

WO 2021/256408 A1

NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
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))

明 細 書

発明の名称：

ガラス、ガラスセラミックス及び積層セラミック電子部品

技術分野

[0001] 本発明は、ガラス、ガラスセラミックス及び積層セラミック電子部品に関する。

背景技術

[0002] セラミック多層配線基板用のセラミック材料として、低温焼成が可能なガラスセラミック材料が知られている。

[0003] 例えば、特許文献1には、 $RO-AI_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ （ただし、R OはMg O、Ca O、Sr O、Ba O、Zn Oからなる群の中の1種または2種以上）の基本組成を有し、R Oと AI_2O_3 がいずれも1～25 mol %の範囲内にあり、 SiO_2/B_2O_3 のmol %比が1.3以下である低温焼成基板用ガラス組成物、及び、該低温焼成基板用ガラス組成物に骨材を含有するガラスセラミックスが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2004-26529号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1に記載のガラスセラミックスは、3GHzにおいて 20×10^{-4} 以下という優れた誘電損失を達成することができる。

[0006] しかしながら、特許文献1に記載の低温焼成基板用ガラス組成物は、 SiO_2/B_2O_3 のmol %比が1.3以下であり、B（ホウ素）の含有率が高い。このような高ホウ素組成のガラス組成物は、ホウ素含有量が安定しないという問題がある。具体的には、混合粉碎時にホウ素が溶媒に溶出したり、焼成時にホウ素が揮発するといった問題が生じる。ホウ素含有量が溶出や揮発

によって減少してしまうと、焼成時のガラスの粘度が低下して焼結不足の原因となる。また、ホウ素が溶出や揮発したガラスは化学的に不安定で耐湿性や耐めっき液性が低く、品質低下を招く恐れがある。

[0007] 従って、ホウ素含有率が低く、かつ、誘電損失が低いガラス材料が求められていた。

[0008] 本発明は、上記課題を解決するものであり、ホウ素含有率が低く、誘電損失が低いガラスを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明のガラスは、 Si 、 B 、 Al 及び Zn を含み、 SiO_2 の含有量が、15重量%以上、65重量%以下であり、 B_2O_3 の含有量が、11重量%以上、30重量%以下であり、 B_2O_3 に対する SiO_2 の重量比($\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$)が、1.21以上であり、 ZnO に対する Al_2O_3 の重量比($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$)が、0.75以上、1.64以下である、ことを特徴とする。

[0010] 本発明のガラスセラミックスは、本発明のガラスを45重量%以上、100重量%以下含むことを特徴とする。

[0011] 本発明の積層セラミック電子部品は、本発明のガラスセラミックスの焼結体であるガラスセラミック層を複数備えることを特徴とする。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、ホウ素含有率が低く、誘電率及び誘電損失が低いガラスと、上記ガラスを含有するガラスセラミックスと、上記ガラスセラミックスの焼結体であるガラスセラミック層を複数備える積層セラミック電子部品と、を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]図1は、本発明の積層セラミック電子部品の一例を模式的に示す断面図である。

[図2]図2は、図1中の積層セラミック電子部品の製造過程で作製される積層グリーンシート（未焼成状態）を示す断面模式図である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明のガラス、ガラスセラミックス及び積層セラミック電子部品について説明する。なお、本発明は、以下の構成に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において適宜変更されてもよい。また、以下において記載する個々の好ましい構成を複数組み合わせたものもまた本発明である。

[0015] [ガラス]

本発明のガラスは、 Si 、 B 、 Al 及び Zn を含み、 SiO_2 の含有量が、15重量%以上、65重量%以下であり、 B_2O_3 の含有量が、11重量%以上、30重量%以下であり、 B_2O_3 に対する SiO_2 の重量比($\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$)が、1.21以上であり、 ZnO に対する Al_2O_3 の重量比($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$)が、0.75以上、1.64以下であることを特徴とする。

[0016] ガラス中の B_2O_3 は、ガラス粘度の低下に寄与する。そのため、ガラスセラミックスの焼結体が緻密なものとなる。

本発明のガラスは、 B_2O_3 の含有量が11重量%以上、30重量%以下であって、 B_2O_3 に対する SiO_2 の重量比($\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$)が、1.21以上であるから、ガラス全体に占める B_2O_3 の割合が少ない。また、従って、ガラスからのホウ素の溶出や揮発が生じにくく、焼結不足や耐めつき液性の低下といった問題を生じにくい。本発明のガラスは、 B_2O_3 の含有量が、15重量%以上、30重量%以下であることが好ましい。

[0017] 本発明のガラスは、 SiO_2 の含有量が15重量%以上、65重量%以下であり、20重量%以上、60重量%以下であることが好ましい。

SiO_2 の含有量が15重量%以上、65重量%以下であると、本発明のガラスを含むガラスセラミックスが焼結されたときに、誘電率の低下に寄与する。その結果、電気信号の高周波化に伴う浮遊容量等が抑制される。

SiO_2 の含有量が65重量%を超えると、1000℃以下で焼結させることが難しくなったり、 ZnAl_2O_4 の結晶が析出しにくくなるといった問題が生じるが、 SiO_2 の含有量が65重量%以下であるため、上記の問題が生

じない。

一方、 SiO_2 の含有量が15重量%未満であると、粘度が低下しすぎてガラス化が困難となる。

[0018] B_2O_3 に対する SiO_2 の重量比($\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$)は、1.21以上である。 B_2O_3 に対する SiO_2 の重量比($\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$)が上記範囲であると、ガラスからのホウ素の溶出や揮発が生じにくい。

