

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 31 日現在

機関番号：73905

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420721

研究課題名(和文) ミリ波通信用高Q・低誘電率LTCC(低温同時焼成セラミックス)材料の研究開発

研究課題名(英文) R&D of LTCC materials with high Q and low dielectric constant for millimeter-wave communications

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) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：先の科研費で開発した高品質係数(Q)、低誘電率を持つインディアライト粉を作製し、電子回路をセラミックスの中に焼き込む低温焼成材料(LTCC)の研究開発を目的とした。初年度：インディアライトはガラスから結晶化する中間生成物であるのでガラスを作製し、粉碎・結晶化し、遊星ボールミルで微粉碎して、粒径1 μ mのインディアライト粉を得た。次年度：7種の焼結助剤を用いて、900 $^{\circ}$ C程度の電極(銅や銀)が溶けない温度で焼結状態を調べ、候補を探し出した。最終年：B203-CuO系及びBi203-CuO系の共融点(系の中で溶ける温度の低い組成点)に着目して、低温で焼成できる特性の良いLTCC材料を開発した。

研究成果の概要(英文)：Indialite powder with high quality factor (Q), low dielectric constants, and 1 micron diameter has been fabricated. And Low Temperature Co-fired Ceramics (LTCC) materials based the fine indialite powder have been researched. The first physical year: Indialite powder with 1 micron has been fabricated from glass with same composition of indialite, because indialite is intermediate phase during crystallized from glass to cordierite which is a polymorph of indialite. The glass was melted, crashed to coarse-grained particles and crystallized, and grained into fine particles by planetary ball milling. The second physical year: 7 pieces sintering aides were applied to LTCC sintering at around 900 $^{\circ}$ C, and selected some candidates for LTCC sintering aides. The third physical year: LTCC materials with good dielectric properties were developed focusing eutectic temperature (lowest temperature on the system) of B203-CuO and Bi203-CuO systems.

研究分野：材料工学・無機材料・物性 エレクトロセラミックス

キーワード：マイクロ波誘電体 ミリ波誘電体 低誘電損失・高Q 低誘電率 温特ゼロ 結晶化ガラス 低温同時焼成セラミックス インディアライト/コーディエライト

1. 研究開始当初の背景

(1) マイクロ波からミリ波通信への進展

近年、情報通信技術は爆発的な発展を遂げ、マイクロ波を利用した携帯電話は大容量・高速化し、ワイヤレス LAN は一般化し、超広帯域(UWB)近距離ワイヤレス通信へと進展している。ミリ波通信は、非圧縮画像転送(PAN,LAN)やプリクラッシュセーフティシステム等に於いて利用が始まっている。総務省の「周波数再編アクションプラン」によれば、36GHz 超の周波数帯は、未利用周波数帯の利用でマイクロ波帯での周波数切迫状況を解消し、広帯域、大容量、近距離伝送に向いている。また、直進性が強いので降雨等による減衰が大きい、レーダ等には適している。この未利用周波数帯の有効利用促進のため、ミリ波に適した材料の開発、無線デバイス技術、損失・干渉等の要素技術の研究開発が必要とされている。

(2) 機器の小型化を担う LTCC 材料の進展

積層基板に LC 回路やフィルター等を電極が溶けない低温で電極と同時焼成する LTCC (Low Temperature Co-fired Ceramics) 技術は、機器の小型軽量化、性能・機能向上、コスト低減等に非常に貢献している。LTCC は、高速コンピュータ用多層セラミックス回路基板に始まり、自動車の ABS(Antilock Braking System)や ECU (電子制御回路系)等、高周波通信機器に於いては、VCO (電圧制御発信器)、LC フィルター、分布定数型ノイズフィルター等に採用されてきた。(西垣、セラミックス 40, pp115(2005))。これまでのマイクロ波用 LTCC 材料は、誘電体に低融点ガラスを添加して焼成温度を下げている。マイクロ波用には使用可であったが、ミリ波用には、添加したガラスによるロスが大きく使用に耐えられない。ミリ波用には、ガラスフリーの高 Q・LTCC 材料の開発が求められている。

