コンピュータシミュレーションによる 粉体および線材へのイオン注入分布の一般則*

田原 憧太郎^{*1}・山本 幸男^{*1}・荒川 正和^{*1}・西城 理志^{*1}
堀川 隼世^{*1}・米田 知晃^{*1}

Universal Expression of Projected Range Distributions for Spherical and Cylindrical Shape Target by Computer Simulation

Shotaro TAWARA^{*1}, Yukio YAMAMOTO^{*1}, Masakazu ARAKAWA^{*1}, Satoshi SAIJO^{*1},
Junsei HORIKAWA^{*1} and Tomoaki YONEDA^{*1}

^{*1}Department of Electrical and Electronics Engineering, National Institute of Technology, Fukui College,
Geshi-cho, Sabae-shi, Fukui 916-0064, Japan

(Received August 16, 2017, Accepted October 23, 2017)

Ion implantation into microspheres and wires may open a new application field. Therefore, we extended the TRIM (Transport of Ions in Matter) code that simulates ion distributions for substrates to be applicable to spherical and cylindrical targets. Next, we fitted simulated profiles calculated by the TRIM code to the experimental ones to determine adequate parameters of electronic stopping powers. And, we simulated about various combinations to use the extended TRIM code which used parameters. Calculated projected ranges and implantation energies are reduced to modified reduced projected ranges and average reduced energy. Also, we derive the relations between the average reduced energy and the modified reduced projected ranges for spherical and cylindrical targets.

1. はじめに

イオン注入は半導体へのドーピング技術や金属の表面改質技術として利用され¹⁾、近年は医用材料などの3次元形状に対するイオン注入が新しい応用として期待されている^{2,3)}。このような基板材料以外への注入は、プラズマイオン注入(PIII: Plasma Immersion Ion Implantation)^{2,3)}やターゲットフォルダ部分に回転機構など全方位注入となるような構造を追加して一般的な注入装置を使用する方法⁴⁻⁶⁾が行われている。一般的な注入装置を利用した粉体へのイオン注入としては、癌治療に用いられるシリカ微小球へのPイオン注入^{4,5)}、医用材料や情報通信材料への応用を目的とした金属線やシリカファイバーへのイオン注入⁶⁾が報告されている。このため、球状及び円柱状材料に対するイオン注入分布を求めることは重要となってきた。基板材料に対するイオン注入分布は、TRIM (Transport of Ions in Matter) コード(現在はSRIM (Stopping Range In Matter) と呼ばれている)などのコンピュータシミュレーション^{7,8)}、LSS (Lindhard-Sharff-Schiøtt) 理論^{9,10)}及びイオン注入の平均射影飛程に対する一般則^{11,12)}によって得ることができるが、基板材料以外の形状に対しては計算することができない。そのため、我々は球状材料へのイオン注入シミュレーションを開発し、石英微小球へのPイオン注入に対する実験結果を正確にシミュレートした¹³⁾。

本稿では、同様の方法を用いて種々の実験データからシミュレーションで使用する電子阻止断面積を決定し、球状材料

および線状材料に対するイオン注入分布を計算した。その計算結果からイオン注入の平均射影飛程及び分散に対する一般則を導出した。

2. 電子阻止断面積の決定

イオン注入において、エネルギーを持つ入射イオンは標的原子に次々と衝突しエネルギーを失いながら進み、最終的には静止する。イオン注入に対するモンテカルロシミュレーションでは、入射イオンと標的原子の2体衝突近似と電子阻止断面積によるエネルギー損失の計算から入射イオンの停止位置が決まる。統計誤差を小さくするために、数万個のイオンの飛跡を追跡することにより、注入分布を得る^{7,8)}。そのため、計算に使用する阻止断面積の精度により、得られる注入分布の精度が決定する。最もよく使用されているイオン注入のシミュレーション・コードであるTRIMコードにおいても、バージョンアップにより実験データに一致するようコード内の電子阻止断面積が修正されている¹⁴⁾。本稿のシミュレーションで使用する入射イオン種に対する標的原子の電子阻止断面積 S_e (eV・10¹⁵ cm²) としてLindhard-Scharffの公式¹⁵⁾を用いた。

$$S_e(E) = kE^p$$

$$k_L = \frac{1.212Z_1^{7/6}Z_2}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/2}M_1^{1/2}}$$

ここで、 E, k, Z_1, M_1, Z_2 は入射イオンのエネルギー、速度に依存しない阻止パラメータ、原子番号、質量数、標的原子の原子番号を示し、 k/k_L は実験値に一致させるための補正項である。一般的には $k/k_L = 1.5$ を使用するが、イオン種や標

* 平成29年8月17日 第58回真空に関する連合講演会で発表

^{*1} 福井工業高等専門学校 電気電子工学科 (〒916-0064 福井県鯖江市下司町)

Fig. 1 Observed (SIMS:○) and simulated (Present:—) depth profiles of B^+ implanted into Si with energies of 30–200 keV. The B^+ doses are 1.0×10^{15} ions/cm².

