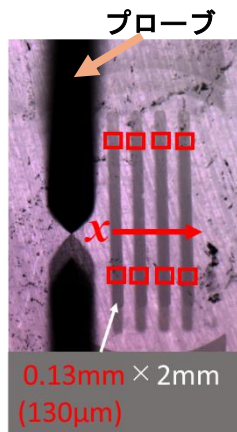


図 8. 段差測定時の様子
(□は典型的な測定箇所)

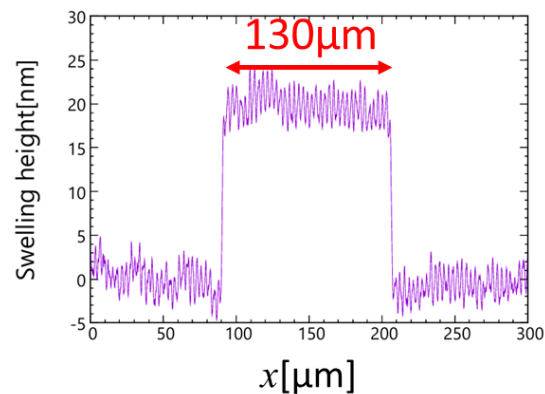


図 9. 186keV の O^{3+} が照射された 4H-SiC の
段差構造(照射量: $7 \times 10^{15} \text{ ion/cm}^2$)

Speed [mm/sec]	0.05
Length [mm]	0.2 or 0.3
Profile	Step Up/Down
Range [μm]	2.5
Style Force [mg]	5.0

表 1. 触針式段差計 Alpha-step IQ による段差構造の測定条件

4. 実験・測定方法

4.1 試料作成

CREE 社製の 4H-N SiC ウエハ(結晶方向<0001>)を、ダイヤモンドペン(オグラ宝石精機工業株式会社製)を用いて 1cm×1cm サイズに切断した。

そして、以下の手順で試料にエッチング処理を施した。

- (1)濃度 18%の BHF 溶液に試料を 90 秒間浸して、表面の酸化膜を除去
- (2)純水に 5 分間浸して試料を洗浄
- (3) N_2 ガスによる試料表面に付着した水滴の除去

エッチング処理後、図 10(a)で示した開口部付きのステンシルマスクを銅テープで試料に張り付けた。これにより、図 10(b)のように、ビーム照射部(焦げ茶色)と非照射部(透明色)とを分ける事ができる。

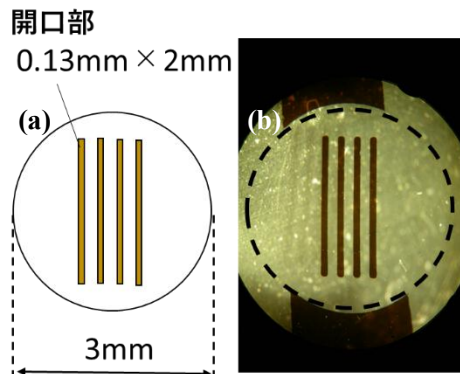


図 10. (a)ステンシルマスクの模式図, (b)照射部の光学顕微鏡写真

4.2 照射条件

本研究では、イオン種が隆起高さに及ぼす影響を調べるべく、CO₂ガス由来の O と C イオンを SiC に照射した。先行研究^[11]での Ar イオンによる隆起高さと比較するべく、照射量の範囲や各イオンの飛程が同程度となるように照射条件を設定した。照射条件を表 2 に示す。

Sample	4H-SiC		
Ion	Ar ⁴⁺	O ³⁺	C ²⁺
Energy[keV]	400	186	154
Projected Range[nm]	264		
Fluence[10 ¹⁵ ion/cm ²]	1~25	1~30	

表 2. 照射条件(ただし、Ar イオンは[11]の先行研究)

4.3 SRIM による照射効果のシミュレーション

SRIM コード^[23]により照射イオンの飛程(図 11)、及び欠陥範囲(図 12)を計算し、照射条件決定の参考とした。それぞれの結果において、表 1 の条件による各イオンの飛程や欠陥範囲が同じであることを確認した。シミュレーション条件を表 3 に示す。

Target	Ion	Total number of ion	Angle[°]	Displacement energy[eV] ^[24]	
SiC	Ar, O, C	20,000	3.4	Si:66	C:24

表 3. SRIM によるシミュレーション条件

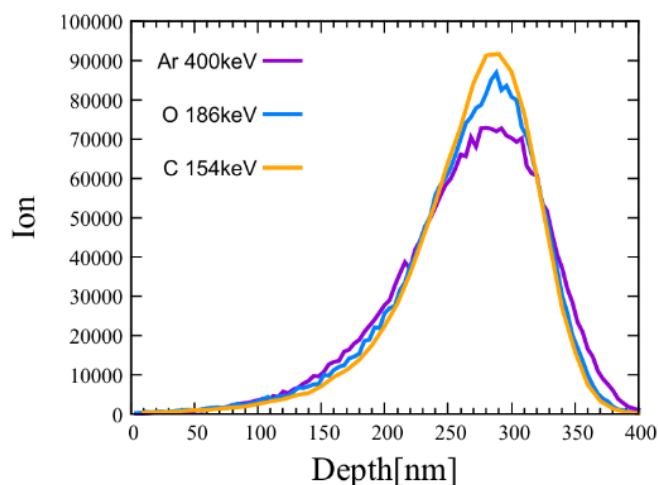


図 11. SRIM コードによる各イオンの深度分布

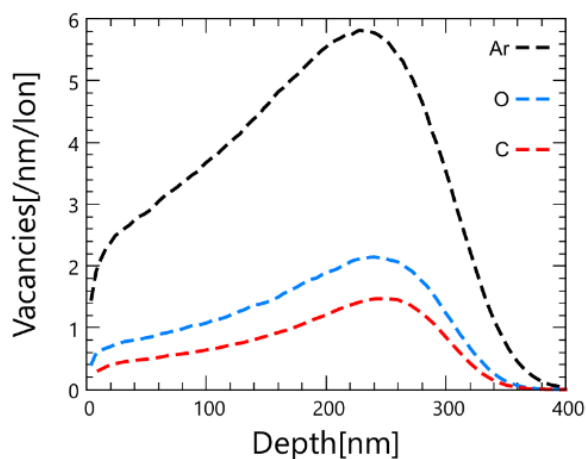


図 12. SRIM コードによる空孔の深度分布

5. 結果

5.1 隆起高さの照射量依存性

隆起高さの測定結果を図 13 に示す。Ar 照射の場合と同様に、O, C 照射でも照射量と共に隆起高さは単調増加し、やがて飽和に至る結果となった。更に、隆起現象のイオン種依存性として次の 2 点が分かった。

