

## ダメージ蓄積モデルによるチャネリングシミュレーション

青木 正彦

初めに

アメリカのオークリッジ国立研究所で開発された MARLOWE コードをイオン注入のシミュレーションに使用できることを数年前に紹介しました[1]。それ以降 4H-SiC、GaN そして Si などにおいて低ドーズで欠陥が少ないドーズ領域でのチャネリングプロファイルの解析を行ってきました[2]。注入ドーズ量が高くなると、注入イオンによってはじき出された格子間原子が結晶軸内に蓄積されるようになります。これがチャネリングを阻害する原因となります。この現象をシミュレーションによって再現するにはイオン注入によって形成された欠陥情報を保存して、その欠陥によって入射イオンが散乱される現象を扱わなければなりません。

一個のイオン入射によって数百個の格子間原子と空孔の対が形成されます。これをフレンケル対と呼んでいます。実際の解析ではすべてのフレンケル対の座標などの情報をすべて保存する必要があります。この方法は解析時間が膨大となることと、出力される欠陥データが膨大になるという課題がありました。さらに MARLOWE コード自体が古いため扱える情報量に制限がありました。そこで MARLOWE コードのダメージ蓄積モデルを改めて見直して、MARLOWE コードの制限の範囲内で解析が行えるように衝突現象を見直しました。その結果、所定のドーズ量範囲に対するチャネリングプロファイルの変化を解析することが可能となりました。

一方 Si や4H-SiC では数Åのアモルファスの酸化膜が形成されることが知られています[3]。しかし GaN 表面は結晶状態の極薄い酸化膜(0.6~1.0nm)が形成されることが NIMS および North Carolina Univ.で報告されています[4, 5]。彼らはイオンミリング法によってダメージの少ない薄片化によって 5nm 厚程度のサンプルを作成し、高分解能 STEM によって原子レベルの配列情報を報告しています。結晶構造は安定したβ型の酸化ガリウムあるいは準安定のκ型の酸化ガリウムと推定されています。

以上の背景に基づいてダメージ蓄積モデルの概要をシリコンへのボロンのチャネリング注入を例にとつて説明します。欠陥生成モデルを用いて入射エネルギーと共に欠陥生成量が増加していく挙動を紹介します。GaN 表面が結晶状態のβ型酸化ガリウムであることを仮定してシミュレーションを実施しました。ドーズ量の違いによってチャネリングプロファイルがどのように変化するかをシミュレーションした結果と、イオン注入によって生じたフレンケル対の GaN 原子数密度に対する比率の深さ分布を紹介します。

チャネリングプロファイルのドーズ依存性に関して、我々は基板表面に仮想的なアモルファス層を設定して SIMS によるチャネリングプロファイルを再現できるようにアモルファス膜厚を調整しています[6]。この仮想的なアモルファス膜によって入射イオンがどのような影響を受けるかを考察した結果を紹介します。最後にイオン注入による欠陥量がドーズの平方根に比例する現象のモデルを紹介します。

- ダメージ蓄積モデルの概要
- フレンケル対生成モデル
- $\beta$ 型酸化ガリウムと窒化ガリウムの整合性
- ドーズ量とチャネリングプロファイル
- 仮想的なアモルファス層による入射イオンへの影響の考察
- 欠陥量のドーズ平方根依存性

## ダメージ蓄積モデル

ダメージ蓄積モデルで解析するために必要な基本的なパラメータを記します。まず解析したいドーズ量 (Dose)を決めると注入面積(S)に対する入射イオン数(NI)が求められます。

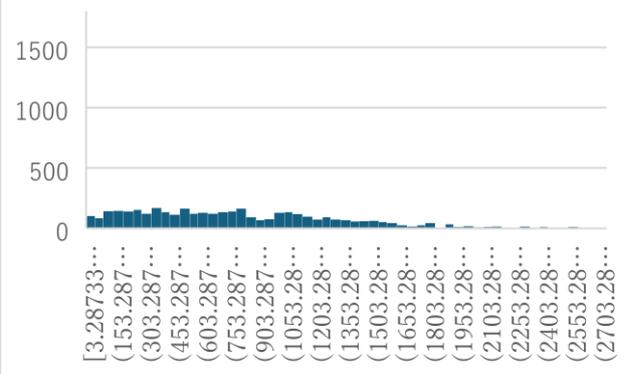
$$Dose = \frac{NI}{S}$$

例えば NI=10 となった場合を例にして計算のプロセスを説明します。欠陥のないターゲットに一個のイオンを注入して生成された格子間原子と空孔のペア、つまりフレンケル対の座標をすべて保存します。次に欠陥が存在する状態のターゲットに二個目のイオンを注入してフレンケル対の情報を保存します。これを 10 個まで繰り返します。統計精度を高めるために 10 個のイオンを注入するプロセスを1000回繰り返すと 10 000個の入射イオンによってプロファイルを求めることになります。

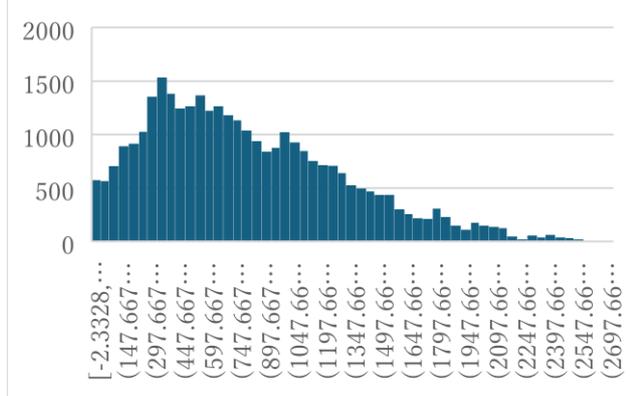
チャネリング注入プロファイルを評価して MARLOWE がダメージを解析できるかどうかを検討してみました。例題として 15 keV のボロンをシリコンにチャネリング注入した場合を取り上げて説明します。ターゲットの設定として表面に 10 Å のアモルファス膜を仮定しています。ダメージを考慮しない場合 (w/o damage)に表面から 80nm 付近に見えるブロードなピークは、表面の酸化などの影響であると推定しています。4H-SiC へのチャネリング注入を研究しているスウェーデンの王立工科大学の研究者たちも表面の酸化膜を8Åと仮定してチャネリングプロファイルの形状を再現できています[3]。

