

## 高周波窓に用いられるセラミックに関する研究

### RESEARCH ON CERAMIC FOR RF WINDOW

山本裕亮<sup>#, A)</sup>, 吉住浩之<sup>A)</sup>, 中村勝美<sup>A)</sup>, 山本康史<sup>B)</sup>, 道園真一郎<sup>B)</sup>,  
Y. Yamamoto<sup>#, A)</sup>, H. Yoshizumi<sup>A)</sup>, K. Nakamura<sup>A)</sup>, Y. Yamamoto<sup>B)</sup>, S. Michizono<sup>B)</sup>

<sup>A)</sup> Kyocera Corporation

<sup>B)</sup> High Energy Accelerator Research Organization (KEK)

#### Abstract

Kyocera and KEK have started joint research on the development of materials that satisfy the required characteristics as RF window material. In this report, the characteristics of the new material AO479U were evaluated by comparing it with other materials, including the presence or absence of Titanium-Nitride (TiN) coating. In order to clarify the influence of materials or its manufacturing processes on heat generation and multipactor discharge generated in RF windows, we measured important characteristics as RF window material (relative permittivity, dielectric loss tangent, surface resistivity, volume resistivity, secondary electron emission coefficient, and TiN thickness), and investigated their correlation.

#### 1. はじめに

粒子加速器では、クライストロンで発生させたマイクロ波を導波管を通して加速空洞に入射して荷電粒子を加速させるため、クライストロン、導波管、加速空洞(入力カップラー)それぞれの仕切りとしてセラミック製の高周波窓(RF窓)が必要になる。これまでの研究でRF窓用のアルミナ材料 AO479B を開発し、いくつかの加速器のRF窓として採用されているが、AO479B は肉厚が 9 mm 以上の製品で誘電正接 ( $\tan \delta$ ) が増加することが判明した。近年、大きなRF窓の要求が増加しているため、製品サイズに関係なく使用可能なアルミナ新材料 AO479U を開発した。RF窓の主要な要求特性として、誘電正接と二次電子放出係数 ( $\delta_{SEE}$ ) がある。大電力高周波運転時における発熱を抑制するためには低誘電正接が必要であり、セラミック表面上のマルチパクタ放電の抑制には低  $\delta_{SEE}$  が必要である。本研究では、誘電正接と二次電子放出係数の測定に加えて、比誘電率 ( $\epsilon$ )、表面抵抗率 ( $\rho_s$ )、体積抵抗率 ( $\rho_v$ ) も測定した。以降の各章で、これらの測定結果について報告する。

#### 2. 二次電子放出係数に関する研究

##### 2.1 セラミックの二次電子放出係数測定

セラミック表面の二次電子放出係数は、大電力高周波運転時におけるマルチパクタを推定するための最も重要なパラメータである。2018 年 KEK に  $\delta_{SEE}$  を測定するため、パルスビームを発生するビームブランキングシステムを備えた走査型電子顕微鏡 (SEM) が導入された。セラミックは絶縁体のため、セラミック表面へのチャージアップを避けるためにはパルスビームの使用が不可欠である。この測定システムの仕様は参考文献 [1, 2] に記述されている。Table 1 に、異なるプロセスで製造された 16 種類のセラミックサンプルを示す。コーティングは A 社(TiN A) と B 社(TiN B)によって行われた。熱処理はキャノン電子管デバイス様 (CETD) で加速器製造用ろう付工程と同じ条件である 1000°C と 800°C で行った。Figure 1 に直径

19 mm の  $\delta_{SEE}$  測定用のセラミック試料を示す。試料は入力カップラーの製造プロセスと同等のプロセスで行い、プロセス条件の変化に伴う  $\delta_{SEE}$  の変化を調べた。 $\delta_{SEE}$  測定後のサンプルの帯電を電位計で測定し、どのサンプルも数 V 程度であることを確認した。Figure 2 に TiN コーティング無しのセラミック試料の二次電子放出係数を示し、Fig. 3 に TiN コーティング有りの場合を示す。以下に結果を列挙する。

