

Practicing applied mineralogy on the electroceramics–

Examples: microwave and millimeter-wave dielectrics

The author and his colleague have been studying electroceramics based on the applied mineralogy. The mineralogy has long history and has been the origin of all science. The material science is also based on the mineralogy. The author studied crystal structure analysis at the Mineralogical School of the University of Tokyo, and material science at the Department of Ceramics of Nagoya Institute of Technology, so he applied mineralogy to material science. He has been studying in following area: microwave dielectrics, millimeter-wave dielectrics, multilayer ceramic condenser, piezoelectric materials and so on. In this paper, pseudo-tungstenbronze dielectrics and homologous compound series on the microwave dielectrics and indialite/cordierite glass ceramics on the millimeter-wave dielectrics has been reviewed. The pseudo-tungstenbronze solid solutions have special point of $x = 2/3$ on the $\text{Ba}_6 - 3x\text{R}_8 + 2x\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($\text{R} = \text{rare earth}$) that is the compositional ordering performed high quality factor based on the relationship between crystal structure and properties. Based on the knowledge of high Q_f due to compositional ordering, new dielectrics with high Q_f had been designed. On the homologous compounds, the relationship between the Q_f properties and crystal structure due to substitute large cation has been clarified for the design of base station resonator. On the millimeter-wave dielectrics, indialite glass ceramics are presented, which has low dielectric constant of 4.7 and extremely high Q_f of more than 200×10^3 GHz. It will be applied for resonators, patch antennas and LTCC substrates. The other materials such as multilayer capacitors and piezoelectric materials will be reviewed near future.

Practicing applied mineralogy on the electroceramics— Examples: microwave and millimeter-wave dielectrics

Hitoshi OHSATO

The author and his colleague have been studying electroceramics based on the applied mineralogy. The mineralogy has long history and has been the origin of all science. The material science is also based on the mineralogy. The author studied crystal structure analysis at the Mineralogical School of the University of Tokyo, and material science at the Department of Ceramics of Nagoya Institute of Technology, so he applied mineralogy to material science. He has been studying in following area: microwave dielectrics, millimeter-wave dielectrics, multilayer ceramic condenser, piezoelectric materials and so on. In this paper, pseudo-tungstenbronze dielectrics and homologous compound series on the microwave dielectrics and indialite/cordierite glass ceramics on the millimeter-wave dielectrics has been reviewed. The pseudo-tungstenbronze solid solutions have special point of $x = 2/3$ on the $\text{Ba}_{6-3x}\text{R}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($R = \text{rare earth}$) that is the compositional ordering performed high quality factor based on the relationship between crystal structure and properties. Based on the knowledge of high Qf due to compositional ordering, new dielectrics with high Qf had been designed. On the homologous compounds, the relationship between the Qf properties and crystal structure due to substitute large cation has been clarified for the design of base station resonator. On the millimeter-wave dielectrics, indialite glass ceramics are presented, which has low dielectric constant of 4.7 and extremely high Qf of more than 200×10^3 GHz. It will be applied for resonators, patch antennas and LTCC substrates. The other materials such as multilayer capacitors and piezoelectric materials will be reviewed near future.

Keywords: Applied mineralogy, Crystal structure and properties, Electroceramics, Microwave dielectrics, Millimeter-wave dielectrics, Pseudo-tungstenbronze, Homologous compound, Indialite/cordierite glass ceramics

I. はじめに

鉱物学は、永い歴史を持ち、科学の中心として多くの成果を生み、科学の発展に多大な影響を与えてきた。1800年代にまとめられた Dana (1848)の鉱物の記載学は、現代の Cornelis and Dutrow (2007)による Manual of Mineral Science 等の著書に受け継がれている。その改訂は、23版にも及び、最新の材料科学が記載されており、我々の研究に多大な貢献をしている。また、実験手法に於ても様々な方法が先人によって試みられており、現代の研究に多くの示

唆を与えてくれる。材料科学の基礎も鉱物学から来ている。1945年に発足した名古屋工業大学の窯業科の中に鉱物学研究室が設置されたことにも見てとれる。工学部の中に何故理学部的な鉱物学が掲げられているのか、訝しがらるむきも有ったが、材料科学の発展過程において、鉱物学が果たした役割を如実に語るものとして記録したい。その学問分野は、材料科学から生物学、遺伝子分野まで拡がり、大きな発展を遂げている。

材料科学では、材料の物性の解明が重要なポイントであるので、結晶構造は重要な役割を果たしている。従来か

ら、結晶構造と物性の関係は重要といわれているが、概略な構造では、大雑把な特性の評価にしか使えない。より詳しい構造データに基づいて物性の相関を検討することによって、その発現機構を明らかにすることができる(工藤ら, 2003)。著者は、材料を合成してその特性を評価すると同時に、結晶構造を解析して、その相関から特性の発現機構を明らかにし、その発現機構に基づき、新規材料を設計してきた。著者の研究分野は、1) マイクロ波誘電体、2) ミリ波誘電体、3) 積層コンデンサー、4) 圧電材料ランガサイト等があり、本稿では 1) 及び 2) について以下の II 章, III 章にて概略を報告する。

