

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7622734号
(P7622734)

(45)発行日 令和7年1月28日(2025.1.28)

(24)登録日 令和7年1月20日(2025.1.20)

(51)国際特許分類

F I

C 0 3 C 10/04 (2006.01)

C 0 3 B 27/012 (2006.01)

C 0 3 B 32/02 (2006.01)

C 0 3 C 10/04

C 0 3 B 27/012

C 0 3 B 32/02

請求項の数 22 (全30頁)

(21)出願番号	特願2022-511578(P2022-511578)	(73)特許権者	000000044
(86)(22)出願日	令和3年1月27日(2021.1.27)		A G C 株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/002924		東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号
(87)国際公開番号	WO2021/199631	(74)代理人	110002000
(87)国際公開日	令和3年10月7日(2021.10.7)		弁理士法人栄光事務所
審査請求日	令和5年8月7日(2023.8.7)	(72)発明者	梶原 貴人
(31)優先権主張番号	特願2020-60908(P2020-60908)		東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号
(32)優先日	令和2年3月30日(2020.3.30)		A G C 株式会社内
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(72)発明者	土屋 博之
			東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号
			A G C 株式会社内
		(72)発明者	小川 朝敬
			東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号
			A G C 株式会社内
		(72)発明者	赤塚 公章

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 結晶化ガラス、高周波用基板および結晶化ガラスの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

L i を含有し、結晶相は B a - S i - O のみからなる結晶相及び L i 系結晶相を有し、前記 L i 系結晶相の結晶化度は重量％表示で 2 0 ％以下である、結晶化ガラス。

【請求項 2】

前記 B a - S i - O のみからなる結晶相は、B a S i 2 O 5 及び B a 2 S i 4 O 1 0 の少なくとも一方を含む、請求項 1 に記載の結晶化ガラス。

【請求項 3】

前記 B a S i 2 O 5 の結晶化度と B a 2 S i 4 O 1 0 の結晶化度の合計値が重量％表示で 1 5 ％以上 5 0 ％以下である、請求項 2 に記載の結晶化ガラス。

【請求項 4】

下記式で表される格子定数の差分の二乗総和が 0 . 0 5 0 以下である、請求項 2 又は 3 に記載の結晶化ガラス。

$$\begin{aligned} & (\text{格子定数の差分の二乗総和}) = (A_{B S 2} - A'_{B S 2})^2 + (B_{B S 2} - B'_{B S 2})^2 \\ & + (C_{B S 2} - C'_{B S 2})^2 + (A_{B 2 S 4} - A'_{B 2 S 4})^2 + (B_{B 2 S 4} - B'_{B 2 S 4})^2 \\ & + (C_{B 2 S 4} - C'_{B 2 S 4})^2 \end{aligned}$$

ここで、前記結晶相中で測定される B a S i 2 O 5 の格子定数を A_{B S 2}、B_{B S 2}、C_{B S 2}とし、B a 2 S i 4 O 1 0 の格子定数を A_{B 2 S 4}、B_{B 2 S 4}、C_{B 2 S 4}とし、I C S D C o l l e c t i o n C o d e : 1 5 4 8 6 に記載の、理想的な結晶状態における B a S i 2 O 5 の格子定数を A' _{B S 2}、B' _{B S 2}、C' _{B S 2}とし、I C S D C o l l e c

t i o n C o d e : 9 3 3 9 に記載の、理想的な結晶状態における $B a_2 S i_4 O_{10}$ の格子定数を $A'_{B_2 S_4}$ 、 $B'_{B_2 S_4}$ 、 $C'_{B_2 S_4}$ とする。

【請求項 5】

前記 $B a S i_2 O_5$ の結晶化度と前記 $B a S i_2 O_5$ の $\{400\}$ 面、 $\{020\}$ 面、および $\{002\}$ 面の各面における歪みの積との合計値と、前記 $B a_2 S i_4 O_{10}$ の結晶化度と前記 $B a_2 S i_4 O_{10}$ の $\{400\}$ 面、 $\{020\}$ 面、および $\{002\}$ 面の各面における歪みの積との合計値の和が、 0.030 以下である、請求項 2 から 4 のいずれか 1 項に記載の結晶化ガラス。

【請求項 6】

下記試験方法により求められる、格子定数の差分の二乗総和と 10GHz における誘電正接とが線形関係となる組成を有する、請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の結晶化ガラス。