ドーズ量が高くなると入射イオンとの散乱によって結晶格子のシリコン原子がはじき出されて格子間原子となります。下の図にイオンが100個入射された場合と900個の場合に格子間シリコンの深さ方向の分布を示します。明らかに入射イオンが増加するとともに格子間原子が増加していくことがわかります。

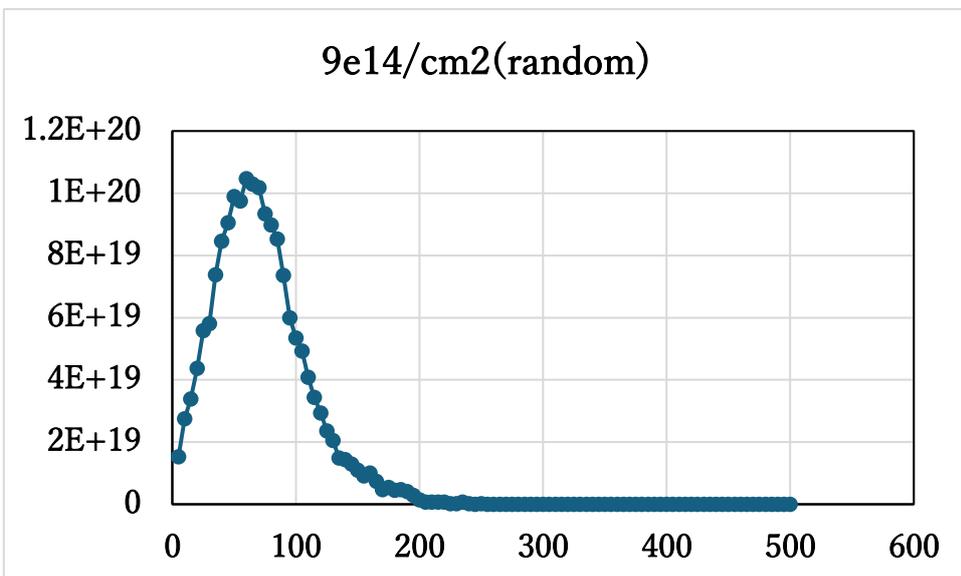
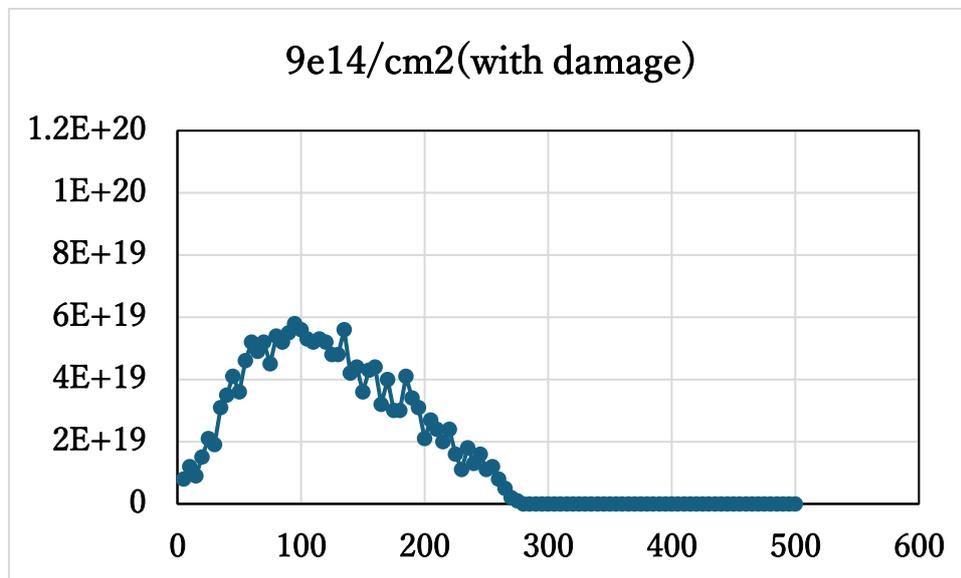
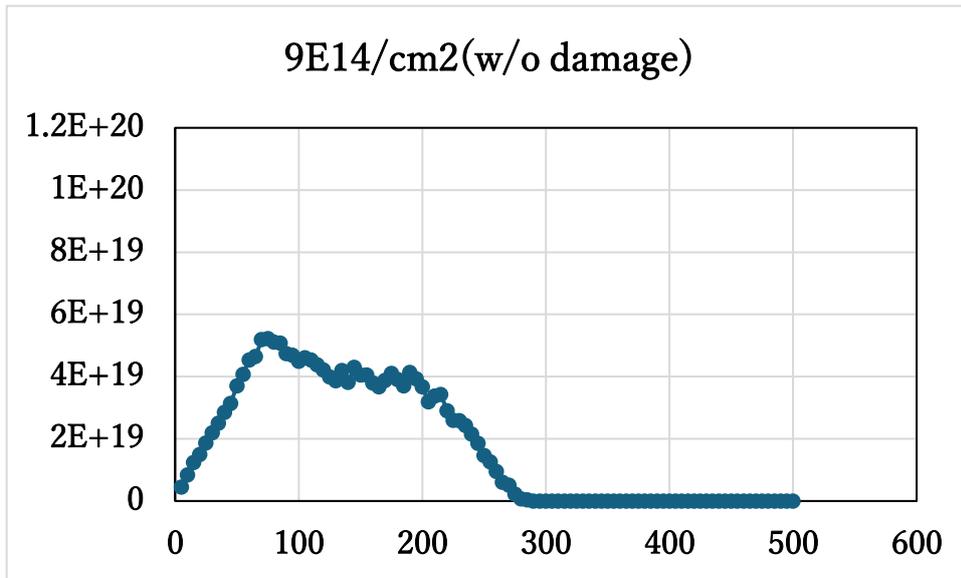
Step=100



