

CONTROL OF RF DIELECTRIC PROPERTIES OF SiC CERAMICS FOR HOM ABSORBERS

Yasunao Takeuchi^{1,A)}, Tetsuo Abe^{A)}, Tatsuya Kageyama^{A)}, Hiroshi Sakai^{A)}, Kazuo Yoshino^{A)}, Atsushi Arai^{B)}, Masahiro Ando^{B)}

^{A)} High Energy Accelerator Research Organization (KEK)

1-1 Oho, Tsukuba-shi, Ibaraki-ken, 305-0801

^{B)} Covalent Materials Corporation

1, Minami-Fuji, Ogakie-cho, Kariya-shi, Aichi-ken, 448-8665

Abstract

A product of SiC Ceramics, which was adopted as a HOM absorbing material for the KEKB ARES cavity, has typical Debye-type dielectric relaxation properties. These properties can be explained by polycrystal structure model with electrically conductive grains and non-conductive grain boundaries. Based on this model, we have examined the product of the SiC ceramics using specimens with various electric carrier concentrations in the grain, prepared by doping an aluminum compound. The results of the experiment have shown that the dielectric relaxation time in the SiC ceramics decreases with increase in the doping aluminium amount. In this paper, the results of the experiment and control of the RF dielectric properties of the SiC ceramics are discussed.

HOM吸収体で使用するSiCセラミックスの高周波誘電特性の制御

1. はじめに

加速器の高周波加速空洞等の超高真空雰囲気で使用される、高次モード (HOM) 減衰器やマイクロ波ダミーロード等には、マイクロ波領域での誘電損失を利用した電波吸収体としてSiCセラミックスが広く使用されている。このような機器においては、動作周波数帯域で吸収体が適切な複素誘電率の値を持つことが必要不可欠である。

一般に、単結晶炭化珪素 (SiC) はエネルギーギャップ約3eVの半導体として知られており、その比誘電率は6.5~10程度である。ところが、多結晶焼結体であるSiCセラミックスでは、上述の吸収体の応用例にも見られるように、マイクロ波帯域で複素比誘電率 ($\epsilon_r = \epsilon'_r - j\epsilon''_r$) の比較的大きな実数部と虚数部を持つものが存在する。このような、単結晶SiCとの誘電率の性質の違いは、SiCセラミックスが持つ多結晶焼結体の構造から現れていると考えられる。

SiCセラミックスに関しては、1980年代に、(株)日立製作所の前田らによってBeO添加ホットプレスSiCセラミックスの構造と性質について詳しく研究されている。1) このSiCセラミックスでは比較的抵抗が小さい半導体からなる結晶粒内 ($10^{-1} \Omega\text{m}$ 以下) と、粒界近傍のキャリア空乏層からなる抵抗の大きい部分から構成される構造を持つことが確認された^[1]。2) 誘電率の性質を明らかにするために、図1に示す構造モデルと等価回路が提案された。3) 結晶粒内のキャリア濃度を増加させた時の誘電率の変化を調べる目的で、アルミナを添加したSiC サンプルが製作され、その誘電分散特性が測定された。

その結果、誘電分散特性がキャリア濃度に強く依存することが確認された^{[2][3]}。

一方、KEKの竹内らは、KEKB-ARES空洞の溝付ビームパイプ型HOM減衰器に採用された常圧焼結 α 型SiCセラミックス (SiCタイル) の一製品 (コバレントマテリアル社製、商品名: CERASIC-B®) が、マイクロ波領域で、典型的なDebye型誘電分散特性をもつことを見だし、その原因を次のように分析した^[4]。1) このセラミックスでは、焼結助材としてホウ素 (B) が添加されていることから、結晶粒内 (粒径約5 μm) はp型の不純物半導体となることが予想される。2) SiCセラミックスでアクセプタとして働く不純物の影響は、その溶解度の違いから、BeO < B < Al の順にキャリア濃度が増加することが知られている^[5]。従って、このセラミックスの結晶粒内の抵抗値は、前述のBeO添加品の値 ($10^{-1} \Omega\text{m}$ 以下) より小さいことが期待される。3) しかし、実際のセラミックスの体積抵抗率は約 $2 \times 10^3 \Omega\text{m}$ と大きい。4) このような考察と物性値をもとに、このSiCセラミックスが、前述のBeO添加ホットプレスSiCセラミックスで発見された「低抵抗結晶粒内と高抵抗結晶粒界」の特徴を持つと仮定すると、誘電分散特性が図1の等価回路 (いわゆる、Maxwell-Wagnerの2層コンデンサモデル^[6]) によって (1-1)、(1-2) 式のように表される。

