

Control of RF Dielectric Properties of SiC Ceramics

Yasunao Takeuchi^{1,A)}, Tetsuo Abe^{A)}, Tatsuya Kageyama^{A)}, Hiroshi Sakai^{A)}, Kazuo Yoshino^{A)}, 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. In this paper, the results of the experiment and control of the RF dielectric properties of the SiC ceramics are discussed.

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 ($\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon''$) 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。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]。さらに、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。また、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、SiCタイルが持つDebye型誘電分散特性を説明できる。

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

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

ここで、緩和時間 τ は、 $\tau = \text{RgRd}(\text{Cg} + \text{Cd})/(\text{Rg} + \text{Rd})$ で定義される。Cg、Rgは、結晶粒内の容量及び抵抗を表し、Cd、Rd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RgとRdを直列に接続し

¹ E-mail: ytake@post.kek.jp

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。

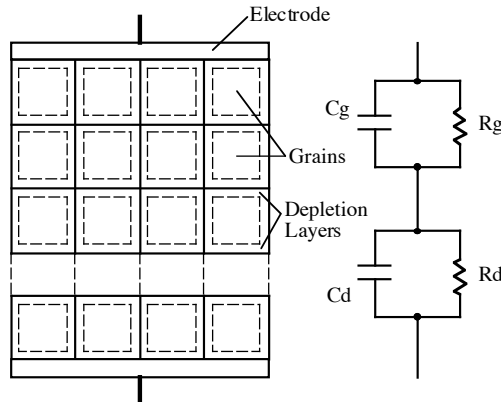


図1：BeO添加SiCの構造モデルと等価回路

私達は、CERASIC-Bに関し、このような誘電体モデルに基づいて、結晶粒内のキャリア濃度を増加させた時の効果を考察し、次の1)～3)を予想した。

1) 緩和時間の減少： R_g が減少して、緩和時間の減少が期待される。ARES用SiCタイルの例では、温度上昇(約50K)によりDebye特性の緩和時間が主として大きく変化しており、「室温付近でのキャリア濃度の温度特性は不純物領域である」と仮定するとキャリア濃度の増加によって緩和時間の変化が説明できる^[4]。このとき、温度による ϵ_{r0} 、 $\epsilon_{r\infty}$ の変化が τ に比べて小さかったことから、逆に、「キャリア濃度が増加しても、 C_d 、 C_g への影響は τ への影響に比べて小さい」ということが考えられる。

2) σ の増加：文献^[5]より、SiCセラミックスの結晶粒内のキャリア濃度の増加は、 $R_g \rightarrow$ 小のみならず、粒界のキャリア空乏層にも影響を与え、 $R_d \rightarrow$ 小となって、セラミックスの体積抵抗率を減少させることが予想される。

3) C_d への影響：2)の説明のように、粒界のキャ

リア空乏層が変化すると、 C_d の変化が予想される。1)で述べたSiCタイルの誘電率の温度特性の結果からは、 τ の変化ほどは大きくないことが見込まれる。

このような単純なモデルで説明できるCERASIC-Bは、SiCセラミックスの高周波誘電特性を調べる上で最適な材料である。そこで私達は、この製品の製造過程でキャリア濃度を調整すれば、上記考察により、「誘電体モデルの検証」と「高周波誘電特性の制御のためのパラメータ取得」ができるのではないかと考え、この製品でキャリア濃度を調整して、高周波誘電特性等の変化を調べた。

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化合物の状態で原料に混ぜて焼結した。ドーピングするAlの量は、不純物として含まれるAlの量を参考にして決定し、無添加のものを含めて#1～#4の4水準を製作した(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、一つの炭素製の箱の中に成形したSiCをすべておさめ、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された。焼結後、焼結姿勢の上下端面の区別をしなかったため、上下面の区別は不明となった。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変化する誘電率が、表面から3mm内側では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。

1) 誘電率の測定：HP85070B誘電体測定プロブ

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	Al添加	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	無	420	測定限界以下 (0.02%以下)	8.5×10^2	3.18
#2	有	650	測定限界以下 (0.02%以下)	8.4×10^{-1}	3.18
#3	有	1200	測定限界以下 (0.02%以下)	4.8×10^{-2}	3.19
#4	有	2100	測定限界以下 (0.02%以下)	1.4×10^{-1}	3.19

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。

2) 誘電率と透磁率の測定：後述する理由により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^[7]^[8]で測定した。測定試料はAPC-7型同軸形状で、長さは各試料の高周波誘電特性を考慮して、3mm、4mm等を選択した。測定周波数は0.1-18GHz (0.1GHz間隔)とした。

