

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局
(43) 国際公開日
2022年3月17日(17.03.2022)

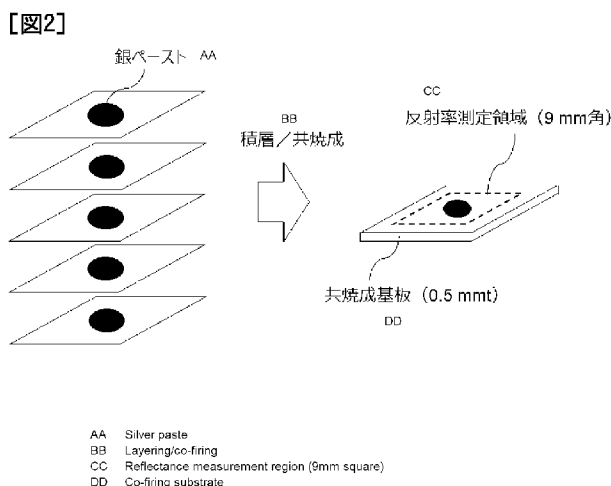


(10) 国際公開番号
WO 2022/054337 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 35/14 (2006.01) C04B 41/88 (2006.01) Nobuhito); 〒2770872 千葉県柏市十余二380番地 岡本硝子株式会社内 Chiba (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/018539 (74) 代理人: 中井 日出海 (NAKAI Hidemi); 〒3000816 茨城県土浦市永国東町31-6 日の出特許&技術コンサルティング事務所 Ibaraki (JP).
- (22) 国際出願日: 2021年5月17日(17.05.2021)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2020-153478 2020年9月14日(14.09.2020) JP
- (71) 出願人: 岡本硝子株式会社 (OKAMOTO GLASS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2770872 千葉県柏市十余二380番地 Chiba (JP).
- (72) 発明者: 佐藤 恵斗 (SATO Keito); 〒2770872 千葉県柏市十余二380番地 岡本硝子株式会社内 Chiba (JP). 武島 延仁 (TAKESHIMA
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) Title: LOW-TEMPERATURE CO-FIRED SUBSTRATE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 低温共焼成基板用組成物



(57) Abstract: [Problem] A LTCC substrate composition which maintains a low dielectric constant k and a high Q value while exhibiting no silver migration and no reactivity with silver, which is the electrode material, when performing the low-temperature co-firing. [Solution] To provide a low-temperature co-fired substrate composition which contains: 83-91 mass% of a $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -based glass powder which contains 40.0-45.0 mass% of CaO , 9.0-20.0 mass% of B_2O_3 and 40.0-46.0 mass% of SiO_2 ; 7.5-14 mass% of two or more types of nanometer-sized SiO_2 powders which have different particle diameters; and 1.5-3 mass% of a β -wollastonite powder as a crystallization agent.

[続葉有]



WO 2022/054337 A1

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 課題として、低い比誘電率 k と高い Q 値を維持しながら、低温共焼成時に電極材料である銀との反応性のない、銀がマイグレーションしないLTC基板用組成物が求められている。解決手段として、40.0~45.0質量%のCaO、9.0~20.0質量%の B_2O_3 、及び40.0~46.0質量%の SiO_2 を含有するCaO- B_2O_3 - SiO_2 系ガラス粉末と、粒径の異なる2種以上のナノメートルサイズの SiO_2 粉末と、結晶化剤としての β -ウォラストナイト粉末とを、それぞれ83~91質量%、7.5~14質量%、及び1.5~3質量%の割合で含む低温共焼成基板用組成物を提供する。

明 細 書

発明の名称：低温共焼成基板用組成物

技術分野

[0001] 本発明は、主として無線通信用小型集積モジュールに用いられる低温共（同時）焼成セラミック（LTCC）基板用組成物に関する。

背景技術

[0002] 携帯電話やスマートフォンを初めとするタブレット端末の普及が急速に進んだ。これら端末の中には多くの回路チップが組み込まれており、特にFront-End Modulesには低温共（同時）焼成セラミック（LTCC: Low Temperature Co-fired Ceramics）基板が広く使用されている。Front-Endとは、利用者に対する表示や操作の受付、他のシステムとの間の入出力など、外部と直接やり取りを行う要素のことを言い、Front-End Modulesとは携帯電話の通信規格の一つであるLTEやWi-Fi, Bluetooth, GPSなどの無線フロントエンド回路にて用いられる各種機能部品を一体化した超小型集積モジュールを言う。LTCC基板は、電子材料に使われるセラミックスの一種であって、セラミック担体構造と導電性抵抗、誘電体材料を1000℃未満の窯で同時に焼成することからこのように呼ばれている。1つの層にコンデンサや抵抗器などを組み込んだものを複数組み合わせることにより電子回路基板として使用される。

[0003] 近年になって、ミリ波と呼ばれる30～300GHzの領域で、高速無線、車体衝突回避レーダー、危険物検知器等のデバイス開発が盛んに行われており、このような高周波通信系に使用されるLTCC基板の需要も高まっている。ミリ波は直進性が極めて高く、情報伝達量も多いことで知られているが、この特性を活かすLTCC基板の材料特性としては、回路の信号減衰が小さいことや、信号の高速伝搬が可能であることが求められている。こういった背景から、LTCC基板に使用される基板材料に求められる要求特性も高く

なっているものである。

- [0004] ここで、高周波領域の信号減衰は、導体損失と誘電損失の和からなるが、1 GHz を超える領域では、LTCC基板材料の誘電損失による信号減衰が支配的となる。一般に誘電体の誘電損失は誘電正接 $\tan \delta$ で表されるが、誘電正接ではなくQ値 ($= 1 / \tan \delta$) で要求される場合も多い。また、信号の伝搬速度 V は、材料の誘電率を k としたとき、 $V \propto k^{-1/2}$ の関係があることが知られている。従って、ミリ波通信の特徴を最大限に活かす（信号の高速伝達を実現する）ためには高Q値（High Q）かつ低誘電率（Low k）である材料が必要となる。
- [0005] ミリ波を初めとする高周波数領域では、LTCC基板としてのガラス材料の誘電損失機構として、ガラスを構成する網目構造が電界により変形し、双極子配向が発生することによる変形損失（Deformation Loss）と、物質を構成する格子が、印加する周波数と共鳴することで発生する振動損失（Vibration Loss）によるものが大きな割合を占める。これらの損失は、一般に周波数に比例して大きくなる。変形及び振動損失は、構造が強固で変形や振動が起きにくい結晶のほうが非晶質であるガラスより小さいことが知られている。この2つの損失を限りなく小さくするためには、硼珪酸ガラスを初めとするHigh Qガラス組成に高純度のフィラーを添加する手法と、High Qを有する結晶材料を結晶化ガラス法により合成する手法が挙げられる。
- [0006] 前者の手法は、例えば引用文献1に開示されている。そこでは、所定のモル比で Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O を含有する低比誘電率で低誘電損失のアルカリ硼珪酸ガラス粉末が開示され、またそのガラス粉末と20～50質量%のセラミックフィラー粉末からなるガラスセラミック誘電体材料及びこれを焼結させてなる焼結体が開示されている。そして、焼結時における軟化流動性が良く、緻密な焼結体が得られやすいことから、前記アルカリ硼珪酸ガラスは、焼結しても結晶が析出しない非晶質のガラスであることが望ましいとしている。