- ①照射量や飛程を統一しても隆起高さは異なり、イオンの原子番号 Z と共に高くなり、飽和隆起高さ H_{sat} についても同様の結果となった。
- ②イオン種ごとに隆起の照射量依存性が異なり、 Z が小さいと S 字型、 Z が大きいと指数関数型に近づく結果となった。

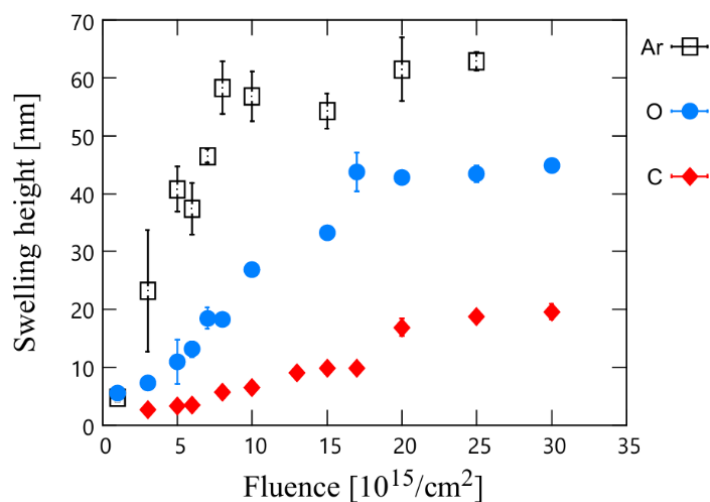


図 13. 4H-SIC での各イオン照射による隆起高さの照射量依存性

5.2 隆起高さのドーズ依存性

イオン種による照射効果の違いを考慮し、イオンの照射量[ion/cm²]を照射効果の指標となるドーズ[dpa]^[25]に変換した。図 14 にその結果を示す。

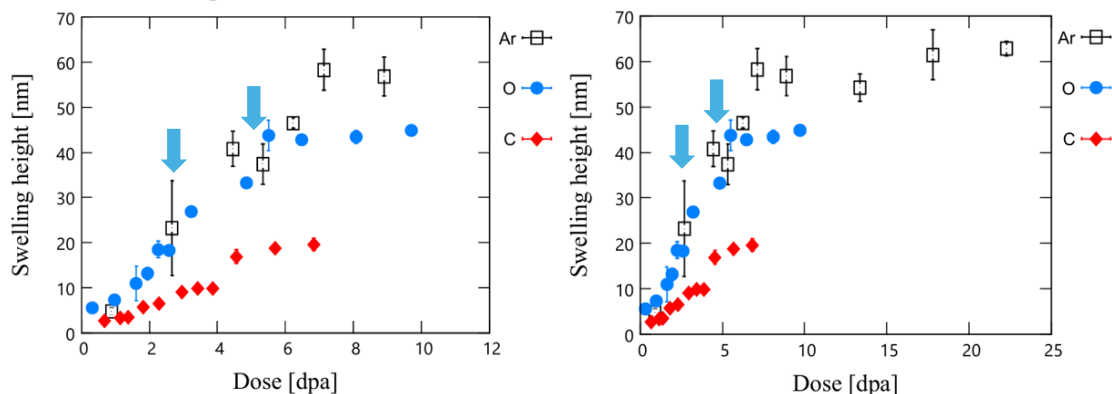


図 14. 4H-SIC での各イオン照射による隆起高さのドーズ依存性

両グラフは、ドーズ範囲が異なるだけで同じ結果である。

矢印で表示したドーズ(3, 5dpa)における隆起高さは、O 及び Ar 照射で同程度の値となったが、C 照射による隆起高さはそれらよりも明白に低い値を。

5.3 モデル関数によるドーズ依存性の解析

隆起高さ H が、飽和隆起高さ H_{sat} とアモルファス率 f_a との積で表記できると仮定し、以下の式をたてた。

$$H = H_{sat} \times f_a \quad (4)$$

f_a として(1)~(3)式を用いる事で求めた(4)式を、フィッティング関数として隆起高さの

ドーズ依存性を解析した。C 及び Ar 照射に関するフィッティング結果を図 15 に示す。

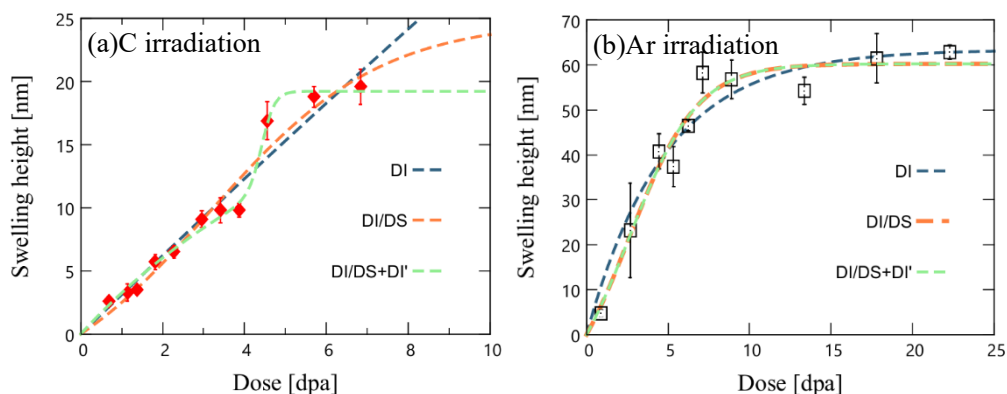


図 15. (a)C 照射、及び(b)Ar 照射による 4H-SiC での隆起高さのドーズ依存性と各モデル式によるフィッティング結果

図 15 より、C 照射については、(3)式(DI/DS+DI'モデル)を用いたフィッティング関数が、一方で Ar 照射については、どの式を用いても隆起高さの振る舞いに適しているのが窺える。

続いて、Reduced χ^2 ^[26]及び AIC(赤池情報量基準)^[27]を用いて統計的に、各モデルのフィッティング結果を評価した。Reduced χ^2 及び AIC による評価は、それぞれ図 16, 17 の通りである。