B_2O_3 に対する SiO_2 の重量比($\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$)は、5.91以下であることが好ましく、4以下であることがより好ましい。

B_2O_3 に対する SiO_2 の重量比($\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$)が1.21未満であると、 SiO_2 に対して B_2O_3 が多すぎて、ホウ素の溶出や揮発が起こりやすくなる。

[0019] ガラス中の Al_2O_3 は、ガラスの化学的安定性の向上に寄与する。

ガラス中のZnは、Alと共に ZnAl_2O_4 を形成する。

本発明のガラスは、Al及びZnを含む。ガラスがAl及びZnを含むと、低損失化に寄与する ZnAl_2O_4 の結晶がガラス中に析出する。

ZnOに対する Al_2O_3 の重量比($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$)が、0.75以上、1.64以下であると、ガラス中の上記 ZnAl_2O_4 の含有量が好ましい範囲となる。

ZnOに対する Al_2O_3 の重量比($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$)が0.75未満になると、ZnOが多くなりすぎて、誘電損失の逆数であるQ値が低下してしまう。一方、ZnOに対する Al_2O_3 の重量比($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$)が1.64を超えると、 Al_2O_3 が多くなりすぎてガラスの粘度が増加してしまい、緻密な焼結体を得ることができなくなる。

ZnOに対する Al_2O_3 の重量比($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$)が、0.75以上、1.63以下であってもよい。

[0020] 本発明のガラスは、副成分を含んでもよい。

[0021] 本発明のガラスは、副成分としてLiを含んでもよい。 Li_2O の含有量は0.05重量%以上、1重量%以下であることが好ましい。

ガラス中の Li_2O は、ガラス粘性の低下に寄与する。 Li_2O がガラス中に含まれると焼結性が向上する。

Li_2O が所定量含まれていると、例えば、本発明のガラスを含むガラスセラミックスが、骨材を40重量%以上含む場合においても、良好な焼結性、低い誘電損失が得られる。

[0022] 本発明のガラスは、 Li を含む副成分の他に副成分を含んでいてもよい。

他の副成分としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び他の金属からなる群から選択された少なくとも1種の金属が好ましい。

[0023] アルカリ金属としては、 Na 及び K のうち少なくとも1つを含むことが好ましい。

[0024] アルカリ土類金属としては、 Be 、 Mg 、 Ca 、 Sr 及び Ba のうち少なくとも1つを含むことが好ましい。

[0025] 他の金属としては、 Ti 、 Zr 及び Sn のうち少なくとも1つを含むことが好ましい。

[0026] 上記副成分の含有量の合計は、ガラス全体の重量の0.05重量%以上、5重量%以下であることが好ましく、0.1重量%以上、5重量%以下であることがより好ましい。副成分の含有量の合計とは、 Li を含む副成分及び他の副成分の含有量の合計を意味する。副成分が所定量含まれていると、ガラスの結晶化が促進され、誘電損失の低下に寄与する。

[0027] [ガラスセラミックス]

本発明のガラスセラミックスは、本発明のガラスを45重量%以上、100重量%以下含むことを特徴とする。

本発明のガラスセラミックスは本発明のガラスを45重量%以上含有するため、低誘電率かつ低誘電損失を実現可能である。また、本発明のガラスセラミックスは本発明のガラスを45重量%以上含有するため、ホウ素の溶出や揮発による焼結不足や耐めっき液性の低下といった問題を生じにくい。

また、本発明のガラスセラミックスは、本発明のガラスを50重量%以上、100重量%以下含むことが好ましい。

[0028] 本発明のガラスセラミックスは、低温同時焼成セラミックス（L T C C）材料である。本明細書中、「低温同時焼成セラミックス材料」は、1000℃以下の焼成温度で焼結可能なガラスセラミック材料を意味する。

[0029] 本発明のガラスセラミックスは、さらに骨材を含んでいてもよい。

骨材としては、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZnO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 及びBaOからなる群から選択される少なくとも1種の化合物等が挙げられる。

[0030] 本発明のガラスセラミックスが骨材を含む場合、ガラスの含有量は、45重量%以上、100重量%未満であることが好ましく、50重量%以上、100重量%未満であることがより好ましい。

[0031] 骨材としての SiO_2 は、クォーツ及び/又はアモルファスシリカが好ましい。

[0032] クォーツは、ガラスセラミックスが焼結されたときに、熱膨張係数を大きくすることに寄与する。ガラスの熱膨張係数が約6 ppm/Kであるのに対して、クォーツの熱膨張係数は約15 ppm/Kであるため、ガラスセラミックスがクォーツを含有することによって、焼結されたときに高熱膨張係数が得られる。そのため、焼結後の冷却過程において圧縮応力が発生し、機械強度（例えば、抗折強度）が高まる。また、実装基板（例えば、樹脂基板）への実装時の信頼性が高まる。

[0033] 骨材としての Al_2O_3 及び ZrO_2 は、ガラスセラミックスが焼結されたときのクリストバライト結晶の析出を防止することができる。クリストバライト結晶は SiO_2 結晶の一種であるが、約280℃で相転移するため、ガラスセラミックスの焼結過程でクリストバライト結晶が析出すると、高温環境下で体積が大きく変化し、信頼性が低下する。このような観点からも、ガラスセラミックスは、クリストバライト結晶を含有しないことが好ましい。ここで、「クリストバライト結晶を含有しない」とは、クリストバライト結晶の含有量が検出限界以下であることを意味する。クリストバライト結晶の析出有無は、X線回折（XRD）等の結晶構造解析によって確認される。

