

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5343853号
(P5343853)

(45) 発行日 平成25年11月13日(2013.11.13)

(24) 登録日 平成25年8月23日(2013.8.23)

(51) Int.Cl.	F I
C O 4 B 35/20 (2006.01)	C O 4 B 35/20
H O 1 B 3/12 (2006.01)	H O 1 B 3/12 3 2 6
H O 5 K 3/46 (2006.01)	H O 5 K 3/46 H

請求項の数 3 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2009-530442 (P2009-530442)	(73) 特許権者	000006231
(86) (22) 出願日	平成21年3月9日(2009.3.9)		株式会社村田製作所
(86) 国際出願番号	PCT/JP2009/054389		京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
(87) 国際公開番号	W02009/113475	(74) 代理人	100085143
(87) 国際公開日	平成21年9月17日(2009.9.17)		弁理士 小柴 雅昭
審査請求日	平成21年7月17日(2009.7.17)	(72) 発明者	足立 大樹
(31) 優先権主張番号	特願2008-63619 (P2008-63619)		日本国京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社村田製作所内
(32) 優先日	平成20年3月13日(2008.3.13)	(72) 発明者	坂本 禎章
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		日本国京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社村田製作所内
		審査官	小川 武

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガラスセラミック組成物、ガラスセラミック焼結体および積層型セラミック電子部品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

フォスフェイトを主成分とする第1のセラミック粉末と、
チタン酸ストロンチウムを主成分とするセラミック粉末および/または酸化チタンを主成分とするセラミック粉末からなる第2のセラミック粉末と、
BaZrO₃を主成分とする第3のセラミック粉末と、
SrZrO₃を主成分とする第4のセラミック粉末と、
リチウムをLi₂O換算で3~15重量%、マグネシウムをMgO換算で20~50重量%、ホウ素をB₂O₃換算で15~30重量%、ケイ素をSiO₂換算で10~35重量%、および亜鉛をZnO換算で6~20重量%含むとともに、酸化カルシウム、酸化バリウムおよび酸化ストロンチウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の添加成分を含む、ホウケイ酸ガラス粉末と
を含み、
前記第1のセラミック粉末を、54重量%以上かつ77重量%以下含み、
前記第1のセラミック粉末は、前記フォスフェイト以外の不純物量が5重量%以下であり、

前記ホウケイ酸ガラス粉末に含まれる前記添加成分の含有率を当該ホウケイ酸ガラス粉末に占める割合で表したとき、前記添加成分の含有率の下限は、酸化カルシウム、酸化バリウムおよび酸化ストロンチウムを、それぞれ、CaO、BaOおよびSrOに換算して、合計で5重量%であり、かつ、前記添加成分の含有率の上限は、酸化カルシウムの場合

にはCaO換算で15重量%であり、酸化バリウムの場合にはBaO換算で25重量%であり、酸化ストロンチウムの場合にはSrO換算で25重量%であり、

前記第2のセラミック粉末が前記チタン酸ストロンチウムを主成分とするセラミック粉末を含む場合、チタン酸ストロンチウムの含有率はSrTiO₃換算で3重量%以上かつ13重量%以下であり、第2のセラミック粉末が酸化チタンを主成分とするセラミック粉末を含む場合、酸化チタンの含有率はTiO₂換算で0.3重量%以上かつ10重量%以下であり、

前記第3のセラミック粉末を、2重量%以上かつ20重量%以下含み、

前記第4のセラミック粉末を、2重量%を超えかつ20重量%以下含み、

前記ホウケイ酸ガラス粉末を、3重量%以上かつ20重量%以下含む、
ガラスセラミック組成物。

10

【請求項2】

請求項1に記載のガラスセラミック組成物を所定形状に成形し、1000以下の温度で焼成することによって得られた、ガラスセラミック焼結体。

【請求項3】

積層された複数のガラスセラミック層と、前記ガラスセラミック層に関連して設けられる配線導体とを備える、積層型セラミック電子部品であって、前記ガラスセラミック層は請求項2に記載のガラスセラミック焼結体からなり、前記配線導体は銅または銀を主成分とする、積層型セラミック電子部品。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

この発明は、低温での焼成が可能ないようにガラス成分を含むガラスセラミック組成物、それを焼成して得られるガラスセラミック焼結体、およびこのガラスセラミック焼結体を用いて構成される積層型セラミック電子部品に関するものである。

【背景技術】

【0002】

電子機器の小型化を可能にする有効な手段の1つとして、電子機器において多機能電子部品を用いることが行なわれている。多機能電子部品としては、たとえばセラミック多層モジュールがある。

30

【0003】

セラミック多層モジュールは、多層セラミック基板を備えている。多層セラミック基板の内部には、電氣的接続機能を果たしたりコンデンサやインダクタなどの受動素子を構成したりするための配線導体が内蔵され、また、多層セラミック基板には、種々の電子部品が搭載される。

【0004】

このようなことから、セラミック多層モジュールは、小型でありながら、多機能化を図ることができ、これを用いることによって、電子機器の小型化が可能になる。

【0005】

また、電子機器に対しては、上述したような小型化に加えて、高周波化に対する要望も高まっている。このような背景の下、高周波領域で用いられるセラミック多層モジュールにあっては、そこに備える多層セラミック基板が高周波特性に優れていることが望まれる。より具体的には、多層セラミック基板において積層構造を与える絶縁性セラミック層を構成する絶縁性セラミック焼結体が高周波特性に優れていることが望まれる。

40

【0006】

このような要望を満たし得る絶縁性セラミック焼結体を得るための絶縁体セラミック組成物として、たとえば特開2000-344571号公報(特許文献1)に記載されたものがある。特許文献1では、フォルステライトとチタン酸カルシウムとスピネルとを含む3成分系の絶縁体セラミック組成物が開示されている。特許文献1によれば、この絶縁体セラミック組成物は、より好ましい組成範囲において、周波数[GHz]/誘電損失(ε

50

a n)で表されるQ f 値として、3 8 0 0 0 G H z 以上の値を示し、誘電率の温度係数として - 8 0 ~ + 4 0 p p m · ° C⁻¹の値を示す、とされている。

【 0 0 0 7 】

前述したセラミック多層モジュールに備える多層セラミック基板を製造しようとする場合、焼成工程が実施される。そして、この焼成工程では、多層セラミック基板に設けられる配線導体も同時に焼成されることになる。

【 0 0 0 8 】

セラミック多層モジュールを高周波領域で問題なく用いることができるようにするには、まず、多層セラミック基板に備える配線導体を電気抵抗の低いものとしなければならない。そのため、配線導体に含まれる導電成分として、電気抵抗が低い、たとえば銅または銀のような金属を用いる必要がある。

10

【 0 0 0 9 】

しかしながら、これら銅や銀のような金属は、その融点が比較的低い。そのため、これらの金属を含む配線導体と同時に焼成して、多層セラミック基板を得るには、多層セラミック基板に備える絶縁性セラミック層を構成するための絶縁体セラミック組成物は、たとえば1 0 0 0 ° C 以下といった低温で焼成できるものでなければならない。

【 0 0 1 0 】

これに関連して、特許文献1に記載された絶縁体セラミック組成物の場合には、1 1 4 0 ~ 1 6 0 0 ° C の焼成温度が開示されていて、1 0 0 0 ° C 以下の温度での焼成が可能であるという条件を満たすことができない。

20

【 0 0 1 1 】

また、多層セラミック基板において、高周波化に対応し、かつ配線導体の高密度化を可能にするには、そこに備える絶縁性セラミック層の低誘電率化が必要である。なお、特許文献1では、そこに開示された絶縁体セラミック組成物を焼成して得られた絶縁性セラミック焼結体の比誘電率の具体的数値については開示されていない。

【 0 0 1 2 】

他方、1 0 0 0 ° C 以下の温度で焼成することが可能であり、かつ比誘電率が低く、さらに高周波特性に優れた、より具体的には、共振周波数の温度特性を小さく制御することが可能であり、さらに高いQ f 値を得ることができる、絶縁体セラミック組成物が、特許文献2において提案されている。

30

【 0 0 1 3 】

特許文献2では、より具体的には、フォルステライトを主成分とする第1のセラミック粉末と、チタン酸カルシウムを主成分とするセラミック粉末、チタン酸ストロンチウムを主成分とするセラミック粉末および酸化チタンを主成分とするセラミック粉末からなる群より選ばれる少なくとも1種からなる第2のセラミック粉末と、ホウケイ酸ガラス粉末とを含み、ホウケイ酸ガラスは、リチウムをLi₂O換算で3~15重量%、マグネシウムをMgO換算で30~50重量%、ホウ素をB₂O₃換算で15~30重量%、ケイ素をSiO₂換算で10~35重量%、亜鉛をZnO換算で6~20重量%、および、アルミニウムをAl₂O₃換算で0~15重量%含むことを特徴とする、ガラスセラミック組成物が提案されている。

40

【 0 0 1 4 】

しかしながら、近年、積層型セラミック電子部品においては、その素体を構成するセラミック層の薄層化が進んできており、他方では、より高い電圧の信号を取り扱うべき状況が増えてきている。そのため、セラミック層を構成する材料には、より高い電氣的絶縁信頼性を持っていることが要求されるようになってきている。

【 0 0 1 5 】

また、積層型セラミック電子部品の薄型化に伴い、積層型セラミック電子部品自体が高い抗折強度を有していることも求められている。

【特許文献1】特開2 0 0 0 - 3 4 4 5 7 1号公報

【特許文献2】国際公開第2 0 0 5 / 0 8 2 8 0 6号パンフレット

50

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

そこで、この発明の目的は、1000 以下の温度で焼成することが可能であり、その焼結体において、比誘電率が低く、高周波特性に優れ、かつ電氣的絶縁信頼性をより高めることができるとともに、高い抗折強度を与えることができる、ガラスセラミック組成物を提供しようとするところである。

【0017】

この発明の他の目的は、上述のガラスセラミック組成物を焼成して得られるガラスセラミック焼結体、およびこのガラスセラミック焼結体を用いて構成される積層型セラミック電子部品を提供しようとするところである。