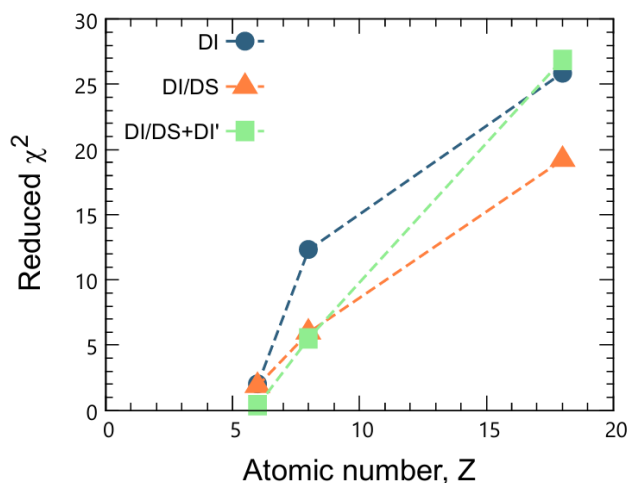


図 16. 各モデル式での Reduced χ^2

Reduced χ^2 は、残差二乗和 χ^2 と自由度から考慮されるモデル式の評価基準である。図 16 において、C 及び O 照射では DI/DS+DI'モデルが、Ar 照射では DI/DS モデルが最も隆起高さの振る舞いに適しているのが分かる。

AIC は、残差二乗和 χ^2 による実測値への当てはまりの良さと、パラメータの数によるモデルの複雑さを組み合わせた評価基準である。図 17 より、C 照射では DI/DS+DI'モデ

ルが、O 及び Ar 照射では DI/DS モデルが最も隆起高さの振る舞いに適していると分かった。

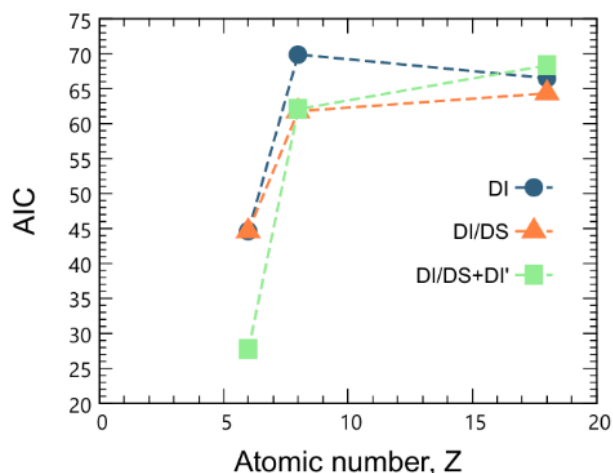


図 17. 各モデル式での AIC

図 18 は、上記 2 つの評価基準において、どのイオンの場合でも比較的適していた DI/DS+DI' モデルによるフィッティング結果を実測値と重ねたグラフである。C 及び O 照射による隆起高さの S 字型の振る舞いを良く再現しているのが一目で分かる。

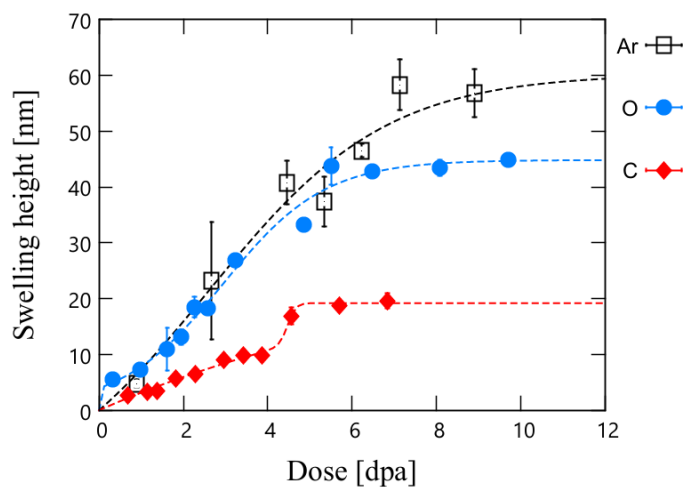


図 18. DI/DS+DI' モデルによるフィッティング結果(点線)

6. 考察

モデル式(4)を用いて、隆起高さのドーズ依存性を解析した結果、先述の通り、重いイオンほど DI/DS モデルで説明できるが、軽いイオンほど DI/DS+DI' モデルの方が適していた、つまり、Z が小さくなるにつれ点欠陥の効果が無視できなくなる結果となった。

よって、DI/DS+DI' モデルの結果を基に、非晶質部(欠陥クラスター)及び点欠陥(局所的欠陥)が隆起現象に及ぼす影響について、分けて議論を進めていく。

6.1 非晶質化と隆起現象の関係

2.2にある通り、ビーム照射による非晶質化には下記の2つのパラメータが関わってくる。ここで、断面積とは(発生)確率に対応する。

σ_a [dpa⁻¹]:DI型の断面積(=DI型非晶質化の発生確率)

σ_s [dpa⁻¹]:DS型の断面積(=DS型非晶質化の発生確率)

図19は σ_a と σ_s の値をイオン種ごとに表記したグラフである。ここから、Zが大きい(=重い)イオンほど直接衝突型の非晶質化が、Zが小さい(=軽い)イオンほど欠陥誘発型の非晶質化が発生しやすい事が分かる。

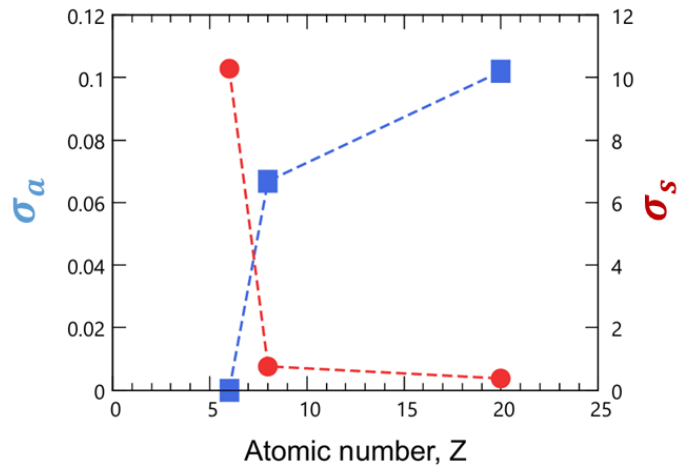


図19. DI/DS+DI'モデルにおけるイオン種ごとの σ_a (青)と σ_s (赤)

