研 究

タイタナイトベース磁器のミリ波誘電特性

安藤 汀^{☆1}, 東田 豊^{☆2}, 大熊 英夫^{☆2}^{☆1}(財) ファインセラミックスセンター, (日本特殊陶業(株)より派遣中), 〒485-8510 小牧市大字岩崎 2808.^{☆2}(財) ファインセラミックスセンター, 〒456-8587 名古屋市熱田区六野 2-4-1.

Millimeter -wave Dielectric Properties of Titanite-based Ceramics

Minato Andou^{☆1} Yutaka Higashida^{☆2} and Hideo Okuma^{☆2}^{☆1}On Leave from NGK Spark Plug Co., Ltd., 2808 Iwasaki, Komaki 485-8510.^{☆2}Japan Fine Ceramics Center, 2-4-1 Mutsuno Atsuta-ku, Nagoya 456-8587.

Received October 15, 2002

SYNOPSIS

The dielectric properties of titanite-based ceramics at millimeter wave frequency range were investigated. The specimens were fabricated by usual solid sintering process. Part of Ti elements in titanite was replaced by Mn, Sn, and Zr. The specimens derived from nominal composition of $\text{CaTi}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{SiO}_5$ had dielectric loss tangent, 0.22, and relative permittivity, 36. The plot of complex permittivity is exactly on the anti-reflection curve in $\epsilon' - \epsilon''$ plane for a sheet of typical electromagnetic absorber. A sheet with thickness, 0.19 mm, had reflection loss of 32 dB at 58 GHz.

KEY WORDS

titanite, millimeter-wave, anti-reflection curve, dielectric loss tangent

1 緒 言

誘電損失に基づく電波吸収材は基本的に電気絶縁体であり, その材質が耐熱性や耐蝕性を備えた材料であれば, 単に高電圧, 高周波機器の周辺部材のみならず建造物や宇宙環境施設などの耐候性部材としての活用も期待できる。

チタン酸バリウム機器は, 1 GHz 付近から周波数の増加と共に誘電正接 ($\tan\delta$) の増加が顕著であり, 電波吸収体として期待される誘電体材料である。しかし, 80°C 付近から温度上昇と共に誘電率の増加が著しく, 120°C 付近に室温の約 5 倍のピーク値が存在する¹⁾。こうした室温付近での誘電率の大きな温度依存性は, 電波吸収体の設計の自由度を制約する要因の一つになると考えられる。

一方, スフェーン ($\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$) の Ti を Sn で置換した ($\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2 \cdot \text{SiO}_2$) に Cr_2O_3 を少量添加したものは, 陶磁器のピンク顔料として利用されている²⁾。このスフェーンと 2 形の関係にあるタイタナイト ($\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$) 磁器は 50 ~ 110 GHz のミリ波帯域の比誘電率が 22 前後で $\tan\delta$ が 0.07 ~ 0.11 と比較的大きな値を有することが報告されている³⁾。

電波吸収材の吸収性能の見積もりと厚さの決定は, 伝送線路理論を用いて得られる, 複素誘電率の実部と虚部の対応関係を示す無反射曲線に依拠する⁴⁾。タイタナイトの場合, この

誘電特性値でも無反射曲線からかなり外れており, 電波吸収材に適用するためには性能不十分である。本研究では, タイタナイト磁器の $\tan\delta$ を大きくして無反射曲線上に乗せることを目的として, Ti の一部を他の元素で置換する検討を行った。そして, 検討材料の中で無反射曲線上に乗った試料について電波吸収特性を評価した。

2 試料の作成および実験方法

2.1 Ti 元素の置換調合と素地の調製

誘電損失の増加を意図して 4 価の原子価をとることができ, Ti に近いイオン半径を有する元素として Mn, Sn, Zr の 3 つを選択し Ti 元素の置換を試みた。これらの元素と Ca, Si, O のイオン半径を Table 1 に示す。調合は酸化物ベースで総量 100 g とし, Fig.1 に示す手順で素地の調製を行った。仮焼温度は炭酸カルシウムが完全に分解できる 1100°C とした。

2.2 成形と焼成

素地を圧力 30 MPa で金型プレス成形し, 15 mm ϕ $\times$ 厚さ約 5 mm の円盤試料を作成した後, 更に 250 MPa の静水圧を加えた。これを異なる温度で 2 時間大気雰囲気中で焼成して密度と収縮率の変化を求め, これらが飽和に達する焼成温度を求めた。

次に, 金型プレス成形法にてサイズ 75 mm 角で厚さ約 5 mm

Table 1 Ionic radius of elements.

