

[22005]

C₆₀イオン照射による閾値よりも遥かに低エネルギーでのトラック形成 Ion Track Formation by C₆₀ Ions with Much Lower Energy Deposition Than the Threshold

雨倉 宏^{#A)}, 鳴海一雅^{B)}, 山本春也^{B)}
Hiroshi Amekura^{#A)}, Kazumasa Narumi^{B)}, Shunya Yamamoto^{B)}
^{A)} National Institute for Materials Science (NIMS)
^{B)} National Institutes for Quantum Science and Technology (QST)

Abstract

Silicon is known as a hard material against ion irradiations in the electronic stopping regime. Any monoatomic swift heavy ions with any energy do not form ion tracks in Si. It was reported that only C₆₀ ions of a few tens MeV formed the tracks. The electronic stopping power (S_e) threshold of ~ 30 keV/nm for the track formation was determined from an extrapolation from the track radii formed by 20-40 MeV C₆₀ ions. Nevertheless, we have observed track formation in Si under 6 MeV C₆₀ ions ($S_e = 18$ keV/nm), which is much lower than the extrapolated threshold of ~ 30 keV/nm. To clarify the mechanism of the track formation in Si with much lower S_e than the threshold, we have observed more detailed structures of the ion tracks using transmission electron microscopy (TEM). Some Si samples, which were thinned down to the thickness less than ~ 100 nm by the focused ion beam (FIB) milling, were irradiated with 9 MeV C₆₀ ions from the nearly surface normal incidence. Nearly spherical track heads were detected by TEM observation from the surface normal direction. With tilting to 30° , the tracks were observed as pairs of white entrances and black cylindrical bodies. The other Si samples were firstly irradiated with C₆₀ ions in a bulk form, and then cross-sectional samples were fabricated by FIB. From the samples, detailed structures of ion tracks with nodes and possible branches were observed.

Keyword: C₆₀ ion, ion track, S_e threshold, silicon

1. はじめに

固体中に打ち込まれたイオンと固体の相互作用として、核的エネルギー損失過程と電子的エネルギー損失過程の二つが知られている。前者は固体を構成する原子と入射イオンとの弾性的衝突過程によるものであり、低エネルギー域で支配的となる。一方、後者は固体の電子系と入射イオンとの非弾性的衝突過程によるもので、高エネルギー域で支配的となる。以下、それぞれの過程による単位長さ当たりのエネルギー損失量としての核的・電子的阻止能を S_n , S_e と表す。

電子的損失過程が支配的になる数十 MeV 以上の重イオンは高速重イオン(SHI)と呼ばれる。固体中に打ち込まれた SHI は主に電子系と相互作用し、止まりかけの部分を除けばほぼ直線的な軌道を取る。この際、円筒状の損傷領域であるイオントラックが、電子的阻止能 S_e が物質固有の閾値を超えた領域で軌道に沿って形成されうる。ウランの核分裂の際に、一組の核分裂片（一方が質量数 95 程度、他方が 140 程度のイオン）が合わせて約 170 MeV のエネルギーで放出されるが、まさに核分裂片は高速重イオンである。さらに鉱物中に天然のウランが含まれる場合には鉱物中に形成されているイオントラックを数えることにより年代測定を行うことができる（イオントラック年代測定）。そういった応用の観点からもイオントラックの形成機構は大型加速器を用いて現在も精力的に調べられている。

シリコン(Si)は現在の科学技術において中心的な材料の一つであり、Si にイオントラックを形成しよ

うという試みは古くからなされてきたが成功しなかった^[1]。一般に原子番号 Z が大きいイオンを用いて、Bragg ピーク付近のエネルギーを用いると、高い S_e が実現できる。周期律表で実用上一番重い U イオンを用いて、Bragg ピーク付近に相当する 3.6 GeV の高エネルギーで Si を照射すると、単原子イオンで実現できる最大の S_e に近い 25 keV/nm が得られる。しかしこの場合でさえも、イオントラックの形成はおろか電子励起による点欠陥生成の可能性も Si では確認されなかった^[2]。

しかしその後、フランスの Orsay 施設において 30 MeV^[3]や 40 MeV^[4]の C₆₀イオンの照射が実現され、Si にイオントラックが形成された^[3,4]。そして S_e とトラック径のプロットから、トラック形成 S_e 閾値として ~ 30 keV/nm が外挿された。Maryらの 3.6 GeV の U イオン照射では S_e が 25 keV/nm で^[2]、トラック形成にぎりぎり届かなかったようである。