- TiN コーティングにより  $\delta_{SEE}$  が低下した。
- 測定値はエタノールによる超音波洗浄(USR)なしでは不安定な傾向があった。
- $\delta_{SEE}$  は熱処理を施した試料では TiN コーティングの有無にかかわらず増加する傾向があった。
- TiN コーティング会社によってサンプルの  $\delta_{SEE}$  に差があった。
- エタノールによる超音波洗浄とオゾン処理 (O<sub>3</sub>) 水洗浄の間に有意差はなかった。
- $\delta_{SEE}$  は材料によって異なるが、TiN コーティングした場合は、材料によらずほぼ一定で、コーティングに依存する結果となった。

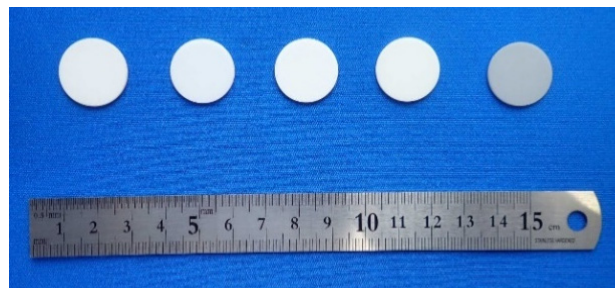


Figure 1: Ceramic samples (AO473A without coating, AO479B without coating, AO479U without coating, AO479U with TiN A coating, and AO479U with TiN B coating from left to right) for secondary electron emission coefficient measurement.

<sup>#</sup> yuusuke.yamamoto.hs@kyocera.jp

Table 1: Ceramic Sample List for  $\delta_{SEE}$  Measurement

Material	Coating	Heat Treatment (°C)	Rinsing	#
AO479U	Free	No	No/USR	1/2
AO479U	Free	1000	USR	3
AO479U	Free	800	USR	3
AO479U	Free	1000→800	USR	3
AO479U	Free	1000→800	O <sub>3</sub>	3
AO479U	TiN A	No	USR	3
AO479U	TiN A	1000	No/USR	1/2
AO479U	TiN A	1000→800	No/USR	1/1
AO479U	TiN A	1000→800	O <sub>3</sub>	1
AO479U	TiN B	No	USR	3
AO479B	Free	No	No/USR	1/2
AO479B	TiN A	No	No/USR	1/2
AO473A	Free	No	No/USR	1/1
AO473A	TiN A	No	USR	3
HA95	Free	No	USR	1
HA95	TiN A	No	USR	2

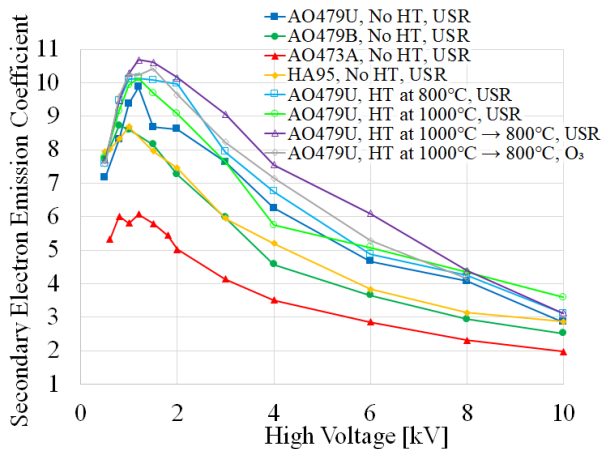


Figure 2: Summary of secondary electron emission coefficient for ceramic samples without TiN coatings.

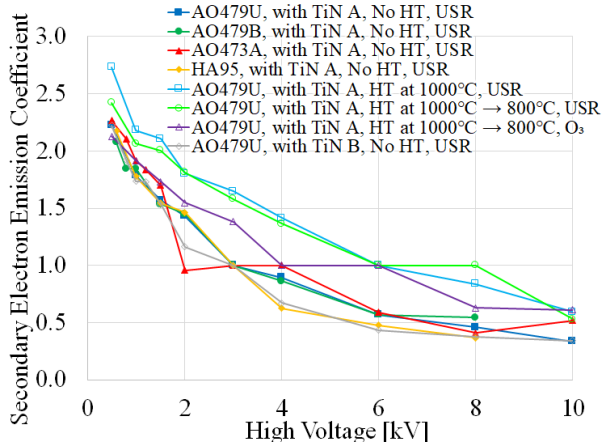


Figure 3: Summary of secondary electron emission coefficient for ceramic samples with TiN coatings.