Element	Ionic radius(Å)
Ti ⁴⁺	0.60
Mn ⁴⁺	0.54
Sn ⁴⁺	0.69
Zr ⁴⁺	0.72
Ca ²⁺	1.00
Si ⁴⁺	0.40
O ²⁻	1.38

の板を圧力25 MPaで成形した後、更に250 MPaの静水圧を加えて誘電特性評価用試料とした。これを円盤試料で求めた温度条件で焼成した。焼成品はサイズが概ね57 mm角で厚さが3.8 mmとなった。

2.3 誘電特性の測定と結晶分析

磁器試料板を厚さ2.3 mmに平面研削加工し、自由空間法で周波数50～110 GHzの範囲での比誘電率、誘電正接を測定した⁵⁾。また電波吸収特性についても、平面波の垂直入射の条件で同法で測定した。磁器の結晶分析はX線回折装置(フィリップス製、MPD1880-PC APD)を用いCu-Kα線(40 KV, 30 mA)をX線源として行った。磁器の表面組織はSEMによって観察した。

3 実験結果および考察

3.1 元素置換組成磁器のミリ波誘電特性

純タリタナイトおよびそのTiの一部をMn, Sn, Zrで置換調合した磁器の比誘電率をFig.2に示す。Mn置換組成試料では、置換率0.1で僅かの増加ピークを示した後、最終的に1桁値まで低下した。Sn置換組成試料は、置換率0.1で一旦低下後に再び純タリタナイト磁器の水準に戻り、最後は1桁値まで低下した。Zr置換組成試料では、置換率0.05で約50%増のピーク値を示した後に減少に転じた。

誘電正接の結果をFig.3に示すが、Mn置換組成試料では置換率0.1にピークが現れ、最終的に 10^{-4} の水準まで低下した。Sn置換組成試料は置換率0.2にピークが現れた後、同じく 10^{-4} の水準まで低下した。Zr置換組成試料では、置換率0.05でピークに達した後、減少に転じた。

3.2 磁器の結晶組成

これらの磁器の結晶組成をX線回折法で調べた結果をTable 2に示す。Mn, Sn, Zrは共にある置換率までは調合時の形態であるMnO₂, SiO₂, ZrO₂として遊離しておらず、また新たな生成結

Fig.2 Relative permittivity of CaTi_{1-x}R_xSiO₅ as a function of molar fraction of x of the element R.

Fig.1 Manufacturing process of CaTi_{1-x}R_xSiO₅ (R=Mn, Sn, Zr).

晶の構成要素にもなっていない。誘電正接がピークを示した Mn 置換率 0.1, Sn 置換率 0.2, Zr 置換率 0.05 の磁器試料の表面組織を Fig.4 に示す。それぞれ個々の結晶粒子の輪郭は明瞭であり、非晶質形態を成す物の混在は認め難い。また、置換で新たに生成した CaTiO_3 , CaSiO_3 , CaSnSiO_3 などはタイタナイトより低損失なものである。

Fig.3 Dielectric loss tangent, $\tan \delta$, of $\text{CaTi}_{1-x}\text{R}_x\text{SiO}_5$ as a function of molar fraction x of the element R.

3.3 タイタナイトの格子定数

Mn, Sn, Zr の置換元素が Ti の空席部におさまってタイタナイト固溶体を形成しているかどうかを確認するため、タイタナイトの格子定数を求めた。X 線回折データの 002, 031, 140, 131 面の d 値から、各試料のタイタナイトの格子定数を単斜格子の算出式から求めた結果を Table 3 に示す。試料の a, b, c あるいは β の値は純タイタナイトと異なっており、固溶体の生成が予測される。定数の内、 a の変化が 3 者に共通して大きく、Zr では β の変化も大きかった。

Mn の場合、 $x=0.1$ では格子体積は純タイタナイトの値と殆ど変わらない。 $x=0.2$ では格子体積は増加に転じており、イオン半径の小さい Mn が Ti の空席に全ておさまったとは考え難い。Sn の場合、 $x=0.1$ で格子定数は純タイタナイトより大きくなり、イオン半径の大きい Sn が Ti の空席に入って格子が膨張した可能性がある。しかし、 $x=0.2$ では格子体積は減少に転じており、Sn の一部が Ti の席とは異なる場所におさまった可能性がある。 $x=0.5$ では再び増加に転じている。Zr では $x=0.05$ で格子体積は増加しており、Ti の空席部へ納まった可能性はある。しかし $x=0.1$ 以降、格子体積は連続的な減少に転じており、Ti 以外の場所への固溶が考えられる。

以上の結果から、これら置換元素が Ti の空席のみに入り得る限度量は、 $x=0.1$ 前後と推定される。この限度量に対応して、誘電率や誘電正接のピーク値が現れたと考えられる。しかし、試料の格子定数と誘電特性との間には一定の関係を認め難い。

Table 2 Crystal constitution of fired specimens.