C₆₀イオンを数十 MeV に加速することは、現在においても世界中で唯一 Orsay 施設でのみ可能である。高崎研のタンデム加速器ではビームの純度を考慮すると、9 MeV への加速が最大である。そこで我々は高崎研において 6 MeV の C₆₀イオンを Si ウェハに照射し、透過電子顕微鏡(TEM)を用いて観察を行ったところ、イオントラックが確認された^[5]。6 MeV の C₆₀イオン照射の S_e 値は 18.0 keV/nm で、Orsay での実験から導かれたトラック形成閾値 30 keV/nm より遥かに低い。さらにエネルギーを下げて 1 MeV C₆₀イオン照射 ($S_e = 7.5$ keV/nm) においても小さいがトラックを確認した^[5]。7.5 keV/nm でトラックが

[22005]

形成されたという結果は、Si はトラックが非常に形成されにくい物質という従来の認識とは相いれず、むしろSiはトラックが形成されやすい材料さえ言えそうな値である。

本研究では、諸条件を変えた C_{60} イオン照射を行い、TEM 観察によりイオントラックの形成を評価し、 C_{60} イオン照射による従来信じられていた閾値よりも遥かに低い S_c でのイオントラック形成の謎の解明を試みるものである。単原子高速重イオン照射では S_c のみが大きく、 S_n が無視できるほど小さい。一方、数 MeV の C_{60} イオン照射では、 S_n よりも S_c が大きい S_n も無視できるほどに小さくもない。このような MeV C_{60} イオン照射の特殊性が本現象と関係しているのかもしれない。

2. 実験方法

実験試料は、市販の Si ウェハ（ホウ素添加の p 型伝導、面方位 $\langle 111 \rangle$ 、電気抵抗率 $\sim 1 \Omega\text{cm}$ 、CZ 法で作製、厚さ $\sim 0.38 \text{ mm}$ ）から $3 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ のサイズにカットした後、フッ化水素酸に漬けることより表面酸化膜を除去した。この形状のものを以下、バルク試料と呼ぶこととする。（また比較のために、別の業者から購入した n 型試料についても同様の実験を行って、同様にイオントラック形成が起こることを確認してある。）

透過電子顕微鏡（TEM）観察を行うためには、試料の厚さを電子線が透過する 100 nm 以下に薄くする必要がある。今回は二つの薄片配置で実験を行った。配置 A では未照射のバルク試料から集束イオンビーム（FIB）加工により縦・横が数 μm 、厚さ 100 nm 以下の TEM 用試料を切り出し、厚さ方向にほぼ平行に C_{60} イオンを照射した。（実際にはチャネリングを避けるため、垂直から 7 度ずらしてイオン照射を行った。）この配置ではイオントラックの円形の断面が観測される。

配置 B では、最初にバルク試料の表面に C_{60} イオン照射を行い、照射面から FIB 加工により深さ数 μm 、幅数 μm 、厚さ 100 nm 以下の断面 TEM 試料を切り出した。この配置では、トラックの長さ方向の形状が観測される。

C_{60} イオン照射は量子科学技術研究開発機構、高崎量子応用研究所のタンデム加速器（端子電圧 3 MV ）を用いて行った。近年開発された大電流 C_{60} 負イオン源^[6]からの一価の負イオンをタンデム加速器前段部で加速し、正イオンに荷電変換した後、更に後段で加速した。1 MeV から 6 MeV の C_{60} イオンを用いる場合は後段部で +1 価イオン、9 MeV を用いる場合は +2 価イオンを用いた。+2 価の場合は、分裂した C_{30} の +1 価イオンが若干混ざるが、2 価の C_{60} イオンに比べて極めて少量であることを確認している。イオントラックの重なりが起こらないように照射量を $5 \times 10^{10} - 2 \times 10^{11} \text{ C}_{60} / \text{cm}^2$ 程度に抑えて照射した。低い照射量を正確に実現するために、3 mm アパーチャーとメッシュ型減衰器を用いた。そしてビーム電流は 50 pA 以下に減らして照射を行った。ま

た日本原子力研究開発機構の東海研究センターのタンデム加速器を用いて、200 MeV Xe^{14+} イオンおよび 340 MeV Au^{28+} イオンの照射も行い、結果を比較した。