$$\epsilon'_r = \epsilon_{r\infty} + \frac{\epsilon_{r0} - \epsilon_{r\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (1-1)$$

$$\epsilon''_r = \frac{(\epsilon_{r0} - \epsilon_{r\infty})\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} + \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega} \quad (1-2)$$

¹ E-mail: ytake@post.kek.jp

体積抵抗率約 $2 \times 10^3 \Omega m$ では(1-2)第二項は、0.2GHz以上の周波数で0.05以下となり無視できる。その結果、(1-1)、(1-2)両式は、(1-3)のDebyeの式で表され、SiCタイルが持つDebye型誘電分散特性を説明できる。

$$\epsilon_r = \epsilon_{r\infty} + \frac{\epsilon_{r0} - \epsilon_{r\infty}}{1 + j\omega\tau} \quad (1-3)$$

ここで、緩和時間 τ は、 $\tau = R_g R_d (C_g + C_d) / (R_g + R_d)$ で定義される。 C_g 、 R_g は、結晶粒内の容量及び抵抗を表し、 C_d 、 R_d はキャリア空乏層からなる粒界部分の容量および抵抗を表す。 σ は R_g と R_d を直列に接続したときの電気伝導度に対応する。このモデルでは、 $R_g \ll R_d$ 、 $C_g \ll C_d$ であるから、緩和時間は、 $\tau \approx R_g C_d$ となり R_g と C_d で決まる時定数で表される。 R_g は、粒内のキャリア濃度と移動度で決まる。 ϵ_{r0} 、 $\epsilon_{r\infty}$ は、それぞれ、 $\omega \rightarrow 0$ 、 $\omega \rightarrow \infty$ での ϵ_r の極限值を表している。

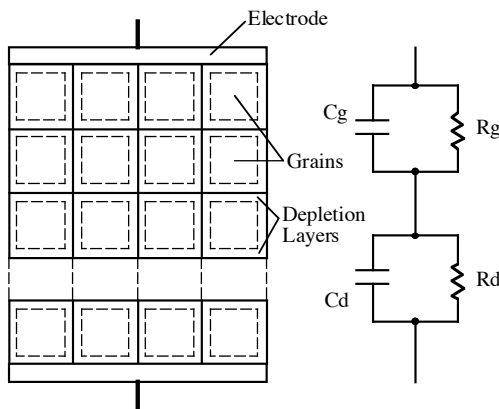


図1：BeO添加SiCの構造モデルと等価回路

このような誘電体モデルに基づけば、結晶粒内のキャリア濃度を变化させることにより、Debye特性の3個の定数(ϵ_{r0} 、 $\epsilon_{r\infty}$ 、 τ)の内、 ϵ_{r0} と τ の变化が予想され、特に、緩和時間 τ を制御できることが期待される。2010年に、私達は、このSERACIC-B®の

製造段階で、アルミニウム化合物を添加してキャリア濃度を調整した試料を作成して(焼結後のAl含有率：420~2100wtppm)、その高周波誘電特性を調べた^[7]。その結果、1) Al含有率の増加に伴い、体積抵抗率の低下、誘電緩和特性の変化が確認された、2) 含有量が0~400wtppm程度の範囲で、緩和時間の制御の可能性があることが分かった、3) Al含有率の大きい試料では、 $\mu'r < 1$ の測定値が得られた、等の結論を得た。

