

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-174711

(P2005-174711A)

(43) 公開日 平成17年6月30日(2005.6.30)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
HO 1 B 3/12	HO 1 B 3/12 304	4G047
HO 1 B 3/00	HO 1 B 3/12 303	5G303
// CO 1 G 23/00	HO 1 B 3/12 326	
	HO 1 B 3/12 335	
	HO 1 B 3/00 A	
審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 13 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2003-412387 (P2003-412387)	(71) 出願人	000003067 TDK株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
(22) 出願日	平成15年12月10日(2003.12.10)	(74) 代理人	100100077 弁理士 大場 充
		(72) 発明者	金田 功 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内
		(72) 発明者	坂本 典正 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内
		(72) 発明者	小澤 水緒 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 誘電体セラミックス粉末、誘電体セラミックス粉末の製造方法及び複合誘電体材料

## (57) 【要約】

【課題】 粉碎法による粉末を用いた場合であっても、樹脂との混合物の流動性を確保することのできる誘電体セラミックス粉末を提供する。

【解決手段】 比表面積が  $9 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$  以下、格子歪が 0.2 以下であることを特徴とする誘電体セラミックス粉末は、比表面積及び格子歪を上記のように規制することにより、誘電体セラミックス粉末が粉碎法による不定形粒子から構成される場合であっても、樹脂との混合物の流動性を確保するとともに、複合誘電体材料として高い誘電特性を得ることができる。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

比表面積が  $9 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$  以下、格子歪が 0.2 以下であることを特徴とする誘電体セラミックス粉末。

## 【請求項 2】

前記誘電体セラミックス粉末は、粉砕法による不定形粒子によって構成されることを特徴とする請求項 1 に記載の誘電体セラミックス粉末。

## 【請求項 3】

前記誘電体セラミックス粉末の最大粒径が  $10 \mu\text{m}$  以下であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の誘電体セラミックス粉末。

10

## 【請求項 4】

前記誘電体セラミックス粉末が複合ペロブスカイト系セラミックスであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の誘電体セラミックス粉末。

## 【請求項 5】

前記複合ペロブスカイト系セラミックスが、 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{TiO}_3$  系セラミックス又は  $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{TiO}_3$  系セラミックスであることを特徴とする請求項 4 に記載の誘電体セラミックス粉末。

## 【請求項 6】

誘電体セラミックス粉末の製造方法であって、  
原料組成物を所定温度で所定時間保持して焼成物を得る焼成工程と、  
前記焼成物を粉砕する粉砕工程と、を備え、  
前記焼成工程及び前記粉砕工程を 2 回以上繰返すことを特徴とする誘電体セラミックス粉末の製造方法。

20

## 【請求項 7】

前記原料組成物は、原料粉末を仮焼きして得た仮焼き組成物であることを特徴とする請求項 6 に記載の誘電体セラミックス粉末の製造方法。

## 【請求項 8】

前記焼成物の粉砕は気流粉砕機により行うことを特徴とする請求項 6 又は 7 に記載の誘電体セラミックス粉末の製造方法。

## 【請求項 9】

前記粉砕工程で得られた粉砕粉末を  $800 \sim 1100$  の温度範囲で熱処理することを特徴とする請求項 6 ~ 8 のいずれかに記載の誘電体セラミックス粉末の製造方法。

30

## 【請求項 10】

比表面積が  $9 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$  以下、格子歪が 0.2 以下である誘電体セラミックス粉末と、前記誘電体セラミックス粉末が分散される樹脂と、を備えることを特徴とする複合誘電体材料。

## 【請求項 11】

前記誘電体セラミックス粉末は、粉砕法による不定形粒子によって構成されることを特徴とする請求項 10 に記載の複合誘電体材料。

## 【請求項 12】

前記誘電体セラミックス粉末の最大粒径が  $10 \mu\text{m}$  以下であることを特徴とする請求項 10 又は 11 に記載の複合誘電体材料。

40

## 【請求項 13】

前記誘電体セラミックス粉末が複合ペロブスカイト系セラミックスであることを特徴とする請求項 10 ~ 12 のいずれかに記載の複合誘電体材料。

## 【請求項 14】

前記複合ペロブスカイト系セラミックスが  $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{TiO}_3$  系セラミックス又は  $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{TiO}_3$  系セラミックスであることを特徴とする請求項 13 に記載の複合誘電体材料。

