

## 絶縁耐圧向上に向けたイオン注入によるサファイアの表面抵抗制御

### SURFACE RESISTANCE CONTROL OF SAPPHIRE BY ION IMPLANTATION FOR ENHANCED BREAKDOWN VOLTAGE

金子月海<sup>#, A)</sup>, 小倉暁雄<sup>B)</sup>, 片桐創一<sup>B)</sup>

Tsugumi Kaneko<sup>#, A)</sup>, Akio Ogura<sup>B)</sup>, Souichi Katagiri<sup>B)</sup>

<sup>A)</sup> University of Tsukuba Graduate School

<sup>B)</sup> University of Tsukuba

#### Abstract

In charged particle accelerators used in X-ray CT systems and electron microscopes, solid insulators are used to support the accelerating electrodes. However, discharges resulting from electric field concentration at the cathode triple junction and positive charging of the insulator surface prevent further increases in acceleration voltage. In this study, we investigated the controllability of surface resistance of sapphire through Ni ion implantation to improve the withstand voltage. Although Ni ions were implanted at a high energy of 300 keV, we successfully controlled the surface resistance of sapphire by accumulating the implanted ions near the surface using the following two methods: (1) depositing a Ti film on the sapphire surface and removing it after ion implantation, (2) etching the surface down to the ion implantation region using reactive ion etching. As a result, both methods enabled control of surface resistance in the range of  $10^9$ – $10^{15}$   $\Omega$  at a fluence of  $10^{15}$ – $10^{16}$   $\text{cm}^{-2}$ .

#### 1. はじめに

荷電粒子加速器において、加速電極を支えるために固体絶縁体を使用されている。しかし、真空中では、陰極三重点での電界集中による電界放出電子が起点となる電子なだれが引き起こす絶縁体表面の正帯電によって生じるフラッシュオーバー放電が、荷電粒子加速器のさらなる高電圧化を図るうえで課題となっている[1]。この課題を解決する一つの手段として、表面の正帯電を低減させることがあげられる。

本研究では、表面の正帯電を低減することで放電電圧の向上を図ることを目的に、イオン注入という手法に着目した。先行研究では、アルミナ表面に 10 nm の  $\text{TiO}_2$  膜を形成し、表面抵抗を  $10^{12}$   $\Omega$  程度となるよう制御したところ、耐電圧が約 3 倍まで向上したという結果が報告されている[2]。さらに別の先行研究では、サファイアの内部にイオンを注入することで、単位面積当たりの注入イオン数(フルエンス)が増加するにつれて、サファイアの体積抵抗が減少することを示している[3]。そこで本研究では、これらの先行研究をもとにして、Ni イオンをサファイアに注入し、耐電圧が向上する  $10^{12}$   $\Omega$  付近の表面抵抗を得ることを目標とした。

#### 2. 実験条件・実験方法

イオン注入設備としては、筑波大学加速器施設所有の 1 MV タンデトロン加速器を使用した[4]。イオンは先行研究と同様に Ni イオンを使用し、加速エネルギーは 300 keV とした。サンプルは c 面サファイアを使用し、3 mm × 50 mm の短冊状にした。イオン注入時のビーム電流は 90 nA 程度、ビームサイズは直径 3 mm 程度で短冊状のサンプルの中央に注入した。しかしながら、SRIM/TRIM [5]によるシミュレーションで求めたイオン注

入の深さ方向ピークは約 150 nm と深く、表面抵抗を制御することはできない。そこで、以下の二つの手法を用いてイオンを表面に蓄積させて表面抵抗を制御した。

1. Ti 膜をコーティングしたサンプルにイオン注入を行い、その後、Ti 膜を除去する (Fig. 1(a))。
2. イオン注入後に、Ni イオンのピーク付近までエッチングする (Fig. 1(b))。

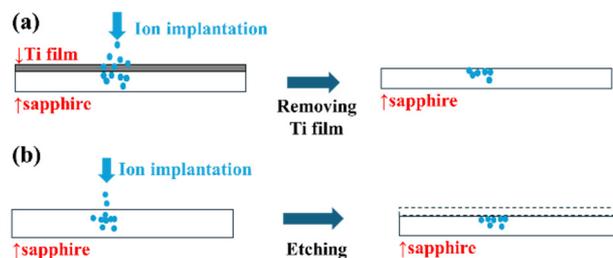


Figure 1: Schematic of the ion implantation process into sapphire: (a) implantation into Ti-coated surface, (b) surface etching after implantation.

