

令和元年6月26日現在

機関番号：73905

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06735

研究課題名(和文) 結晶化ガラスを用いたミリ波通信用高Q・低誘電率低温同時焼成セラミックスの研究開発

研究課題名(英文) Research & Development of low temperature co-fired glass ceramics with high Q and low dielectrics for millimeter-wave communication

研究代表者

大里 斉 (OHSATO, Hitoshi)

公益財団法人名古屋産業科学研究所・研究部・上席研究員

研究者番号：20024333

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：低誘電率・高Q材料であるindialiteを用いて、低温同時焼成(LTCC)基板を作製した。高純度indialite結晶化ガラス微細粉を合成し、LTCCの母材とした。低温焼成助剤としてBi₂O₃を用いて、5層重ねてLTCC用基板を作製し、歪みの無い基板が得られた。融剤Bi₂O₃は誘電体損失が高かったため、ZnO/B₂O₃系ガラスを融剤に用いて低損失なLTCC用基板を得た。一方、ダイレクトキャスト法で低損失な結晶化ガラス基板を作製し、パッチアンテナ等のデバイス応用に供した。クラックを防ぐため、TiO₂を添加して20 μmの球晶を析出させ、体結晶化を達成し、クラックを防止した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の学術的意義は、結晶学に基づいて研究を進めている点にある。Cordieriteの高温型であるindialiteが高いマイクロ波誘電特性を持つ、その転移温度はcordieriteが分解溶解する近傍にあり、固相反応では合成が難しい。一方、indialiteはガラスの結晶化途中に析出する、それ故、合成はガラスからの結晶化に依った。現在、ワイヤレス通信は、5Gに向けて、大容量伝送が可能なミリ波帯に注目が集まっている。ケイ酸塩は、誘電率が低いのでミリ波帯の誘電体として期待されている。Indialiteは、低誘電率、高Qfを持つのでミリ波誘電体材料として有望視されている。

研究成果の概要(英文)：On the wireless communication, high frequency such as millimeter-wave is expected for 5G, because high frequency brings high rate data transfer. The materials are expected high Q and low dielectric constant, the former is needed for high frequency because alternate current of electromagnetic wave brings dielectric losses, and on the later, shortening of wave length based on dielectric constant is not needed because of short wave length of millimeter. The low dielectric constant rather is needed for time delay which brings short time delay. Silicate are candidate for millimeter-wave dielectrics because of low dielectric constant based on the SiO₄ tetrahedron with 50% covalency. In particular, indialite glass ceramics have high Qf of > 200,000 GHz, and low dielectric constant of 4.7. Here, indialite is one of polymorph of cordierite. Pure indialite powder had been applied for LTCC substrates.

研究分野：エレクトロセラミックス

キーワード：マイクロ波・ミリ波誘電体 高Q・低誘電率 LTCC(低温同時焼成セラミックス) 結晶化ガラス 誘電体基板 5G・6G 無線通信 低遅延時間 珪酸塩

1. 研究開始当初の背景

(a) ミリ波通信の時代到来

日経エレクトロニクス誌 (NE2013-1209) では、「飛び立つ WiGig」のタイトルでミリ波通信の特集が生まれ、ミリ波応用カンファレンスも開かれた (専門書「ミリ波最前線」日経 BP 社)。ミリ波が民生機器に搭載される気運が高まり、ミリ波時代の到来が迫っている。ミリ波の応用分野には、非圧縮高速デジタル通信 (ワイヤレス WPAN、WLAN) 分野 (60GHz) 及び車載用ミリ波レーダ分野 (60, 76, 79GHz) がある。前者では、大容量・高速伝送速度: 7G ビット/秒、伝送距離: 10m、後者では、検知範囲の拡大、距離分解能の向上、相対速度測定等の高精度化の優れた特徴がある。また、あらゆるモノがインターネットにつながる IoT (Internet of things) では、多種類の電波が使われるが、ミリ波も近距離・大容量の通信に威力を発揮する。トヨタも全車種に通信機能の搭載を計画し、IoT の一環としてコネクテッドカーの普及等が加速され、ミリ波の利用も増えるであろう。

