

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3761289号
(P3761289)

(45) 発行日 平成18年3月29日(2006.3.29)

(24) 登録日 平成18年1月20日(2006.1.20)

(51) Int. Cl.	F I	
CO4B 35/00 (2006.01)	CO4B 35/00	J
CO3C 10/06 (2006.01)	CO3C 10/06	
HO1B 3/02 (2006.01)	HO1B 3/02	A
HO5K 1/03 (2006.01)	HO5K 1/03	610B
HO5K 3/46 (2006.01)	HO5K 3/46	T

請求項の数 17 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願平9-184567	(73) 特許権者	000004547
(22) 出願日	平成9年6月24日(1997.6.24)		日本特殊陶業株式会社
(65) 公開番号	特開平10-152370		愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号
(43) 公開日	平成10年6月9日(1998.6.9)	(74) 代理人	100094190
審査請求日	平成14年5月10日(2002.5.10)		弁理士 小島 清路
(31) 優先権主張番号	特願平8-277618	(72) 発明者	横井 等
(32) 優先日	平成8年9月26日(1996.9.26)		愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		日本特殊陶業株式会社内
		(72) 発明者	水谷 秀俊
			愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号
			日本特殊陶業株式会社内
		(72) 発明者	佐藤 元彦
			愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号
			日本特殊陶業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 誘電体材料及びその製造方法並びにそれを用いた回路基板及び多層回路基板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ストロンチウムアノーサイト($SrAl_2Si_2O_8$)を主結晶相とし、他の結晶相として TiO_2 を含み、該 TiO_2 の含有量は0.5~4.5重量%であるガラスセラミックスからなることを特徴とする誘電体材料。

【請求項2】

主結晶相としてストロンチウムアノーサイト($SrAl_2Si_2O_8$)を含む結晶化ガラス99.5~95.5重量%と、 TiO_2 0.5~4.5重量%とからなることを特徴とする誘電体材料。

【請求項3】

上記 TiO_2 の含有量は1.0~4.0重量%である請求項1又は2記載の誘電体材料。

【請求項4】

結晶相としてチタン酸ストロンチウムを含まない結晶化ガラスと TiO_2 とからなり、該結晶化ガラスは、ストロンチウムアノーサイト($SrAl_2Si_2O_8$)及びチタン酸マグネシウム($MgTi_2O_5$)を結晶相として含み、上記結晶化ガラスは99.5~95.5重量%であり、上記 TiO_2 は0.5~4.5重量%であることを特徴とする誘電体材料。

【請求項5】

上記結晶化ガラスを100重量%とした場合に、上記ストロンチウムアノーサイトは4

0重量%以上である請求項3又は4記載の誘電体材料。

【請求項6】

上記ストロンチウムアノーサイトは、ガラスフリットとストロンチウム化合物とが反応して生成したものである請求項1乃至5のいずれか1項に記載の誘電体材料。

【請求項7】

共振周波数の温度係数が $-20 \sim +20$ ppm/ であり、且つ無負荷品質係数と共振周波数との積が1800 GHz以上である請求項1乃至6のいずれか1項に記載の誘電体材料。

【請求項8】

上記ストロンチウムアノーサイト以外の、ストロンチウム化合物からなる結晶相が含まれていない請求項1乃至3のいずれか1項に記載の誘電体材料。 10

【請求項9】

上記ストロンチウムアノーサイト、上記チタン酸マグネシウム及び上記 TiO_2 の合計量を100重量%とした場合に、上記ストロンチウムアノーサイトは50~85重量%である請求項4記載の誘電体材料。

【請求項10】

ガラスフリットとストロンチウム化合物との混合物99.5~95.5重量%と、 TiO_2 0.5~4.5重量%とを混合し、成形した後、850~1000 で焼成し、吸水率が0.1%未満となるまで緻密化させるとともに、上記ガラスフリットと上記ストロンチウム化合物とを反応せしめ、主結晶相としてストロンチウムアノーサイト($SrAl_2Si_2O_8$)を生成させることを特徴とする誘電体材料の製造方法。 20

【請求項11】

上記ガラスフリットを100重量%とした場合に、該ガラスフリットは40~52重量%の SiO_2 、27~37重量%の Al_2O_3 、11~13重量%の MgO 、2~8重量%の B_2O_3 、2~8重量%の CaO 及び0.1~3重量%の ZrO_2 を含有する請求項10記載の誘電体材料の製造方法。

【請求項12】

上記ガラスフリットを100重量%とした場合に、該ガラスフリットは40~52重量%の SiO_2 、27~37重量%の Al_2O_3 、11~13重量%の MgO 、2~8重量%の B_2O_3 及び2~8重量%の CaO を含有する請求項10記載の誘電体材料の製造方法。 30

【請求項13】

上記ストロンチウム化合物は $SrTiO_3$ 、 $Sr_3Ti_2O_7$ 、 Sr_2TiO_4 及び $SrSnO_3$ のうちの少なくとも1種である請求項10乃至12のいずれか1項に記載の誘電体材料の製造方法。