2011 年から 2013 年に推進した戦略的基盤技術高度化支援事業「高 Q・低誘電率高密度

実装用 LTCC 基板の開発」では、ロス低減のためガラスフリーの材料開発を進めた。材料は、これまで研究を積み重ねてきたフォルスセライト、ウイラマイトである。ガラス成分を添加せずに CaB_2O_4 や B_2O_3 等を低融点フィラーに用い、ガラスフリーの LTCC 材料の研究開発を進めた。その結果、ウイラマイトの LTCC 材料を開発し、従来の材料に比して伝送損失が 1/9 に低減し、世界最小の伝送損失を達成した(図 1)。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：<http://www.chubu.meti.go.jp/kikai/sapoin/seika/23fy/23-13.pdf>)

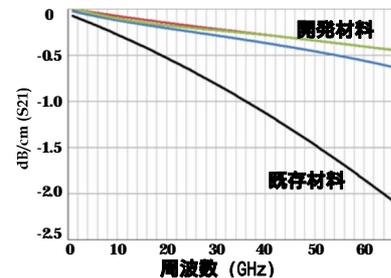


図 1.ウイラマイトと従来 LTCC 基板との伝送ロスの比較。従来のものに比べロスが 9 分の 1 に減少した。

(3) 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、ロスの少ない材料即ち高 Q 材が必要である。また、信号の遅延時間 T_{PD} 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 ($T_{PD} = \sqrt{\epsilon_r}/c$)。更に、材料のサイズが次式に従って小さくなるので、工作上誘電率は小さい方がよい ($\lambda = \lambda_0/\sqrt{\epsilon_r}$)。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 $100\mu\text{m}$ 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候補である。誘電率が小さい理由は、Si イオンが SiO_4 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 (Mg_2SiO_4)、ウイルマイト (Zn_2SiO_4) やコーディエライト ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) 等の珪酸塩を報告した。(科 研費補助金研究成果報告書、研究課題番号 17360325)。

コーディエライトは、他の珪酸塩に比べ温特が $-24 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ とゼロに近いので着目した。車載用のレーダは、ラジエータの前の外気との温度差の激しい所に設置されるので、温特のよい材料が求められる。コーディエライトはそれに叶うと考えこの研究に着手した。この研究の初期、Ni のドーブにより、コーディエライトは対称性の高いインディアライトに構造変化し、品質係数 Q が良くなることを見いだした(論文 JJAP 50, pp09NF01-1-5(2011))。インディアライトは、コーディエライト組成のガラスから晶出することが知られているので、結晶化ガラスの着想に至った。その成果として、 Q_f 値 200,000 GHz 以上の高 Q 、誘電率 4.7 の優れた材料の開発に成功した(論文 JECS 27, pp3045(2007), 2010 年度申請基盤研究)。

2. 研究の目的

非圧縮・大容量ワイヤレス伝送に適すミリ波通信やブリクラッシュ・セーフティシステムに求められている高 Q (品質係数 Q)・低誘電率・温特の良い LTCC (電極と低温同時焼成セラミックス) 材料の研究開発を行うことを目的とする。LTCC は、小型軽量化、性能向上、コスト低減に貢献してきた。特性のうち誘電率 5 を切る LTCC 材料はなく、開発が求められている。我々は、誘電率 4.7、 Q_f 値 200,000GHz 以上の優れた特性を持つインディアライト結晶化ガラスを開発した。このインディアライトを用いれば、高 Q ・低誘電率の LTCC 材料を得ることができるとの着想に至った。更に、高 Q (低ロス) LTCC を得るためには、従来のロスの大きい低融点ガラスではなく、全体が結晶化する低融点フィラー

