(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
2008 年2 月14 日 (14.02.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/018407 A1

(51) 国際特許分類:
C04B 35/48 (2006.01) *H01G 4/12* (2006.01)
H01B 3/02 (2006.01) *H05K 3/46* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/065359

(22) 国際出願日: 2007 年8 月6 日 (06.08.2007)

(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2006-216666 2006 年8 月9 日 (09.08.2006) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社村田製作所 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足１丁目１０番１号 Kyoto (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 杉本 安隆 (SUGIMOTO, Yasutaka) [JP/JP]; 〒6178555 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 Kyoto (JP). 坂本 禎章 (SAKAMOTO, Sadaaki) [JP/JP]; 〒6178555 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 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 小柴 雅昭 (KOSHIBA, Masaaki); 〒5430051 大阪府大阪市天王寺区四天王寺１丁目１４番２２号 日進ビル 小柴特許事務所 Osaka (JP).

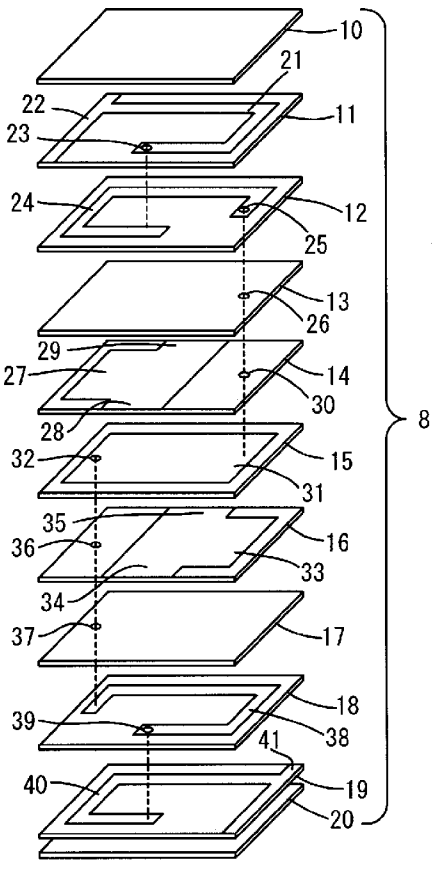
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, LS, MW, MZ, NA, SD,

/続葉有/

(54) **Title:** GLASS-CERAMIC COMPOSITION, SINTERED GLASS-CERAMIC, AND LAMINATED CERAMIC ELECTRONIC COMPONENTS

(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セラミック電子部品



(57) **Abstract:** The invention provides a glass-ceramic composition capable of giving a sintered body having a fairly high relative permittivity and a fairly high Q value by firing. A glass-ceramic composition comprising a $CaZrO_3$ ceramic and an Li_2O-MgO-ZnO-B_2O_3-SiO_2 glass wherein the Li_2O-MgO-ZnO-B_2O_3-SiO_2 glass accounts for 1 to 12wt% of the whole composition and comprises 3.5 to 15wt% of Li_2O, 20 to 50wt% of MgO, 0 to 25wt% of BaO, 0 to 10wt% of CaO, 0 to 25wt% of SrO, 16 to 29wt% of B_2O_3, 11 to 35wt% of SiO_2, 5 to 20wt% of ZnO, and 0 to 15wt% of Al_2O_3. This composition can be advantageously used in green glass-ceramic layers (10 to 20) of a green laminated structure (8) which is a precursor for producing the body of an LC filter component.

(57) 要約: 焼成することによって、比誘電率およびQ値が比較的高い焼結体となるガラスセラミック組成物を提供する。 $CaZrO_3$系セラミックとLi_2O－MgO－ZnO－B_2O_3－SiO_2系ガラスとを含み、Li_2O－MgO－ZnO－B_2O_3－SiO_2系ガラスは、全体の１～１２重量%を占めており、かつLi_2Oを３．５～１５重量%、MgOを２０～５０重量%、BaOを０～２５重量%、CaOを０～１０重量%、SrOを０～２５重量%、B_2O_3を１６～２９重量%、SiO_2を１１～３５重量%、ZnOを５～２０重量%、Al_2O_3を０～１５重量%それぞれ含有している、ガラスセラミック組成物。このガラスセラミック組成物は、たとえばＬＣフィルタの部品本体となるべき生の積層構造物（８）に備える生のガラスセラミック層（１０～２０）において有利に用いられる。

WO 2008/018407 A1

SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

明 細 書

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セラミック電子部品

技術分野

[0001] この発明は、ガラスセラミック組成物、ならびに、これを焼成してなるガラスセラミック焼結体、およびこれを焼成してなるガラスセラミック層を備える積層セラミック電子部品に関するもので、特に、ガラスセラミック焼結体のQ値の向上を図るための改良に関するものである。

背景技術

[0002] この発明にとって興味あるガラスセラミック組成物として、特開平5－217426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、主成分としての(Ca, Sr)(Zr, Ti)O_3－MnO－SiO_2系セラミックに、Li_2O－RO－B_2O_3－SiO_2系ガラス(Rは、Ba、CaおよびSrの少なくとも1種)を添加した、非還元性誘電体ガラスセラミック組成物が開示されている。

[0003] このガラスセラミック組成物によれば、1000℃以下の温度で焼成することができ、このような焼成の結果、比誘電率が高く、誘電率の温度特性が安定であり、Q値が高い、ガラスセラミック焼結体が得られるとしている。したがって、特許文献1記載のガラスセラミック組成物を用いれば、たとえば金、銀または銅といった高い導電率を有する金属を、内部に形成する導体パターンにおいて用いることが可能となり、高周波域において導体の抵抗による損失が小さいので、たとえば共振器、フィルタまたはコンデンサ等を構成する積層セラミック電子部品に用いた場合、優れた高周波特性を実現することができる。

[0004] しかしながら、特許文献1に記載のガラスセラミック組成物は、上記のような優れた特性を有するものの、さらに改善されるべき余地がある。特に、Q値について言えば、Qf＝5000GHz程度が限界である。

特許文献1:特開平5－217426号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] そこで、この発明の目的は、特許文献1に記載されたガラスセラミック組成物の特性、特にQ値をより改善し得る、ガラスセラミック組成物を提供しようとすることである。

[0006] 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なるガラスセラミック焼結体、およびガラスセラミック組成物を焼成してなるガラスセラミック層を備える積層セラミック電子部品を提供しようとすることである。

課題を解決するための手段

[0007] 上述した技術的課題を解決するため、この発明に係るガラスセラミック組成物は、$CaZrO_3$系セラミックと$Li_2O-MgO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$系ガラスとを含んで構成され、$Li_2O-MgO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$系ガラスは、全体の1～12重量%を占めており、かつ、Li_2O含有量が3．5～15重量%、MgO含有量が20～50重量%、BaO含有量が0～25重量%、CaO含有量が0～10重量%、SrO含有量が0～25重量%、B_2O_3含有量が16～29重量%、SiO_2含有量が11～35重量%、ZnO含有量が5～20重量%、Al_2O_3含有量が0～15重量%であることを特徴としている。

[0008] なお、上記$CaZrO_3$系セラミックは、ガラスセラミック組成物において、7～86重量%の範囲で含有することが好ましい。

[0009] この発明に係るガラスセラミック組成物は、さらに、$BaZrO_3$系セラミックを1～84重量%含み、かつ$SrTiO_3$を0～6重量%含むことが好ましい。上述の$BaZrO_3$系セラミックの含有量は、1～30重量%とされることがより好ましい。

[0010] また、この発明に係るガラスセラミック組成物は、さらに、Mg_2SiO_4を40重量%以下含むことが好ましい。

[0011] この発明は、また、上述のガラスセラミック組成物を焼成してなる、ガラスセラミック焼結体にも向けられる。

[0012] この発明は、さらに、上述したガラスセラミック組成物を焼成してなる第1のガラスセラミック層を備える、積層セラミック電子部品にも向けられる。

[0013] この発明に係る積層セラミック電子部品が、上記第1のガラスセラミック層とともに積層される第2のガラスセラミック層をさらに備える場合、第2のガラスセラミック層は、次のような組成の第2のガラスセラミック組成物を焼成して得られたものであることが好ま

しい。

[0014] すなわち、第2の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、(3)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10～45重量%、亜鉛をZnO換算で6～20重量%、および、アルミニウムをAl_2O_3換算で0～15重量%含む、ホウケイ酸ガラス粉末とを含む。

[0015] 上記第2のガラスセラミック組成物において、ホウケイ酸ガラス粉末は、この第2のガラスセラミック組成物のうちの3重量%以上を占めている。

[0016] また、ホウケイ酸ガラス粉末には、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。

[0017] 上記添加成分の含有率を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2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。

[0018] この発明に係る積層セラミック電子部品において、表面および／または内部に、ガラスセラミック組成物と同時焼成された金、銀または銅を主成分とする導体パターンをさらに備えることが好ましい。

発明の効果

[0019] この発明に係るガラスセラミック組成物によれば、特定の組成比を持つLi_2O－MgO－ZnO－B_2O_3－SiO_2系ガラスが$CaZrO_3$系セラミックに対して極めて良好な濡れ性を示すので、特許文献1に記載のLi_2O－RO－B_2O_3－SiO_2系ガラスに比べて、たとえ少量の添加でも、$CaZrO_3$系セラミックの特性を維持しつつ、その低温焼結化を十分に達成することができる。したがって、このガラスセラミック組成物を焼成して得