(b) ミリ波用高 Q・低誘電率材料の開発

ミリ波帯材料に要求される特性には、高 Q・低誘電率が求められる。高周波化されると電波の交番が増し、誘電損失が増大するので、ロスが少ない材料即ち高 Q 材が必要である。また、信号の遅延時間 TPD は誘電率 ϵ_r のルートに比例し増加するので、誘電率は小さい方がよい ($TPD = \epsilon_r/c$)。更に、材料のサイズが次式に従って小さくなり工作精度が悪くなるので、誘電率は小さい方がよい ($\lambda = \lambda_0/\epsilon_r$)。また、基板上にストリップラインを引く場合、誘電率が 5 以上であると線巾が 100 μ m を切り寸法精度が悪くなるので、5 以下が望まれる。珪酸塩は、誘電率が小さいのでミリ波材料の候補である。誘電率が小さい理由は、Si イオンが SiO₄ 四面体を占め、共有結合性が強いので、ラットリング効果が小さくなるためである。我々はこれまでフォルステライト (Mg₂SiO₄)、ウイルマイト (Zn₂SiO₄) やコーディエライト (Mg₂Al₄Si₅O₁₈) 等の珪酸塩を報告した。(科研費成果報告書(2008)、研究課題番号 17360325)。

(c) 機器の小型化を担う LTCC 材料の進展

電子回路を積層セラミックチップにする Low Temperature Co-fired Ceramics (LTCC: 電極が溶けない低温で同時焼成するセラミックス) は、機器の小型軽量化、性能・向上、コスト低減に貢献してきた。これまで、マイクロ波用 LTCC 材料は、低融点ガラスを添加して焼成してきたが、添加したガラスによるロスが大きいので、ミリ波用には使用に耐えられない。高 Q が求められるミリ波用にはガラスフリーの LTCC 材料の開発が求められている。我々が進めてきた戦略的基盤技術高度化支援事業 (サポイン) 「高 Q・低誘電率高密度実装用 LTCC 基板の開発」では、ウイルマイトの LTCC 材料を開発し、従来の材料に比して伝送損失が従来の 1/9 に低減し、世界最小ロスを達成した。この材料を用いれば、アンテナ-ミリ波送受信_信号処理を集積した多機能・小型化モジュールの開発が可能となる。(サポイン報告書より:

<http://www.chubu.meti.go.jp/c33sapoin/seika/23fy/23-13.pdf>)

2. 研究の目的

これまでの我々のマイクロ波・ミリ波誘電体研究開発の成果を受けて、次の 3 つを目的とした:

I. 低温同時焼成セラミックス (LTCC) 基板

II. ダイレクトキャスト誘電体基板

III. これらの基板を用いてフィルター、パッチアンテナのデバイス応用を目指した。

我々は、非圧縮・大容量ワイヤレス伝送に適すミリ波通信や ITS 用レーダに求められている誘電体ロスの小さい、即ち高い品質数 (高 Q) を持ち、低い誘電率誘電体材料の研究開発を行ってきた。なかでも、誘電率 4.7、Qf 値 200,000 GHz 以上の優れた特性を持つインディエライト/コーディエライト結晶化ガラスセラミック共振器を開発した [文献]。この結晶化ガラス誘電体共振器は、ガラスブロック表面から結晶化する表面失透によるクラックが顕著で、ガラスからの結晶化によるガラスセラミックの作製は困難である。そのクラックを防ぐ対策を行う。TiO₂ の添加により、表面失透を抑え、内部からの核形成による体結晶化をさせ、クラックのない誘電体共振器の開発を目的の一つにした。TiO₂ 添加はもう一つの効果があり、共振周波数の温度係数 (TCf) を調整し、ゼロ ppm/oC 達成を目的の一つとした。