Table 1 Correction terms of electron stopping power for various ion and target combination.

Projected atom	Target atom	k/k_L	p	Exp. data
B	O	0.60	0.5	Ref. 16
B	Si	1.55	0.5	Ref. 17
B	C	0.90	0.5	Ref. 18
O	Si	1.30	0.5	Ref. 14
O	O	1.00	0.5	Ref. 14
Al	Si	0.90	0.5	Ref. 19
P	O	0.60	0.5	Ref. 13
P	Si	1.50	0.5	Ref. 13
S	Si	1.60	0.5	Ref. 20
Cr	Si	1.50	0.5	Ref. 21

的材料の種類によって適切な値を選択する。 E^p における冪指数 p はLindhard-Scharffの公式では $p = 0.5$ と示されるが、実験値に一致させるためにべき乗則近似として p で調整する場合もある。このため、実験結果として報告されている様々なイオン注入分布^{13,14,16–21)}とイオン注入シミュレーションによる計算結果を比較することでLindhard-Scharffの電子阻止断面積における補正項を決定した。30–200 keVの B^+ イオンをSiに 1.0×10^{15} ions/cm²イオン注入した試料のSIMS（二次イオン質量分析法）の測定結果¹⁷⁾と最適な電子阻止断面積を使用したシミュレーションの結果を**Fig. 1**に示す。ベストフィットした阻止断面積の補正項 k/k_L と p の値はそれぞれ1.55と0.5である。同様の方法で決定した B^+ , O^+ , Al^+ , P^+ , Cr^+ , S^+ のSi, O, Cに対する電子阻止断面積の補正項を**Table 1**に示す。今回の組み合わせにおいて $p = 0.5$ とした。

3. 粉体および線材へのイオン注入

TRIMなどのシミュレーション・コードは基板に対するイオン注入シミュレーションであり、粉体（微小球）などの球形試料やファイバーなどの線状試料には対応していない。

Fig. 2 Probability distribution of incident angle for spherical and cylindrical shape target.

Fig. 3 Observed²⁾ (SIMS:○) and simulated (—) depth profiles of 50 keV P^+ implanted into SiO_2 glass microspheres for doses of 1.0×10^{17} ions/cm².

これらの形状の試料へのイオン注入分布を計算する場合には、ビームの入射方向に対する試料表面の角度を考慮する必要がある。球形試料や線状試料に対して、全方位からイオン注入が行われると仮定し、ピーク値の確率が1となるように規格化した**Fig. 2**の分布に従って入射角度を計算した。

K. Kajiyamaが行った $25 \mu m\phi$ の石英微小球へのPイオン注入では、微小球の全面に均様に注入されるように試料室を振動してかき混ぜている⁵⁾。**Fig. 3**にSIMSの測定結果と微小球（真球の場合と表面ラフネスを仮定した場合）に対するイオン注入のシミュレーション結果を示す。真球に対するシミュレーション結果とSIMSの測定結果は、Pのピーク位置の点では一致するが、Pが深い位置まで分布している点では一致しない¹³⁾。注入に用いた試料は溶融した合成石英の空中噴射で作成している。しかし、イオン注入した試料の表面はSIMS測定のビーム径（ $0.5 \mu m\phi$ ）に対して十分に平坦でない。そのため、平坦な表面を仮定した場合のシミュレーションとは一致しないが、微小球の表面粗さを考慮することで分布をシミュレートすることができる。

K. Kajiyamaが行った $75 \mu m\phi$ のシリカ（ SiO_2 ）ファイバーおよび $200 \mu m\phi$ のAl線へのBイオン注入では、表面に対して均一に注入されるようにイオンビームに対して垂直に設置された線状試料が均一回転している⁶⁾。**Fig. 4**にシリカファイバーとAl線へのBイオン注入のSIMSの測定結果と線材（表面が平坦の場合と表面粗さを仮定した場合）に対するイオン注入のシミュレーション結果を示す。 SiO_2 ファイバー

Fig. 4 Observed³⁾ (SIMS: ○□) and simulated (—) depth profiles of 50 keV B⁺ implanted into SiO₂ fiber and Al wire for doses of 1.0×10^{16} ions/cm².

の結果は良い一致を示すが、Al線のSIMS測定結果は非常に幅広い分布を示し、十分な一致を示さない。このため、Al線についてFig. 4に示すように表面粗さを仮定する必要がある。