また、図20のように、 σ_s の増加に伴い隆起高さはS字型に振る舞う結果となった。

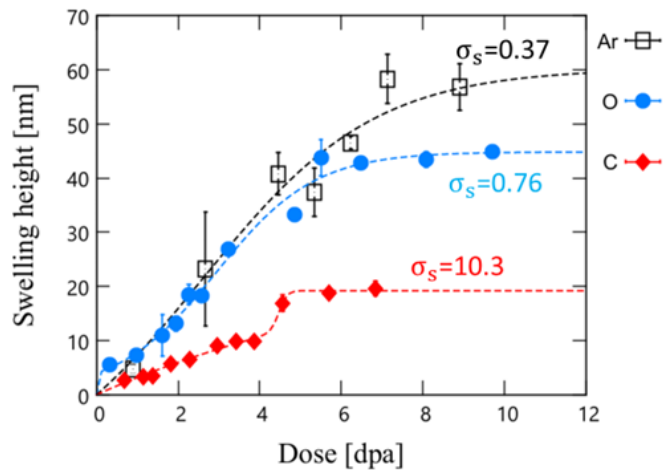


図20. 4H-SiCにおける隆起高さの照射量依存性と σ_s との関係

6.2 点欠陥と隆起現象の関係

DI/DS+DI'モデルにおける点欠陥生成について、 f_c^{sat} (点欠陥の飽和率)に着目した。図

21 は f_c^{sat} の値をイオン種ごとに表記したグラフである。ここから、重いイオンほど点欠陥を生成しにくく、軽いイオンほど点欠陥を生成しやすい結果となった。

これは、 Z が大きいほど原子核が大きく、広範囲の原子を弾き出す事ができる一方で、 Z が小さいほど原子核は小さく、局所的に原子を弾き出す事(=点欠陥生成)しかできないからであると考えられる。また、本研究において、軽いイオンほどエネルギーが小さかったため、カスケード衝突^[28]が発生しにくく、広範囲で欠陥が生成されにくかった可能性もある。

実際に、重イオン(Al_2^{2+} , Si^+ , Fe^+)が照射された 4H-SiC について当モデルを用いて解析した結果、 f_c^{sat} の値が 0.2 程度である事が先行研究^[16,19,20]で報告されており、今回の解析結果と凡そ一致している。

一方で、もう一つのパラメータ B (点欠陥の再結合率)については、有意義な結果は得られなかった。

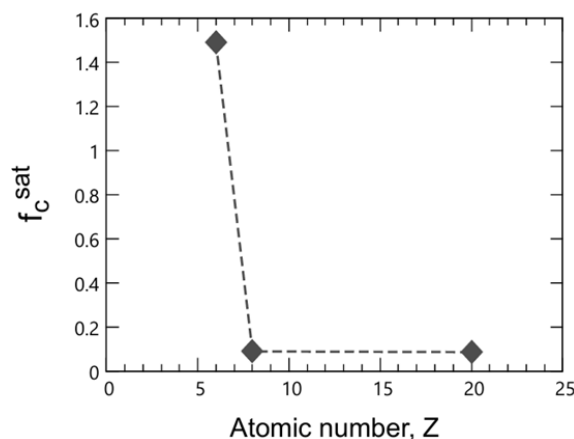


図 21. DI/DS+DI'モデルにおけるイオン種ごとの f_c^{sat}

6.3 照射イオン種が隆起現象に及ぼす影響

6.1, 6.2 を踏まえると、DI/DS+DI'モデルによる隆起現象の解析から以下の事が推察される。図 22 は、以下の内容についての模式図である。

- Z が小さい(=軽い)イオンの照射では、図 21 のように直接衝突による点欠陥(局所的欠陥)が生成されやすく、そしてそれらが集積する事で、図 19 のように欠陥誘発型の非晶質化が起こりやすい。
- 一方で Z が大きい(=重い)イオンの照射では、原子核が大きい事により、図 20 のように直接衝突による非晶質化が発生しやすい。

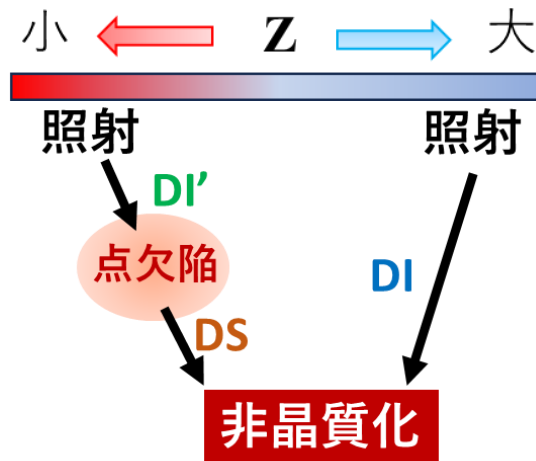


図 22. 隆起高さを指標として考察した 4H-SiC 基板の
ビーム照射による非晶質化の模式図

このように、イオン種ごとに異なる欠陥生成(非晶質化)のプロセスが、隆起現象(特に隆起高さの飽和値 H_{sat} や振る舞い)に変化をもたらすと考えられる。

一方で、隆起高さを非晶質化モデルで解析した事で、上記のようなもっともらしい非晶質化プロセスを説明できた。これはつまり、隆起高さの振る舞いから、ビームによる非晶質化を測定できる可能性を示唆している。この仮説の正当性を検証するには、Raman 分光法や RBS/c 測定などにより、SiC におけるアモルファス率のドーズ(照射量)依存性を測定する必要がある。

7. 結論

本研究では、4H-SiC の隆起現象に及ぼす照射イオン種の影響、及び非晶質化モデルによる隆起現象の定量的な理解を目的として実施した結果、以下の事が分かった。

- ① 飛程と照射量が同一の場合、イオンの原子番号 Z に伴い(飽和)隆起高さは高くなる。
- ② 隆起高さのドーズ(照射量)依存性は、軽いイオンほど S 字型に、重いイオンほど指数関数型となる。
- ①, ②の結果を基に考察を進めた結果、以下の 2 点が導出できた。
- ③ 軽いイオンほど、非晶質化に至るまでに局所的欠陥(点欠陥)の生成を伴うが、重いイオンでは一回の衝突で広範囲の原子を弾き出すため非晶質化しやすい。こうした非晶質化の違いが、イオン種ごとに隆起高さやその振る舞いが異なる原因である可能性がある。
- ④ 非晶質化モデル(DI/DS+DI'モデル)を用いる事で、隆起高さが非晶質化の新たな指標となる可能性が示唆された。(ただし、実際に SiC のアモルファス率を測定して、隆起高さの振る舞いと比較する必要がある。)