この実験の結果から、今回、私達は、焼結後のAl含有率が最大500wtppm程度となるような、キャリア濃度の異なる試料を作成して、主として緩和時間の制御を試みた。

2. 実験方法

実験に用いたSiCセラミックス(CERASIC-B®)の原料は、ARES用SiCタイルで使用したのと同じ製品を使用した。キャリア濃度を調整するためのアクセプタは、溶解度が大きいAlを採用し(Bは焼結助材として使用されているため除外)、Al化合物の状態を原料に混ぜて焼結した。その結果、焼結後のAl含有率が180~530wtppmである#1~#4の4水準の試料を得た(表1)。試料は、直径約38mm、長さ約26mmの円柱形状で、水準毎に試料4個を製作した。全試料を同一の条件で焼結するために、炉中で一度に焼結した。焼結姿勢は、円柱端面が上下になるようにし、試料への刻印を入れて区別した。各水準の試料4個の内1個は、密度測定と、Al、Nの化学分析に使用し、残り3個は、両端面を焼地面から約3mm研削($R_{max} 0.8S$ 以下)して、誘電率測定用(測定器：HP85070B)とした。研削量3mmは、ARES用SiCタイルの表面付近で变化する誘電率が、表面から3mm内側でほぼ一定になった実績から決定した。誘電率測定(HP85070B)後、各水準のサンプル3個の内1個の両端面を1mmずつ追加研削して誘電率を測定(HP85070B)、1個を再加工して体積抵抗率を測定し、1個をAPC-7型の同軸形状サンプルに再加工して、誘電率と透磁率の測定(Nicolson-Ross法)に使用した。

測定は、1)~4)の方法で実施された。

表1：試料の分類と、化学分析、体積抵抗率、密度の測定結果

試料名	焼結体Al含有率 (wtppm)	焼結体N含有率 (wt%)	体積抵抗率 (Ωm)	焼結体密度 (g/cm^3)
#1	180	測定限界以下 (0.01%以下)	9.7×10^3	3.18
#2	370	測定限界以下 (0.01%以下)	6.0×10^2	3.18
#3	470	測定限界以下 (0.01%以下)	1.8×10^3	3.18
#4	530	測定限界以下 (0.01%以下)	1.2×10^1	3.18

1) 誘電率の測定：HP85070B誘電体測定プロブキット+HP8510Cネットワークアナライザを使用する測定システムを用いた。同軸形状の測定プローブを円柱形試料の端面に押し当てて、S₁₁を測定することにより、複素誘電率を算出する。この測定方法では、比透磁率 $\mu_r = 1$ を仮定している。測定周波数は0.2-18GHz (0.1GHz間隔) とした。

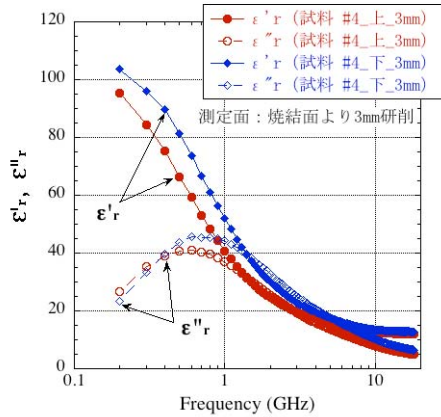


図2：試料#4（上下面）の誘電率測定値。
(測定：HP85070B)