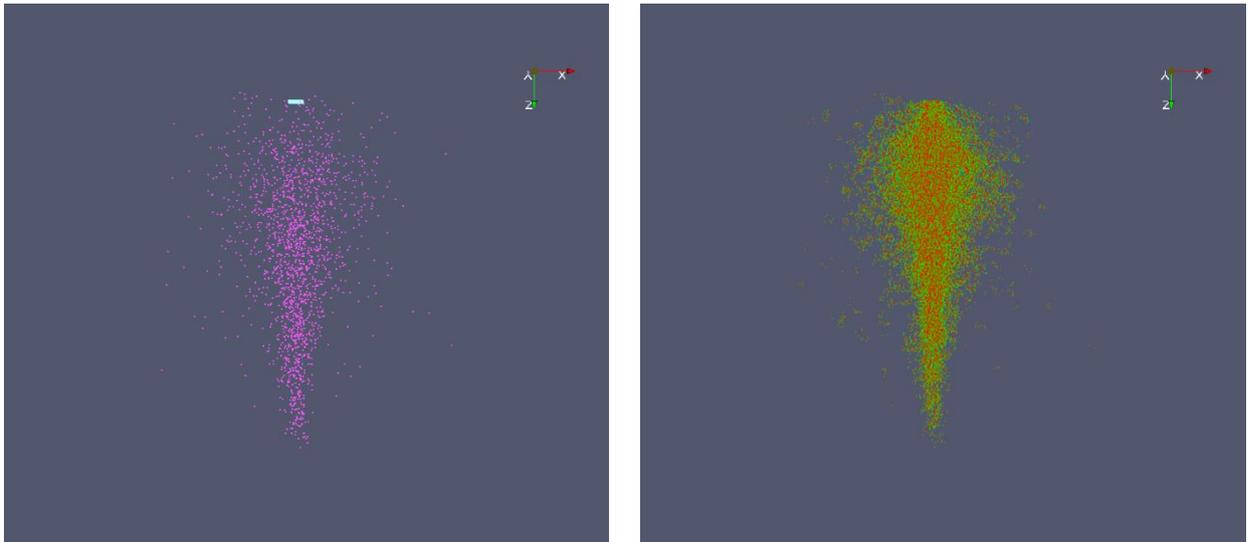
Step=900



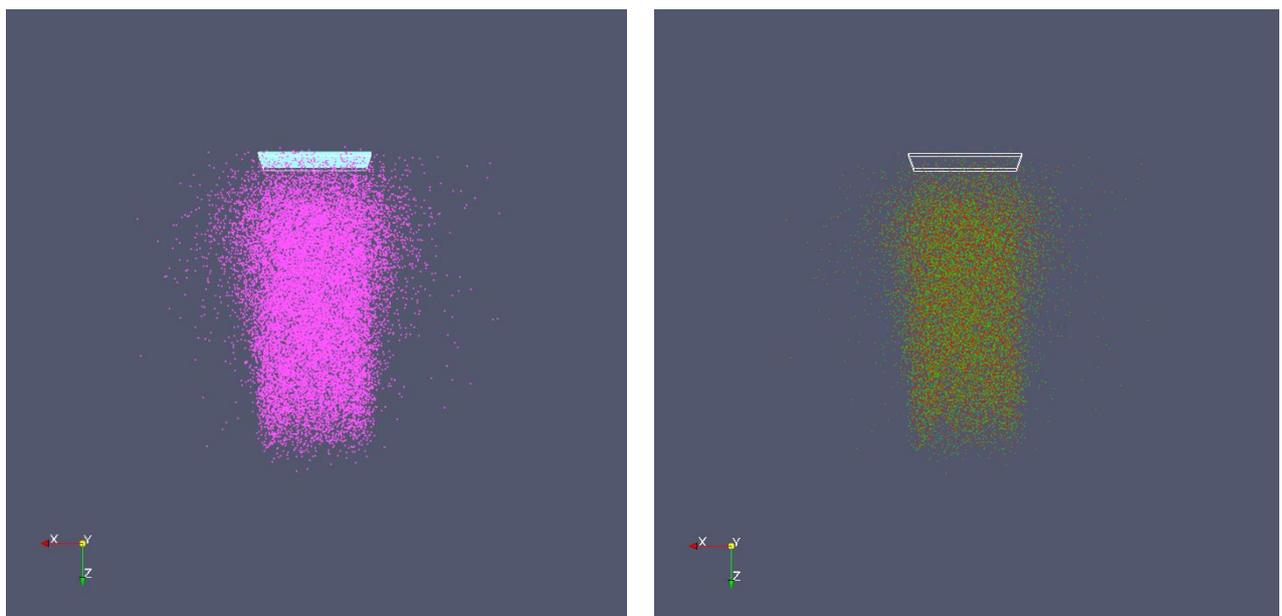
入射イオンは結晶軸に存在するようになった格子間原子によってチャネリングが阻害されます。この現象をデチャネリングと呼んでいます。この現象によって入射イオンがチャネリングの場合よりも表面側で停止することになります。この結果ドーズ量が高くなると表面のピークが高くなるとともに、深さ方向によりブロードなプロファイルになります。この現象を次の図で説明します。ダメージを考慮した場合のプロファイル (with damage) はダメージを考慮しない場合のピークが広がりブロードな形状となっています。つまり MARLOWE によって格子間原子蓄積によるデチャネリング現象が再現されていることがわかります。さらにドーズ量が高くなるとピークの位置はランダム注入の場合の値に近づきます。



イオン注入原子の深さ分布の 3 次元表示を次に示します。左側の図は入射イオンであるボロンの深さ方向の分布を示します。図に表示されているうすい青色の領域は入射イオンの分布を示しています。照射領域は 10 nm 角と設定しています。右側の図はイオン照射によって発生したフレンケル対の深さ方向の分布を示します。これらの分布の図から入射イオンもフレンケル対も水平方向に数 10nm 以上分布していることがわかります。ダメージ解析の難点は入射イオンの照射領域から遠く離れた領域からの影響を過小評価することにあります。



照射領域を 100nm 角に設定した場合のプロファイルを以下に示します。MARLOWE の開発者である Robinson は以下のような分布から中心領域の情報を抽出してダメージの解析を行うことを推奨しています。これを実施すると膨大な計算時間と出力容量の問題が生じるため現実的な方法ではありません。スペインの研究グループは照射領域を限定して照射領域からはずれるイオンを折り返してイオンの軌道を追跡して衝突現象を考慮できるように解析コードを改造しています[7]。