## 2.2 系統誤差の評価

TiN コーティングした AO479U を使用して 1 つのサンプルに対して同じ電圧で繰り返し二次電子放出係数を測定することで系統誤差の評価を行った。電圧は 1 kV と 6 kV を選択した。測定結果を Fig. 4、Fig. 5 に示す。1 kV では磁器端の部分で測定エラー(Junk)が多い結果となった。1 kV、6 kV どちらもレンジで 0.3~0.4 の範囲でのバラツキとなった。サンプル内で二次電子放出係数が高い部分や低い部分の集中は見られなかった。

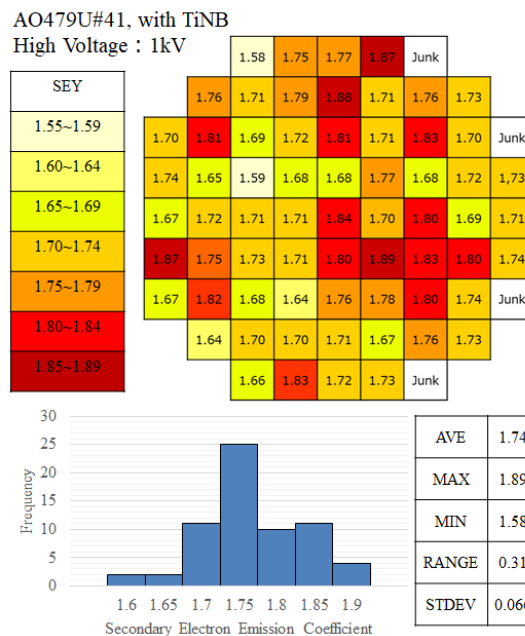


Figure 4: Evaluation of systematic errors in equipment for measuring  $\delta_{SEE}$  at 1 kV.

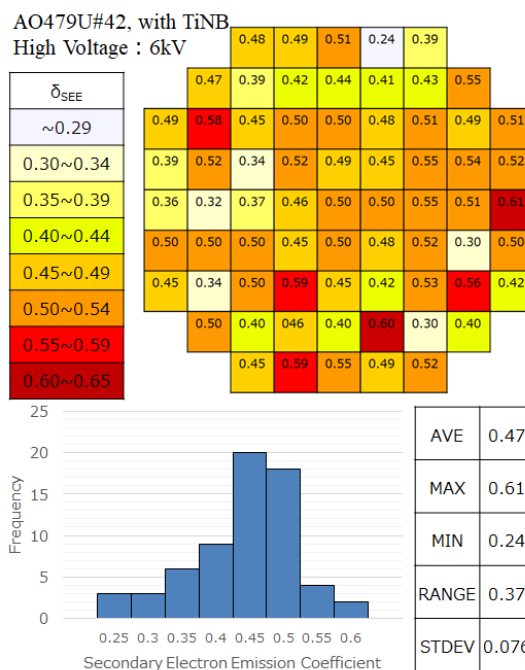


Figure 5: Evaluation of systematic errors in equipment for measuring  $\delta_{SEE}$  at 6 kV.

### 3. 比誘電率と誘電正接に関する研究

周波数 1 GHz と 2 GHz にて 4 種類のセラミックの比誘電率と誘電正接を AET [3] で測定した。また AO479U は、1.3 GHz を京セラで、3.4 GHz を KEK で測定した。それぞれ異なるサンプルを使用している。