II. マイクロ波誘電体

この材料は、共振器や電波のフィルターに使われるもので、3つの主要な特性が要求される。一番重要なものは、品質係数 Q で誘電ロス の逆数 $Q = 1/\tan \delta$ である。エレクトロセラミックスは一般に自発分極を持つ強誘電体であるが、分極を反転させるためには大きなエネルギーを要する。その為、マイクロ波誘電体の多くは、常誘電体である(大里, 2011)。また、不純物の存在や酸素欠陥等は、ロスを大きくする要因であるので、出来るだけ理想結晶に近い方がよい。二番目に要求される特性は、比誘電率 ϵ_r である。材料中で伝播するとき、その波長は誘電率の $\sqrt{\epsilon_r}$ の逆数に短縮される($r = r_0/\sqrt{\epsilon_r}$)ので、誘電率の大きな材料は共振器等の小型化に貢献する。最後の一つは、共振周波数の温度係数(Temperature coefficient of resonant frequency: TCf)である。温度変化によって共振周波数が変化しない材料が求められる。マイクロ波・ミリ波誘電体材料は非常に多く研究、開発されており、Sebastian らによりデータベースが作られている(Sebastian, 2008; Sebastian *et al.*, 2015)。著者等が開発した二つのマイクロ波誘電体材料を紹介する。

1. 疑似タンゲステンブロンズ

Kolar *et al.* (1986) により $\text{BaO} \cdot R_2\text{O}_3 \cdot 5\text{TiO}_2$ (R = 希土類元素)組成とされた化合物の単結晶を自己フラックス法で作製し、振動写真から長周期を見だし(大里, 2014)、 $\text{Ba}_{6-3x}\text{R}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ 固溶体の形成を明確にした(Ohsato, 2001)。Figure 1a と 1b は、それぞれ a 軸と b 軸才差のプレセッション写真で、 $0kl$ と $h0l$ の逆格子面である。これから基本格子の可能な空間群 $Pba2$ (No. 32), $Pbam$ (No. 55) と長周期の可能な空間群 $Pbn2_1$ (No. 33), $Pbnm$ (No. 62) を決めた。その後の 4 軸回折計で得た構造解析の結果から、空間群は基本周期 $Pbam$ (No. 55), 長周期 $Pbnm$ (No. 62) であった(Ohsato, 2001)。この構造は、Figure 2 に示すような 2×2 ペロブスカイトブロック (A_1 席) と 5 角形のチャンネル (A_2 席) を基本とする構造であるので、疑似タンゲステンブロンズと命名した。その構造式は、 $(R_{8+2x}\text{Ba}_{2-3x})_{A_1}(\text{Ba}_4)_{A_2}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ で組成 x によって A_1 席の組成が変わる。特性 Qf を組成の関数として表したものが

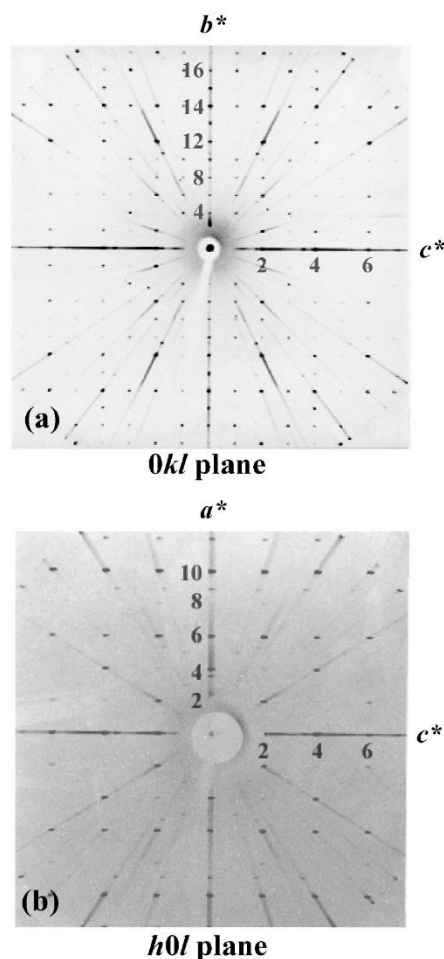


Fig. 1. Reciprocal lattice of $0kl$ (a) and $h0l$ (b) on the precession photographs by $\text{MoK}\alpha$ radiation. Fundamental lattice ($a = 12.2$, $b = 22.3$, $c = 3.83$ Å) and superlattice ($a = 12.2$, $b = 22.3$, $c = 7.65$ Å) can be observed, and possible space groups were determined as Pba (No. 32) and $Pbam$ (No. 55) for fundamental lattice and $Pba2_1$ (No. 32) and $Pbnm$ (No. 62) for superlattice. Color version is available online from <https://doi.org/10.2465/gkk.171222>.

Figure 3 である。 $x = 2/3$ に特性が極大値を示す特異点が存在する。この組成は、 A_1 席の Ba イオンがゼロになる組成である。即ち、 A_1 と A_2 席がそれぞれ R と Ba によって棲み分けられた構造である。別の表現では $x = 2/3$ で秩序化した組成をもつ構造である。タンゲステンブロンズ構造では、イオン半径の大きなイオンが 5 角形の席 (A_2) を、小さめのイオンがペロブスカイトブロック (A_1) を占めた時構造が安定となり、 Qf 特性が向上すると考えられる。

結晶構造と特性との相関が明らかとなったので、この知見を生かして新規材料の開発を行った。Figure 3 で $x = 0$ では、特性が極めて悪いが、先の知見で特性を向上させることが出来た(Nagatomo *et al.*, 2006)。即ち、 A_1 席に存在

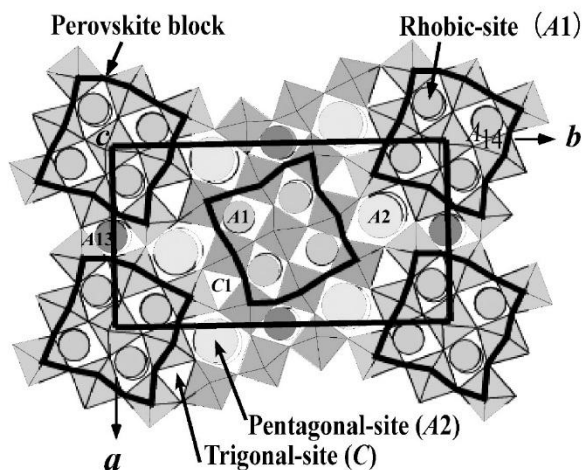


Fig. 2. Pseudo-tungstenbronze structure with 2×2 perovskite blocks (A_1), pentagonal-sites (A_2) and trigonal-site (C). Color version is available online from <https://doi.org/10.2465/gkk.171222>.