10

【課題を解決するための手段】

【0018】

この発明に係るガラスセラミック組成物は、上述した技術的課題を解決するため、次のような構成を備えることを特徴としている。

【0019】

すなわち、この発明に係るガラスセラミック組成物は、

- (1) フォルステライトを主成分とする第1のセラミック粉末と、
 - (2) チタン酸ストロンチウムを主成分とするセラミック粉末および/または酸化チタンを主成分とするセラミック粉末からなる第2のセラミック粉末と、
 - (3) $BaZrO_3$ を主成分とする第3のセラミック粉末と、
 - (4) $SrZrO_3$ を主成分とする第4のセラミック粉末と、
 - (5) ホウケイ酸ガラス粉末と
- を含む。

20

上記第1のセラミック粉末は、この発明に係るガラスセラミック組成物において、54重量%以上かつ77重量%以下含む。また、第1のセラミック粉末は、主成分となるフォルステライト以外の不純物量が5重量%以下である。

【0020】

上記ホウケイ酸ガラス粉末は、リチウムを Li_2O 換算で3~15重量%、マグネシウムを MgO 換算で20~50重量%、ホウ素を B_2O_3 換算で15~30重量%、ケイ素を SiO_2 換算で10~35重量%、および亜鉛を ZnO 換算で6~20重量%含むとともに、酸化カルシウム、酸化バリウムおよび酸化ストロンチウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の添加成分を含む。

30

【0021】

また、ホウケイ酸ガラス粉末に含まれる上記添加成分の含有率を当該ホウケイ酸ガラス粉末に占める割合で表したとき、添加成分の含有率の下限は、酸化カルシウム、酸化バリウムおよび酸化ストロンチウムを、それぞれ、 CaO 、 BaO および SrO に換算して、合計で5重量%であり、かつ、添加成分の含有率の上限は、酸化カルシウムの場合には CaO 換算で15重量%であり、酸化バリウムの場合には BaO 換算で25重量%であり、酸化ストロンチウムの場合には SrO 換算で25重量%である。

40

【0022】

当該ガラスセラミック組成物中での上記第2のセラミック粉末の含有率に関して、第2のセラミック粉末がチタン酸ストロンチウムを主成分とするセラミック粉末を含む場合、チタン酸ストロンチウムの含有率は $SrTiO_3$ 換算で3重量%以上かつ13重量%以下であり、第2のセラミック粉末が酸化チタンを主成分とするセラミック粉末を含む場合、酸化チタンの含有率は TiO_2 換算で0.3重量%以上かつ10重量%以下である。

【0023】

また、当該ガラスセラミック組成物において、第3のセラミック粉末の含有率は2重量%以上かつ20重量%以下であり、第4のセラミック粉末の含有率は2重量%を超えかつ20重量%以下であり、ホウケイ酸ガラス粉末の含有率は3重量%以上かつ20重量%以

50

下である。

【0024】

この発明は、また、上述のこの発明に係るガラスセラミック組成物を所定形状に成形し、1000 以下の温度で焼成することによって得られた、ガラスセラミック焼結体にも向けられる。

【0025】

この発明は、さらに、積層された複数のガラスセラミック層と、ガラスセラミック層に関連して設けられる配線導体とを備える、積層型セラミック電子部品にも向けられる。この積層型セラミック電子部品において、ガラスセラミック層が上述のこの発明に係るガラスセラミック焼結体からなり、配線導体が銅または銀を主成分とすることを特徴としている。

10

【発明の効果】

【0026】

この発明に係るガラスセラミック組成物によれば、まず、1000 以下の温度で焼成することができ、この焼成によって得られたガラスセラミック焼結体は、化学的安定性に優れ、比誘電率が比較的 low、 Qf 値が高く、また、共振周波数の温度係数 (τ_f) が安定している。

【0027】

したがって、この発明に係るガラスセラミック焼結体をもって積層型セラミック電子部品を構成すれば、そこに備える配線導体の主成分として銅または銀を用いることができ、高周波用途に適した積層型セラミック電子部品とすることができる。

20

【0028】

また、この発明に係るガラスセラミック組成物によれば、そこに含まれるホウケイ酸ガラス粉末に、添加成分として、酸化カルシウム、酸化バリウムおよび酸化ストロンチウムの少なくとも1種を含んでいるので、これを焼成して得られたガラスセラミック焼結体の電氣的絶縁信頼性を向上させることができる。この絶縁信頼性の向上のメカニズムについては、正確には把握されていないが、次のようなものであると推定できる。

【0029】

この発明に係るガラスセラミック焼結体は、基本的には、第1のセラミック粉末による Mg_2SiO_4 結晶相と、ホウケイ酸ガラス粉末による $Mg-Si-B-Zn-Li$ 系ガラス相とからなっており、さらに、 $Mg-Si-B-Zn-Li$ 系ガラス相に $Li_2(Mg, Zn)SiO_4$ 結晶相が析出した微細構造を有している。ここで、たとえば第2のセラミック粉末として TiO_2 を含んでいる場合は、さらに $MgTiO_3$ や $MgTi_2O_5$ の結晶相が析出しており、この $MgTi_2O_5$ のような AB_2O_5 型の結晶相が絶縁信頼性を低下させる大きな原因となっているようである。そこで、ガラス相に Ca 、 Ba および/または Sr を予め加えておくと、これらが TiO_2 と反応して、 $CaTiO_3$ 、 $BaTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ のような ABO_3 型結晶相を作り、 AB_2O_5 型の結晶相が作られにくくなる。すなわち、 $CaTiO_3$ 、 $BaTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ のような ABO_3 型の結晶相が、 $MgTi_2O_5$ のような AB_2O_5 型の結晶層に優先して析出するため、結果として、 $MgTi_2O_5$ のような AB_2O_5 型の結晶相の析出を抑制し、絶縁信頼性の低下を抑制する。

30

40

【0030】

このようなことから、この発明に係るガラスセラミック焼結体をもって積層型セラミック電子部品を構成すれば、そこに備えるガラスセラミック層の薄層化をより図ることができる。

【0031】

また、この発明に係るガラスセラミック組成物によれば、 $SrZrO_3$ を主成分とする第4のセラミック粉末を含んでいるので、これを焼成して得られたガラスセラミック焼結体の結晶度を高めることができ、そのため、ガラスセラミック焼結体の抗折強度を向上させることができる。したがって、この発明に係るガラスセラミック焼結体をもって積層型

50

セラミック電子部品を構成すれば、積層型セラミック電子部品の薄型化を有利に進めることができる。

【0032】

この発明に係るガラスセラミック組成物では、ホウケイ酸ガラス粉末の含有量を20重量%以下と減らすことができる。ホウケイ酸ガラスはコストが比較的高いものであるので、このように、ホウケイ酸ガラス粉末の含有量を減らすことができれば、コスト的に有利である。また、ホウケイ酸ガラス粉末の含有量が減ることにより、添加物としての第2のセラミック粉末とガラスとの反応の制御が行ないやすくなり、添加物による共振周波数の温度係数(α_f)の制御が容易になる。また、ガラスセラミック焼結体のめっき耐性および積層型セラミック電子部品の量産性を向上させることができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0033】

【図1】この発明に係るガラスセラミック組成物の用途となる積層型セラミック電子部品の一例としてのセラミック多層モジュール1を示す断面図である。

【図2】図1に示したセラミック多層モジュール1を分解して示す斜視図である。

【図3】図1に示したセラミック多層モジュール1に備える高誘電性セラミック層4を構成する高誘電率材料の好ましい例における主成分となる、 $x(Ba_aCa_bSr_c)O - y\{(TiO_2)_{1-m}(ZrO_2)_m\} - zRe_2O_3$ のモル組成比(x, y, z)を示す3元組成図である。

【図4】この発明に係るガラスセラミック組成物の用途となる積層型セラミック電子部品の他の例としてのLCフィルタ21の外観を示す斜視図である。

20

【図5】図4に示したLCフィルタ21が与える等価回路図である。

【図6】図4に示したLCフィルタ21を製造するにあたって焼成工程に付される中間製品としての生の積層体22を分解して示す斜視図である。

【符号の説明】

【0034】

- 1 セラミック多層モジュール
- 2 多層セラミック基板
- 3 ガラスセラミック層
- 4 高誘電性セラミック層
- 6 内部導体膜
- 7, 43, 45, 46, 50, 52, 56, 57, 59 ピアホール導体
- 8 外部導体膜
- 21 LCフィルタ
- 23 部品本体
- 24~27 端子電極
- 28~40 セラミックグリーンシート
- 41, 44, 58, 60 コイルパターン
- 42, 48, 49, 54, 55, 61 引出しパターン
- 47, 51, 53 コンデンサパターン

30

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0035】

この発明に係るガラスセラミック組成物は、フォルステライト(Mg_2SiO_4)を主成分とする第1のセラミック粉末と、チタン酸ストロンチウム($SrTiO_3$)を主成分とするセラミック粉末および/または酸化チタン(TiO_2)を主成分とするセラミック粉末からなるからなる第2のセラミック粉末と、 $BaZrO_3$ を主成分とする第3のセラミック粉末と、 $SrZrO_3$ を主成分とする第4のセラミック粉末と、ホウケイ酸ガラス粉末とを含むものであるが、特に、 $SrZrO_3$ を主成分とする第4のセラミック粉末を含むことと、ホウケイ酸ガラスの組成に特徴がある。

【0036】

50

ホウケイ酸ガラスは、リチウムを Li_2O 換算で 3 ~ 15 重量%、マグネシウムを MgO 換算で 20 ~ 50 重量%、ホウ素を B_2O_3 換算で 15 ~ 30 重量%、ケイ素を SiO_2 換算で 10 ~ 35 重量%、および、亜鉛を ZnO 換算で 6 ~ 20 重量% 含んでいる。このホウケイ酸ガラスは、特に、 $\text{Li}_2(\text{Mg}, \text{Zn})\text{SiO}_4$ 結晶相を析出し得る組成であることが、焼結体において、より高い Qf 値およびより高い信頼性（耐湿性）を実現し得る点で好ましい。