【請求項14】

上記ストロンチウム化合物の平均粒径が2 μm 以下である請求項10乃至13のいずれか1項に記載の誘電体材料の製造方法。

【請求項15】

上記ガラスフリットに含有される SiO_2 のSiのモル数と、 Al_2O_3 のAlのモル数のうちの少ない方のモル数が、上記ストロンチウム化合物のSrのモル数の2倍を越える請求項10乃至14のいずれか1項に記載の誘電体材料の製造方法。 40

【請求項16】

請求項1乃至9のいずれか1項に記載の誘電体材料からなる基板の表面に導体材料からなる配線パターンを形成したことを特徴とする回路基板。

【請求項17】

請求項1乃至9のいずれか1項に記載の誘電体材料からなる基板を積層するとともに、少なくともこの積層された基板の間に導体材料からなる内部配線パターンを形成したことを特徴とする多層回路基板。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【 発明の属する技術分野 】

本発明は、マイクロ波領域での誘電特性に優れた誘電体材料及びその製造方法に関する。また、本発明は、この誘電体材料からなる基板の表面或いは積層された基板の間に、金、銀及び銅等の導体材料からなる配線パターンを形成し、特に同時焼成して得られる回路基板及び多層回路基板に関する。本発明の誘電体材料は、このような回路基板等としてマイクロ波領域における誘電体共振器、フィルタなどとして使用することができる。

【 0 0 0 2 】

【 従来技術 】

Al_2O_3 、 TiO_2 等の無機フィラーとガラス成分とからなる絶縁体層を用いて、90 10
0 前後の低温において焼成することにより得られる多層回路基板が既に使用されている。この多層回路基板は、未焼成の基板に金、銀及び銅等の導電率の高い導体材料を印刷した後、積層し、低温において同時焼成することにより得られ、導体を内部電極とした積層型の誘電体共振器或いはフィルタ等として使用されている。

【 0 0 0 3 】

このような多層回路基板等を構成する誘電体材料には、

- 1 共振周波数の温度係数（以下、 f と表す。）の絶対値が小さいこと、
 - 2 マイクロ波領域での無負荷品質係数（以下、 Q_u と表す。）が大きいこと、
- を同時に満たすことが要求される。

【 0 0 0 4 】

上記の絶縁体層を形成するガラス成分としては、硼珪酸塩系やアルミノ珪酸塩系のガラス等が用いられる。しかし、これらのガラス成分及びこれらのガラス成分に無機フィラーとして Al_2O_3 を添加した基板材料では、 f が負の大きな値であるため温度によって共振周波数が大きく変動する。そのため、共振器或いはフィルタを作製するための基板材料としては好ましくない。そこで、このような基板材料の f を補正するために、例えば TiO_2 、 $CaTiO_3$ 及び $SrTiO_3$ 等の、大きな正の f を有する無機フィラーを添加する手法が提案されている。 20

【 0 0 0 5 】

【 発明が解決しようとする課題 】

しかしながら、これらの無機フィラーは、ガラス成分或いはこれに Al_2O_3 を添加した 30
誘電体材料及び配線パターン、厚膜抵抗体皮膜等と反応し易く、誘電体材料からなる基板表面の厚膜抵抗体皮膜等の特性を変化させてしまうことがある。また、反応によりガラス成分と固溶し、無機フィラーの結晶構造が乱れ、期待される f の補正効果が得られないという問題がある。更に、上記の無機フィラーを多量に添加したり、粒径の大きい無機フィラーを添加すると、均質な誘電体材料を得ることが難しく、且つ低温において焼成した場合に、焼結体の緻密化が困難となる。一方、低温において焼成される誘電体材料の Q_u の向上については、有効な手段が提案されていないのが実状であり、現用品の無負荷品質係数と共振周波数との積は高々 1000 GHz 程度である。

【 0 0 0 6 】

本発明は、上記問題点を解決するものであり、特に f の絶対値が 20 以下と小さく、且つ 40
 Q_u と共振周波数（以下、 f_0 と表す。）との積 $Q_u \times f_0$ が 1800 GHz 以上、更には 2500 GHz 以上と大きく、特に低温で焼成した場合であっても均質で緻密な焼結体を得ることができる誘電体材料及びその製造方法並びにそれを用いた回路基板及び多層回路基板を提供することを目的とする。

【 0 0 0 7 】

【 課題を解決するための手段 】

第 1 発明の誘電体材料は、ストロンチウムアノーサイト ($SrAl_2Si_2O_8$) を主結晶相とし、他の結晶相として TiO_2 を含み、該 TiO_2 の含有量は 0.5 ~ 4.5 重量%であるガラスセラミックスからなることを特徴とする。

【 0 0 0 8 】

更に、第2発明の誘電体材料は、主結晶相としてストロンチウムアノーサイト ($\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) を含む結晶化ガラス99.5~95.5重量%と、 TiO_2 0.5~4.5重量%とからなることを特徴とする。また、第4発明の誘電体材料は、結晶相としてチタン酸ストロンチウムを含まない結晶化ガラスと TiO_2 とからなり、該結晶化ガラスは、ストロンチウムアノーサイト ($\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) 及びチタン酸マグネシウム (MgTi_2O_5) を結晶相として含み、上記結晶化ガラスは99.5~95.5重量%であり、上記 TiO_2 は0.5~4.5重量%であることを特徴とする。