## フレンケル対生成モデル

NRT(Norgett-Robinson-Torrens)モデルは、放射線照射によって材料に生じる原子の弾き出し(displacements)量を予測する理論モデルです[8]。具体的には、原子の衝突による損傷(カスケード損傷)を数値的に解析する手法です。このモデルの数式表現を以下に記します。

$$Frenkel\ pairs(E_p) = \frac{0.8}{2E_d} E_D$$

$$E_D = \frac{E_p}{1 + k g(\varepsilon)}$$

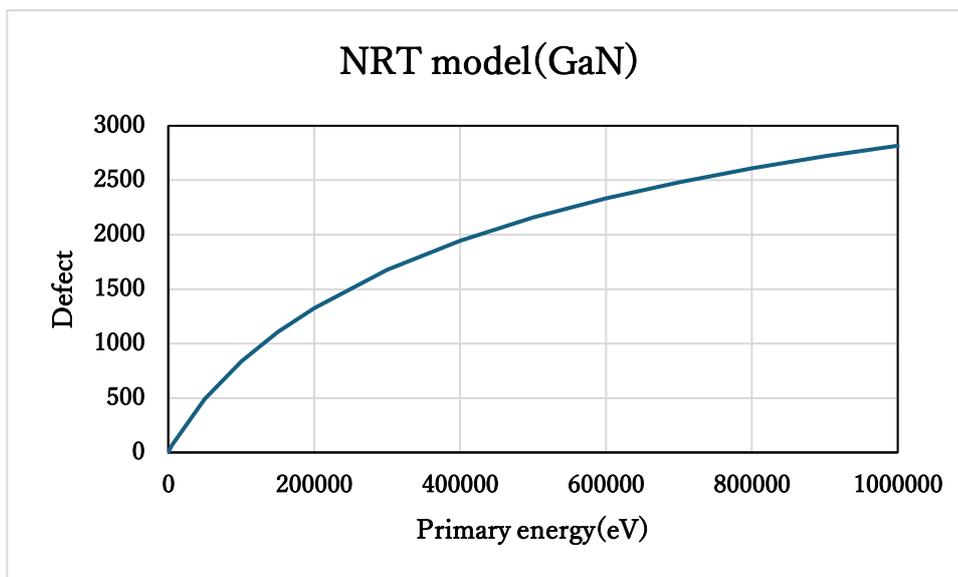
$$k = 0.1337 Z_1^{1/6} \left(\frac{Z_1}{A_1}\right)^{0.5}$$

$$\varepsilon = \frac{A_2 E_p}{(A_1 + A_2) Z_1 Z_2 e^2} a$$

$$g(\varepsilon) = 3.4008 \varepsilon^{1/6} + 0.40244 \varepsilon^{3/4} + \varepsilon$$

$$a = \left(\frac{9 \pi^2}{128}\right)^{1/3} a_0 \left(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}\right)^{-0.5}$$

ここで  $E_p$ :入射イオンエネルギー,  $E_d$ :変位エネルギー,  $Z_1$   $A_1$ :入射イオン原子番号および質量数,  $Z_2$   $A_2$ :ターゲット原子番号および質量数,  $a_0$ :ボーア半径となります。この式に基づいて Mg イオンを GaN に照射した場合に生成されるフレンケル対を求めた結果を下の図に示します。

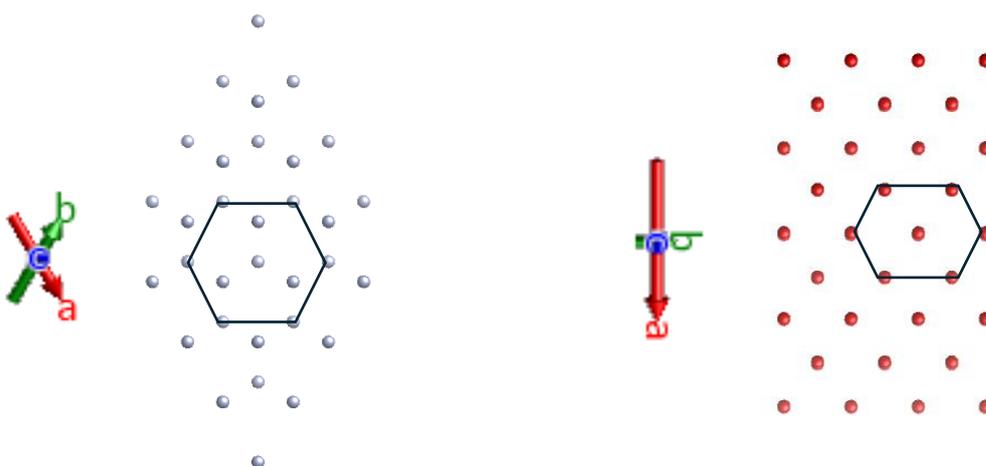


この NRT モデルによると、入射エネルギーが180keV の場合の欠陥生成率はイオン一個当たり約 1000 個となります。入射イオンを10個発生させると欠陥は 10000個となりこのデータすべてを記憶する必要があります。入射イオンを 30 個発生させると 1 回の照射プロセスで30000 個以上のデータを記憶する必要があります。MARLOWE が欠陥データを保存できる最大値は32767となっています。このため 30 個を超える入射イオンを設定するとストレージオーバーフローというエラーが発生する可能性があります。これが MARLOWE によってダメージ蓄積を計算するとエラーが起きる原因でした。これを避けるためにドーズ量と注入面積から決まる入射イオン数を制限することが必要です。とはいえ現実的な解析を行う上で、ダメージ蓄積を過小評価していることを念頭に置いておくことが必要です。

## 酸化ガリウムと窒化ガリウムの結晶整合性

GaN 結晶構造は六方晶であり、a 軸と b 軸は 3.18 Å、c 軸は 5.18 Å、a 軸および b 軸と c 軸のなす角度  $\beta$  は 90 度となります。 $\beta$  型  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  結晶構造は単斜晶であり、a 軸は 12.22 Å、b 軸は 3.04 Å、c 軸は 5.81 Å、a 軸と c 軸のなす角度  $\beta$  角は 103.82 度となります。窒化ガリウムの上に酸化ガリウムの薄膜が形成されていると仮定します。窒化ガリウムの(0001)面上に整合する  $\beta$  型酸化ガリウムは(-201)面となります[9]。