10

試験方法：

(i) 組成を有する複数の非晶質ガラスを準備し、結晶化条件を変えた複数サンプルを作製する。

(ii) 前記各サンプルの、 10GHz における誘電正接を測定する。

(iii) 各サンプルにおいて、結晶相中の $B a S i_2 O_5$ の格子定数 A_{BS2} 、 B_{BS2} 、 C_{BS2} と、前記結晶相中の $B a_2 S i_4 O_{10}$ の格子定数 $A_{B_2 S_4}$ 、 $B_{B_2 S_4}$ 、 $C_{B_2 S_4}$ を測定する。

(iv) 下記式により、前記各サンプルにおいて格子定数の差分の二乗総和を求める。：

20

I C S D C o l l e c t i o n C o d e : 1 5 4 8 6 に記載の、理想的な結晶状態における $B a S i_2 O_5$ の格子定数を A'_{BS2} 、 B'_{BS2} 、 C'_{BS2} とし、I C S D C o l l e c t i o n C o d e : 9 3 3 9 に記載の、理想的な結晶状態における $B a_2 S i_4 O_{10}$ の格子定数を $A'_{B_2 S_4}$ 、 $B'_{B_2 S_4}$ 、 $C'_{B_2 S_4}$ とすると、

$$(\text{格子定数の差分の二乗総和}) = (A_{BS2} - A'_{BS2})^2 + (B_{BS2} - B'_{BS2})^2 + (C_{BS2} - C'_{BS2})^2 + (A_{B_2 S_4} - A'_{B_2 S_4})^2 + (B_{B_2 S_4} - B'_{B_2 S_4})^2 + (C_{B_2 S_4} - C'_{B_2 S_4})^2$$

(v) 前記複数サンプルの前記格子定数の差分の二乗総和と、前記複数サンプルの 10GHz における誘電正接との相関関係を求める。

【請求項 7】

30

前記線形関係は、前記格子定数の差分の二乗総和を X 、前記 10GHz における誘電正接を Y としたとき、任意の傾き a 、切片 b を用い、下記式で表される、請求項 6 に記載の結晶化ガラス。

$$Y = ax + b \quad \text{かつ}$$

$$a > 0 \quad \text{かつ}$$

$$b < 0.0030$$

【請求項 8】

酸化物基準のモル％表示で、

$S i O_2$: $68 \sim 78\%$

$A l_2 O_3$: $0 \sim 5\%$

$B a O$: $24 \sim 35\%$

$L i_2 O$: $0 \sim 6\%$

$N a_2 O$: $0 \sim 3\%$

$K_2 O$: $0 \sim 3\%$

$Z r O_2$: $0 \sim 4\%$

$T i O_2$: $0 \sim 4\%$

を含有し、

$(L i_2 O + N a_2 O + K_2 O)$: $0 \sim 6\%$ を満たす、

請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載の結晶化ガラス。

40

【請求項 9】

50

Li_2O の含有量が0超～5%である、請求項6から8のいずれか1項に記載の結晶化ガラス。

【請求項10】

ZrO_2 および TiO_2 の合計含有量が0超～5%である、請求項6から9のいずれか1項に記載の結晶化ガラス。

【請求項11】

請求項1から10のいずれか1項に記載の結晶化ガラスを用いた高周波用基板。

【請求項12】

10GHzにおける誘電正接が0.0030以下である、請求項11に記載の高周波用基板。

【請求項13】

10GHzにおける比誘電率が6.0以上、8.0以下である、請求項11または12に記載の高周波用基板。

【請求項14】

板厚が0.05mm以上、1mm以下である、請求項11から13のいずれか1項に記載の高周波用基板。

【請求項15】

相互に対向する2つの主面を備え、前記主面の面積は75cm²以上である、請求項11から14のいずれか1項に記載の高周波用基板。

【請求項16】

相互に対向する2つの主面を備え、前記主面の少なくとも一方に開口部を有する孔を備えた、請求項11から15のいずれか1項に記載の高周波用基板。

【請求項17】

BaO 、 SiO_2 及び Li_2O を含有する原料を熔融成形して非晶質ガラスを得て、前記非晶質ガラスを600以上1000未満の処理温度で保持することで結晶化させる、
結晶相は Ba-Si-O のみからなる結晶相及び Li 系結晶相を有し、且つ前記 Li 系結晶相の結晶化度は重量%表示で20%以下である、結晶化ガラスの製造方法。

【請求項18】

前記非晶質ガラスを、前記処理温度で0.5時間以上保持する、請求項17に記載の製造方法。

【請求項19】

前記処理温度は、前記非晶質ガラスの示差走査熱量計(DSC)により測定されるガラス転移点T_g以上である、請求項17または18に記載の製造方法。

【請求項20】

前記非晶質ガラスの結晶化は、前記非晶質ガラスを第一の処理温度で保持し、続けて、前記非晶質ガラスを前記第一の処理温度より高温の第二の処理温度で保持する、二段階の加熱処理を含む、請求項17から19のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項21】