Nominal composition	Dominant crystal phase	Minority crystal phase
CaTiSiO_5	Titanite	—
$\text{CaTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_5$ $x=0.1$	Titanite	Perovskite(CaTiO_3)
0.2	Titanite	Perovskite(CaTiO_3)
1.0	Wollastonite (CaSiO_3)	Mn_2O_3 , Mn_3O_4 MnSiO_3
$\text{CaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{SiO}_5$ $x=0.1$	Titanite	—
0.2	Titanite	—
0.5	Titanite	Un-identified crystal
1.0	Malayaite (CaSnSiO_5)	—
$\text{CaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{SiO}_5$ $x=0.05$	Titanite	—
0.1	Titanite	—
0.2	Titanite	—
0.5	Titanite	Un-identified crystal

Fig.4 SEM photographs of titanite-based ceramics (a) $\text{CaTi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{SiO}_5$ (b) $\text{CaTi}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{SiO}_5$ (c) $\text{CaTi}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{SiO}_5$.

Table 3 Lattice constant of titanite as a function of preparing composition.

Nominal composition	Lattice constant				Lattice volume $\text{\AA}^3$
	a $\text{\AA}$	b $\text{\AA}$	c $\text{\AA}$	β°	
CaTiSiO_5	7.02	8.71	6.62	114.6	368
$\text{CaTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_5$ x = 0.1	7.07	8.71	6.57	114.1	370
0.2	7.36	8.70	6.76	117.3	384
$\text{CaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{SiO}_5$ x = 0.1	7.41	8.71	6.68	115.7	388
0.2	6.78	8.75	6.55	112.9	358
0.5	7.06	8.80	6.61	113.2	378
$\text{CaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{SiO}_5$ x = 0.05	7.22	8.72	6.63	114.9	379
0.1	6.66	8.75	6.14	100.6	351
0.2	6.53	8.77	6.10	97.8	346
0.5	5.03	8.82	6.10	92.7	270

3.4 無反射曲線との対応

誘電損失材の背後に金属板をあてがった構造の電波吸収体では、材料の複素誘電率が無反射曲線⁴⁾上に乗ることが重要となる。純タリタナイト及び試料の誘電特性値を無反射曲線と共に複素誘電率平面上にプロットした結果をFig.5に示す。 $(\text{CaTi}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{SiO}_5)$ 組成の試料が75～110GHzでの誘電正接が約0.22、比誘電率が約36となり、ほぼ無反射曲線に乗った。この試料を計算上60GHzで吸収効果を示す0.19mmの厚さに加工し、電波吸収特性を測定した結果をFig.6に示すが、約58GHzで32dBの反射減衰量を示した。

4 ま と め

タリタナイトのTiの一部をMn, Sn, Zrで置換した組成の素地を調製して焼成し、磁器の結晶分析や誘電特性の測定を行

い、以下の結果を得た。

- (1) 置換によりタリタナイトの格子定数は変化し、試料の誘電率と誘電正接はある置換組成でピークを示した。
- (2) Zr置換で誘電正接および比誘電率が最も大きな増加を示した。置換率0.05の試料は、誘電正接及び比誘電率がそれぞれ純タリタナイトの2.2倍、1.5倍となり、複素誘電率が無反射曲線上に乗った。
- (3) 上記の試料を厚さ0.19mmに研削加工し、背後に金属板をあてがい電波吸収特性を評価した結果、58GHzで32dBの反射減衰ピークを示した。

謝 辞

本研究は名古屋市先端技術産業振興事業(平成10～12年度)の委託研究として実施された。試験を進めるにあたり、試料

Fig.5 Theoretical curve where no-reflection of electromagnetic wave occurs in the complex relative permittivity $\epsilon' - \epsilon''$ plane. The values (ϵ' , ϵ'') of several synthesized specimens, $\text{CaTi}_{1-x}\text{R}_x\text{SiO}_5$ ($\text{R}_x = \text{Mn}_{0.1}, \text{Sn}_{0.2}, \text{Zr}_{0.05}$) are also plotted in $\epsilon' - \epsilon''$ plane.

の静水圧成形を担当頂きました青木正司, 川井真輝, 焼成試料の研削加工を担当頂きました黒山友宏, 早川一幸, 横江大作, 試料のミリ波誘電特性, 電波吸収特性を測定頂きました遠藤裕二, 堀 輝久の各氏に謝意を表する。

Fig.6 Electromagnetic wave absorption curve of $\text{CaTi}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{SiO}_5$ plate with thickness 0.19 mm.

文 献

- 1) S.Ikegami: "Mechanism of microwave dielectric dispersion in polycrystalline BaTiO_3 ", Journal of The Physical Society of Japan, 18(1963)1203-1213.
- 2) 高嶋廣夫: 陶磁器釉の科学, 内田老鶴圃, (1994)235.
- 3) M.Andou, Y.Higashida and N.Shibata: "Forsterite-based ceramics for microwave application with low loss and low temperature-coefficient of relative permittivity", 粉体および粉末冶金, 48(2001)784-789.
- 4) 橋本修: 電波吸収体のはなし, 初版1刷, 日刊工業新聞社, (2001).
- 5) D.K.Ghodgaonkar, V.V.Varadan and V.K.Varadan: "Free-space measurement of complex permittivity and complex permeability of magnetic materials at microwave frequencies", IEEE Trans. Instrum. Meas., 39(1990)387-394.