



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년02월05일
(11) 등록번호 10-2633693
(24) 등록일자 2024년01월31일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03C 10/00 (2006.01) C03C 3/089 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C03C 10/0054 (2013.01)
C03C 3/089 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2022-7034349
- (22) 출원일자(국제) 2021년05월17일
심사청구일자 2022년10월04일
- (85) 번역문제출일자 2022년10월04일
- (65) 공개번호 10-2022-0149598
- (43) 공개일자 2022년11월08일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2021/018539
- (87) 국제공개번호 WO 2022/054337
국제공개일자 2022년03월17일
- (30) 우선권주장
JP-P-2020-153478 2020년09월14일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
JP05238813 A
(뒷면에 계속)

- (73) 특허권자
오카모토 가라스 가부시키키가이샤
일본 2770872 치바켄 카시와시 토요후타 380반치
- (72) 발명자
사토 케이토
일본 2770872 치바켄 카시와시 토요후타 380반치
오카모토 가라스 가부시키키가이샤 내
타케시마 노부히토
일본 2770872 치바켄 카시와시 토요후타 380반치
오카모토 가라스 가부시키키가이샤 내
- (74) 대리인
전종학

전체 청구항 수 : 총 1 항

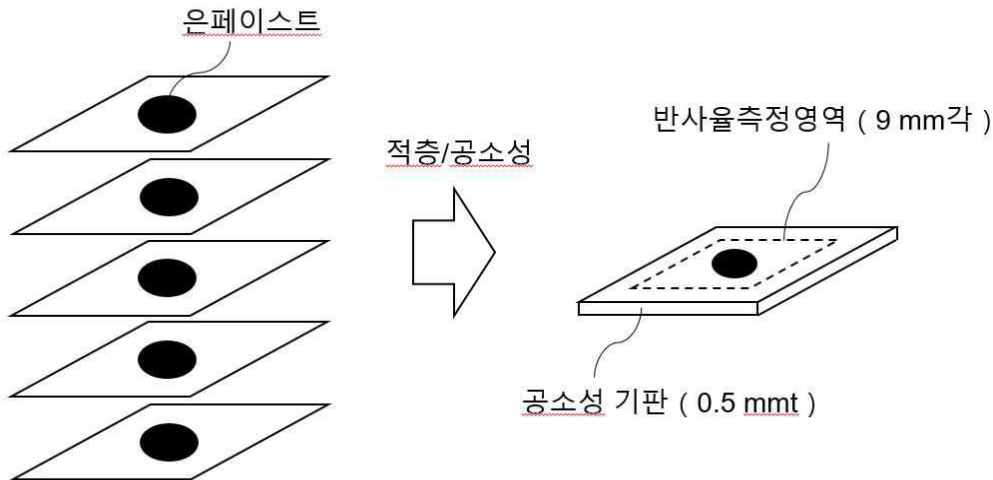
심사관 : 박수정

(54) 발명의 명칭 **저온 공소성 기판용 조성물**

(57) 요약

과제로서, 낮은 비유전율 k와 높은 Q값을 유지하면서, 저온 공소성시에 전극 재료인 은과의 반응성이 없는, 은이 마이그레이션하지 않는 LTCC 기판용 조성물이 요구되고 있다. 해결 수단으로서, 40.0~45.0질량%의 CaO, 9.0~20.0질량%의 B₂O₃ 및 40.0~46.0질량%의 SiO₂를 함유하는 CaO-B₂O₃-SiO₂계 유리 분말과, 입경이 다른 2종 이상의 나노미터 사이즈의 SiO₂ 분말과, 결정화제로서의 β 윌라스토나이트 분말을, 각각 83~91질량%, 7.5~14질량%, 및 1.5~질량%의 비율로 포함하는 저온 공소성 기판용 조성물을 제공한다.

대표도 - 도2



(56) 선행기술조사문헌
JP07048171 A
JP2002308646 A
US20180016192 A1
US20190135683 A1

명세서

청구범위

청구항 1

공소성 전의 저온 공소성 기관용 조성물로서,

(A) 83~91질량%의 CaO-B₂O₃-SiO₂를 기본 조성으로 하는 유리 분말

(B) 7.5~14질량%의 SiO₂ 분말

(C) 1.5~3질량%의 β 윌라스토나이트(CaSiO₃) 분말을 포함하고,

상기 유리 분말 (A)는 입경 D50이 2.0~3.0μm이고, 조성이 40.0~45.0질량%의 CaO, 9.0~20.0질량%의 B₂O₃, 및 40.0~46.0질량%의 SiO₂를 함유하고,

상기 SiO₂ 분말(B)은 필러이며, 다음의 (1) 내지 (3)의 조합 중 어느 하나로 이루어지고,

(1) 입경 D50이 10~100nm의 SiO₂ 분말 10~30질량%와 입경 D50이 400~3000nm의 SiO₂ 분말 70~90질량%

(2) 입경 D50이 100~400nm의 SiO₂ 분말 60질량% 이상과 입경 D50이 400~3000nm의 SiO₂ 분말 40질량% 미만

(3) 입경 D50이 10~100nm의 SiO₂ 분말 4~20질량%와 입경 D50이 100~400nm의 SiO₂ 분말 60~95질량%와 입경 D50이 400~3000nm의 분말 0~36질량%

상기 β 윌라스토나이트(CaSiO₃) 분말(C)은, 필러이며, 그 입경 D50이 2.0~3.0μm이며,

공소성 전의 상기 저온 공소성 기관용 조성물과 유기 바인더로 이루어지는 그린 시트의 표면에, 전극이 되는 은 페이스트를 도포하여 공소성했을 때에, 공소성 후의 저온 공소성 기관은, 5GHz에 있어서 비유전율 k가 6.0 이하, 또한 Q값(1/tan δ 유전 정접의 역수)이 500 이상이고, 또한 파장 420nm에서의 반사율 R420과 파장 800nm에서의 반사율 R800의 비 R420/R800(백분율)이 85% 이상인 것을 특징으로 하는 저온 공소성 기관용 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 주로 무선 통신용 소형 집적 모듈에 사용되는 저온 공(동시)소성 세라믹(LTCC) 기관용 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 휴대전화나 스마트폰을 비롯한 태블릿 단말기의 보급이 급속히 진행됐다. 이들 단말 중에는 많은 회로 칩이 내장되어 있어, 특히 Front-End Module에는 저온 공(동시) 소성 세라믹(LTCC:Low Temperature Co-fired Ceramics) 기관이 있다. Front-End란, 이용자에 대한 표시나 조작의 접수, 다른 시스템과의 입출력 등, 외부와 직접 교환하는 요소를 말하며, Front-End Modules란 휴대전화의 통신 규격의 하나인 LTE나 Wi-Fi, 블루투스, GPS 등의 무선 프론트 엔드 회로에서 사용되는 각종 기능 부품을 일체화한 초소형 집적 모듈을 말한다. LTCC 기관은, 전자 재료에 사용되는 세라믹스의 일종이며, 세라믹 담체 구조와 도전성 저항, 유전체 재료를 1000℃미만의 가마에서 동시에 소성하는 것으로부터 이와 같이 불리고 있다. 하나의 층에 콘덴서나 저항기 등을 포함한 것을 복수 조합함으로써 전자 회로 기관으로서 사용된다.