【0009】

本発明において上記「ストロンチウムアノーサイト」 ($\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 、以下Srアノーサイトという。) とは、長石、即ちアノーサイト ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) のCaがSrに置き換わったものである。また、上記「主結晶相」とは、焼成後、焼結体を粉砕し、粉末X線回折法によって結晶相を同定した場合に、最強の積分強度を与える結晶相と定義する。尚、第4発明においても、Srアノーサイトが、この定義による主結晶相となっている。

10

【0010】

第1発明において、上記「ガラスセラミックス」は、ガラスと無機フィラーからなる結晶粒との混合物を焼成して得られる複合体であり、第1発明では、無機フィラーとしてストロンチウム化合物 (以下、Sr化合物という。) の他に特に TiO_2 が使用される。また、第2及び4発明における上記「結晶化ガラス」は、非晶質相と結晶相とからなり、主たる結晶相として上記のSrアノーサイトを含んでいる。尚、Srアノーサイトは、第6発明のように、ガラスフリットと無機フィラーであるSr化合物との反応によって生成する。また、予め合成したSrアノーサイトをガラスフリットに添加し、混合することもできる。

20

【0011】

この主結晶相であるSrアノーサイトは、 ϵ_f を正の方向に補正する作用を有し、且つ Q_u を向上させる効果が大きい。但し、Sr化合物としてチタン酸ストロンチウムを使用した場合、Srアノーサイトとともに生成するチタン酸マグネシウム (MgTi_2O_5) は負の ϵ_f を有する。そのため、チタン酸ストロンチウムの添加量が約25重量%以上では、誘電体材料の ϵ_f は却って負の側へシフトする。本発明では、この ϵ_f の負の側へのシフトを抑え、その絶対値を更に0に近づけるため、適量の正の ϵ_f を有する無機フィラー、特に TiO_2 を併用するものである。

30

【0012】

上記のSrアノーサイトが、第5発明のように、母相である結晶化ガラスを100重量%とした場合に、40重量%以上含有されていれば Q_u が十分に向上する。また、第9発明のように、Srアノーサイトが、本発明の誘電体材料中の各結晶相の合計量を100重量%とした場合に、50~85重量%であれば実用上十分な Q_u を有する誘電体材料を得ることができる。この第9発明においても、Srアノーサイトが、母相である結晶ガラスを100重量%とした場合に、40重量%以上含有されておれば、 Q_u がより大きく向上するため好ましい。

【0013】

更に、第1及び2発明の誘電体材料では、Sr化合物として各種のものを使用し得るが、生成するストロンチウム元素を含む結晶相は、第8発明のように、実質的にSrアノーサイトのみである。これは使用されるSr化合物がそのまま結晶相として残留することなく、その多くがガラス成分と反応してSrアノーサイトに変化していることを意味している。これはSr化合物として特にチタン酸ストロンチウム又はスズ酸ストロンチウムを使用する第13発明の製造方法により得られる誘電体材料においても同様である。この誘電体材料においても、使用したチタン酸ストロンチウム又はスズ酸ストロンチウムがそのまま結晶相として残留することなく、また、Srアノーサイト以外のストロンチウム元素を含む結晶相は確認されない。

40

【0014】

50

尚、用いる Sr 化合物の粒径によって、得られる誘電体材料の f_r 及び Q_u の挙動が異なる。Sr 化合物の粒径が小さい場合は、この化合物の多くがガラス成分と反応し、Sr アノサイトが生成して Q_u が向上する。但し、Sr 化合物がチタン酸ストロンチウムである場合は、同時に生成する $MgTi_2O_5$ のため、 f_r は第 7 発明の下限である「 -20 ppm/ 」以上にまでは補正されず、適量の TiO_2 によって f_r を更に正の側へ補正することになる。

【0015】

一方、チタン酸ストロンチウムの粒径が大きい場合は、この化合物から Sr アノサイトへの反応が十分に進まず、同時に $MgTi_2O_5$ の生成量も少ない。そして、多量に残存するチタン酸ストロンチウムの f_r を正の側へ補正する作用によって、 f_r は第 7 発明の 10
上限である「 $+20 \text{ ppm/}$ 」を越えて正の側へシフトするため好ましくない。また、主結晶相が Sr アノサイトとならないため、 Q_u もそれほど向上しない。尚、Sr 化合物としてズ酸ストロンチウムを使用した場合は、 $MgTi_2O_5$ は生成せず、 f_r の挙動は異なったものとなるが、チタン酸ストロンチウムを使用した場合と同様に優れた f_r 及び $Q_u \times f_0$ を有する誘電体材料を得ることができる。しかし、 f_r はやや低くなる。