られたガラスセラミック焼結体によれば、$CaZrO_3$系セラミックが有する高い比誘電率を維持することができる。

[0020] また、この発明に係るガラスセラミック組成物は、$Mg_3B_2O_6$や$Li_2MgSi_2O_8$等の結晶相を析出する。これらの結晶相は高いQ値を示すものであるので、この発明に係るガラスセラミック焼結体によれば、高いQ値を得ることができる。

[0021] したがって、この発明に係るガラスセラミック組成物を焼成してなるガラスセラミック層を備える積層セラミック電子部品によれば、優れた高周波特性を実現することができる。

[0022] この発明に係るガラスセラミック組成物は1000℃以下の低温で焼結させることができるので、このガラスセラミック組成物と同時焼成された金、銀または銅を主成分とする導体パターンを、積層セラミック電子部品の表面および／または内部に設けることができる。そして、金、銀または銅を主成分とするものから導体パターンを構成することにより、導体パターンの抵抗による損失を低減することができる。

[0023] この発明に係るガラスセラミック組成物が、さらに、$BaZrO_3$系セラミックを1～84重量%含み、かつ$SrTiO_3$を0～6重量%含んでいると、このガラスセラミック組成物を焼成して得られたガラスセラミック焼結体についての負荷試験前後での容量変化率を低くすることができる。

[0024] また、$BaZrO_3$系セラミックには、誘電率温度係数を正側に大きくする作用を有し、他方、$SrTiO_3$には、誘電率温度係数を負側に大きくする作用を有している。したがって、$BaZrO_3$系セラミックは、$SrTiO_3$と共存させることにより、誘電率温度係数の調整用として機能させることができる。

[0025] 上述の$BaZrO_3$系セラミックについて、その含有量が1～30重量%の範囲に限定されると、上記容量変化率をより低くすることができる。

[0026] この発明に係るガラスセラミック組成物が、さらに、Mg_2SiO_4を40重量%以下含んでいると、Q値をより向上させることができる。

[0027] この発明に係る積層セラミック電子部品が、この発明に係るガラスセラミック組成物を焼成してなる第1のガラスセラミック層とともに積層される前述した第2のガラスセラミック層を備える場合、第2のガラスセラミック層は、化学安定性に優れ、比誘電率が比

較的低く、Q値が高く、また、共振周波数の温度係数(τ_f)が安定しているばかりでなく、第1のガラスセラミック層との相性が良い。したがって、信頼性の高い積層セラミック電子部品を得ることができる。

[0028] なお、第2のガラスセラミック層となる第2の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55重量%以上、第2のセラミック粉末は6～30重量%、ホウケイ酸ガラス粉末は3～20重量%含有されることが好ましい。この第2のガラスセラミック組成物において、ホウケイ酸ガラス粉末の含有量は、たとえば20重量%以下と少なくても、上記のように優れた特性が得られる。したがって、第2のガラスセラミック組成物によれば、コスト的に有利であり、また、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、添加物による共振周波数の温度係数(τ_f)が制御しやすく、また、めっき耐性に優れた積層セラミック電子部品を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0029] [図1]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積層セラミック電子部品の一例としてのLCフィルタ1の外観を示す斜視図である。

[図2]図1に示したLCフィルタ1が与える等価回路図である。

[図3]図1に示したフィルタ1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構造物8を分解して示す斜視図である。

[図4]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積層セラミック電子部品の他の例としての多層セラミック基板51を図解的に示す断面図である。

[図5]図4に示した多層セラミック基板51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構造物57を図解的に示す断面図である。

[図6]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積層セラミック電子部品のさらに他の例としての多層セラミック基板61を図解的に示す断面図である。

[図7]図6に示した多層セラミック基板61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複合積層構造物67を図解的に示す断面図である。

符号の説明

[0030] 1 LCフィルタ

3 部品本体

8, 57 生の積層構造物

10～20, 59 生のガラスセラミック層

21, 24, 38, 40 コイルパターン

22, 28, 29, 34, 35, 41 引出しパターン

23, 25, 26, 30, 32, 36, 37, 39, 56, 65 ビアホール導体

27, 31, 33 コンデンサパターン

53, 62, 63 ガラスセラミック層

54, 66 外部導体膜

55, 64 内部導体膜

51, 61 多層セラミック基板

67 生の複合積層構造物

発明を実施するための最良の形態

[0031] 図1ないし図3は、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積層セラミック電子部品の一例としてのLCフィルタを説明するためのものである。ここで、図1は、LCフィルタ1の外観を示す斜視図であり、図2は、LCフィルタ1が与える等価回路図であり、図3は、LCフィルタ1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構造物8を分解して示す斜視図である。

[0032] LCフィルタ1は、図1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3を備え、この部品本体3の外表面上であって、各端部には、端子電極4および5が設けられ、各側面の中間部には、端子電極6および7が設けられている。

[0033] LCフィルタ1は、図2に示すように、端子電極4および5の間に直列接続された2つのインダクタンス素子L1およびL2を構成し、インダクタンス素子L1およびL2の接続点と端子電極6および7との間にキャパシタンス素子Cを構成するものである。

[0034] 図3を参照して、部品本体3となるべき生の積層構造物8は、複数の積層された生のガラスセラミック層10～20を備えている。なお、生のガラスセラミック層の数は図示したものに限定されない。

[0035] 生のガラスセラミック層10～20は、それぞれ、後述するような組成を有する、この発

明に係るガラスセラミック組成物を含むスラリーを、たとえばドクターブレード法によって成形して得られたグリーンシートをもって構成される。

[0036] また、図2に示すようなインダクタンス素子L1およびL2ならびにキャパシタンス素子Cを与えるため、生のガラスセラミック層10～20の特定のものに関連して、以下のような態様で導体パターンが設けられる。

[0037] 生のガラスセラミック層11には、インダクタンス素子L1の一部を構成するコイルパターン21が形成されるとともに、このコイルパターン21の一方端から延びる引出しパターン22が形成され、コイルパターン21の他方端には、ビアホール導体23が設けられる。

[0038] 生のガラスセラミック層12上は、インダクタンス素子L1の一部を構成するコイルパターン24が形成されるとともに、その一方端には、ビアホール導体25が設けられる。コイルパターン24の他方端は、前述したビアホール導体23に接続される。

[0039] 生のガラスセラミック層13には、上述のビアホール導体25に接続されるビアホール導体26が設けられる。

[0040] 生のガラスセラミック層14には、キャパシタンス素子Cの一部を構成するコンデンサパターン27が形成されるとともに、コンデンサパターン27から延びる引出しパターン28および29が形成される。また、このガラスセラミック層14には、前述したビアホール導体26に接続されるビアホール導体30が設けられる。

[0041] 生のガラスセラミック層15には、キャパシタンス素子Cの一部を構成するコンデンサパターン31が形成されるとともに、コンデンサパターン31に接続されるビアホール導体32が設けられる。コンデンサパターン31は、前述したビアホール導体30に接続される。

[0042] 生のガラスセラミック層16には、キャパシタンス素子Cの一部を構成するコンデンサパターン33が形成されるとともに、このコンデンサパターン33から延びる引出しパターン34および35が形成される。また、このガラスセラミック層16には、前述したビアホール導体32に接続されるビアホール導体36が設けられる。

[0043] 生のガラスセラミック層17には、上述のビアホール導体36に接続されるビアホール導体37が設けられる。

[0044] 生のガラスセラミック層18には、インダクタンス素子L2の一部を構成するコイルパターン38が形成されるとともに、その一方端には、ビアホール導体39が設けられる。コイルパターン38の他方端は、前述したビアホール導体37に接続される。

[0045] 生のガラスセラミック層19には、インダクタンス素子L2の一部を構成するコイルパターン40が形成されるとともに、このコイルパターン40の一方端から延びる引出しパターン41が形成される。コイルパターン40の他方端は、前述したビアホール導体39に接続される。

[0046] このようなコイルパターン21、24、38および40、引き出しパターン22、28、29、34、35および41、ビアホール導体23、25、26、30、32、36、37および39、ならびにコンデンサパターン27、31および33を形成するにあたっては、好ましくは、金、銀または銅を主成分とする金属粉末を導電成分として含む導電性ペーストが用いられる。

[0047] また、コイルパターン21、24、38および40、引出しパターン22、28、29、34、35および41、ならびに、コンデンサパターン27、31および33の形成のためには、たとえばスクリーン印刷のような印刷法が適用される。

[0048] また、ビアホール導体23、25、26、30、36、37および39を設けるには、関連の生のガラスセラミック層11～18の各々となるべきグリーンシートに、パンチ等の方法によって貫通孔を設け、この貫通孔に導電性ペーストを充填することが行なわれる。

[0049] 生の積層構造物8を得るため、生のガラスセラミック層10～20となるべき複数のセラミックグリーンシートを積層し、これらを積層方向にプレスすることが行なわれる。

[0050] 生の積層構造物8は、次いで、焼成される。このようにして、生の積層構造物8の焼結によって、部品本体3が得られる。

[0051] なお、生の積層構造物8の焼成にあたって、生のガラスセラミック層10～20に含まれるセラミック材料の焼結温度では焼結しない、たとえば、アルミナ、ジルコニア、ムライト、スピネルまたはマグネシア等の無機材料粉末を含む、収縮抑制層を、生の積層構造物8の少なくとも一方主面上に形成し、その状態で焼成工程を実施し、焼成工程後に、収縮抑制層を除去する、といった方法を採用してもよい。この方法によれば、焼成工程において、ガラスセラミック層10～20の主面方向での収縮が抑制される