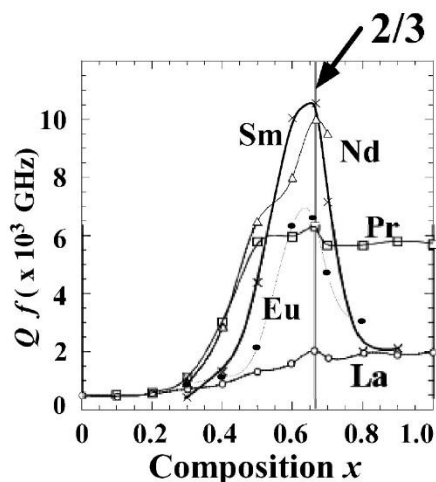


Fig. 3. Quality factor Qf as a function of composition x on the $Ba_{6-3x}R_{8+2x}Ti_{18}O_{54}$ ($R = \text{Sm, Nd, Pr, Eu, and La}$). Special point of $x = 2/3$ shows highest Qf value. Color version is available online from <https://doi.org/10.2465/gkk.171222>.

する Ba イオンをイオン半径の小さい Sr イオンに置換することによって、高 Q 化を達成した (Fig. 4)。

2. 基地局用マイクロ波誘電体ホモログス化合物

前項で述べたマイクロ波誘電体は、高比誘電率 ϵ_r (約 80) を持つので、携帯電話機の小型化に貢献してきた。携帯電話の普及に伴い基地局が増大し、設置、メンテナンスのためその小型化が求められている。さらに基地局は大出力が必要であるため、高 Q も求められている。その為、高 Q 且つ高 ϵ_r という相反する特性が要求されている。著者等がマイクロ波誘電体として発見した $Ba_nLa_4Ti_{3+n}O_{12+3n}$

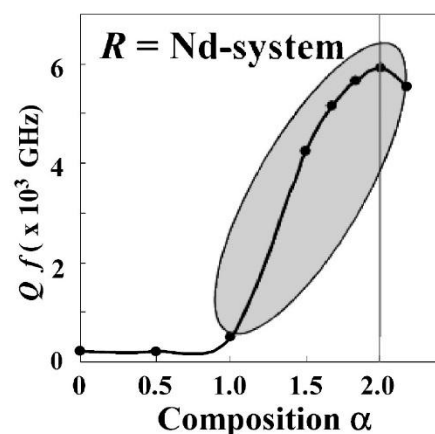


Fig. 4. Qf as a function of α on $(Ba_{1-\alpha}Sr_{\alpha})_6Sm_8Ti_{18}O_{54}$. Qf of $x = 0$ on the pseudo-tungstenbronze was improved by substitution Sr for Ba. Color version is available online from <https://doi.org/10.2465/gkk.171222>.

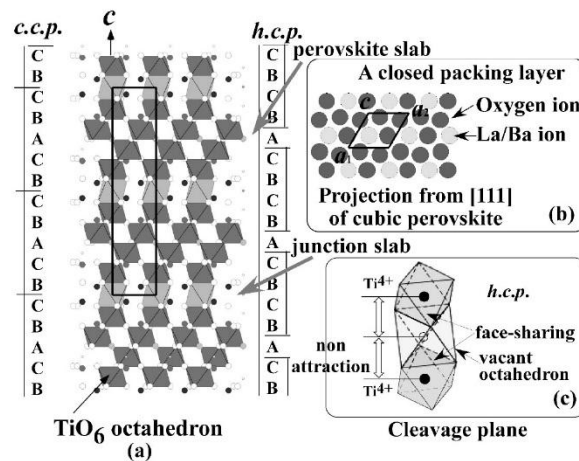


Fig. 5. Crystal structure (a) of homologous compound with $n = 1$ on $Ba_nLa_4Ti_{3+n}O_{12+3n}$ composed by perovskite slabs and junction slab. A closed packing layer (b) composed by oxygen and La/Ba ions. Junction slab (c) composed by octahedra with face sharing, and center octahedra is without Ti ion. Color version is available online from <https://doi.org/10.2465/gkk.171222>.

O_{12+3n} ホモログス化合物は、 $\epsilon_r = 46$, $Qf = 46 \times 10^3$ GHz で、基地局用材料として生産されている (Okawa *et al.*, 2001)。この化合物には、 $n = 0, 1, 2, 4$ が存在する (Saltykova *et al.*, 1985) が、 $n = 4$ は 1450°C 以下では安定相でないので除外する。

これらの化合物、 $n = 0$: $La_4Ti_3O_{12}$ (2:3), $n = 1$: $BaLa_4Ti_4O_{15}$ (1:2:4), 及び $n = 2$: $Ba_2La_4Ti_5O_{18}$ (2:2:5) は、六方層状ペロブスカイト構造 (Fig. 5a) である (Ohsato, 2016)。この構造は、ペロブスカイトスラブと結合スラブとからなる (Harre, *et al.*, 1998; Teneze, *et al.*, 2000)。ペロブスカイト