[0003] 최근, 밀리미터파라고 불리는 30~300GHz의 영역에서, 고속 무선, 차체 충돌 회피 레이더, 위험물 검출기 등의 디바이스 개발이 활발히 행해지고 있으며, 이러한 고주파 통신계에 사용되고 있는 LTCC 기관의 수요도 높아지고 있다. 밀리미터파는 직진성이 매우 높고, 정보 전달량도 많은 것으로 알려져 있지만, 이 특성을 살리는 LTCC 기관의 재료 특성으로서는, 회로의 신호 감쇠가 작고, 신호의 고속 전파가 가능하고 있는 것이 요구되고 있다. 이

러한 배경으로부터, LTCC 기판에 사용되는 기판 재료에 요구되는 요구 특성도 높아지고 있다.

- [0004] 여기서, 고주파 영역의 신호 감쇠는 도체 손실과 유전 손실의 합으로 이루어지지만, 1GHz를 초과하는 영역에서는 LTCC 기판 재료의 유전 손실에 의한 신호 감쇠가 지배적이다. 일반적으로 유전체의 유전 손실은 유전 탄젠트 $\tan \delta$ 로 표시되지만, 유전 탄젠트가 아닌 Q 값 ($= 1 / \tan \delta$ 으로 요구되는 경우가 많다. 또한, 신호의 전파 속도 V는, 재료의 유전율을 k로 했을 때, $V \propto$ 의 관계가 있는 것이 알려져 있다. 따라서, 밀리미터 파 통신의 특징을 최대한 활용하기 위해 (신호의 고속 전달을 실현하기 위해), 높은 Q 값 (High Q) 및 저 유전율 (Low k) 인 재료가 필요하다.
- [0005] 밀리미터파를 비롯한 고주파수 영역에서는, LTCC 기판으로서의 유리 재료의 유전 손실 기구로서, 유리를 구성하는 망목 구조가 전계에 의해 변형하여, 쌍극자 배향이 발생하는 것에 의한 변형 손실(Deformation Loss)과, 물질을 구성하는 격자가 인가하는 주파수와 공명함으로써 발생하는 진동 손실(Vibration Loss)에 의한 것이 큰 비율을 차지한다. 이러한 손실은 일반적으로 주파수에 비례하여 커진다. 변형 및 진동 손실은 구조가 견고하고 변형이나 진동이 일어나기 어려운 결정이 비정질인 유리보다 작은 것으로 알려져 있다. 이 2개의 손실을 한없이 작게 하기 위해서는, 붕규산 유리를 비롯한 High Q 유리 조성에 고순도의 필러를 첨가하는 수법과 High Q를 갖는 결정 재료를 결정화 유리법에 의해 합성하는 수법을 들 수 있다.
- [0006] 전자의 방법은, 예를 들면 인용 문헌 1에 개시되어 있다. 거기에서는, 소정의 몰비로 Li_2O , Na_2O , K_2O 를 함유하는 저비유전율로 저유전 손실의 알칼리 붕규산 유리 분말이 개시되고, 또한 그 유리 분말과 20~50질량%의 세라믹 필러 분말로 이루어진 유리 세라믹 유전체 재료 및 이것을 소결시켜 이루어지는 소결체가 개시되어 있다. 그리고, 소결시에 있어서의 연화 유동성이 좋고, 치밀한 소결체가 얻어지기 쉽기 때문에, 상기 알칼리 붕규산 유리는, 소결해도 결정이 석출되지 않는 비정질의 유리인 것이 바람직하다 하고 있다.
- [0007] 후자의 접근법은 인용 문헌 2에 개시된 것으로 보인다. 인용 문헌 2 중, 약 18 내지 32 중량%의 B_2O_3 , 약 42 내지 47 중량%의 CaO , 및 약 28 내지 40 중량%의 SiO_2 의 조성을 갖는 $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 계로부터의 결정화 유리와, 적어도 약 60 중량%의 SiO_2 , 약 10 내지 35 중량%의 B_2O_3 및 약 6 중량%의 알칼리 금속 산화물의 조성을 갖는 비결정질 유리를 포함하는 비결정질 유리/유리 세라믹을 제공하는 기재가 있다.
- [0008] 인용 문헌 3에는, 실리카 분말과 다성분계의 붕규산 유리 성분을 포함하는 고체부를 소결 전에 포함하는 소결 유전체 재료가 개시되고, 규회석이나 붕산칼슘 등을 포함하는 군으로부터 선택된 하나의 결정성 화합물을 추가로 포함하는 소결 유전체 재료가 개시된다.
- [0009] 이들 인용 문헌에 개시된 발명의 목적으로 하는 것은, 모두 1100℃ 혹은 1000℃이하라는 저온에서 소성이 가능하고, 1GHz 이상의 고주파 영역에서 낮은 비유전율 k와 높은 Q값(낮은 유전 정접 $\tan \delta$ 를 갖는 공소성용 조성물을 제공하고자 하는 것이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 2004-269269호
- (특허문헌 0002) 공보 특개평 5-238813호
- (특허문헌 0003) 공보 특개 2019-108263호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] LTCC 기판용 조성물로서는, 배경 기술에서 설명한 바와 같이, 낮은 비유전율 k와 높은 Q값을 갖는 것이 탐색되어 왔다. 그러나, LTCC 기판의 또 다른 중요한 특성으로서, 저온 공소성시에 전극 재료인 은(Ag)과의 반응성이 없는 것, 은이 마이그레이션하지 않는 것, 및 LTCC 기판에 휨이 발생하지 않는 것을 들 수 있다.
- [0012] 인용 문헌 3에는, 실리카 분말을 첨가하지 않고, 유리 성분만을 소성한 경우, 높은 Q값 및 낮은 k값을 가졌지만, 은의 이동이 크고, LTCC 용도에 있어서 은 도전체와 공소성 하면 문제를 일으킬 수 있다고 여겨지며,

유리 성분에 실리카 분말을 첨가하면 소성 중에 유전체 재료의 수축을 조정하는 능력과 유전체 재료 중의 은의 이동을 제어하는 능력도 가능해질 수 있는 것으로 기재되어 있지만, 그 구성이나 효과에 대해서는 밝혀지지 않았다.