イオントラックの観測は透過電子顕微鏡（TEM）JEOL JEM-2100 を用いて、明視野像観察で行った。

3. 実験結果と考察

Figure 1 は、9 MeV C_{60}^{2+} イオンを線量 $5 \times 10^{10} \text{ ions/cm}^2$ まで照射した Si 試料の TEM 明視野像である。チャネリングを避けるために C_{60} イオンは試料面垂直方向から 7° 傾けて照射した。Fig. 1(a) は試料垂直方向から TEM で観察した像であるが、黒い楕円形のものがイオントラックと考えられる。トラックが円形ではなく楕円形に観測される理由は、垂直方向から 7° 傾けて照射を行ったためだと思われる。この解釈は楕円形の長軸はほぼ同じ方向を向いている観察結果とも整合する。

同じ試料を TEM 内で 30° 傾けて観測したのが Fig. 1(b) である。試料を傾けると、試料上の観測場所が移動してしまうため、Fig. 1(b) の観測場所は Fig. 1(a) とは同一の場所ではない。傾ける前は黒色の楕円であったトラックが、 30° 傾けると白い円と同一方向に伸びた黒い円筒に分離する。斜め方向から円筒状のトラックを観測しているため、黒い円筒部分は Si の内部に形成されたトラックに相当すると考えられる。白い円は試料表面に形成されたトラックの入口に相当するであろう。白い色の理由は不明であるが、トラックの入口ではスパッタリングにより物質が失われることによりクレーターが形成される可能性や、反対に Si 内部から物質が押し出され hillock が形成する可能性も否定できない。白いトラック入口はそれらと関連があるのかもしれない。

なお、白い円形領域をトラックの出口という解釈も可能であるが、後で Figure 2 で示すようにトラック長の平均値は 74.4 nm 、標準偏差は 12.7 nm であり、一方試料の厚さが 100 nm 程度であるため、大半のイオンは試料厚さ内で停止し、出口を作らないはずである。さらにエネルギーを下げた 4 MeV や 6 MeV で C_{60} イオンを照射した場合も不明瞭ながら白い円形領域が観測されている。より低エネルギーであればイオン飛程もより短いはずで、出口を作りにくい状況だと考えられる。よって、白い領域をトラックの出口と考えることは少々無理があり、トラックの入口であると考えべきである。

Figure 1(c) は白いトラックの入口と黒い円筒形のトラック本体の対を拡大して撮影した像である。白い入口と黒いトラック本体の間に不鮮明な領域（Gap）が存在するように見える。しかし後で示す断面 TEM 像（Fig. 2(b)）では明瞭な Gap が観測されなかった。

Figure 2 は上記と同条件で作製した Si 中のイオントラックを側面方向から観測できるように加工した試料である。Figure 1 に用いた試料は、未照射の Si 試料を集束イオンビーム（FIB）加工により電子線

[22005]