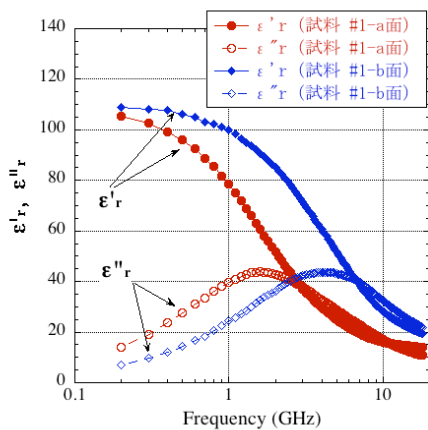


図 2：試料#1の誘電率測定値 (HP85070B)

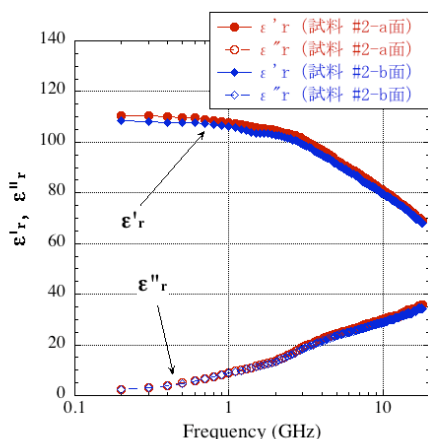


図 3：試料#2の誘電率測定値 (HP85070B)

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×3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。

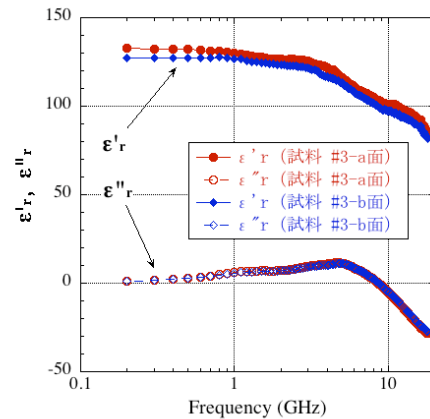


図 4：試料#3の誘電率測定値 (HP85070B)

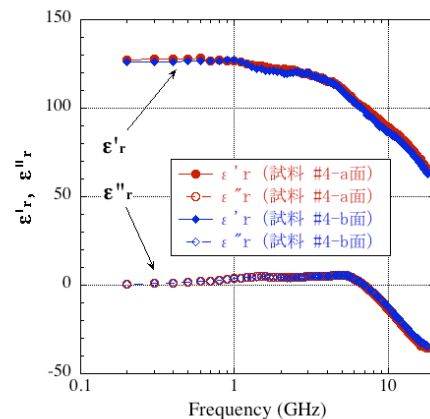


図 5：試料#4の誘電率測定値 (HP85070B)

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 2 に試料#1をHP85070Bで測定した結果を示す。2組の ϵ'_r と ϵ''_r の曲線は、試料のそれぞれの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1.6GHz (a面) と約4.2GHz (b面) であり、大きく異なる。また、ARES用SiCタイルの緩和周波数約0.6GHzと比べると、両面とも大きい値である。両端面の測定値の差は、試料#1内部では、誘電率が一様ではないことを示している。表面から内部かけての誘電率の分布を知るために、試料#1では、両端面から、さらに各4mm (1mmステップ) 研削して、1mm毎に測定した。その結果、緩和周波数は両側の面で、内部に向かって低下傾向がみられた (f_r (a面) = 1.6GHz→0.6GHz, f_r (b面) = 4.2GHz→1.3GHz)。一方、製造

会社による原料の不純物分析結果から、試料#1 (Al無添加) の焼結後Al含有率 (420wtppm) は、不純物由来のみでは説明できないほど大きいことが分かった。これは、焼結中に他の試料から、Alが気体状態で移動拡散したものと考えられる。試料#1の両端面付近の誘電率のふるまいは、このような他試料からのAlの移動が原因と予想される。また、このことから、「Al濃度が大きく異なる焼結前成形体を、同時に同じケース内で焼結することはさけるべきである。」という今後の実験方法の指針が得られた。

