

低温領域での SiC セラミックスの高周波誘電特性

RF DIELECTRIC PROPERTIES OF SiC CERAMICS AT LOW TEMPERATURES

竹内保直^{#,A)}, 沢村勝^{B)}

Yasunao Takeuchi^{#,A)}, Masaru Sawamura^{B)}

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

^{B)} Japan Atomic Energy Agency (JAEA)

Abstract

Two products of SiC Ceramics, which were adopted as HOM absorbing materials for the KEKB ARES cavity, have typical dielectric relaxation properties. These properties can be explained by polycrystalline structure model with electrically conductive (extrinsic semiconductor) grains and non-conductive grain boundaries. We have measured the dielectric responses of the SiC ceramics to the RF frequency from room temperature to 40K to verify this model. The results of the experiment have shown that the dielectric relaxation time in the SiC ceramics increases with decreasing temperature. These behaviors of the dielectric properties can be explained by the polycrystalline structure model. In this paper, the RF dielectric properties of the SiC ceramics at low temperatures are discussed based on the model.

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、常温でのマイクロ波領域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。例えば、KEKB 加速器の ARES 空洞では、2 種類の常圧焼結 α 型 SiC セラミックスが HOM 吸収体として使用されている。それぞれ、1) 導波管型 HOM 減衰器用砲弾形 SiC セラミックス、製品名: Hexoloy[®] (今後 SiC-A と略す)、2) 溝付きビームパイプ型 HOM 減衰器用 SiC タイル、製品名: CERASIC[®]-B (今後 SiC-B と略す) である。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。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、Figure 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]}。

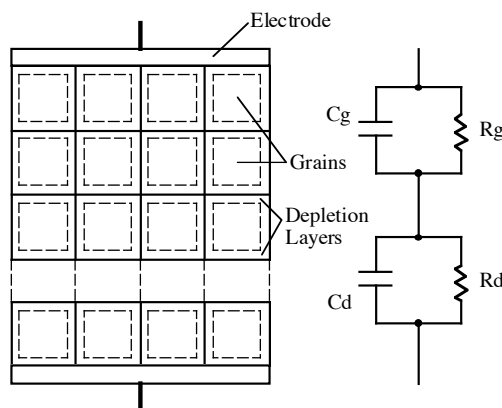


Figure 1: Two-layer model of the hot pressed SiC ceramics with BeO addition, and its equivalent circuit.

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-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][5]}。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 $5 \mu\text{m}$) 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、 $\text{BeO} < \text{B} < \text{Al}$ の順にキャリア濃度が増加することが知られている^[6]。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

[#] ytake@post.kek.jp

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 Figure 1 の等価回路（いわゆる、Maxwell-Wagner の 2 層コンデンサモデル^[7]）によって (1-1)、(1-2) 式のように表される。

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

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

体積抵抗率約 $2 \times 10^3 \Omega \text{m}$ 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、 $\tau = RgRd(Cg+Cd)/(Rg+Rd)$ 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 を直列に接続したときの電気伝導度に対応する。このモデルでは、 $Rg \ll Rd$ 、 $Cg \ll Cd$ であるから、緩和時間は、 $\tau \approx RgCd$ となり Rg と Cd で決まる時定数で表される。Rg 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 の極限値を表し、 $Rg \ll Rd$ 、 $Cg \ll Cd$ の条件では、 $\epsilon_{r0} \propto Cd$ 、 $\epsilon_{r\infty} \propto Cg$ となる。

SiC セラミックスの高周波誘電分散特性の温度依存性に関して、KEK の竹内らにより、1) ~3) のような知見が得られている^{[4][5][8][9]}。1) SiC-B の誘電分散特性を、約 300~350K の範囲の 6 点で測定し、測定データを Debye の式にフィッティングすることにより、各温度での Debye の 3 個のパラメータ (ϵ_{r0} 、 $\epsilon_{r\infty}$ 、 τ) を求めた。その結果、緩和時間 τ の変化が温度により大きく変化することが確認された。さらに、この特性は、Figure 1 の構造モデルにおいて、結晶粒内 (p 型半導体と予想される) のキャリア濃度が、不純物領域にあると仮定すると、キャリア濃度の温度特性によって説明できることが示された。また、不純物のエネルギーレベル ΔE は約 0.36eV と見積もられ、アクセプタは、原料内に不純物として存在する Al (アルミニウム) や、焼結助材として使用される B (ホウ素) に対応するものと予想された。2) ARES 空洞の導波管型 HOM 減衰器に使用されている SiC セラミックス (SiC-A) については、緩和周波数 $f_r (=1/(2\pi\tau))$ が約 1~10MHz 程度の緩和型誘電分散特性と予想される結果が得られている。SiC-B と同じように、約 300~350K の範囲で高周波