【0016】

上記「 TiO_2 」は特定の結晶系に限定されず、一般的な結晶系であるルチル型等、いずれも使用することができ、焼成後も添加時の結晶系のまま残る。この TiO_2 は f_r を正の方向に大きく補正する作用を有し、且つ比誘電率 (f_r) を向上させる。この TiO_2 が 0.5 重量%未満である場合は、 f_r を -20 ppm/ を越えて、更に正の側へ補正 20
することができないことがあり、 f_r も十分に向上しない場合がある。また、 TiO_2 が 4.5 重量%を越える場合は、 f_r が $+20 \text{ ppm/}$ を越えて大きくなってしまう傾向にある。この TiO_2 の含有量は特に 1.0 ~ 4.0 重量%であることが好ましく、この範囲の含有量とすれば、 f_r を $-10 \sim +10 \text{ ppm/}$ 程度にすることができる。更に、 TiO_2 の含有量は 1.2 ~ 3.5 重量%であることがより好ましく、この範囲の含有量とすれば、 f_r を $-5 \sim +5 \text{ ppm/}$ 程度にすることができる。

【0017】

TiO_2 の添加量は Q_u には特に影響を与えず、第 2 及び 4 発明に特定される TiO_2 の含有量の範囲において、 $Q_u \times f_0$ は 1800 GHz 以上、特に 2500 GHz を越える値とすることができ何ら問題はない。尚、第 1 発明においても、 TiO_2 の含有量は上 30
記の特定の範囲とすることが好ましい。また、本発明において、 Q_u は Sr 化合物の使用量及び焼成温度等、によって影響を受けるが、通常、 $Q_u \times f_0$ は 2000 GHz 以上とすることができる。この $Q_u \times f_0$ は特に 2500 GHz 以上であることが好ましく、更には後記の実施例のように 2900 GHz 以上或いは 3000 GHz を越える高い値とすることができ、本発明では、非常に優れた性能の誘電体材料を得ることができる。

【0018】

第 10 発明の誘電体材料の製造方法は、ガラスフリットと Sr 化合物との混合物 99.5 ~ 95.5 重量%と、 TiO_2 0.5 ~ 4.5 重量%とを混合し、成形した後、850 ~ 1000 で焼成し、吸水率が 0.1%未満となるまで緻密化させるとともに、上記ガラスフリットと上記 Sr 化合物とを反応せしめ、主結晶相として Sr アノサイト ($SrAl_2Si_2O_8$) を生成させることを特徴とする。尚、予め合成した Sr アノサイトを、無機フィラーとして TiO_2 とともにガラスフリットに添加し、混合することもできる。しかし、この第 10 発明のように、焼成過程においてガラスフリットと Sr 化合物とを反応させ、Sr アノサイトを生成せさたほうが工程数が少なく、工業的に有利である。 40

【0019】

上記「ガラスフリット」の組成は特に限定されないが、第 11 発明のように、このガラスフリットを 100 重量%とした場合に、40 ~ 52 重量%の SiO_2 、27 ~ 37 重量%の Al_2O_3 、11 ~ 13 重量%の MgO 、2 ~ 8 重量%の B_2O_3 、2 ~ 8 重量%の CaO 及び 0.1 ~ 3 重量%の ZrO_2 からなるものが好ましい。このような組成のガラスフリットであれば、850 ~ 1000 の比較的低い焼成温度で、焼結させ、結晶化させ 50

ることができ、吸水率が「0.1%未満」となるまで「緻密化」することができる。また、誘電体材料の抗折強度も150MPa以上と実用的な強度を持つ良品を得ることができる。

【0020】

また、このガラスフリットの組成は、第12発明のように、ガラスフリットを100重量%とした場合に、40～52重量%の SiO_2 、27～37重量%の Al_2O_3 、11～13重量%の MgO 、2～8重量%の B_2O_3 及び2～8重量%の CaO からなるものとすることもできる。このような組成のガラスフリットであっても、同様に比較的低い焼成温度で、焼結させ、結晶化させることができ、十分に緻密化することができる。更に、抗折強度も同様に150MPa以上と実用的な強度を持つ良品とすることができる。また、このガラスフリットには、結晶核を形成する作用を有すると考えられる ZrO_2 に代えて、他の公知の核形成剤を添加することもできる。

10

【0021】

上記「Sr化合物」としては、ガラスフリットと反応してSrアノードサイトが生成するものであれば、特に制限されることなく使用することができる。このSr化合物の一部はガラス相に固溶するかもしれないが、それを除いた実質的に全量がSrアノードサイトに变化することが好ましい。また、Sr化合物としては、第13発明の、 SrTiO_3 、 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 、 Sr_2TiO_4 及び SrSnO_3 が好適である。

【0022】

また、これらSr化合物は、通常、粉末状であるが、その平均粒径が小さく、比表面積が大きいものを使用すれば、ガラスフリットとSr化合物とが容易に反応するため好ましい。その平均粒径は特定されないが、 $5\mu\text{m}$ 以下、特に $3\mu\text{m}$ 以下、更には第14発明のように、 $2\mu\text{m}$ 以下であるものが好ましい。この平均粒径が $5\mu\text{m}$ を越える場合は、Sr化合物のSrアノードサイトへの変化が十分に進まず、使用したSr化合物からなる結晶相が、作製した誘電体材料中の主結晶相となってしまう傾向にある。その場合、 f が正の方向へ非常に大きくなってしまい好ましくない。