表面抵抗は、電流電圧測定を行い、その結果から計算によって求めた。電流電圧は Fig. 2 に示す高真空チャンバーを使用して測定を行った。チャンバー内の真空度は  $10^{-4}$  Pa 台で、電極間距離 3 mm で 3.5 kV まで 0.5 kV ずつステップ状で昇降圧して電流電圧を測定した。電極は導電性ダイヤモンド針を使用し、注入部分に針が当たるようにして電流電圧を測定した。電源は高圧電源(松定プレジジョン製 HERR-20R1.5)を使用、電流は微小電流計 (Keithley 6514) で測定し、電圧、電流は、ロガー (GRAPHTEC 製 midi LOGGER GL980) で記録した。表面抵抗値は電界が約 1.0 kV/mm の時の値を使用して計算した。

<sup>#</sup> s2520289@u.tsukuba.ac.jp

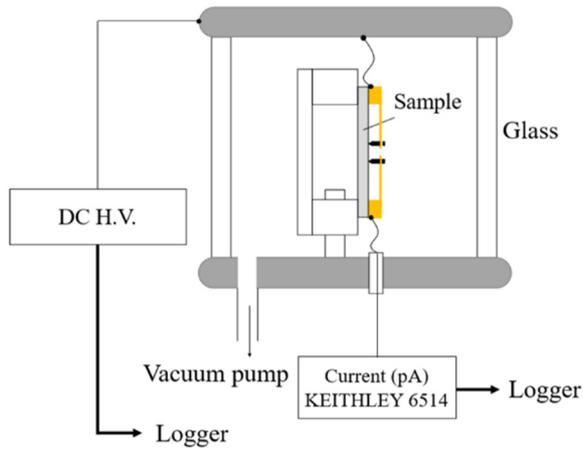


Figure 2: Structure of the high-vacuum chamber.

### 3. Ti 膜コーティングによる最表面へのイオン注入

#### 3.1 異なる Ti 膜厚へのイオン注入の数値計算検討

サファイア表面への Ti の成膜は、直流マグネトロンスパッタ法を用いた。Ti の膜厚は 194 nm と 220 nm である。イオン注入後の Ti 膜は、過酸化水素水により除去した。

Figure 3 は TRIM による計算結果であり、サファイア表面上に Ti 膜 194 nm を成膜したサンプルに、Ni イオンを注入した時の分布を示している。Ti 膜内に Ni が注入されているが、サファイア表面付近にも Ni が注入されていることが分かる。Ti 膜内とサファイア内に注入された Ni イオンの比は 2:1 であるので、Ni 注入量は全てこの比を使って計算している。Ti 膜 220 nm に対しても同様の計算を行っており、注入比は 5:1 であった。

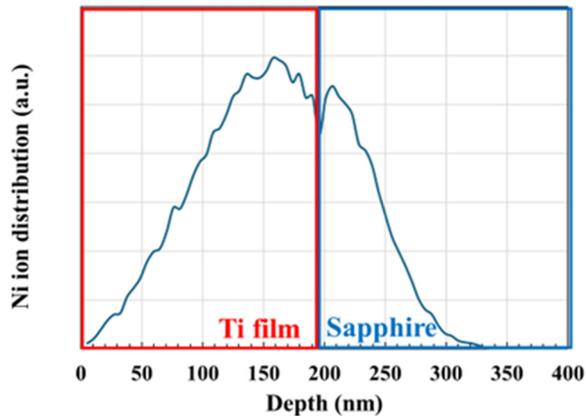


Figure 3: TRIM-simulated depth profile of Ni ions implanted into a Ti-coated sapphire substrate (194 nm).