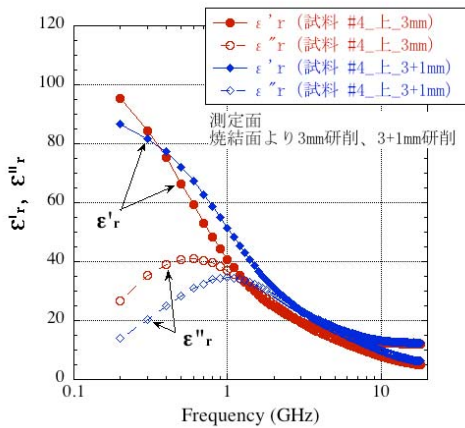


図3：試料#4（上面）の誘電率測定値。
端面を追加研削して測定。（測定：HP85070B）

2) 誘電率と透磁率の測定： $\mu_r < 1$ となる可能性があるため^[7]、試料#3、#4について、誘電率と透磁率の同時測定を行った。関東電子応用開発社製APC-7サンプルホルダ+HP8510Cネットワークアナライザ+Agilent Technologies 85071Eの測定システムを用い、S₁₁、S₂₁、S₁₂、S₂₂を測定して複素誘電率と複素透磁率を算出するNicolson-Ross法^[8] ^[9]で測定した。測定試料はAPC-7型同軸形状で、長さには各試料の高周波誘電特性を考慮して、4mm、4.9mm等を選択した。測定周波数は0.3-18GHzとした。

3) 体積抵抗率の測定：各水準の円柱試料1個から、それぞれ、3mm×4mm×36mm×2個の試料を削りだし、電流電極と電圧電極を設けて、四端子法で測定した。電源電圧は、5V→10V→15V→20V→15V→10V→5Vに変化させ、各電圧で測定した。

4) 化学分析、密度測定：アクセプタやドナーとな

る代表的な元素 (Al, N) を分析した。焼結後のAlは、原料中の不純物および添加物由来である。Nは不純物由来である。Alの分析は、JISR1616に準拠、Nの分析は、酸素・窒素分析計 (HORIBA) を使用した。焼結体密度測定はアルキメデス法で測定した。

3. 測定結果

表1に、各測定サンプルの分類と化学分析、密度、体積抵抗率の測定結果を示す。

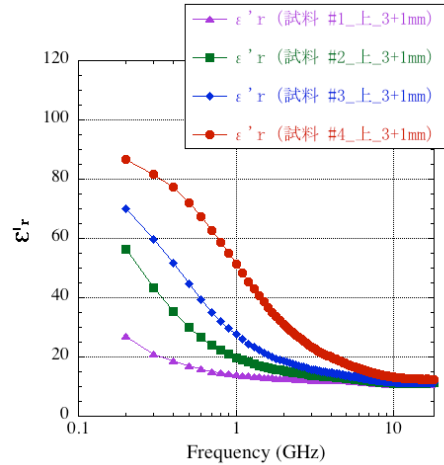


図4：試料#1～#4（上面）の ϵ'_r 測定値。
(測定：HP85070B)

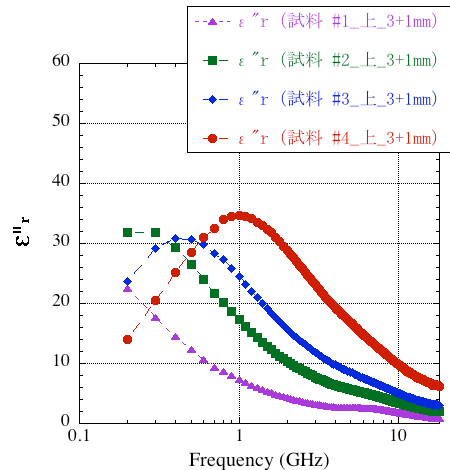


図5：試料#1～#4（上面）の ϵ''_r 測定値。
(測定：HP85070B)

図2に試料#4をHP85070Bで測定した結果を示す。2組の ϵ'_r と ϵ''_r の曲線は、試料の上下端面から測定したものである。それぞれ、Debye型の誘電緩和特性を示しているが、緩和周波数 f_r ($f_r = (2\pi\tau)^{-1}$ 、Debyeモデルで ϵ''_r が最大となる周波数) が約0.6GHz (上面) と約0.7GHz (下面) であり、少し差がある。試料#3でも同様の傾向が見られたが、試料#1、#2では上下面での差はほとんど認められなかった。