謝辞

本研究の実施に当たり、ご協力・ご助言を賜りました皆様に感謝の意を申し上げます。研究活動全般において、ご指導・ご助力を賜りました百田佐多生准教授に深謝致します。また、サンプルのエッチング処理について指南していただいた古田守教授、並びに、Alpha-step 段差計の使用にあたりご協力いただいた古田寛研究室の皆様におかれましても感謝申し上げます。最後に、本研究に携わって下さった百田研究室の皆様には感謝致します。

参考文献

- [1] L.C. Feldman, J.W. Mayer, and S.T. Picraux, “Materials Analysis by Ion Channeling: Submicron Crystallography” (Academic Press, New York, 1982).
- [2] P. K. Giri *et al.*, PHYSICAL REVIEW B 65 012110(2001)
- [3] Sosuke Kondo *et al.*, /Journal of Nuclear Materials 464 (2015) 36–42
- [4] X. Kerbirou *et al.*, 2009 J. Appl. Phys. 105 073513
- [5] Tatsuya Hinoki *et al.*, Materials Transactions, Vol. 54, No. 4 (2013) pp. 472 to 476
- [6] Y. Katoh *et al.*, /JournalofNuclearMaterials367–370(2007)659–671
- [7] L.L. Snead *et al.*, /Journal of Nuclear Materials 417 (2011) 330–339
- [8] L Jay Guo /J. Phys. D: Appl. Phys. 37 (2004) R123–R141
- [9] Jianxiong Zhu *et al.*, Micromachines 2020, 11, 7
- [10] S. Momota *et al.*, 2019 Vacuum. 170 108963
- [11] 渡辺みひろ, 令和元年度卒業論文, ”イオンビーム照射による結晶材料の隆起高さとの照射条件の関係“
- [12] W.J. Weber / Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 166-167 (2000) 98-106
- [13] 冨永 大輔, 平成 27 年度卒業論文, ” RBS-c 法による Ar ビームを照射した SiC 結晶の欠陥分布の測定”
- [14] J.F. Gibbons, 1972 *Proc. IEEE*. **60** 1062-1096
- [15] N. Hecking, K.F. Heidemann, E. te Kaat, Nucl. Instr. and Meth. B 15 (1986) 760.
- [16] Y. Zhang *et al.*, J. Appl. Phys. 91 (10) (2002).
- [17] S. MOLLet *et al.*, PHYSICAL REVIEWB84,064115 (2011)
- [18] A. Debelle *et al.*, Phys. Rev. B 90, 174112
- [19] A. Debelle *et al.*, Journal of Physics D: Applied Physics, 2010, 43 (45), pp.455408.
- [20] F. Yang *et al.*, Journal of the European Ceramic Society 41 (2021) 4429–4437
- [21] F. Gao *et al.*, PHYSICAL REVIEW B, VOLUME 63, 214106

- [22] [触針式段差計 | ARIM Japan 公式ホームページ](#) [マテリアル先端リサーチインフラ](#)
- [23] R.E. Stoller et al./Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 310 (2013) 75–80
- [24] W. Li *et al.*, AIP Advances 9, 055007 (2019).
- [25] 岩元 洋介, -PHITS イベントジェネレータのための照射損傷モデルの開発-, 核データニュース, No.104 (2013)
- [26] [Reduced chi-square](#)
- [27] [赤池の情報量規準 \(AIC\) の計算方法 | ブログ | 統計 WEB](#)
- [28] 藤本文範 小牧研一郎 “イオンビーム工学 イオン・固体相互作用編”
- [29] 坂本 麻子, 平成 14 年度修士論文, “ECR イオン源のイオン化効率の評価”
- [30] [The periodic table of the elements by WebElements](#)
- [31] [周期表 - Ptable - 属性 - 原子半径 - empirical](#)
- [32] 渡辺みひろ, 令和 3 年度修士論文, “イオンビーム照射によって引き起こされる SiC 結晶の欠陥生成と隆起現象”
- [33] Zhang, Y. et al. Ionization-induced annealing of pre-existing defects in silicon carbide. Nat. Commun. 6:8049 doi: 10.1038/ncomms9049 (2015).
- [34] Aurélien Debelle *et al.*, PHYSICAL REVIEW MATERIALS 3, 063609 (2019)
- [35] Benyagoub *et al.*, Appl. Phys. Lett. 89, 241914 2006
- [36] S. Soricul *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter 24 (2012) 125801
- [37] A. Benyagoub/Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 365 (2015) 376–379
- [38] A. Benyagoub *et al.*, J. Appl. Phys. 106, 083516 2009
- [39] Abdelbagi *et al.*, 10.3389/fnuen.2022.1034114
- [40] Heera *et al.*, J. Appl. Phys., Vol. 77, No. 7, 1 April 1995

付録

1. 本研究で用いた実測値・解析値

隆起高さのフィッティングにあたり、2 種類の解析プログラム Gnuplot 及び Python を用いた。両社で同様の結果が得られたため、1.5~1.7 については Gnuplot によるフィッティング結果のみを記す。

1.1 Ar 照射による隆起高さの照射量依存性

Fluence[10^{15} ion/cm ²]	隆起高さ [nm]	標準偏差[nm]
1	4.8	0.72
3	23.2	10.5
5	40.8	3.89

6	37.4	4.48
7	46.5	1.18
8	58.3	4.55
10	56.8	4.24
15	54.3	3.01
20	61.5	5.53
25	62.8	1.6

表 3. Ar 照射による 4H-SiC の隆起高さとその標準偏差

1.2 O 照射による隆起高さの照射量依存性

Fluence[10^{15} ion/cm ²]	隆起高さ [nm]	標準偏差[nm]
1	5.5	0.74
3	7.3	0.49
5	10.9	3.85
6	13.1	1.33
7	18.5	1.76
8	18.3	0.96
10	26.9	0.51
15	33.3	0.51
17	43.7	3.33
20	42.8	1
25	43.4	1.47
30	44.8	0.88