また、骨材としての Al_2O_3 及び ZrO_2 は、ガラスセラミックスが焼結さ

れたときに、低誘電損失、高熱膨張係数、及び、高機械強度にも寄与する。

[0034] 骨材としての TiO_2 は、比誘電率の温度係数(TCC)が負に大きいため、ガラスセラミックスのTCCを調整することができる。

[0035] 骨材としての ZnO は、焼結性を向上させることができる。また、ガラス中の ZnO の揮発成分を補うことができる。

[0036] 骨材としての BaO は、焼結助剤の効果を示す。

BaO は、 BaCO_3 、 BaZrO_3 、 Si-Ba-O 系ガラス等の、 Ba 及び O を含む化合物として添加されていてもよい。

[0037] なお、ガラスセラミックスにおいては、透過型電子顕微鏡(TEM)で電子回折パターンを分析することによって、ガラス及び骨材を判別することができる。

[0038] また、骨材の含有量は、骨材を構成する酸素以外の元素を酸化物に換算した際の重量をガラスセラミックス全体の重量で割ることによって求められる。従って、骨材として BaZrO_3 が添加されている場合、 BaO と ZrO_2 の両方が骨材として含まれていることになる。

[0039] [積層セラミック電子部品]

本発明の積層セラミック電子部品は、本発明のガラスセラミックスの焼結体であるガラスセラミック層を複数備えることを特徴とする。

[0040] 本発明の積層セラミック電子部品としては、例えば、本発明のガラスセラミックスの焼結体であるガラスセラミック層を複数備える積層体や、該積層体を用いた積層セラミック基板と、該積層セラミック基板に搭載されたチップ部品と、を備える電子部品等が挙げられる。

本発明の積層セラミック電子部品は、本発明のガラスセラミックスの焼結体であるガラスセラミック層を複数備えるため、低誘電率かつ低誘電損失である。

[0041] 本発明のガラスセラミックスの焼結体であるガラスセラミック層を複数備える積層体は、例えば、通信用セラミック多層基板や、積層誘電体フィルタに用いることができる。

[0042] ガラスセラミック層の熱膨張係数は 6 ppm/K 以上であることが好ましい。

ガラスセラミック層の比誘電率は 5.5 以下であることが好ましい。

ガラスセラミック層の Q 値は 1000 以上であることが好ましい。

ガラスセラミック層の比誘電率の温度特性 (TCR) は、 -60 ppm/K 以上、 $+60 \text{ ppm/K}$ 以下であることが好ましい。

[0043] 図 1 は、本発明の積層セラミック電子部品の一例を模式的に示す断面図である。図 1 に示すように、電子部品 2 は、ガラスセラミック層 3 が複数 (図 1 では、5 層) 積層されてなる積層体 1 と、積層体 1 に搭載されたチップ部品 13、14 を備える。積層体 1 は積層セラミック基板でもある。

[0044] ガラスセラミック層 3 は、本発明のガラスセラミックスの焼結体である。したがって、ガラスセラミック層 3 が複数積層されてなる積層体 1、及び、積層体 1 を用いた積層セラミック基板と、該積層セラミック基板 (積層体 1) に搭載されたチップ部品 13、14 を備える電子部品 2 は、いずれも、本発明の積層セラミック電子部品である。複数のガラスセラミック層 3 の組成は、互いに同じであってもよく、互いに異なってもよいが、互いに同じであることが好ましい。

[0045] 積層体 1 は、導体層を更に有していてもよい。導体層は、例えば、コンデンサ、インダクタ等の受動素子を構成したり、素子間の電氣的接続を担う接続配線を構成したりする。このような導体層には、図 1 に示すような、導体層 9、10、11、及び、ビアホール導体層 12 が含まれる。

[0046] 導体層 9、10、11、及び、ビアホール導体層 12 は、 Ag 又は Cu を主成分として含有することが好ましい。このような低抵抗の金属を用いることによって、電気信号の高周波化に伴う信号伝播遅延の発生が防止される。また、ガラスセラミック層 3 の構成材料としては、本発明のガラスセラミックス、すなわち、低温同時焼成セラミックス材料が用いられているため、 Ag 及び Cu との同時焼成が可能である。

[0047] 導体層 9 は、積層体 1 の内部に配置されている。具体的には、導体層 9 は

、ガラスセラミック層 3 同士の界面に配置されている。

[0048] 導体層 10 は、積層体 1 の一方の主面上に配置されている。

[0049] 導体層 11 は、積層体 1 の他方の主面上に配置されている。

[0050] ビアホール導体層 12 は、ガラスセラミック層 3 を貫通するように配置されており、別々の階層の導体層 9 同士を電氣的に接続したり、導体層 9、10 を電氣的に接続したり、導体層 9、11 を電氣的に接続したりする役割を担っている。

[0051] 積層体 1 は、例えば、以下のように製造される。

[0052] (A) ガラスの調製

SiO_2 の含有量が、15 重量%以上、65 重量%以下となり、 B_2O_3 の含有量が、11 重量%以上、30 重量%以下となり、 B_2O_3 に対する SiO_2 の重量比 ($\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$) が 1.21 以上、 ZnO に対する Al_2O_3 の重量比 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$) が、0.75 以上、1.64 以下となるように、 SiO_2 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 及び ZnO 並びに必要に応じて添加される副成分を混合することで、本発明のガラスを調製する。上記ガラスにおける、 SiO_2 の含有量は、好ましくは、20 重量%以上、60 重量%以下である。上記ガラスにおける、 B_2O_3 の含有量は、好ましくは、15 重量%以上、30 重量%以下である。