[0007] 後者の手法は、引用文献2に開示されていると思われる。引用文献2の中に、約18から32重量%の B_2O_3 、約42から47重量%の CaO 、および約28から40重量%の SiO_2 の組成を有する $CaO-B_2O_3-SiO_2$ 系からの結晶化ガラスと、少なくとも約60重量%の SiO_2 、約10から35重量%の B_2O_3 、および約6重量%までのアルカリ金属酸化物の組成を有する非結晶ガラスとを含む、非結晶ガラス／ガラスセラミックを提供する、との記載がある。

[0008] 引用文献3には、シリカ粉末と多成分系の硼珪酸ガラス成分を含む固体部を焼結前に含む焼結誘電体材料が開示され、珪灰石やホウ酸カルシウムなどを含む群から選択される1つの結晶性化合物をさらに含む焼結誘電体材料が開示されている。

[0009] これら引用文献に開示された発明の目的とするところは、いずれも1100℃あるいは1000℃以下という低温で焼成が可能で、1GHz以上の高周波領域で低い比誘電率 k と高い Q 値（低い誘電正接 $\tan \delta$ ）を有する共焼成用組成物を提供しようとするものである。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開2004-269289号公報

特許文献2：特開平5-238813号公報

特許文献3：特開2019-108263号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] LTCC基板用組成物としては、背景技術で述べてきたように、低い比誘電率 k と高い Q 値を有するものが探索されてきた。しかし、LTCC基板のもう一つの重要特性として、低温共焼成時に電極材料である銀（Ag）との反応性のないこと、銀がマイグレーションしないこと、及びLTCC基板に反りが発生しないことが挙げられる。

[0012] 引用文献3には、シリカ粉末を添加することなく、ガラス成分のみを焼成した場合、高いQ値及び低いk値を有したが、銀の移動が大きく、LTCC用途において銀導電体と共焼成すると問題を生じ得ると考えられるとし、ガラス成分へのシリカ粉末の添加は、焼成の間、誘電体材料の収縮を調整する能力や誘電体材料中の銀の移動を制御する能力も可能となり得ると記載しているが、その構成や効果については明らかにされていない。

課題を解決するための手段

[0013] 上記従来の課題を解決するために、本発明は、共焼成前の低温共焼成基板用組成物であって、

(A) 83～91質量%の $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ を基本組成とするガラス粉末

(B) 7.5～14質量%の SiO_2 粉末

(C) 1.5～3質量%の β -ウォラストナイト(CaSiO_3)粉末

を含有し、

前記ガラス粉末(A)は、粒径 D_{50} が2.0～3.0 μm であって、組成が40.0～45.0質量%の CaO 、9.0～20.0質量%の B_2O_3 、40.0～46.0質量%の SiO_2 からなり、

前記 SiO_2 粉末(B)は、フィラーであって、次の(1)から(3)の組み合わせのいずれかからなり、

(1) 粒径 D_{50} が10～100nmの粉末10～30質量%と粒径 D_{50} が400～3000nmの粉末70～90質量%

(2) 粒径 D_{50} が100～400nmの粉末60質量%以上と粒径 D_{50} が400～3000nmの粉末40質量%未満

(3) 粒径 D_{50} が10～100nmの粉末4～20質量%と粒径 D_{50} が100～400nmの粉末60～95質量%と粒径 D_{50} が400～3000nmの粉末0～36質量%

前記 β -ウォラストナイト(CaSiO_3)粉末(C)は、フィラーであって、その粒径 D_{50} が2.0～3.0 μm であって、

共焼成前の該低温共焼成基板用組成物と有機バインダーからなるグリーンシートの表面に、電極となる銀ペーストを塗布して共焼成したときに、共焼成後の低温共焼成基板は、2.5GHzにおいて比誘電率 k が6.0以下、かつ Q 値($1/\tan\delta$:誘電正接の逆数)が500以上であって、かつ、波長420nmでの反射率 R_{420} と波長800nmでの反射率 R_{800} の比 R_{420}/R_{800} (百分率)が85%以上であることを特徴とする低温共焼成基板用組成物を提供する。

[0014] 本発明の、共焼成前の低温共焼成基板用組成物は、必須成分として (A) 83~91質量%の $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ を基本組成とするガラス粉末、(B) 7.5~14質量%の SiO_2 粉末、及び(C) 1.5~3質量%の β -ウオラストナイト(CaSiO_3)粉末を含有するが、その他の成分として3質量%未満の ZrO_2 等の化学的安定性の高い酸化物を含んでいてもよい。

[0015] 本発明において、ガラス粉末の濃度は83~91質量%である必要がある。91質量%を超えると比誘電率 k が6.0を超えて大きくなる。一方、83質量%未満の場合は、 SiO_2 粉末の添加量が多くなり、共焼成による焼結性が悪化し、結果として誘電正接 $\tan\delta$ が大きくなって Q 値が500を下回ってしまう。

[0016] ガラス粉末(A)の組成は、40.0~45.0質量%の CaO 、9.0~20.0質量%の B_2O_3 、40.0~46.0質量%の SiO_2 を含有するが、2質量%未満の Al_2O_3 、 ZrO_2 、 MgO 等の化学的安定性の高い酸化物を含んでいてもよい。ガラス粉末の粒径 D_{50} は2.0~3.0 μm である。セラミックチップ部品の小型化に伴い、LTCC基板のシート膜厚も50 μm 以下へ薄膜化しており、共焼成される導電ペーストの膜厚も10 μm 以下が主流となっているが、ガラス粉末の粒径 D_{50} が2.0~3.0 μm より大きいと、共焼成後のLTCC基板の粗さが増大し、共焼成する電極に悪影響を与える。一方、ガラス粉末の粒径 D_{50} が2.0~3.0 μm より小さいと、比表面積が増大し、均一に分散させるためには、有機バインダーの量を増大させる必要があり、積層構造において脱脂不全による不具合が増大するという問