## 【発明の詳細な説明】

50

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、誘電体セラミックス粉末に関し、特に樹脂とともに複合基板を形成して高い特性を示すことのできる誘電体セラミックス粉末に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、通信機の小型化、軽量化、高速化が強く望まれている。その中で、デジタル携帯電話等の携帯移動体通信、衛星通信に使用される電波の周波数帯域はメガからギガHz帯（以下、「GHz帯」という）の高周波帯域のものが使用されている。使用される通信機器の急速な発展の中で、筐体および基板、電子素子の小型高密度実装化が図られているが、高周波帯域に対応した通信機器の小型化、軽量化をより一層推進するためには、通信機器に使用される基板等の材料はGHz帯において高周波伝送特性が優れた（誘電損失が小さい）ものでなければならない。ここで、誘電損失は周波数と基板の誘電率と誘電正接（以下 $\tan \delta$ と記載する）の積に比例する。よって、誘電損失を小さくするためには基板の $\tan \delta$ を小さくしなければならない。また、基板中では電磁波の波長が $1 / ( \epsilon_r \mu_r )^{0.5}$ に短縮されるため、誘電率が大きい程基板の小型化が可能である。以上のことから高周波帯域で使用される小型の通信機器、電子機器、情報機器に用いる回路基板としては、誘電率が高く、かつQ値が大きいことが要求されている。

10

## 【0003】

このような回路基板の材料としては、無機材料としての誘電体材料、有機材料としてフッ素樹脂等が用いられている。ところが、誘電体材料からなる基板は、誘電率、Q値の特性は優れているが寸法精度、加工性に難点があり、脆いため欠けや割れが生じやすいという問題点があった。他方、樹脂等の有機材料からなる基板は、成形性及び加工性に優れたQ値も大きいという利点はあるが、誘電率が小さいという問題があった。このため、近年、両者の利点を有する基板を得るため、例えば特許文献1（特許第2617639号公報）において有機材料と無機材料の複合体として樹脂材料中に誘電体材料を混合してなる複合基板が提案されている。

20

## 【0004】

こうした複合基板の登場に伴い、樹脂材料に対する分散性、充填性に優れた誘電体材料が要求されている。樹脂材料に対する分散性、充填性を確保するための一つの要素として、粉末の粒径がある。例えば、沈殿法のように液相から製造された粉末は微細すぎて樹脂材料に対する分散性、充填性を確保することができない。また、樹脂材料に対する分散性、充填性を確保するための他の要素として、粒子の形態がある。なお、本願明細書中において、粉末とは粒子の集合体を意味しており、粒子の集合体として粉末と呼ぶのが適当と判断される場合には「粉末」といい、粉末を構成する単位としての「粒子」と呼ぶのが適当と判断される場合には粒子ということにする。しかし、その基本単位が共通であるから、その実態に差異がない場合があることは言うまでもない。したがって、「粉末」および「粒子」のいずれの表現を用いることができる場合がある。

30

本願出願人は、以上の観点から、特許文献2（特開2003-151352号公報）において、樹脂材料中に分散される誘電体セラミックス粉末を、粒子の球状度が0.82～1であり、かつ粉末の10%径と90%径の比が30以下である球状の誘電体セラミックス粉末とすることを提案している。粒子の球状度を0.82～1と、真球により近い状態とすることにより、誘電体材料の樹脂材料に対する分散性、充填性が著しく向上し、高周波特性に優れた複合誘電体材料を得ることができる。また、誘電体セラミックス粉末粒度の分布が狭く、球状度が高い誘電体セラミックス粉末を用いることにより、基板パターンのエッジにも樹脂材料と誘電体セラミックス粉末との混合物、すなわち複合誘電体材料を充填することができることを開示している。

40

## 【0005】

【特許文献1】特許第2617639号公報

【特許文献2】特開2003-151352号公報

50

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

特許文献2に開示された誘電体セラミックス粉末は、顆粒粉末を燃焼炎フレーム中に供給して作製される。供給された顆粒粉末は、燃焼炎フレーム中に所定時間だけ滞留する間に熔融し、球状粒子を構成する。誘電体セラミックス粉末の作製方法としては、以上の他に粉砕法がある。この粉砕法は、概略、原料を焼成した後に気流粉砕機等の粉砕機によって微粉砕して粉砕粉末を得るというものである。粉砕法による粉末は、粒子の形態が不定形なため、樹脂材料と混合された際に混合物の流動性を害することが懸念されている。複合誘電体基板は、誘電体セラミックス粉末と樹脂の混合物からなるシートを加熱しながらプレス成形される。このプレス成形時に混合物（樹脂）に十分な流動性がないと電気回路パターンの際間に混合物（樹脂）が流れ込まなくなり、正確な電気回路パターンを形成できないおそれがある。