スラブでは、(Ba,La)とOからなる充填層(Fig. 5b)がc軸に垂直に立方最密充填(ccp)で積み重なり、その充填層の間に出来る八面体の1/4にTiイオンが占め、(Ba,La)イオンはO12配位の立方八面体(cuboctahedron)を占めている。結合スラブでは、六方最密充填(hcp)で積み重なり、八面体が面共有でc軸方向に積み重なっている(Fig. 5c)。その間の八面体はTiイオンが空席となり、c軸に垂直に空席層が形成され、層状構造となる。この空席層のため、劈開が著しい。ペロブスカイトスラブの八面体層の数は、 n の値により変化し、 $n = 0, 1, 2$ でそれぞれ3, 4, 5層である。

AサイトにBa, Sr, Caを含む $n = 1$ ホモロガス化合物の単結晶をフラックス法で合成し、構造解析を行った(Fig. 6a)。Laイオンは、(A,La)O₆充てん層全てに分布するが、Aイオンは、イオンサイズによって分布が異なる。Baイオンは、結合スラブの両側の充てん層に存在し、Figure 6bに示すように棲み分け(オーダーリング)している。

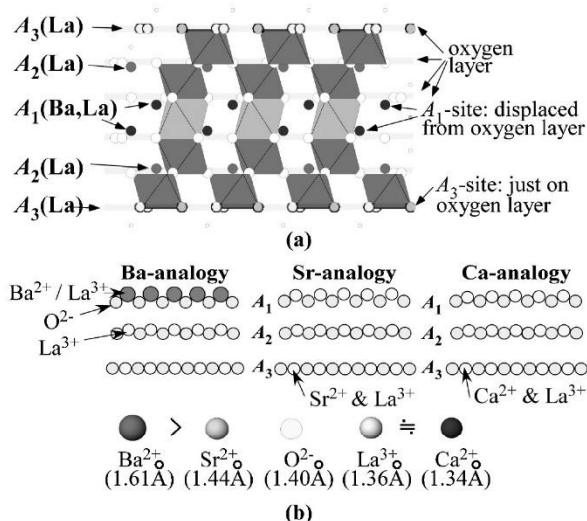


Fig. 6. Distribution of Ba and La ions on the A₁, A₂ and A₃ sites in the (La/Ba)O₆ closed packing layer (a). Ba, Sr and Ca ions distribution are shown in the case of Ba, Sr and Ca-analogy (b). Color version is available online from <https://doi.org/10.2465/gkk.171222>.

Table 1. Relative density (d_r) and microwave dielectric properties of $ALa_4Ti_4O_{15}$ ($A = Ba, Sr, \text{ and } Ca$) ceramics

Composition	Sintering condition	d_r (%)	ϵ_r	Qf (GHz)	TCf (ppm/°C)
BaLa ₄ Ti ₄ O ₁₅	1600 °C/2 h	98.4	44.4	41008	-26.0
SrLa ₄ Ti ₄ O ₁₅	1550 °C/48 h	98.9	43.7	46220	-8.4
CaLa ₄ Ti ₄ O ₁₅	1550 °C/24 h	94.8	41.1	50246	-25.5

SrとCaイオンは、全ての充填層にLaイオンと共にディスオーダーしている。そのマイクロ波誘電体特性をTable 1 (Tohdo *et al.*, 2006)に示す。 Qf 値はBa系が 41×10^3 GHzと一番低く、Sr, Caとイオン半径が小さくなるに従って Qf 値は大きくなる。これは、Baイオンのオーダーリングと次に示すイオン分極に関わると考えられる。比誘電率 ϵ_r は、Ba系が大きくイオン半径の順に小さくなっている。イオン半径の大きいBaの偏在は格子を押し広げTiO₆八面体の体積、Tiイオンのラットリング及びイオン分極を大きくし、 ϵ_r が大きくなると考えられる。イオン分極が誘電ロスを誘うので Qf 値の低下を導く。陽イオン分布によって品質係数 Q と比誘電率 ϵ_r をコントロール出来ることが明らかとなったので、特性の設計が可能である。共振周波数の温度係数 TCf は、Sr系が -8.4 ppm/°Cとゼロに近く、他の系も -26 ppm/°Cで許容範囲に有る。

III. ミリ波誘電体

ミリ波は測定等の扱いが難しく軍事利用が中心であったが、マイクロ波領域の利用可能な周波数が切迫し、空き領域の広いミリ波領域へシフトとすると同時に、ミリ波の特性を活かした利用が広がっている。直進性を活かしたミリ波レーダは、車の追突防止用から始まり、安全・自動運転になくはならないものとなっている。データ通信の高速、大容量化には短波長・高周波のミリ波の利用が求められ、非圧縮大容量画像転送、高速無線LAN等には現在既に用いられている。全ての物が何時でもコンピューターに繋がる第5世代移動体通信(5G)では、高速大容量化は更に進み、情報の円滑な通信をもとに物同士が繋がり、ギアレスで遠隔地の機械が連携して生産する等これまでに想像すら出来なかった繋がり時代の到来が予見される。その5Gは2020年には実現が予定されている(鴻池, 2017)。

ミリ波は、波長が1 mmから1 cm、周波数が30–300 GHzである。高周波数では誘電ロ스가大きくなるので、高 Q の材料が求められる。又、波長は充分短いので短縮の必要はなく、デバイスの工作精度の面から考えても比誘電率の小さい材料が良い。更に、ミリ波通信において信号の遅延は、遅延傷害をもたらすので、遅延時間の短い・比誘電率の小さい材料が求められる(Ohsato, 2017)。なお、遅延時間 T と比誘電率 ϵ_r の間には次の関係がある： $T_{PD} = \sqrt{\epsilon_r}/c$ 。