ので、得られた部品本体3の寸法精度を高めることができる。

[0052] 次に、部品本体3の外表面上に、たとえば、導電性ペーストを付与し、焼き付ける工程を適用して、端子電極4～7が形成される。端子電極4～7には、必要に応じて、めっき処理が施されてもよい。

[0053] 上述した端子電極4は、図3に示した引出しパターン22と電気的接続される。端子電極5は、引出しパターン41に電気的に接続される。端子電極6は、引出しパターン28および34に電気的に接続される。端子電極7は、引出しパターン29および35に電気的に接続される。

[0054] 図4および図5は、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積層セラミック電子部品の他の例としての多層セラミック基板を説明するためのものである。ここで、図4は、多層セラミック基板51を図解的に示す断面図であり、図5は、図4に示した多層セラミック基板51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構造物57を図解的に示す断面図である。

[0055] 図4に示すように、多層セラミック基板51は、複数の積層されたガラスセラミック層53を備え、ガラスセラミック層53の特定のものに関連して種々の導体パターンが設けられている。

[0056] 上述した導体パターンとしては、多層セラミック基板51の積層方向における端面上に形成されるいくつかの外部導体膜54、ガラスセラミック層53の間の界面に沿って形成されるいくつかの内部導体膜55、およびガラスセラミック層53を貫通するように形成されるいくつかのビアホール導体56がある。

[0057] 外部導体膜54は、多層セラミック基板51の外表面上に搭載されるべき電子部品(図示せず。)への接続のために用いられたり、この多層セラミック基板51を実装する回路基板(図示せず。)への接続のために用いられたりする。

[0058] 内部導体膜55およびビアホール導体56は、たとえばコンデンサやインダクタのような受動素子を構成したり、これら素子を相互接続したりするように機能する。

[0059] 図4に示した多層セラミック基板51は、図5に示す生の積層構造物57を焼成することによって得られるものである。

[0060] 生の積層構造物57は、前述したガラスセラミック層53となるべき複数の積層された

生のガラスセラミック層59を備えるとともに、前述した外部導体膜54、内部導体膜55およびビアホール導体56を備えている。

[0061] 生のガラスセラミック層59は、後述するような組成を有する、この発明に係るガラスセラミック組成物を含むスラリーを、たとえばドクターブレード法によって成形して得られたグリーンシートをもって構成される。

[0062] 外部導体膜54、内部導体膜55およびビアホール導体56の形成方法については、前述の図3に示したコイルパターン21等およびビアホール導体23等の場合と実質的に同様である。

[0063] 生の積層構造物57を得た後、図1ないし図3を参照して説明したLCフィルタ1の場合と実質的に同様、焼成されることによって、目的とする多層セラミック基板51を得ることができる。

[0064] なお、生の積層構造物57の焼成においても、前述した収縮抑制層を設けるようにしてもよい。

[0065] 以上説明したLCフィルタ1または多層セラミック基板51を製造するにあたって、生のガラスセラミック層10～20または59に含まれるガラスセラミック組成物として、この発明に係るガラスセラミック組成物が用いられる。すなわち、$CaZrO_3$系セラミックと$Li_2O-MgO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$系ガラスとを含んで構成され、$Li_2O-MgO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$系ガラスが、全体の1～12重量%を占めており、かつ、Li_2O含有量が3．5～15重量%、MgO含有量が20～50重量%、BaO含有量が0～25重量%、CaO含有量が0～10重量%、SrO含有量が0～25重量%、B_2O_3含有量が16～29重量%、SiO_2含有量が11～35重量%、ZnO含有量が5～20重量%、Al_2O_3含有量が0～15重量%である、ガラスセラミック組成物が用いられる。

[0066] なお、上記$CaZrO_3$系セラミックとしては、CaとZrとが1:1（化学量論比）であるものを主に使用するが、たとえば、$CaZr_xO_{1+2x}$（ただし、x＝0．95～1．05）のようなものであってもよい。また、CaやZrの一部が他の元素に置き換えられたものであってもよい。たとえば、Caの一部をBaやSrで置き換えてもよく、Zrの一部をTiで置き換えてもよい。

[0067] 上記$CaZrO_3$系セラミックは、ガラスセラミック組成物において、7～86重量%の範

囲で含有することが好ましい。

[0068] この発明に係るガラスセラミック組成物は、さらに、$BaZrO_3$系セラミックを1～84重量%含み、かつ$SrTiO_3$を0～6重量%含むことが好ましい。上述の$BaZrO_3$系セラミックの含有量は、1～30重量%とされることがより好ましい。

[0069] また、この発明に係るガラスセラミック組成物は、さらに、Mg_2SiO_4を40重量%以下含むことが好ましい。

[0070] このようなガラスセラミック組成物を生のガラスセラミック層10～20または59において用いることにより、生の積層構造物8または57を焼成するにあたって、導体パターン21～41または54～56に含まれる導電成分として、比抵抗の小さい金、銀または銅を主成分とするものを用いても、これらの融点より低い温度を適用しての焼成を実施して、ガラスセラミック層10～20または59を焼結させることができる。

[0071] また、これら生のガラスセラミック層10～20または59を焼結させて得られた、部品本体3におけるガラスセラミック焼結体部分または多層セラミック基板51におけるガラスセラミック層53のようなガラスセラミック焼結体部分について、高周波域において、比誘電率が高く、温度安定性に優れ、Q値が高く、絶縁信頼性に優れたものとすることができる。

[0072] 図6および図7は、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積層セラミック電子部品のさらに他の例としての多層セラミック基板を説明するためのものである。ここで、図6は、多層セラミック基板61を図解的に示す断面図であり、図7は、図6に示した多層セラミック基板61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複合積層構造物67を図解的に示す断面図である。

[0073] 多層セラミック基板61は、積層された複数の第1のガラスセラミック層62および積層された複数の第2のガラスセラミック層63を備え、第2のガラスセラミック層63は、第1のガラスセラミック層62を挟むように位置している。

[0074] 第1のガラスセラミック層62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15以上といった比較的高い比誘電率を有している。

[0075] 他方、第2のガラスセラミック層63は、以下のような第2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。

[0076] 上記第2の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、(3)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10～45重量%、亜鉛をZnO換算で6～20重量%、および、アルミニウムをAl_2O_3換算で0～15重量%含む、ホウケイ酸ガラス粉末とを含む。

[0077] 第2のガラスセラミック組成物において、上記ホウケイ酸ガラス粉末は、上記第2のガラスセラミック組成物のうちの3重量%以上を占めている。ホウケイ酸ガラス粉末には、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。この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2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。

[0078] 多層セラミック基板61は、種々の導体パターンを備えている。導体パターンとしては、典型的には、ガラスセラミック層62間、ガラスセラミック層63間およびガラスセラミック層62と63との間の各々の特定の界面に沿って形成される内部導体膜64、ガラスセラミック層62および63の特定のものを貫通するように延びるビアホール導体65、ならびに多層セラミック基板61の外表面上に形成される外部導体膜66がある。

[0079] 上述の内部導体膜64のうち、比較的高誘電率の第1のガラスセラミック層62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。外部導体膜66は、多層セラミック基板61の外表面上に搭載されるべき電子部品(図示せず。)への接続のために用いられたり、この多

層セラミック基板61を実装する回路基板(図示せず。)への接続のために用いられたりする。

[0080] 図6に示した多層セラミック基板61は、図7に示す生の複合積層構造物67を焼成することによって得られるものである。

[0081] 生の複合積層構造物67は、前述した第1および第2のガラスセラミック層62および63の各々となるべき複数の積層された第1および第2の生のガラスセラミック層68および69を備えるとともに、前述した外部導体膜66、内部導体膜64およびビアホール導体65を備えている。

[0082] 第1の生のガラスセラミック層68は、この発明に係るガラスセラミック組成物を含むスラリーを、たとえばドクターブレード法によって成形して得られたグリーンシートをもって構成される。他方、第2の生のガラスセラミック層69は、第2のガラスセラミック組成物を含むスラリーを、たとえばドクターブレード法によって成形して得られたグリーンシートをもって構成される。

[0083] 外部導体膜66、内部導体膜64およびビアホール導体65の形成方法については、前述の図3に示したコイルパターン21等およびビアホール導体23等の場合と実質的に同様である。

[0084] 生の複合積層構造物67を得た後、図1ないし図3を参照して説明したLCフィルタ1の場合と実質的に同様、焼成されることによって、目的とする多層セラミック基板61を得ることができる。

[0085] なお、生の複合積層構造物67の焼成においても、前述した収縮抑制層を設けるようにしてもよい。

[0086] 次に、この発明による効果を確認するために実施した実験例について説明する。

[0087] (実験例1)

まず、表1に示す、Li_2O、MgO、BaO、CaO、SrO、B_2O_3、SiO_2、ZnOおよびAl_2O_3の組成比が得られるように、各々の炭酸塩または酸化物粉末を秤量し、これらを十分混合した後、1100～1400℃の温度で溶融し、水中に投入して急冷した後、湿式粉砕して、ガラス粉末G1～G30を得た。

[0088] [表1]