3. 研究の方法

[研究 I-1] インディエライト微粉の合成

2013 年度申請基盤研究で得られた高純度インディエライト微粉体を合成: 高純度原料 (純度 99.9%以上) を用い、コーディエライト組成 (Mg₂Al₄Si₅O₁₈) バッチを約 50 g 調合し、力焼の後、白金ルツボを用い、昇降炉で 1550°C で溶融、1600°C で約 1h 清澄後、水中急冷によりガラスを得る。そのガラスをアニール処理後、一軸プレス機で粗粉碎し、アルミナ乳鉢で 100 μ m 程度まで粉碎する。得たガラス粉末をインディエライトに結晶化させる [文献]。この粉末を遊星ボールミルで 1 μ m 程度まで粉碎する。これを粒度計で 1 μ m 程度の粒度であることを確認して、LTCC 用原料とする。

[研究 I-2] LTCC 焼結助剤と焼結条件の決定

焼結助剤 Bi₂O₃ 及び ZnO/B₂O₃ を準備して、950°C 以下で焼閉まる添加量比と焼締め温度を決める。

[研究 I-3] LTCC 基板作製

上記 I-2 で決めた組成にテープキャスト用のスラリーを作製、ドクターブレード方でシート成型、5枚重ねてラミネートして焼成する。

[研究 I-4] 特性評価

焼結条件決定ペレットの特性は、LCR メータで特性を評価する。基板のミリ波特性は、空洞共振器を用いた Sprit Post Dielectric Resonator (SPDRs) 法で行う。周波数は 2.4, 5.1 and 9.9GHz。

[研究 II-1] ダイレクトキャスト誘電体基板

コーディエライト組成のバッチを白金ルツボ（化学分析用 40cc）を用い 1550°C で溶融、予め 600°C で加熱したカーボン板の上に流し込み、もう一枚のカーボン板で押さえ、ガラス基板を得る。歪みで割れるので、流し出したら促アニール炉（600°C）へ投入する。

[研究 II-2] ダイレクトキャスト誘電体基板の結晶化

ダイレクトキャスト誘電体基板を 600°C/4h でアニールをした後、連続して 1200°C/10h の結晶化で誘電体基板を結晶化する。その後、必要厚さに研削する。このセラミックスの製法は極めて単純で、アニール・結晶化の工程を連続の制御で結晶化すればコストパフォーマンスになる。安いセラミックスを供給可能である。

[研究 III-1] LTCC 基板、ダイレクトキャスト誘電体基板のデバイス応用

これらの基板を用いてフィルター、パッチアンテナのデバイスを作製する。

4. 研究成果

[研究 I-1] Bi₂O₃ 焼結助剤を用いた低温同時焼成条件の決定

溶融ガラスを結晶化して得たインディアライト粉を用いて、焼結助剤 Bi₂O₃ を使用して焼結条件を決定した。Bi₂O₃ 10wt% 添加して、焼結温度 900°C を得た。その誘電特性は、誘電率 6.1、誘電損失 $\tan \delta = 0.0001$ ($f = 1\text{MHz}$) の高特性を得た。

[研究 I-2] インディアライトガラス粉末を用いた LTCC テープの作製

焼結条件: Bi₂O₃ 10wt%, 焼結温度 900°C

きれいなグリーンシートを曳くことが出来た。5層重ね焼きをしたが歪みのない多層基板を焼くことが出来た(焼結密度 87%)。特性: SPDRs 空洞共振器(2.4~9.9GHz) で得られた特性は、誘電率 4.6、誘電損失 $\tan \delta = 0.0013$ であった。特性はそれ程良くなかった。より低損失な LTCC 基板を得るために低損失の ZnO/B₂O₃ 系焼結助剤を検討した。

[研究 I-3] ZnO/B₂O₃ 系ガラスの作製

状態図から液相の存在する ZnO/B₂O₃ = 40:60 wt% を選び融剤とした。その組成のバッチを 1000°C/1h 溶融し、水中急冷し、直ぐ乾燥してアルコールで洗浄して、焼結助剤ガラスを得た。