과제의 해결 수단

- [0013] 상기 종래의 과제를 해결하기 위해서, 본 발명은 공소성 전의 저온 공소성 기관용 조성물로서,
- [0014] (A) 83~91질량%의 CaO-B₂O₃-SiO₂를 기본 조성으로 하는 유리 분말
- [0015] (B) 7.5~14질량%의 SiO₂ 분말
- [0016] (C) 1.5~3질량%의 β 윌라스토나이트(CaSiO₃) 분말을 포함하고,
- [0017] 상기 유리 분말(A)은 입경 D50이 2.0~3.0 μ m이고, 조성이 40.0~45.0질량%의 CaO, 9.0~20.0질량%의 B₂O₃, 40.0~45.0질량%의 SiO₂로 이루어지고,
- [0018] 상기 SiO₂ 분말(B)은 필러이며, 다음의 (1) 내지 (3)의 조합 중 어느 하나로 이루어지고,
- [0019] (1) 입경 D50이 10~100nm의 분말 10~30질량%와 입경 D50이 400~3000nm의 분말 70~90질량%
- [0020] (2) 입경 D50이 100~400nm의 분말 60질량% 이상과 입경 D50이 400~3000nm의 분말 40질량% 미만
- [0021] (3) 입경 D50이 10~100nm의 분말 4~20질량%와 입경 D50이 100~400nm의 분말 60~95질량%와 입경 D50이 400~3000nm의 분말 0~36질량%
- [0022] 상기 β 윌라스토나이트(CaSiO₃) 분말(C)은, 필러이며, 그 입경 D50이 2.0~3.0 μ m이며,
- [0023] 공소성 전의 상기 저온 공소성 기관용 조성물과 유기 바인더로 이루어지는 그린 시트의 표면에, 전극이 되는 은 페이스트를 도포하여 공소성했을 때에, 공소성 후의 저온 공소성 기관은, 5GHz에 있어서 비유전율 k가 6.0 이하, 또한 Q값(1/tan δ 유전 정접의 역수)이 500 이상이고, 또한 파장 420nm에서의 반사율 R420과 파장 800nm에서의 반사율 R800의 비 R420/R800(백분율)이 85% 이상인 것을 특징으로 하는 저온 공소성 기관용 조성물을 제공한다.
- [0024] 본 발명의 공소성 전의 저온 공소성 기관용 조성물은, 필수 성분으로서 (A) 83~91질량%의 CaO-B₂O₃-SiO₂를 기본 조성으로 하는 유리 분말, (B) 7.5~14 질량%의 SiO₂ 분말, 및 (C) 1.5~3질량%의 β 윌라스토나이트(CaSiO₃) 분말을 함유하지만, 그 밖의 성분으로서 3질량% 미만의 ZrO₂ 등의 화학적 안정성이 높은 산화물을 포함할 수 있다.
- [0025] 본 발명에 있어서, 유리 분말의 농도는 83~91질량%일 필요가 있다. 91질량%를 초과하면 비유전율 k가 6.0을 초과하여 커진다. 한편, 83질량% 미만의 경우는, SiO₂ 분말의 첨가량이 많아져, 공소성에 의한 소결성이 약화되어, 결과적으로 유전 정접 tan δ 가 커져 Q값이 500을 하회해 버린다.
- [0026] 유리 분말(A)의 조성은, 40.0~45.0질량%의 CaO, 9.0~20.0질량%의 B₂O₃, 40.0~46.0질량%의 SiO₂를 함유하지만, 질량% 미만의 Al₂O₃, ZrO₂, MgO 등의 화학적 안정성이 높은 산화물을 포함하고 있어도 된다. 유리 분말의 입경 D50은 2.0~3.0 μ m이다. 세라믹 칩 부품의 소형화에 수반하여, LTCC 기관의 시트 막 두께도 50 μ m 이하로 박막화하고 있고, 공소성 되는 도전 페이스트의 막 두께도 10 μ m 이하가 주류가 되고 있지만, 유리 분말의 입경 D50 가 2.0~3.0 μ m보다 크면, 공소성 후의 LTCC 기관의 거칠기가 증대하여, 공소성하는 전극에 악영향을 준다. 한편, 유리 분말의 입경 D50이 2.0~3.0 μ m보다 작으면, 비표면적이 증대하고, 균일하게 분산시키기 위해서는, 유기 바인더의 양을 증대시킬 필요가 있고, 적층 구조에 있어서의 탈지 부진 에 의한 결함이 증대하는 문제가 발생한다.
- [0027] 유리 분말의 조성을 상기 범위로 선택한 근거를 표 1을 사용하여 설명한다. 유리 조성 기호의 란에 기호로 이, 로, 하 및 니라고 기재한 것은, 본건 발명의 청구항의 범위 내에 있는 유리 조성을 갖는 것이며, 저비유전율 k 와 저유전 정접(고Q)를 나타내고, 또한 결정화 온도 Tc가 지나치게 높지 않고, 유리 전이점 Tg와 어느 정도의 온도차가 있어 작업성도 좋다. 이에 대하여, 유리 코드 번호가, 0G302 및 0G303에서는, SiO₂ 농도가 40.0질량%보다 낮고, B₂O₃ 농도가 20.0질량%보다 높은 것이고, 유전 정접(tan δ 이 본 발명의 목표 값인 0.002 이하(Q값이 500 이상)라는 조건을 만족하지 않는다. 유리 코드 번호 0G305는, CaO 농도가 40질량%를 약간 하회하는 것이지