ガラス記号	Li_2O (重量%)	MgO (重量%)	BaO (重量%)	CaO (重量%)	SrO (重量%)	B_2O_3 (重量%)	SiO_2 (重量%)	ZnO (重量%)	Al_2O_3 (重量%)	備考
G1*	2	33	3	—	2	25	27	8	—	
G2	3.5	33	2	1	2	25	25.5	8	—	
G3	15	23	2	—	7	20	23	10	—	
G4*	16.5	25	7	—	—	20	21.5	10	—	
G5*	6	18	5	—	5	26	28	8	4	
G6	6	20	2	2	3	26	29	8	4	
G7	5	50	4	—	—	19	16	6	—	
G8*	5	52	4	—	—	18	15	6	—	失透
G9*	8	34	3	1	6	14	25	7	2	失透
G10	8	34	3	2	3	16	25	7	2	
G11	6	24	3	1	6	29	21	10	—	
G12*	6	23	3	1	6	31	20	10	—	
G13*	10	33	3	2	5	23	9	10	5	失透
G14	10	38	3	—	—	23	11	10	5	
G15	5	25	5	—	7	18	35	5	—	
G16*	6	33	4	—	—	15	36	6	—	
G17*	6	25	3	—	3	28	31	4	—	
G18	6	25	3	—	5	24	31	6	—	
G19	6	29	2	5	1	19	18	20	—	
G20*	6	30	5	—	—	19	18	22	—	
G21*	6	30	—	—	5	20	15	8	16	
G22	6	27	3	1	4	20	16.5	8	14.5	
G23*	5	25	27	—	—	17	19	7	—	
G24	5	23	25	—	—	18	23	6	—	
G25	4	33	16	—	—	17	23	7	—	
G26*	6	28	1	16	—	18	24	7	—	
G27	6	35	1	10	—	19	23	6	—	
G28*	6	22	1	—	27	16	22	6	—	
G29	6	22	1	—	25	18	20	8	—	
G30	6	32	1	—	12	19	23	7	—	

[0089] 表1において、ガラス記号に＊を付したものは、この発明の範囲から外れたものである。なお、表1の「備考欄」において、「失透」とあるのは、当該調合組成ではガラスを作製することができなかった(ガラス化できなかった)ことを意味する。より具体的には、アモルファスにならず、一部が結晶化してしまい、透明にならなかった場合のことを意味する。

[0090] 次に、$CaZrO_3$粉末と、表1において「失透」とならなかったガラス粉末G1～7、10～12および14～30のいずれかとを、表2に示す組成比となるように混合し、この混合粉末に適当量の酢酸ビニルおよび純水を加えて湿式混合し、整粒することにより、試料1～32の各々に係る粉末を得た。

[0091] 次に、得られた各粉末を、乾燥プレス機により2トン／cm^2の圧力で加圧することにより、直径20mmおよび厚さ1mmの円板状の成形体を得た。

[0092] 次に、成形体を、空気中において、400℃の温度下に2時間放置して、バインダと

しての酢酸ビニルを除去し、その後、還元性雰囲気(窒素雰囲気)中において、980℃の温度で2時間焼成し、試料1～32の各々に係る焼結体を得た。

[0093] 次に、これら各焼結体について、表2に示すように、比誘電率ε_r、Q値、誘電率温度係数(TCC)および絶縁信頼性を評価した。

[0094] 比誘電率(ε_r)、Q値および誘電率温度係数(TCC)については、20℃の温度で、1MHzおよび1Vrmsの条件で測定し、Q値については、1GHzでのQfに換算した。

[0095] また、絶縁信頼性の評価にあたっては、各試料に係るガラスセラミック組成物に、バインダおよび有機溶剤を加えて、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、試料となる積層コンデンサを作製した。そして、各試料に係る積層コンデンサに対して、温度85℃、相対湿度85%、および10VのDC電圧印加の条件を付与する加速試験を実施した。この加速試験を100時間実施した後に、絶縁抵抗値を測定し、それが$10^{10}\Omega$以上であった場合に絶縁信頼性が良好であるとして「○」で表し、著しい絶縁劣化があった場合には、絶縁信頼性が良好でないとして「×」で表した。

[0096] [表2]

試料番号	$CaZrO_3$量（重量%）	ガラス種類	ガラス量（重量%）	ε_r	Qf（GHz）	TCC（ppm／℃）	絶縁信頼性
1*	92.0	G1	8.0	未焼結			
2	92.0	G2	8.0	24.3	22000	30	○
3	92.0	G3	8.0	25.2	24000	25	○
4*	92.0	G4	8.0	26.0	28000	15	×
5*	92.0	G5	8.0	26.5	4800	40	○
6	92.0	G6	8.0	25.5	10000	30	○
7	92.0	G7	8.0	24.8	30000	12	○
8	92.0	G10	8.0	25.8	21000	11	○
9	92.0	G11	8.0	25.1	19000	15	○
10*	92.0	G12	8.0	27.1	28000	5	×
11	92.0	G14	8.0	26.8	27000	7	○
12	92.0	G15	8.0	24.5	22000	15	○
13*	92.0	G16	8.0	未焼結			
14*	92.0	G17	8.0	25.3	25000	17	×
15	92.0	G18	8.0	25.4	31000	5	○
16	92.0	G19	8.0	26.2	29000	10	○
17*	92.0	G20	8.0	26.3	28000	9	×
18*	92.0	G21	8.0	未焼結			
19	92.0	G22	8.0	24.2	19000	18	○
20*	92.0	G23	8.0	26.5	1800	12	○
21	92.0	G24	8.0	25.0	10000	8	○
22	92.0	G25	8.0	24.9	19000	6	○
23*	92.0	G26	8.0	25.6	15000	2	×
24	92.0	G27	8.0	25.5	18000	5	○
25*	92.0	G28	8.0	25.9	5000	8	○
26	92.0	G29	8.0	25.5	12000	9	○
27	92.0	G30	8.0	25.1	26000	6	○
28*	99.5	G15	0.5	未焼結			
29	99.0	G15	1.0	27.5	35000	0	○
30	98.0	G15	2.0	27.0	34000	4	○
31	88.0	G15	12.0	18.0	22000	50	○
32*	85.0	G15	15.0	15.2	9700	6	○

[0097] 表2において、試料番号に＊を付したものは、この発明の範囲から外れている。

[0098] 表2に示される組成のうち、$CaZrO_3$は、比誘電率（ε_r）を高めるのに寄与するものである。他方、ガラスは、1050℃以下の低温焼結化の実現に寄与するとともに、前述した特定の結晶相の析出により、Q値を高めるように寄与するものである。

[0099] このような観点から、試料32では、$CaZrO_3$量が88重量%未満の85重量%と少なく、かつ、ガラス量が12重量%を超える15．0重量%と多いため、ε_rが比較的低く、Qfについても、10000GHz未満であった。他方、試料28では、ガラス量が1重量%未満の0．5重量%と少ないため、前述した980℃といった焼成温度では焼結しなかった。

[0100] 次に、ガラスの組成について考察する。

[0101] 試料1は焼結しなかった。試料1では、ガラスG1を含み、ガラスG1は、表1に示すよ

うに、Li_2O含有量が3．5重量％未満である。Li_2Oは、ガラスの軟化点を下げ、焼結しやすくする作用があるが、上述のように、焼結しなかったのは、Li_2O含有量が少なすぎたためである。

[0102] 試料4は絶縁信頼性が低かった。試料4では、ガラスG4を含み、ガラスG4は、表1に示すように、Li_2O含有量が15重量％を超えている。このように、Li_2O含有量が多すぎると、ガラスの化学的安定性が低下するため、上述のように、絶縁信頼性が低下した。

[0103] 試料5はQfが小さくなった。試料5では、ガラスG5を含み、ガラスG5は、表1に示すように、MgO含有量が20重量％未満である。そのため、$Mg_3B_2O_6$等の高いQ値を与える結晶相が析出しなくなり、その結果、上述のように、Qfが小さくなった。

[0104] 上記のガラスG5に対して、ガラスG8は、表1に示すように、MgO含有量が50重量％を超えている。このように、アルカリ金属やアルカリ土類金属の比率が高くなると、結晶化しやすくなるため、表1に示すように、「失透」が生じたのである。

[0105] 試料20はQfが小さくなった。試料20では、ガラスG23を含み、ガラスG23は、表1に示すように、BaO含有量が25重量％を超えている。上述のように、Qfが小さくなったのは、結晶化しないアルカリ金属やアルカリ土類金属がガラスのQ値（厳密には、焼成後の結晶相のQ値）を下げたためである。

[0106] 試料23は絶縁信頼性が低かった。試料23では、ガラスG26を含み、ガラスG26は、表1に示すように、CaO含有量が10重量％を超えている。上述のように、絶縁信頼性が低下したのは、CaO含有量が多すぎたため、ガラスの化学的安定性が低下したためである。

[0107] 試料25はQfが小さくなった。試料25では、ガラスG28を含み、ガラスG28は、表1に示すように、SrO含有量が25重量％を超えている。上述のように、Qfが小さかったのは、結晶化しないアルカリ金属やアルカリ土類金属がガラスのQ値（焼成後の結晶相のQ値）を下げたためである。

[0108] 試料10は絶縁信頼性が低かった。試料10では、ガラスG12を含み、ガラスG12は、表1に示すように、B_2O_3含有量が29重量％を超えている。上述のように、絶縁信頼性が低下したのは、耐湿性を低下させるB_2O_3含有量が多すぎたためである。

[0109] 上記のガラスG12に対して、ガラスG9は、表1に示すように、B_2O_3含有量が16重量%未満である。B_2O_3のようなガラス網目形成酸化物が少なすぎると、ガラス化が困難となるため、表1に示すように「失透」となった。