#### 3.1 1GHz と 2GHz での測定

Table 2 は AET での比誘電率と誘電正接測定のためのセラミックサンプルリストを示し、Fig. 6 にサイズが 80 mm × 3 mm × 1 mm の 4 つのサンプルを示す。AO479U と AO479B は 99% 以上の酸化アルミニウムを含み、AO473A は 93% の酸化アルミニウムを含む。測定原理は参考文献 [3] に記述されている。測定モードは  $TM_{010}$  で、計算には試料サイズの差に対する補正を含めた。測定は 1 GHz と 2 GHz で行い、平均値は 1 試料当たり 3 ~ 5 個の測定データから計算した。Figure 8 および Fig. 9 は、各セラミックについてのこの測定値の結果を示す。比誘電率と誘電正接の結果は各セラミックの純度に依存し、純度が低いと比誘電率が低く、誘電正接は高くなった。熱処理なしと熱処理後との間に有意差はなかった。AO 479 U の誘電正接の結果は RF 窓に用いた AO 479 B の結果と同等であった。

Table 2: Ceramic Sample List for  $\epsilon$  and  $\tan\delta$  Measurement

Material	Coating	Heat treatment (°C)	#
AO479B	Free	No	5
AO479U	Free	No	3
AO479U	Free	1000→800	3
AO473A	Free	No	1

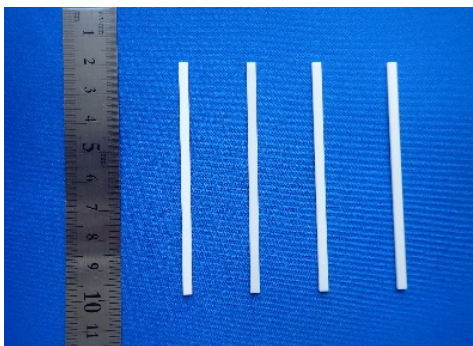


Figure 6: Ceramic samples (AO473A, AO479B, AO479U, and AO479U after heat treatment from left to right) for relative permittivity and dielectric loss tangent measurement.

#### 3.2 1.3 GHz での測定

ILC の RF 窓への使用を想定し AO479U の 1.3 GHz における比誘電率と誘電正接を測定した。測定法は誘電体共振器法である。測定原理は参考文献 [4] に記載されている。Figure 7 に直径 102.5 mm 厚み 51.3 mm の寸法のサンプルを示す。1 サンプル当たり 2 回の測定の平均値とした。Figure 8 および Fig. 9 に、1.3 GHz における測定結果を示す。1.3 GHz での AO 479 U の誘電正接の結果は 1 GHz と 2 GHz での結果と同等であった。

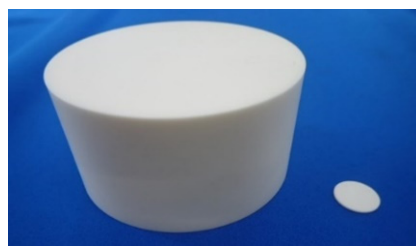


Figure 7: Ceramic samples of AO479U (The left side is the sample for relative permittivity and dielectric loss tangent measurement, and right side is a sample for secondary electron emission coefficient measurement).

#### 3.3 3.4GHz での測定

KEK にて S バンド空洞を用いて 3.4 GHz の AO479U の比誘電率と誘電正接を測定した結果を Fig. 8 および Fig. 9 に示す。測定結果は 1 GHz と 2 GHz での結果と同等となった。

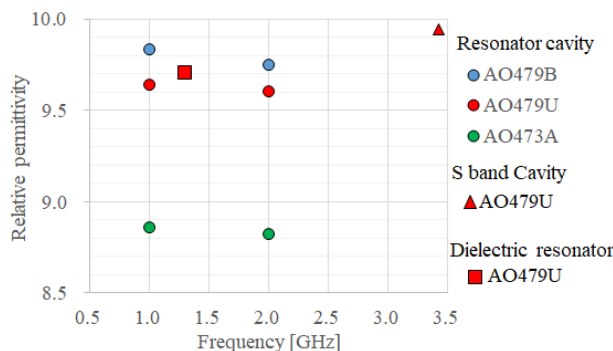


Figure 8: Relative permittivity of AO479U.

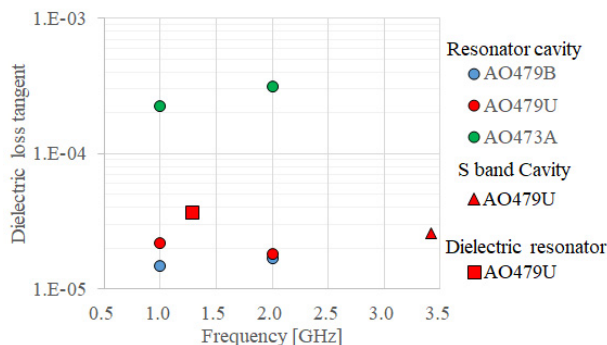


Figure 9: Dielectric loss tangent of AO479U.