【0037】

ホウケイ酸ガラスに含まれるリチウムは、 $\text{Li}_2(\text{Mg}, \text{Zn})\text{SiO}_4$ の構成成分となるもので、ガラスセラミック組成物の焼結温度を下げるように作用する。ホウケイ酸ガラスにおいて、リチウムの含有量を Li_2O 換算で 3 ~ 15 重量% に限定したのは、3 重量% 未満であると、1000 以下の温度での緻密化が不可能であり、焼結体において、 $\text{Li}_2(\text{Mg}, \text{Zn})\text{SiO}_4$ 結晶相が析出せず、また、 Qf 値が低くなり、他方、15 重量% を超えると、焼結体において、 $\text{Li}_2(\text{Mg}, \text{Zn})\text{SiO}_4$ 結晶相が析出せず、 Qf 値が低く、化学的安定性および絶縁信頼性も低くなるためである。

10

【0038】

次に、ホウケイ酸ガラスに含まれるマグネシウムは、 $\text{Li}_2(\text{Mg}, \text{Zn})\text{SiO}_4$ 結晶相の構成成分となるもので、ガラス作製時の熔融温度を下げるように作用する。ホウケイ酸ガラスにおいて、マグネシウムの含有量を MgO 換算で 20 ~ 50 重量% に限定したのは、20 重量% 未満であると、焼結体において、 $\text{Li}_2(\text{Mg}, \text{Zn})\text{SiO}_4$ 結晶相が析出せず、 Qf 値が低くなり、他方、50 重量% を超えると、ガラスが失透してしまうためである。

20

【0039】

ここで、上記「失透」とは、ガラスの一部が結晶化してしまうことである。ある特定のガラス組成の場合、原料粉末の熔融から急冷に至る時点で結晶化しやすいため、「失透」するが、析出する結晶の量は、冷却条件等に依存するため、安定しない。よって、ガラスセラミック組成物の焼結性やガラスセラミック焼結体の誘電特性に影響が出ることがある。また、ガラスセラミックでは、結晶化直前のガラスの粘度の低下を利用して、焼結させることもある。この場合も、ガラスの一部が結晶化し、かつ、その量が不安定であれば、ガラスセラミック組成物の焼結性やガラスセラミック焼結体の誘電特性に影響が出ると考えられ、結晶化が著しいと、ガラスセラミック組成物が焼結しないこともあり得る。

30

【0040】

ホウケイ酸ガラスにおいて、ホウ素の含有量を B_2O_3 換算で 15 ~ 30 重量% に限定したのは、15 重量% 未満であると、ガラス化が困難となり、他方、30 重量% を超えると、焼結体において、耐湿性が低下し、結晶化度も低くなり、 Qf 値が低くなり、化学的安定性および絶縁信頼性も低くなるためである。

【0041】

ここで、上記「ガラス化が困難」とは、網目形成酸化物（ SiO_2 、 B_2O_3 のようなもの）の含有量が少ないため、アモルファス状（ガラス状）にならないという意味である。網目形成酸化物が少ないと、単なる仮焼物になる。

【0042】

ホウケイ酸ガラスに含まれるケイ素は、 $\text{Li}_2(\text{Mg}, \text{Zn})\text{SiO}_4$ 結晶相の構成成分となるものである。ホウケイ酸ガラスにおいて、ケイ素の含有量を SiO_2 換算で 10 ~ 35 重量% に限定したのは、10 重量% 未満であると、焼結体の化学的安定性が低く、ガラスが失透してしまうこともあり、他方、35 重量% を超えると、1000 以下の温度では焼結が困難になるためである。

40

【0043】

ホウケイ酸ガラスに含まれる亜鉛は、 $\text{Li}_2(\text{Mg}, \text{Zn})\text{SiO}_4$ 結晶相の構成成分となるもので、焼結体の Qf 値を上げる効果がある。ホウケイ酸ガラスにおいて、亜鉛の含有量を ZnO 換算で 6 ~ 20 重量% に限定したのは、6 重量% 未満であると、焼結体において、亜鉛が $\text{Li}_2(\text{Mg}, \text{Zn})\text{SiO}_4$ にならず、 Qf 値の低下や化学的安定性の低下

50

、絶縁信頼性の低下を招くことがあり、他方、20重量%を超えると、Qf値が低くなりかつ化学的安定性および絶縁信頼性が低くなるためである。

【0044】

この発明に係るガラスセラミック組成物に含まれるホウケイ酸ガラス粉末には、電氣的絶縁信頼性向上のため、酸化カルシウム、酸化バリウムおよび酸化ストロンチウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の添加成分が添加されている。

【0045】

上記添加成分の含有率を当該ホウケイ酸ガラス粉末に占める割合で表したとき、添加成分の含有率の下限は、酸化カルシウム、酸化バリウムおよび酸化ストロンチウムを、それぞれ、CaO、BaOおよびSrOに換算して、合計で5重量%であり、かつ、添加成分の含有率の上限は、酸化カルシウムの場合にはCaO換算で15重量%であり、酸化バリウムの場合にはBaO換算で25重量%であり、酸化ストロンチウムの場合にはSrO換算で25重量%である。

10

【0046】

上述のように、添加成分の含有率が5重量%以上とされたのは、これ未満では絶縁信頼性向上の効果が実質的に得られないためである。また、添加成分としての酸化カルシウムの含有率がCaO換算で15重量%以下とされたのは、これを超えると、Qf値が低くなるためである。また、添加成分としての酸化バリウムの含有率がBaO換算で25重量%以下とされたのは、これを超えると、焼結が困難になるためである。また、添加成分としての酸化ストロンチウムの含有率が、SrO換算で25重量%以下とされたのは、これを超えると、Qf値が低くなるためである。

20

【0047】

なお、添加成分としての酸化カルシウム、酸化バリウムおよび酸化ストロンチウムは、これらを複合的に添加することにより、絶縁信頼性の向上に対してより大きい効果を得ることができる。

【0048】

この発明に係るガラスセラミック組成物において、以上のようなホウケイ酸ガラス粉末は、3~20重量%含むようにされる。

【0049】

上述のように、ホウケイ酸ガラス粉末が3重量%以上含むようにされたのは、3重量%未満であると、1000以下の温度では緻密化しなくなることがあるからである。他方、ホウケイ酸ガラス粉末の含有量が20重量%以下とされたのは、20重量%を超えると、コストの高いガラス量が増えて、コスト的に不利になるばかりでなく、前述した結晶相の割合が相対的に減少する傾向にあり、得られた焼結体のQf値が低くなることがあるためである。

30

【0050】

言い換えると、ホウケイ酸ガラス粉末の含有量は、3重量%以上であれば、より少ない方が好ましく、20重量%以下の、たとえば15重量%以下でも十分である。このように、ホウケイ酸ガラス粉末の含有量が減ると、添加物としての第2のセラミック粉末とガラスとの反応の制御を行ないやすくなり、添加物による共振周波数の温度特性の調整をより容易に行なえるようになる。

40

【0051】

この発明に係るガラスセラミック組成物において、第1のセラミック粉末は54~77重量%含む。第1のセラミック粉末が54重量%未満であると、焼結体の比誘電率が低くなる傾向にあり、Qf値を高めにくくなり、他方、77重量%を超えると、焼結性が悪くなる傾向にある。

【0052】

第1のセラミック粉末の主成分となるフォルステライトは、MgOとSiO₂とのモル比が、MgO/SiO₂比で、1.92~2.04のものであることが好ましい。MgO/SiO₂比が1.92未満または2.04を超えると、焼結体の化学的安定性が劣化す

50

ることがあるからである。また、第1のセラミック粉末は、フォルステライト (Mg_2SiO_4) を主結晶相とするものであるが、その他には結晶相が存在しないか、あるいは、その他の結晶相として、 SiO_2 (クォーツ)、 MgO および $MgSiO_3$ (ステアタイト) の少なくとも1種を微量に含有してもよい。

【0053】

また、第1のセラミック粉末は、フォルステライト以外の不純物量が5重量%以下である。不純物量が5重量%を超えると、焼結体の Qf 値が低下し、さらには、化学的安定性が劣化することがあるからである。なお、不純物としては、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 CaO 、 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 NiO 、 SnO_2 、 SrO 、 ZnO 、 P_2O_5 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 等が挙げられる。

10

【0054】

第1のセラミック粉末の中心粒径 D_{50} は $1\mu m$ 以下であることが好ましい。この中心粒径 D_{50} が $1\mu m$ を超えると、ホウケイ酸ガラス粉末の含有量が3~20重量%の範囲で緻密化しなくなることがあるからである。

【0055】

この発明に係るガラスセラミック組成物において、第2のセラミック粉末は、焼結体における共振周波数の温度特性を調整するように作用する。

【0056】

第2のセラミック粉末が $SrTiO_3$ を主成分とするセラミック粉末である場合には、その含有率は3~13重量%とされる。3重量%未満であると、焼結体において、 f が大きくなり、他方、13重量%を超えて含まれると、焼結体において、 f が大きくなるとともに、負荷試験前後での容量変動が大きくなるからである。

20

【0057】

また、第2のセラミック粉末が TiO_2 を主成分とするセラミック粉末である場合には、その含有率は0.3~10重量%とされる。 TiO_2 を主成分とするセラミック粉末は、結晶化度を上げる効果があるが、この効果を十分に発揮させるため、0.3重量%以上含むようにされる。ただし、10重量%を超えると、焼結体において、比誘電率が高くなり、 f が大きくなり、さらに負荷試験前後での容量変動が大きくなる。

【0058】

第2のセラミック粉末としてのチタン酸ストロンチウムを主成分とするセラミック粉末において、チタン酸ストロンチウムは、 SrO と TiO_2 とのモル比が、 SrO/TiO_2 比で、0.92~1.05のものであることが好ましい。