[0110] 試料13は焼結しなかった。試料13では、ガラスG16を含み、ガラスG16は、表1に示すように、SiO_2含有量が35重量%を超えている。上述のように、焼結しなかったのは、SiO_2含有量が多く、ガラス軟化点が高くなったためである。

[0111] 上記のガラスG16に対して、ガラスG13は、表1に示すように、SiO_2含有量が11重量%未満である。SiO_2のようなガラス網目形成酸化物が少ないと、ガラス化が困難となり、表1に示すように「失透」となった。

[0112] 試料14は絶縁信頼性が低かった。試料14では、ガラスG17を含み、ガラスG17は、表1に示すように、ZnO含有量が5重量%未満である。上述のように、絶縁信頼性が低下したのは、このようなZnO含有量が少なすぎるガラスG17を用いたことによるものであるが、その詳細な理由は不明である。

[0113] 試料17は絶縁信頼性が低かった。試料17では、ガラスG20を含み、ガラスG20は、表1に示すように、ZnO含有量が20重量%を超えている。上述したように、絶縁信頼性が低下したのは、ZnO含有量が多すぎ、そのためガラスの耐湿性が低下したためである。

[0114] 試料18は焼結しなかった。試料18では、ガラスG21を含み、ガラスG21は、表1に示すように、Al_2O_3含有量が15重量%を超えている。Al_2O_3含有量が多いと、焼成可能温度が高くなる傾向にあるが、上述のように、焼結しなかったのは、Al_2O_3含有量が多くすぎたためである。

[0115] これらに対して、この発明の範囲内にある試料2、3、6～9、11、12、15、16、19、21、22、24、26、27および29～31によれば、18．0以上のε_r、10000GHz以上のQf、絶対値で50ppm／℃以下のTCCが得られ、また、絶縁信頼性が良好であった。

[0116] （実験例2）

実験例2では、$CaZrO_3$の代わりに、Al_2O_3または$MgAl_2O_4$を用いて、実験例1の場合と同様の工程に従って、円板状の成形体を得、次いで、脱バインダ工程および

焼成工程を実施し、焼結体を得ようと試みた。

[0117] より具体的には、比較例1では、ガラスとしてガラスG15を用い、ガラス量を8重量%とし、また、セラミックとしてAl_2O_3を用い、セラミック量を92重量%として、上述のように、焼結体を得ようと試みたが、焼結しなかった。

[0118] 比較例2では、ガラスとしてガラスG15を用い、ガラス量を20重量%とし、また、セラミックとしてAl_2O_3を用い、セラミック量を80重量%として、焼結体を得ようと試みたが、焼結しなかった。比較例2では、ガラス量が20重量%と多いにも関わらず、焼結しなかったことが注目される。

[0119] 比較例3では、ガラスとしてガラスG15を用い、ガラス量を8重量%とし、また、セラミックとして$MgAl_2O_4$を用い、セラミック量を92重量%として、焼結体を得ようと試みたが、焼結しなかった。

[0120] 比較例4では、ガラスとしてガラスG15を用い、ガラス量を20重量%とし、また、セラミックとして$MgAl_2O_4$を用い、セラミック量を80重量%として、焼結体を得ようと試みたが、焼結しなかった。比較例4では、ガラス量が20重量%と多いにも関わらず、焼結しなかったことが注目される。

[0121] (実験例3)

実験例3では、この発明に係るガラスセラミック組成物において、$BaZrO_3$、$SrTiO_3$およびMg_2SiO_4の各々のさらなる含有の効果を確認するための実験を行なった。

[0122] $CaZrO_3$粉末に加えて、$BaZrO_3$粉末、$SrTiO_3$粉末およびMg_2SiO_4粉末を用意した。次に、$CaZrO_3$粉末、$BaZrO_3$粉末、$SrTiO_3$粉末およびMg_2SiO_4粉末と、前掲の表1に示したガラス粉末G1～7、10～12および14～30のいずれかとを、表3および表4に示す組成比となるように混合し、この混合粉末に適当量の酢酸ビニルおよび純水を加えて湿式混合し、整粒することにより、試料101～144の各々に係る粉末を得た。

[0123] なお、表3および表4に示した試料101～127および129～133の各々は、$CaZrO_3$の一部が、$BaZrO_3$および$SrTiO_3$によって置換されていることを除いて、それぞれ、表2に示した試料1～32の各々とガラスの種類および量が同じである。

[0124] また、表4には、表2に示した試料3、11および21が再び示されている。これは、実

験例1では評価しなかった「容量変化率」について、他の試料と比較するためである。

[0125] 以後、実験例1の場合と同様の操作を経て、試料101～144に係る焼結体を得た。そして、これら各焼結体について、実験例1の場合と同様の方法により、表3および表4に示すように、比誘電率ε_r、Q値、誘電率温度係数(TCC)および絶縁信頼性を評価した。

[0126] 実験例3では、試料101～144ならびに実験例1において得られた試料3、11および21について、さらに容量変化率を評価した。容量変化率については、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、温度150℃、および200VのDC電圧印加の条件を100時間付与する加速試験を実施し、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。

[0127] [表3]

試料番号	$CaZrO_3$量（重量%）	$BaZrO_3$量（重量%）	$SrTiO_3$量（重量%）	Mg_2SiO_4量（重量%）	ガラス種類	ガラス量（重量%）	εr	Qf（GHz）	TCC（ppm／℃-1）	絶縁信頼性	容量変化率（%）
101*	47.0	44.0	1.0	–	G1	8.0	未焼結				
102	47.0	44.0	1.0	–	G2	8.0	27.2	24000	15	○	0.18
103	67.0	24.0	1.0	–	G3	8.0	28.3	23000	12	○	0.09
104*	32.0	59.0	1.0	–	G4	8.0	29.1	26000	-22	×	–
105*	72.0	19.0	1.0	–	G5	8.0	25.9	4000	31	○	0.08
106	90.0	1.0	1.0	–	G6	8.0	31.8	13000	36	○	0.07
107	52.0	39.0	1.0	–	G7	8.0	26.6	28000	31	○	0.14
108	61.0	30.0	1.0	–	G10	8.0	28.3	21000	26	○	0.03
109	7.0	84.0	1.0	–	G11	8.0	20.4	17000	-42	○	0.16
110*	67.0	24.0	1.0	–	G12	8.0	28.1	25000	16	×	–
111	62.0	29.0	1.0	–	G14	8.0	27.0	26000	12	○	0.08
112	62.0	29.0	1.0	–	G15	8.0	26.8	24000	6	○	0.07
113*	17.0	74.0	1.0	–	G16	8.0	未焼結				
114*	89.0	2.0	1.0	–	G17	8.0	26.7	26000	37	×	–
115	46.0	45.0	1.0	–	G18	8.0	28.8	25000	24	○	0.16
116	51.0	40.0	1.0	–	G19	8.0	28.8	28000	11	○	0.17
117*	32.0	59.0	1.0	–	G20	8.0	30.4	30000	17	×	–
118*	61.0	30.0	1.0	–	G21	8.0	未焼結				
119	22.0	69.0	1.0	–	G22	8.0	26.1	24000	-18	○	0.18
120*	72.0	19.0	1.0	–	G23	8.0	28.0	3000	22	○	0.05
121	32.0	59.0	1.0	–	G24	8.0	26.4	12000	16	○	0.14
122	62.0	29.0	1.0	–	G25	8.0	28.9	20000	6	○	0.03
123*	56.0	35.0	1.0	–	G26	8.0	28.6	12000	16	×	–
124	42.0	49.0	1.0	–	G27	8.0	28.5	10000	21	○	0.15

[0128] [表4]

試料番号	$CaZrO_3$量（重量%）	$BaZrO_3$量（重量%）	$SrTiO_3$量（重量%）	Mg_2SiO_4量（重量%）	ガラス種類	ガラス量（重量%）	εr	Qf（GHz）	TCC（ppm／℃−1）	絶縁信頼性	容量変化率（%）
125*	36.0	55.0	1.0	−	G28	8.0	29.4	3000	12	○	0.17
126	12.0	79.0	1.0	−	G29	8.0	24.3	10000	16	○	0.16
127	71.0	20.0	1.0	−	G30	8.0	25.0	24000	22	○	0.05
128	5.0	86.0	1.0	−	G11	8.0	23.3	7000	−85	○	0.18
129*	18.5	80.0	1.0	−	G15	0.5	未焼結				
130	22.0	76.0	1.0	−	G15	1.0	25.5	30000	−30	○	0.18
131	82.0	15.0	1.0	−	G15	2.0	29.1	32000	26	○	0.09
132	22.0	65.0	1.0	−	G15	12.0	26.0	21000	−34	○	0.15
133*	2.0	82.0	1.0	−	G15	15.0	20.3	5000	20	○	0.13
134*	85.0	5.0	8.0	−	G15	2.0	33.1	27000	−280	○	0.02
135	87.0	5.0	6.0	−	G15	2.0	31.4	30000	−115	○	0.09
136	92.0	5.0	1.0	−	G15	2.0	28.7	33000	43	○	0.08
137	93.0	5.0	0.0	−	G15	2.0	26.3	34000	63	○	0.07
138	25.0	66.0	1.0	5.0	G15	3.0	24.1	33000	21	○	0.18
139	20.0	36.0	1.0	40.0	G15	3.0	21.9	41000	52	○	0.18
140	20.0	31.0	1.0	45.0	G15	3.0	19.2	44000	76	○	0.19
141	87.0	0.0	0.0	5.0	G3	8.0	24.1	27000	31	○	0.37
142	52.0	0.0	0.0	40.0	G3	8.0	21.2	29000	53	○	0.42
143	47.0	0.0	0.0	45.0	G3	8.0	18.6	33000	81	○	0.43
144	47.0	5.0	0.0	40.0	G3	8.0	22.6	28000	43	○	0.06
3	92.0	0.0	0.0	−	G3	8.0	25.2	24000	25	○	0.41
11	92.0	0.0	0.0	−	G14	8.0	26.8	27000	7	○	0.43
21	92.0	0.0	0.0	−	G24	8.0	25.0	10000	8	○	0.48