10

## 【0007】

本発明は、このような技術的課題に基づいてなされたもので、粉砕法による粉末を用いた場合であっても、樹脂との混合物の流動性を確保することのできる誘電体セラミックス粉末を提供することを目的とする。また本発明は、樹脂との混合物の流動性を確保することのできる誘電体セラミックス粉末を得るための誘電体セラミックス粉末の製造方法を提供することを課題とする。さらに本発明の誘電体セラミックス粉末は、そのような誘電体セラミックス粉末を用いた樹脂との複合誘電体材料を提供することを目的とする。

20

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

誘電体セラミックス粉末と樹脂との混合物の流動性について検討した。ここで、複合誘電体基板に用いる樹脂は通常熱硬化性樹脂を用いている。誘電体セラミックス粉末と熱硬化性樹脂からなる混合物は、室温から温度を上げていくと熱硬化性樹脂の部分は粘度が低下する。粘度はある温度まで単調に低下するが、樹脂の硬化温度に達すると粘度は増大に転じる。流動性は、熱硬化の過程における最低の粘度（最低熔融粘度）で評価した。その結果、粉末の比表面積が最低熔融粘度に影響を与えることを知見した。

一方で、混合物の流動性を確保できたとしても、誘電特性（誘電率、Q値）が劣化したのでは意味がない。同一組成の誘電体セラミックス粉末であっても、その格子歪の値によって誘電特性、特にQ値が劣化することを知見した。

30

## 【0009】

本発明は以上の知見に基づくものであり、比表面積が $9\text{ m}^2/\text{cm}^3$ 以下、格子歪が0.2以下であることを特徴とする誘電体セラミックス粉末である。比表面積及び格子歪を上記のように規制することにより、誘電体セラミックス粉末が粉砕法による不定形粒子から構成される場合であっても、樹脂との混合物の流動性を確保するとともに、複合誘電体材料として高い誘電特性を得ることができる。

本発明の誘電体セラミックス粉末は、その最大粒径を $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることが望ましい。誘電体複合基板の厚さが薄い場合には、粒径の大きな粒子が存在すると表面粗度が粗くなるおそれがあるからである。

40

本発明に適用する誘電体セラミックス粉末としては、複合ペロブスカイト系セラミックスが望ましく、その中でも $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{TiO}_3$ 系セラミックス又は $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{TiO}_3$ 系セラミックスであることが望ましい。他の組成に比べて、高い誘電率（ ）を得ることができるからである。

## 【0010】

本発明はまた、原料組成物を所定温度で所定時間保持して焼成物を得る焼成工程と、焼成物を粉砕する粉砕工程と、を備え、焼成工程及び粉砕工程を2回以上繰返すことを特徴とする誘電体セラミックス粉末の製造方法を提供する。焼成工程及び粉砕工程を2回以上繰返すことによって、焼成工程及び粉砕工程を1回しか行わない場合に比表面積及び格子歪が上記の範囲外のものを、本発明の範囲内に制御することができる。なお、焼成に供さ

50

れる原料組成物としては、原料粉末を仮焼きした仮焼き組成物であることが一般的である。ただし、焼成が仮焼きを兼ねるような場合には、焼成に供される原料組成物は原料粉末となる。

本発明の誘電体セラミックス粉末の製造方法において、粉碎は気流粉碎機を用いて行うのが望ましい。

また、本発明の誘電体セラミックス粉末の製造方法において、粉碎工程で得られた粉碎粉末を800～1100の温度範囲で熱処理することが望ましい。誘電特性向上のためである。この粉碎工程は、焼成工程及び粉碎工程を2回以上繰返したときの、最後の粉碎工程の後に行うのが望ましい。

#### 【0011】

また本発明は、本発明による誘電体粉末を用いた複合誘電体材料を提供する。この複合誘電体材料は比表面積が $9\text{ m}^2/\text{cm}^3$ 以下、格子歪が0.2以下である誘電体セラミックス粉末と、誘電体セラミックス粉末が分散される樹脂と、を備えることを特徴とする。

この誘電体セラミックス粉末は、粉碎法による不定形粒子によって構成することができ、このような不定形粒子であっても、本発明の複合誘電体材料は流動性を確保することができる。

誘電体セラミックス粉末は最大粒径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。粒径が大きすぎると、厚さの薄い基板を作製するのが困難になるからである。

誘電体セラミックス粉末は、前述したように、複合ペロブスカイト系セラミックスが望ましく、その中でも(Sr, Ca)TiO<sub>3</sub>系セラミックス又は(Ba, Sr, Ca)TiO<sub>3</sub>系セラミックスであることが望ましい。