表 4. O 照射による 4H-SiC の隆起高さとその標準偏差

1.3 C 照射による隆起高さの照射量依存性

Fluence[10^{15} ion/cm ²]	隆起高さ [nm]	標準偏差[nm]
3	2.6	0.39
5	3.3	0.68
6	3.5	0.3
8	5.7	0.61
10	6.5	0.47
13	9.1	0.65

15	9.8	0.98
17	9.8	0.52
20	16.9	1.51
25	18.8	0.82
30	19.6	1.4

表 5. C 照射による 4H-SiC の隆起高さとその標準偏差

1.4 照射量のドーズ換算値

Fluence[ion/10 ¹⁵ /cm ²]	Dose[dpa]		
	C	O	Ar
1	0.228	0.324	0.891
3	0.684	0.972	2.673
5	1.14	1.62	4.455
6	1.368	1.944	5.346
7	1.595	2.268	6.237
8	1.824	2.592	7.128
10	2.28	3.24	8.91
13	2.964	4.206	11.580
15	3.42	4.86	13.365
17	3.876	5.508	15.143
20	4.56	6.48	17.82
25	5.7	8.1	22.275
30	6.84	9.72	26.723

表 6. イオン種ごとの照射量のドーズへの換算値

1.5 DI モデルによるフィッティング結果

Parameter	C	O	Ar
σ_a	0.00918±0.0475	0.168±0.0399	0.209±0.0331
H_{sat}	341.2±1725	60.1±8.36	63.4±3.67
Reduced χ^2	2.00818	12.3123	25.8785
AIC	44.6366592	69.91940616	66.52727036

表 7. DI モデルによるイオン種ごとのフィッティング結果

1.6 DI/DS モデルによるフィッティング結果

Parameter	C	O	Ar
σ_a	0.0871±0.01836	0.114±0.0249	0.107±0.0442
σ_s	0.390±0.2446	0.552±0.1683	0.367±0.1819
H_{sat}	24.8±6.10	45.6±2.11	60.3±2.56
Reduced χ^2	1.89561	5.96609	19.2051
AIC	44.67399359	61.7972295	64.35892262

表 8. DI/DS モデルによるイオン種ごとのフィッティング結果

1.7 DI/DS+DI'モデルによるフィッティング結果

Parameter	C	O	Ar
σ_a	1.09E-19±4.624E-17	0.0669±0.0433	0.102±0.4864
σ_s	10.3±95.78	0.762±0.2708	0.374±1.976
f_c^{sat}	1.49±1.16	0.0885±0.09012	0.0854±104.2
B	0.117±0.1063	42.1±2.727E+06	0.0799±95.86
H_{sat}	19.2±0.43	44.8±1.86	60.3±3.48
Reduced χ^2	0.372375	5.51823	26.8986
AIC	27.68040818	62.08325607	68.36282609

表 9. DI/DS+DI'モデルによるイオン種ごとのフィッティング結果

このモデルにおける各パラメータの誤差範囲は非常に大きい結果となったが、当モデルを用いた先行研究でも同様の結果^[16,17,20]が報告されており、実測値を増やせばこの問題は解消されると推定されている。

2. 本研究で用いたイオンビーム装置の詳細

本研究で使用した多価重イオンビーム照射装置は、3.1 で説明した通り、イオン生成系、分析系、照射系から構成される。それぞれの機能、及びその原理を以下に記す。

2.1 イオン生成系

本研究では、ECR(Electron Cyclotron Resonance)イオン源^[29](10GHz NANOGAN)を用いてイオンを生成した。イオン化物質(ガス)をイオン源に導入し、マイクロ波によってガスを電離する事で(陽)イオンが生成される。しかし、イオン源には電子や気体原子・分子が含まれているため、引き出し電圧を印加する事でイオンのみを引き出し、ビーム化する。

そしてアインツェルレンズによってビーム強度を調整し、加速電圧でイオンを更に加速させる。この時、高圧電源として、引き出し電圧の印加には PS/EH30P03,0-10(GLASSMAN HIGH VOLTAGE, INC)を、加速電圧の印加には HV α -30K2N/100 (GLASSMAN HIGH VOLTAGE, INC)を用いた。

引き出し電圧と加速電圧の合計を V [kV] とすると、イオンの運動エネルギー E [keV] は以下の(5)式で表される。

$$E = qV \quad (5)$$

q :価数, V : $V_{ext}+V_{acc}$ [kV]

2.2 分析系

イオン生成系で生成・加速されたイオンには目的のイオン以外も含まれているため扇型分析磁石によって目的のイオンのみを選択(分析)し、照射系へと輸送した。この時、分析磁石内で磁場を発生させてイオンを偏向させるのだが、イオン種やその価数が異なればローレンツ力による軌道半径は異なるため、図 23 のように分析磁石のすぐ下流側にスリットを設ける事で、イオンの分析を実現した。

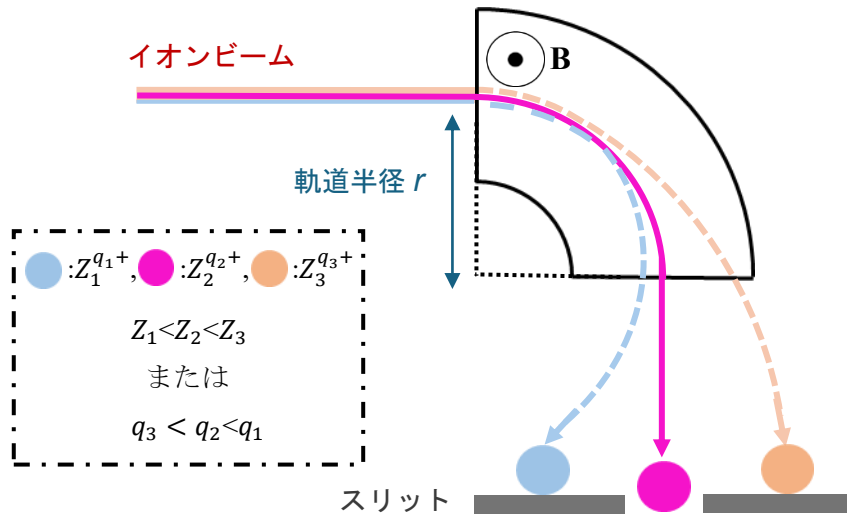


図 23. 分析磁石によるイオン分析の模式図(上記の r は、スリットを通過したイオンの軌道半径である。)