著者等は、ケイ酸塩が次の理由で低比誘電率を持つことを提案した(Fig. 7) (Ohsato, 2005)。ケイ酸塩は、共有結合性の強いSiO₄四面体よりなり、Siイオンは動きにくく、比誘電率は低く、チタン酸塩はイオン性の強い酸素八面体よりなり、Tiイオンが動きやすく(ラットリングファクターが大きい)比誘電率が大きい。中間のアルミナは、八面体がc軸方向に面共有して繋がっており、Tiイオンが八面体の2/3を占めている。その為、隣合う2つの八面体のTiイオンは反発して八面体の側面に押しつけら

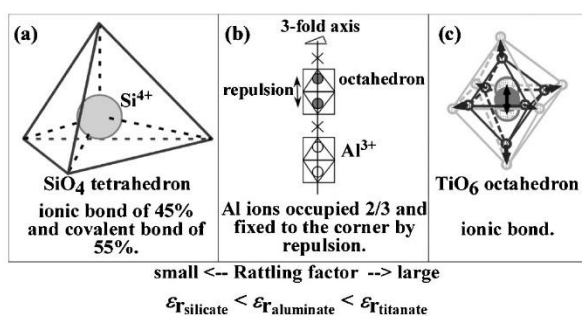


Fig. 7. Dielectric constants due to crystal structure: SiO_4 tetrahedron (a), Al_2O_3 (b) and TiO_6 octahedron (c). Color version is available online from <https://doi.org/10.2465/gkk.171222>.

れ、ラットリングファクターが小さくなり、中間の比誘電率 10 近傍の値をとる。本稿で堇青石(cordierite)の多形のインド石(indialite)について報告する(大里, 2017)。

1. インド石

インド石は堇青石($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$)の高温型であるが、固相反応では合成が難しいので、同組成のガラスからの結晶化で得た。そのオーダ/ディソータ転移点はムライトと液相への分解溶解点近くに存在して安定領域は確かでなく、且つ、堇青石は難焼結性であるので、固相反応は難しい。一方、堇青石組成のガラスの結晶化の途中で、インド石が準安定相として得られることが知られている。堇青石は直方晶系、空間群 $Cccm$ (No. 66)、インド石は六方晶系、空間群 $P6/mcc$ (No. 192) で、その結晶構造はほとんど同じで、Al と Si イオンがオーダしたものが堇青石でディソータしたものがインド石である (Fig. 8) (Gibbs, 1966)。

2. 着想に至った経緯

Mg サイトに Ni イオンを置換 [$(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$] した場合、特性 Qf は、Figure 9a に示したように組成 $x = 0.1$ で、3 倍に改善された (Terada *et al.*, 2007)。Figure 10 にリートベルト法 (Izumi and Ikeda, 2000) で得られた Ni 添加量 x に応じた 6 員環の構造を示した。データは高エネ研の BL-4B2、多連装粉末 X 線回折装置で得た (Toraya *et al.*, 1996)。6 員環 ($\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{18}$) の対称性が 2 回軸から 6 回軸への変化が観察され、Ni の固溶により低対称の堇青石から高対称のインド石へ構造変化することを明らかにした。また、 AlO_4 と SiO_4 四面体の体積と共有結合性が Ni の置換と共に近づく結果が得られた (Figs. 9b and 9c)。 Qf 値の改善と併せて、インド石は高 Q であることが明らかとなった。この研究からインド石を合成すれば高 Q 且つ低比誘電率の次世代ミリ波用材料を開発できるという着想に至った。

3. 堇青石組成ガラスの結晶化

堇青石組成ガラスのマクロ示差熱分析により、ガラス転移点 $T_g = 778^\circ\text{C}$ 、 β -石英固溶体 (919°C) とインド石 (946°C) の二本の発熱ピーク及びムライトと液相への分解溶解 (1400°C) の吸熱ピークが観察された (Ohsato *et al.*, 2015)。

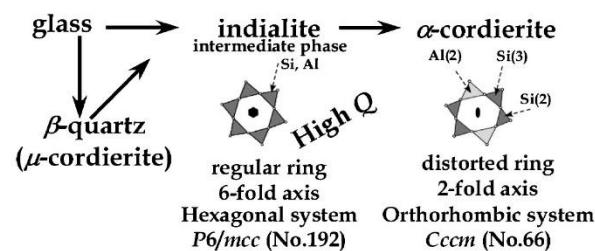


Fig. 8. Crystallization process from glass with cordierite composition to cordierite. Indialite is crystallized as intermediate phase. Color version is available online from <https://doi.org/10.2465/gkk.171222>.

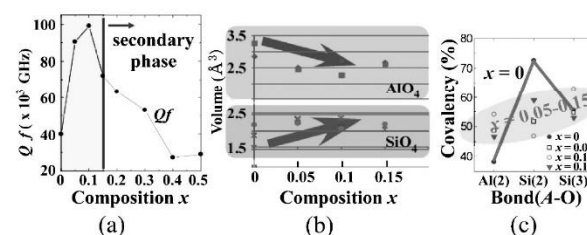


Fig. 9. Qf as a function of Ni doping cordierite (a), volume of AlO_4 and SiO_4 tetrahedra as composition x (b), and covalencies of Si-O and Al-O as a function of composition x . Color version is available online from <https://doi.org/10.2465/gkk.171222>.