表面抵抗のフルエンス依存性を調べるために、膜厚 220 nm では  $2.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  -  $1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  の間で 6 枚、膜厚 194 nm では  $3.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  -  $8.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  の間で 4 枚のサンプルを作製した。これらは、全てサファイア内部に注入された量として計算している。

#### 3.2 Ti 膜コーティングサンプルの表面抵抗

Ni イオンのフルエンスに対する表面抵抗の測定結果を Fig. 4 に示す。

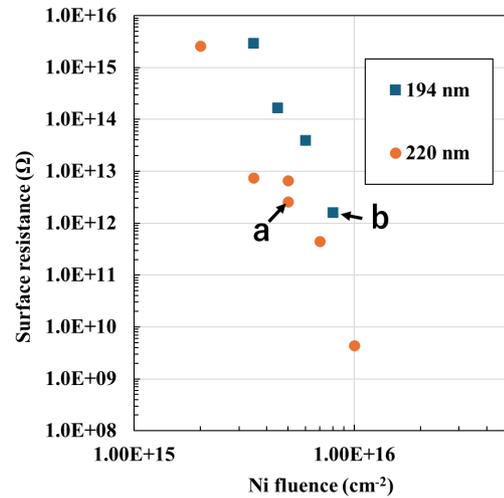


Figure 4: Surface resistance as a function of fluence for Ti-coated sapphire samples.

Ni イオンのフルエンスの増加に対して表面抵抗が減少していることが確認できる。また、Ti 膜の膜厚によって、Ni イオンのフルエンスが同じでも、表面抵抗が異なっていることがわかる。これは、Ni を打ち込む際に Ti がはじき出されてサファイア内に打ち込まれているためであると考えられる。そこで、二次イオン質量分析法 (SIMS) によってサファイア内の Ti と Ni の濃度を測定した。サンプルは、Fig. 4 中の a (膜厚 220 nm)、b (膜厚 194 nm) を分析した。サンプル a の Ni フルエンスは  $5.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  であり、サンプル b は  $8.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  である。SIMS によって得られた Ti、Ni の深さ方向の濃度分布を Fig. 5 に示す。

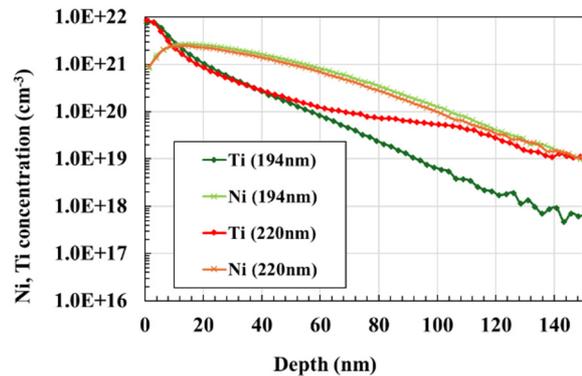


Figure 5: Depth profiles of Ti and Ni atoms in Ti-coated sapphire samples (194 nm and 220 nm).

Figure 5 から、Ti が Ni と同様にサファイア内に打ち込まれていることが確認できた。さらに、表面から 10 nm 程度までは、Ti が Ni よりも高い濃度で存在していることが分かる。このことから、表面抵抗には Ti も関係していると考えられる。そこで、SIMS の分析結果をもとに、Ni のフルエンス補正と Ti のフルエンスを考慮して Fig. 4 の横軸を修正する。Ti 膜厚 220 nm の Ni フルエンスは、計算結果  $5.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  と SIMS 分析結果  $1.1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  より、