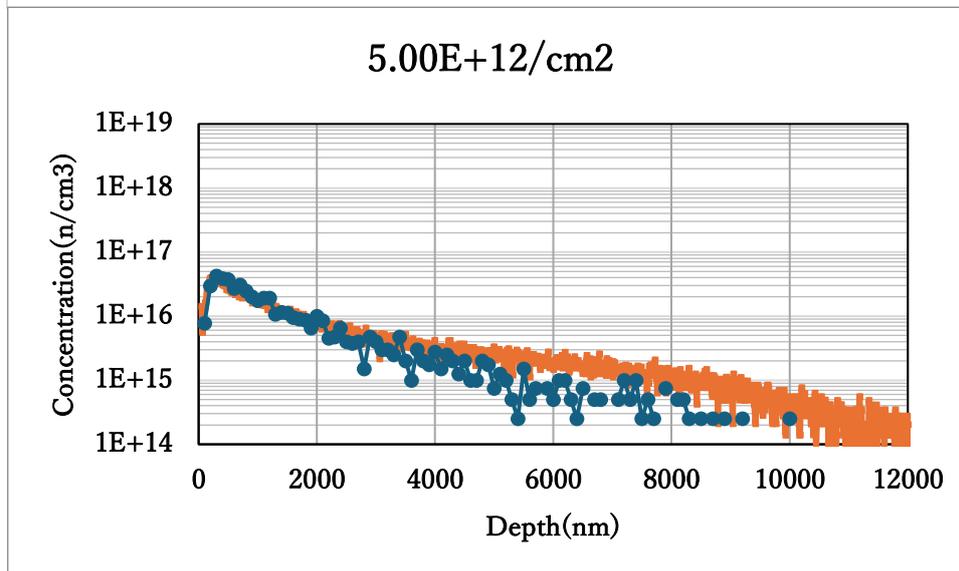
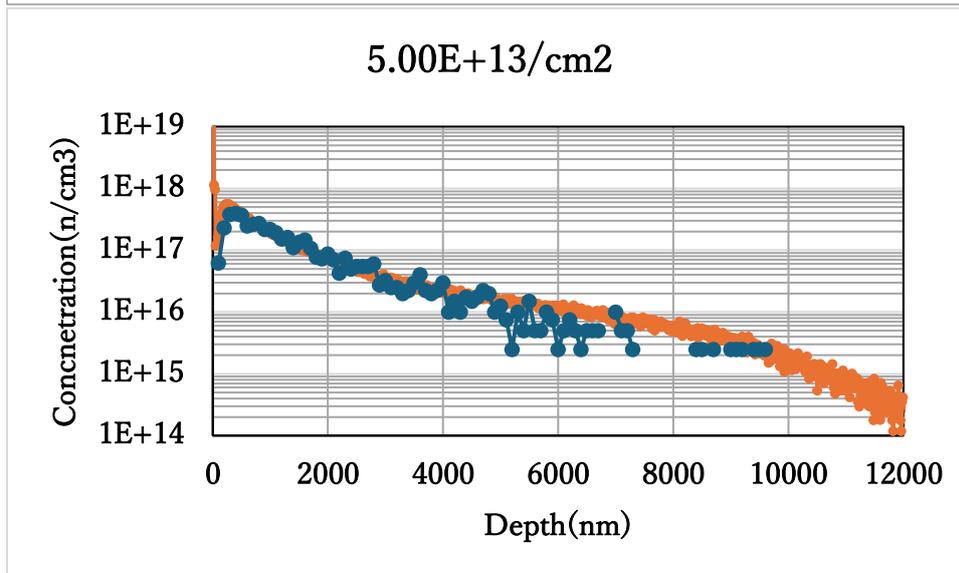
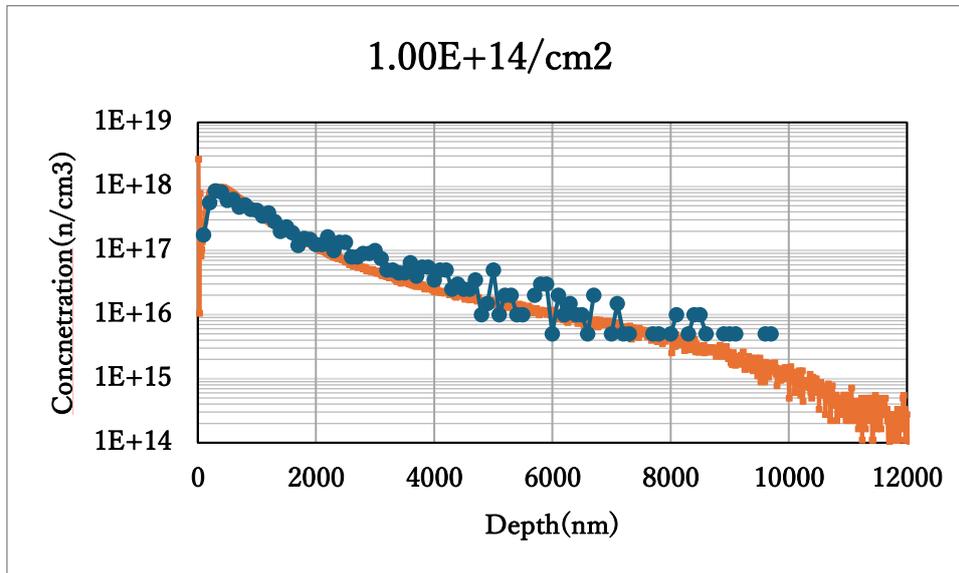
結晶方位の関係は以下の図の通りです。左側は窒化ガリウム(0001)面の窒素の配置を表します。右側は  $\beta$  型酸化ガリウム(-201)面の酸素の配置を表します。この図から酸化ガリウムの b 軸[010]方向は GaN の[11-20]方向と一致します。つまり GaN の(11-20)面と  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の(010)面が整合することになります。GaN(2-200)面の格子面間隔は 1.38Å に対して  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ (020)面の格子面間隔は 1.52Å となります。格子不整合は 10%となります。