[研究 I-4] ZnO/B₂O₃ 焼結助剤を用いた LTCC

40ZnO/60wt%B₂O₃ 単体の焼結体の特性は、密度 3.34g/cm³、誘電率 ca.6、 $\tan \delta = 0.001$ であった。インディアライトに 40ZnO/60wt%B₂O₃ 焼結助剤を当モル比近傍で、焼結温度 700°C で LTCC を作製した。比較的良く焼締まった(焼結密度 2.3g/cm³) LTCC が得られた。その特性は、誘電率 2.5-3.5 と極めて低く、低誘電損失 $\tan \delta = 0.001 \sim 0.0005$ であった。

[研究 II-1] TiO₂ 添加による体結晶化(クラックを防ぐため)

コーディエライト組成ガラスに TiO₂10wt% 添加した場合、20 μm 径を持つ球晶が結晶化ガラス全体に析出し、クラックの発生が防止された。偏光顕微鏡で観察した球晶は十字のクロスヘアが観察され、一つ一つの 20 μm の結晶粒が球晶であった。球晶の中心からあらゆる方向へ結晶の成長が観察された。

[研究 II-2] TiO₂ 添加による特性

コーディエライト組成に TiO₂ を 0, 10, 20wt% 添加したガラスを 1200~1450°C の各温度で 10h, 20h 結晶化した共振器の特性を得た。品質係数 Q_f は、TiO₂ 添加量と共に減少する。誘電率は TiO₂ 添加量と共に増加する。TC_f はマイナスからプラスに増加して、途中ゼロ ppm/oC を得た。TiO₂13wt%TC_f ゼロを得た。TiO₂ 添加量が 20wt% と多くなると TiO₂ とコーディエライトが反応してチタン酸アルミ (Al₂TiO₅) が析出した。各相の析出量と特性の相関を検討して、温度特性の良いダイレクトキャスト法による、結晶化ガラス基板を作製した。

[研究 II-3] ダイレクトキャスト法による基板の特性

研究方法 [研究 II-2] で得られた基板 (TiO₂10wt%) の誘電特性
誘電率 5.6、誘電損失 $\tan \delta = 0.00025$ と極めてロスが少ない基板であった。

[研究 III-1] デバイス応用

ダイレクトキャスト法による TiO₂、10wt% 添加した Indialite/cordierite 結晶化ガラスを用いてマイクロスプリットパッチアンテナを作製した。無線通信に用いられている 2.5GHz 帯で、反射係数の測定とシミュレーションを行い良い一致を得た。そのバンド幅もシミュレーションと反射係数数-10dB 以内の近い値であった。この基板は、小型マイクロストリップアンテナ用に有用であることが確認された。

<引用文献>

- Hitoshi Ohsato, Mio Terada, and Keizou Kawamura, "Fabrication Conditions of Diopside for Millimeterwave Dielectrics", Jpn. J. Applied Physics, 51(9), (2012) 09LF02-1-4.
- G. V. Gibbs, The polymorphism of cordierite I: the crystal structure of low cordierite, Am. Mineral. 51 (1966) 1068-1087.
- H. Ohsato, J. S. Kim, A.Y. Kim, C. I. Cheon, and K.W. Chae, Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 09NF01 (2011).
- H. Ohsato, J.S. Kim, C.I. Cheon, I. Kagomiya, (2013) Millimeter-wave dielectrics of indialite/cordierite glass ceramics: Estimating Si/Al ordering by volume and covalency of Si/Al octahedron. *Journal Ceramic Society of Japan*, **121**, 649-654.
- Hitoshi Ohsato, Jeong-Seog Kim, Chae-Il Cheon and Isao Kagomiya, "Crystallization of indialite/cordierite glass ceramics for millimeter-wave dielectrics", *Ceramics International*, 41 (2015) S588-S595. doi:10.1016/j.ceramint.2015.03.140