20

【0023】

尚、ガラスフリットとSr化合物との混合比は特に限定されないが、第15発明のように、ガラスフリットに含有される SiO_2 のSiのモル数と、 Al_2O_3 のAlのモル数のうちの少ない方のモル数が、Sr化合物のSrのモル数の2倍を越える場合は、使用するSr化合物のすべてが理論上Srアノードサイトに变化するため好ましい。このように理論上とするのは、焼成条件等が変わった場合に、添加するSr化合物のすべてがSrアノードサイトに变化しないこともあり得るからである。しかし、その場合でも、残留するSr化合物が特に悪影響を及ぼさず、 f が $-20\sim+20\text{ppm}/$ であり、且つ $Q_u \times f_0$ が1800GHz以上であれば、実用上問題はなく本発明の誘電体材料を得ることができる。

30

【0024】

また、例えばSr化合物として SrTiO_3 を用いた場合、第4発明の誘電体材料のように、Srアノードサイトの他、 MgTi_2O_5 等の結晶相が生成し、結晶化ガラス中に存在する。しかし、結晶化ガラス中の主結晶相がSrアノードサイトであり、他の結晶相が特に誘電特性に悪影響を及ぼさず、 f が $-20\sim+20\text{ppm}/$ であり、且つ $Q_u \times f_0$ が1800GHz以上であれば、実用上問題はなく本発明の誘電体材料を得ることができる。

40

【0025】

本発明の誘電体材料は比較的低温で焼成することができ、この誘電体材料からなる基板と金、銀、銅等の導体材料からなる配線パターン等とを同時焼成することができる。上記「焼成」の温度が850未満では、ガラスフリットとSr化合物との反応が十分に進まず、Sr化合物のSrアノードサイトへの変化が生じ難い。そのため、 f が正の側に大きくなってしまい、且つ Q_u も十分に向上しない。また、誘電体材料を十分に緻密化し、その吸水率を0.1%未満とすることもできない。

50

【0026】

更に、焼成温度が「1000」を越えると、導体材料と同時焼成する場合に、誘電体材料と導体材料との反応、誘電体材料への導体材料の固溶、或いは導体材料の融解、拡散及び揮発等が起こることがある。そのため、配線パターンを作製する上で問題を生じ易く、且つ他の結晶が析出してSrアノサイトが主結晶相とならないことがある。

【0027】

上記の焼成温度は880以上、特に900以上、更には930以上とすることが好ましい。焼成温度が900未満、特に880未満ではSr化合物が未反応のまま残留することもあり、その場合は ϵ_r が正の側に大きくなりすぎ、 Q_u も十分に向上しない。また、930以上の焼成温度では、 ϵ_r 及び Q_u にはそれほど大きな変化はみられず、これは930程度でSr化合物からSrアノサイトへの反応が終わるためではないかと考えられる。このことから焼成温度は930~950とするのが最も効果的であるといえる。

10

【0028】

第1乃至9発明の誘電体材料及び第10発明の方法により製造される誘電体材料は、第16発明のように、この誘電体材料からなる基板の表面に導体材料からなる配線パターンを形成し、回路基板とすることができる。また、第17発明のように、これら基板を積層するとともに、少なくともこの積層された基板の間に導体材料からなる内部配線パターンを形成し、多層回路基板とすることができる。これら基板はマイクロ波領域における共振器或いはフィルタなどとして使用することができる。

20

【0029】

【発明の実施の形態】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

実験例1~14

表1に示す量比のガラス成分の各粉末を混合した後、1500の温度で2時間熔融し、その後、水中に投入してガラスを得た。次いで、このガラスを湿式粉碎した後、乾燥し、平均粒径約1 μ mのガラス粉末を得た。このガラス粉末に、表1に示す組み合わせ及び量比で、それぞれ表1に示す粒径のSr化合物と、平均粒径1.9 μ mのTiO₂とを加えた。これら各粉末をエタノール中において混合し、乾燥した後、成形助剤として樹脂成分（エチルメタアクリレート）を加えて造粒し、この造粒粉を8GPaの圧力下、直径23mm、厚さ12mmの円柱状に成形した。尚、実験例14においてはTiO₂に替えて平均粒径1 μ mのAl₂O₃を用いた。

30

【0030】

次に、上記の円柱状の成形体を15GPaの圧力下、等方静水圧プレス(CIP)処理を行い、その後、このCIP処理後の成形体を大気雰囲気下、930と比較的低温において0.5時間焼成した。このようにして得られた誘電体材料を研磨した後、平行導体板型誘電体共振器法により、測定周波数5~8GHzにおいて比誘電率(ϵ_r)、 Q_u 及び ϵ_r (温度範囲:25~80)を測定した。また、主結晶相は、誘電特性の測定に用いた試片を粉碎し、粉末X線回折法によって確認した。結果を表1に併記する。