上下面の表面から内部かけての誘電率の分布を知るために、各水準の試料を、両端面から、さらに各1mm研削して測定した。その結果、試料#2、#3、#4

の緩和周波数は両側の面で、内部に向かって上昇傾向がみられ、特に試料#3、#4で変化量が大きい結果であった（試料#4では、 f_r （上面）= 約0.6GHz→1.0GHz、 f_r （下面）= 0.7GHz→1.4GHz）。図3に試料#4の上面の測定結果を示す。このような誘電率の内部分布は、添加したAlが焼結中に気体の状態で外部に放出され、試料内部にAlの濃度分布を生じさせたと考え、説明できる。今後、さらに試料の両端面を研削して、試料内部の誘電率分布を確認する予定である。

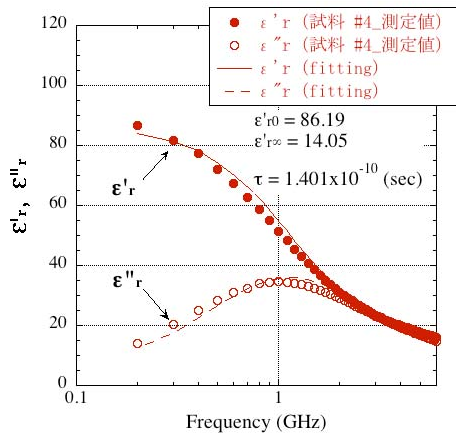


図6：試料#4（上面）の誘電率測定値をDebyeの式に当てはめ帰帰曲線を得た。

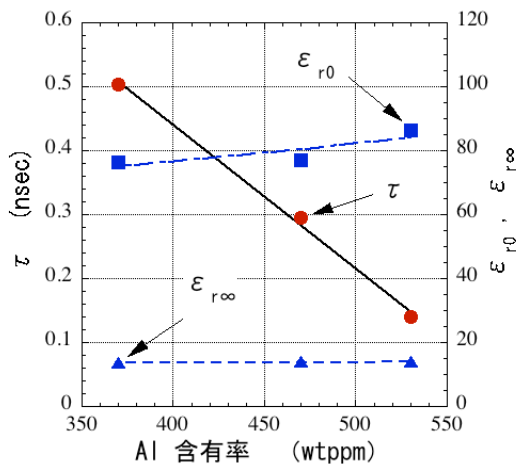


図7：試料#2～#4のDebyeの3定数。

Al含有率の増加に伴い緩和時間 τ が減少する。

図4、図5に、それぞれ、試料#1～#4の上面の誘電率測定値（測定面：焼結面から3+1mm）の実数部 ϵ'_r と虚数部 ϵ''_r を示す。試料#1から#4の順に、緩和周波数が高くなっていることが分かる。すなわち、Alの含有率の増加と共に、緩和時間が減少している。この傾向は、試料の下面、焼結面から3mmの上下面の測定値でも同様であった。この性質を詳しく調べるために、図4～図5に示した試料#2～#4の ϵ'_r と ϵ''_r の変化の大きい範囲（例えば、試料#4：0.2GHz～6GHz）のデータを、Debyeの式(1-3)に当てはめて、Debyeの3つの定数（ ϵ_{r0} 、 $\epsilon_{r\infty}$ 、 τ ）を得た。図6は、