図3-図5に、試料#2、#3、#4の誘電率測定値 (HP85070B) のグラフを示す。これらの試料でも表面から内部に向かう誘電率の変化を予想してさらに両端面から2~4mm (1mmステップ) 研削して測定した。しかし、試料#1のような大きな変化は見られなかった。グラフは、試料#2が焼地面から7mmの面、試料#3、#4が5mmの面で測定した値である。試料#2の緩和周波数は、18GHz以上に移動したように見える。ところが、試料#3、#4では、 ϵ''_r が、それぞれ10GHz、8GHz以上で負の値となっている。通常、 $\epsilon''_r \geq 0$ でなければならないので、この段階で測定方法の見直しを行った。

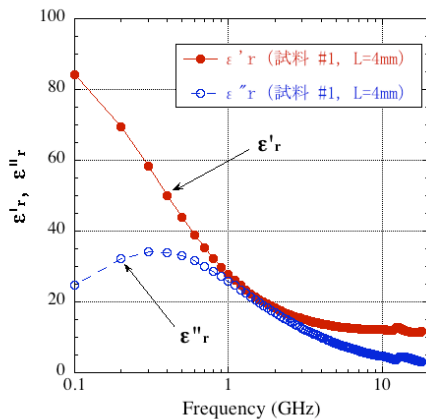


図6：試料#1の誘電率測定値 (Nicolson-Ross法)

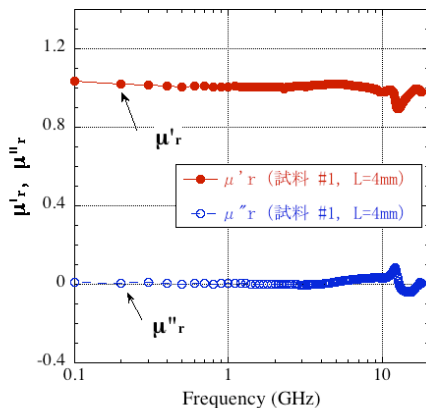


図7：試料#1の透磁率測定値 (Nicolson-Ross法)

私達は、 ϵ''_r の測定値が負になる原因として、HP85070Bの測定システムが前提としている、 $\mu_r = 1$ の条件が満たされていないのではないかと予想した。

図1の低抵抗結晶粒内と高抵抗結晶粒界の誘電体モデルは、金属の球や円板を規則的に配列した人工誘電体と同じ電氣的構造である。そして、このような人工誘電体では、個々の金属球や円板内の環電流によって、実効的な比透磁率が1以下となる可能性が指摘されている^[9]。したがって、図1のモデルでも、抵抗の小さい結晶粒内の環電流を考えると、高い周波数で $\mu_r < 1$ となる可能性があるといえる。このような考察から、誘電率と透磁率の同時測定ができるNicolson-Ross法を用いて、全水準の試料を再測定した。

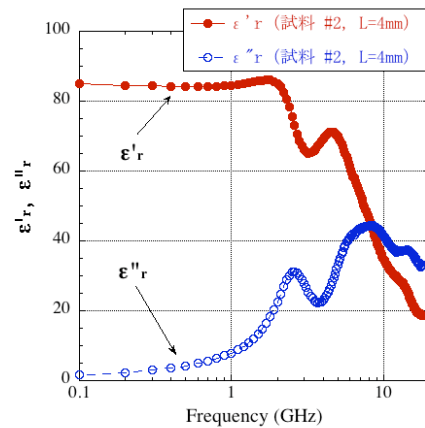


図8：試料#2の誘電率測定値 (Nicolson-Ross法)

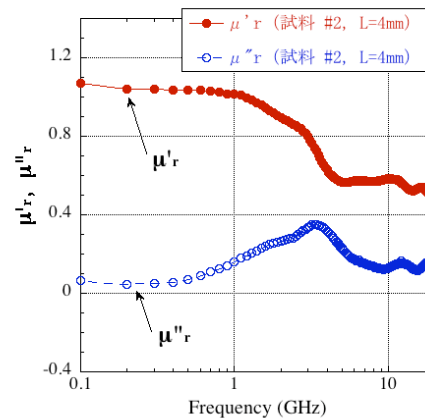


図9：試料#2の透磁率測定値 (Nicolson-Ross法)