前記第一の処理温度は、前記非晶質ガラスの示差走査熱量計(DSC)により測定されるガラス転移点T_g以上、結晶化開始温度T_x以下である、請求項20に記載の製造方法。

【請求項22】

前記第二の処理温度は、前記非晶質ガラスの示差走査熱量計(DSC)により測定される結晶化開始温度T_x以上である、請求項20または21に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、結晶化ガラス、結晶化ガラスを用いた高周波用基板およびその製造方法に関する。

【背景技術】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 2 】

近年、大容量伝送技術としてマイクロ波帯やミリ波帯域を利用する無線伝送が注目されている。しかし、使用する周波数の拡大に伴い信号周波数が高くなるにつれて、高周波デバイスの誘電損失が大きくなる問題がある。そこで、誘電損失が小さな誘電体基板が求められている。この誘電体基板の材料は、例えば、石英、セラミックス、ガラスなどから選ばれる。ここで、ガラスであっても、ガラスの一部を結晶化させた結晶化ガラスは、石英やセラミックスに比べ成形容易で安価に製造でき、誘電損失をより小さくできるという利点がある。低損失な結晶化ガラスとしては、例えば非特許文献 1 に示すような、インディアライト/コーディアライト結晶化ガラスが挙げられる。

【先行技術文献】

10

【非特許文献】

【 0 0 0 3 】

【文献】H. Ohsato, J. S. Kim, A. Y. Kim, C. I. Cheon, K. W. Chae, Millimeter Wave Dielectric Properties of Cordierite/Indialite Glass Ceramics, Jpn. J. Appl. Phys., 50 (2011) 09NF01 1 5.

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 4 】

しかしながら、非特許文献 1 に示す結晶化ガラスは、1200 を超える高温で結晶化処理を行う必要があった。

20

以上の背景を踏まえ、本発明では低温焼成可能な結晶化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】

【 0 0 0 5 】

本発明では、Ba-Si-Oのみからなる結晶相を有する結晶化ガラスを提供する。

【 0 0 0 6 】

また、本発明では、上記結晶化ガラスを用いた高周波用基板を提供する。

【 0 0 0 7 】

また本発明では、

30

BaO及びSiO₂を含有する原料を溶融成形して非晶質ガラスを得て、前記非晶質ガラスを600 以上1000 未満の処理温度で保持することで結晶化させる、Ba-Si-Oのみからなる結晶相を有する結晶化ガラスの製造方法、を提供する。

【発明の効果】

【 0 0 0 8 】

本発明によると、低温焼成可能な結晶化ガラス、及びそれを用いた高周波用基板を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 0 9 】

【図 1】図 1 は、実験例におけるBaSi₂O₅およびBa₂Si₄O₁₀の結晶化度合計と誘電正接tan の関係を示した図である。

40

【図 2】図 2 は、実験例における組成HにおけるLi₂Si₂O₅の結晶化度と、誘電正接tan の関係を示した図である。

【図 3】図 3 は、実験例におけるBaSi₂O₅およびBa₂Si₄O₁₀の格子定数の差分の二乗総和と誘電正接tan の関係を示した図である。

【図 4】図 4 は、指標 2 のBaSi₂O₅およびBa₂Si₄O₁₀の{400}面、{020}面、{002}面での歪みの合計値と結晶化度の合計値の積と、結晶化ガラスの誘電正接tan の関係を示した図である。

【図 5】図 5 は、XLi₂O-(30-X)BaO-70SiO₂組成においてX=0、2、0.5、1.0、2.0、3.0、5.0と変化させた際の結晶化開始温度を示した

50

DSCの測定結果である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

<結晶化ガラス>

まず、本発明における結晶化ガラスについて説明する。

本発明の結晶化ガラスは、Ba-Si-Oのみからなる結晶相を有することを特徴とする。本発明の結晶化ガラスは、BaO、SiO₂を含有する非晶質ガラスを熔融成形し、徐冷後の非晶質ガラスブロックを用いて、1000未満の低温で加熱処理しBa-Si-Oのみからなる結晶を析出させることにより製造できる。

【0011】

ここで、「結晶化ガラス」とは、ガラス中に結晶が析出したものである。本願では、「結晶化ガラス」とは、粉末X線回折法(PXRD: Powder X-ray Diffraction)によって結晶を示す回折ピークが認められるガラスをいう。粉末X線回折測定は、後述のようにCuK α 線を用いて2 θ が10°~80°の範囲を測定し、回折ピークが現れた場合には、例えば、3強線法によって析出結晶を同定することができる。