#### 【発明の効果】

#### 【0012】

本発明の誘電体セラミックス粉末によれば、樹脂との混合物の流動性を確保することにより基板の成形性に優れ、かつ複合誘電体基板として高い特性を得ることのできる誘電体セラミックス粉末を得ることができる。

本発明の誘電体セラミックス粉末の製造方法によれば、焼成工程及び粉碎工程を1回しか行わない場合に比表面積及び格子歪が上記の範囲外のものを、本発明の範囲内に制御することができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0013】

以下、本発明の実施の形態について説明する。

本発明の誘電体セラミックス粉末は、比表面積(SSA)が $9\text{ m}^2/\text{cm}^3$ 以下である。前述したように、誘電体セラミックス粉末の比表面積は、樹脂との混合物の最低溶融粘度に影響を及ぼす。溶融粘度が低く流動性が高いほど、基板成形に有利だからである。本発明者等の検討によると、最低溶融粘度が $500\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下であることが、基板作製にとって望ましい。ところが、後述する実施例に示すように、比表面積が $9\text{ m}^2/\text{cm}^3$ を超えると最低溶融粘度が $500\text{ Pa}\cdot\text{s}$ を超えてしまうため、本発明の誘電体セラミックス粉末はその比表面積を $9\text{ m}^2/\text{cm}^3$ 以下とする。本発明における誘電体セラミックス粉末の望ましい比表面積は $8.5\text{ m}^2/\text{cm}^3$ 以下、さらに望ましい比表面積は $8\text{ m}^2/\text{cm}^3$ 以下である。

なお、本発明における比表面積は、密度の異なる粒子同士の比較を行うために下記式(1)に基づいて単位体積あたりの値に換算している。

$$SSA(\text{m}^2/\text{cm}^3) = SSA(\text{m}^2/\text{g}) \times (\text{g}/\text{cm}^3) \dots (1)$$

SSA( $\text{m}^2/\text{g}$ ): BET法により測定した粒子の比表面積

: 比重ピンを用いて測定した粒子の密度

#### 【0014】

本発明の誘電体セラミックス粉末の格子歪は0.2以下である。格子歪は複合材料としてのQ値に影響を与え、格子歪が0.2を超えるとQ値が300未満と低くなる。本発明における誘電体セラミックス粉末の望ましい格子歪は0.18以下、さらに望ましい格子

10

20

30

40

50

歪は0.16以下である。

本発明における格子歪はHallの方法、つまり下記式(2)に基づいて求めるものとする。

$$\cos \theta / d = 2 \left( \sin \theta / \lambda \right) + K / D \dots (2)$$

θ : 積分幅、 2θ : 回折線のブラッグ角、 d : 格子歪、 D : 結晶子サイズ、 K : Scherrer定数、

λ : X線波長 (CuK<sub>α1</sub>, 1.54056 Å)

式(2)においてθは、図1に示すように粉末X線回折パターンからピーク位置(2θ)とピークの積分幅(Δθ)を求め、さらに図2のグラフのようにプロットして得た直線の傾きを2で割って求める。

10

なお、測定条件は下記のとおりである。

装置 : RINT2500 (株式会社リガク製)

電流 - 電圧 : 50 kV - 300 mA、 2θ : 20 ~ 80°、 スキャン速度 : 1° / min

サンプリング間隔 : 0.002°、 発散スリット : 1/2°、 散乱スリット : 1/2°

受光スリット : 開放

#### 【0015】

また、本発明の誘電体セラミックス粉末は、最大粒径を10 μm以下とすることが望ましい。樹脂とともに形成する複合基板の厚さが40 μm程度の場合に、その厚さに対して粒径が大きすぎるために10 μm以下とする。望ましい最大粒径は8 μm以下、さらに望ましい最大粒径は6 μm以下である。