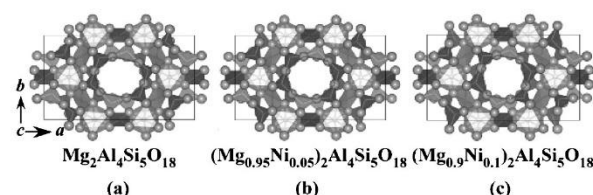


Fig. 10. Crystal structure of Ni-doped cordierite $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$, $x = 0$ (a), 0.05 (b), and 0.1 (c). Color version is available online from <https://doi.org/10.2465/gkk.171222>.

Figure 11a に各温度で 10 h 結晶化したものの粉末 X 線回折図形を示す。850, 900 $^\circ\text{C}$ で結晶化した試料では β -石英固溶体が、920 $^\circ\text{C}$ 以上ではインド石であった。その温度以上ではインド石から堇青石へ相変化が考えられるが、両相の回折線の違いは僅かであるので、判断が困難である。そこで、Figure 11b に $2\theta = 29\text{--}30^\circ$ のピークを拡大して示した。 $2\theta = 29.5^\circ$ のピークに結晶化温度が高いところで広がり観察された (Ohsato *et al.*, 2015)。Figure 11c に Miyashiro (1957) による合成インド石と天然堇青石のピークを同じ温度範囲で比較したものである。天然の堇青石では、 $2\theta = 29.5^\circ$ のピークに複数の分離が認められる。Figure 11b の 1200 $^\circ\text{C}$ 以上の試料の $2\theta = 29.5^\circ$ のピークの

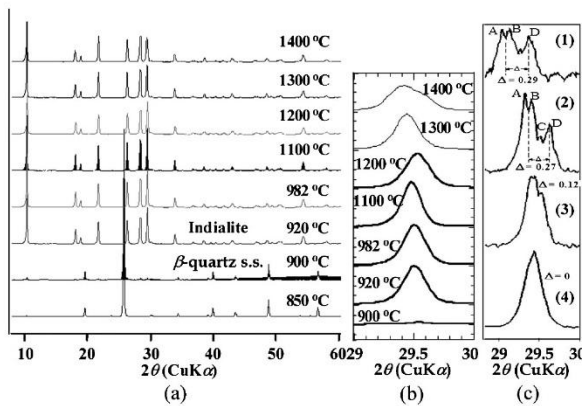


Fig. 11. XRPD pattern of crystallized glass powder at 850 to 1400 °C (a). Magnified peaks around $2\theta = 29.5^\circ$ (b). Difference of indialite and cordierite around $2\theta = 29.5^\circ$ by Miyashiro (1957) (c). Color version is available online from <https://doi.org/10.2465/gkk.171222>.

広がり、堇青石へのピーク分離に依るもので、1200 °C以上の高温ではインド石と堇青石の共存が考えられる。

4. 結晶化ガラス

堇青石組成を持つガラスを作製し、1200–1300 °C/10, 20 hで結晶化させて共振器(径 10 mm, 厚さ 5 mm)を作製した。Figure 12a に示すように表面失透し、伸長方向(c -軸)と a -軸の熱膨張差によりクラックが発生した(Ohsato *et al.*, 2013)。これらの試料を堇青石/インド石 2 相共存状態でリートベルト構造解析(Rocrigues–Carvajal, 2006)を行った。Figure 13a に 10 h 結晶化させた試料のインド石の析出量、(b)に Qf 値を温度の関数としてプロットした。低温の 1200 °C では 98% インド石で、高 Q 故インド石は堇青石より Qf 値が高いことが明らかになった。先の Ni を固溶させた時と同じ結果が得られた。

クラックは、 TiO_2 を添加して表面失透を抑え、内部からの結晶化(体結晶化)で克服した。Figure 12b は、その偏光顕微鏡写真で、径 20 μm 程の球晶が晶出し、クラックの発生は抑えられた(Ohsato *et al.*, 2017)。Figure 14 は、マイクロ波誘電体特性である。 TiO_2 無添加の試料で 20 h 結晶化した試料では Qf 特性が良くて $200 \times 10^3 \text{ GHz}$ を越えている。10 h 結晶化した Figure 13 の値より高 Qf である。 TiO_2 の添加と共に Qf 値は悪くなり、 ϵ_r は、増加した。 TCf は、20 wt% 添加の試料では温度共に増加し、1250 °C 近傍でゼロ ppm/°C を達成した。

5. ガラスセラミックス基板と LTCC の作製の概略

紙面の都合でこの項は簡単に述べる。インド石/堇青石ガラスセラミックスに TiO_2 を添加することによってクラックを無くすことに成功したので、ダイレクトキャスト法により誘電体基板の作製を行った(Ohsato *et al.*, 2017)。 TiO_2 10 wt% 添加したガラスセラミックス基板の特性は、測定周波数 5 GHz で比誘電率 5.6 と低く、

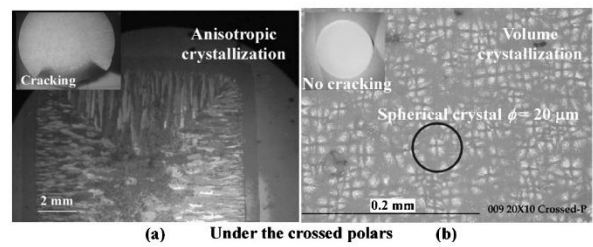


Fig. 12. Anisotropic surface crystallization of glass pellets under the crossed polars with cracked pellet inserted (a). Volume crystallized glass ceramics with spherical crystals of $\phi = 20 \mu\text{m}$ with no cracked pellet inserted. Color version is available online from <https://doi.org/10.2465/gkk.171222>.