30

【0059】

SrO/TiO_2 比が1.05を超えると、未反応の SrO が炭酸塩等の形で残留することがあり、 Qf 値の低下を招いたり、ガラス成分と反応して耐湿性を低下させたりすることがある。また、 Sr_2TiO_4 等の結晶相が析出することもある。 Sr_2TiO_4 等が析出すると、これの誘電率の温度係数(TCC)の絶対値は、 $SrTiO_3$ と比較すると、小さいため、系全体のTCCを調整するためには、添加量が増加してしまい、 Qf 値が低下することがある。

【0060】

他方、 SrO/TiO_2 比が0.92未満であると、 $SrTiO_3$ と TiO_2 とが析出することがある。この発明では、第2のセラミック粉末としての TiO_2 を別途添加することがあるため、 $SrTiO_3$ および TiO_2 の各添加量を調整すれば、電気的特性上、何ら問題はないが、製造工程上、その都度、 $SrTiO_3$ および TiO_2 の各添加量を調整することは、管理が煩雑になり、コストアップになることがある。

40

【0061】

上述の場合、チタン酸ストロンチウムを主成分とするセラミック粉末は、チタン酸ストロンチウム以外の不純物量が1重量%以下であることがより好ましい。不純物としては、原料の段階で混入しているもの、あるいは製造工程の途中で混入するものがある。例としては、 Nb_2O_5 、 Fe_2O_3 、 Na_2O 等が挙げられる。これらの不純物は、単独でも総量

50

でも1重量%を超えると、Q f 値が低下することがある。

【0062】

また、チタン酸ストロンチウムを主成分とするセラミック粉末の比表面積は、 $1.5 \sim 7.5 \text{ m}^2/\text{g}$ であることがより好ましい。比表面積が $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると、焼結し難くなることがあり、他方、 $7.5 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、ガラスとの反応性が高くなり、Q f 値が低下することがあるからである。

【0063】

また、チタン酸ストロンチウムを主成分とするセラミック粉末は、当該セラミック粉末の $\text{SrTiO}_3(222)$ 面に対するX線回折ピークの積分強度が1000以上であることがより好ましい。積分強度が1000未満であると、 SrTiO_3 の結晶性があまり高くなく、ガラスとの反応性が高くなり、Q f 値が低下することがあるからである。

10

【0064】

この発明に係るガラスセラミック組成物は、上述した第1および第2のセラミック粉末ならびにホウケイ酸ガラス粉末に加えて、 BaZrO_3 を主成分とする第3のセラミック粉末と、 SrZrO_3 を主成分とする第4のセラミック粉末とをさらに含んでいる。

【0065】

BaZrO_3 を主成分とする第3のセラミック粉末は、ガラスセラミック組成物において、2重量%以上かつ20重量%以下含むようにされる。第3のセラミック粉末は負荷試験前後での容量変動を小さくする効果を有するが、その含有率が2重量%未満であると、焼結体において、容量変動を小さくする効果が十分に得られず、他方、20重量%を超えると、比誘電率が高くなり、かつ容量変動がかえって大きくなる可能性がある。

20

【0066】

SrZrO_3 を主成分とする第4のセラミック粉末は、ガラスセラミック組成物において、2重量%を超えかつ20重量%以下含むようにされる。第4のセラミック粉末は、焼結体の抗折強度を向上させる効果を有するが、その含有率が2重量%以下であると、抗折強度向上の効果が十分に得られず、他方、20重量%を超えると、比誘電率が高くなる可能性がある。

【0067】

以上のようなガラスセラミック組成物は、1000以下の温度で焼成することができ、それによって得られたガラスセラミック焼結体は、 Mg_2SiO_4 結晶相を主相とし、 $\text{Li}_2(\text{Mg}, \text{Zn})\text{SiO}_4$ 結晶相を副相として析出しているものであり、積層型セラミック電子部品を構成するため、有利に用いられる。

30

【0068】

図1は、この発明に係るガラスセラミック組成物の用途となる積層型セラミック電子部品の一例としてのセラミック多層モジュール1を示す断面図であり、図2は、図1に示したセラミック多層モジュール1を分解して示す斜視図である。

【0069】

セラミック多層モジュール1は、多層セラミック基板2を備えている。多層セラミック基板2は、積層された複数のガラスセラミック層3および積層された複数の高誘電性セラミック層4を備え、複数のガラスセラミック層3は、複数の高誘電性セラミック層4を挟むように位置している。

40

【0070】

ガラスセラミック層3は、この発明に係るガラスセラミック組成物を焼成して得られるガラスセラミック焼結体から構成されるもので、たとえば10以下といった比較的低い比誘電率を有している。

【0071】

他方、高誘電性セラミック層4は、たとえばチタン酸バリウムにガラスを加えた組成を有していて、その比誘電率は15以上、好ましくは30以上とされる。

【0072】

多層セラミック基板2は、種々の配線導体を備えている。配線導体としては、典型的に

50

は、セラミック層3および4間の特定の界面に沿って形成される内部導体膜6、セラミック層3および4の特定のものを貫通するように延びるビアホール導体7、および多層セラミック基板2の外表面上に形成される外部導体膜8がある。

【0073】

上述の内部導体膜6のうち、高誘電性セラミック層4に関連して設けられるもののいくつかは、静電容量を与えるように配置され、それによってコンデンサ素子を構成している。

【0074】

多層セラミック基板2の上面上には、複数の電子部品9~17が搭載されている。図示された電子部品9~17のうち、たとえば、電子部品9はダイオードであり、電子部品11は積層セラミックコンデンサであり、電子部品16は半導体ICである。これら電子部品9~17は、多層セラミック基板2の上面上に形成された外部導体膜8の特定のものに電氣的に接続されながら、多層セラミック基板2の内部に形成された配線導体とともに、セラミック多層モジュール1にとって必要な回路を構成している。

【0075】

多層セラミック基板2の上面上には、電子部品9~17をシールドするための導電性キャップ18が固定されている。導電性キャップ18は、前述したビアホール導体7の特定のものに電氣的に接続されている。

【0076】

また、セラミック多層モジュール1は、多層セラミック基板2の下面上に形成された外部導体膜8の特定のものを接続用端子として、図示しないマザーボード上に実装される。

【0077】

セラミック多層モジュール1は、周知のセラミック積層一体焼成技術を用いて製造することができる。

【0078】

すなわち、まず、ガラスセラミック層3のためのセラミックグリーンシートが作製される。より具体的には、この発明に係るガラスセラミック組成物(すなわち、原料組成物)に、バインダ樹脂および溶剤からなる有機ビヒクルを添加し、セラミックスラリーを得る。このセラミックスラリーを、ドクターブレード法によってシート状に成形し、乾燥した後、所定の寸法に打ち抜くことによって、セラミックグリーンシートを得る。そして、このセラミックグリーンシートに、配線導体を形成するため、銅または銀を主成分とする導電性ペーストを、所望のパターンをもって付与する。

【0079】

他方、高誘電性セラミック層4を構成する高誘電率材料のための高誘電体セラミック組成物を含むセラミックグリーンシートが作製される。より具体的には、高誘電体セラミック組成物として、たとえば、次の(1)~(4)に列挙したもののいずれかが用意される。

【0080】

(1) 特開2001-80959号公報に記載されるような $x(Ba_aCa_bSr_c)O - y\{(TiO_2)_{1-m}(ZrO_2)_m\} - zRe_2O_3$ (ただし、 x 、 y および z の単位はモル%であって、 $x + y + z = 100$ であり、 $a + b + c = 1$ 、 $0 < b + c < 0.8$ 、および $0 < m < 0.15$ であり、 Re は希土類元素の少なくとも1種である。)で表され、 $(Ba_aCa_bSr_c)O$ と $\{(TiO_2)_{1-m}(ZrO_2)_m\}$ と Re_2O_3 とのモル組成比(x 、 y 、 z)が、添付の図3に示す3元組成図において、点A(7, 85, 8)、点B(7, 59, 34)、点C(0, 59, 41)および点D(0, 85, 15)で囲まれる領域内(ただし、点Aと点Bとを結ぶ線上は含まない。)にある、主成分と、 SiO_2 系のガラスからなる、第1の副成分と、Mnを含む、第2の副成分とを含むものであって、主成分を100重量部としたとき、第1の副成分を0.1~25重量部含む、第2の副成分をMn換算で0.5~20重量部含む、そのような高誘電体セラミック組成物。

【0081】

10

20

30

40

50

(2) 特開2002-97072号公報に記載されるような $x\text{BaO} - y\text{TiO}_2 - z\text{ReO}_{3/2}$ (ただし、 x 、 y および z の単位はモル%であって、 $x + y + z = 100$ であり、 $8 < x < 18$ 、 $52.5 < y < 65$ および $20 < z < 40$ であり、 Re は希土類元素の少なくとも1種である。)で表される、 $\text{BaO} - \text{TiO}_2 - \text{ReO}_{3/2}$ 系セラミック組成物と、10~25重量%の SiO_2 、10~40重量%の B_2O_3 、25~55重量%の MgO 、0~20重量%の ZnO 、0~15重量%の Al_2O_3 、0.5~10重量%の Li_2O および0~10重量%の RO (ただし、 R は、 Ba 、 Sr および Ca のうちの少なくとも1種である。)を含む、ガラス組成物とを含む、高誘電体セラミック組成物。

【0082】

(3) 特開平11-310455号公報に記載されるような $\text{BaO} - \text{TiO}_2 - \text{ReO}_{3/2} - \text{BiO}_3$ 系セラミック粉末(ただし、 Re は希土類元素)と、13~50重量%の SiO_2 、3~30重量%の B_2O_3 、40~80重量%のアルカリ土類金属酸化物および0.1~10重量%の Li_2O を含むガラス粉末との混合物からなる、高誘電体セラミック組成物。

10

【0083】

(4) 特開平11-228222号公報に記載されるような $\text{BaO} - \text{TiO}_2 - \text{ReO}_{3/2}$ 系セラミック粉末(ただし、 Re は希土類元素)と、13~50重量%の SiO_2 、3~30重量%の B_2O_3 、40~80重量%のアルカリ土類金属酸化物および0.5~10重量%の Li_2O を含むガラス粉末との混合物からなる、高誘電体セラミック組成物。