### 4. 表面抵抗率と体積抵抗率に関する研究

JFCC [5] にて、Fig. 10 に示すように、直径 19 mm のセラミック試料を用いて、表面抵抗率および体積抵抗率を測定した。Table 3 に表面抵抗率と体積抵抗率の測定用セラミック試料一覧を示す。電極は JFCC にてセラミック表面に焼き付けをした。測定原理は参考文献 [2] に記載されている。印加電圧は 1 kV、加圧は 10 kgf とした。ベーキング工程は、各測定工程の前後に 120°C で 2 時間行った。各測定時間は 1 時間である。Figure 11 と Fig. 12 に、表面抵抗率と体積抵抗率の結果を示す。2020 年に測定した表面抵抗率は  $10^{15} \Omega/\square$  であったが、2018 年



に測定した表面抵抗率は  $10^{15}$  から  $10^{18} \Omega/\square$  であった。各セラミックの体積抵抗率は  $10^{17}$  から  $10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$  であった。

Table 3: Ceramic Sample List for  $\rho_s$  and  $\rho_v$  Measurement

Material	Coating	Heat treatment (°C)	#
HA95	Free/ TiN A	No	1/1
AO479B	Free	No	1
AO473A	Free/ TiN A	No	1/1
AO479U	Free/ TiN A	No	1/1
AO479U	Free	1000→800	1

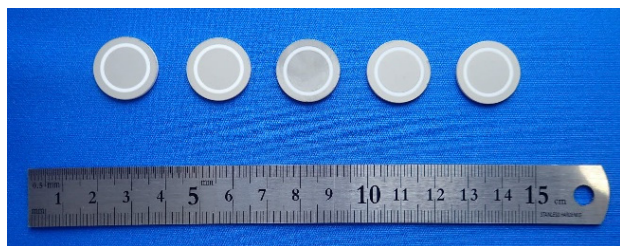


Figure 10: Ceramic samples (AO473A without coating, AO473A with TiN A coating, AO479U without coating, AO479U with TiN A coating, and AO479U without coating with heat treatment from left to right) for surface and volume resistivity measurement.

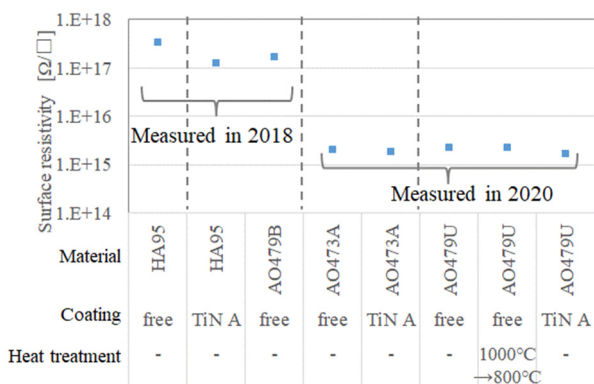


Figure 11: Surface resistivity measurement value of eight ceramics.

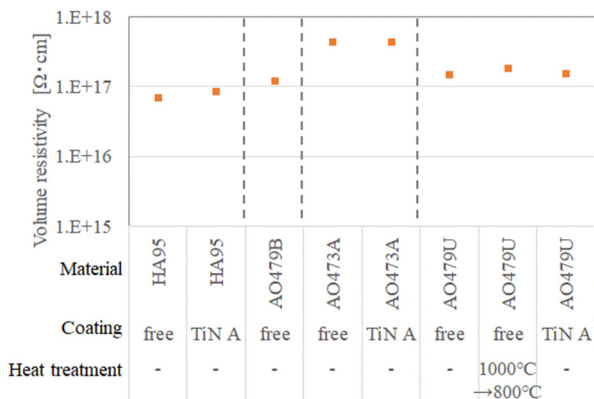


Figure 12: Volume resistivity measurement value of eight

ceramics.