題が発生する。

[0017] ガラス粉末の組成を、上記した範囲に選択した根拠を、表1を用いて説明する。ガラス組成記号の欄に記号でイ、ロ、ハ及びニと記載したものは、本件発明の特許請求の範囲内にあるガラス組成を有するものであって、低比誘電率 k と低誘電正接（高 Q ）を示し、かつ結晶化温度 T_c が高すぎず、ガラス転移点 T_g とある程度の温度差があつて作業性もよい。これに対して、ガラスコード番号が、0G302及び0G303では、 SiO_2 濃度が40.0質量%より低く、 B_2O_3 濃度が20.0質量%より高いものであって、誘電正接（ $\tan \delta$ ）が本発明の目標とする値である0.002以下（ Q 値が500以上）という条件を満たしていない。ガラスコード番号0G305は、 CaO 濃度が40質量%を若干下回るものであるが、 $\tan \delta$ が許容限界に近いことに加え、結晶化温度 T_c がやや高くなる（890℃）という問題が生ずる。逆に、 SiO_2 濃度が40質量%より低く、 CaO 濃度が45質量%より高い0G307では、 $\tan \delta$ や結晶化温度は問題ないが、焼成時に表面にガラス層を形成し、焼成セッター（焼成に使用される棚板・敷板状のセラミック耐火物）への融着が発生させる等の製造上の問題が発生する。 B_2O_3 濃度が9.0質量%より低い0G310、0G311、0G315及び0G320では、結晶化度が高くなり結晶化に伴う収縮が大きく、残存ガラス相が少なくなることと相まって、銀電極の収縮挙動との乖離が大きくなり、LTCC基板に大きな反りが発生してしまう。 CaO 濃度が40質量%より低い0G322では、比誘電率が4.5と小さい値であるが、 β -ウォラストナイトが析出しているにもかかわらず比誘電率が低くなるのは焼結性が良くない（空孔が多数存在している）ためである。この点は電子顕微鏡写真でも確認されている。 SiO_2 濃度が46.0質量%より多く、 B_2O_3 濃度が9.0質量%より少ない0G315及び0G320では、残存ガラス相が少なくなつて、結晶化に伴う収縮が大きくなり、反りが発生してしまう。また、 SiO_2 濃度が46.0質量%より多く、 CaO 濃度が40.0質量%より少ない場合には、得られるガラスは失透してしまうため、表1には掲載していない。

[0018] [表1]

ガラス組成記号	イ	ロ	ハ	ニ	OG302	OG303	OG305	OG307	OG310	OG311	OG315	OG320	OG322
ガラスコード番号	OG301	OG325	OG323	OG326	OG302	OG303	OG305	OG307	OG310	OG311	OG315	OG320	OG322
SiO ₂	45.65	43.47	40.12	43.74	39.81	34.17	42.70	35.33	46.18	45.03	48.66	48.17	42.94
CaO	42.60	43.47	40.12	43.74	37.14	31.89	39.84	47.12	47.87	42.03	45.40	44.96	37.30
B ₂ O ₃	11.75	11.61	18.42	11.67	23.05	33.94	17.46	17.55	5.95	8.70	5.94	5.88	18.42
Al ₂ O ₃	0.00	0.61	0.57	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.24	0.00	0.98	0.57
ZrO ₂	0.00	0.64	0.59	0.65	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.59
MgO	0.00	0.20	0.18	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.18
ガラス転移点T _g	680	675	660	670	670	660	670	660	705	685	690	700	660
軟化点T _s	780	770	755	770	-	865	785	760	820	810	795	810	860
結晶化温度T _c	850	830	855	815	890	925	890	800	840	875	820	850	895
比誘電率k	6.2	6.4	6.7	6.5	3.9	6.7	6.4	6.6	6.5	7.6	6.4	6.4	4.5
誘電正接 (tanδ)	0.0003	0.0011	0.0018	0.0006	0.0330	0.0260	0.0019	0.0008	0.0003	0.0031	0.0004	0.0008	0.0014

[0019] 本発明においては、フィラーである β -ウォラストナイト粉末を結晶化剤として用い、前段落で選択したイ、ロ、ハまたはニの組成からなる $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスから β -ウォラストナイト結晶を主結晶相として析出させる。なお、一部 CaB_2O_4 結晶が副結晶相として析出することもある。 α -ウォラストナイトより β -ウォラストナイトが好ましい理由は比誘電率 k 値が低いことによる。 β -ウォラストナイト粉末が結晶核として働くために添加する β -ウォラストナイト粉末の量としては、1.5～3.0質量%もあれば十分である。これより少ないと結晶化効果が小さくなり、これより多くても効果は変わらない。また、 β -ウォラストナイト粉末の粒径 D_{50} はガラス粉末Aの粒径 D_{50} と同程度の2.0～3.0 μm であるのが適当である。

[0020] 本発明においては、フィラーである SiO_2 粉末は、比誘電率 k を低下させるために用いる。さらに、一部の SiO_2 粉末は結晶析出後に残存する B_2O_3 リッチなガラス相に取り込まれ、また一部の SiO_2 粉末は B_2O_3 リッチな残存ガラス相を取り囲むことにより、銀電極との相互作用を抑え、銀のマイグレーションによる電極の劣化を抑えることができる。そして、このような SiO_2 粉末の機能を発揮させるため、粒径範囲の異なる2種以上のナノメートルサイズの SiO_2 粉末を用いることが必須であることが見いだされたのである。

[0021] 添加する SiO_2 粉末の量としては、7.5～14質量%である必要がある。7.5質量%を下回ると比誘電率 k が6.0を上回るようになり、また以下で説明する銀電極の黄変が顕著になり R_{420}/R_{800} が85%未満となる。一方、14質量%を超えると、共焼成における焼結性の悪化をきたし、 $\tan\delta$ が増大してしまう(Q値が500を下回る)。

[0022] SiO_2 粉末の粒径は、一実施態様においては、粒径 D_{50} が10～100nmの粉末10～30質量%と粒径 D_{50} が400～3000nmの粉末70～90質量%からなるものが好適であり、他の実施態様においては、粒径 D_{50} が100～400nmの粉末60質量%以上と粒径 D_{50} が400～3000nmの粉末40質量%未満からなるものが好適であり、さらに他の実施態様において

は、粒径 D_{50} が10～100nmの粉末4～20質量%と粒径 D_{50} が100～400nmの粉末60～95質量%と粒径 D_{50} が400～3000nmの粉末0～36質量%からなるものが好適である。これらの範囲外にある場合は、低 k 値と高 Q 値を維持しながら、銀電極との相互作用を抑え、銀のマイグレーションによる電極の劣化を抑えることが困難になる。

[0023] 銀電極と残存ガラス相との相互作用や、残存ガラス相への銀のマイグレーションは、共焼成後のLTCC基板の反射率を測定することで評価することができる。これは残存ガラス相に移動した銀原子はコロイド粒子になっており、銀コロイドに特有の選択吸収が波長420nm付近で発生し、黄変として観察されるからである。従って、銀コロイド粒子の影響のない波長800nmでの反射率 R_{800} と銀コロイド粒子による吸収で反射率が低下した420nmでの反射率 R_{420} の比 R_{420}/R_{800} を測定することにより、黄変の程度から、銀原子の残存ガラス相への移動量を相対評価することができる。