【0031】

尚、表1において誘電損失に関する特性の結果は $Q_u \times f_0$ で表した。 f_0 は Q_u を測定する際の共振周波数であるが、 Q_u の測定毎に多少の変動がある。そのため、この Q_u と f_0 との積による表現がより正確に誘電損失を表すものである。また、JIS C2141に準じて得られた誘電体材料の吸水率を測定したところ、実験例1~14いずれも0.1%未満であった。

40

【0032】

【表1】

表 1

実験例	ガラス成分										ストロンチウム化合物			併用無機化合物		誘電特性			主結晶相
	組成 (wt%)										化合物	添加量 (wt%)	径 (μm)	化合物	添加量 (wt%)	ϵ_r	$Q_U \times f_0$ (GHz)	τ_f (ppm/°C)	
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	B ₂ O ₃	CaO	ZrO ₂	添加量 (wt%)	化合物	添加量 (wt%)	径 (μm)									
1	44.0	33.0	12.0	4.5	4.5	2.0	67.9				31.5	0.9		0.6	9.0	3200	-18.2	SrAl ₂ Si ₂ O ₈	
2	43.0	28.0	12.0	8.0	8.0	1.0	68.2	SrTiO ₃	29.1	0.9			2.7	9.5	2900	-3.7			
3	43.0	28.0	12.0	8.0	8.0	1.0	65.6	SrSnO ₃	30.0	1.1			4.4	8.2	2320	-18.4			
4	43.0	28.0	12.0	8.0	8.0	1.0	68.4		27.6	1.7			4.0	9.9	2910	+7.1			
5	42.0	33.0	11.0	6.0	6.0	2.0	70.0	SrTiO ₃	25.5	1.2			4.5	10.1	2840	+11.3			
6	43.0	31.0	11.0	7.0	7.0	1.0	74.9	Sr ₂ Ti ₂ O ₇	23.6	1.5			1.5	9.2	3020	-4.4			
7	45.0	29.0	11.0	7.0	7.0	1.0	79.0	Sr ₂ TiO ₄	18.0	1.8			3.0	9.7	2940	+5.6			
8	45.0	30.0	11.0	7.0	7.0	0.0	72.5	SrTiO ₃	26.4	1.2			1.1	9.8	2790	-7.4			
9	43.0	28.0	12.0	8.0	8.0	1.0	67.8		32.2	1.7			0.0	8.8	3070	-31.6	SrAl ₂ Si ₂ O ₈		
10	43.0	28.0	12.0	8.0	8.0	1.0	67.8		32.2	9.8			0.0	11.7	2200	+99.4	SrTiO ₃		
11	43.0	28.0	12.0	8.0	8.0	1.0	95.0	SrTiO ₃	5.0	9.8			0.0	8.2	1470	-9.8			
12	50.0	30.0	13.0	3.0	3.0	1.0	67.9		26.7	1.7			5.4	10.4	2430	+20.9	SrAl ₂ Si ₂ O ₈		
13	50.0	30.0	13.0	3.0	3.0	1.0	69.4		19.7	1.7			10.9	11.1	2360	+40.3			
14	43.0	28.0	12.0	8.0	8.0	1.0	68.3		29.2	1.7			2.5	8.7	3100	-32.9			

【0033】

表1の結果によれば、65.6~79.0重量%のガラス成分と、31.5~18.0重量%のSr化合物を使用し、これに0.6~4.5重量%のTiO₂を組み合わせた実験例1~7では、 τ_f が-18.4~+11.3ppm/°C、Sr化合物としてSrTiO₃を用いた場合の $Q_U \times f_0$ が2840~3200GHz、Sr化合物としてSrSnO₃を用いた場合の $Q_U \times f_0$ が2320GHzと、非常に優れた誘電特性を有する誘電体材料が得られていることが分かる。これらの実験例では、チタン酸ストロンチウム及びス

ズ酸ストロンチウムはそのまま残留してはならず、生成したSrアノールサイトによって $Q_u \times f_0$ が大きく向上するとともに、 TiO_2 の f を正の側へ補正する作用によって、 f が上記の好ましい範囲に補正されるものと考えられる。また、結晶核形成の作用を有すると考えられる ZrO_2 が添加されていないガラスフリットを用いた実験例8においては、Sr化合物としてチタン酸塩を用いた他の実験例1、2及び4~7に比べて $Q_u \times f_0$ がやや低い。しかし、ほぼ同等の優れた誘電特性を有する誘電体材料が得られている。

【0034】

f は TiO_2 が0.6重量%と少ない実験例1の-18.2ppm/ から、4.5重量%と上限である実験例5の+11.3ppm/ の間の値となっている。特に TiO_2 の量比が3.0重量%及び4.0重量%では、その絶対値は10.0ppm/ 以下である。更に、Sr化合物が $SrTiO_3$ で且つ TiO_2 の量比が1.5重量%及び2.7重量%では、その絶対値は5.0ppm/ 以下であり、非常に優れた性能の誘電体材料が得られることが分かる。このように各実験例の誘電特性はそれぞれに異なるが、 r 、 $Q_u \times f_0$ 及び f のバランスからみた総合的な特性では実験例2の誘電体材料が特に優れている。また、Sr化合物として $SrSnO_3$ を用いて誘電体材料を得た実験例3では、 f が負の側へシフトするが、同様に優れた性能の誘電体材料が得られた。