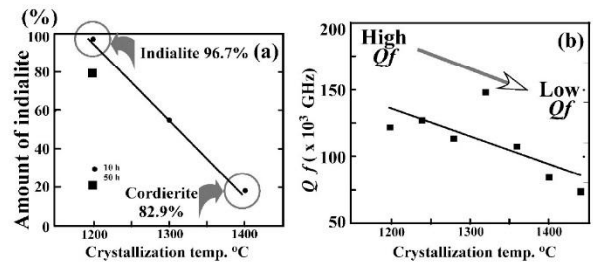


Fig. 13. Amount of indialite (a) and Qf (b) as a function of crystallization temperature. Color version is available online from <https://doi.org/10.2465/gkk.171222>.

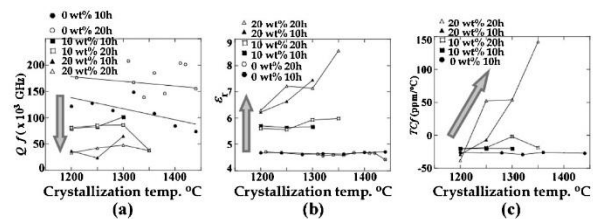


Fig. 14. Microwave dielectric properties Qf (a), ϵ_r (b) and TCf (c) of TiO_2 added 0, 10, and 20 wt% as a function of crystallization temperature/10 and 20 h. Color version is available online from <https://doi.org/10.2465/gkk.171222>.

品質係数 Qf は $25 \times 10^3 \text{ GHz}$ でミリ波誘電体としては優れたものであった。一方、LTCC 用低温焼成基板は、焼結助剤 Bi_2O_3 10 wt% 添加インド石粉末を用い、ドクターブレイド法でグリーンテープを作製し、5 層積み重ねて 900 °C/2 h で焼成して得た(Varghese *et al.*, 2017)。その特性は低周波の 1 MHz で、比誘電率 $\epsilon_r = 6.10$, $\tan \delta = 0.0001$ とロスが少なかったが、ミリ波領域 5.1 GHz では比誘電率 $\epsilon_r = 4.61$, $\tan \delta = 0.0014$ とロスが上昇した。ミリ波帯で、比誘電率が 5 以下、 $\tan \delta = 0.0001$ 近傍のロスの少ない LTCC 用低温焼成基板を設計中である。

IV. ま と め

マイクロ波誘電体として、疑似タングステンブロンズとホモロガス化合物を挙げた。前者では、結晶構造と特性の相関から、秩序化が生ずる $x = 2/3$ という組成の特異点で Qf 特性値が最大を示すことを明らかにした。この知見を基に新たな材料の設計を行った。また、後者では、イオンの置換による構造の変化と特性の相関を明らかにした。ミリ波誘電体では、インド石/堇青石結晶化ガラスを挙げた。特性と析出相の相関からインド石の Qf 特性が堇青石より高いことを明らかにした。

マイクロ波・ミリ波誘電体は多くの優れた材料が研究されデータベース化されている。今世紀に入ってからメタマテリアル、電磁界共鳴伝送、セメント系材料からの超伝導など従来の常識を越える事象が発見されていることに鑑み、その材料を活かした新規の機能の発掘を願うものである(大里, 2011)。

謝 辞 次の所属メンバーに感謝する：名工大のエレクトロセラミックス研究室、名城大学の小川グループ、オウル大学のマイクロエレクトロニクス研究室。次のサポートを得た：JSPS 科 研 費 No.22560673, No.25420721, No.16K06735；経産省サポートインダストリー事業(2009, 2011)；Nokia Visiting Professor Foundation。