4. 無次元化した平均射影飛程の一般化式

Table 1に示した入射イオンとターゲット元素の組み合わせについて、球状及び円柱状材料へのイオン注入分布をコンピュータシミュレーションで計算し、その結果から平均射影飛程 R_p を求めた。本稿において以下に示す注入イオン種、ターゲット種、エネルギー E 及び平均射影飛程 R_p を用いて無次元化した平均還元エネルギー ϵ_{AV} 及び修正還元平均射影飛程 ρ_{MP} ¹²⁾を用いて、粉体および線材に対する簡単な関係式を導出した。

$$\epsilon_{AV} = \sum_{i=1}^n \frac{a_i}{Z_i Z_i e^2} \frac{M_i}{M_1 + M_i} C_i E, \quad a_i = \frac{0.88534 \alpha_0}{(Z_1^{1/2} + Z_i^{1/2})^{2/3}}$$

$$\rho_{MP} = n \sum_{i=1}^n \pi N_i a_i^2 C_i \frac{4 M_1 M_i}{(M_1 + M_i)^2} \left(\frac{Z_i}{Z_1} \right)^\alpha R_p,$$

$$\alpha = \begin{cases} 0.54 & (Z_1 < Z_i) \\ 0 & (Z_1 > Z_i) \end{cases}$$

ここで、 Z_i , M_i , C_i , a_i は多元素で構成される標的材料の i 番目の元素の原子番号、質量数、組成比、遮蔽半径であり、 n は標的材料に含まれる元素の総数である。また、 N_i は標的材料の原子数密度に組成比 C_i をかけたものである。さらに、 α は補正項である。前述した式に従って粉体へのイオン注入に対する平均還元エネルギー及び平均還元飛程をFig. 5に示す。この結果から、最小二乗法を用いた近似式として、 $\rho_{MP} = 1.29 \epsilon_{AV}$ の関係式が得られた。一方、Fig. 6に示す線材に対しては $\rho_{MP} = 1.43 \epsilon_{AV}$ の関係式が得られた。これらの関係式の誤差はそれぞれ11%と12%である。

5. まとめ

我々が開発した球状材料および線状材料に対するイオン注入シミュレーションによる計算結果が実験結果と比較し、良い一致を得ることができた。また、決定した粉体及び線材に

Fig. 5 Universal expression of projected ranges in spherical shape targets.

Fig. 6 Universal expression of projected ranges in cylindrical shape targets.

に対する平均射影飛程の一般則の誤差はそれぞれ11%と12%であり、粉体や線材などへのイオン注入時の分布を簡易的に得ることができることを示した。一方、低エネルギー時の弾性散乱によるエネルギー損失や高エネルギー時の電子阻止断面面積については、今回の補正項だけでは十分な精度が出ないため修正が必要である。

謝辞

本研究において多くのご指導を賜った梶山健二博士およびイオン工学センターのスタッフに感謝いたします。

〔文 献〕

- 1) J. F. Ziegler: *Ion Implantation, Science and Technology 2nd edition* (Academic Press, Orlando, Florida, 2012).
- 2) M. M. M. Bilek: *Appl. Surf. Sci.*, **310** (2014) 3.
- 3) J. R. Conrad, J. L. Radtke, R. A. Dodd, F. J. Worzala and N. C. Tran: *J. Appl. Phys.*, **62** (1987) 4591.
- 4) M. Kawashita, F. Miyaji, T. Kokubo, G. H. Takaoka, I. Yamada, Y. Suzuki and K. Kajiyama: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **121** (1997) 323.
- 5) K. Kajiyama, Y. Suzuki, M. Inoue, T. Kokubo, M. Kawashita and F. Miyaji: *Proc. of 11th Int. Conf. Ion Imp. Tech.*, Austin, Texas, 1995, 816.
- 6) K. Kajiyama, K. Sekine, T. Yoneda, T. Shibauchi and M. Yamamoto: *Proc. of 12th Int. Conf. Ion Imp. Tech.*, Kyoto, Japan, 1998, 982.

- 7) J. P. Biersack and L. G. Haggmark: Nucl. Instrum. Methods, **174** (1980) 257.
- 8) J. F. Ziegler, J. P. Biersack and U. Littmark: *The stopping Power and Range of Ion in Solids* (Pergmon, New York, 1985).
- 9) J. Lindhard, M. Sharff and H. E. Schiøtt: Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk., **33** (1963) 14.
- 10) J. F. Gibbons and S. Mylorie: Appl. Phys. Lett., **22** (1973) 568.
- 11) S. Kalbitzer and H. Oetzmänn: Radiat. Eff., **47** (1980) 57.
- 12) Y. Kido and J. Kawamoto: Appl. Phys. Lett., **48** (1986) 257.
- 13) T. Yoneda: J. Vac. Soc. Jpn., **52** (2009) 124.
- 14) T. Yoneda, K. Kajiyama, F. Tohjō, Y. Yoshioka, A. Ikeda, Y. Kisaka, T. Nishimaru and Y. Kido: Jpn. J. Appl. Phys., **36** (1997) 7323.
- 15) J. Lindhard and M. Sharff: Phys., Rev., **124** (1961) 128.
- 16) J. H. Liang: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, **180** (2001) 216.
- 17) W. K. Hofker: Philips Res. Rep., **8** (1975) 1.
- 18) M. S. Janson, M. K. Linnarsson, A. Hallén and B. G. Svensson: J. Appl. Phys., **93** (2003) 8903.
- 19) R. G. Wilson: J. Appl. Phys., **60** (1986) 2797.
- 20) R. G. Wilson: J. Appl. Phys., **55** (1984) 3490.
- 21) R. G. Wilson: J. Appl. Phys., **52** (1981) 3954.