[0053] (B) ガラスセラミックスの調製

本発明のガラスを必要に応じて骨材と混合することで本発明のガラスセラミックスを調製する。

本発明のガラスを 45 重量%以上、100 重量%以下含むようにガラスセラミックスを調製する。

[0054] (C) グリーンシートの作製

本発明のガラスセラミックスを、バインダ、可塑剤、等と混合し、セラミックスラリーを調製する。そして、セラミックスラリーを基材フィルム（例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム）上に成形した後、乾燥させることによって、グリーンシートを作製する。

[0055] (D) 積層グリーンシートの作製

グリーンシートを積層することによって、積層グリーンシート（未焼成状態）を作製する。図2は、図1中の積層セラミック電子部品の製造過程で作製される積層グリーンシート（未焼成状態）を示す断面模式図である。図2に示すように、積層グリーンシート21は、グリーンシート22が複数（図2では、5枚）積層されてなる。グリーンシート22は、焼成後にガラスセラミック層3となるものである。積層グリーンシート21には、導体層9、10、11、及び、ビアホール導体層12を含む導体層を形成してもよい。導体層は、Ag又はCuを含む導電性ペーストを用いて、スクリーン印刷法、フォトリソグラフィ法、等によって形成可能である。

[0056] (E) 積層グリーンシートの焼成

積層グリーンシート21を焼成する。その結果、図1に示すような積層体1が得られる。

[0057] 積層グリーンシート21の焼成温度は、グリーンシート22を構成する本発明のガラスセラミックスが焼結可能な温度であれば特に限定されず、例えば、1000℃以下であってもよい。

[0058] 積層グリーンシート21の焼成雰囲気は、特に限定されないが、導体層9、10、11、及び、ビアホール導体層12として、Ag等の酸化しにくい材料を用いる場合には空気雰囲気が好ましく、Cu等の酸化しやすい材料を用いる場合には窒素雰囲気等の低酸素雰囲気が好ましい。また、積層グリーンシート21の焼成雰囲気は、還元雰囲気であってもよい。

[0059] なお、積層グリーンシート21は、拘束用グリーンシートで挟まれた状態で焼成されてもよい。拘束用グリーンシートは、グリーンシート22を構成する本発明のガラスセラミックスの焼結温度では実質的に焼結しない無機材料（例えば、 Al_2O_3 ）を主成分として含有するものである。そのため、拘束用グリーンシートは、積層グリーンシート21の焼成時に収縮せず、積層グリーンシート21に対して主面方向での収縮を抑制するように作用する。その結果、得られる積層体1（特に、導体層9、10、11、及び、ビアホ

ール導体層 12) の寸法精度が高まる。

[0060] 積層体 1 には、導体層 10 と電氣的に接続された状態で、チップ部品 13、14 が搭載されていてもよい。これにより、積層体 1 を有する電子部品 2 が構成される。

[0061] チップ部品 13、14 としては、例えば、LC フィルタ、コンデンサ、インダクタ、等が挙げられる。

[0062] 電子部品 2 は、導体層 11 を介して電氣的に接続されるように、実装基板（例えば、マザーボード）に実装されていてもよい。

実施例

[0063] 以下、本発明のガラス、ガラスセラミックス及び積層セラミック電子部品をより具体的に開示した実施例を示す。なお、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

[0064] (A) ガラスの調製

表 1 に示すような組成のガラス G1 ~ G41（いずれも粉末状）を、下記の方法で作製した。まず、ガラス原料粉末を混合してから Pt-Rh 製のルツボに入れ、空気雰囲気中、1650℃で6時間以上溶融させた。その後、得られた溶融物を急冷させることで、カレットを作製した。そして、カレットを粗粉碎した後、有機溶剤及びPSZ ボール（直径：5 mm）とともに容器に入れ、ボールミルで混合した。ボールミルで混合する際、粉碎時間を調節することによって、中心粒径 1.5 μ m のガラス粉末を得た。ここで、「中心粒径」は、レーザー回折・散乱法によって測定された中心粒径 D_{50} を意味する。

[0065]

[表1]