を用いた LTCC 材料の開発が必要となる。

3. 研究の方法

(1) インディアライト組成ガラスの作製

高純度原料(純度 99%以上)を用いてコーディエライト組成に調合し、力焼した後、 1550°C で溶融し、 1600°C 、1h 清澄させたのち、水中に流し出し急冷した。そのガラスを粗粉碎して、インディアライト相が得られる条件 (1000°C 、1h) で結晶化を行う。結晶化させたものを、遊星ボールミルで粉碎して粒径 $1\mu\text{m}$ のインディアライト粉を得た。

(2) LTCC 用低温焼成フィラーの探索と共振器の作製

回路の導電体に使用する銀や銅が溶けない温度で焼結できるフィラーの探索を目的とする。また、誘電ロスの原因となるガラス相が残存しない焼結を目指す。まず、焼結助剤の選択と合成を行う。その助剤を、先に合成したインディアライト粉に所定量加え、混合した後、金型を用い、一軸プレス・CIP でペレットを作製する。焼結密度等で 900°C 近傍での焼結条件を決定する。作製したペレットを最適温度で焼結して共振器を作製する。

(3) 特性評価

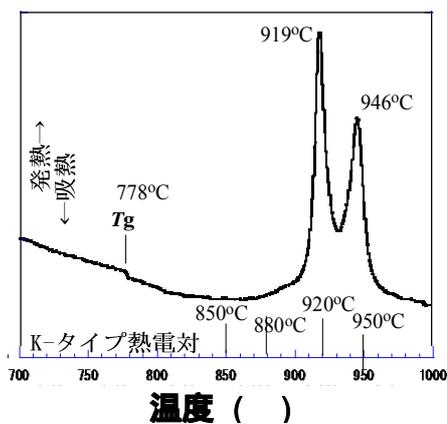
得られた共振器をハッキー & コールマン法で誘電率、品質係数 (Q) を測定する。

4. 研究成果

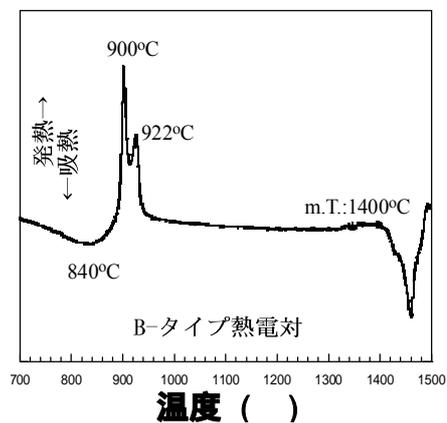
(1) インディアライト微粉体の作製

溶融して得られたガラスのマクロ DTA (示差熱分析) を図 2 に示した。(a) は、K 熱電対で 1100°C まで測定した図で、(b) は、B 熱電対で 1500°C まで測定した DTA である。図(a) からガラス転移点 $T_g = 778^\circ\text{C}$ 、2本の結晶化ピーク (919°C 、 946°C)、図(b) から分解溶融温度 1400°C を明らかにした。図 3 は、図 2(a) の発熱ピーク前後の析出相を粉末 X 線回折法で調べたものである。最初の 919°C のピークはベータ石英固溶体 (β -Quartz solid solutions) の析出によるもので、二本目の

945°C のものはインディアライト (indialite) の析出によるものであることを明らかにした。この結果に基づいてガラスの結晶化温度を 1000°C、1h と決めた。



(a)



(b)

図 2 コーディエライト組成ガラスのマクロ DTA 曲線 (昇温速度 10°C/分) (a)K-タイプ熱電対を用いた 1000°C までの DTA、(b)B-タイプ熱電対を用いた 1500°C までの DTA。