【0084】

なお、上記(1)の高誘電体セラミック組成物は、 Li_2O をさらに含むことが好ましい。

20

【0085】

次に、上記(1)~(4)のいずれかの高誘電体セラミック組成物に、バインダ樹脂および溶剤からなる有機ビヒクルを添加し、セラミックスラリーを得る。このセラミックスラリーを、ドクターブレード法によってシート状に成形し、乾燥した後、所定の寸法に打ち抜くことによって、セラミックグリーンシートを得る。そして、このセラミックグリーンシートに、配線導体を形成するため、銅または銀を主成分とする導電性ペーストを、所望のパターンをもって付与する。

【0086】

次に、上述のようにして得られたガラスセラミックグリーンシートおよび高誘電性セラミックグリーンシートを、それぞれ、所定の順序で所定の枚数積層し、次いで、厚み方向に加圧する。

30

【0087】

次に、上述のようにして得られた生の積層体を1000以下、たとえば800~1000の温度で焼成することにより、多層セラミック基板2を得ることができる。ここで、焼成は、配線導体が銅を主成分とする場合、窒素雰囲気等の非酸化性雰囲気中で実施され、銀を主成分とする場合には、大気等の酸化性雰囲気中で実施される。

【0088】

次に、多層セラミック基板2の表面に、半田付け等を適用して、電子部品9~17を搭載し、導電性キャップ18を取り付けることによって、セラミック多層モジュール1が完成される。

40

【0089】

以上のようなセラミック多層モジュール1によれば、多層セラミック基板2に備えるガラスセラミック層3が、この発明に係るガラスセラミック組成物を用いて構成されており、さらに、配線導体6~8が銅または銀等の比抵抗の小さい金属を主成分として形成されているので、ガラスセラミック層3の比誘電率が低く、共振周波数の温度特性にも優れ、 Q 値も高く、それゆえ、高周波用途に適し、かつ信頼性に優れたセラミック多層モジュール1を得ることができる。また、セラミック多層モジュール1の絶縁信頼性を優れたものとすることができる。さらに、セラミック多層モジュール1における多層セラミック基板

50

2の抗折強度を高めることができる。

【0090】

図4ないし図6は、この発明に係るガラスセラミック組成物の用途となる積層型セラミック電子部品の他の例としてのLCフィルタ21を説明するためのものである。ここで、図4は、LCフィルタ21の外観を示す斜視図であり、図5は、LCフィルタ21が与える等価回路図であり、図6は、LCフィルタを製造するにあたって焼成工程に付される中間製品としての生の積層体22を分解して示す斜視図である。

【0091】

LCフィルタ21は、図4に示すように、複数の積層されたガラスセラミック層をもって構成される積層構造物としての部品本体23を備え、この部品本体23の外表面上であって、各端部には、端子電極24および25が設けられ、各側面の中間部には、端子電極26および27が設けられている。

10

【0092】

LCフィルタ21は、図5に示すように、端子電極24および25の間に直列接続された2つのインダクタンスL1およびL2を構成し、インダクタンスL1およびL2の接続点と端子電極26および27との間にキャパシタンスCを構成するものである。

【0093】

図6を参照して、生の積層体22は、焼成されることによって部品本体23となるべきもので、複数の積層されたセラミックグリーンシート28~40を備えている。なお、セラミックグリーンシートの積層数は図示したものに限定されない。

20

【0094】

セラミックグリーンシート28~40の各々は、この発明に係るガラスセラミック組成物に、バインダ樹脂および溶剤からなる有機ビヒクルを添加し、これらを混合して得られたセラミックスラリーを、ドクターブレード法によってシート状に成形し、乾燥した後、所定の大きさに打ち抜くことによって得られたものである。

【0095】

また、図5に示すようなインダクタンスL1およびL2ならびにキャパシタンスCを与えるため、セラミックグリーンシート28~40の特定のものに関連して、以下のような態様で配線導体が設けられる。

【0096】

セラミックグリーンシート30には、インダクタンスL1の一部を構成するコイルパターン41が形成されるとともに、このコイルパターン41の一方端から延びる引出しパターン42が形成され、コイルパターン41の他方端には、ビアホール導体43が設けられる。

30

【0097】

セラミックグリーンシート31には、インダクタンスL1の一部を構成するコイルパターン44が形成されるとともに、その一方端には、ビアホール導体45が設けられる。コイルパターン44の他方端は、前述したビアホール導体43に接続される。

【0098】

セラミックグリーンシート32には、上述のビアホール導体45に接続されるビアホール導体46が設けられる。

40

【0099】

セラミックグリーンシート33には、キャパシタンスCの一部を構成するコンデンサパターン47が形成されるとともに、コンデンサパターン47から延びる引出しパターン48および49が形成される。また、セラミックグリーンシート33には、前述したビアホール導体46に接続されるビアホール導体50が設けられる。

【0100】

セラミックグリーンシート34には、キャパシタンスCの一部を構成するコンデンサパターン51が形成されるとともに、コンデンサパターン51に接続されるビアホール導体52が設けられる。コンデンサパターン51は、前述したビアホール導体50に接続され

50

る。

【 0 1 0 1 】

セラミックグリーンシート 3 5 には、キャパシタンス C の一部を構成するコンデンサパターン 5 3 が形成されるとともに、このコンデンサパターン 5 3 から延びる引出しパターン 5 4 および 5 5 が形成される。また、このセラミックグリーンシート 3 5 には、前述したビアホール導体 5 2 に接続されるビアホール導体 5 6 が設けられる。

【 0 1 0 2 】

セラミックグリーンシート 3 6 には、上述のビアホール導体 5 6 に接続されるビアホール導体 5 7 が設けられる。

【 0 1 0 3 】

セラミックグリーンシート 3 7 には、インダクタンス L 2 の一部を構成するコイルパターン 5 8 が形成されるとともに、その一方端には、ビアホール導体 5 9 が設けられる。コイルパターン 5 8 の他方端は、前述したビアホール導体 5 7 に接続される。

【 0 1 0 4 】

セラミックグリーンシート 3 8 には、インダクタンス L 2 の一部を構成するコイルパターン 6 0 が形成されるとともに、このコイルパターン 6 0 の一方端から延びる引出しパターン 6 1 が形成される。コイルパターン 6 0 の他方端は、前述したビアホール導体 5 9 に接続される。

【 0 1 0 5 】

以上のような配線導体としての、コイルパターン 4 1、4 4、5 8 および 6 0、引出しパターン 4 2、4 8、4 9、5 4、5 5 および 6 1、ビアホール導体 4 3、4 5、4 6、5 0、5 2、5 6、5 7 および 5 9、ならびにコンデンサパターン 4 7、5 1 および 5 3 を形成するにあたっては、銅または銀を主成分とする導電性ペーストが用いられ、この導電性ペーストの付与のため、たとえばスクリーン印刷が適用される。

【 0 1 0 6 】

生の積層体 2 2 を得るため、セラミックグリーンシート 2 8 ~ 4 0 を、図 6 に示した順序で積層し、厚み方向に加圧することが行なわれる。

【 0 1 0 7 】

その後、生の積層体 2 2 を 1 0 0 0 以下、たとえば 8 0 0 ~ 1 0 0 0 の温度で焼成することにより、図 4 に示した部品本体 2 3 を得ることができる。ここで、焼成は、前述したセラミック多層モジュール 1 の場合と同様、配線導体が銅を主成分とする場合には、窒素雰囲気等の非酸化性雰囲気を実施され、銀を主成分とする場合には、大気等の酸化性雰囲気中で実施される。

【 0 1 0 8 】

次に、部品本体 2 3 の外表面上に、端子電極 2 4 ~ 2 7 が形成される。これら端子電極 2 4 ~ 2 7 の形成のため、たとえば、銅または銀を主成分とする導電性ペーストの塗布および焼付け、または、蒸着、めっきもしくはスパッタリングなどの薄膜形成法等が適用される。

【 0 1 0 9 】

以上のようにして、LC フィルタ 2 1 を得ることができる。この LC フィルタ 2 1 によれば、セラミックグリーンシート 2 8 ~ 4 0 の各々がこの発明に係るガラスセラミック組成物を用いて作製されるので、部品本体 2 3 において、比誘電率が低く、高周波特性に優れ、かつ電氣的絶縁信頼性をより高めることができるとともに、高い抗折強度を与えることができる。

【 0 1 1 0 】

なお、上記説明では、セラミックグリーンシート 2 8 ~ 4 0 の各々が、この発明に係るガラスセラミック組成物を用いて作製されるとしたが、セラミックグリーンシート 2 8 ~ 4 0 のうち、特にキャパシタンス C の構成に直接寄与するセラミックグリーンシート 3 3 および 3 4 については、前述の図 1 に示したセラミック多層モジュール 1 に備える高誘電性セラミック層 4 を構成する高誘電率材料のための高誘電体セラミック組成物を用いて作

10

20

30

40

50

製されることが好ましい。

【0111】

この発明に係るガラスセラミック組成物の用途となる積層型セラミック電子部品は、図示したようなセラミック多層モジュール1やLCフィルタ21に限定されるものではない。たとえば、マルチチップモジュール用多層セラミック基板、ハイブリッドIC用多層セラミック基板などの各種多層セラミック基板、あるいはこれらの多層セラミック基板に電子部品を搭載した様々な複合電子部品、さらには、チップ型積層コンデンサやチップ型積層誘電体アンテナなどの様々なチップ型積層電子部品に対しても、この発明に係るガラスセラミック組成物を適用することができる。

【0112】

次に、この発明に係るガラスセラミック組成物によって得られる特性を確認するため、ならびに、ガラスセラミック組成物について、この発明の範囲を求めるために実施した実験例について説明する。

【0113】

[実験例1]