20

#### 【0016】

本発明の誘電体セラミックス粉末を構成するセラミックスとしては、アルミナ系セラミックス、Ba-Nd-Ti系セラミックス、Ba-Sm-Ti系セラミックス、チタン酸バリウム-錫系セラミックス、鉛-カルシウム系セラミックス、二酸化チタン系セラミックス、チタン酸バリウム系セラミックス、チタン酸鉛系セラミックス、チタン酸ストロンチウム系セラミックス、チタン酸カルシウム系セラミックス、チタン酸ビスマス系セラミックス、チタン酸マグネシウム系セラミックス等が挙げられる。さらに、CaWO<sub>4</sub>系セラミックス、(Sr, Ca)TiO<sub>3</sub>系セラミックス、(Ba, Sr, Ca)TiO<sub>3</sub>系セラミックス、Ba(Mg, Nb)O<sub>3</sub>系セラミックス、Ba(Mg, Ta)O<sub>3</sub>系セラミックス、Ba(Co, Mg, Nb)O<sub>3</sub>系セラミックス、Ba(Co, Mg, Ta)O<sub>3</sub>系セラミックスも挙げられる。この中では、(Sr, Ca)TiO<sub>3</sub>系セラミックス、(Ba, Sr, Ca)TiO<sub>3</sub>系セラミックスを用いることが望ましい。

30

#### 【0017】

本発明の誘電体セラミックス粉末は、原料粉末を焼成した後に粉砕して作製することができる。例えば、最終組成になるように秤量された原料粉末を混合した後に仮焼きを行い、仮焼き組成物に対して添加物を添加して粉砕し、さらに粉砕粉末を焼成し、得られた焼成物を粉砕することにより得ることができる。なお、前述したように、焼成が仮焼きを兼ねる場合には、原料粉末を上記焼成に供することになる。この際、比表面積及び格子歪を本発明の範囲内とするためには、この製造工程中で条件を制御する必要がある。以下、この点について言及する。

40

#### 【0018】

はじめに、焼成温度が高い場合には、比表面積及び格子歪がともに大きくなる傾向にある。後述する実施例に示すように、焼成温度を1300 °Cとした場合には比表面積が9 m<sup>2</sup> / cm<sup>3</sup>を超え、かつ格子歪が0.2を超えるため、焼成温度は1300 °C以下とすることが望ましい。

また、添加物を含めた組成によっては、焼成温度を1300 °C以下とした場合であっても、比表面積を9 m<sup>2</sup> / cm<sup>3</sup>以下、かつ格子歪を0.2以下とすることができない場合がある。その場合は、焼成、粉砕の工程を繰返すことが有効である。はじめの焼成、粉砕後には比表面積が9 m<sup>2</sup> / cm<sup>3</sup>を超え、かつ格子歪が0.2を超えている場合であっても、

50

焼成、粉碎を再度繰返すことにより、比表面積を  $9 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$  以下、かつ格子歪を 0.2 以下にすることができる。後述する実施例に示すように、焼成、粉碎を繰返す回数は 2 回で十分であるが、3 回以上繰返してもよいことは言うまでもない。

なお、繰返される焼成、粉碎の条件は一致していても異なってもよい。例えば、1 回目の焼成を 1100 で 4 時間保持した場合に、粉碎後の 2 回目の焼成を 1100 で 4 時間としてもよいし、1150 で 3 時間としてもよい。また、粉碎についても同様であり、1 回目と 2 回目の粉碎手法を変えることができるし、粉碎時間を変えることもできる。

#### 【0019】

粉碎には種々の粉碎機を用いることができるが、比表面積を  $9 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$  以下とし、さらに最大粒径を  $10 \mu\text{m}$  以下とするためには、粉碎機を選定することが望ましい。粉碎された粉末の粒径は均一ではなく、相対的に微細な粉末が得られる。この微細な粉末がさらに粉碎されると、比表面積は大きくなってしまふ。したがって、このように微細な粉末が繰返し粉碎されてしまふ粉碎機、例えばボールミルの使用を本発明では避けるべきである。本発明では気流粉碎機を用いることが望ましい。気流粉碎機は一般に分級機能を備えており、微細な粉末の過剰な粉碎を抑制することができるため、比表面積を  $9 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$  以下、さらに最大粒径を  $10 \mu\text{m}$  以下の誘電体セラミックス粉末を得ることが容易である。これに対して、ボールミルを使用すると、比表面積を  $9 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$  以下にすると最大粒径は  $10 \mu\text{m}$  を超え、逆に最大粒径を  $10 \mu\text{m}$  以下にすると比表面積は  $9 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$  を超えてしまふ。

10

20

#### 【0020】

粉碎が終了した後に、粉碎粉末を 800 ~ 1200 の温度範囲で熱処理することが誘電特性向上のため望ましい。加熱温度が 800 未満では歪み低減の効果が小さく誘電特性向上が不十分であり、また 1200 を超えると粒子同士の焼結が進行し、流動性を低下させる。