【0035】

尚、図1には、この実験例2の誘電体材料についての焼成前後のX線回折の結果を比較して示す。図1によれば、焼成前には回折ピークは $SrTiO_3$ と TiO_2 のピークのみである。しかし、焼成後は $SrTiO_3$ のピークは観察されず、主たる回折ピークは $SrAl_2Si_2O_8$ となり、 $MgTi_2O_5$ が生成していることも分かる。また、 TiO_2 の回折ピークは変化せず、 TiO_2 が焼成後もそのまま残っていることを確認することができる。

【0036】

一方、無機フィラーとして TiO_2 を併用しなかった実験例9では、 f の正の側への補正が十分になされず、負の側に大きいままとなっていることが分かる。また、同様に TiO_2 を用いなかった実験例10では、 $SrTiO_3$ の粒径が $9.8\mu m$ と大きいため、Srアノールサイトへの変化が進まず、主結晶相が $SrTiO_3$ となっている。そのため、 $Q_u \times f_0$ の向上が小さく、 f は正の側に非常に大きくなっている。この実験例10において、 $SrTiO_3$ の添加量を5.0重量%に減量した実験例11では、実験例10と同様に $SrTiO_3$ が主結晶相として残っている。しかし、添加量そのものが少ないため f は適度に補正されて優れた値となっている。しかし、 $Q_u \times f_0$ は更に低下し、第7発明の下限を下回っている。

【0037】

更に、 TiO_2 を上限を越え、5.4重量%使用した実験例12では、Srアノールサイトによる $Q_u \times f_0$ の向上がやや不十分であり、 f も+20ppm/ を少し越えて大きくなっていることが分かる。また、この TiO_2 の添加量を上限を大きく越えて使用した実験例13では、 $Q_u \times f_0$ はより低下し、 f も正の側へ大きくなってしまっている。また、Sr化合物以外の無機フィラーとして Al_2O_3 を用いた実験例14では、 r も小さく、 f も負の側に大きいままとなっていることが分かる。

【0038】

実験例15~18

表1の各実験例の中で特に優れた誘電特性を有する実験例2と同じ組成、量比の原料を用い、表2に示す焼成温度で焼成した以外はすべて実験例2と同様にして誘電体材料を製造した。この誘電体材料を用いて実験例2と同様にして、その誘電特性を評価し、主結晶相を確認した。結果を表2に示す。尚、誘電損失が非常に大きく共振波形が得られなかった実験例18では、表中に測定不能と表記した。

【0039】

【表2】

10

20

30

40

表 2

実験例	焼成温度 (°C)	吸水率 (%)	誘電特性			主結晶相
			ϵ_r	$Q_u \times f_0$ (GHz)	τ_f (ppm/°C)	
発明品	900	<0.1	10.1	2510	+15.2	SrAl ₂ Si ₂ O ₈
	950	<0.1	9.5	3010	+1.9	
比較品	830	0.5	9.8	1620	+82.5	SrTiO ₃
	800	2.0			測定不能	

10

20

【0040】

表2の結果によれば、焼成温度がそれぞれ900及び950である実験例15、16では、吸水率はいずれも0.1%未満であり、 τ_f はそれぞれ+15.2ppm/°C及び+1.9ppm/°C、 $Q_u \times f_0$ はそれぞれ2510GHz及び3010GHzであって、優れた性能の誘電体材料であることが分かる。これらの数値と、焼成温度が930である実験例2の結果と比べてみると、焼成温度が950の場合の τ_f の絶対値と実験例2のそれとが近似しており、焼成温度が低い900の場合は、残留するSrTiO₃が多いためか τ_f の絶対値が相当に大きくなっている。一方、 $Q_u \times f_0$ も、焼成温度が950の場合と実験例2とが近似しており、焼成温度が900の場合は、Srアノサイトの生成が不十分であるためか $Q_u \times f_0$ が低い。これらの結果は、第10発明において、焼成温度の特に好適な範囲は930~950であることを裏付けるものである。

30

40

【0041】

一方、第10発明の下限を下回る低温において焼成した実験例17及び18では、SrTiO₃のSrアノサイトへの変化が進まず、主結晶相がSrTiO₃であった。また、低温焼成であるため焼結も十分に進まず、緻密度が低く、そのため吸水率も第10発明の上限を越えてそれぞれ0.5%及び2.0%と高いことが分かる。尚、特に実験例18では誘電損失が非常に大きく、共振波形が得られなかった。

【0042】

実験例19

表1の実験例2と同じ組成の原料を用い、ガラス成分、Sr化合物及び添加物の各粉末を

50

実験例 2 と同様に、エタノール中において混合し、乾燥させた。その後、この混合粉末にアクリル系バインダ（エチルメタアクリレート）、可塑剤（ジオクチルフタレート）、分散剤（マレイン酸系部分エステル型高分子材料）を加え、トルエン及びメチルエチルケトン系溶剤中において十分混合して、スラリーを調製した。次いで、このスラリーからドクターブレード法により、0.1 ~ 1.2 mm の所定厚さのグリーンテープを作製した。