ガラスNo.	SiO ₂ [wt%]	B ₂ O ₃ [wt%]	Al ₂ O ₃ [wt%]	ZnO [wt%]	TiO ₂ [wt%]	ZrO ₂ [wt%]	SnO ₂ [wt%]	SrO [wt%]	CaO [wt%]	BaO [wt%]	Li ₂ O [wt%]	SiO ₂ /B ₂ O ₃ 重量比	Al ₂ O ₃ /ZnO 重量比
G1	60.0	30.0	5.2	4.8	—	—	—	—	—	—	—	2.00	1.08
G2	59.4	18.8	10.9	10.9	—	—	—	—	—	—	—	3.16	1.00
G3	60.0	15.0	12.5	12.5	—	—	—	—	—	—	—	4.00	1.00
G4	55.0	20.0	12.5	12.5	—	—	—	—	—	—	—	2.75	1.00
G5	50.0	30.0	10.3	9.7	—	—	—	—	—	—	—	1.67	1.06
G6	50.0	15.0	17.5	17.5	—	—	—	—	—	—	—	3.33	1.00
G7	42.0	29.0	15.0	14.0	—	—	—	—	—	—	—	1.45	1.07
G8	40.0	20.0	20.6	19.4	—	—	—	—	—	—	—	2.00	1.06
G9	40.0	15.0	22.5	22.5	—	—	—	—	—	—	—	2.67	1.00
G10	29.0	24.0	24.2	22.8	—	—	—	—	—	—	—	1.21	1.06
G11	30.0	20.0	25.8	24.2	—	—	—	—	—	—	—	1.50	1.07
G12	30.0	15.0	28.4	26.6	—	—	—	—	—	—	—	2.00	1.07
G13	20.0	15.0	33.6	31.4	—	—	—	—	—	—	—	1.33	1.07
G14	42.9	28.6	14.4	13.6	0.5	—	—	—	—	—	—	1.50	1.06
G15	41.0	27.3	13.8	13.0	5.0	—	—	—	—	—	—	1.50	1.06
G16	41.6	28.6	14.9	13.9	—	1.0	—	—	—	—	—	1.45	1.07
G17	39.9	27.4	14.3	13.4	—	5.0	—	—	—	—	—	1.46	1.07
G18	41.6	28.6	14.9	13.9	—	—	1.0	—	—	—	—	1.45	1.07
G19	39.9	27.4	14.3	13.4	—	—	5.0	—	—	—	—	1.46	1.07
G20	43.2	19.2	16.8	16.8	—	1.0	—	3.0	—	—	—	2.25	1.00
G21	42.8	19.0	16.6	16.6	—	—	—	5.0	—	—	—	2.25	1.00
G22	42.3	18.8	16.5	16.5	—	1.0	—	—	5.0	—	—	2.25	1.00
G23	42.6	19.0	16.7	16.7	—	—	—	—	—	5.0	—	2.24	1.00
G24	49.1	24.6	11.3	15.0	—	—	—	—	—	—	—	2.00	0.75
G25	42.9	24.1	20.5	12.5	—	—	—	—	—	—	—	1.78	1.64
G26	45.0	35.0	10.3	9.7	—	—	—	—	—	—	—	1.29	1.06
G27	30.0	10.0	30.9	29.1	—	—	—	—	—	—	—	3.00	1.06
G28	42.9	24.1	13.5	19.5	—	—	—	—	—	—	—	1.78	0.69
G29	42.9	24.1	21.8	11.2	—	—	—	—	—	—	—	1.78	1.95
G30	65.0	20.0	7.8	7.2	—	—	—	—	—	—	—	3.25	1.08
G31	15.0	20.0	33.6	31.4	—	—	—	—	—	—	—	0.75	1.07
G32	30.0	30.0	20.6	19.4	—	—	—	—	—	—	—	1.00	1.06
G33	45.0	15.0	20.0	20.0	—	—	—	—	—	—	—	3.00	1.00
G34	45.0	14.95	20.0	20.0	—	—	—	—	—	—	0.05	3.01	1.00
G35	45.0	14.0	20.0	20.0	—	—	—	—	—	—	1.0	3.21	1.00
G36	45.0	12.0	20.0	20.0	—	—	—	—	—	—	3.0	3.75	1.00
G37	65.0	30.0	2.5	2.5	—	—	—	—	—	—	—	2.17	1.00
G38	60.0	11.0	14.5	14.5	—	—	—	—	—	—	—	5.45	1.00
G39	40.0	11.0	24.5	24.5	—	—	—	—	—	—	—	3.64	1.00
G40	15.0	12.0	36.5	36.5	—	—	—	—	—	—	—	1.25	1.00
G41	75.0	15.0	5.0	5.0	—	—	—	—	—	—	—	5.00	1.00

[0066] ガラスG26～G29、G31、G32及びG41は本発明のガラスではない。

ガラスG26は、B₂O₃含有量が30重量%を超えている。

ガラスG27は、B₂O₃含有量が11重量%未満である。

ガラスG28は、ZnOに対するAl₂O₃の重量比（Al₂O₃/ZnO）が0.75未満である。

ガラスG29は、ZnOに対するAl₂O₃の重量比（Al₂O₃/ZnO）が1.64を超えている。

ガラスG31は、 SiO_2 含有量が15重量%以上、65重量%以下の範囲内であり、 B_2O_3 含有量が11重量%以上、30重量%以下であるが、 B_2O_3 に対する SiO_2 の重量比($\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$)が1.21未満である。

ガラスG32は、 SiO_2 含有量が15重量%以上、65重量%以下の範囲内であり、 B_2O_3 含有量が11重量%以上、30重量%以下であるが、 B_2O_3 に対する SiO_2 の重量比($\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$)が1.21未満である。

ガラスG41は、 SiO_2 含有量が65重量%を超えている。

[0067] (B) ガラスセラミックスの調製

次に、表2に示すような組成で、本発明のガラスに必要な応じて骨材を添加した後エタノール中に入れてボールミルで混合し、ガラスセラミックスを調製した。なお骨材のうち、 SiO_2 はクォーツである。

[0068] (C) グリーンシートの作製

ガラスセラミックスと、エタノールに溶解したポリビニルブチラルのバインダ液と、可塑剤としてのフタル酸ジオクチル(DOP)液と、を混合し、セラミックスラリーを調製した。そして、セラミックスラリーを、ドクターブレードを用いてポリエチレンテレフタレートフィルム上に成形した後、40℃で乾燥させることによって、厚み25 μm のグリーンシートS1～S33、S35～S47を作製した。

なお、ガラスG31については、セラミックスラリーがゲル化していたのでグリーンシートの作製以後の工程を行わなかった。

[0069] (D) 積層グリーンシートの作製

続いて、グリーンシートS1～S33、S35～S47の各々について、グリーンシートを78mm×58mmの長方形に切断して30枚積層した後、金型に入れてプレス機で圧着した後、平面視寸法が50mm角となるように側面を切断して、積層グリーンシートを作製した。

[0070] (E) 積層グリーンシートの焼成

積層グリーンシートを還元雰囲気中、980℃で60分間焼成した。得られた被焼成体は、ガラスセラミックスの焼結体であるガラスセラミック層を

複数備える積層体L 1～L 33、L 35～L 47である。

[0071] [比誘電率及び誘電損失の測定]