만, $\tan \delta$ 가 허용 한계에 가까운 것에 더하여, 결정화 온도 T_c 가 약간 높아진다(890℃라는 문제가 생긴다. 반대로, SiO_2 농도가 40질량%보다 낮고, CaO 농도가 45질량%보다 높은 OG307에서는, $\tan \delta$ 나 결정화 온도는 문제 없지만, 소성시에 표면에 유리층을 형성하여, 소성 세터(소성에 사용되어 선반 판·부판 형상의 세라믹 내화물)에 의 용착을 발생시키는 등의 제조상의 문제가 발생한다. B_2O_3 농도가 9.0질량%보다 낮은 OG310, OG311, OG315 및 OG320에서는, 결정화도가 높아져 결정화에 따른 수축이 크고, 잔존 유리상이 적어지는 것과 함께, 은 전극의 수축 거동과의 괴리가 커져 LTCC 기판에 큰 휨이 발생한다. CaO 농도가 40질량%보다 낮은 OG322에서는, 비유전율이 4.5로 작은 값이지만, β 윌라스토나이트가 석출되어 있음에도 불구하고 비유전율이 낮아지는 것은 소결성이 좋지 않다(공공이 다수 존재하고 있기 때문). 이 점은 전자 현미경 사진에서도 확인되었다. SiO_2 농도가 46.0질량%보다 많고, B_2O_3 농도가 9.0질량%보다 적은 OG315 및 OG320에서는, 잔존 유리상이 적어져, 결정화에 따른 수축이 커져, 휨이 발생해 버린다. 또한, SiO_2 농도가 46.0질량%보다 많고, CaO 농도가 40.0질량%보다 적은 경우에는, 얻어지는 유리는 실투해 버리기 때문에, 표 1에는 게재하고 있지 않다.

표 1

유리조성기호		이	로	하	니										
유리코드번호		OG301	OG325	OG323	OG326	OG302	OG303	OG305	OG307	OG310	OG311	OG315	OG320	OG322	
조성 [wt%]	SiO_2	45.65	43.47	40.12	43.74	39.81	34.17	42.70	35.33	46.18	45.03	48.85	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	44.95	37.30	
	B_2O_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_2O_3	0.00	0.61	0.57	0.00	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	0.85	0.00	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	0.00	0.18
DTA [°C]	유리전이점 T_g	680	675	660	670	670	660	670	660	705	665	690	700	660	
	연화점 T_s	780	770	755	770	-	865	785	760	820	810	795	810	800	
	결정화온도 T_c	850	830	855	815	890	925	890	800	840	875	820	850	895	
비유전율 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	
유전탄젠트 ($\tan \delta$)		0.0003	0.0011	0.0018	0.0008	0.0330	0.0280	0.0019	0.0008	0.0003	0.0031	0.0004	0.0008	0.0014	

[0028]

[0029]

본 발명에 있어서는, 필러인 β 윌라스토나이트 분말을 결정화제로서 사용하고, 전단락에서 선택된 이, 로, 하 또는 니의 조성으로 이루어지는 $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 계 유리로부터 β 윌라스토나이트 결정을 주 결정상으로서 침전시킨다. 또한, 일부 CaB_2O_4 결정이 부결정상으로서 석출되는 경우도 있다. α -윌라스토나이트보다 β 윌라스토나이트가 바람직한 이유는 비유전율 k 값이 낮기 때문이다. β 윌라스토나이트 분말이 결정핵으로서 작용하기 위해 첨가하는 β 윌라스토나이트 분말의 양으로서는 1.5~질량% 있으면 충분하다. 이것보다 적으면 결정화 효과가 작아지고, 이것보다 많아도 효과는 변하지 않는다. 또한, β 윌라스토나이트 분말의 입경 D50은 유리 분말 A의 입경 D50과 동일한 정도의 2.0 내지 3.0 μm 인 것이 적당하다.

[0030]

본 발명에서, 충전제 인 SiO_2 분말은 비유전율 k 를 감소시키기 위해 사용된다. 또한, 일부 SiO_2 분말은 결정 석출 후에 잔존하는 B203 풍부한 유리상에 혼입되고, 또한 일부 SiO_2 분말은 B203 풍부한 잔존 유리상을 둘러싸는 것으로, 은 전극과의 상호작용을 억제하여 은의 마이그레이션에 의한 전극의 열화를 억제할 수 있다. 그리고, 이러한 SiO_2 분말의 기능을 발휘시키기 위해, 입경 범위가 다른 2종 이상의 나노미터 사이즈의 SiO_2 분말을 사용하는 것이 필수적인 것이 발견되었다.

[0031]

첨가하는 SiO_2 분말의 양으로서는, 7.5~질량%일 필요가 있다. 7.5질량%를 하회하면 비유전율 k 가 6.0을 상회하게 되고, 또한 이하에서 설명하는 은 전극의 황변이 현저해지고 R420/R800이 85% 미만이 된다. 한편, 14질량%를 초과하면, 공소성에 있어서의 소결성의 악화를 초래하고, $\tan \delta$ 가 증대해 버린다(Q값이 500 미만이다).

[0032]

SiO_2 분말의 입경은, 일 실시형태에 있어서는, 입경 D50이 10~100nm의 분말 10~30질량%와 입경 D50이 400~3000nm의 분말 70~90질량%로 이루어지는 것이 바람직하고, 다른 실시형태에 있어서는, 입경 D50이

100~400nm의 분말 60질량% 이상과 입경 D50이 400~3000nm의 분말 40질량% 미만으로 이루어지는 것이 바람직하고, 또 다른 실시형태에서는, 입경 D50이 10~100nm의 분말 4~20질량%와 입경 D50이 100~400nm의 분말 60~95질량%와 입경 D50이 400~3000nm의 분말 0~36질량%로 이루어지는 것이 적합하다. 있다. 이들 범위를 벗어나는 경우에는, 낮은 k값과 높은 Q값을 유지하면서, 은 전극과의 상호 작용을 억제하고, 은의 마이그레이션에 의한 전극의 열화를 억제하는 것이 곤란해진다.

[0033] 은 전극과 잔존 유리상의 상호작용이나 잔존 유리상으로의 은의 마이그레이션은, 공소성 후의 LTCC 기판의 반사율을 측정함으로써 평가할 수 있다. 이것은 잔존 유리상으로 이동한 은 원자는 콜로이드 입자가 되어 있어 은 콜로이드에 특유의 선택 흡수가 파장 420nm 부근에서 발생하여 황변으로 관찰되기 때문이다. 따라서, 은 콜로이드 입자의 영향이 없는 파장 800nm에서의 반사율 R800과 은 콜로이드 입자에 의한 흡수로 반사율이 저하된 420nm에서의 반사율 R420의 비 R420/R800을 측정함으로써, 황변의 정도로부터, 은 원자의 잔존 유리상으로의 이동량을 상대 평가할 수 있다.