## 5. TiN コーティング厚みに関する研究

TiN の厚さを X 線光電子分光法 (XPS) とアルゴンイオン (Ar<sup>+</sup>) スパッタリングにより京セラにて測定した。XPS は表面から数 nm の深さにおける元素組成を分析する方法であり、深さプロファイル分析はイオンスパッタと XPS を組み合わせることで分析可能である。イオン種は Ar<sup>+</sup>、スパッタエッチング速度は 9 nm/min、膜厚は SiO<sub>2</sub> 熱酸化膜厚に換算した。A 社、B 社、C 社、D 社で TiN コーティングをしたセラミックサンプルを用意した(A 社と B 社は第二章と同様)。Table 4 に測定した TiN コーティングしたセラミックサンプルを示す。Figure 13~16 に A 社、B 社、C 社、D 社の TiN コーティングをしたセラミックの深さプロファイルの結果を示す。スパッタリング深さが増加すると、Ti 原子濃度は徐々に減少し、Al 原子濃度は徐々に増加した。表面粗さが Ra 0.5 μm 程度のセラミック試料に、厚み数十 nm の TiN でコーティングされているため、セラミック表面の凹凸によってスパッタで削れにくい領域が存在する。そのため、Ti と Al の原子濃度は徐々に変化し、TiN とセラミックの間の境界は明確とはならなかった。TiN コーティングの厚みを Ti の最大濃度の半分の厚みとした場合、A 社の厚みは 9 nm、B 社の厚みは 21 nm、C 社の厚みは 27 nm、D 社の厚みは 3 nm であった。原子濃度の結果から A 社の TiN コーティングは窒化物 (N) の含有量が非常に少ないと考えられる。Figure 17 に TiN コーティングの厚みと  $\delta_{SEE}$  の関係を示す。TiN コーティングが厚いほど  $\delta_{SEE}$  は低い結果となった。

Table 4: Ceramic Sample List for Depth Profile Measurement

Material	Coating	#
AO479U	Company A	1
AO479U	Company B	1
Ceramic C	Company C	1
Ceramic D	Company D	1

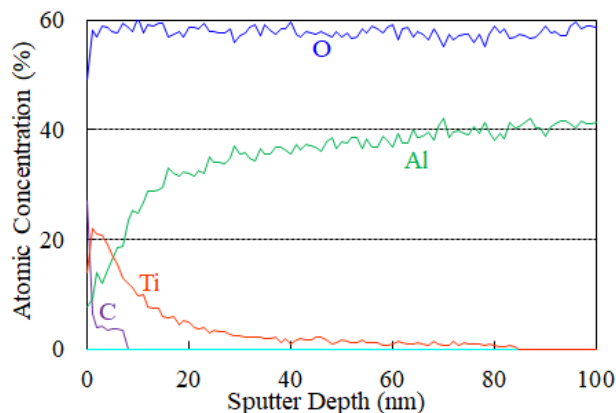


Figure 13: The depth profile of AO479U with TiN coating at company A.

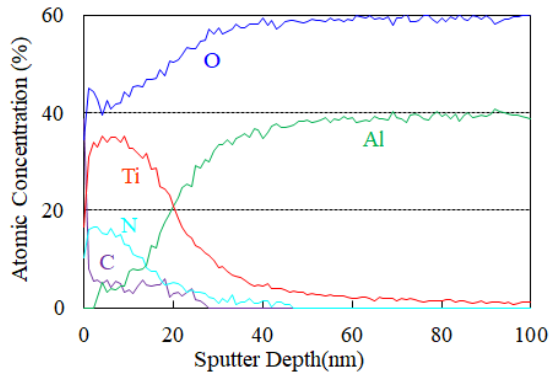


Figure 14: The depth profile of AO479U with TiN coating at company B.