[0024] 本発明の構成とすることにより、共焼成前の該低温共焼成基板用組成物と有機バインダーからなるグリーンシートの表面に、電極となる銀ペーストを塗布して共焼成したときに、共焼成後のLTCC基板は、2.5GHzにおいて比誘電率 k が6.0以下、かつ Q 値($1/\tan\delta$:誘電正接の逆数)が500以上であって、かつ、波長420nmでの反射率 R_{420} と波長800nmでの反射率 R_{800} の比 R_{420}/R_{800} (百分率)が85%以上とすることが可能となる。

発明の効果

[0025] 本発明の低温共焼成基板用組成物によれば、 β -ウォラストナイト粉末が、 $CaO-B_2O_3-SiO_2$ 系ガラス中への β -ウォラストナイト結晶の析出を促進し、結晶析出後の B_2O_3 リッチな残存ガラス相に、 SiO_2 粉末が取り込まれ、さらには残存ガラス相の周りを SiO_2 粉末が取り囲む構造となるので、 B_2O_3 リッチな残存ガラス相と銀電極との相互作用や B_2O_3 リッチな残存ガラス相への銀のマイグレーションを抑えることができる。結果として、低い k 値と高い Q 値を維持しながら、銀電極の黄変のない(銀電極の劣化の

ない) LTCC基板を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0026] [図1]本発明の低温共焼成基板用組成物を焼成するときの温度プロファイルを示したものである。

[図2] R_{420}/R_{800} を測定する検体と測定位置を示す概略図である。

[図3]本発明の実施例12と比較例19の R_{420}/R_{800} を求めた反射率プロファイルを示したものである。

[図4]本発明の低温共焼成基板用組成物の焼成後のX線回折プロファイルの一例(実施例12)である。

[図5]共焼成後の表面状態(β -ウオラストナイト粉末添加の効果と2種類以上のナノSiO₂粉末の添加の効果)を示す電子顕微鏡写真である。

発明を実施するための形態

[0027] (ガラス組成のスクリーニング)

本発明の実施に先立ち、本発明に用いるのに好適なガラス組成を決定するためのガラス組成スクリーニングを行った。まず、ガラス粉末から(SiO₂粉末及び β -ウオラストナイトを加えることなく)下記に示したのと同じ方法でグリーンシートを作製し、図1に示した温度プロファイルで焼成することにより焼成後の基板を得た。焼成後の基板の比誘電率 k 、及び $\tan \delta$ (Q値)測定した。その結果が表1にまとめられている。そして、段落[0017]に記載した理由から、ガラス粉末Aとしてガラス組成記号イ、ロ、ハ及びニを選択した。

実施例

[0028] (ガラス粉末Aの作成)

原料として、SiO₂、CaCO₃、B₂O₃またはH₃BO₃、Al(OH)₃またはAl₂O₃、ZrO₂、MgCO₃を表1中のイ、ロ、ハまたはニに示す酸化物比率(質量%)となるように混合した原料バッチを白金坩堝に充填し、電気炉内で1450℃~1500℃、60~180分の条件で熔融した後、熔融物を水中に流し出して冷却/乾燥することで、それぞれ表1中のイ、ロ

、ハまたはニに示す組成のガラスを得た。得られたガラスを目開き4 mmの篩を用いて分級した。上記篩を通過したガラスを、粒径 D_{50} が2.0~3.0 μm となるように粉碎条件を調整した媒体攪拌型分級機内蔵超微粉粉碎機によって粉碎および分級を行い、それぞれ表3中に記載した粒径 D_{50} を有するガラス粉末Aを得た。粒径 D_{50} は、粒度分布測定機を用いて、レーザー回折法（株式会社堀場製作所製/LA-950V2）により測定した。測定結果を表3に示した。

[0029] (SiO₂粉末Bの準備)

SiO₂粉末Bについて、10~100 nmの粉末として、日本アエロジル株式会社製のAEROSIL（登録商標）R805を、100~400 nmの粉末として、株式会社アドマテックス製のSO-C1を、400~3000 nmの粉末として、株式会社アドマテックス製のSO-C2または株式会社龍森製のFuselex/Xを用いた。それぞれの粒径のSiO₂粉末の配合割合を表3に示した。

[0030] (β -ウオラストナイト粉末Cの準備)

市販の β -ウオラストナイト結晶粉末を、粒径 D_{50} が2.0~3.0 μm となるように粉碎時間を調整しながら、乾式ボールミルで粉碎し、目開き100 μm の篩を用いて分級して、粒径 D_{50} が2.4 μm の β -ウオラストナイト粉末を得た。

[0031] (低温共焼成基板用グリーンシートの作成)

表3に示す比率（質量%）となるように組成物原料A、B、Cをそれぞれ秤量し、表2に示す構成（質量%）の有機バインダーと共にアルミナボールを備えた樹脂製ポット中で16~24時間混合し、グリーンシート前駆体スラリーを得た。前記スラリー中の有機バインダー量は、46~49質量%とした。得られたスラリーをロータリーポンプで減圧脱泡し、コンマダイレクト法によって、ギャップ約0.35 mmとして製膜を行い、60℃、95℃、100℃にそれぞれ設定した乾燥ゾーンを各3分間通過させて、約0.12 mm厚のグリーンシートを得た。

[0032] [表2]

成分	濃度 (質量%)
シクロヘキサノン	48.61
エタノール	32.41
可塑剤	6.40
分散剤	0.85
ポリビニルブチラール	11.73

[0033] (比誘電率の測定)

得られたグリーンシートを、日機装株式会社製温水ラミネータ/WL 28-45-200を用いて、水温70℃、圧力20.7MPaの条件で10分間静水圧をかけて40層積層し、図1に示す温度プログラムに沿って焼成して低温焼成基板を得た。ここで、450℃までの昇温速度は1℃/minで、450℃で2hrsキープすることにより脱バインダー処理を行った。その後、850℃まで2hrsで昇温し、850℃で15minキープすることにより結晶化処理を行った。なお、焼成には株式会社モトヤマ製のマッフル炉を使用し、約100L/minのエアを導入して焼成を行った。得られた低温焼成基板を約3×4×30mmの形状となるように加工し、撮動方式空洞共振器法により、比誘電率 k および誘電正接($\tan \delta$)を測定した。Q値は $Q = 1 / \tan \delta$ として算出した。尚、誘電特性の測定は、キーコム製比誘電率/誘電正接測定システム(TMR-2A)を用いた。測定結果を表3に示した。

[0034] (R_{420} / R_{800} の測定)