誘電分散特性 (0.2~10GHz) が測定された。温度の上昇に伴い、緩和時間が減少すると解釈される測定結果であり、SiC-B と同じ構造モデルに対応すると考えられる。3) さらに、KEK の竹内らは、SiC-B の緩和時間の温度特性の解析から、結晶粒内のキャリア濃度によって緩和時間を制御できると考えた。そして、SiC-B の製造段階で Al 化合物を加え、キャリア濃度の異なる試料を作成して、高周波誘電分散特性を測定した。その結果、予想通り、Al の含有率 (キャリア濃度に対応する) の増加に伴って緩和時間が減少する結果を得た。この緩和周波数の制御方法は、既に、KEKB の HOM 減衰器用 SiC セラミックスの製造に応用されている。

一方、JAEA の沢村らによって、ARES 空洞の導波管型 HOM 減衰器用に試作された SiC セラミックス (製品名: Hexoloy[®]、SiC-A1 と略す) の試料が低温領域で測定され、次のような結果が得られた^[10]。1) ϵ'_r は、常温では周波数が高くなるに従って小さくなっていく。2) 80K では低い周波数においても ϵ'_r が減少し、かつ、 ϵ''_r が 0 に近づき、高周波吸収体としては使用できない。

この低温領域での SiC-A1 の高周波誘電特性の測定結果については、現在までの SiC-B、SiC-A の分析結果を用いて次のように解釈できる。1) SiC-A1 の結晶粒内のキャリア濃度が、温度の低下に伴って減少し、緩和時間が増加 (緩和周波数が低下) する。2) この変化により高周波領域 (例えば 0.2~10GHz) での ϵ'_r は $\epsilon_{r\infty}$ に近づき、10 前後の値となる。また、高周波領域での ϵ''_r は、0 に近づく。

このような考察から、私達は、SiC セラミックスの低温領域での高周波誘電特性を調べることは、多結晶構造に起因する SiC セラミックスの誘電率の発現メカニズムの検証に役立つと考え、SiC-A1 (上述の試料と同一のもの)、SiC-A、SiC-B の 2 種類の製品の 3 個の試料を、300~40K の間で 20K 毎に測定した。このような緩和型高周波誘電特性を調べる場合には、室温での緩和周波数が約 0.1~0.6GHz と比較的高い SiC-B のような試料を用いると、緩和周波数付近の測定が容易となる。そこで、特に、SiC-B の測定結果に注目して解析した。

2. 実験方法

2.1 試料

低温領域の誘電率の測定は、Nicolson-Ross 法を用いた^[11]。試料は、APC-7 型同軸形状であり、専用のサンプルホルダに挿入される。Nicolson-Ross 法による測定手法は、サンプル長が $\lambda g/4$ でよりよい測定精度が期待される^[12]。一つの長さの試料で、広い周波数測定範囲の測定は困難である。長さは、緩和周波数に近い 1GHz 前後の測定を想定し、加工精度を考慮して、約 7.5mm とした。SiC-A1 の同軸試料は、JAEA の沢村らの測定^[10]で使用されたものと同じものである。SiC-A の同軸試料は、 $\Phi 50\text{mm} \times 50\text{mm}$ の円柱から、SiC-B の同軸試料は、 $48\text{mm} \times 48\text{mm} \times 20\text{mm}$ のタイル形状から切り出したものである。

2.2 室温での測定 (SiC-B、SiC-A)