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

- (1) 大里 齊, "エレクトロセラミックスに於ける応用鉱物学の実践—マイクロ波誘電体/ミリ波誘電体を例に", 岩石鉱物科学, **47**, (2018), 43-50. 査読有
<https://doi.org/10.2465/gkk.171222>
- (2) Jobin Varghese, Timo Vahera, Hitoshi Ohsato, Makoto Iwata, and Heli Jantunen, "Novel low-temperature sintering ceramic substrate based on indialite/cordierite glass ceramics", Jpn. J. Applied Physics, **56**, (2017) 10PE01-1 ~ 4. 査読有
- (3) Hiromi Nakano, Shohei Furuya, Motohiro Yuasa, Tohru S. Suzuki, Hitoshi Ohsato, "Fabrication and anisotropic electronic property for oriented $\text{Li}_{1+x-y}\text{Nb}_{1-x-3y}\text{Ti}_{x+4y}\text{O}_3$ solid solution by slip casting in a high magnetic field", *Advanced Powder Technology*, **28**, (2017) 2373-2379. 査読有
- (4) Hitoshi Ohsato, Itaru Suzuki, Isao Kagomiya, "Crystal structure and microwave dielectric properties of $\alpha\text{-(Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{)SiO}_3$ ($x = 1$ and 0.8) ring silicates for millimeter-wave applications", *Materials Research Bulletin*, **96** (2017) 115-120. 査読有

〔学会発表〕(計 14 件)

- (1) (Keynote Talk) Hitoshi Ohsato, Jobin Varghese, Timo Vahera, Heli Jantunen and Makoto Iwata, "Millimeter-wave dielectrics of indialite/cordierite glass ceramics applied to LTCC and direct casting substrates", The Silver Jubilee Assembly of Advanced Materials Congress:AMC2019, (Stockholm Sweden, 2019/03/24-27).
- (2) (Invited Oral) Hitoshi Ohsato, Jobin Varghese and Heli Jantunen, "Dielectric Losses of Microwave Ceramics Based on Crystal Structure", MMA2018, (Osaka, Japan, 2018/10/01-04).
- (3) (Invited Oral) Hitoshi Ohsato, Jobin Varghese, Heli Jantunen, and Makoto Iwata, "Direct casting indialite/cordierite glass ceramic substrates for millimeter-wave dielectrics", *Electroceramics XV*, (Hasselt, Belgium, 2018/07/09-12).
- (4) (Oral) Hitoshi Ohsato, Jobin Varghese, Heli Jantunen and Makoto Iwata, "Glass Casting and Crystallization: A Novel Approach for Next Generation Ultra-Low Dielectric Loss Micro/Millimeter Wave Substrates", 2018 ISAF-FMA-AMF-AMAC-PFM Joint Conference (IFAAP2018),(Hiroshima, Japan, 2018/05/27-06/01)
- (5) (Oral) 大里 齊, Jobin Varghese, Timo Vahera, Heli Jantunen, 岩田 真, "高マイクロ波誘電体特性を持つインディアライト結晶化ガラスの応用:LTCC 及びダイレクトキャストリングガラスセラミックス基板", 日本セラミックス協会年会, (東北大学, 仙台, 2018/03/15).
- (6) (Oral) Hitoshi Ohsato, "Origin of Porcelain in Europa: Kaolin Mining Places", The 34th International Japan-Korea Seminal on Ceramics, (Hamamatsu, Japan, 2017/11/24).
- (7) (Invited oral) Hitoshi Ohsato, Jobin Varghese, Timo Vahera, Heli Jantunen and Makoto Iwata, "Indialite/Cordierite Glass Ceramics Applied for LTCC", *Advances in Dielectric Materials and Electronic Devices*, American Ceramic Society (ACerS) 119th Annual Meeting, Material Science & Technology (MS&T17), (Pittsburgh Pennsylvania, USA, 2017/10/11).
- (8) (Oral) 大里 齊, Jobin Varghese and Heli Jantunen: "Indialite/ cordierite ガラスセラミックスの低温同時焼結基板 (LTCC) への応用", 日本鉱物科学会年会, (愛媛大学, 愛媛, 2017/09/12).
- (9) (Oral), H. Ohsato, A. Kan, J. Varghese, J-S. Kim, I. Kagomiya, H. Ogawa, M. T. Sebastian, and H. Jantunen, "Volume crystallization and improved TC_f of indialite/cordierite glass ceramics by TiO_2 addition", The 8th International Conference on Electroceramics (ICE2017), (Nagoya University, Japan, 2017/05/31).
- (10) (Invited Oral) J. Varghese, H. Ohsato, R.V. Leite, M.T. Sebastian and H. Jantunen, "Microwave dielectric properties of direct casted TiO_2 added indialite/cordierite glass ceramic substrate", The