ここで、イオンの軌道半径 r は、ローレンツ力を向心力とする運動方程式から以下の(6)式で表される。

$$r = \sqrt{\frac{A}{q}} \cdot \sqrt{\frac{2MV}{eB^2}} \quad (6)$$

A :イオンの質量数, M :原子質量単位[kg]. V :加速電圧($V_{ext}+V_{acc}$)[kV]

q :イオンの価数, e :素電荷[C], B :磁束密度[T]

すると、 $\sqrt{\frac{2MV}{eB^2}}$ の項はイオンに依らず一定であるため、 r は $\frac{A}{q}$ で決まる。故に、図 23 において、 r が分析磁石の半径と一致したイオン(桃色)のみがスリットを通過し、照射系へと輸送される。

一方で、目的のイオンよりも Z が小さい(=軽い)または価数が大きいイオンは、 r が小さくなるため水色で示した軌道を描く。逆に、目的のイオンよりも重いまたは価数が小さいイオンは、 r が大きくなるため橙色で示した軌道を描く。

2.3 照射系

目的のイオンが照射系へと輸送されると、図 24 のように試料(SiC サンプル)に照射される。照射系は以下の部分で構成されている。

- ・ コリメータ

直径 1mm の穴が開いており、これによりビーム径を決定する。

- ・ サプレッサー

ビームを試料に照射すると試料から二次電子が放出される。これにより、実際のビーム電流値よりも大きい値を測定してしまう。

よって、低圧電源(KENWOOD REGULATED DC POWER SUPPLY PA250-0.25A)によって金属板(サプレッサー)を負に帯電させる事で、二次電子の発生を抑制し、正確なビーム電流の測定を可能とする。

- ・ サンプルホルダー

試料の取り付け部分であり、5 つまで取り付ける事ができる。ビーム電流を測定するために、銅テープを用いて試料をサンプルホルダーに固定した。

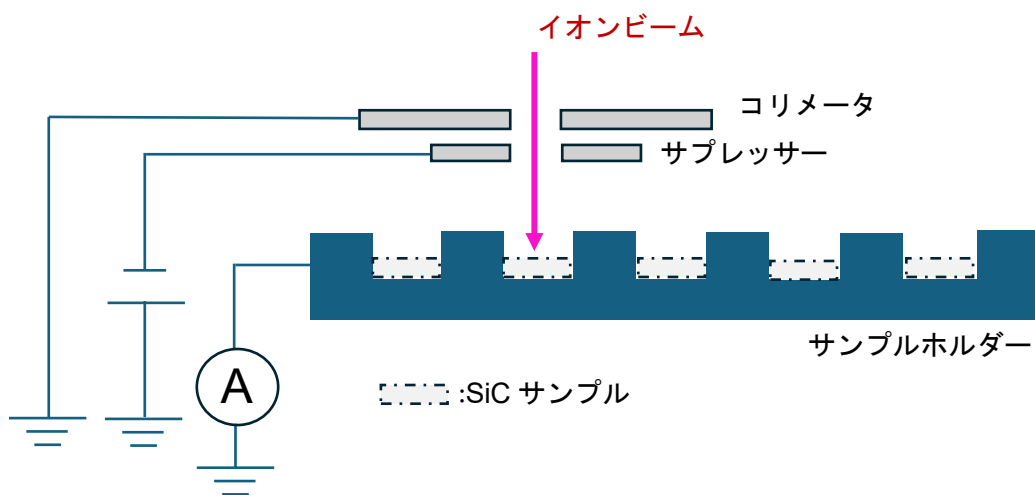


図 24. 照射系の模式図

・X-Z 軸テーブル

サンプルホルダーの固定台であり、操作パネルによる自動制御移動が可能であるため、図 25 のように、試料表面における均一なビーム照射(ラスタースキャン法)を実現できる。

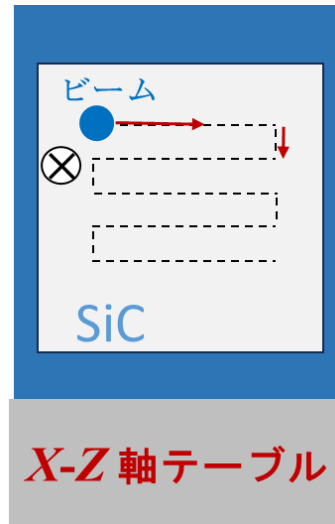


図 25. X-Z 軸テーブルを用いたラスタースキャン照射の模式図

3. 照射量のドーズへの換算方法

DPA(Displacement Per Atom)は材料原子の弾き出し回数(確率)であるため、隆起高さの振る舞いを表記する際に、 x 軸を照射量[ion/cm²]ではなくドーズ[dpa]とする事で、各イオン種による照射効果の違いが反映される。その換算方法を以下に記す。

- ①図 26 から、ダメージピーク D_p [$\Delta \cdot \text{ion}$]を求める。(SRIM)
- ② D_p を[cm \cdot ion]に換算する。
- ③ D_p を原子密度 ρ [cm³]で割ると σ が求まる。

$$\sigma = \frac{D_p}{\rho} \quad [\text{cm}^2/\text{ion}]$$

- ④照射量 n [ion/cm²]に σ を掛ける事でドーズ[dpa]に換算できる。

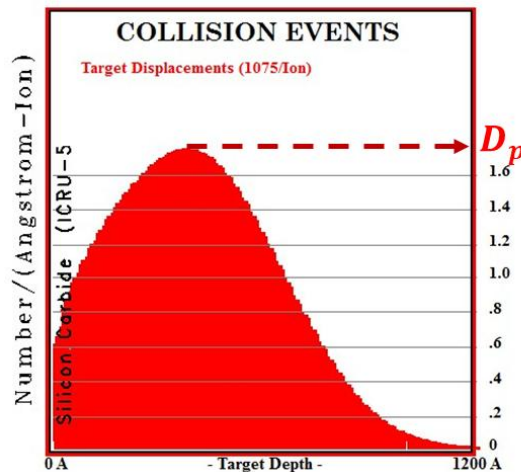


図 26. SRIM による、ビーム照射された SiC における弾き出し原子数の深度分布

4. 不純物注入効果とスパッタリングの影響

イオンビームによる照射効果には欠陥生成以外にも不純物注入効果とスパッタリングが存在する。前者はイオンという不純物が材料に注入されると、その体積分だけ膨張するという考え方である。後者は、背景で述べた通り材料原子の弾き出し、つまり表面を削り出す事である。これらが隆起高さに及ぼす影響を調べた。