SiC-B と SiC-A については、低温での測定の前に、あらかじめ 2 種類の方法で、誘電率（一部透磁率を含む）を測定した。まず、APC-7 同軸形状の試料を削りだす前に、SiC-B ではタイルの上下面付近の誘電率を、誘電率測定プローブ (HP85070B) を用いて 0.2~10.0GHz (0.1GHz 間隔) の周波数範囲で測定した。この測定方法では、 $\mu_r = 1$ を仮定して、プローブを接触させた試料表面からの反射 S_{11} を測定して誘電率を算出する方法である。SiC-A についても SiC-B と同様に、同軸形状試料の切り出し前に、円柱端面の誘電率を測定した。次に、SiC-A と SiC-B の APC-7 同軸形状試料を、室温の状態、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、誘電率と透磁率を Nicolson-Ross 法で測定した (0.1~18.0GHz、0.1GHz 間隔)。この測定システムは、低温での測定システムに比べて構成が複雑でなく、APC-7 コネクタ端面を基準面とする校正の直後に測定可能なことから、測定誤差が小さい。

2.3 低温での測定方法

GM 冷凍機を用いた低温測定装置に試料をセットし、常温から 40K までの温度範囲を 20K 間隔で測定した (0.05~20.05GHz、25MHz 間隔)。試料及びサンプルホルダは、真空槽中に収められている。これらの装置は JAEA の沢村らの測定^[10]に使用されたものと同一のものである。ここで使用する Nicolson-Ross 法での測定方法は、APC-7 同軸形状のサンプルホルダにセットされた試料の反射係数と透過係数を測定することによって、誘電率と透磁率を算出する方法である。従って、各測定温度での、サンプルホルダに接続される APC-7 コネクタ端面を基準面とするネットワーク・アナライザの校正が、特に重要である。この校正手順を含めた測定手順は次の通りである。

- 各ポートに校正用キットを取付ける。
- 各温度での S パラメータをネットワーク・アナライザで測定する。
- オープン、ショート、ロード、スルーの校正キットでの測定を順番に行う。
- 測定 S パラメータを用いて、各温度でのネットワーク・アナライザの校正データを計算する。
- 試料をセットし、各温度での S パラメータを求める。
- ネットワーク・アナライザの校正データを基に、試料の S パラメータを校正する。
- 校正後の S パラメータを用いて、試料の誘電率・透磁率を計算する。

3. 測定結果

3.1 室温での測定 (SiC-B)

Figure 2~3 に、室温 (約 300K) で測定した SiC-B の誘電率の周波数特性と、低温測定装置を用いて測

定した室温 (約 300K) の結果を示す。85070B システムでの測定値と 85071E のシステムでの測定値は、ほぼ同じような特性を示している。一方、低温測定装置での測定値は、緩和型分散特性を表しているが、5GHz 以上で ϵ''_r が負の値となっている。また、Figure 4 に示すように、85071E のシステムでの透磁率の測定値は、0.1~10GHz の範囲で、 $\mu'_r \approx 1$ 、 $\mu''_r \approx 0$ をほぼ満たしているが、低温測定装置での測定では、特に、0.8GHz 以下 4GHz 以上で、この値から外れている。後述する低温測定装置を用いた 280K 以下の測定結果にも同様の傾向がみられる。これらの結果に対しては、低温装置を使用しない単純な構成の 85071E のシステムの方が、誤差が小さいと考えられる。SiC-A、SiC-B の 85071E の測定結果から、これらの SiC セラミックスの透磁率は、 $\mu'_r \approx 1$ (0.1~10GHz) であるため、85070B システムでの誘電率測定値を採用できると判断した。低温装置での測定値は、280K 以下の測定値を含めて、0.2GHz 以下、4GHz 以上での誤差が大きいことが予想され、測定システムの系統誤差を示していると考えられる。

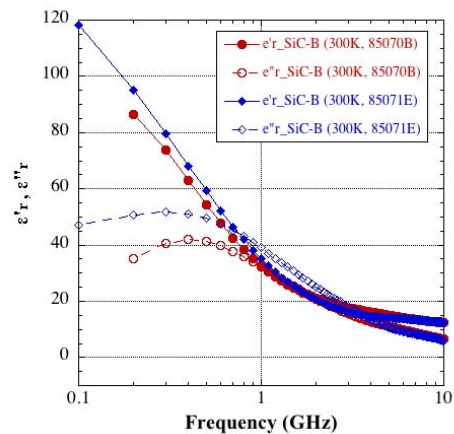


Figure 2: Permittivities of SiC-B measured with 85070B and 85071E at room temperature.