得られたグリーンシートを22×22mmに切断し、シート中央にスクリーン印刷により直径8mmの銀ペーストを塗布した。塗布した銀ペーストが重なるようにグリーンシートを5層積層させ、これを共焼成し、測定検体を得た(図2)。得られた検体の銀電極上を日本分光株式会社製分光光度計/V-750により200~800nmの範囲の反射率測定を行い、その420

n mおよび800 n mの反射率の値から、 R_{420}/R_{800} を算出した(図3)。算出結果を表3に示した。図3からわかるように、実施例12では、420 n mでの反射率の低下は観察されず R_{420}/R_{800} は88.6%であるのに対して、比較例19では、420 nmで銀コロイドに起因する反射率の低下が観察され、 R_{420}/R_{800} は75.2%まで低下していることがわかった。なお、塗布する銀ペーストとして、株式会社ノリタケカンパニーリミテド製の銀ペーストを用いた。

[0035] (析出結晶相の同定)

焼成した低温焼成基板を、アルミナ磁性乳鉢で粉碎し、マルバーンパナリティカル製X線回折装置/X'Pert PROを用いて15~35度の範囲で測定を行い、ピーク位置から結晶相の同定を行った。同定結果の一例(実施例12)を図4に示す。同定結果からは、主結晶相として β -ウォラストナイトが、副結晶相として CaB_2O_4 相が検出された。

[0036] 以上実施例の測定結果のまとめを表3に示す。3種類のナノメートルサイズの SiO_2 粉末のうち、少なくとも2種以上を特許請求の範囲に記載の割合で添加した場合には、低k値と高Q値を維持しつつ、 B_2O_3 リッチな残存ガラス相と銀電極との相互作用や B_2O_3 リッチな残存ガラス相への銀のマイグレーションを抑えることができる(R_{420}/R_{800} が、85.0%以上が達成される)ことがわかった。

[0037]

[表3]

実施例		1	2	3	4	5	6	7	
ガラス粉末 A	質量%	87.30	87.22	87.22	85.48	84.60	87.22	87.22	
SiO ₂ 粉末 B		9.70	10.78	10.78	12.56	13.46	10.78	10.78	
β-ウオラストナイト粉末 C		3.00	2.00	2.00	1.96	1.94	2.00	2.00	
他の添加物		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
ガラス粉末Aの粒径D ₅₀	μm	2.0	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	
ガラス粉末Aのガラス組成	記号	イ	ロ	ロ	ロ	ロ	ロ	ロ	
SiO ₂ 粉末B (粒径1)	10~100 nm	25.00	18.18	27.27	15.92	22.29	0.00	0.00	
SiO ₂ 粉末B (粒径2)	100~400 nm	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	63.64	81.82	
SiO ₂ 粉末B (粒径3)	400~3000 nm	75.00	81.82	72.73	84.08	77.71	36.36	18.18	
β-ウオラストナイト粉末Cの粒径D ₅₀	μm	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	
主結晶相 (ウオラストナイト)	α or β	β	β	β	β	β	β	β	
比誘電率 k	at 2.5 GHz	5.72	5.93	5.82	5.81	5.59	5.88	5.90	
tanδ		0.0008	0.0009	0.0011	0.0012	0.0015	0.0009	0.0012	
Q値 (1/tan δ)		1250	1111	909	833	667	1111	833	
R ₄₂₀ /R ₈₀₀ (%)		88.3	86.4	85.6	87.4	87.6	85.6	89.3	
実施例		8	9	10	11	12	13	14	15
ガラス粉末 A	質量%	87.22	87.22	87.22	86.55	90.16	90.16	90.16	88.20
SiO ₂ 粉末 B		10.78	10.78	10.78	8.56	7.84	7.84	7.84	9.80
β-ウオラストナイト粉末 C		2.00	2.00	2.00	1.98	2.00	2.00	2.00	2.00
他の添加物 (ZrO ₂)		0.00	0.00	0.00	2.91	0.00	0.00	0.00	0.00
ガラス粉末Aの粒径D ₅₀	μm	2.2	2.2	2.2	2.3	2.3	2.3	2.3	2.2
ガラス粉末Aのガラス組成	記号	ロ	ロ	ロ	ハ	ハ	ハ	ハ	ニ
SiO ₂ 粉末B (粒径1)	10~100 nm	4.55	9.09	13.64	11.68	6.25	12.50	18.75	30.00
SiO ₂ 粉末B (粒径2)	100~400 nm	63.64	63.64	63.64	0.00	93.75	87.50	81.25	0.00
SiO ₂ 粉末B (粒径3)	400~3000 nm	31.82	27.27	22.73	88.32	0.00	0.00	0.00	70.00
β-ウオラストナイト粉末Cの粒径D ₅₀	μm	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
主結晶相 (ウオラストナイト)	α or β	β	β	β	β	β	β	β	β
比誘電率 k	at 2.5 GHz	5.87	5.85	5.73	5.88	5.89	5.72	5.54	5.59
tanδ		0.0010	0.0013	0.0017	0.0009	0.0010	0.0011	0.0015	0.0009
Q値 (1/tan δ)		1000	769	588	1111	1000	909	667	1111
R ₄₂₀ /R ₈₀₀ (%)		85.2	89.6	89.1	87.1	88.6	88.2	90.6	86.9

[0038] (比較例)

比較例を表4に示す。比較例1、6及び18については、ガラス粉末A、SiO₂粉末B及びβ-ウオラストナイト粉末Cの濃度が特許請求の範囲を外れたものであり、それ以外は、SiO₂粉末Bの粒径範囲とその粒径範囲のSiO₂粉末の含有量が特許請求の範囲を外れたものである。比較例9と比較例18はQ値が目標値である500に達していない。それ以外の比較例すべてにおいては、R₄₂₀/R₈₀₀が85%未満となっており、顕著な黄変が発生している。

[0039] 実施例及び比較例の結果から、粒径が細かいSiO₂粉末は比表面積が大きく、残存するB₂O₃リッチなガラス相を多く引き付け、結果として銀のB₂O₃リッチなガラス相へのマイグレーションを抑制しR₄₂₀/R₈₀₀が大きくなるものの、細かいSiO₂粉末が多くなりすぎると焼結後の構造が疎となり、tanδが増大してしまう（比較例9）。逆に粒径が粗いSiO₂粉末は焼結後の構造が比較的密となり、tanδを低く留めることができるものの、粗いSiO₂粉末が多くなると銀のB₂O₃リッチなガラス相へのマイグレーション抑制効果が乏しくR₄₂₀/R₈₀₀が小さくなってしまう（比較例7及び14）。結果として、3種類のナノメートルサイズのSiO₂粉末のうち、少なくとも2種以上を特許請求の範囲に記載の割合で添加した場合のみ、比誘電率は6.0以下、tanδは0.002以下（Q値が500以上）を維持しつつ、B₂O₃リッチな残存ガラス相と銀電極との相互作用やB₂O₃リッチな残存ガラス相への銀のマイグレーションを抑えることができた。