想定の2.2倍となった。同様手順でTi膜厚194nmに対しても計算を行い、注入量は1.6倍となった。他の分析していないサンプルに対しても同様の比になると考えてNiフルエンスを補正した。Tiについては数値計算結果が無いため、SIMS分析結果のみで補正をした。膜厚220nmでは、TiとNiのフルエンス比(Ti/Ni)が0.7倍であり、194nmでは0.66倍であることがSIMS分析より分かった。Niフルエンス補正と同様に、分析していないサンプルに対しても同様の比になるとして補正した。これらの補正によって得られたTi、Niのフルエンスを合計して横軸を修正したグラフをFig. 6に示す。赤線はすべてのデータについてフィッティング曲線を描いたものである。

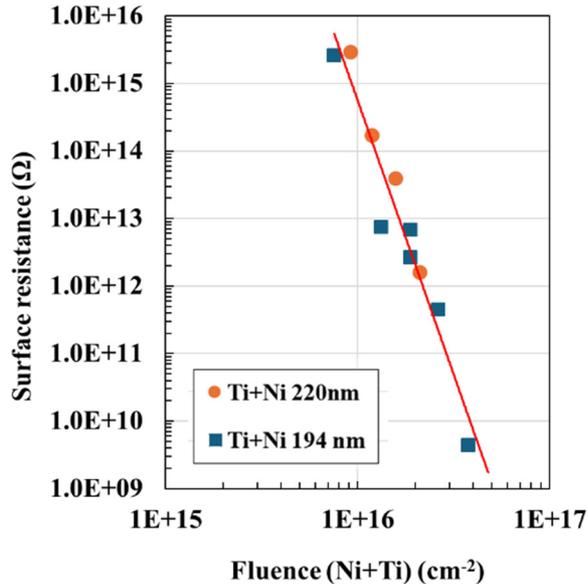


Figure 6: Surface resistance of Ti-coated sapphire as a function of fluence, corrected for Ti and Ni content.

横軸をNiとTiの合計フルエンスにすることで、Fig. 4と比較して、全てのデータがほぼ同一直線上に並んでいる。このことから、表面抵抗の制御には、サファイア内に存在するすべての金属イオンが関係していると考えられる。

#### 4. エッチングによる最表面へのイオン注入

##### 4.1 エッチングサンプルのエッチング深さ

サファイアにイオン注入をした後に、イオン分布のピーク付近の深さまでエッチングすることでイオンを表面に蓄積させた。エッチングは反応性イオンエッチングで行い[6]、エッチング深さはピーク位置150nmに対して、エッチングレートの誤差を考慮して130nmを目標値とした。エッチング深さは触針式段差計(Alpha-Step D-500)を用いて測定した。エッチング後のサファイア内のNiイオンフルエンスは、シミュレーションによる深さ方向の分布から計算で求めた。各サンプルの数値をTable 1に示す。Table 1から、目標の130nmに対してばらつきはあるがすべてのサンプルがエッチングされていることがわかる。

Table 1: Original Fluence, Etching Depth and Fluence After Etching

	Fluence (cm <sup>-2</sup> )	Depth of Etching (nm)	Fluence after Etching (cm <sup>-2</sup> )
a	1.5 × 10 <sup>16</sup>	149	7.5 × 10 <sup>15</sup>
b	2.2 × 10 <sup>16</sup>	151	1.1 × 10 <sup>16</sup>
c	3.0 × 10 <sup>16</sup>	134	1.9 × 10 <sup>16</sup>
d	4.0 × 10 <sup>16</sup>	108	3.0 × 10 <sup>16</sup>
e	5.0 × 10 <sup>16</sup>	147	2.5 × 10 <sup>16</sup>