以上は本発明における製造方法の特徴的な事項であるが、製造方法に拘わる他の事項は常法に従えばよい。

#### 【0021】

次に、本発明の複合誘電体材料について説明する。

本発明の複合誘電体材料において、誘電体セラミックス粉末と樹脂との合計を 100 vol% としたとき、誘電体セラミックス粉末の含有量は 30 ~ 70 vol% とする。誘電体セラミックス粉末の量が 30 vol% 未満になる（樹脂の量が 70 vol% を超える）と、基板としての寸法安定性を欠くとともに、誘電率が低下してしまふ。つまり、誘電体セラミックス粉末を含有する効果があまりみられない。一方、誘電体セラミックス粉末の量が 70 vol% を超える（樹脂の量が 30 vol% 未満になる）と、プレス成形の際、流動性が非常に悪くなり、緻密な成形物が得られなくなる。その結果、強度の低下、水等の侵入が容易になり電気特性の劣化につながる。また、誘電体セラミックス粉末を添加しない場合に比べて、Q 値が大きく低下することもある。よって、誘電体セラミックス粉末の含有量は 30 ~ 70 vol% とする。望ましい誘電体セラミックス粉末の含有量は 30 ~ 50 vol%、さらに望ましい誘電体セラミックス粉末の含有量は 35 ~ 45 vol% である。

30

40

#### 【0022】

また、本発明の複合誘電体材料に用いる樹脂としては、ポリオレフィン系樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、ポリイミド樹脂、ビスマレイミドトリアジン（シアネートエステル）樹脂、ポリフェニレンエーテル（オキサイド）樹脂、フマレート樹脂、ポリブタジエン樹脂、ビニルベンジル樹脂、のうちいずれか 1 種以上の熱硬化性樹脂を用いることができる。または、芳香族ポリエステル樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンサルファイド樹脂、ポリエチルエーテルケトン樹脂、ポリテトラフルオロエチレン樹脂、ポリアリレート樹脂、グラフト樹脂のうち少なくとも 1 種以上の熱可塑性樹脂を用いることができる。さらに前記熱硬化性

50

樹脂のうちの少なくとも1種以上と前記熱可塑性樹脂の少なくとも1種以上とを複合させた樹脂を用いることもできる。

#### 【0023】

本発明における樹脂には、補強材を添加することができる。補強材は機械的強度や寸法安定性を向上させる上で有効であり、回路用基板を作製するにあたっては、通常、所定量の補強材が樹脂に添加される。補強材としては、繊維状または板状あるいは粒状などの非繊維状の補強材を挙げることができる。繊維状の補強材としては、ガラス繊維、アルミナ繊維、硼酸アルミニウム繊維、セラミック繊維、炭化珪素繊維、アスベスト繊維、石膏繊維、黄銅繊維、ステンレス繊維、スチール繊維、金属繊維、ホウ酸マグネシウムウイスカまたはその繊維、チタン酸カリウムウイスカまたはその繊維、酸化亜鉛ウイスカ、ボロンウイスカ繊維等の無機繊維および炭素繊維、芳香族ポリアミド繊維、アラミド繊維、ポリイミド繊維などが挙げられる。繊維状の補強材を用いる場合には、特開2001-187831号公報等に記載の、いわゆる含浸方法を採用することができる。要するに、誘電体セラミックス粉末と樹脂とがスラリー状に調整された塗工槽に、シート状に成形した繊維状の補強材を浸漬すればよい。

10

#### 【0024】

また、非繊維状の補強材としては、ワラストナイト、セリサイト、カオリン、マイカ、クレー、ベントナイト、アスベスト、タルク、アルミナシリケート、パイロフィライト、モンモリロナイト等の珪酸塩、二硫化モリブデン、アルミナ、塩化珪素、酸化ジルコニウム、酸化鉄、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイトなどの炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩、ポリリン酸カルシウム、グラファイト、ガラスビーズ、ガラスマイクロバルーン、ガラスフレーク、窒化ホウ素、炭化珪素およびシリカなどの針状、板状、あるいは粒状の補強材などが挙げられ、これらは中空であってもよい。非繊維状の補強材を用いる場合には、樹脂に添加すればよい。

20

#### 【0025】

これらの補強材は、1種だけ用いてもよく、2種類以上併用することが可能であり、必要によりシラン系ならびにチタン系カップリング剤で予備処理して使用することができる。特に好ましい補強材は、ガラス繊維である。ガラス繊維の種類は、一般に樹脂の強化用に用いられるものなら特に限定はなく、例えば長繊維タイプや短繊維タイプのチョップドストランド、チョップドストランドマット、連続長繊維マット、織物、編物等の布帛状ガラス、ミルドファイバーなどから選択して用いることができる。