表面の酸化ガリウム膜の厚さを 10 Å と設定して 180keV の Mg をチャネリング注入した場合の Mg のプロファイルを次のセクションで紹介します。

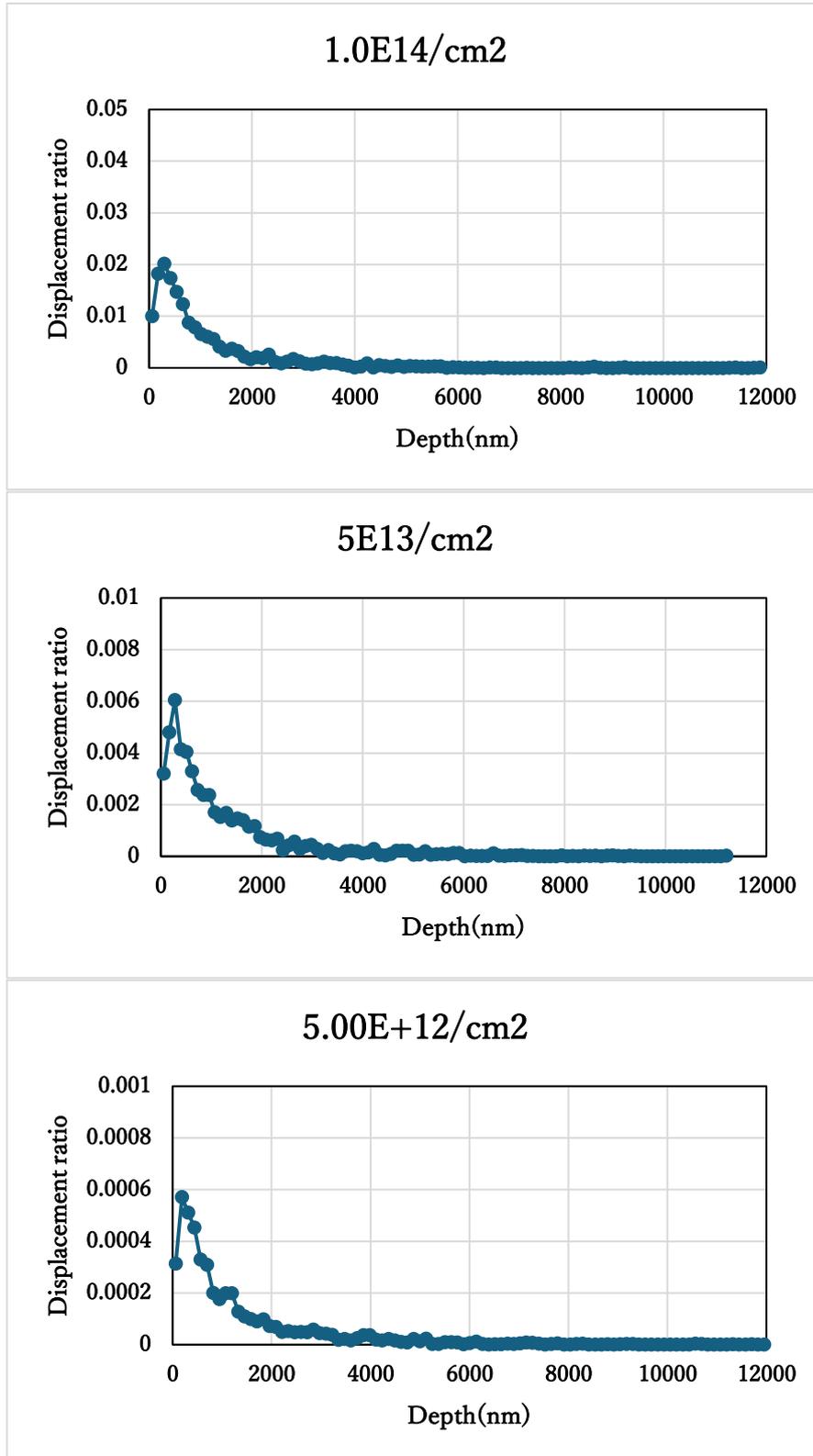
## チャネリングプロファイルのドーズ依存性

ドーズ量に対してチャネリングプロファイルがどのように変化するかを解析しました。



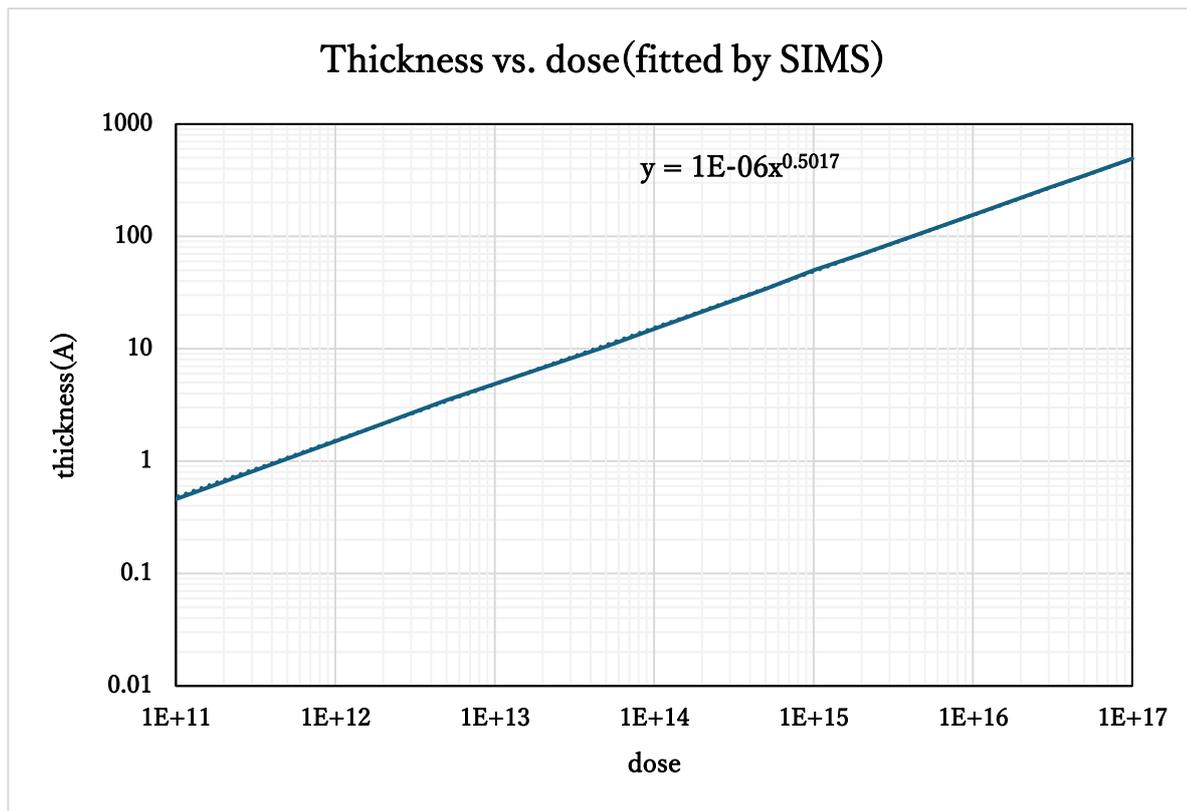
## ダメージのドーズ量依存性

イオン散乱によって形成されたフレンケル対の深さ方向の分布を解析しました。発生したフレンケル対の数と基板の原子数密度の比率を算出しました。チャネリング注入によるダメージが非常に少なく RBS などでの検出が困難であるため X 線ロックアップカーブによる高感度なひずみ解析を実施する必要があります。