[0129] 表3および表4において、試料番号に＊を付したものは、この発明の範囲から外れ

ている。

[0130] 表3および表4に示した試料101～127および129～133の各々は、前述したように、$CaZrO_3$の一部が、$BaZrO_3$および$SrTiO_3$によって置換されていることを除いて、ガラスの種類および量が同じである点で、それぞれ、表2に示した試料1～32に対応している。したがって、試料101～127および129～133には、それぞれ、試料1～32と良く似た傾向が現れている。

[0131] まず、試料32に対応する試料133では、ガラス量が12重量%を超える15．0重量%と多いため、ε_rが比較的低く、Qfについても、5000GHzと低かった。他方、試料28に対応する試料129では、ガラス量が1重量%未満の0．5重量%と少ないため、前述した980℃といった焼成温度では焼結しなかった。

[0132] 次に、ガラスの組成について考察する。

[0133] 試料1に対応する試料101は焼結しなかった。試料101では、Li_2O含有量が3．5重量%未満であるガラスG1を含むためである。他方、試料4に対応する試料104は、絶縁信頼性が低かった。試料104では、Li_2O含有量が15重量%を超えているガラスG4を含むからである。

[0134] 試料5に対応する試料105は、Qfが4000GHzと小さくなった。試料105では、MgO含有量が20重量%未満であるガラスG5を含むからである。

[0135] 試料20に対応する試料120は、Qfが3000GHzと小さくなった。試料120では、BaO含有量が25重量%を超えているガラスG23を含むからである。

[0136] 試料23に対応する試料123は、絶縁信頼性が低かった。試料123では、CaO含有量が10重量%を超えているガラスG26を含むからである。

[0137] 試料25に対応する試料125は、Qfが3000GHzと小さくなった。試料25では、SrO含有量が25重量%を超えているガラスG28を含むからである。

[0138] 試料10に対応する試料110は、絶縁信頼性が低かった。試料110では、B_2O_3含有量が29重量%を超えているガラスG12を含むからである。

[0139] 試料13に対応する試料113は焼結しなかった。試料113では、SiO_2含有量が35重量%を超えているガラスG16を含むからである。

[0140] 試料14に対応する試料114は、絶縁信頼性が低かった。試料114では、ZnO含

有量が5重量%未満であるガラスG17を含むからである。他方、試料17に対応する試料117は、絶縁信頼性が低かった。試料117では、ZnO含有量が20重量%を超えているガラスG20を含むからである。

[0141] 試料18に対応する試料118は焼結しなかった。試料118では、Al_2O_3含有量が15重量%を超えているガラスG21を含むからである。

[0142] これらに対して、試料1～32にそれぞれ対応する試料101～127および129～133のうち、この発明の範囲内にある試料102、103、106～109、111、112、115、116、119、121、122、124、126、127および130～132によれば、20以上のε_r、10000GHz以上のQf、絶対値で50ppm／℃以下のTCCが得られ、また、絶縁信頼性が良好であった。

[0143] 容量変化率に注目すれば、表4に示した、$BaZrO_3$および$SrTiO_3$のいずれをも含まない試料3、11および21に対して、上述した、この発明の範囲内にある試料102、103、106～109、111、112、115、116、119、121、122、124、126、127および130～132を比較すればわかるように、特に対応する試料103、111および121を比較すればわかるように、$BaZrO_3$および$SrTiO_3$の含有により、容量変化率を低くすることができた。

[0144] 特に、$BaZrO_3$含有量が30重量%以下である試料103、108、111、112、122、127および131によれば、容量変化率をさらに低くすることができた。

[0145] $BaZrO_3$含有量の上限は、好ましくは、84重量%であることが試料128からわかる。すなわち、$BaZrO_3$含有量が84重量%を超える試料128では、Qfが7000と小さくなり、また、TCCの絶対値が50ppm／℃を超えた。

[0146] 表4に示した試料134～137は、$SrTiO_3$の含有量を変化させたものである。$SrTiO_3$は、高い誘電率を有するとともに、負側に大きなTCCを持ち、また、Q値も高い材料である。$SrTiO_3$を含まない試料137と$SrTiO_3$を含む試料134～136とを比較すればわかるように、$SrTiO_3$の含有により、Qfを大きく低下させることなく比誘電率ε_rを向上させることができ、TCCを負側に変化させることができる。なお、試料134のように、$SrTiO_3$含有量が6重量%を超えると、TCCが負側に大きくなりすぎるため、好ましくない。

[0147] 表4に示した試料138～144は、Mg_2SiO_4を含有させ、かつその含有量を変化させたものである。試料138～144によれば、Mg_2SiO_4を含有しているので、Qfを一層向上させることができた。しかしながら、40重量%を超えてMg_2SiO_4を含有する試料140および143では、比誘電率ε_rが低くなった。したがって、Mg_2SiO_4は、40重量%以下含有することが好ましい。

[0148] なお、上記試料138～144のうち、試料141～143は、$BaZrO_3$および$SrTiO_3$のいずれをも含有していない。このことから、Mg_2SiO_4含有の効果は、$BaZrO_3$および$SrTiO_3$のいずれの含有とも無関係に奏されることがわかる。

[0149] （実験例4）

実験例4では、実験例3で得た第1のガラスセラミック組成物から得られる比較的高誘電率の第1のガラスセラミック層と、以下のようにして作製した第2のガラスセラミック組成物から得られる比較的低誘電率の第2のガラスセラミック層とをともに積層しかつ焼成して、比誘電率の互いに異なる第1および第2のガラスセラミック層を備える積層セラミック電子部品を作製した。

[0150] まず、第2の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5に示すような組成のガラスG3、G5、G10、G12、G31、G32およびG18を用意し、平均粒径1～2μmになるまで粉砕した。なお、表5に示したガラスG3、G5、G10、G12およびG18は、それぞれ、前掲の表1に示したガラスG3、G5、G10、G12およびG18と同じである。

[0151] [表5]

ガラス記号	Li_2O (重量%)	MgO (重量%)	BaO (重量%)	CaO (重量%)	SrO (重量%)	B_2O_3 (重量%)	SiO_2 (重量%)	ZnO (重量%)	Al_2O_3 (重量%)
G3	15	23	2	-	7	20	23	10	-
G5*	6	18	5	-	5	26	28	8	4
G10	8	34	3	2	3	16	25	7	2
G12*	6	23	3	1	6	31	20	10	-
G31	5	33	5	-	8	18	25	6	-
G32*	6	23	4	-	-	15	46	6	-
G18	6	25	3	-	5	24	31	6	-

[0152] 表5において、「ガラス記号」に＊を付したものは、請求項7に規定された「ホウケイ酸ガラス」の組成の範囲から外れたものである。

[0153] 他方、第2の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）0．8μmのMg_2SiO_4粉末を用意するとともに、第2のセラミック粉末として、平均粒径1．5μmの$CaTiO_3$粉末、平均粒径1．5μmの$SrTiO_3$粉末および平均粒径1．0μmのTiO_2粉末をそれぞれ用意した。

[0154] 次に、表6に示した各試料に係る第2の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を混合した。

[0155] [表6]

試料番号	第1のセラミック量(重量%)	ホウケイ酸ガラス		第2セラミック		絶縁信頼性
		種類	量(重量%)	種類	量(重量%)	
201	85.0	G3	3.0	CT	12.0	○
202*	77.0	G5	15.0	ST	8.0	○
203	75.0	G10	15.0	ST	10.0	○
204*	78.0	G12	15.0	CT	7.0	×
205*	74.0	G32	18.0	CT	8.0	未焼結
206	75.0	G18	15.0	CT	10.0	○
207	83.5	G31	9.0	ST/T	6.5/1.0	○
208	80.5	G31	9.0	ST/T	7.0/5.5	○

[0156] 表6において、試料番号に＊を付したものは、請求項7に規定された「第2のガラスセラミック組成物」の範囲から外れたものである。

[0157] また、表6において、「第1のセラミック量」の欄には、第1のセラミック粉末としてのMg_2SiO_4粉末の添加量が示されている。

[0158] また、「ホウケイ酸ガラス」における「種類」の欄には、表5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。

[0159] また、「第2のセラミック」における「種類」の欄には、第2のセラミック粉末として、$CaTiO_3$（＝CT）、$SrTiO_3$（＝ST）およびTiO_2（＝T）のいずれが用いられたかが示され、同じく「量」の欄には、その添加量が示されている。

[0160] 次に、表6に示した各試料に係る第2のガラスセラミック組成物について、実験例1の場合と同様の方法により、絶縁信頼性を評価した。その結果が表6に示されている。

[0161] 試料204は、表6に示すように、ホウケイ酸ガラスとしてガラスG12を含み、ガラスG12は、表5に示すように、B_2O_3が30重量%を超えている。そのため、試料204では、絶縁信頼性が劣っていた。