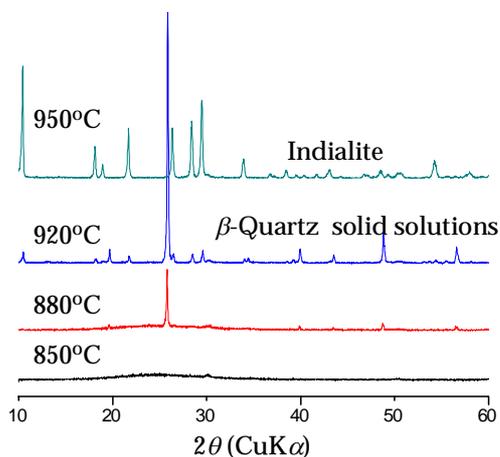


図 3 DTA と同じ昇温速度で昇温、所定の温度で急冷した試料の粉末 X 線回折。

次にガラスの結晶化をどの時点で行うか検討した。当初、遊星ボールミルで 1μm まで微粉碎したガラスを結晶化させていたが、粒子同士の融着が懸念された為、微粉碎前に結晶化を行うことにした。ガラス粉碎工程の 2mm のメッシュを通過した粗砕ガラスを 1000°C、1h で結晶化して、ガラスの残存を調べた。粉末 X 線回折では、インディアライト単一相と確認され、偏光顕微鏡観察では、全て複屈折を持ち、ガラスの残存は確認されなかった。その後、遊星ボールミルで粉碎し、粒度分布測定で 1μm まで粉碎されていることを確認した。

(2) 低温焼成助剤の探索

焼成助剤の選定：次の7種の助剤を検討した。
 助剤 1 : B₂O₃、助剤 2 : H₃BO₃、助剤 3 : B₂O₃-Bi₂O₃、
 助剤 4 : B₂O₃-CuO、助剤 5 : LiBO₂·2H₂O、助剤
 5-4 : LiBO₂、助剤 6 : LiBO₂-2H₂O-CuO、助剤
 7 : Bi₁₂TiO₂₀化合物

この中から、目標値 $Q > 500$ (ミリ波帯)、誘電率 4~7 をクリアするものは、助剤 4 (1wt% B₂O₃+5wt%CuO)、助剤 4-2 (1wt% B₂O₃+3wt%CuO)、助剤 6 (1mol% LiBO₂-2H₂O+5mol%CuO)であった。B₂O₃-CuO 二成分系状態図を検討したところ、二つの共融点の存在に着目した。B₂CuO₄-B₂Cu₃O₆ と B₂Cu₃O₆-CuO のサブ二成分系状態図にそれぞれ共融点 e1(920°C)、e2(950°C)が存在した。これらの組成を低融点助剤として LTCC 材料を検討した。その結果、誘電率 4.8、 Q_f 値 30,000GHz を越える材料を得た。B₂O₃系に換わる Bi₂O₃系に CuO を含んだ化合物として Bi₂CuO₄を見だし、この化合物と Bi₂O₃との共融点は、770 であったので、その共融組成(9mol%CuO,91mol% Bi₂O₃)を低融点助剤として LTCC 材料を検討した。誘電率 4.8、 Q_f 値 20,000GHz を越える材料を得た。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 6 件)

- (1) M. Ando, H. Ohsato, D. Igimi, Y. Higashida, A. Kan, S. Suzuki, Y. Yasufuku and I.