[0034] 본 발명의 구성으로 함으로써, 공소성 전의 상기 저온 공소성 기관용 조성물과 유기 바인더로 이루어지는 그린 시트의 표면에, 전극이 되는 은 페이스트를 도포하여 공소성했을 때에, 공소성 후의 LTCC 기판은 2.5GHz에서 비유전율 k가 6.0 이하, 또한 Q값(1/tan δ 유전 정접의 역수)이 500 이상이며, 또한 파장 420nm에서의 반사율 R420과 파장 800nm에서의 반사율 R800의 비 R420/R800(백분율)이 85% 이상으로 하는 것이 가능해진다.

발명의 효과

[0035] 본 발명의 저온 공소성 기관용 조성물에 의하면, β 율라스토나이트 분말이, CaO-B₂O₃-SiO₂계 유리 중으로의 β 율라스토나이트 결정의 석출을 촉진하고, 결정 석출 후의 B₂O₃ 리치 한 잔존 유리상에 SiO₂ 분말이 도입되고, 또한 잔존 유리상의 주위를 SiO₂ 분말이 둘러싸는 구조가 되므로, B₂O₃ 리치한 잔존 유리상과 은 전극의 상호작용이나 B₂O₃ 리치한 잔존 유리상에 은의 마이그레이션을 억제할 수 있다. 그 결과, 낮은 k값과 높은 Q값을 유지하면서, 은 전극의 황변이 없는(은 전극의 열화가 없는) LTCC 기판을 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0036] 도 1은 본 발명의 저온 공소성 기관용 조성물을 소성할 때의 온도 프로파일을 나타낸 것이다.
 도 2는 R420 / R800을 측정하는 검체와 측정 위치를 나타내는 개략도이다.
 도 3은 본 발명의 실시예 12와 비교예 19의 R420/R800을 구한 반사율 프로파일을 나타낸 것이다.
 도 4는 본 발명의 저온 공소성 기관용 조성물의 소성 후의 X선 회절 프로파일의 일례(실시예 12)이다.
 도 5는 공소성 후의 표면 상태(β 율라스토나이트 분말 첨가의 효과와 2종류 이상의 나노 SiO₂ 분말의 첨가의 효과)를 나타내는 전자 현미경 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] (유리 조성의 스크리닝)
 [0038] 본 발명의 실시예 앞서, 본 발명에 사용하기에 적합한 유리 조성을 결정하기 위한 유리 조성 스크리닝을 행하였다. 우선, 유리 분말로부터 (SiO₂ 분말 및 β 율라스토나이트를 첨가하지 않고) 하기와 같은 방법으로 그린 시트를 제작하고, 도 1에 나타낸 온도 프로파일로 소성함으로써 소성 후의 기판을 얻었다. 소성 후의 기판의 비유전율 k 및 tan δ 값을 측정하였다. 그 결과를 표 1에 정리하였다. 그리고, 단락 [0017] 에 기재된 이유로부터, 유리 분말 A로서 유리 조성 기호 이, 로, 하 및 니를 선택하였다.

[0039] (유리 분말 A의 작성)

[0040] 원료로서 SiO₂, CaCO₃, B₂O₃ 또는 H₃BO₃, Al(OH)₃ 또는 Al₂O₃, ZrO₂, MgCO₃를 표 1 중의 이, 로, 하 또는 니에 나타내는 산화물 비율(질량%)이 되도록 혼합한 원료 배치를 백금 도가니에 충전하고, 전기로 내에서 1450℃ 60~180분의 조건으로 용융한 후, 용융물을 물 중에 흘러내어 냉각/건조함으로써, 각각 표 1 중의, 로, 하 또는 니에 나타내는 조성의 유리를 얻었다. 생성된 유리를 4mm의 눈을 뚫은 체로 분급 하였다. 상기 체를 통과한 유리를, 입경 D50이 2.0~3.0μm가 되도록 분쇄 조건을 조정할 때에 교반형 분급기 내장 초미분 분쇄기에 의해 분쇄

및 분급을 행하고, 각각 표 3 중에 기재한 입경 D50을 갖는 유리 분말 A를 얻었다. 입경 D50은, 입도 분포 측정기를 사용하여, 레이저 회절법(주식회사 호리바 제작소 제조/LA-950V2)에 의해 측정하였다. 측정 결과를 표 3에 나타내었다.

[0041] (SiO₂ 분말 B의 준비)

[0042] SiO₂ 분말 B에 대해서, 10~100nm의 분말로서, 니혼 아에로질 주식회사 제조의 AEROSIL®R805를, 100~400nm의 분말로서, 주식회사 애드매텍스제의 SO-C1을, 400~3000nm의 분말로서, 주식회사 애드매텍스제의 SO-C2 또는 주식회사 류모리제의 Fuselex/X를 사용하였다. 각각의 입경의 SiO₂ 분말의 배합 비율을 표 3에 나타내었다.

[0043] (β 율라스토나이트 분말 C의 준비)

[0044] 시판되는 β 율라스토나이트 결정 분말을, 입경 D50이 2.0~3.0μm가 되도록 분쇄 시간을 조정하면서, 건식 볼 밀로 분쇄하고, 눈 엽 100μm의 체를 사용하여 분급하고, 입경 D50이 2.4μm인 β 율라스토나이트 분말을 얻었다.

[0045] (저온 공소성 기관용 그린 시트의 작성)

[0046] 표 3에 나타내는 비율(질량%)이 되도록 조성물 원료 A, B, C를 각각 칭량하고, 표 2에 나타내는 구성(질량%)의 유기 바인더와 함께 알루미늄나 볼을 구비한 수지제 포트 중에서 16 ~ 24 시간 동안 혼합하여 그린 시트 전구체 슬러리를 얻었다. 상기 슬러리 중의 유기 바인더량은 46~49질량%로 하였다. 얻어진 슬러리를 로터리 펌프로 감압 탈포하고, 콤팩 다이렉트법에 의해, 겉 약 0.35mm로서 제막을 행하고, 60℃95℃로 각각 설정한 건조 존을 각 3분간 통과시켜, 약 0.12mm 두께의 그린 시트를 얻었다.