[0162] また、試料205は、表6に示すように、ホウケイ酸ガラスとしてガラスG32を含み、ガラスG32は、表5に示すように、SiO_2が45重量%を超えている。そのため、試料205では、1000℃以下の温度で焼結しなかった。

[0163] 次に、表7の「第1のガラスセラミック組成物の表3，4中の試料番号」の欄に示すよう

に、前掲の表3または表4に示した試料102、104、106、112、116、119、120、127、138および141の各々に係る第1のガラスセラミック組成物に、バインダおよび有機溶剤を加えて、スラリーを作製し、このスラリーに対してドクターブレード法を適用することによって、第1のガラスセラミックグリーンシートを作製した。

[0164] 他方、表7の「第2のガラスセラミック組成物の表6中の試料番号」の欄に示すように、表6に示した試料201～208の各々に係る第2のガラスセラミック組成物に、バインダおよび有機溶剤を加えて、スラリーを作製し、このスラリーに対してドクターブレード法を適用することによって、第2のガラスセラミックグリーンシートを作製した。

[0165] 次に、内部電極形成のための導電性ペーストの印刷をそれぞれ終えた、上記第1のガラスセラミックグリーンシートと第2のガラスセラミックグリーンシートとを所定の順序で積層しかつ圧着し、次いで、焼成することによって、第1のガラスセラミック組成物と第2のガラスセラミック組成物とを共焼結させる、各工程を経て、第1のガラスセラミック層と第2のガラスセラミック層との共焼結体を備える、試料となる積層コンデンサを得た。なお、この試料となる積層コンデンサは、第1のセラミック層側と第2のセラミック層側との各々について、別々に電気的特性を測定できるように測定用端子(外部電極)が設けられた構造のものとした。

[0166] [表7]

試料番号	第1のガラスセラミック組成物の表3，4中の試料番号	第2のガラスセラミック組成物の表6中の試料番号	共焼結体断面欠陥	絶縁信頼性		容量変化率(%)	
				第1のセラミック層側	第2のセラミック層側	第1のセラミック層側	第2のセラミック層側
301	102	201	なし	○	○	0.11	0.28
302	104	201	あり	×	×	–	–
303	106	202	あり	×	×	–	–
304	112	203	なし	○	○	0.13	0.29
305	116	204	あり	×	×	–	–
306	119	205	あり	×	×	–	–
307	120	206	あり	×	×	–	–
308	127	206	なし	○	○	0.15	0.26
309	138	207	なし	○	○	0.08	0.21
310	141	208	なし	○	○	0.06	0.22

[0167] 次に、表7に示すように、各試料について、共焼結体の断面を観察し、断面での欠陥(ポア)の有無を評価するとともに、第1のガラスセラミック層側と第2のガラスセラミック層側との各々について、実験例1の場合と同様の方法により、絶縁信頼性を評価し、また、実験例3の場合と同様の方法により、容量変化率を評価した。なお、容量変

化率は、共焼結体の断面での欠陥がなかった試料についてのみ評価した。

[0168] 表7に示した各試料のうち、試料301、304および308～310においては、断面欠陥、絶縁信頼性および容量変化率のすべてについて、優れた結果が得られた。これら試料301、304および308～310においては、そこで用いられた「第1のガラスセラミック組成物」である試料102、112、127、138および141がこの発明の範囲内にあり、かつ、「第2のガラスセラミック組成物」である試料201、203、206、207および208が請求項7に記載の範囲内にある。

[0169] 他方、試料302および307では、そこで用いられた「第1のガラスセラミック組成物」である試料104および120がこの発明の範囲外であるため、また、試料303、305および306では、そこで用いられた「第2のガラスセラミック組成物」である試料202、204および205が請求項7に記載の範囲外であるため、いずれも、断面欠陥が発生し、また絶縁信頼性が劣っていた。

[0170] なお、「第1のガラスセラミック組成物」としての試料120は、表3に示すように、単体では、絶縁信頼性が良好であるが、これを「第2のガラスセラミック組成物」と複合した試料307では、上述したように、絶縁信頼性が劣っていた。また、「第2のガラスセラミック組成物」としての試料202は、表6に示すように、単体では、絶縁信頼性が良好であるが、これを「第1のガラスセラミック組成物」と複合した試料303では、上述したように、絶縁信頼性が劣っていた。これは、「第1のガラスセラミック組成物」および「第2のガラスセラミック組成物」の一方または両方について、含有されるLi成分やB成分が多かったり、Alを含んでいたりする場合、焼結時に両材料間で相互拡散が起こりやすくなり、両材料側で反応が起こり、ポアが発生し、その結果、両材料側で絶縁性が低下するためであると考えられる。

請求の範囲

[1] $CaZrO_3$系セラミックと$Li_2O-MgO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$系ガラスとを含んで構成され、前記$Li_2O-MgO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$系ガラスは、全体の1～12重量%を占めており、かつ、Li_2O含有量が3．5～15重量%、MgO含有量が20～50重量%、BaO含有量が0～25重量%、CaO含有量が0～10重量%、SrO含有量が0～25重量%、B_2O_3含有量が16～29重量%、SiO_2含有量が11～35重量%、ZnO含有量が5～20重量%、Al_2O_3含有量が0～15重量%である、ガラスセラミック組成物。

[2] さらに、$BaZrO_3$系セラミックを1～84重量%含み、かつ$SrTiO_3$を0～6重量%含む、請求項1に記載のガラスセラミック組成物。

[3] 前記$BaZrO_3$系セラミックを1～30重量%含む、請求項2に記載のガラスセラミック組成物。

[4] さらに、Mg_2SiO_4を40重量%以下含む、請求項1ないし3のいずれかに記載のガラスセラミック組成物。

[5] 請求項1ないし4のいずれかに記載のガラスセラミック組成物を焼成してなる、ガラスセラミック焼結体。

[6] 請求項1ないし4のいずれかに記載のガラスセラミック組成物を焼成してなる第1のガラスセラミック層を備える、積層セラミック電子部品。

[7] 前記第1のガラスセラミック層とともに積層される第2のガラスセラミック層をさらに備え、

前記第2のガラスセラミック層は、

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、

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10～45重量%、亜鉛をZnO換算で6～20重量%、および、アルミニウムをAl_2O_3換算で0～15重量%含む、ホウケイ酸ガラス粉末と

を含む、第2のガラスセラミック組成物を焼成してなるものであり、

前記ホウケイ酸ガラス粉末は、前記第2のガラスセラミック組成物のうちの3重量%以上を占めており、

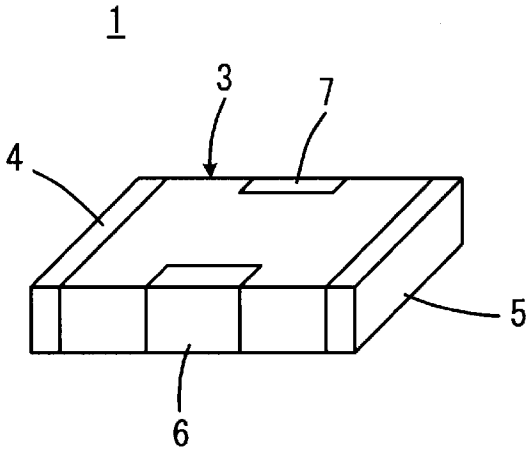
前記ホウケイ酸ガラス粉末には、酸化カルシウム、酸化バリウムおよび酸化ストロンチウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の添加成分が添加されていて、

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2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%である、

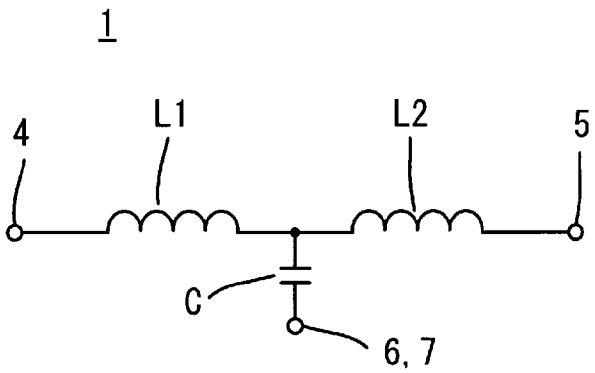
請求項6に記載の積層セラミック電子部品。

[8] 表面および／または内部に、前記ガラスセラミック組成物と同時焼成された金、銀または銅を主成分とする導体パターンをさらに備える、請求項6または7に記載の積層セラミック電子部品。