まず、ガラスセラミック組成物に含まれるホウケイ酸ガラス粉末として、表1に示すような種々の組成のものを用意した。

【0114】

【表1】

ガラス 記号	Li ₂ O [重量%]	MgO [重量%]	BaO [重量%]	CaO [重量%]	SrO [重量%]	B ₂ O ₃ [重量%]	SiO ₂ [重量%]	ZnO [重量%]	備考
G1*	2	28	2.5	0	15	20	25	7.5	
G2	3	27	2.5	0	15	20	25	7.5	
G3	15	22.5	2.5	0	10	17.5	25	7.5	
G4*	16	21.5	2.5	0	10	17.5	25	7.5	
G5*	5	17.5	0	0	20	25	25	7.5	
G6	5	20	0	0	17.5	25	25	7.5	
G7*	5	50	0	0	5	17.5	15	7.5	
G8	5	50	5	0	0	17.5	15	7.5	
G9	5	50	0	5	0	17.5	15	7.5	
G10	5	50	1	2	2	17.5	15	7.5	
G11*	5	52.5	0	0	2.5	17.5	15	7.5	失透
G12*	5	31	2.5	0	15	14	25	7.5	失透
G13	5	30	2.5	0	15	15	25	7.5	
G14	5	25	2.5	0	10	30	20	7.5	
G15*	5	24	2.5	0	10	31	20	7.5	
G16*	5	41	2.5	0	15	20	9	7.5	失透
G17	5	40	2.5	0	15	20	10	7.5	
G18	5	22.5	2.5	0	10	17.5	35	7.5	
G19*	5	21.5	2.5	0	10	17.5	36	7.5	
G20*	5	27.5	2.5	0	15	20	25	5	
G21	5	26.5	2.5	0	15	20	25	6	
G22	5	25	2.5	0	5	17.5	25	20	
G23*	5	24	2.5	0	5	17.5	25	21	
G24*	5	21.5	26	0	0	20	20	7.5	
G25	5	20	25	0	0	17.5	25	7.5	
G26	5	30	2.5	0	15	20	20	7.5	
G27*	5	26.5	0	16	0	20	25	7.5	
G28	5	27.5	0	15	0	20	25	7.5	
G29	5	25	0	2.5	15	20	25	7.5	
G30*	5	21.5	0	0	26	20	20	7.5	
G31	5	20	0	0	25	17.5	25	7.5	
G32	5	25	10	5	2.5	20	25	7.5	
G33	5	27.5	0	0	15	20	25	7.5	

【0115】

表1において、「ガラス記号」に*を付したものは、この発明の範囲外の組成を有するガラス粉末である。

【0116】

表1に示したガラス粉末のうち、「失透」であったガラスG11、G12およびG16を除いて、平均粒径1~2 μm になるまで粉碎し、ガラスセラミック組成物のためのホウケイ酸ガラス粉末とした。

【0117】

他方、ガラスセラミック組成物に含まれる第1のセラミック粉末として、平均粒径(中心粒径D50)0.8 μm の Mg_2SiO_4 粉末を用意した。また、第2のセラミック粉末として、平均粒径1.5 μm の SrTiO_3 粉末および平均粒径1.0 μm の TiO_2 粉末をそれぞれ用意した。さらに、第3のセラミック粉末として、平均粒径0.8 μm の BaZrO_3 粉末を用意し、第4のセラミック粉末として、平均粒径0.5 μm の SrZrO_3 粉末を用意した。

【0118】

次に、表2に示した各試料に係るガラスセラミック組成物を得るため、上述した第1のセラミック粉末とホウケイ酸ガラス粉末と第2のセラミック粉末と第3のセラミック粉末と第4のセラミック粉末とを混合した。

【0119】

【表 2】

試料 番号	第1のセラミック (Mg ₂ SiO ₄) 量[重量%]	ガラス		第2のセラミック		第3のセラミック (BaZrO ₃) 量[重量%]	第4のセラミック (SrZrO ₃) 量[重量%]
		種類	量[重量%]	SrTiO ₃ 量[重量%]	TiO ₂ 量[重量%]		
1*	59.0	G1	20.0	5.0	1.0	10.0	5.0
2	59.0	G2	20.0	5.0	1.0	10.0	5.0
3	76.0	G3	3.0	5.0	1.0	10.0	5.0
4*	76.0	G4	3.0	5.0	1.0	10.0	5.0
5*	69.0	G5	10.0	5.0	1.0	10.0	5.0
6	69.0	G6	10.0	5.0	1.0	10.0	5.0
7	69.0	G7	10.0	5.0	1.0	10.0	5.0
8	69.0	G8	10.0	5.0	1.0	10.0	5.0
9	69.0	G9	10.0	5.0	1.0	10.0	5.0
10	69.0	G10	10.0	5.0	1.0	10.0	5.0
11	64.0	G13	15.0	5.0	1.0	10.0	5.0
12	74.0	G14	5.0	5.0	1.0	10.0	5.0
13*	74.0	G15	5.0	5.0	1.0	10.0	5.0
14	74.0	G17	5.0	5.0	1.0	10.0	5.0
15	61.5	G18	17.5	5.0	1.0	10.0	5.0
16*	61.5	G19	17.5	5.0	1.0	10.0	5.0
17*	69.0	G20	10.0	5.0	1.0	10.0	5.0
18	69.0	G21	10.0	5.0	1.0	10.0	5.0
19	69.0	G22	10.0	5.0	1.0	10.0	5.0
20*	69.0	G23	10.0	5.0	1.0	10.0	5.0
21*	69.0	G24	10.0	5.0	1.0	10.0	5.0
22	69.0	G25	10.0	5.0	1.0	10.0	5.0
23	69.0	G26	10.0	5.0	1.0	10.0	5.0
24*	69.0	G27	10.0	5.0	1.0	10.0	5.0
25	69.0	G28	10.0	5.0	1.0	10.0	5.0
26	69.0	G29	10.0	5.0	1.0	10.0	5.0
27*	69.0	G30	10.0	5.0	1.0	10.0	5.0
28	69.0	G31	10.0	5.0	1.0	10.0	5.0
29	69.0	G32	10.0	5.0	1.0	10.0	5.0
30*	77.0	G33	2.0	5.0	1.0	10.0	5.0
31	76.0	G33	3.0	5.0	1.0	10.0	5.0
32	59.0	G33	20.0	5.0	1.0	10.0	5.0
33*	54.0	G33	25.0	5.0	1.0	10.0	5.0
34	70.0	G33	10.0	5.0	0.0	10.0	5.0
35	69.7	G33	10.0	5.0	0.3	10.0	5.0
36	60.0	G33	10.0	5.0	10.0	10.0	5.0
37*	57.0	G33	10.0	5.0	13.0	10.0	5.0
38	74.0	G33	10.0	0.0	1.0	10.0	5.0
39	71.0	G33	10.0	3.0	1.0	10.0	5.0
40	61.0	G33	10.0	13.0	1.0	10.0	5.0
41*	59.0	G33	10.0	15.0	1.0	10.0	5.0
42*	79.0	G33	10.0	5.0	1.0	0.0	5.0
43	77.0	G33	10.0	5.0	1.0	2.0	5.0
44	69.0	G33	10.0	5.0	1.0	10.0	5.0
45	59.0	G33	10.0	5.0	1.0	20.0	5.0
46*	54.0	G33	10.0	5.0	1.0	25.0	5.0
47*	74.0	G33	10.0	5.0	1.0	10.0	0.0
48*	72.0	G33	10.0	5.0	1.0	10.0	2.0
49	71.5	G33	10.0	5.0	1.0	10.0	2.5
50	71.0	G33	10.0	5.0	1.0	10.0	3.0
51	64.0	G33	10.0	5.0	1.0	10.0	10.0
52	54.0	G33	10.0	5.0	1.0	10.0	20.0
53*	49.0	G33	10.0	5.0	1.0	10.0	25.0
54*	75.0	G33	10.0	0.0	0.0	10.0	5.0

10

20

30

40

【0120】

表2において、試料番号に*を付したものは、この発明の範囲外のガラスセラミック組成物である。

【0121】

また、表2において、「ホウケイ酸ガラス」における「種類」の欄には、表1の「ガラス記号」が示され、同じく「量」の欄には、ホウケイ酸ガラス粉末の添加量が示されている。

【0122】

また、「第2のセラミック」の欄には、第2のセラミック粉末としてのSrTiO₃お

50

よび TiO_2 の各々についての添加量が示されている。

【0123】

次に、表3に示すように、各試料について、比誘電率 (ϵ_r)、Qf値、共振周波数の温度係数 (ϵ_f)、絶縁信頼性、容量変化率および抗折強度を評価した。

【0124】

なお、 ϵ_r およびQf値の測定には、表2に示した各試料に係るガラスセラミック組成物100重量部に、バインダとしてのアクリル系樹脂を20重量部および有機溶剤としてのメチルエチルケトン³を3重量部加えて、スラリーを作製し、このスラリーをドクターブレード法によってシート状に成形し、得られたシートを積層、圧着して、 $0.6\text{ mm} \times 50\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ の寸法の圧着体を作製した。次いで、この圧着体を1000以下の温度で焼成して、セラミック基板を得た。そして、このセラミック基板を用いて、空洞共振器法により、 ϵ_r およびQf値を測定した。なお、測定周波数を約25GHzとした。

10

【0125】

ϵ_f の測定には、表2に示した各試料に係るガラスセラミック組成物100重量部に、バインダとしてのアクリル系樹脂を20重量部および有機溶剤としてのメチルエチルケトン³を3重量部加えて造粒した後、厚み8mm×直径15mmの円柱状にプレス成形した。次いで、円柱状試料を1000以下の温度で焼成した後、誘電体共振器法により、 ϵ_f の測定を行なった。

【0126】

絶縁信頼性および容量変化率の評価にあたっては、表2に示した各試料に係るガラスセラミック組成物100重量部に、バインダとしてのアクリル系樹脂を20重量部および有機溶剤としてのメチルエチルケトン³を3重量部加えて、スラリーを作製し、このスラリーをドクターブレード法によってシート状に成形し、このシートに対して、内部電極形成のためのCu導電性ペーストの印刷、積層、圧着および焼成の各工程を実施して、試料となる積層セラミックコンデンサを作製した。この積層セラミックコンデンサの内部電極間距離は13 μm とした。次いで、各試料に係る積層セラミックコンデンサに対して、温度121 $^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度100%、0.2MPaおよび200VのDC電圧印加の条件を付与する負荷試験を100時間実施した。