표 2

성분	농도 (질량%)
시클로헥사논	48.61
에탄올	32.41
가소제	6.4
분산제	0.85
폴리비닐부티랄	11.73

[0047]

[0048] (비유전율의 측정)

[0049] 얻어진 그린 시트를, 닛키조 주식회사제 온수 라미네이터/WL28-45-200을 사용하여, 수온 70℃압력 20.7MPa의 조건으로 10분간 정수압을 가하여 40층 적층하고, 도 1에 나타낸다. 온도 프로그램을 따라 소성하여 저온 소성 기관을 얻었다. 여기서, 450℃까지의 승온 속도는 1℃으로, 450℃에서 2hrs 유지함으로써 탈바인더 처리를 행하였다. 그 후, 850℃까지 2hrs로 승온하고, 850℃에서 15min 유지함으로써 결정화 처리를 행하였다. 또한, 소성에는 주식회사 모토야마제의 머플로를 사용하고, 약 100L/min의 에어를 도입하여 소성을 행하였다. 얻어진 저온 소성 기관을 약 3×4×30mm의 형상이 되도록 가공하고, 섭동 방식 공동 공진기법에 의해, 비유전율 k 및 유전 정접(tan δ을 측정하였다. Q값은 Q=1/tan δ로서 산출하였다. 유전 특성의 측정은 키콕 제조의 비유전율 / 유전 정접 측정 시스템 (TMR-2A)을 사용 하였다. 측정 결과를 표 3에 나타내었다.

- [0050] (R420/R800의 측정)
- [0051] 얻어진 그린 시트를 22×22mm로 절단하고, 시트 중앙에 스크린 인쇄에 의해 직경 8mm의 은 페이스트를 도포했다. 도포한 은 페이스트가 겹치도록 그린 시트를 5층 적층시키고, 이것을 공소성하여 측정 검체를 얻었다 (도 2). 얻어진 검체의 은 전극 상에 일본 분광 주식회사제 분광 광도계/V-750에 의해 200~800nm의 범위의 반사율 측정을 행하고, 그 420nm 및 800nm의 반사율의 값으로부터, R420/R800을 산출 (도 3). 계산 결과를 표 3에 나타내었다. 도 3으로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 12에서는, 420nm에서의 반사율의 저하는 관찰되지 않고 R420/R800은 88.6%인 것에 비해, 비교예 19에서는, 420nm에서 은 콜로이드에 기인한다 반사율의 저하가 관찰되고, R420/R800은 75.2%까지 저하하고 있는 것을 알 수 있었다. 또한, 도포하는 은 페이스트로서, 주식회사 노리타케 컴퍼니 리미티드제의 은 페이스트를 사용하였다.
- [0052] (석출 결정상의 동정)
- [0053] 소성한 저온 소성 기관을, 알루미늄나 자성 유발로 분쇄하고, 말번 파나리티컬제 X선 회절 장치/X'Pert PRO를 사용하여 15~35도의 범위에서 측정을 행하고, 피크 위치로부터 결정상의 동정을 행하였다. 동정 결과의 일례(실시예 12)를 도 4에 나타낸다. 동정 결과로부터, 주결정상으로서 β-웰라스토나이트가, 부결정상으로서 CaB₂O₄상이 검출되었다.
- [0054] 이상 실시예의 측정 결과의 정리를 표 3에 나타낸다. 3종류의 나노미터 사이즈의 SiO₂ 분말 중, 적어도 2종 이상을 특허청구범위에 기재된 비율로 첨가한 경우에는, 낮은 k값과 높은 Q값을 유지하면서, B₂O₃가 풍부한 잔존 유리상과 은 전극과의 상호작용이나 B₂O₃ 풍부한 잔존 유리상으로의 은의 마이그레이션을 억제할 수 있다 (R420/R800이, 85.0% 이상이 달성된다) 것을 알 수 있었다.

표 3

실시예		1	2	3	4	5	6	7	
유리분말 A	질량%	97.20	97.22	97.22	95.48	94.80	97.22	97.22	
SiO ₂ 분말 B		9.70	10.78	10.78	12.56	13.46	10.78	10.78	
β-윌라스토나이트분말 C		3.00	2.00	2.00	1.98	1.94	2.00	2.00	
타원기름		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
유리분말A의입경D ₅₀	μm	2.0	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	
유리분말A의유리조성	기호	어	로	로	로	로	로	로	
SiO ₂ 분말B (입경 1)	10~100 nm	25.00	18.18	27.27	15.92	22.29	0.00	0.00	
SiO ₂ 분말B (입경 2)	100~400 nm	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	63.64	91.82	
SiO ₂ 분말B (입경 3)	400~3000 nm	75.00	81.82	72.73	84.08	77.71	36.36	18.18	
β-윌라스토나이트분말입경D ₅₀	μm	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	
주결정상(윌라스토나이트)	α or β	β	β	β	β	β	β	β	
비유전율 k	at 2.5 GHz	5.72	5.93	5.92	5.81	5.59	5.88	5.90	
tan δ		0.0008	0.0009	0.0011	0.0012	0.0015	0.0009	0.0012	
Q값 (1/tan δ)		1250	1111	909	833	667	1111	833	
R ₄₂₀ /R ₈₀₀ (%)		88.3	86.4	86.6	87.4	87.6	85.6	89.3	
실시예		8	9	10	11	12	13	14	15
유리분말 A	질량%	97.22	97.22	97.22	95.55	90.16	90.16	90.16	96.20
SiO ₂ 분말 B		10.78	10.78	10.78	8.56	7.84	7.84	7.84	9.80
β-윌라스토나이트분말 C		2.00	2.00	2.00	1.98	2.00	2.00	2.00	2.00
타원기름 (ZrO ₂)		0.00	0.00	0.00	2.81	0.00	0.00	0.00	0.00
유리분말A의입경D ₅₀	μm	2.2	2.2	2.2	2.3	2.3	2.3	2.3	2.2
유리분말A의유리조성	기호	로	로	로	하	하	하	하	나
SiO ₂ 분말B (입경 1)	10~100 nm	4.56	0.00	12.64	11.68	6.26	12.50	18.75	30.00
SiO ₂ 분말B (입경 2)	100~400 nm	63.64	63.64	63.64	0.00	83.75	87.50	91.25	0.00
SiO ₂ 분말B (입경 3)	400~3000 nm	31.82	27.27	22.73	88.32	0.00	0.00	0.00	70.00
β-윌라스토나이트분말 C의입경D ₅₀	μm	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
주결정상(윌라스토나이트)	α or β	β	β	β	β	β	β	β	β
비유전율 k	at 2.5 GHz	5.97	5.85	5.73	5.88	5.69	5.72	5.54	5.59
tan δ		0.0010	0.0013	0.0017	0.0009	0.0010	0.0011	0.0015	0.0008
Q값 (1/tan δ)		1000	769	588	1111	1000	909	687	1111
R ₄₂₀ /R ₈₀₀ (%)		85.2	89.6	89.1	87.1	88.6	88.2	90.6	86.9

[0055]

[0056] (비교예)

[0057] 비교예를 표 4에 나타낸다. 비교예 1, 6 및 18에 대해서는, 유리 분말 A, SiO₂ 분말 B 및 β 윌라스토나이트 분말 C의 농도가 특허 청구의 범위를 벗어난 것이며, 그 이외는 SiO₂ 분말 B의 입경 범위 및 그 입경 범위의 SiO₂ 분말의 함유량이 특허 청구의 범위를 벗어난 것이다. 비교예 9 및 비교예 18은 Q값이 목표값인 500에 도달하지 않았다. 그 이외의 비교예 모두에 있어서는, R420/R800이 85% 미만이 되어, 현저한 황변이 발생하고 있다.