[0040]

[表4]

比較例		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
ガラス粉末 A	質量%	100.00	90.16	88.20	87.22	86.24	82.32	87.22	87.22	87.22	86.35	
SiO ₂ 粉末 B		0.00	7.84	9.80	10.78	11.76	15.68	10.78	10.78	10.78	11.67	
β-ウオラストナイト粉末 C		0.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	1.98
他の添加物		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ガラス粉末Aの粒径D ₅₀	μm	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	
ガラス粉末Aのガラス組成	記号	□	□	□	□	□	□	□	□	□	□	
SiO ₂ 粉末 (粒径1)	10~100 nm	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.55	9.09	63.64	8.57	
SiO ₂ 粉末 (粒径2)	100~400 nm	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
SiO ₂ 粉末 (粒径3)	400~3000 nm	0.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	95.45	90.91	36.36	91.43	
β-ウオラストナイト粉末 CのD ₅₀	μm	-	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	
主結晶相 (ウオラストナイト)	α or β	α	β	β	β	β	β	β	β	β	β	
比誘電率 k	at 2.5 GHz	6.40	6.18	5.96	5.93	5.84	5.60	5.92	5.90	5.24	5.95	
tanδ		0.0011	0.0008	0.0009	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	0.0023	0.0009	
Q値 (1/tan δ)		909	1250	1111	1250	1250	1250	1250	1250	435	1111	
R ₄₂₀ /R ₈₀₀ (%)		76.8	77.9	78.9	79.3	82.6	84.5	80.4	84.1	87.4	81.5	
比較例		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
ガラス粉末 A	質量%	87.22	87.22	87.22	86.35	85.48	87.42	86.98	81.30	90.16	90.16	88.20
SiO ₂ 粉末 B		10.78	10.78	10.78	11.67	12.56	7.64	8.10	14.11	7.84	7.84	9.80
β-ウオラストナイト粉末 C		2.00	2.00	2.00	1.98	1.96	2.00	1.99	1.86	2.00	2.00	2.00
他の添加物 (ZrO ₂)		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.94	2.93	2.73	0.00	0.00	0.00
ガラス粉末Aの粒径D ₅₀	μm	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.3	2.3	2.2	2.3	2.2
ガラス粉末Aのガラス組成	記号	□	□	□	□	□	ハ	ハ	ハ	ハ	ハ	ニ
SiO ₂ 粉末 (粒径1)	10~100 nm	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	6.17	49.61	0.00	0.00	0.00
SiO ₂ 粉末 (粒径2)	100~400 nm	18.18	36.36	54.55	8.57	15.92	0.00	0.00	0.00	0.00	50.00	0.00
SiO ₂ 粉末 (粒径3)	400~3000 nm	81.82	63.64	45.45	91.43	84.08	100.00	93.83	50.39	100.00	50.00	100.00
β-ウオラストナイト粉末 CのD ₅₀	μm	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
主結晶相 (ウオラストナイト)	α or β	β	β	β	β	β	β	β	β	β	β	β
比誘電率 k	at 2.5 GHz	5.95	5.99	5.88	5.94	5.84	5.93	5.91	4.19	5.96	5.79	5.94
tanδ		0.0008	0.0008	0.0009	0.0008	0.0008	0.0008	0.0009	0.0028	0.0007	0.0008	0.0005
Q値 (1/tan δ)		1250	1250	1111	1250	1250	1250	1111	357	1429	1250	2000
R ₄₂₀ /R ₈₀₀ (%)		80.8	82.3	82.7	78.4	82.7	79.5	81.6	91.3	75.2	80.2	82.6

[0041] 最後に、共焼成後のL T C C基板の表面状態を電子顕微鏡写真で観察した結果をもとに、本発明の効果を確認した(図5)。ガラス粉末のみを含有し、SiO₂粉末もβ-ウオラストナイト粉末も含まないもの(比較例1)を共焼成した場合、表面にはB₂O₃リッチなガラス相の浮きが粒状に密に存在することがわかる。このような場合、B₂O₃リッチなガラス相への銀のマイグレーションが顕著になりR₄₂₀/R₈₀₀が低下するばかりでなく、電極の断線やショートが発生してしまう。次に、比較例1にβ-ウオラストナイト粉末を添加したのでは、B₂O₃リッチなガラスの浮きは小さくなるものの完全にはなくなる。次に、β-ウオラストナイトに加えて、粒径の異なる2種以上

のナノメートルサイズの SiO_2 粉末を添加した場合（実施例14）、 B_2O_3 リッチなガラス相の浮きは完全に消失し、緻密で平滑な表面になっていることが確認された。

請求の範囲

[請求項1]

共焼成前の低温共焼成基板用組成物であって、

(A) 83～91質量%の $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ を基本組成とするガラス粉末

(B) 7.5～14質量%の SiO_2 粉末

(C) 1.5～3質量%の β -ウオラストナイト (CaSiO_3) 粉末

を含有し、

前記ガラス粉末 (A) は、粒径 D_{50} が2.0～3.0 μm であって、組成が40.0～45.0質量%の CaO 、9.0～20.0質量%の B_2O_3 、及び40.0～46.0質量%の SiO_2 を含有し、