20

【0127】

そして、この負荷試験後に絶縁抵抗を測定し、絶縁抵抗が $\log IR$ で11以上となった場合には、絶縁信頼性が良好であるとして、表3において「 \circ 」で表し、絶縁抵抗が $\log IR$ で11未満となった場合には、絶縁信頼性が良好でないとして、表3において「 \times 」で表した。

30

【0128】

他方、容量変化率については、上記絶縁信頼性の評価のために作製した積層コンデンサに対して、上記と同様の条件で負荷試験を実施し、試験の前後の容量をLCRメータにて測定した。そして、試験前の容量を C_0 、試験後の容量を C_1 としたとき、
容量変化率 [%] = { ($C_1 - C_0$) / C_0 } × 100の式から求めた。

【0129】

抗折強度の測定には、表2に示した各試料に係るガラスセラミック組成物100重量部に、バインダとしてのアクリル系樹脂を20重量部および有機溶剤としてのメチルエチルケトン³を3重量部加えて、スラリーを作製し、このスラリーをドクターブレード法によってシート状に成形し、得られたシートを積層、圧着して、 $0.8\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 6\text{ mm}$ の寸法の圧着体を作製した。次いで、この圧着体を1000以下の温度で焼成して、セラミック基板を得た。そして、このセラミック基板に対して3点曲げ試験を実施し、抗折強度を測定した。

40

【0130】

【表 3】

試料番号	ϵ_r	Qf [GHz]	τ_f [ppm·°C ⁻¹]	絶縁信頼性	容量変化率 [%]	抗折強度 [MPa]
1*	未焼結					
2	8.7	12000	8.3	○	0.26	312
3	8.8	10000	-5.8	○	0.15	331
4*	8.8	6000	-5.8	×	1.20	330
5*	9.2	9000	1.2	○	0.16	318
6	9.2	15000	1.6	○	0.16	316
7	8.8	23000	3.1	○	0.05	312
8	8.9	21000	2.8	○	0.03	310
9	8.8	22000	2.9	○	0.05	312
10	8.8	22000	3	○	0.04	315
11	8.7	20000	4.2	○	0.20	308
12	8.8	10000	-4.5	○	0.24	328
13*	8.8	7000	-4.8	×	0.40	330
14	8.8	15000	-4.1	○	0.28	319
15	8.7	12000	6.3	○	0.30	302
16*	未焼結					
17*	8.8	8000	0.6	○	0.03	317
18	8.8	13000	0.3	○	0.01	320
19	8.6	11000	2.5	○	0.25	316
20*	8.6	8000	1.8	×	0.35	317
21*	未焼結					
22	8.9	20000	12.5	○	0.06	321
23	8.8	22000	8.6	○	0.04	314
24*	8.8	8000	10.4	○	0.16	316
25	8.8	12000	7.8	○	0.12	321
26	8.8	24000	5.4	○	0.02	317
27*	8.7	9000	9.4	○	0.09	320
28	8.7	15000	8.2	○	0.07	325
29	8.9	26000	3.1	○	0.02	320
30*	未焼結					
31	8.9	32000	-5.8	○	0.02	331
32	8.7	11000	8.3	○	0.30	302
33*	8.7	6000	12.4	○	0.60	220
34	8.6	33000	-4	○	-0.02	310
35	8.7	32000	-3	○	-0.01	322
36	9.8	12000	26	○	0.25	328
37*	11.6	8000	46.2	○	0.48	280
38	8.8	32000	-27	○	0.00	319
39	8.8	30000	-10.3	○	0.00	315
40	8.7	18000	29	○	0.30	322
41*	8.7	18000	35	○	0.60	320
42*	8.1	36000	0	○	0.60	330
43	8.1	34000	0	○	0.30	325
44	8.8	30000	0.1	○	0.00	318
45	9.7	20000	0.2	○	-0.20	304
46*	10.2	20000	0.2	○	-0.40	301
47*	8.4	34000	-1.3	○	0.02	177
48*	8.4	32000	-0.7	○	0.02	198
49	8.5	31000	-0.4	○	0.01	300
50	8.8	30000	0.1	○	0.00	320
51	9.2	25000	1.5	○	-0.03	346
52	9.8	20000	4.5	○	-0.10	322
53*	10.1	18000	6	○	-0.15	310
54*	8.8	33000	-34	○	0.01	318

【0131】

表3においても、この発明の範囲外の試料番号には、*が付されている。

【0132】

表2および表3に示したこの発明の範囲内の試料は、表2の「ホウケイ酸ガラス」における「種類」の欄を参照すればわかるように、表1に示したこの発明の範囲内のホウケイ酸ガラスを含んでいる。さらに、この発明の範囲内の試料は、表2からわかるように、第1のセラミック粉末としての Mg_2SiO_4 粉末と、第2のセラミック粉末としての $SrTiO_3$ および TiO_2 の少なくとも一方からなる粉末と、第3のセラミック粉末としての $BaZrO_3$ 粉末と、第4のセラミック粉末としての $SrZrO_3$ 粉末とをそれぞれ所定量含んでいる。その結果、1000 以下の温度で焼成することができ、絶縁信頼性に優れ

10

20

30

40

50

、容量変動が小さく、高い Qf 値を示し、安定した f_r を示し、また、高い抗折強度を示した。

【0133】

これらに対して、表1に示したガラスG1は、 Li_2O が3重量%未満であり、そのため、これを用いた表2および表3の試料1では、1000以下の温度で焼結しなかった。他方、ガラスG4は、 Li_2O が15重量%を超えており、そのため、これを用いた試料4では、 Qf 値が低くなり、絶縁信頼性も劣っていた。

【0134】

ガラスG5は、 MgO が20重量%未満であり、そのため、これを用いた試料5では、 Qf 値が低くなった。他方、ガラスG11は、 MgO が50重量%を超えている。そのため、ガラスが一部結晶化する現象すなわち失透が生じた。

10

【0135】

ガラスG12は、 B_2O_3 が15重量%未満であり、失透が生じた。他方、ガラスG15は、 B_2O_3 が30重量%を超えており、そのため、これを用いた試料13では、 Qf 値が低く、絶縁信頼性も劣っていた。

【0136】

ガラスG16は、 SiO_2 が10重量%未満であり、そのため、失透が生じた。他方、ガラスG19は、 SiO_2 が35重量%を超えており、そのため、これを用いた試料16では、1000以下の温度で焼結しなかった。

【0137】

ガラスG20は、 ZnO が6重量%未満であり、そのため、これを用いた試料17では、 Qf 値が低かった。他方、ガラスG23は、 ZnO が20重量%を超えており、そのため、これを用いた試料20では、 Qf 値が低く、絶縁信頼性が劣っていた。

20

【0138】

ガラスG24は、 BaO が25重量%を超えており、そのため、これを用いた試料21では、1000以下の温度で焼結しなかった。

【0139】

ガラスG27では、 CaO が15重量%を超えており、そのため、これを用いた試料24では、 Qf 値が低かった。

【0140】

ガラスG30では、 SrO が25重量%を超えており、そのため、これを用いた試料27では、 Qf 値が低くなった。

30

【0141】

また、表1に示したホウケイ酸ガラスの組成に影響されたものではないが、試料30では、表2に示すように、ホウケイ酸ガラス粉末の含有率が3重量%未満であるので、表3に示すように、1000以下の温度で焼結しなかった。他方、試料33では、ホウケイ酸ガラス粉末の含有率が20重量%を超えているので、 Qf 値が低かった。

【0142】

試料37では、第2のセラミック粉末としての TiO_2 の含有率が10重量%を超えているので、比誘電率(ϵ_r)が高く、 Qf 値が低く、共振周波数の温度係数(α_f)が大きく、容量変動が大きかった。

40

【0143】

試料41では、第2のセラミック粉末としての $SrTiO_3$ の含有率が13重量%を超えているので、共振周波数の温度係数(α_f)が大きく、容量変動が大きかった。

【0144】

他方、試料54では、第2のセラミック粉末としての TiO_2 および $SrTiO_3$ のいずれもが添加されていないので、共振周波数の温度係数(α_f)が大きかった。

【0145】

試料42では、第3のセラミック粉末としての $BaZrO_3$ の含有率が2重量%未満、より具体的には、 $BaZrO_3$ が添加されていないので、容量変動が大きかった。他方、

50

試料46では、BaZrO₃の含有率が20重量%を超えているので、比誘電率(ε_r)が高く、容量変動が大きかった。

【0146】

試料47では、第4のセラミック粉末としてのSrZrO₃が添加されていないので、抗折強度が低かった。また、試料48では、SrZrO₃の含有率が2重量%を超えて添加されていないので、抗折強度が低かった。他方、試料53では、SrZrO₃の含有率が20重量%を超えているので、比誘電率(ε_r)が高かった。

【0147】

[実験例2]

実験例2は、第4のセラミック粉末を構成するSrZrO₃の優位性を確認するために実施したものである。より具体的には、実験例2では、この発明の範囲内の試料として、実験例1において作製した試料44を採用し、これを基準として、SrZrO₃の優位性を確認した。そのため、第4のセラミック粉末として、平均粒径0.5μmのSrZrO₃粉末の他、平均粒径0.5μmのAl₂O₃粉末を用意した。

10

【0148】

次に、前掲の表1に示したガラスG33を用い、表4に従って、各試料に係るガラスセラミック組成物を得るため、第1のセラミック粉末とホウケイ酸ガラス粉末と第2のセラミック粉末と第3のセラミック粉末と第4のセラミック粉末とを混合した。