- Kagomiya, "Low-temperature sintering of silica-boric acid-doped willemite and microwave dielectric properties", *Jpn. J. Applied Physics*, **54**, (2015) 10NE03-1 ~ 6. (査読有)
<http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.54.10NE03>
- (2) H. Ohsato, J-S. Kim, C-I. Cheon and I. Kagomiya, "Crystallization of indialite/cordierite glass ceramics for millimeter-wave dielectrics", *Ceramics International*, **41** (2015) S588-S595. (査読有) DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.03.140
- (3) I. Kagomiya, Y. Kodama, Y. Shimizu, K. Kakimoto, H. Ohsato, Y. Miyauchi, "Low-temperature sintering and microwave dielectric properties of $\text{Al}_2\text{TeO}_6\text{-TeO}_2$ ceramics", *Journal of Alloys and Compounds*, **640** (2015) 383-387. (査読有) DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.03.245
- (4) T. Tsunooka, M. Ando, S. Suzuki, Y. Yasufuku and H. Ohsato, "Research & Developments for Millimeter-Wave Dielectric Forsterite with Low Dielectric Constant, High Q , and Zero Temperature Coefficient of Resonant Frequency", *Jpn. J. Applied Physics*, **52**, 09KH02-1-4 (2013). (査読有) DOI: 10.7567/JJAP.52.09KH02
- (5) W. Wunderlich, and H. Ohsato, "Enhanced Microwave Resonance Properties of Pseudo-Tungstenbronze $\text{Ba}_{6-3x}\text{R}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($R = \text{Rare Earth}$) Solid Solutions", *Jpn. J. Applied Physics*, **52**, 09HK04-1- 4 (2013). (査読有) DOI: 10.7567/JJAP.52.09KH04
- (6) H. Ohsato, J-S. Kim, C-I. Cheon, I. Kagomiya, "Millimeter-wave dielectrics of indialite/cordierite glass ceramics: Estimating Si/Al ordering by volume and covalency of Si/Al octahedron", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **121**, 649-654 (2013). (査読有) DOI: 10.2109/jcersj.2.121.649
- 〔学会発表〕(計 15 件)
- (1) 大里 齊、J-S. KIM, C-I. CHEON, K-W. Che, A-Y. KIM, Y-J. LEE、籠宮 功、"インディアライト/コーディエライト結晶化ガラスマイクロ波/ミリ波誘電体"、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、(於名古屋大学東山キャンパス IB 電子情報館、2015.12.12)
- (2) 大里 齊、菅 章紀、J-S. KIM、籠宮 功、"ミリ波用インディアライト/コーディエライトガラスセラミックス基板"、第 28 回秋季シンポジウム、セラミックス協会、(於富山大学、富山、2015.9.16)。
- (3) (Invited) H. OHSATO, M. IMAEDA, "Distribution of Large Cations on the $\text{Ba}_{6-3x}\text{Sm}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ solid solutions with $x = 0.5$ and Microwave Dielectric Properties", The 11th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies (PacRim11), (ICC Jeju in Jeju, Korea, 2015.09.02).
- (4) 安藤 汀、大里 齊、伊岐見大輔、東田 豊、鈴木 貞彦、安福 良豊、籠宮 功、"シリカ-ホウ酸添加ウイラマイトの低温焼成とマイクロ波/ミリ波誘電特性"、第 32 回強誘電体応用会議 (fma-32) (於京都・コープイン京都、2015.05.21)
- (5) H. OHSATO, A. KAN, J-S. KIM, I. KAGOMIYA "Indialite Glass Ceramic Substrates for Millimeterwave Applications", The 31th International Korea-Japan Seminar on Ceramics (KJ-Ceramics 2014), (Changwon, Korea, 2014.11.27).
- (6) (Invited) H. Ohsato, J-S. Kim, C-I. Cheon, I. Kagomiya, "Crystallization of Indialite/Cordierite Glass Ceramics for Millimeter-wave Dielectrics", 9th Asian Meeting on Electroceramics (AMEC-9), (Shanghai, China, Oct., 27, 2014).
- (7) (招待講演)大里 齊、J-S. Kim、井田 隆、籠宮 功、"マイクロ波誘電体の内部歪と特性"、第 27 回秋季シンポジウム、セラミックス協会、(鹿児島大学、鹿児島、2014.9.09)。
- (8) (Invited) H. Ohsato and I. Kagomiya, "Millimeter-wave dielectrics with low permittivity for radar and wireless communications", (Boise. Idaho, USA, 2014/06/01-04)
- (9) (Invited) H. Ohsato, "Millimeter-wave Dielectrics for Wireless Communications and Radar on Intelligent Transport System (ITS)", 2nd International Conference on Advanced Functional Materials (ICAFM 2014)" (Thiruvananthapuram, India, 2014.02.20).
- (10) 大里 齊、J-S. Kim, C-I. Cheon、籠宮 功、"ミリ波誘電体インディアライト/コーディエライトガラスセラミックスの結晶化"、第 52 回セラミックス基礎科学討論会、セラミックス協会、(ウインクあいち、名古屋、2014.01.09)。
- (11) H. Ohsato, J-S. Kim, C-I. Cheon, I. Kagomiya, "Millimeterwave Dielectrics of Glass Ceramics", Material Science & Technology 2013 (MS&T'13), (Palais des congress de Montreal, Quebec, Canada, 2013.10.30).
- (12) 大里 齊、角岡 勉、安藤 汀、鈴木 貞彦、安福 良豊、籠宮 功、柿本 健一、"温特ゼロミリ波誘電体フォルステライトに添加するルチルの役割"、第 26 回秋季シンポジウム、セラミックス協会、(信州大学、長野、2013.9.06)。
- (13) (Invited) H. Ohsato, J-S. Kim, M. Imaeda, "Internal strain and dielectric losses on the pseudo-tungstenbronze $\text{Ba}_{6-3x}\text{R}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($R = \text{Sm, Nd, Pr, and La}$) solid solutions with different R ions", The 10th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies (PacRim10), (San Diego, Calif., USA,