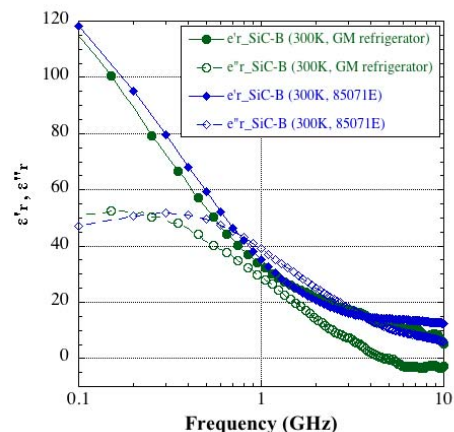


Figure 3: Permittivities of SiC-B measured with / without low temperature unit at room temperature.

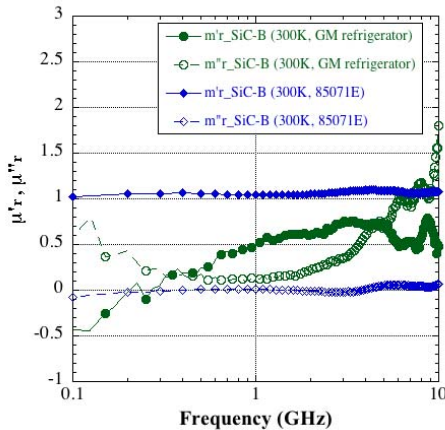


Figure 4: Permeability of SiC-B measured with / without low temperature unit at room temperature.

3.2 低温測定装置を用いた測定 (SiC-B)

Figure 5~6 に低温装置で測定した SiC-B の誘電率の周波数特性を示す。緩和型分散特性に注目して、0.2~4GHz の範囲のデータを採用した。温度の低下に伴って緩和周波数が低くなっているように解釈できる。Figure 7 に Cole-Cole plot (0.2~4GHz) を示す。300~140K 各温度の軌跡は、半円に近い曲線の一部に乗っており、温度の低下とともに、軌跡が「半円」の左下に移動している。140~280K の軌跡は、すべて同じ半円に近い同じ曲線上にあるが、300K の軌跡は少しずれている。これらの結果から、室温以上の温度で確認されている SiC-B の誘電率が持つ緩和型分散特性の緩和周波数が、300K→140K の間で低くなっていると解釈することができる。尚、300K の測定のみが、冷凍機が運転されていない状態で、大気中で実施されたため、この測定条件の差が、300K の軌跡の少しのずれの原因となっている可能性がある。120~40K の軌跡についても、同様の解釈で説明できる結果となっている。

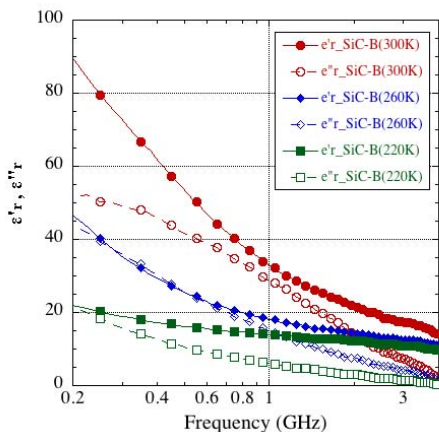


Figure 5: Temperature dependence of the relaxation curve of SiC-B (300~220K).