【0149】

【表4】

20

試料 番号	第1のセラミック (Mg ₂ SiO ₄) 量[重量%]	ガラス		第2のセラミック		第3のセラミック (BaZrO ₃) 量[重量%]	第4のセラミック	
		種類	量[重量%]	SrTiO ₃ 量[重量%]	TiO ₂ 量[重量%]		種類[重量%]	量[重量%]
44	69.0	G33	10.0	5.0	1.0	10.0	SrZrO ₃	5.0
61	69.0	G33	10.0	5.0	1.0	10.0	Al ₂ O ₃	5.0
62	64.0	G33	10.0	5.0	1.0	10.0	Al ₂ O ₃	10.0

【0150】

表4および後の表5において、基準となる前掲の表2および表3に示した試料44が再び示されている。他方、試料番号に*を付した試料61および62は、第4のセラミック粉末として、Al₂O₃粉末を用いたもので、この発明の範囲外のガラスセラミック組成物である。

30

【0151】

次に、表4に示した各試料に係るガラスセラミック組成物について、実験例1の場合と同様にして、比誘電率(ε_r)、Qf値、共振周波数の温度係数(τ_f)、絶縁信頼性、容量変化率および抗折強度を評価した。その結果が表5に示されている。

【0152】

【表5】

試料 番号	ε _r	Qf [GHz]	τ _f [ppm・°C ⁻¹]	絶縁 信頼性	容量変化率 [%]	抗折強度 [MPa]
44	8.8	30000	0.1	○	0.00	318
61	8.3	23000	-1.5	×	0.63	310
62	8.4	20000	-2.1	×	1.22	315

40

【0153】

表5に再び示すように、第4のセラミック粉末として、SrZrO₃粉末を用いた、この発明の範囲内の試料44によれば、1000以下の温度で焼成することができ、絶縁信頼性に優れ、容量変動が小さく(容量変化率が0.3%以下)、高いQf値を示し(Qf 10000GHz)、安定したτ_fを示し(τ_f ± 30ppm/°C)、また、高い抗折強度を示している。

【0154】

これに対して、第4のセラミック粉末として、Al₂O₃を用いた試料61および62

50

では、比較的高い抗折強度を示すが、絶縁信頼性が劣っていた。これは、 Al_2O_3 の場合には、その大部分がガラスと反応して、ガラス中に溶け込んでしまい、信頼性の低いガラスを形成してしまうためであると推測される。

【0155】

前述した試料44のように、 $SrZrO_3$ の場合には、これが、フィラーとして含まれる $BaZrO_3$ との間で、固溶体 (Ba, Sr) ZrO_3 を形成し、安定した状態でセラミック中に存在可能である。そのため、 $SrZrO_3$ が添加されない試料(たとえば、実験例1における試料47)と実質的に同等の電気的特性を維持しながら、機械的強度を高めることができていると考えられる。

【0156】

[実験例3]

図1および図2に示したセラミック多層モジュール1に備える多層セラミック基板2を製造するに際し、この発明に係るガラスセラミック組成物を用いて構成される低誘電率のガラスセラミック層3と高誘電体セラミック組成物を用いて構成される高誘電性セラミック層4との間での共焼結性が問題となるが、実験例3では、この共焼結性について調査した。

【0157】

高誘電性セラミック層のための高誘電体セラミック組成物として、表6に示す組成を有するガラスG101、G102およびG103を用意した。他方、表7の「セラミック」の欄に示すセラミック粉末を用意した。

【0158】

【表6】

ガラス 記号	SiO ₂ [重量%]	B ₂ O ₃ [重量%]	RO[重量%]				Li ₂ O [重量%]	ZnO [重量%]
			MgO	CaO	SrO	BaO		
G101	25.0	20.0	25.0	10.0	5.0	0	5.0	10.0
G102	25.0	20.0	25.0	0	15.0	0	5.0	10.0
G103	25.0	20.0	25.0	0	5.0	10.0	5.0	10.0

【0159】

【表7】

試料 番号	セラミック		ガラス	
	種類	量(重量%)	種類	量(重量%)
101	CaZrO ₃	95.0	G101	5.0
102	SrZrO ₃	95.0	G102	5.0
103	BaZrO ₃	95.0	G103	5.0
104	0.15BaO-0.60TiO ₂ -0.25NdO _{3/2}	90.0	G103	10.0
105	0.15BaO-0.60TiO ₂ -0.25SmO _{3/2}	90.0	G103	10.0
106	0.15BaO-0.60TiO ₂ -0.25LaO _{3/2}	90.0	G103	10.0

【0160】

次に、表7に示す組成および配合比に従って、上記セラミック粉末とガラス粉末とを混合し、試料101~106の各々に係る高誘電率のガラスセラミック組成物(以下、「第2のガラスセラミック」と言う。)を得た。

【0161】

次に、表8に示すように、この発明に係る低誘電率のガラスセラミック組成物として、実験例1において作製した試料50に係るガラスセラミック組成物(以下、「第1のガラスセラミック」と言う。)を用い、かつ、これと組み合わせて、試料101~106の各々に係る第2のガラスセラミックを用いながら、第1のガラスセラミックと第2のガラスセラミックとの共焼結性を評価した。

【0162】

より具体的には、第2のガラスセラミックをもって構成される厚み50μmのガラスセラミック層を5層積層したものを挟み込むように、第1のガラスセラミックをもって構成

10

20

30

40

50

される厚み 50 μm のガラスセラミック層を上下に 3 層ずつ積層し、かつ圧着してなる複合積層体を作製し、次いで、これを焼成して、10 mm および 100 mm の 2 種類の共焼結体を得た。そして、各試料の中央断面を研磨により露出させ、金属顕微鏡にて観察し、欠陥（ポア、クラック、剥がれ）の発生有無を評価した。表 8 において、欠陥が発生したものを「x」、欠陥が発生しなかったものを「○」で示した。

【0163】

【表 8】

試料番号	第1のガラスセラミック 試料番号	第2のガラスセラミック 試料番号	共焼結性	
			10mm□	100mm□
201	50	101	○	○
202	50	102	○	○
203	50	103	○	○
204	50	104	○	x
205	50	105	○	x
206	50	106	○	x

10

【0164】

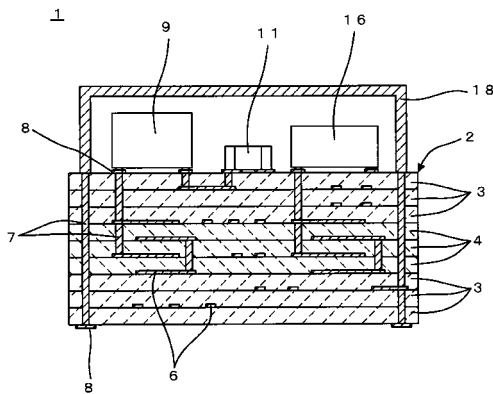
表 8 からわかるように、表 7 に示した組成をそれぞれ有する試料 101 ~ 106 に係る第 2 のガラスセラミックのいずれを用いても、10 mm の共焼結体を得ようとする場合であれば、この発明に係る第 1 のガラスセラミックとの間で良好な共焼結性を示した。

【0165】

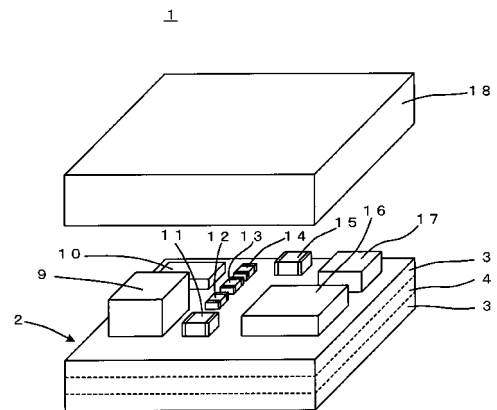
特に、表 7 に示した試料 101 ~ 103 のように、第 2 のガラスセラミックに含まれるセラミックがジルコン酸系であれば、100 mm の共焼結体を得ようとする場合であっても、この発明に係る第 1 のガラスセラミックとの間で良好な共焼結性を示した。

20

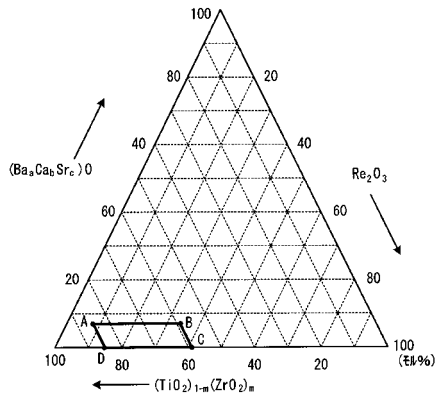
【図 1】



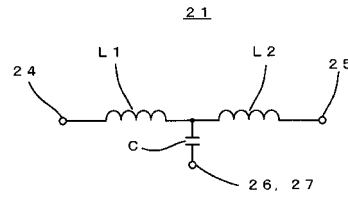
【図 2】



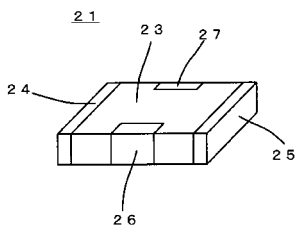
【 図 3 】



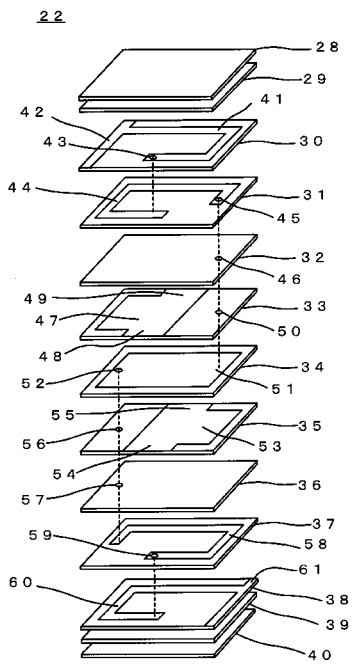
【 図 5 】



【 図 4 】



【 図 6 】



フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2008/018408(WO, A1)

特開2008-037739(JP, A)

特開2001-039765(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 35/00 - 35/84