【0043】

次に、厚膜回路成形用に使われる銀ペーストを用いて、上記範囲の各種厚さのグリーンテープ上に図 2 に示すような各種電極を形成するため、導体配線パターン（厚さ；20 ~ 25 μm ）を印刷した。その後、これら導体パターンが印刷された複数のグリーンテープを所定の順に積層し、50 の温度で、1 GPa の圧力を加えて、積層物を一体化させた。次いで、この一体化させた積層物を 250 に加熱してバインダ等を分解除去した後、930、0.5 時間保持の条件で焼成し、更に上下面及び側面にも銀/白金ペースト若しくは銀/パラジウムペーストを用いて外部電極等を形成し、図 2 に示す縦断面構造の多層回路基板を得た。尚、この多層回路基板の主結晶相は、別途、導体配線パターン等を印刷しない他は同様の条件で、積層し、焼成した積層物を粉碎し、粉末 X 線回折法によって確認した。その結果、実験例 2 の場合と同様に S r アノードサイトであることが分かった。

10

【0044】

【発明の効果】

本発明の誘電体材料は、 f の絶対値が小さく、 $Q_u \times f_0$ が大きく、且つ緻密度が高い。また、特に低温において焼成することができるため、金、銀等の導体からなる配線パターンを形成した後、同時焼成することができる。特に第 5 ~ 9 発明では、 $Q_u \times f_0$ がより大きい誘電体材料を得ることができる。更に、第 10 発明によれば、特に第 2 及び 4 発明に特定された組成となるように調製された原料を、比較的低温において導体材料と同時に焼成することにより、優れた誘電特性と高い緻密度とを併せ有する誘電体材料を製造することができる。特に第 11 ~ 15 発明に特定された原料、組成である場合は、より優れた性能の誘電体材料を得ることができる。

20

【0045】

更に、第 16 及び 17 発明によれば、第 1 乃至 9 発明の誘電体材料を用いて、誘電特性に優れ、各種電子部品に使用することができる回路基板及び多層回路基板を得ることができる。この多層回路基板は、マイクロ波領域で使用する共振器、フィルタなどとして使用することができる。

30

【図面の簡単な説明】

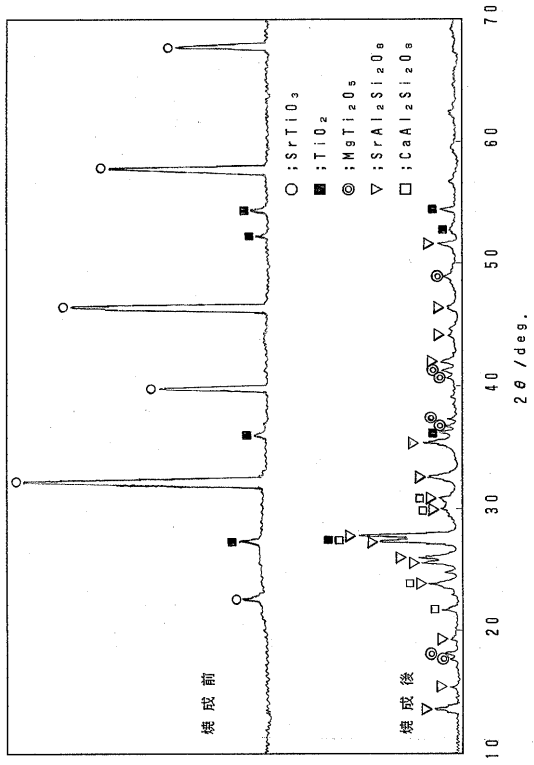
【図 1】実験例 2 の誘電体材料について、焼成前後の X 線回折の結果を比較して示すチャートである。

【図 2】実験例 19 で作製した多層回路基板の縦断面図である。

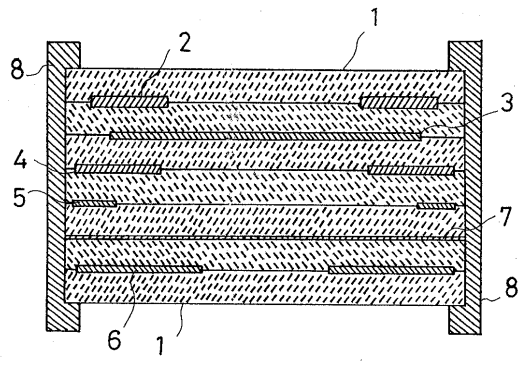
【符号の説明】

1 ; 誘電体基板、2 ; トリミング用電極、3 ; グランド層、4 ; 共振電極、5 ; 出入力電極、6 ; 極発生電極、7 ; コイル電極、8 ; 外部電極。

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(72)発明者 大林 和重

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内

審査官 増山 淳子

(56)参考文献 特開平07-058454(JP,A)

特開平06-127977(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C03C 1/00 - 14/00

C04B 35/00 - 35/22