前記 SiO_2 粉末 (B) は、フィラーであって、次の(1)から(3)の組み合わせのいずれかからなり、

(1) 粒径 D_{50} が10～100nmの粉末10～30質量%と粒径 D_{50} が400～3000nmの粉末70～90質量%

(2) 粒径 D_{50} が100～400nmの粉末60質量%以上と粒径 D_{50} が400～3000nmの粉末40質量%未満

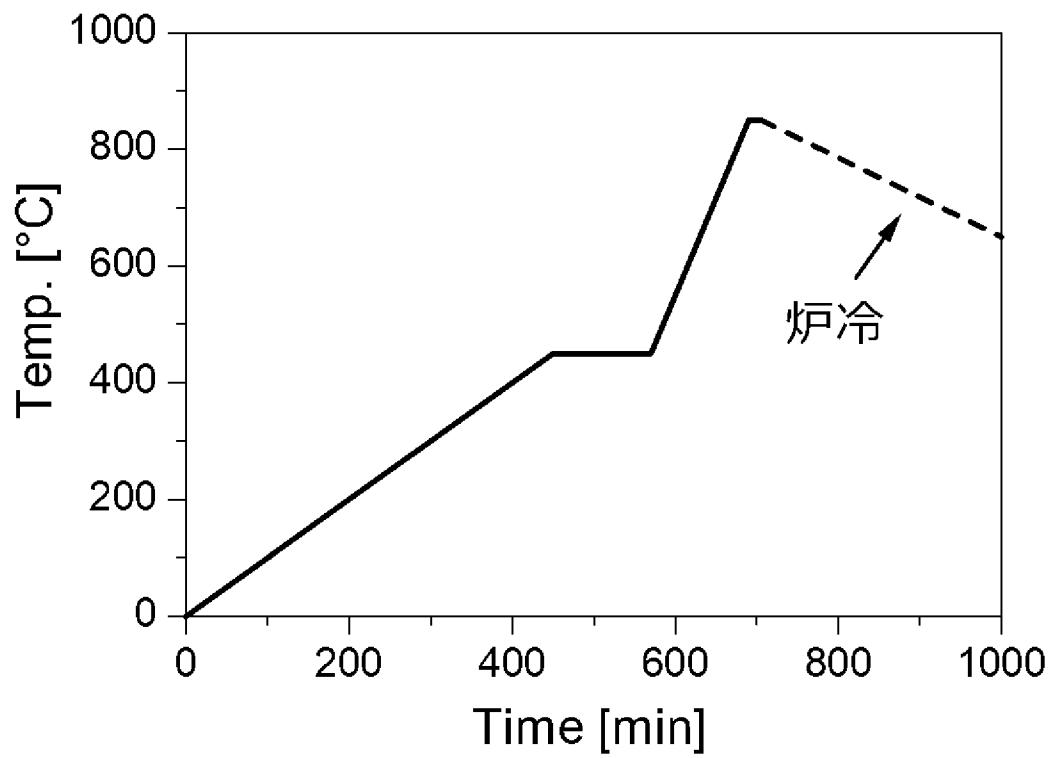
(3) 粒径 D_{50} が10～100nmの粉末4～20質量%と粒径 D_{50} が100～400nmの粉末60～95質量%と粒径 D_{50} が400～3000nmの粉末0～36質量%

前記 β -ウオラストナイト (CaSiO_3) 粉末 (C) は、フィラーであって、その粒径 D_{50} が2.0～3.0 μm であって、

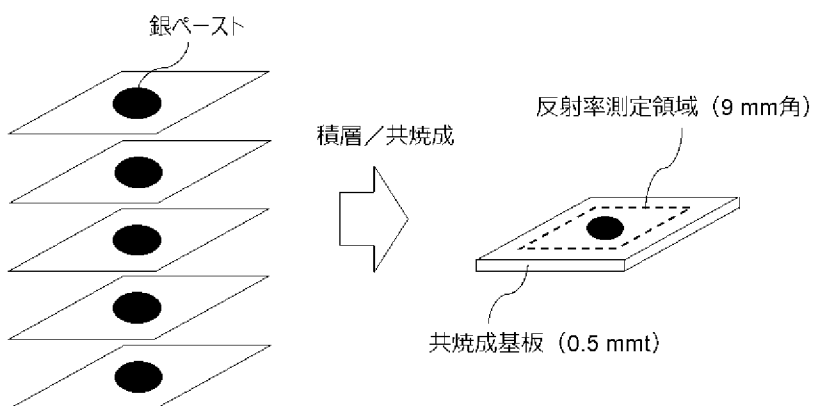
共焼成前の該低温共焼成基板用組成物と有機バインダーからなるグリーンシートの表面に、電極となる銀ペーストを塗布して共焼成したときに、共焼成後の低温共焼成基板は、2.5GHzにおいて比誘電率 k が6.0以下、かつ Q 値 ($1/\tan\delta$: 誘電正接の逆数) が500以上であって、かつ、波長420nmでの反射率 R_{420} と波長800nmでの反射率 R_{800} の比 R_{420}/R_{800} (百分率) が85%以上であるこ

とを特徴とする低温共焼成基板用組成物。

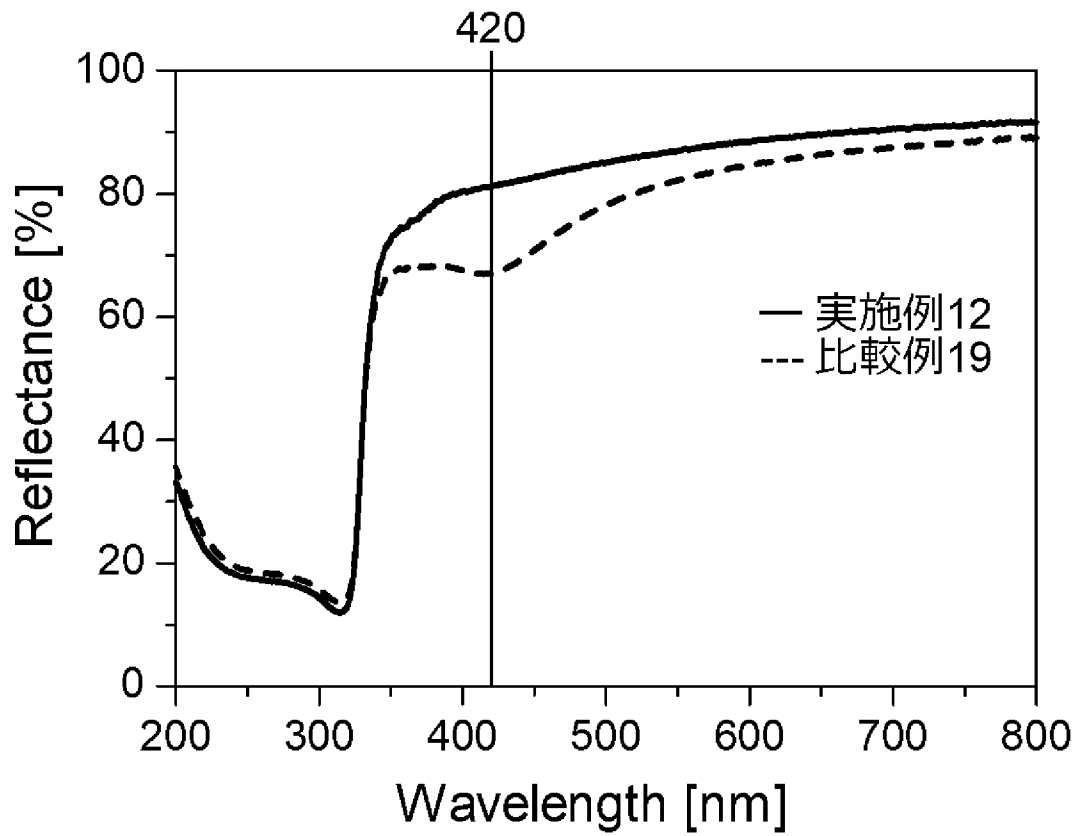
[図1]