得られた各積層体L 1～L 33、L 35～L 47について、厚みを測定するとともに、摂動法によって6 GHz条件下での比誘電率及び誘電損失を測定した。そして、誘電損失の測定値の逆数としてQ値を求めた。結果を表2に示す。

なお、比誘電率は5.5以下を良好と判断し、Q値は1000以上を良好と判断する。なお、表2の備考に記載の通り、積層体L 6、L 29、L 30、L 32、L 35、L 47は焼結不足であった。

[0072] 測定装置及び測定条件は以下の通り。

ネットワークアナライザ：キーサイト製 8757D

信号発生器：キーサイト製 シンセサイズドスウィーパ 83751

共振器：自作治具（共振周波数：6 GHz）

なお、測定に先だって、ネットワークアナライザと信号発生器を接続してケーブルロスの測定を行った。また、共振器は標準基板（石英製、誘電率：3.73、Q値：4545@6 GHz、厚み：0.636 mm）を用いて校正した。

[0073]

[表2]

積層体No.	ガラス		骨材					比誘電率	Q値 [@6GHz]	備考
	No.	含有量 [wt%]	SiO ₂ [wt%]	TiO ₂ [wt%]	ZnO [wt%]	ZrO ₂ [wt%]	BaO [wt%]			
L1	G1	90	7	2	1	—	—	4.21	1360	
L2	G2	90	7	2	1	—	—	4.45	1279	
L3	G3	90	7	2	1	—	—	4.42	1714	
L4	G3	100	—	—	—	—	—	4.64	1980	
L5	G4	90	6.7	—	0.3	3	—	4.31	1510	
L6	G4	40	48	2	2	—	8	4.02	870	焼結不足
L7	G5	90	7	2	1	—	—	4.50	2218	
L8	G6	90	7	2	1	—	—	4.64	2762	
L9	G7	90	7	2	1	—	—	4.72	2099	
L10	G7	50	32	10	—	—	8	5.30	1450	
L11	G8	90	7	2	1	—	—	4.73	2054	
L12	G9	90	7	2	1	—	—	4.88	1628	
L13	G10	90	7	2	1	—	—	4.95	1350	
L14	G11	90	7	2	1	—	—	5.08	1401	
L15	G12	90	7	2	1	—	—	4.92	2074	
L16	G13	90	7	2	1	—	—	5.43	2258	
L17	G14	90	7	2	1	—	—	4.72	2633	
L18	G15	90	7	2	1	—	—	5.39	2353	
L19	G16	90	7	2	1	—	—	4.69	2272	
L20	G17	90	7	2	1	—	—	4.99	2300	
L21	G18	90	7	2	1	—	—	4.66	2115	
L22	G19	90	7	2	1	—	—	5.20	1980	
L23	G20	90	7	2	1	—	—	5.07	1033	
L24	G21	90	7	2	1	—	—	5.43	1054	
L25	G22	90	7	2	1	—	—	5.35	1110	
L26	G23	90	7	2	1	—	—	5.41	1311	
L27	G24	90	7	2	1	—	—	4.55	1220	
L28	G25	90	7	2	1	—	—	4.10	1666	
L29	G26	90	7	2	1	—	—	3.82	988	焼結不足
L30	G27	90	7	2	1	—	—	3.15	3624	焼結不足
L31	G28	90	7	2	1	—	—	4.89	836	低Q
L32	G29	90	7	2	1	—	—	3.29	855	焼結不足
L33	G30	90	7	2	1	—	—	4.12	1194	
L34	G31	—	—	—	—	—	—	—	—	スラリーゲル化
L35	G32	90	7	2	1	—	—	4.43	1992	焼結不足
L36	G33	90	7	2	1	—	—	4.60	2200	
L37	G34	65	32	2	1	—	—	4.31	1400	
L38	G34	55	42	2	1	—	—	4.27	1300	
L39	G35	55	42	2	1	—	—	4.33	1100	
L40	G35	45	52	2	1	—	—	4.21	1000	
L41	G36	40	57	2	1	—	—	4.10	600	低Q
L42	G3	70	21	1	8	—	—	4.70	1680	
L43	G37	90	7	2	1	—	—	4.14	1294	
L44	G38	90	7	2	1	—	—	4.57	1855	
L45	G39	90	7	2	1	—	—	4.89	1920	
L46	G40	90	7	2	1	—	—	5.45	1745	
L47	G41	90	7	2	1	—	—	3.56	912	焼結不足

[0074] 表2の結果より、本発明のガラスセラミックスの焼結体であるガラスセラミック層を備える積層体は、B₂O₃含有量が30重量%以下のガラスを使用

しているにも関わらず、比誘電率が低く、Q値が高い（誘電損失が低い）ことがわかる。また、ホウ素の溶出や揮発に伴う問題も生じなかった。

積層体L 6は、ガラスG 4の含有量が45重量%未満であったため、焼結不良を起こしたと考えられる。

積層体L 29は、 B_2O_3 含有量が30重量%を超えるガラスG 26を用いているため、作製工程においてホウ素の溶出や揮発等が生じたと考えられる。

積層体L 30は、 B_2O_3 含有量が11重量%未満のガラスG 27を用いているため、ガラスの粘度が十分に低下せず、焼結不良を起こしたと考えられる。

積層体L 32は、ZnOに対する Al_2O_3 の重量比（ Al_2O_3/ZnO ）が1.64を超えるガラスG 29を用いているため、 Al_2O_3 が多くなりすぎてガラスの粘度が増加し、緻密な焼結体を得ることができなくなったと考えられる。