Figure 7 の Cole-Cole plot の結果を参考にして、比

較的、緩和型分散特性の特徴がよく現れている、300~220K での 0.2~約 3GHz の範囲の測定結果に対して、(1-3) 式の Debye の式を用いて fitting を行い、Debye の 3 個のパラメータ (ϵ_{r0} , $\epsilon_{r\infty}$, τ) を求めた。この結果、温度の低下に伴って ϵ_{r0} の値が 116.7 (300K) → 55.6 (220K) と減少していること、緩和時間 τ が、 ϵ_{r0} の減少にも関わらず、0.48nsec (300K) → 1.17nsec (220K) 大きく増加していること、 $\epsilon_{r\infty}$ はあまり変化せず、ほぼ一定であることが分かった。これらの結果は、KEK の竹内らが 300~350K で測定した、SiC セラミックス (同じ製品であるが、今回測定品とは原料ロットが異なる。) の結果^{[4][5]}に類似しており、結晶粒内のキャリア濃度の温度特性の影響が現れていると考えられる。

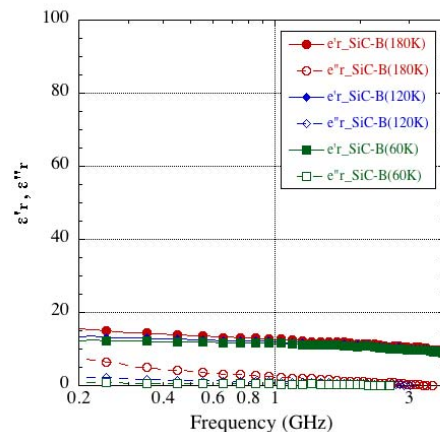


Figure 6: Temperature dependence of the relaxation curve of SiC-B (180~60K).

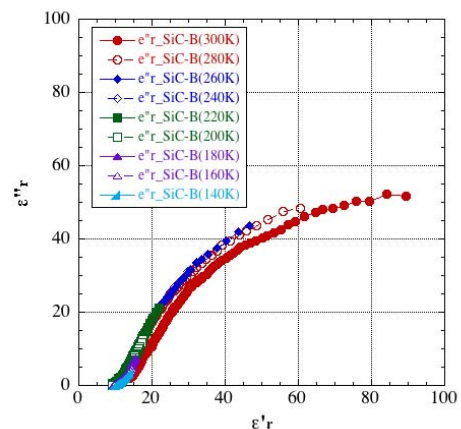


Figure 7: Cole-Cole plots of SiC-B (300~140K).

Figure 1 のモデルと等価回路で考察すると、 $\tau \sim RgCd$, $\epsilon_{r0} \propto Cd$ より $Rg \propto \tau/\epsilon_{r0}$ の関係がある。Rg は結晶粒内のキャリア濃度と移動度に比例する。ここで、Rg が主としてキャリア濃度に依存し、300~220K の範囲で不純物領域にあると仮定すると、Rg は $\exp(\Delta E/2kT)$ に比例する。ここで、 ΔE はアクセプタのエネルギーレベル、k は Boltzmann 定数、T は絶対温度である。そこで、Figure8 示すように、

τ/ϵ_0 の値に対してこの関数を用いて fitting を行うと、ほぼこの関数に一致した。さらに fitting から ΔE を求めると 0.23eV となり、結晶粒内のアクセプタとして想定している B (ボロン)、Al (アルミニウム) のアクセプタレベル (B : 0.3~0.723eV、Al : 0.19~0.49eV) [13]に近い値が得られた。温度の低下に伴う ϵ_0 の減少は、結晶粒内のキャリア濃度の減少に伴って、結晶粒内のキャリア空乏層の厚さが変化することによって考えられる。これらの結果は、低温領域においても、SiC-B の誘電率の高周波分散特性が Figure 1 に示されている、「低抵抗結晶粒内と高抵抗結晶粒界」の多結晶構造で説明できることを意味する。

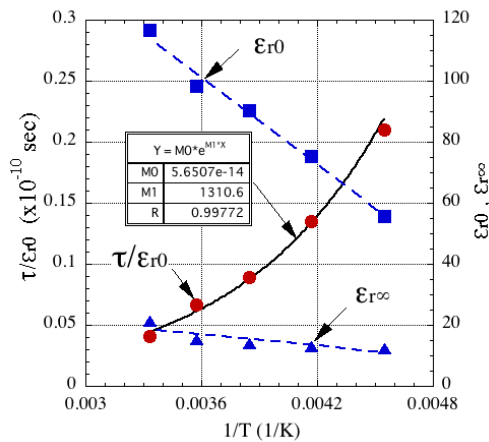


Figure 8: ϵ_0 , ϵ_r^∞ and τ/ϵ_0 vs. temperature (SiC-B). The values of τ/ϵ_0 are largely affected by the carrier concentrations in the grains.