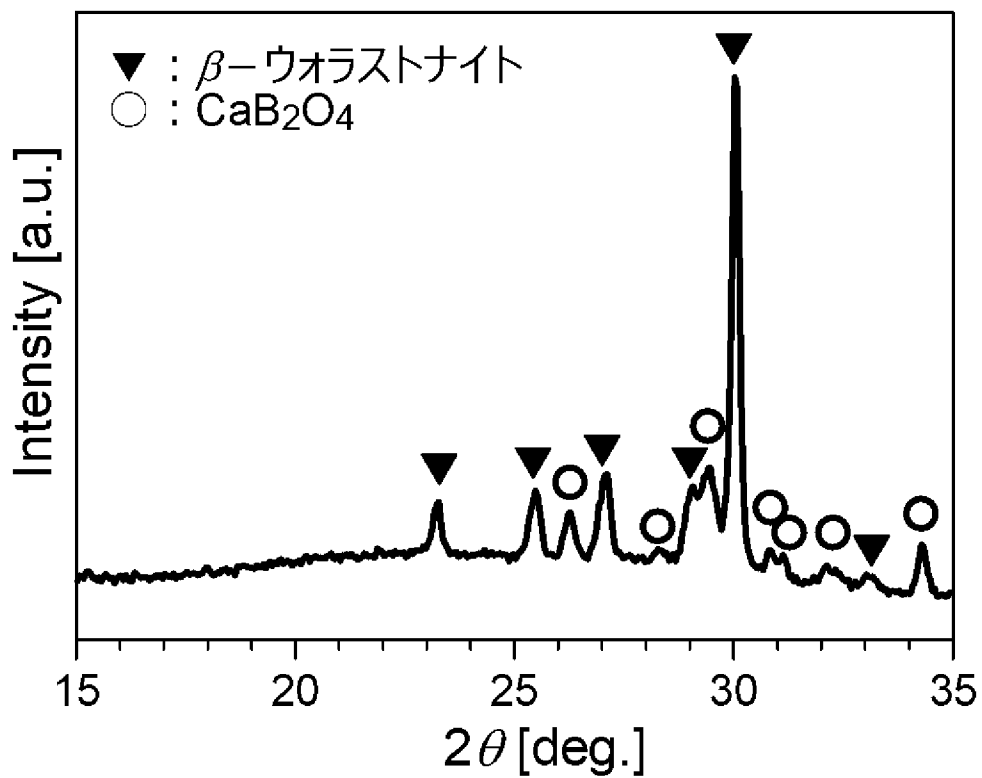
[図2]



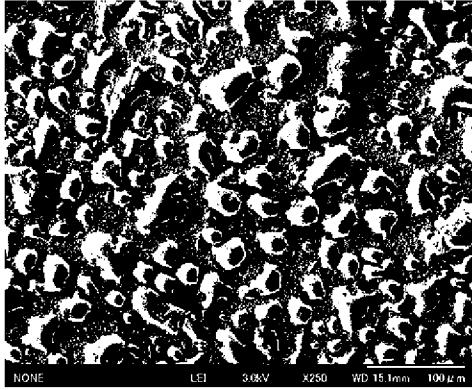
[図3]



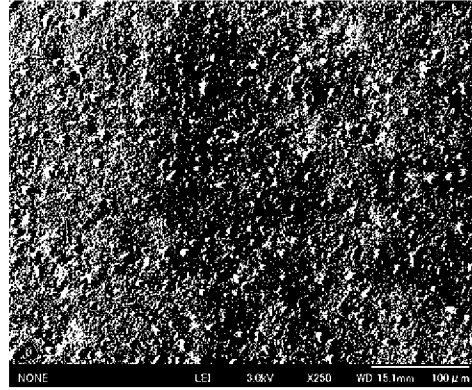
[図4]



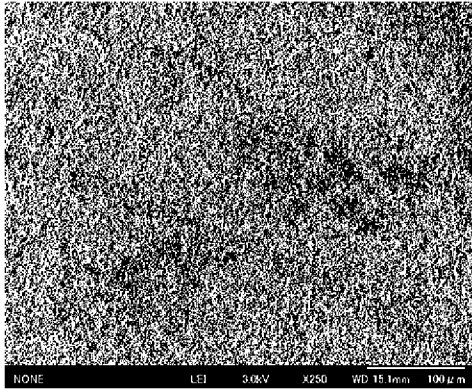
[図5]



【図5-1】β-ウオラストナイト粉末未添加なし



【図5-2】β-ウオラストナイト粉末未添加



【図5-3】β-ウオラストナイト粉末およびナノシリカフィラー添加

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/018539

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B 35/14(2006.01) i; C04B 41/88 (2006.01) i
 FI: C04B35/14; C04B41/88 A

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C04B35/14; C04B41/88

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-308646 A (SATO, Masatoshi) 23 October 2002 (2002-10-23) entire text, all drawings	1
A	JP 7-48171 A (YAMAMURA GLASS CO., LTD.) 21 February 1995 (1995-02-21) entire text, all drawings	1
A	JP 5-238813 A (FERRO CORPORATION) 17 September 1993 (1993-09-17) entire text, all drawings	1
A	US 2018/0016192 A1 (SHENZHEN SUNLORD ELECTRONICS CO., LTD.) 18 January 2018 (2018-01-18) whole document, whole drawing	1

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
 02 July 2021 (02.07.2021)

Date of mailing of the international search report
 13 July 2021 (13.07.2021)

Name and mailing address of the ISA/
 Japan Patent Office
 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
 Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

 Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/018539

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2002-308646 A	23 Oct. 2002	(Family: none)	
JP 7-48171 A	21 Feb. 1995	US 5468694 A whole document, whole drawing	
JP 5-238813 A	17 Sep. 1993	(Family: none)	
US 2018/0016192 A1	18 Jan. 2018	WO 2018/010633 A1 CN 106187141 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C04B 35/14(2006.01)i; C04B 41/88(2006.01)i FI: C04B35/14; C04B41/88 A		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C04B35/14; C04B41/88 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2021年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2021年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2021年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2002-308646 A (佐藤 昌利) 23.10.2002 (2002 - 10 - 23) 全文, 全図	1
A	JP 7-48171 A (山村硝子株式会社) 21.02.1995 (1995 - 02 - 21) 全文, 全図	1
A	JP 5-238813 A (フェロー コーポレーション) 17.09.1993 (1993 - 09 - 17) 全文, 全図	1
A	US 2018/0016192 A1 (SHENZHEN SUNLORD ELECTRONICS CO., LTD.) 18.01.2018 (2018 - 01 - 18) whole document, whole drawing	1
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 02.07.2021	国際調査報告の発送日 13.07.2021	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 田中 永一 4T 9539 電話番号 03-3581-1101 内線 3465	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/018539

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2002-308646 A	23.10.2002	(ファミリーなし)	
JP 7-48171 A	21.02.1995	US 5468694 A whole document, whole drawing	
JP 5-238813 A	17.09.1993	(ファミリーなし)	
US 2018/0016192 A1	18.01.2018	WO 2018/010633 A1 CN 106187141 A	