積層体L 47は、 SiO_2 含有量が65重量%を超えるガラスG 41を用いているため、980℃では十分に焼結が進行しなかったと考えられる。

ガラスG 31は、 B_2O_3 に対する SiO_2 の重量比（ SiO_2/B_2O_3 ）が1.21未満であるため、980℃の加熱でセラミックスラリーがゲル化してしまい、積層体の作製ができなかった。

積層体L 35は、 B_2O_3 に対する SiO_2 の重量比（ SiO_2/B_2O_3 ）が1.21未満であるガラスG 32を用いているため、作製工程においてホウ素の溶出や揮発等が生じたと考えられる。

[0075] 積層体L 31は焼結不足及びセラミックスラリーのゲル化を生じていないが、Q値が1000を下回っており、誘電損失が大きい。積層体L 31では、ZnOに対する Al_2O_3 の重量比（ Al_2O_3/ZnO ）が0.75未満であるガラスG 28を用いているため、Q値が低下したと考えられる。

積層体L 41は焼結不足及びセラミックスラリーのゲル化を生じていないが、Q値が1000を下回っており、誘電損失が大きい。積層体L 41では

ガラス G 3 6 の含有量が 4 5 重量%未満であったため、Q 値が低下したと考えられる。

符号の説明

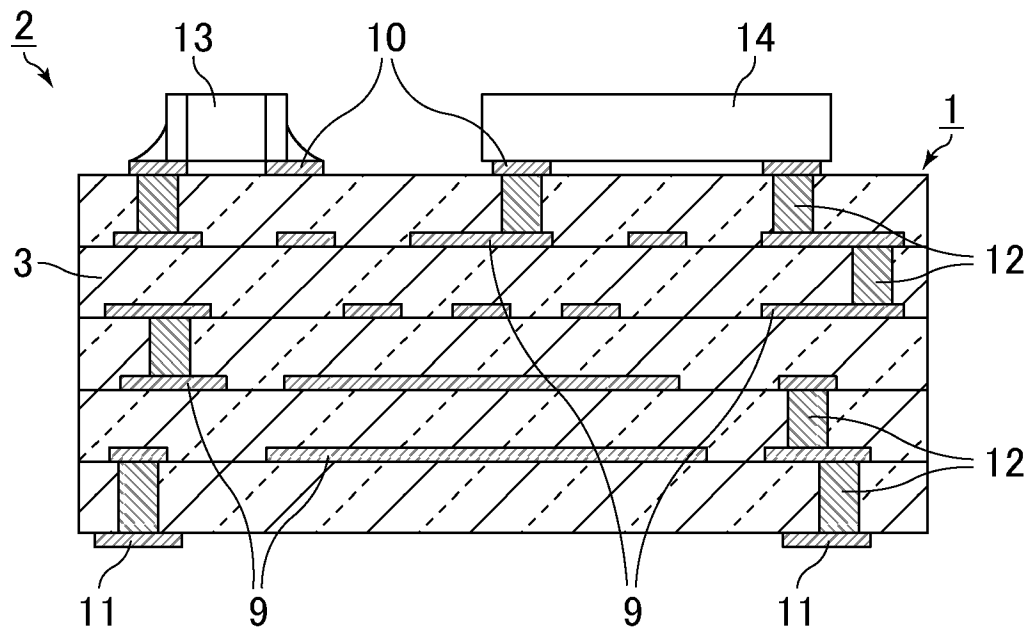
- [0076] 1 積層体
2 電子部品
3 ガラスセラミック層
9、10、11 導体層
12 ビアホール導体層
13、14 チップ部品
21 積層グリーンシート
22 グリーンシート

請求の範囲

- [請求項1] Si 、 B 、 Al 及び Zn を含み、
 SiO_2 の含有量が、15重量%以上、65重量%以下であり、
 B_2O_3 の含有量が、11重量%以上、30重量%以下であり、
 B_2O_3 に対する SiO_2 の重量比 ($\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$) が、1.2
 1 以上であり、
 ZnO に対する Al_2O_3 の重量比 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$) が、0.
 75 以上、1.64 以下である、ことを特徴とするガラス。
- [請求項2] さらに、副成分として、 Li を含み、
 Li_2O の含有量が、0.05重量%以上、1重量%以下である、
 請求項1に記載のガラス。
- [請求項3] さらに、副成分として、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び他の
 金属からなる群から選択された少なくとも1種の金属を含み、
 前記アルカリ金属は、 Na 及び K のうち少なくとも1つを含み、
 前記アルカリ土類金属は、 Be 、 Mg 、 Ca 、 Sr 及び Ba のうち
 少なくとも1つを含み、
 前記他の金属は、 Ti 、 Zr 及び Sn のうち少なくとも1つを含む
 、請求項1または2に記載のガラス。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか1項に記載のガラスを45重量%以上、1
 00重量%以下含むことを特徴とするガラスセラミックス。
- [請求項5] さらに骨材を含む請求項4に記載のガラスセラミックス。
- [請求項6] 前記骨材は、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZnO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 及
 び BaO からなる群から選択される少なくとも1種の化合物を含む、
 請求項5に記載のガラスセラミックス。
- [請求項7] 請求項4～6のいずれか1項に記載のガラスセラミックスの焼結体
 であるガラスセラミック層を複数備える、ことを特徴とする積層セラ
 ミック電子部品。