[0058] 실시예 및 비교예의 결과로부터, 입경이 미세한 SiO₂ 분말은 비표면적이 크고, 잔존하는 B2O3 풍부한 유리상을 많이 끌어당겨, 결과적으로 은의 B₂O₃ 풍부한 유리상으로의 마이그레이션을 억제하여 R420/R800 하지만 커지지만, 미세한 SiO₂ 분말이 너무 많아지면 소결 후의 구조가 희소해져, tan δ가 증대해 버린다(비교예 9). 반대로 입경이 거친 SiO₂ 분말은 소결 후의 구조가 비교적 조밀해져, tan δ를 낮게 머물 수 있지만, 거친 SiO₂ 분말이 많아지면 은의 B2O3 풍부한 유리상에의 마이그레이션 억제 효과가 부족해 R420 / R800이 작아진다(비교예 7 및 14). 그 결과, 3종류의 나노미터 사이즈의 SiO₂ 분말 중, 적어도 2종 이상을 특허청구범위에 기재된 비율로 첨가한 경우에만, 비유전율은 6.0 이하, tan δ는 0.002 이하(Q값이 500 이상)을 유지하면서, B2O3 풍부한 잔존 유리상과 은 전극의 상호작용이나 B2O3 풍부한 잔존 유리상으로의 은의 마이그레이션을 억제할 수 있었다.

표 4

비교예		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
유리분말 A	질량%	100.00	80.16	88.20	87.22	86.24	87.32	87.22	87.22	87.22	88.35	
SiO ₂ 분말 B		0.00	7.84	8.80	10.78	11.76	15.68	10.78	10.78	10.78	11.67	
β-윌라스토나이트분말 C		0.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	1.98	
타철가죽		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
유리분말A의입경D ₅₀	μm	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	
유리분말A의유리조성	기호	□	□	□	□	□	□	□	□	□	□	
SiO ₂ 분말 (입경 1)	10~100 nm	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.55	9.09	83.64	8.57	
SiO ₂ 분말 (입경 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 분말 (입경 3)	400~3000 nm	0.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	95.45	90.91	38.38	81.43	
β-윌라스토나이트분말입경D ₅₀	μm	-	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	
주결정상(윌라스토나이트)	α or β	α	β	β	β	β	β	β	β	β	β	
비유전율 n	at 2.5 GHz	5.40	6.18	5.90	5.93	5.84	5.88	5.92	5.90	5.24	5.95	
tan δ		0.0011	0.0008	0.0009	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	0.0023	0.0008	
Q값 (1/tan δ)		909	1250	1111	1250	1250	1250	1250	1250	435	1111	
R ₄₀₀ /R ₈₀₀ (%)		78.8	77.9	78.9	79.3	82.8	84.5	80.4	84.1	87.4	81.5	
비교예		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
유리분말 A	질량%	87.22	87.22	87.22	88.35	86.48	87.42	86.88	91.30	90.16	90.16	88.20
SiO ₂ 분말 B		10.78	10.78	10.78	11.67	12.86	7.64	8.10	14.11	7.84	7.84	8.80
β-윌라스토나이트분말 C		2.00	2.00	2.00	1.98	1.98	2.00	1.99	1.98	2.00	2.00	2.00
타철가죽 (ZrO ₂)		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.04	2.93	2.78	0.00	0.00	6.00
유리분말A의입경D ₅₀	μm	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.3	2.3	2.2	2.2	
유리분말A의유리조성	기호	□	□	□	□	□	△	△	△	△	△	
SiO ₂ 분말 (입경 1)	10~100 nm	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	8.17	46.81	0.00	0.00	
SiO ₂ 분말 (입경 2)	100~400 nm	18.18	36.36	54.55	8.57	15.92	0.00	0.00	0.00	0.00	50.00	
SiO ₂ 분말 (입경 3)	400~3000 nm	81.82	63.64	45.45	81.43	84.08	100.00	93.83	50.39	100.00	100.00	
β-윌라스토나이트분말 C의입경D ₅₀	μm	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	
주결정상(윌라스토나이트)	α or β	β	β	β	β	β	β	β	β	β	β	
비유전율 n	at 2.5 GHz	5.95	5.88	5.88	5.94	5.84	5.89	5.91	4.18	5.86	5.79	5.94
tan δ		0.0008	0.0008	0.0009	0.0008	0.0008	0.0008	0.0009	0.0028	0.0007	0.0008	0.0006
Q값 (1/tan δ)		1250	1250	1111	1250	1250	1250	1111	357	1429	1250	2000
R ₄₀₀ /R ₈₀₀ (%)		80.8	82.3	82.7	78.4	82.7	79.5	81.8	91.3	75.2	90.2	82.6

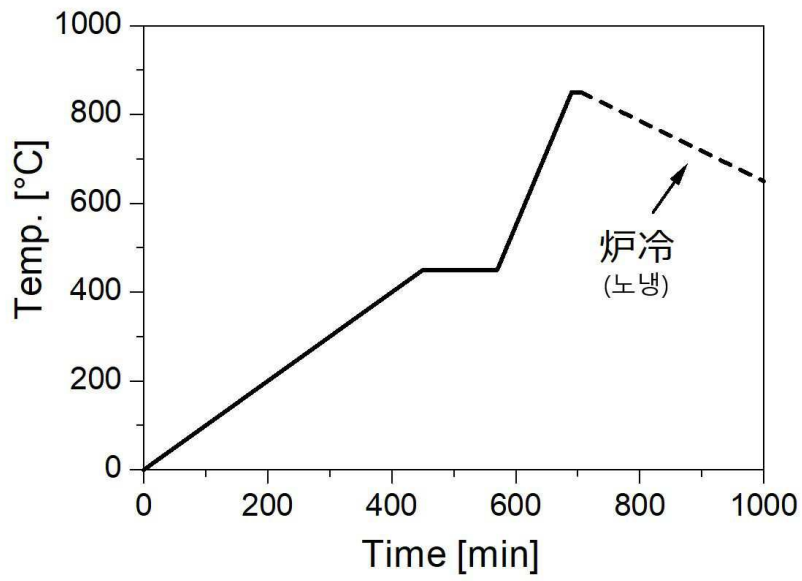
[0059]