30

複合誘電体材料中の補強材の含有量は、10～30wt%の範囲であることが好ましい。より好ましくは15～25wt%である。

#### 【0026】

本発明の複合誘電体材料は、フィルムとして、あるいはバルク状や所定形状の成形体で、そしてフィルム状のラミネーション、など種々の形態で用いることができる。したがって高周波用の電子機器や電子部品に用いることができる。また、CPU用オンボード基板にも用いることができる。

#### 【0027】

本発明の複合誘電体材料およびこれらを用いた基板は、GHz帯域においても好適に使用することができ、周波数帯域が2GHzの場合において12以上の誘電率、および300以上のQ値を有することができる。

40

#### 【実施例1】

#### 【0028】

以下本発明の実施例について説明する。

SrCO<sub>3</sub>粉末、CaCO<sub>3</sub>粉末、BaCO<sub>3</sub>粉末及びTiO<sub>2</sub>粉末を、焼成後に表1に示す主組成となるように秤量し、湿式ボールミルにて16時間だけ混合、粉碎した。次いで、混合された原料粉末を1200℃で2時間保持する仮焼を行った。次に、得られた仮焼き組成物に表1に示す添加物を添加した後に、湿式ボールミルにて16時間だけ粉碎を行った。得られた粉碎粉末を表1に示す各温度で焼成を行った後に、目開き1mmのメッシ

50



ユを通過するまで乳鉢を用いて粗粉碎し、次いで表 1 に示すように気流粉碎机又は乾式ボールミルで微粉碎を行った。ここで、表 1 の「焼成 + 粉碎回数」の欄が 1 の例は焼成、粗粉碎、微粉碎を 1 回のみ行った例である。また、当該欄が 2 の例は焼成、粗粉碎、微粉碎を行った後に、再度焼成、粗粉碎、微粉碎を行った、つまり焼成、粗粉碎、微粉碎を 2 回繰返した例である。さらに、当該欄が 3 の例は焼成、粗粉碎、微粉碎を 3 回繰返した例である。なお、主組成以外の添加物を添加しない表 1 の No. 5 は仮焼を行わず、湿式ボールミルによる混合の後に焼成を行った。また、表 1 の No. 17 ~ 20 については、粉碎終了後に熱処理（最終熱処理）を行った。この熱処理は焼成と粉碎を複数回繰返す場合には、その繰返しが終了してから行った。

【 0 0 2 9 】

【表 1】

No.	組成				焼成条件 (°C)	粉碎条件		最終熱処理 (°C)	備考
	主組成			添加物		粉碎機	焼成+粉碎 回数		
	SrO (mol%)	CaO (mol%)	BaO (mol%)						
1*					1300°C×4h			なし	
2	17.5	32.5	0	50	1250°C×4h	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO, (Ba,Ca)SiO <sub>3</sub> 各2mol%	ジェットミル	なし	
3					1200°C×4h			なし	
4					1150°C4h			なし	
5	7.5	38.5	5	50	1280°C4h			なし	
6*					1100°C4h	乾式ボールミル	乾式ボールミル	なし	
7*					1200°C4h			なし	
8*					1100°C4h			なし	
9								なし	
10								なし	
11*					1150°C4h	ジェットミル		なし	
12								なし	
13								なし	
14					1200°C4h			なし	
15								なし	
16								なし	
17					1150°C4h	ジェットミル		780°C2h	最終熱処理後 乳鉢で5分粉碎
18								800°C2h	
19								1000°C2h	
20								1100°C2h	

\*は比較例を示す

10

20

30

40

【0030】

次に、以上で得られた誘電体セラミックス粉末について表2に示す粉体特性を測定した

50

。また、得られた誘電体セラミックス粉末をビニルベンジル樹脂に対して体積比で40%添加した後に、最低熔融粘度を測定した。さらに、誘電体セラミックス粉末とビニルベンジル樹脂とからなる複合誘電体材料について、誘電率( )及びQ値を求めた。なお、測定周波数は2GHzである。以上の結果を表2にまとめて示す。