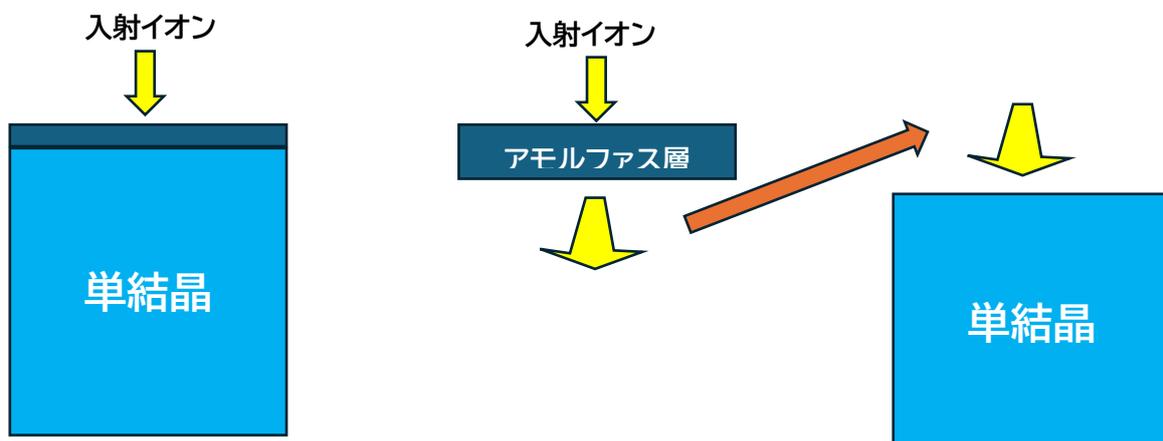


## アモルファス膜の入射イオンへの影響

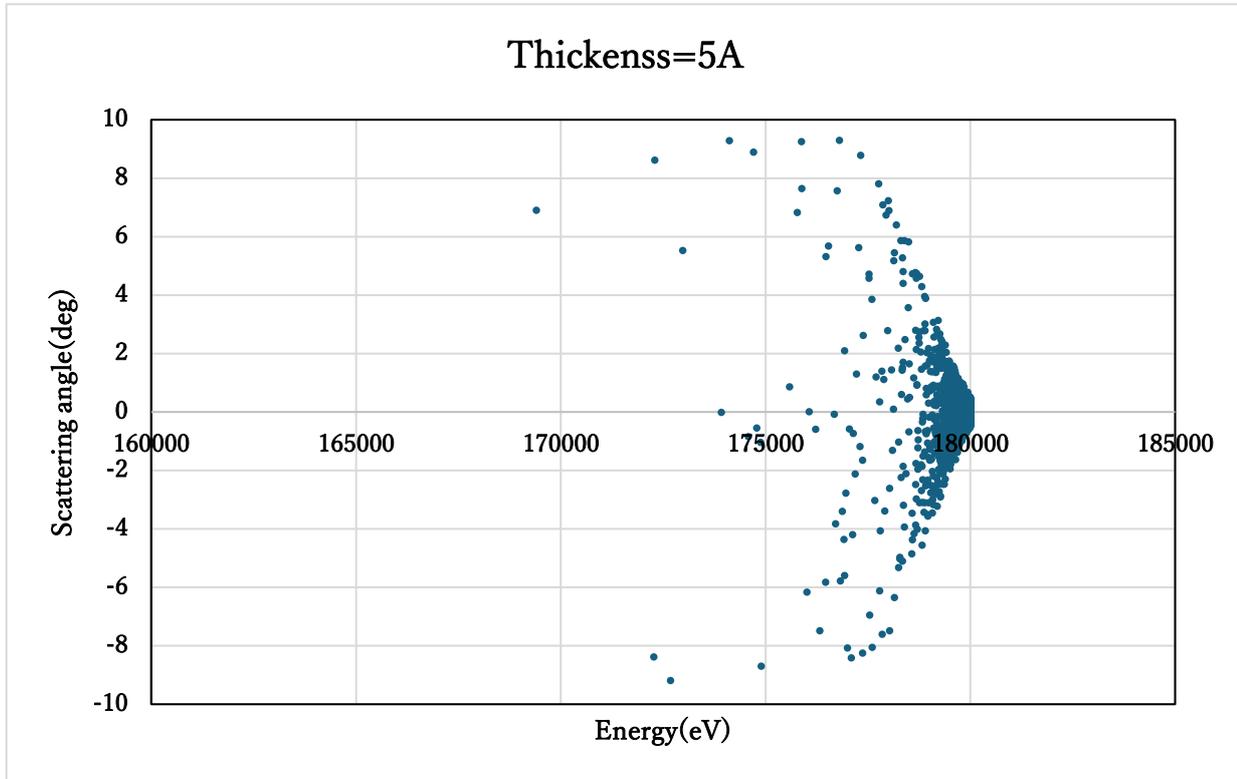
これまでの我々の解析から仮想的に設定されたアモルファス膜厚を調整することにより、SIMS プロファイルを再現できることが確認されています[6]。調整されたアモルファス膜厚は $1E14/cm^2$ においても15 Å程度であるため、ごく薄いアモルファス層がチャネリングプロファイルに影響を与えることがわかります。さらにグラフに示されているようにドーズの平方根にアモルファス膜厚が比例することが判明しています。