2013.06.03).

- (14) (Invited) H. Ohsato, K. Kakimoto, "Design of Microwave Dielectrics Based on Crystallography", 2nd International Richard M. Fulrath Symposium on Frontiers of Ceramics for Sustainable Development III, The 10th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies (PacRim10), (San Diego, Calif., USA, 2013.06.04).
- (15) 角岡 勉、安藤 汀、鈴木貞彦、安福 良豊、大里 齊、"ミリ波用低誘電率・高Q・温特ゼロフォルステライトの研究開発", 第30回強誘電体応用会議 (fma-30), (コープイン京都、京都、2013.05.24).

〔図書〕(計 4 件)

- (1) H. OHSATO: "Chapter 9: Microwave Dielectrics with Perovskite-Type Structure", in "Perovskite Materials - Synthesis, Characterization, Properties, and Applications", Edited by L. Pan and G. Zhu, InTec, (2016), Rijeka, Croatia, pp 281-330. ISBN 978-953-51-4587-5, Open access Book, <http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/49723.pdf>
- (2) 大里 齊、"誘電体の結晶学"、"日本の結晶学(II) —その輝かしい発展—"、日本結晶学会「日本の結晶学(II)」出版編集委員会編集、pp.184-185、2014/7/31.
- (3) H. Ohsato, "Design of Microwave Dielectrics Based on Crystallography", Ceramic Transactions, **245**, 87-100 (2014). Advances in Multifunctional Materials and Systems II, Edited by J. Akedo, X-M. Ming Chen, T. Tseng, American Ceramic Society, John Wiley & Sons.
- (4) H. Ohsato, "Internal strain and dielectric losses by compositional ordering on the microwave dielectrics pseudotungstenbronze $Ba_{6-3x}R_{8+2x}Ti_{18}O_{54}$ (R = rare earth) solid solutions", *Ceramic Transactions*, **240**, 283-291 (2013) The American Ceramic Society, Westerville, Ohio.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

- (1)名称：高周波用結晶化ガラスセラミックス
発明者：籠宮功、大里 齊
権利者：名古屋工業大学・鶴飼 裕之
種類：特願
番号：2014-164285
出願年月日：2014年8月12日
国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

名古屋工業大学学術リポジトリ

<http://repo.lib.nitech.ac.jp/simple-search?query=ohsato&submit=%E6%A4%9C%E7%B4%A2>

公益法人名古屋産業科学研究所 研究部
研究年報

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

6. 研究組織

(1)研究代表者

大里 齊 (OHSATO, Hitoshi)

(公財)名古屋産業科学研究所・研究部・上
席研究員

研究者番号：20024333

(2)研究分担者

籠宮 功 (KAGOMIYA, Isao)

名古屋工業大学・工学部・准教授

研究者番号：40318811

(3)連携研究者

安藤 汀 (ANDO, Minato)

名古屋工業大学・工学部・プロジェクト教
授

研究者番号：50512456