【0031】

【表2】

No.	粉体特性				最低熔融粘度 (Pa·s)	複合誘電体 誘電特性(2GHz)	
	D50 ( $\mu\text{m}$ )	最大粒径 ( $\mu\text{m}$ )	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{cm}^3$ )	格子歪		$\epsilon$	Q
1*	1.62	6.5	10.50	0.240	580	11.8	295
2	1.59	6.5	8.92	0.175	480	12.1	331
3	1.57	5.5	7.44	0.151	390	12.0	346
4	1.48	5.5	6.48	0.149	310	12.3	351
5	1.32	6.5	8.85	0.188	470	13.1	303
6*	1.12	9.3	12.25	0.315	1000	13.1	292
7*	1.54	9.0	18.50	0.350	1440	12.6	275
8*	1.25	5.5	9.37	0.197	600	13.6	308
9	1.59	5.5	7.90	0.136	370	13.6	317
10	1.71	5.5	7.40	0.129	290	13.9	315
11*	1.24	5.5	12.85	0.270	1020	13.5	299
12	1.74	5.5	8.24	0.142	410	13.8	308
13	1.92	5.5	7.03	0.122	380	14.0	308
14	1.39	5.5	12.16	0.323	980	13.4	293
15	1.83	6.5	8.96	0.194	450	13.5	301
16	1.85	5.5	7.84	0.180	280	13.8	308
17	1.94	5.5	7.38	0.125	320	13.8	310
18	1.98	5.5	7.10	0.120	350	14.1	319
19	1.99	5.5	7.11	0.100	450	14.2	325
20	2.23	6.5	6.96	0.096	480	14.5	335

\*は比較例を示す

【0032】

表1及び表2のNo. 1~5を参照すると、同一の組成を有していても焼成温度が高くなると比表面積が $9\text{m}^2/\text{cm}^3$ を超え、かつ格子歪も0.2を超えて本発明の範囲外の粉末となることがある。

表1及び表2のNo. 6、7と他の例を比較すると、ボールミルを用いて粉碎を行うと最大粒径が大きいかかわらず、比表面積が $9\text{m}^2/\text{cm}^3$ を超える大きな値を示す。これに対して気流粉碎機を用いると、比表面積を $9\text{m}^2/\text{cm}^3$ 以下に制御するのが容易であることがわかる。

次に、No. 8~10、No. 11~13及びNo. 14~16を参照すると、焼成+粉碎の回数が1回のときに比表面積が $9\text{m}^2/\text{cm}^3$ を超え、かつ格子歪が0.2を超えているにもかかわらず、焼成+粉碎を繰返すことにより、比表面積が $9\text{m}^2/\text{cm}^3$ 以下、かつ格子歪を0.2以下とすることができる。

【0033】

次に、表2より、比表面積が $9\text{m}^2/\text{cm}^3$ を超えると最低熔融粘度が $500\text{Pa}\cdot\text{s}$ を超えてしまい、誘電体セラミックス粉末と樹脂の混合物の流動性に支障がでる。また、格

格子歪が 0.2 を超えると、誘電特性、特に Q 値が 300 未満に低下する。

粉碎後に行う熱処理（表 1 では最終熱処理と記している）を行うと、格子歪が低減される結果、誘電特性が向上する。その効果は 800 以上での熱処理で顕著となる。したがって、熱処理を行う場合には 800 以上の温度を採用すべきである。

本発明に従った誘電体セラミックス粉末を使用した複合誘電体材料は、1.2 以上の誘電率、300 以上の Q 値と優れた誘電特性を有している。

【図面の簡単な説明】

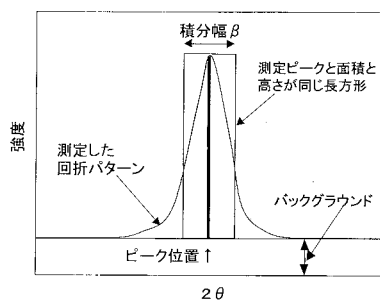
【0034】

【図 1】本実施の形態における格子歪を求める際の X 線回折パターンである。

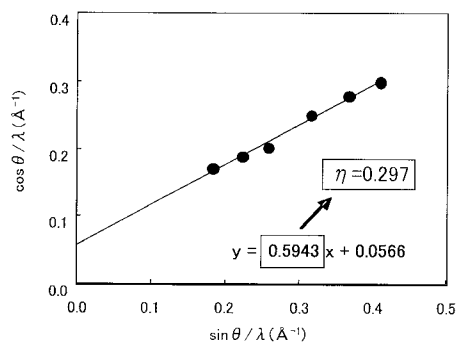
【図 2】本実施の形態における格子歪の求める際に用いるグラフである。

10

【図 1】



【図 2】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

F I

テーマコード(参考)

C 0 1 G 23/00

C

(72)発明者 車 声雷

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内

Fターム(参考) 4G047 CA07 CB04 CC02 CD03

5G303 AA05 AB05 AB20 BA04 BA12 CA01 CA09 CB03 CB06 CB32

CB35 CD01 DA01 DA04 DA05