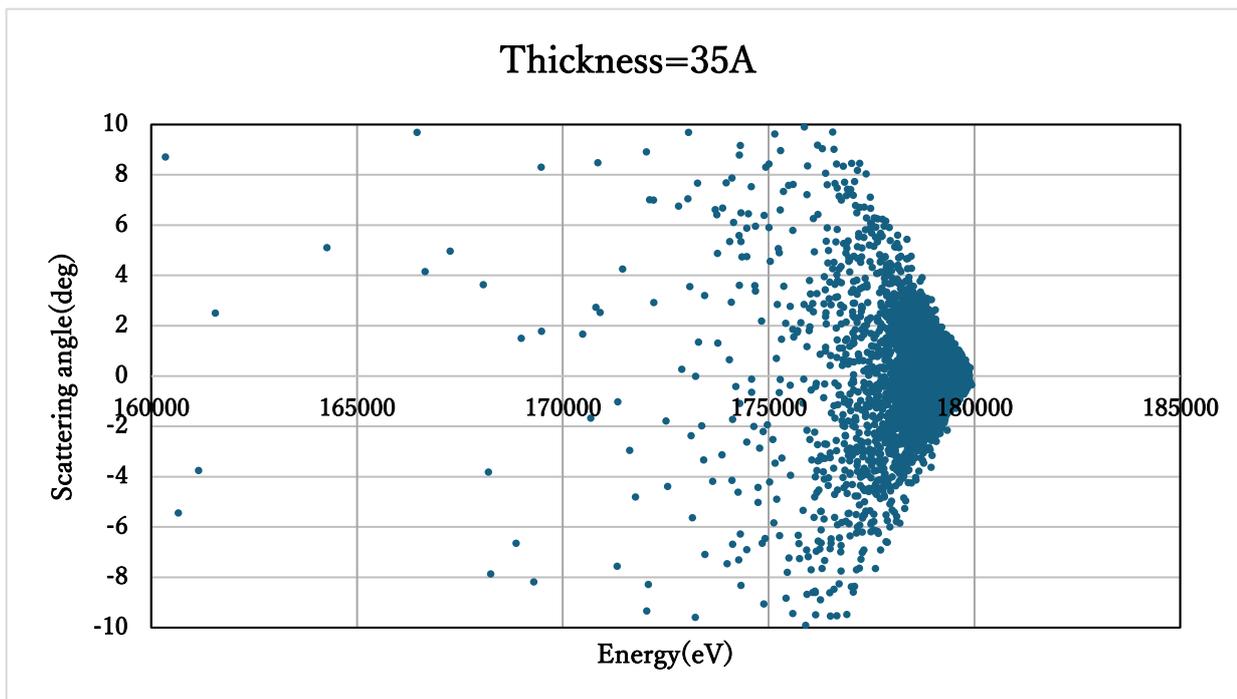
そこで、このアモルファス層によって入射イオンがどのように散乱されて基板に入射するかを解析しました。入射イオンの発散角は0.5度と設定しています。入射イオンがアモルファス層を通過することによって入射イオンのエネルギーと散乱角度がどれほど影響を受けるかを調べました。その結果を次のページに示します。



アモルファス膜通過後の入射イオンのエネルギーと散乱角の相関を示します。アモルファス層の厚さが5 Åと35 Åの場合を示します。入射イオンのエネルギーは 180keV のためアモルファス膜通過後のエネルギーは 180keV 以下の範囲に分布しています。さらにアモルファス膜通過後の入射イオンの散乱角が大きくなるとエネルギーも減少していくことが示されています。



アモルファス膜厚が35 Åになると入射イオンエネルギー低下の範囲が大きくなり、散乱角の分布も大きくなるのがわかります。GaNの電子的阻止能と核的阻止能を考慮するとアモルファス膜厚が大きくなるとエネルギーの低下が大きくなることは容易に推定されます。



## 欠陥量のドーズ平方根依存性

補足としてドーズの平方根にイオン注入による欠陥量が比例するということが一般的に知られていたため基本的な考え方を紹介します[10]。照射による格子間原子と空孔生成に関して化学反応方程式で解析できることが知られています。この基本的な方程式を以下に示します。

$$\frac{dC_v}{dt} = G - K_{iv} C_i C_v - K_v C_v$$

$$\frac{dC_i}{dt} = G - K_{iv} C_v C_i - K_i C_i$$

ここで  $C_v$  と  $C_i$  は空孔と格子間原子密度、 $K_{iv}$  は格子間原子と空孔の反応定数、 $G$  は照射によるフレンケル対の生成率を表します。 $K_v$  と  $K_i$  は点欠陥のシンクによる消滅反応定数です。シンクによる消滅を無視した定常状態を計算すると空孔と格子間原子密度は以下の通りとなります。 $G$  は照射ドーズ量に比例するため、定常状態の欠陥密度はドーズ量の平方根に比例することになります。

$$C_i^{st} = C_v^{st} = \sqrt{\frac{G}{K_{iv}}}$$

一方格子間原子と空孔が反応しない特殊な状況( $K_{iv}=0$ )を考えると、欠陥濃度は照射ドーズ量に線形比例します。

## まとめ

MARLOWE によるダメージ蓄積モデルによってシリコンへのボロンイオン照射によるチャネリングプロファイルを解析することができました。この結果、生成された格子間原子によるデチャネリング現象を再現できることが確認されました。

MARLOWE による解析を実施し始めたころから、MARLOWE 特有の限界がありドーズ量が高くなる場合にエラーが発生するという問題がありました。しかしフレンケル対生成のモデル計算によってイオン衝突によって発生するフレンケル対が大量に発生するとデータ保存量の限界を超えるということが確認できました。現状では解析時間とデータ容量の観点からダメージ蓄積モデルを活用することには難点があります。しかしながらダメージの評価に関する基本的な情報を提供することができます。

GaN 表面に結晶の $\beta$ 型酸化ガリウム薄膜が存在すると仮定してダメージ蓄積モデルによってチャネリングプロファイルを解析し、SIMS と対応していることが確認できました。しかし、ドーズ量に対するチャネリングプロファイルの変化を高い統計精度で解析することは現実的ではありません。そこで我々はターゲット表面に仮想的なアモルファス膜を設定することによって現実的な解析を行ってきました。この仮想的なアモルファス膜を通過する入射イオンはエネルギーが減少し、散乱角が大きくなることが確認できました。つまりターゲットの極表面における散乱現象がチャネリングプロファイルに影響を与えると推定されます。

## 参考文献

- [1] 青木正彦、応用物理 89(2020) 675
- [2] [https://iontc.co.jp/service/ion\\_imp/topics](https://iontc.co.jp/service/ion_imp/topics)
- [3] M. K. Linnersson et. al., Appl. Phys. A (2019) 125 :849
- [4] Y. Irokawa et. al., JJAP. 57(2018)098003
- [5] J. H. Dycus et. al., ACS Appl. Mater. Interface 10(2018) 10607
- [6] A. Suyama, et. al., PC-Tue-P9, ICNS-15
- [7] M. Jaraiz, et al., Vacuum Vol. 44 (1993)321
- [8] M. J. Norgett, et. al., Nucl. Eng. & Design Vol. 33 Issue1 (1975)50
- [9] S. Nakagomi, Phys. Status. Solidi B253 No.6 (2016)1217
- [10] E. Martinez, et. al., J. Nucl. Mater., 539 (2020) 152233