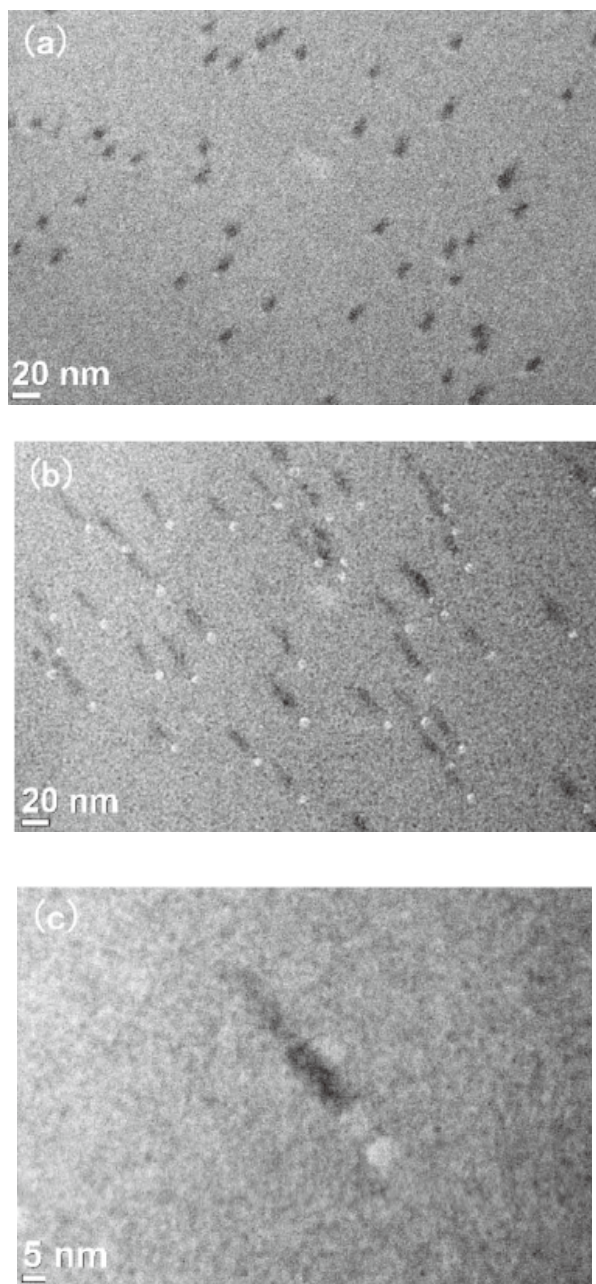


Figure 1. Bright field TEM images of ion tracks in c-Si induced by 9MeV C_{60}^{2+} ion irradiations to the pre-thinned samples. The observation angle was 0° for (a) and 30° for (b) and (c) from the surface normal. In (b) and (c), the entrances and the main bodies of the tracks are visible as white circles and black rods, respectively. Less modified regions, i.e., gaps, are observed between the entrances and the main bodies as shown in (b) and (c).

透過に適した厚さ 100 nm 以下に薄片化した後、TEM リングに貼り付けた状態で C_{60} イオンビームに照射した。この場合、100 nm 以下の厚さ方向とほぼ平行にイオンが照射された。

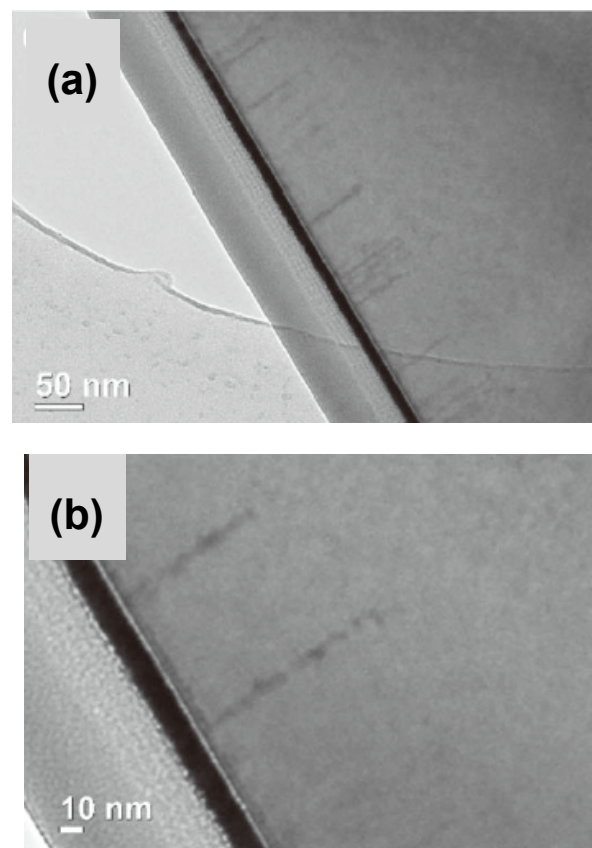


Figure 2. Bright field TEM images of ion tracks in the cross-sectional configurations in c-Si induced by 9MeV C_{60}^{2+} ion irradiation. Black thick layers are deposited Pt layers for surface marker. Black lines perpendicular to the surface markers are ion tracks. (a) a normal magnification image and (b) an expanded image of the tracks.

Figure 2 で用いた試料は、FIB で薄片化を行う前のバルク状態で試料面に C_{60} イオン照射を行った後、FIB-pickup 法で断面試料を作製した。この加工を行うにあたり試料表面を保護するために非晶質炭素膜を蒸着させる。そうすると、試料の表面位置が分かりづらくなるため、最初に数 nm 厚さの Pt 膜を Si 試料上に蒸着し表面マーカーとし、さらにその上に炭素保護膜を蒸着した。

Figure 2 で太い黒い層が表面マーカーの Pt 層であり、その右上側が Si 試料、左下側が炭素保護膜である。Figure 2(a) で表面マーカー層から垂直方向、右上に線が何本も伸びているが、それらはイオントラックである。トラック長はある程度のバラツキはあるものの、ほぼ同様な長さを示している。平均長さは 74.4 nm で、標準偏差は 12.7 nm であった [7]。

Figure 2(b) はトラックを更に拡大した図である。二本のトラックは観測されるが、長さにバラツキがあることが分かる。トラックは表面から垂直に、ほ

[22005]