##### 4.2 エッチングサンプルの表面抵抗

エッチングサンプルのフルエンスに対する表面抵抗の関係をFig. 7に示す。

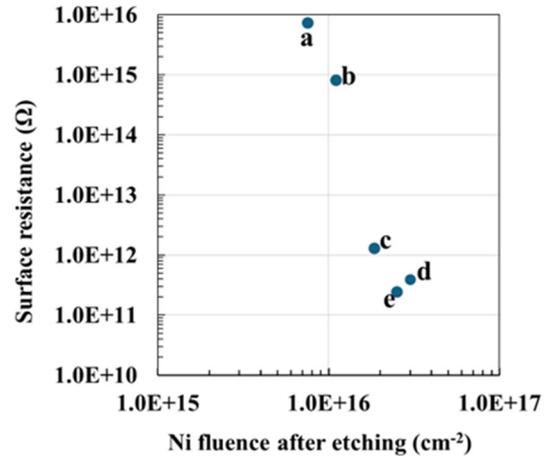


Figure 7: Surface resistance as a function of fluence for etched sapphire samples.

Figure 7から、Ti膜コーティングサンプルと同様にNiのフルエンスの増加に従って、表面抵抗が減少していることが確認できる。しかし、Table 1におけるdのサンプルは、エッチング後のフルエンス量が少ないeのサンプルよりも表面抵抗が大きくなっている。Figure 8は、シミュレーションで求めたNiイオンの深さ方向分布を示しており、Table 1で示した5つのサンプルのエッチング深さも赤線で示している。

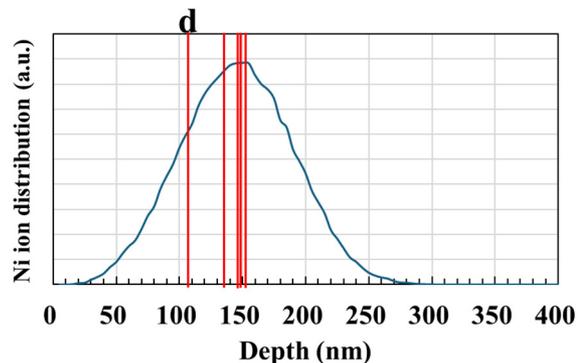


Figure 8: TRIM-simulated depth profiles of Ni ions. The red lines indicate the etching depths listed in Table 1. Only sample d is labeled.

Figure 8 から、傾向が異なった d のサンプルは、他のサンプルと比較してエッチング深さが浅いため、エッチング後の表面が Ni イオン分布のピーク位置に達していない。これが異なる傾向を示している原因だと考え、d のサンプルを追加で 2 回エッチングした。2 回目のエッチング深さは 140 nm となり、ほかのサンプルと同程度になった。この時のサファイア内のフルエンスは  $2.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  であった。3 回目のエッチングでは、エッチング深さは 172 nm となり、サファイア内のフルエンスは  $1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  であった。Figure 9 は、追加エッチングしたサンプルも含めた表面抵抗とフルエンスの関係を示している。エッチングを 2 回行ったサンプルを d'、3 回エッチングを行ったサンプルを d'' とした。

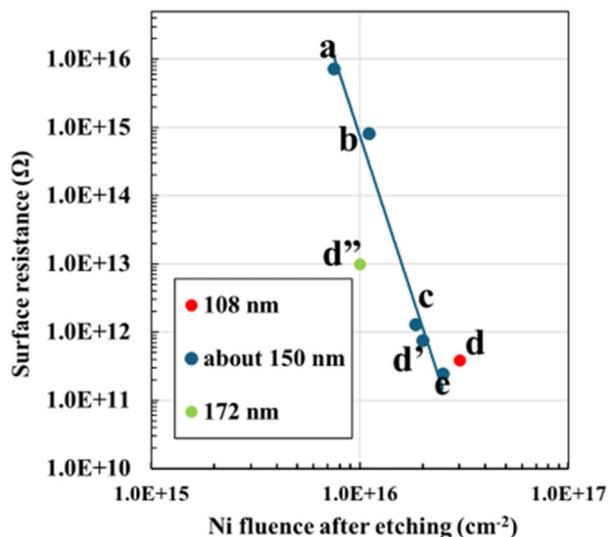


Figure 9: Surface resistance as a function of fluence for etched sapphire samples, including additional etching results for sample d (d' and d'').