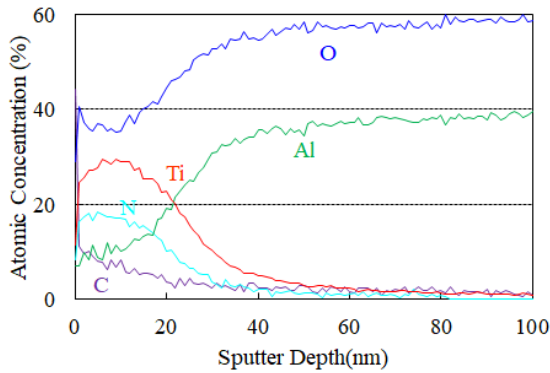


Figure 15: The depth profile of ceramic with TiN coating at company C.

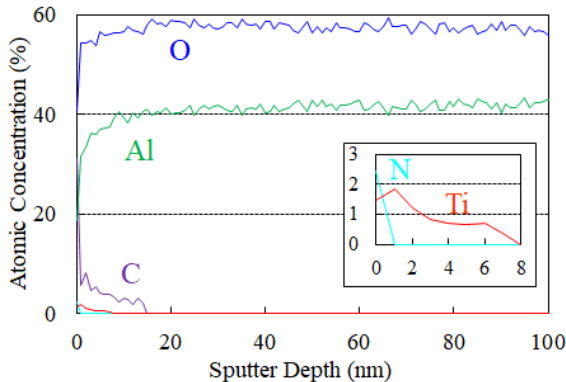


Figure 16: The depth profile of ceramic with TiN coating at company D.

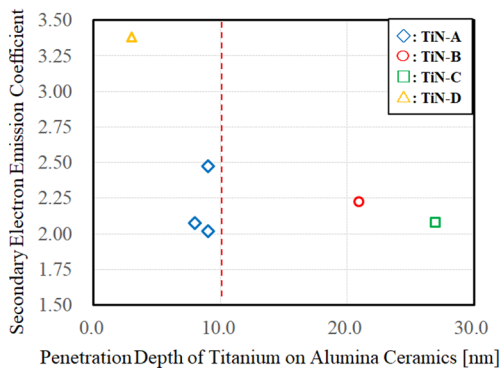


Figure 17: Thickness of TiN coating and  $\delta_{SEE}$ .

## 6. 結論

$\delta_{SEE}$  は、アルミナ材質によって異なるが TiN コーティング後は材質によらず一様に低下した。 $\delta_{SEE}$  は TiN コーティングの有無によらず、熱処理によって増加した。比誘電率と誘電正接はアルミナの純度に影響を受けた。AO479U は、誘電損失と体積抵抗率は AO479B と同等であった。一方、表面抵抗率は AO479B と AO479U との間に差異があったが別日に測定したことが影響している可能性がある。Ti の厚みが厚くなると、二次電子放出係数は低下した。

## 7. 今後の予定

今後 KEK との共同研究では、ロウ付けプロセスによる二次電子放出係数が高くなる原因を調査する予定である。また高周波窓材の二次電子放出係数を低下させるために使用される TiN コーティング以外の安価なコーティングの開発を進めていく予定である。

## 謝辞

本研究でセラミックサンプルのオゾン水洗浄をおこなっていただいた KEK 坂井先生、AO479U の 3.4 GHz での比誘電率、誘電正接の評価結果をご提供いただいた KEK 吉野先生、セラミックサンプルの熱処理をおこなっていただいたキヤノン電子管デバイスの高橋様、手塚様に深く感謝申し上げます。

## 参考文献

- [1] Y. Yamamoto *et al.*, “Recent Results for Study of Ceramic and Copper Plating for Power Couplers”, in Proc. of LINAC2018, Beijing, China, Sep. 2018, THPO097.
- [2] Y. Yamamoto *et al.*, “Ceramic study on RF windows for power coupler waveguide, and klystron in particle accelerator” in Proc. of SRF2019, Dresden, Germany, Jul.2019 MOP077.
- [3] AET; [https://www.aetjapan.com/hardware\\_de-tail.php?micro01\\_diele\\_resonant](https://www.aetjapan.com/hardware_de-tail.php?micro01_diele_resonant)
- [4] B.W. Hakki *et al.*, “A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range”, IRE Transactions on Microwave Theory and Techniques, Jul. 1960, Vol. 8, Issue 4, pp. 402-410. DOI:10.1109/TMTT.1960.1124749
- [5] JFCC; <http://www.jfcc.or.jp/>