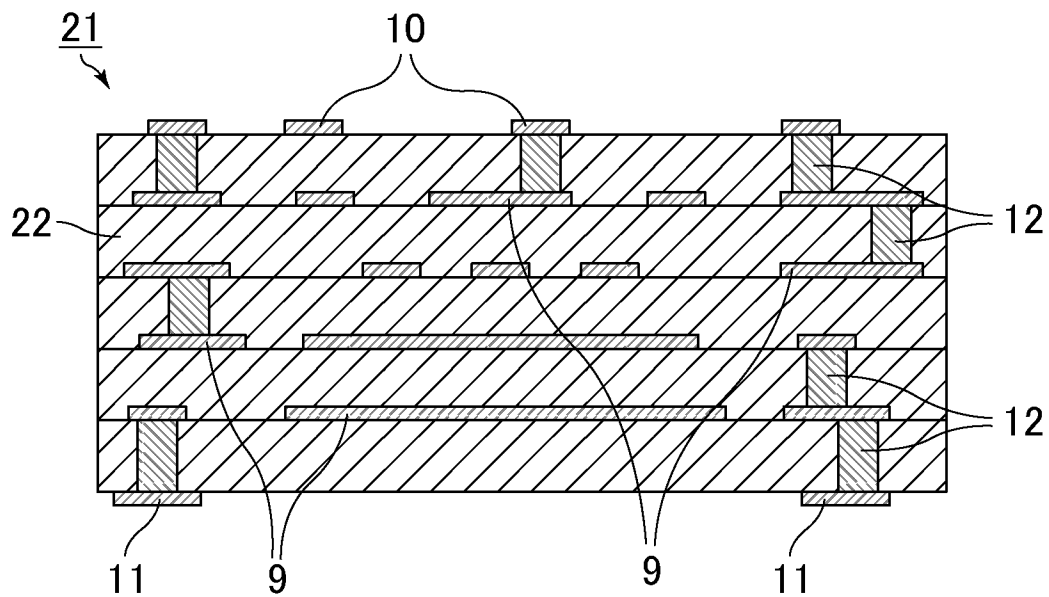
[図1]

図1



[図2]

図2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/022433

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C 3/093(2006.01)i; C03C 3/066(2006.01)i; C03C 10/02(2006.01)i; C04B 35/14(2006.01)i; H05K 1/03(2006.01)i

FI: C03C3/093; C03C3/066; C03C10/02; C04B35/14; H05K1/03 610D

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)

C03C1/00-14/00

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)

INTERGLAD

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010-6690 A (KOREA INST OF SCIENCE & TECHNOLOGY) 14 January 2010 (2010-01-14) paragraphs [0008]-[0009], examples	1-7
X	JP 2010-531287 A (KOREA INST OF SCIENCE & TECHNOLOGY) 24 September 2010 (2010-09-24) paragraphs [0013], [0024]-[0027], [0034]	1-7
X	JP 2007-145688 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 14 June 2007 (2007-06-14) paragraph [0001], examples	1, 3-7
X	JP 7-135379 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 23 May 1995 (1995-05-23) paragraphs [0001]-[0002], example 12	1, 3-7
X	JP 6-199541 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 19 July 1994 (1994-07-19) paragraph [0001], example 5	1, 3-7



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
13 August 2021 (13.08.2021)Date of mailing of the international search report
24 August 2021 (24.08.2021)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/JP2021/022433

Patent Documents referred in the Report	PuBlication Date	Patent Family	PuBlication Date
JP 2010-6690 A	14 Jan. 2010	KR 10-2010-0000945 A	
JP 2010-531287 A	24 Sep. 2010	WO 2009/057878 A1 specification, page 5, lines 11-18, page 9, line 12 to page 10, line 12, table 1	
		KR 10-0882922 B1	
JP 2007-145688 A	14 Jun. 2007	(Family: none)	
JP 7-135379 A	23 May 1995	(Family: none)	
JP 6-199541 A	19 Jul. 1994	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C03C 3/093(2006.01)i; C03C 3/066(2006.01)i; C03C 10/02(2006.01)i; C04B 35/14(2006.01)i; H05K 1/03(2006.01)i FI: C03C3/093; C03C3/066; C03C10/02; C04B35/14; H05K1/03 610D		
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）） C03C1/00-14/00		
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		
国際調査で利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） INTERGLAD		
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
X	JP 2010-6690 A（コリア・インスティテュート・オブ・サイエンス・アンド・テクノロジ） 14.01.2010（2010-01-14） [0008]-[0009], 実施例	1-7
X	JP 2010-531287 A（コリア インスティテュート オブ サイエンス アンド テクノロジ） 24.09.2010（2010-09-24） [0013], [0024]-[0027], [0034]	1-7
X	JP 2007-145688 A（旭硝子株式会社） 14.06.2007（2007-06-14） [0001], 実施例	1, 3-7
X	JP 7-135379 A（住友金属鉱山株式会社） 23.05.1995（1995-05-23） [0001]-[0002], 実施例12	1, 3-7
X	JP 6-199541 A（松下電器産業株式会社） 19.07.1994（1994-07-19） [0001], 実施例5	1, 3-7
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ 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 13.08.2021		国際調査報告の発送日 24.08.2021
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） 永田 史泰 4T 3029 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/JP2021/022433

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2010-6690	A	14.01.2010	KR 10-2010-0000945 A	
JP	2010-531287	A	24.09.2010	WO 2009/057878 A1 明細書第5ページ第11-18行, 第9ページ第12行-第10ペー ジ第12行, 表1	
				KR 10-0882922 B1	
JP	2007-145688	A	14.06.2007	(ファミリーなし)	
JP	7-135379	A	23.05.1995	(ファミリーなし)	
JP	6-199541	A	19.07.1994	(ファミリーなし)	