[0060]

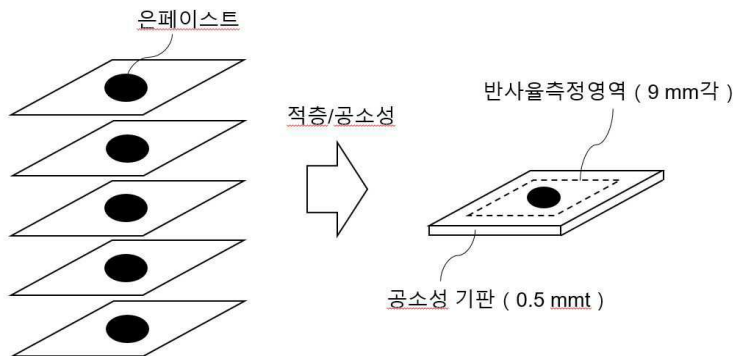
마지막으로, 공소성 후의 LTCC 기관의 표면 상태를 전자 현미경 사진으로 관찰한 결과를 바탕으로, 본 발명의 효과를 확인하였다(도 5). 유리 분말만을 함유하고, SiO₂ 분말도 β 윌라스토나이트 분말도 포함하지 않는 것(비교예 1)을 공소성한 경우, 표면에는 B₂O₃ 풍부한 유리상의 부유가 입상으로 밀접하게 존재한다. 이 경우, B₂O₃이 풍부한 유리상으로의 은의 마이그레이션이 현저해지고 R420 / R800이 저하 할뿐만 아니라 전극의 단선이나 단락이 발생한다. 다음에, 비교예 1에 β 윌라스토나이트 분말을 첨가한 것에서는, B₂O₃ 풍부한 유리의 부유는 작아지는 것의 완전하게는 없어지지 않는다. 다음으로, β 윌라스토나이트에 더하여, 입경이 다른 2종 이상의 나노미터 사이즈의 SiO₂ 분말을 첨가한 경우(실시에 14), B₂O₃ 풍부한 유리상의 부상은 완전히 소실되어, 치밀로 매끄러운 표면으로 되어 있는 것이 확인되었다.

도면

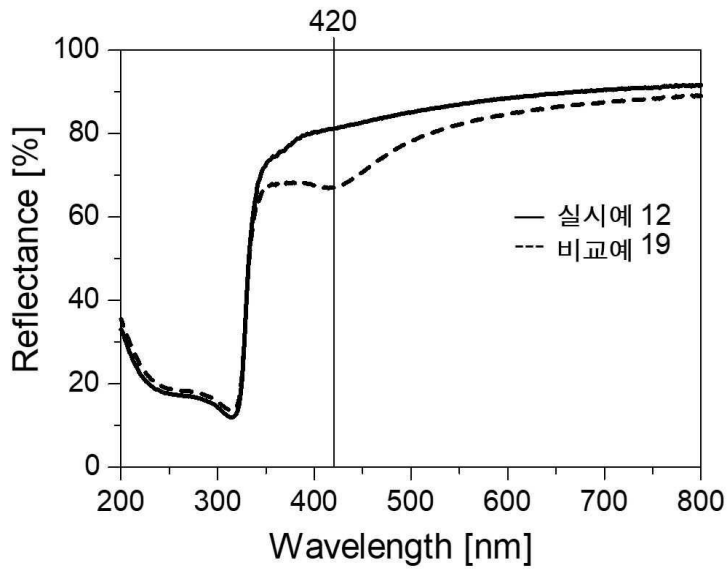
도면1



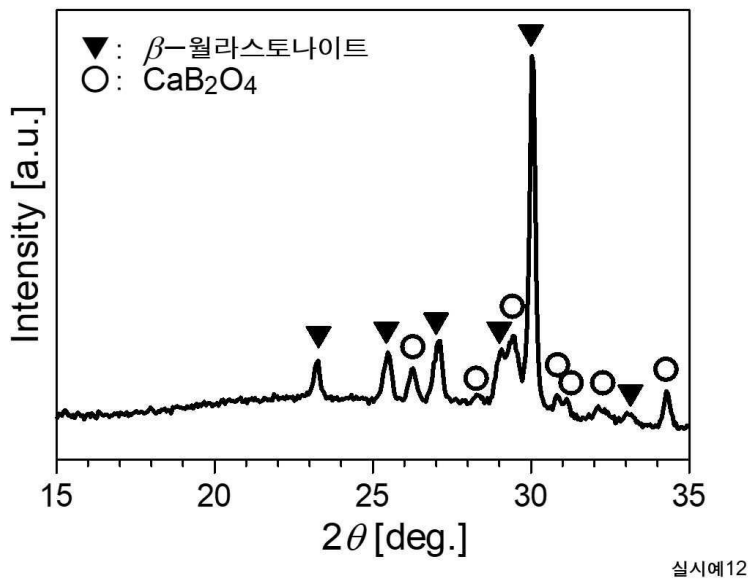
도면2



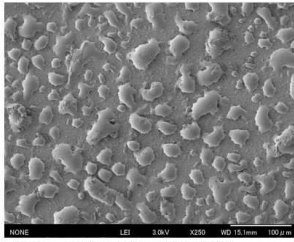
도면3



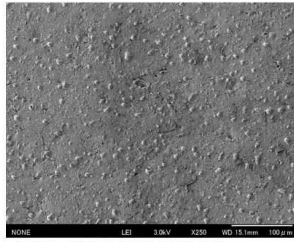
도면4



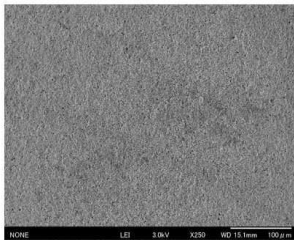
도면5



【5-1】β-월라스토나이트분말 미첨가



【5-2】β-월라스토나이트분말 첨가



【5-3】β-월라스토나이트분말 및 나노실리카 필러 첨가