- 12th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies (PacRim12), (Hawaii USA, 2017/05/21).
- (11)(Oral) Jobin Varghese, Timo Vahera, Hitoshi Ohsato, Makoto Iwata and Heli Jantunen, "A Novel LTCC Based on Indialite/Cordierite Glass Ceramics", 第34回強誘電体応用会議 (fma-34)、(コープイン京都、京都、2017/06/02).
- (12)(プレナリーレクチャー) H. Ohsato and I. Kagomiya, "New Frontiers of Millimeter-wave dielectrics", the 9th International Conference on Microwave Materials and their Applications (MMA2016) (Soul. Korea, 2016/07/04)
- (13) (Oral) H. Ohsato, I. Suzuki, I. Kagomiya, "Crystal structure and microwave dielectric properties of alfa-(Ca_{1-x}Sr_x)SiO₄ (x = 1 and 0.8) ring silicates", Electroceramics XV, (Limoges, France, 2016/06/27).
- (14) 古谷彰平、中野裕美、鈴木達、大里齊、"Ti をドーブした **LiNbO₃** の高磁場中スリップキャストによる c 軸配向セラミックスの合成と異方性電気的特性"、平成 27 年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会、(於名城大学天白キャンパス共通講義棟北 4 階、**2016/12/10**)

〔図書〕(計 3 件)

Hitoshi Ohsato, Jobin Varghese and Jeli Jantunen, "Dielectric Losses of Microwave Ceramics Based on Crystal Structure", in "Electromagnetic Materials" Editor: Man-Gui Han, Croatia, 2018. Open access Book. (Published: December 31st, 2018) DOI: 10.5772/intechopen.82483.

Hitoshi OHSATO (Nisri, NIT, University of Oulu) "Chapter 5: Millimeterwave materials", "Microwave Dielectric Materials and Applications", Editors: M T Sebastian, Rick Uvic and H. Jantunen, John Wiley (2017).

Hitoshi OHSATO (Nisri, NIT): "Chapter 9: Microwave Dielectrics with Perovskite-Type Structure", in "Perovskite Materials - Synthesis, Characterization, Properties, and Applications", Edited by Likun Pan and Guang Zhu, pp 281-330, INTEC, ISBN 978-953-51-4587-5, Rijeka, Croatia, 2016. Open access Book (Free), <http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/49723.pdf>

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

名古屋産業科学研究所・研究年報

<http://www.nisri.jp/dor/report/index.html>

平成28年度日本鉱物科学会応用鉱物科学賞第10回受賞者

http://jams.la.coocan.jp/H28Applied_10.pdf

http://www.elementsmagazine.org/archives/e13_6/e13_6_soc_JAMS.pdf

/ The following web sites are concerning of the award: <http://www oulu.fi/microelectronics/node/47157>

/ An award for fellow on American Ceramics Society: <http://www.nitech.ac.jp/eng/news/2016/5221.html>

学会活動

International Advisory Board Committee: Electroceramics XV (Hasselt, Belgium, 2018/07/09-12) and

The 10th International Conference on Microwave Materials and Their Applications (大阪、2018/10/01-04)

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：岩田 真

ローマ字氏名：**Iwata Makoto**

所属研究機関名：名古屋工業大学

部局名：工学（系）研究科（研究院）

職名：教授

研究者番号（8桁）：**40262886**

(2)研究協力者

研究協力者氏名：Heli Jantunen (University of Oulu, Finland)

ローマ字氏名：Heli Jantunen

研究協力者氏名：Jobin Varghese (University of Oulu, Finland)

ローマ字氏名：Jobin Varghese

究協力者氏名 : Jeong-Seog Kim (Hoseo University, Korea)

ローマ字氏名 : Jeong-Seog Kim

究協力者氏名 : 鈴木貞彦 (Marusu Glaze Co. Ltd)

ローマ字氏名 : Sadahiko Suzuki

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。