まず不純物注入効果については、今回照射したイオンのイオン半径^[30,31]から各々1個当たりの体積を求め、照射した個数分の体積だけ膨張すると仮定して隆起高さを求めた。

スパッタリングについては、SRIM シミュレーションにより、イオン1個あたりの弾き出し原子数を計算し、そこに照射量などを加味してイオンが削った深さを求めた。

今回は高照射量($25 \times 10^{15} \text{ ion/cm}^2$)での不純物注入による隆起高さ、及びスパッタリングによる掘削深さを求めた。図 27 にこれらの計算結果を示す。

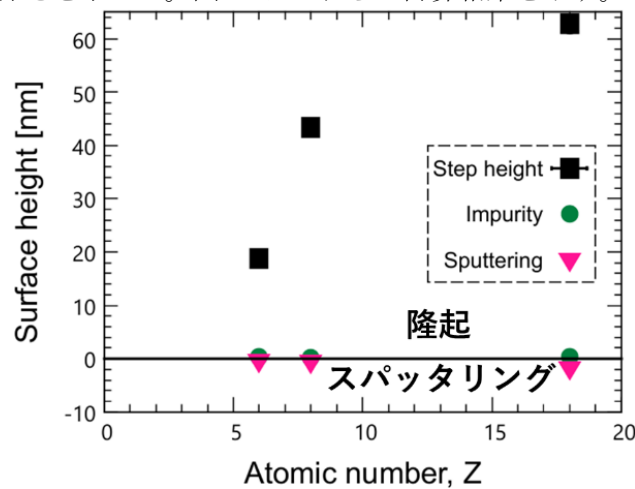


図 27. イオン種ごとの高照射量($25 \times 10^{15} \text{ ion/cm}^2$)での隆起高さ(H_{sat})、及び不純物注入効果とスパッタリングの影響

図 27 から、不純物注入効果とスパッタリングの影響は隆起高さに対して無視できるのが見て取れる。よって、隆起現象には欠陥生成が最も影響していると言える。

5. イオン種と飽和隆起高さ H_{sat} との相関

飽和隆起高さ H_{sat} が、イオンの飛程が同じであるにも関わらず異なる原因について、非晶質層の厚さと阻止能の観点から推察した。

まず、図 28 は同一の飛程・同一の高照射量で照射された SiC サンプルの RBS/c スペクトル^[32]であり、図 28 はそのスペクトルから割り出した非晶質層の厚さとこの時の隆起高さ(H_{sat})の相関図である。C 照射による非晶質層の厚さは O や Ar 照射と比べて薄く、また、非晶質層が同じ厚さの O と Ar を比べた場合、スペクトルから、層の位置が異なるのが見て取れる。

これが、飛程を同程度にした時の飽和隆起高さが異なる原因である可能性がある。

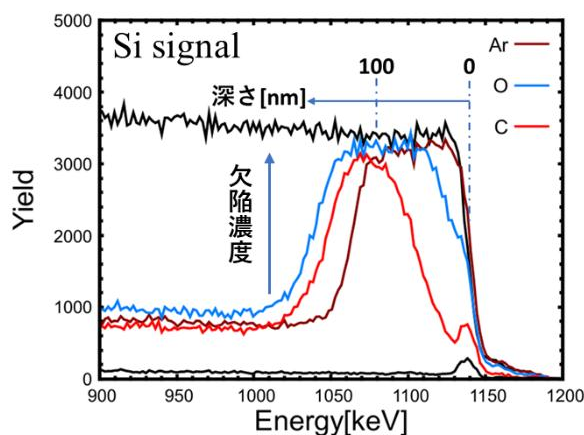


図 28. 高照射量 SiC の RBS/c スペクトル(ただしデータは[32]の先行研究)

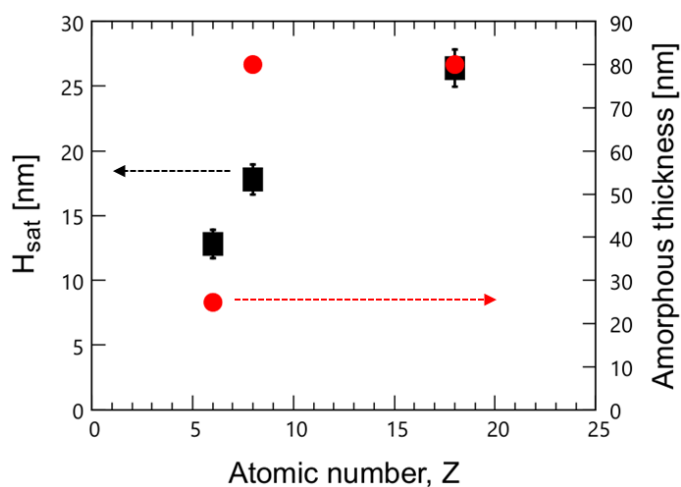


図 29. 図 28 から割り出した非晶質層の厚さと H_{sat}

次に阻止能による影響について解析した。これまで、ビーム照射による欠陥を含んだ試料(SiC)に対し、電子的阻止能(S_e)、及び核的阻止能(S_n)の比($\frac{S_e}{S_n}$)が大きいイオンを照射すると結晶性が回復する事(アニーリング)が報告されている^[33-40]。(ただし、欠陥濃度が最大となる深さ(ダメージピーク)での阻止能である。)これが、イオン種による H_{sat} の変化の原因ではないかと考えた。

そのため、本研究で照射したイオンの $\frac{S_e}{S_n}$ を SRIM によって求めた。表 10 にその結果を記す。

Ion	C	O	Ar
S_e/S_n	1.8987	1.4764	0.6857

表 10. ダメージピークでの各イオンの $\frac{S_e}{S_n}$

しかし、アニーリング効果が見られたイオンの $\frac{S_e}{S_n}$ は 100 以上であり、 $\frac{S_e}{S_n} \leq 1$ のイオン照射では欠陥生成に寄与する事が知られているため、本研究で照射したイオンにはアニーリング効果はなく、 $\frac{S_e}{S_n}$ で H_{sat} の違いを説明する事は出来ないと判断した。