この結果から、エッチング深さが約 150 nm の時の表面抵抗は両対数グラフで直線上に乗っていることがわかる。よって、表面抵抗を制御するにはエッチング深さの制御が必要になると考えられる。また、同一サンプルでエッチングを繰り返した d、d'、d'' を比較すると、抵抗が増加している。さらに、b と d'' のサンプルを比較すると、エッチング後のフルエンスが同等であっても、抵抗に二桁ほどの差があることがわかる。

サファイア内に注入された Ni は、数 nm の大きさでクラスター化してサファイア内に存在しており[7]、その Ni クラスター間でのトンネル電流によって電流が流れると考えられている[3]。d、d'、d'' のように同一サンプルでエッチングを繰り返すと、サファイア内に存在する Ni クラスターが減少するため、電流が流れにくくなり抵抗が増加したと考えられる。また、エッチング後のフルエンスがほぼ同等である b と d'' を比べると、抵抗が大きい b はエッチング前の注入量が  $2.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  で、抵抗が小さい d'' はエッチング前の注入量が  $4.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  であった (Table 1 参照)。そのため、エッチング前の注入量が多い d'' のほうが、サ

ファイア内で形成された Ni クラスターのサイズが大きく、クラスター間の距離が小さくなることによって電流が流れやすくなり、抵抗が小さくなったと考えられる。

## 5. まとめ

本研究では、サファイアに 300 keV で Ni イオンを注入した条件において、Ti 膜コーティングと反応性イオンエッチングという 2 つの手法を用いることにより、真空下で  $10^9\text{--}10^{15} \Omega$  の表面抵抗値が得られることを示した。

Ti 膜コーティングサンプルでは、異なる Ti 膜厚で比較した時、同一フルエンスで表面抵抗値が異なっていた。これは Ti が高エネルギー Ni イオンにより弾き飛ばされ、サファイア内部に打ち込まれたことが原因と考えられる。SIMS 分析結果を用いて Ni と Ti の合計フルエンスで考えると、異なる膜厚でもすべてのデータがほぼ同一直線上に並んだ。エッチングサンプルでは、エッチングの深さとエッチング前の注入量が抵抗の制御性に関係していることが分かった。Ni クラスターのサイズや分布が影響していると考えられる。しかし、これらの手法では、精密な抵抗制御をするためには Ti 膜厚の制御やフルエンスの補正、エッチング深さの制御などが必要となることが課題である。そのため、今後はより低エネルギーでのイオン注入によって、最表面にイオンを蓄積させることを検討している。

## 謝辞

1 MV タンデトロン加速器の操作において、応用加速器部門 石井聡氏のご協力をいただきました。本研究の一部は、文部科学省「マテリアル先端リサーチインフラ」事業 (課題番号 JPMXP1224BA0005)、(課題番号 JPMXP1224NM0188) の支援を受けました。また本研究の一部は、日立ハイテクとの特別共同研究事業「アドバンスト SEM テクノロジ」の協力を得て遂行されました。この場を借りてお礼を申し上げます。

## 参考文献

- [1] 山本 修・濱田昌司. 高電圧工学. 株式会社オーム社, 2013.
- [2] A. Ogura *et al.*, "Improving surface flashover voltages of alumina insulators by applying titanium dioxide coatings", IEEE CEIDP Proc., 2024, pp. 57-60.
- [3] T. Kobayashi *et al.*, "Electrical property of high fluence nickel implanted single crystal alumina", Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **116** 1996, pp. 187-190.
- [4] <https://www.tac.tsukuba.ac.jp/tac/1mv-tande/>
- [5] J. P. Biersack *et al.*, "A Monte Carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets", Nucl. Instrum. Methods **174**, 1980, pp. 257-269.
- [6] Y. J. Sung *et al.*, Mat. Sci. Eng. B, **82**, 2001, pp. 50-52.
- [7] X. Xiang *et al.*, "Optical properties of metallic nanoparticles in Ni-ion-implanted  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  single crystals", Appl. Phys. Lett. **84**, 2004, pp. 52-54.