ば直線状に伸びている。しかし途中で“節”のような構造が観測されたり、トラックが途切れたように見える部分もある。さらにトラックが二つに分裂しているように見える部分もある。“節”に見える部分では、 C_{60} イオンが Si 原子と衝突して進行角度を少し変えたり、場合によっては C_{60} が分裂しているのかもしれない。また途中でトラックが不明瞭になっている部分もあるが、 C_{60} イオンの価数に変化して、エネルギー損失が急に増減するためかもしれない。

Dunlop らは、 $Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG) 結晶に 16.2 MeV から 40.2 MeV の C_{60} イオンを表面すれすれに照射し、トラックの形状を TEM で観察した^[8]。彼らはニンジン型（つまり入射部のトラック径が深部に向かうに伴い減少し、先端が尖った形状）を確認した。また先端が 2 つ、3 つと分裂している形状も観測した。しかしながら我々の Si における観測では、トラックの分裂傾向は同様に観測されたが、トラックはニンジン型よりも円筒形に近い形を保っていた。

Figure 1(c)では白いトラック入口と Si 深部の黒いトラック筒部の間に何も見えない Gap 領域が観測された。この幅は大よそ写真上で 8 nm 程度であった。角度 30° で観測していたため、実際は $8 \text{ nm} / \sin 30^\circ = 16 \text{ nm}$ の厚さの Gap があるはずである。Figure 2(b)で調べると、16 nm にも及ぶ大きな Gap は絶対に見逃すはずはなく、Fig. 1(b)と(c)で観測された Gap は干渉効果のような見かけ上のものであると結論される。

4. まとめ

9 MeV の C_{60}^{2+} イオンを Si 結晶に線量 5×10^{10} ions/cm²で照射し、形成されるイオントラックの形状を TEM で観察した。我々の研究の初期においては、 C_{60} 以外の炭素クラスターが混ざることと恐れ、タンデム加速後の+1価正イオンに固執したため、最大のエネルギーは 6 MeV であった。しかし+2 価イオンの 9 MeV C_{60}^{2+} イオンにおいても他のサイズのクラスターイオンの混入は微量であることが分かり、最近では 9 MeV での照射も行っている。6 MeV に比べ、9 MeV では形成されるトラックの形状が径、長さともに大きくなり、トラックの詳しい形状の観察が容易になった。

TEM 観察用に薄片化した試料に対して、試料面に対してほぼ垂直方向（チャンネリングを避けるため 7° 傾斜）でイオンを照射した。これらの試料では試料面に垂直方向から TEM で観察することにより、円筒形トラックの円形部分を観測することができる。 7° 傾斜した照射したため、トラックは正円ではなく楕円形を示し、長軸はほぼ同じ方向を向いていた。

この試料を 30° 傾けて観測をすると、トラック入口が白く、Si 中の深部にあるトラックの筒状部分が黒く観測された。白いトラック入口と黒いトラックの筒部分の間で構造の見えない Gap 部分が観測されたが、別に作製した断面試料(Fig.2)では Gap は観測されず、Gap は干渉効果のような見かけ上のものであると考えられる。

Figure 2 は、最初にバルク状の試料に C_{60} イオン照

射をした後に、深さ方向の断面試料を FIB 法により作製したものである。表面からほぼ垂直に円筒形のトラックが形成されていることが分かった。TEM 像の拡大図より、トラックは一見は直線状だが、良く見るといくつかの“節”があり、そこで微妙に方向が変わっているように見える。 C_{60} イオンが Si 原子との衝突で進行方向を微妙に変えているのかもしれない。トラックが途切れて見える部分もあり、またトラックの最深部付近でトラックが 2 つに分裂しているように見える部分もある。高速単原子重イオン照射で形成されるイオントラックとは異なる、クラスターイオン独特のイオントラックの特徴が観測されたのかもしれない。

参考文献

- [1] M. Toulemonde, et al., *phys. status solidi* A114, 467 (1989).
- [2] P. Mary, et al., *Nucl. Inst. Meth.* B62, 391 ((1992).
- [3] A. Dunlop, et al., *Nucl. Inst. Meth.* B146, 302 (1998).
- [4] B. Canut, et al., *Nucl. Inst. Meth.* B146, 296 (1998).
- [5] H. Amekura, et al., *Sci Reports* 11, 185 (2021).
- [6] A. Chiba, et al., *Quantum Beam Sci.* 4, 13 (2020).
- [7] H. Amekura, et al., *Physica Scripta* 98, 045701 (2023).
- [8] A. Dunlop, et al., *Nucl. Instr. Meth.* B132, 93 (1997).