試料#4の帰帰曲線であり、測定値はDebye特性によく一致している。また、試料#2～#3についても、よい一致が確認されている。図7に、これらの結果から得られた、Debyeの3つの定数（ ϵ_{r0} 、 $\epsilon_{r\infty}$ 、 τ ）のAl含有率への依存性を示す。Al含有率が増加（370～530wtppm）すると共に、緩和時間 τ が0.50→0.14nsecと約1/3に大きく変化している。このとき、 $\epsilon_{r\infty}$ は、ほぼ一定で変化なく、 ϵ_{r0} の変化も小さい。これらの現象を、図1の2層コンデンサモデルに立ち返って考察すると、次のように説明できる。1) 緩和時間 τ の減少は、 $\tau \approx RgCd$ であるからRg、または、Cdが減少していると考えられる、2) ϵ_{r0} の変化が小さいことから、対応するCdの変化は小さい、3) Rgは、結晶粒内のキャリア濃度とキャリアの移動度で決まる、4) 結晶粒内のキャリア濃度はAlのドーピングにより増加している、5) 従って、この実験では、Al含有率の増加により結晶粒内のキャリア濃度が増加して（Cdへの影響は小）、緩和時間 τ が主として大きく減少していると考えられる。

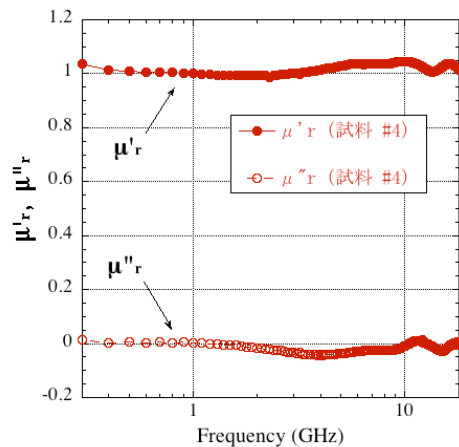


図8：試料#4の透磁率測定値。

$\mu'_r \approx 1$ である。（測定：Nicolson-Ross法）

この実験では、Nicolson-Ross法を用いて、Al含有率が比較的大きい、試料#3、#4の誘電率と透磁率の同時測定を行い、0.3GHz～18GHzの範囲で、 $\mu'_r \approx 1$ であることを確認した。図8に、一例として、試料#4の透磁率の測定値を示す。

3. 結論

SiCセラミックスの製造段階で、Al化合物を添加することによって、結晶粒内のキャリア濃度が異なる試料を作成して、高周波誘電特性の制御を試みた。その結果、Al含有率の増加（180～530wtppm）に伴い、主として、誘電緩和時間が減少することを確認した。また、今回の実験では、Al含有率の比較的高い試料で、内部に向かって緩和時間が減少する傾向がみられたため、さらに試料内部にわたっての誘電率の確認を、今後予定している。私達は、今回の実験で確認された、Al含有率と緩和時間の関係を、今後、HOM吸収体や電波吸収体に使用するSiCセラ

ミックスの誘電率制御に適用していきたいと考えている。

参考文献

- [1] K. Maeda, et al., "Grain-boundary Effect in Highly Resistive SiC Ceramics with High Thermal Conductivity", pp. 260-268 in *Advances in Ceramics, Vol. 7, Additives and Interfaces in Electronic Ceramics*, ed. M. F. Yan and A. H. Heuer, American Ceramics Society, Columbus, OH., 1984.
- [2] K. Maeda, et al., "Dielectric Behavior of SiC Ceramics with BeO Addition", Extended Abstract of Electronics Div. 21-E-85, Annual Meeting, Am. Ceram. Soc., 1985.
- [3] 前田 邦裕, (株)日立製作所, 私信.
- [4] Y. Takeuchi, et al., PAC2005- WPAT010.
- [5] Y. Takeda et al., "Effects of Additives on Thermal Conductivity and Electrical Resistivity of SiC Ceramics", *Yogyo Kyokai-shi* 95, [9], 1987, Ceramic Society of Japan (in Japanese).
- [6] R. Von Hippel, "Dielectrics and Waves", pp. 228-234, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1954.
- [7] Y. Takeuchi, et al., PASJ7-WEPS072, 2010.
- [8] A. M. Nicolson, G. F. Ross, "Measurement of the Intrinsic Properties of Materials by Time Domain Techniques", *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, Vol. IM-19, pp. 377-382, Nov. 1970.
- [9] Agilent Technologies Inc., "Product Note 8510-3".