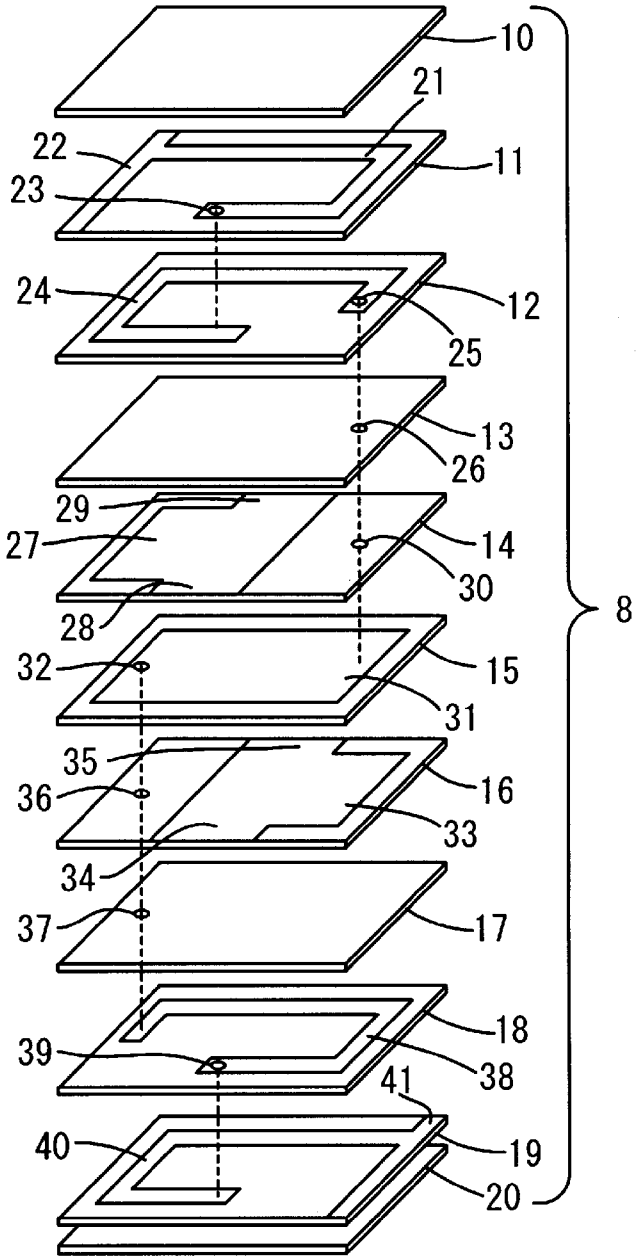
[図1]



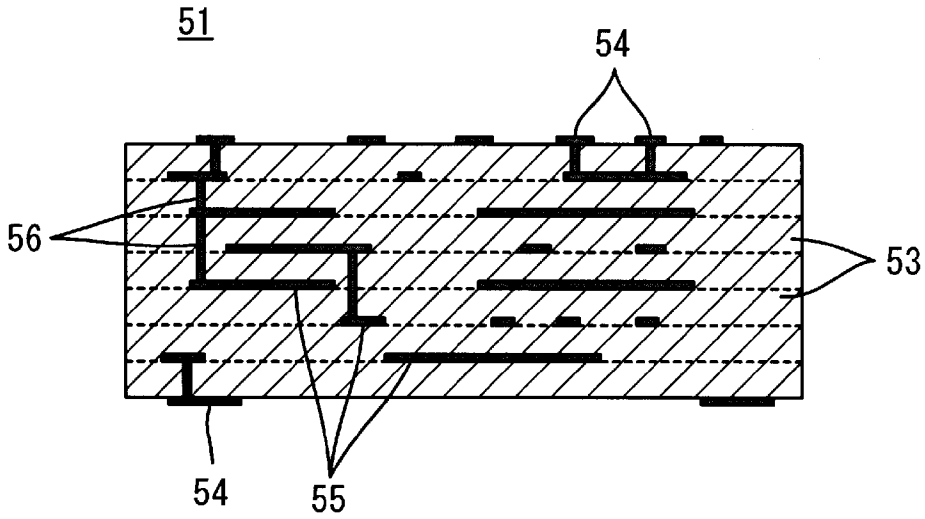
[図2]



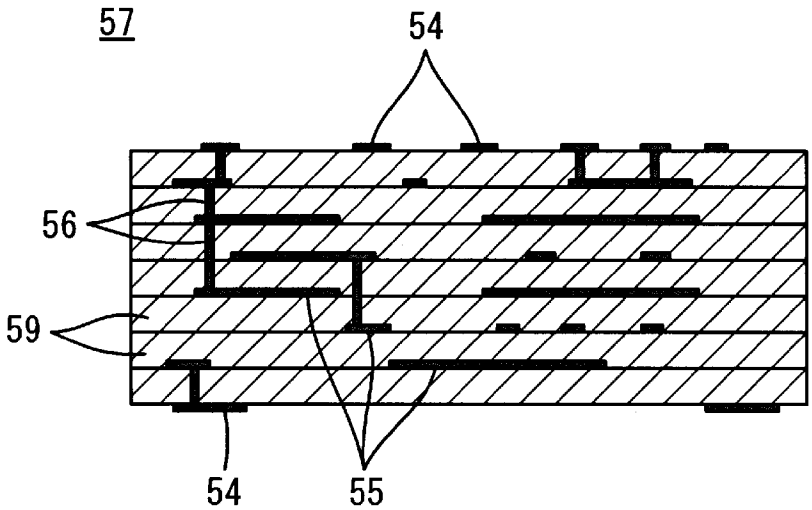
[図3]


10
21
22
11
23
24
12
25
13
26
29
27
14
30
28
8
32
15
31
35
16
36
33
34
37
17
18
39
38
41
40
19
20

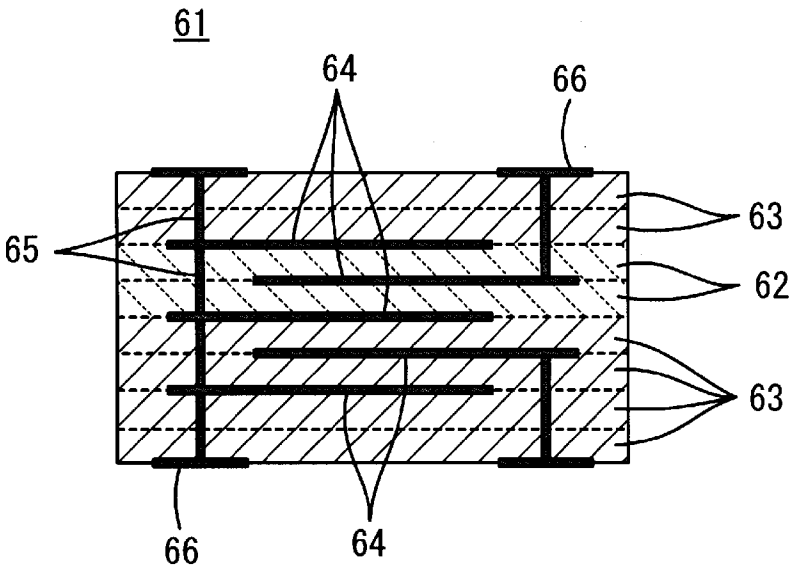
[図4]



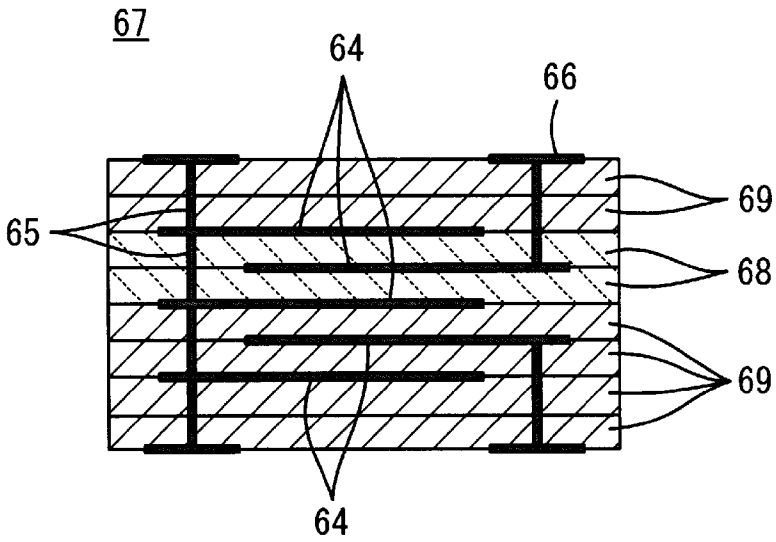
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/065359

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C04B35/48(2006.01)i, *H01B3/02*(2006.01)i, *H01G4/12*(2006.01)i, *H05K3/46*(2006.01)i

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)
C04B35/48-35/493, H01B3/02-3/12, H01G4/12, H05K3/46

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007

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.
X Y	JP 2006-181737 A (Kyocera Corp.), 13 July, 2006 (13.07.06), Par. Nos. [0028] to [0031] (Family: none)	1,4-8 2,3
X Y	JP 2005-104775 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 21 April, 2005 (21.04.05), Par. Nos. [0003], [0016], [0042], [0050] (Family: none)	1-8 2,3

☐ 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
"T" 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	Date of mailing of the international search report
03 September, 2007 (03.09.07)	18 September, 2007 (18.09.07)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００７／０６５３５９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C04B35/48(2006.01)i, H01B3/02(2006.01)i, H01G4/12(2006.01)i, H05K3/46(2006.01)i

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））

Int.Cl.　C04B35/48-35/493, H01B3/02-3/12, H01G4/12, H05K3/46

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	１９７１－２００７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００７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	関連する請求の範囲の番号
X Y	JP 2006-181737 A（京セラ株式会社）2006.07.13, 【００２８】－【００３１】　（ファミリーなし）	１，４－８ ２，３
X Y	JP 2005-104775 A（株式会社村田製作所 ）2005.04.21, 【０００３】, 【００１６】, 【００４２】, 【００５０】　（ファミリーなし）	１－８ ２，３

☐　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矛盾するものではなく、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	国際調査報告の発送日
０３．０９．２００７	１８．０９．２００７

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｔ　８９２８
三崎　仁

電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４６５