電子付録 Figures 1–13 のカラー図は下記 WEB サイトに掲載しています。

<https://doi.org/10.2465/gkk.171222>

引用文献

- Cornelis, K. and Dutrow, B. (2007): Manual of Mineral Science, 23rd Edition. John Wiley & Sons, New York.
- Dana, D. (1848): The Manual of Mineralogy. Wiley, New York.
- Gibbs, G.V. (1966): The polymorphism of cordierite: I. The crystal structure of low cordierite. *Amer. Mineral.*, **51**, 1068–1087.
- Harre, N., Mercurio, D., Trolliard, G. and Frit, B. (1998): Crystal structure of $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, member $n=5$ of the homologous series $(\text{Ba}, \text{La})_n\text{Ti}_{n-1}\text{O}_{3n}$ of cation-deficient perovskite-related compounds. *Mater. Res. Bull.*, **33**, 1537–1548.
- Izumi, F. and Ikeda, T. (2000): A Rietveld-analysis program RIE-TAN-98 and its applications to zeolites. *Mater. Sci. Forum*, **321–324**, 198–203.
- Kolar, D., Stadler, Z., Gaberscek, S. and Suvorov, D. (1978): Ceramic and dielectric properties of selected compositions in the $\text{BaO-TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ system. *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft*, **55**, 346–347.
- 鴻池賢三(2017): 次世代移動通信「5G」って何？ 2020年の暮らしはどう変わる？ 価格.comマガジン, <https://kakakumag.com/pc-smartphone/?id=10188>
- 工藤康弘, 大里 齊, 西 文人(2003): 結晶構造. 岩石鉱物科学, **32**, 138–141.
- Miyashiro, A. (1957): Cordierite-Indialite Relations. *Amer. J. Sci.*, **255**, 43–62.
- Nagatomo, T., Otagiri, T., Suzuki, M. and Ohsato, H. (2006): Microwave dielectric properties and crystal structure of the tungstenbronze-type like $(\text{Ba}_{1-\alpha}\text{Sr}_\alpha)_6(\text{Nd}_{1-\beta}\text{Y}_\beta)_8\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ solid solutions. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26**, 1895–1898.
- Ohsato, H. (2001): Science of tungstenbronze-type like $\text{Ba}_{6-3x}\text{R}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($\text{R} = \text{rare earth}$) microwave dielectric solid solutions. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**, 2703–2711.
- Ohsato, H. (2005): Microwave Materials with High Q and Low Dielectric Constant for Wireless Communications. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **833**, 55–62.
- 大里 齊(2011): マイクロ波誘電体. セラミックス機能化ハンドブック(編集委員会代表 福長 脩, 他編). pp. 644, 朝エヌ・ティ・エス, 152–166.
- 大里 齊(2014): 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). pp. 485, 日本結晶学会, 184–185.
- Ohsato, H. (2016): Microwave Dielectrics with Perovskite-Type Structure. In *Perovskite Materials—Synthesis, Characterization, Properties, and Applications* (Pan, L. and Zhu, G. Eds.). InTec, 281–330, <http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/49723.pdf>.
- Ohsato, H. (2017): Millimeter-wave materials. In *Microwave Materials and Applications*, Vol. 1 (Sebastian, M.T., Ubi, R. and Jantunen, H. Eds.). John Wiley, 203–266.
- 大里 齊(2017): 第5世代(5G)ミリ波通信材料：インディアライト/コーディエライト結晶化ガラスセラミックス ミリ波誘電体の研究開発. 名古屋産業科学研究研究所研究年報 2016 年度版, http://www.nisri.jp/dor/report/2016/ohsato_paper.pdf.
- Ohsato, H., Kan, A., Varghese, J., Kim, J.-S., Cheon, C.-I., Kagomiya, I., Ogawa, H., Sebastian, M.T. and Jantunen, H. (2017): Volume crystallization and improved TCf of indialite/cordierite glass ceramics by TiO_2 addition. *ICE2017 (8th Inter. Conf. Electroceram.)*, May 28–31, 2017, Nagoya Univ.).
- Ohsato, H., Kim, J.S., Cheon, C.I. and Kagomiya, I. (2013): Millimeter-wave dielectrics of indialite/cordierite glass ceramics: Estimating Si/Al ordering by volume and covalency of Si/Al octahedron. *J. Ceram. Soc. Japan*, **121**, 649–654.
- Ohsato, H., Kim, J.-S., Cheon, C.-I. and Kagomiya, I. (2015): Crystallization of indialite/cordierite glass ceramics for millimeter-wave dielectrics. *Ceram. Inter.*, **41**, S588–S595.
- Ohsato, H., Kim, J.S., Kim, A.Y., Cheon, C.I. and Chae, K.W. (2011): Millimeter-Wave Dielectric Properties of Cordierite/Indialite Glass Ceramics. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50**, 09NF01–1–5.
- Ohsato, H., Nishigaki, S. and Okuda, T. (1992): Superlattice and dielectric properties of dielectric compounds. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 3136–3138.
- Ohsato, H., Ohhashi, T., Nishigaki, S., Okuda, T., Sumiya, K. and Suzuki, S. (1993): Formation of solid solution of new tungsten bronze-type microwave dielectric compounds $\text{Ba}_{6-3x}\text{R}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($\text{R} = \text{Nd}$ and Sm , $0 < x < 1$). *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 4323–4326.
- Okawa, T., Kiuchi, K., Okabe, H. and Ohsato, H. (2001): Microwave dielectric properties of $\text{Ba}_n\text{La}_4\text{Ti}_{3+n}\text{O}_{12+3n}$ Homologous Series. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, 5779–5782.
- Rocrigues-Carvajal, J. (2006): Fullprof Software. <http://www-llb.ccea.fr/fullweb/powder.htm>
- Saltykova, V.A., Mel'nikova, O.V., Leonova, N.V. and Fedorov, N.F. (1985): The $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}\text{-BaTiO}_3$ System. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **30**, 105–107.
- Sebastian, M.T. (2008): Dielectric materials for wireless communication. Elsevier Science Publishers, Amsterdam.
- Sebastian, M.T., Ubi, R. and Jantunen, H. (2015): Low-loss die-

- lectric ceramic materials and their properties. *Inter. Mat. Rev.*, **60**, 395–415.
- Teneze, N., Mercurio, D., Trolliard, G. and Frit, B. (2000): Cation-deficient perovskite-related compounds $(\text{Ba, La})_n\text{Ti}_{n-1}\text{O}_{3n}$ ($n = 4, 5$, and 6): Rietveld refinement from neutron powder diffraction data. *Mater. Res. Bull.*, **35**, 1603–1614.
- Terada, M., Kawamura, K., Kagomiya, I., Kakimoto, K. and Ohsato, H. (2007): Effect of Ni substitution on the microwave dielectric properties of cordierite. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**, 3045–3148.
- Tohdo, Y., Kakimoto, K., Ohsato, H., Yamada, H. and Okawa, T. (2006): Microwave dielectric properties and crystal structure of homologous compounds $A\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($A = \text{Ba, Sr and Ca}$) for base station applications. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26**, 2039–2043.
- Toraya, H., Hibino, H. and Ohsumi, K. (1996): A New Powder Diffractometer for Synchrotron Radiation with Multiple-Detector System. *J. Synchro. Radia.*, **3**, 75–83.
- Varghese, J., Vahera, T., Ohsato, H., Iwata, M. and Jantunen, H. (2017): Novel low-temperature sintering ceramic substrate based on indialite/cordierite glass ceramics. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **56**, 10PE01–1–4.