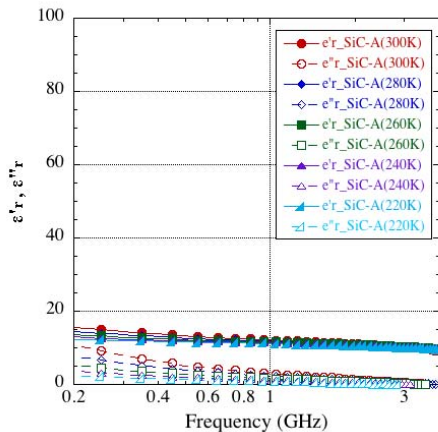


Figure 9: Temperature dependence of the relaxation curve of SiC-A (300~220K).

3.3 低温測定装置を用いた測定 (SiC-A、SiC-A1)

Figure 9 に SiC-A の低温領域での誘電率の周波数特性を示す。SiC-A1 の測定結果は、SiC-A の結果に類似の結果となった。これらの結果から、SiC-A、SiC-A1 の誘電率においても、緩和型分散特性を持ち

(常温での緩和周波数 f_r が 1~10MHz 程度と見積もられている)、温度の低下に伴って緩和周波数が低くなっていると解釈できる。すなわち、SiC-A、SiC-A1 においても、SiC-B と同じモデルで高周波誘電特性が説明できると期待される。

4. 結論

ARES 空洞用 HOM 減衰器で電波吸収体として使用されている、2 種類の SiC セラミックスの製品の高周波誘電特性を、300~40K の温度で測定した。その結果、特に典型的な Debye 型誘電分散特性を示す 1 種類の製品 (SiC-B) については、温度の低下に伴って、 ϵ_0 の減少と緩和時間 τ の増加が確認された。この現象は、SiC セラミックスの誘電率発現メカニズムを表す「低抵抗結晶粒内と高抵抗結晶粒界」の多結晶構造のモデルにおいて、結晶粒内のキャリア濃度が温度の低下と共に減少する特性で説明できる。もう一種類の SiC セラミックス (SiC-A、SiC-A1) の誘電特性も、このモデルで説明可能である。これらの結果は、低温領域においても、「低抵抗結晶粒内と高抵抗結晶粒界」の誘電率発現モデルが、これらの 2 種類の SiC セラミックスに適用可能であることを示している。また、これらの結果から、100K 以下の低温領域では、0.2~10GHz の周波数の誘電率は、結晶粒内のキャリア濃度が減少することにより、緩和周波数が減少して、 $\epsilon'_r \rightarrow \epsilon_r^\infty$ (=約 10 程度)、 $\epsilon''_r \rightarrow 0$ となることが予想される。そして、実際の測定値でも同様の結果が得られた。従って、これらの SiC セラミックスは、低温領域 (特に 100K 以下) では、電波吸収体としての使用に適さないので注意が必要である。

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, 私信.
- [4] Y. Takeuchi, et al., SAST03-1P074, KEK Preprint 2003-121.
- [5] Y. Takeuchi, et al., PAC2005- WPAT010.
- [6] 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).
- [7] R. Von Hippel, "Dielectrics and Waves", pp. 228-234, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1954.
- [8] Y. Takeuchi, et al., PASJ7-WEPS072, 2010.
- [9] Y. Takeuchi, et al., PASJ8-TUPS137, 2011.
- [10] M. Sawamura, et al., PASJ6-FPACA03, 2009.
- [11] 橋本修監修, 「次世代電波吸収体の技術と応用展開」, シーエムシー出版, 2003.
- [12] Agilent Technologies Inc., "Product Note 8510-3".
- [13] "Properties of Silicon Carbide", ed. G. L. Harris, INSPEC, Inst. Elect. Eng., London, 1995, pp. 87-92.