図6~図11は、試料#1、#2、#4の誘電率と透磁率の測定値 (Nicolson-Ross法) である。試料#1の誘電率は緩和特性 (f_r 約0.3GHz) を示し $\mu'_r \approx 1$ (0.1-10GHz) を満たしている。しかし、試料#2、#4の μ'_r をみると、試料#2では5GHz以上で μ'_r が約0.6に低下しており、試料#4では、1GHz以上で0.5以下に低下している。試料#3でも、試料#4と同じような傾向の μ'_r の測定値を得た。これらの結果から、試料#1については、 $\mu'_r \approx 1$ (0.1-10GHz) を満たしていることから、試料中心部でのHP85070Bの測定値 (0.1~10GHzの範囲) が有効であると考えられる。前述のように、図1のデータは、端面付近のAl含有率が一定ではない様子が反映されていると予想されるため、

厳密には μ'_r について確認が必要である。その他の試料については、 μ'_r の低下が測定されたため、 $\mu'_r \approx 1$ を外れる周波数範囲では、HP85070Bの測定値は採用しないこととした。

APC-7同軸形試料を用いたNicolson-Ross法による測定手法は、1) サンプル長が $\lambda_g/2$ の整数倍付近で精度が悪化する、そのため、一つの試料を用いた広い周波数範囲の測定が困難である、2) 条件により、高次モード (TE₁₁) が伝搬可能となることがあるため、注意が必要、3) 体積抵抗率が比較的低い試料 #3、#4のような物質では、 S_{11} 、 S_{22} が1に近く、さらに S_{21} 、 S_{12} が0に近くなるため、精度が悪化する、等の問題がある。特に、今回測定された、「SiCセラミックスで $\mu'_r < 1$ 」という結果は、私達が知る限り、報告された例はない。そのため、 $\mu'_r < 1$ となる測定結果については、異なる測定方法やシミュレーション等の手法を用いて、今後、慎重に検証すべきであると考えられる。

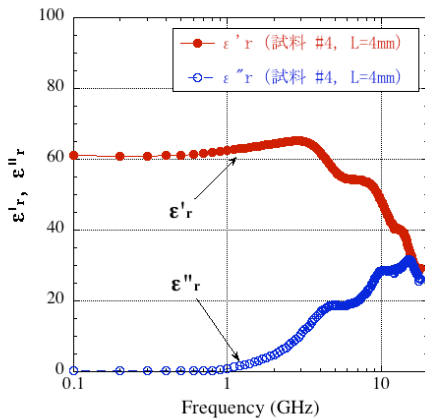


図10：試料#4の誘電率測定値 (Nicolson-Ross法)

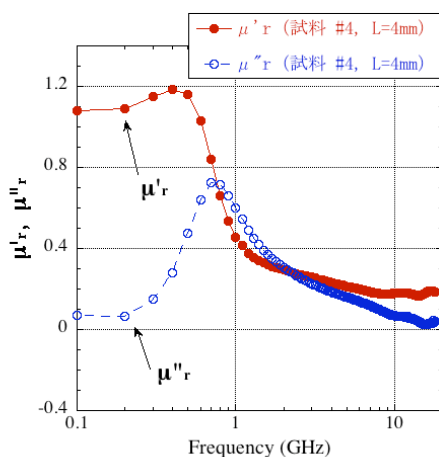


図11：試料#4の透磁率測定値 (Nicolson-Ross法)

当初予想していた緩和時間の制御という点では、「試料#1で見られた両端面での緩和時間の違いが、他試料からのAlの移動による」と考えると、この時のAlの増加量を用いれば、制御できると予想される。すなわち、Alの含有量が0~400wtppm程度の範囲と考えられる。今後、この範囲の試験を行いたい。

試料#2、#3、#4では、体積抵抗率が比較的低い値となっている。図1の2層コンデンサモデルの等価回路では、(1-2)式の右辺第2項により、 ϵ''_r が σ (体積抵抗率の逆数) の関数となっている。例えば試料#2の体積抵抗率を用いて、右辺第2項を計算すると、0.5GHzでは43となる。右辺第1項は正であるから、 ϵ''_r は43以上と算出されるが、測定値には現れていない。体積抵抗率の電圧依存性等、確認すべきことはあるが、この問題は、まだ解決されていない。

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、高周波誘電特性等を測定し、高周波誘電特性の制御のためのパラメータ取得を試みた。Al含有量の増加に伴い、体積抵抗率の低下、誘電緩和特性の変化が確認された。また、Al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。さらに、Al含有率の大きい試料では、 $\mu'_r < 1$ の測定値が得られたが、この結果については、別の測定方法等での検証が必要である。

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] 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.
- [8] Agilent Technologies Inc., "Product Note 8510-3".
- [9] R. E. Collin, "Field Theory of Guided Waves", 2nd edition, Chapter 12. IEEE Press, 1991.