【0012】

本明細書において、ガラス組成は、特に断らない限り酸化物基準のモル%表示で表し、モル%を単に「%」と表記する。また、本明細書において「実質的に含有しない」とは、原材料等に含まれる不純物レベル以下である、つまり意図的に加えたものではないことをいう。具体的には、たとえば0.01%未満である。

【0013】

Ba-Si-Oのみからなる結晶相とは、例えばBaSi₂O₅、Ba₂Si₄O₁₀、BaSiO₃、Ba₂Si₃O₈、Ba₅Si₈O₂₁、Ba₃Si₅O₁₃、及びBa₃Si₅O₂₁などの結晶により構成され、好ましくはBaSi₂O₅及びBa₂Si₄O₁₀の少なくとも一方を含有する。

【0014】

BaSi₂O₅は、上記結晶種の中でも高周波域での誘電正接が特に小さく、BaSi₂O₅を含有することで高周波での誘電正接の低い結晶化ガラスを実現できる。なお、高周波とは、1GHz以上の帯域を指し、本願では特に10GHz、または28GHzにおける誘電正接について言及する。Ba₂Si₄O₁₀は、結晶成長速度が速く、10GHzにおける誘電正接が低いため、Ba₂Si₄O₁₀を含有することで短時間の熱処理で誘電正接が低く、誘電損失の小さい結晶化ガラスを達成することができる。なお、誘電正接や比誘電率などの誘電特性はスリップポスト誘電体共振法(SPDR法)により測定される。

【0015】

より好ましくは、Ba-Si-Oのみからなる結晶相はBaSi₂O₅またはBa₂Si₄O₁₀を主相若しくは第二相として含有することで、高周波での誘電正接を特に小さくできる。

【0016】

その他、結晶化ガラスの誘電正接が悪化しない範囲で、Ba-Si-Oのみからなる結晶相以外の結晶相を含んでいてもよい。Ba-Si-Oのみからなる結晶相以外の結晶相とは、例えばK₂Ba₇Si₁₆O₄₀、ZrO₂、TiO₂、SnO₂、ZrTiO₄、Li₂(Si₂O₅)、Li₂(SiO₃)、LiAl(SiO₃)₂、SiO₂、Ba(Al₂Si₂O₈)などである。

【0017】

ここで、これらの結晶種はPXRDにより同定される。BaSi₂O₅は、CuK α 線を用いてブラッグ角(2 θ)が例えば17.5°±0.2°、22.4°±0.2°、26.7°±0.2°に回折ピークを示す結晶であり、Ba₂Si₄O₁₀は、CuK α 線を用いてブラッグ角(2 θ)が例えば18.9°±0.2°、22.3°±0.2°、25.2°±0.2°に回折ピークを示す結晶である。

【0018】

10

20

30

40

50

さらに、より正確な結晶構造を知るためには、リートベルト解析がなされることが好ましい。リートベルト解析によると、結晶相および非晶質相の定量解析や結晶相の構造解析が可能である。リートベルト法については、日本結晶学会「結晶解析ハンドブック」編集委員会編、「結晶解析ハンドブック」(協立出版 1999年刊、p 492 ~ 499)に記載されている。

【0019】

(結晶化度)

上記解析の結果、本発明における結晶化ガラスの高周波誘電特性は、結晶相の含有割合を示す結晶化度と関係することが分かった。結晶化度は、特定の結晶の、結晶化ガラス全体に対する割合で定義される。すなわち、 BaSi_2O_5 の結晶化度であれば、 BaSi_2O_5 の結晶の結晶化ガラス全体に対する割合を意味する。 BaSi_2O_5 の結晶化度と $\text{Ba}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ の結晶化度の合計は15wt%以上であることが好ましい。より好ましくは、17wt%以上、更に好ましくは18wt%以上、より更に好ましくは19wt%以上、こと更に好ましくは20wt%以上である。 BaSi_2O_5 の結晶化度と、 $\text{Ba}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ の結晶化度の合計が上記範囲であると、結晶を十分に析出でき、誘電正接を小さくでき、誘電損失を抑制できるため好ましい。

【0020】

一方、 BaSi_2O_5 の結晶化度と $\text{Ba}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ の結晶化度の合計は、結晶化ガラスの総重量に対し好ましくは50wt%以下であることが好ましい。これにより、析出結晶の粒界に起因する誘電正接の増加を抑制し、10GHzにおける誘電正接 $\tan \delta$ を0.0030以下にしやすい。

【0021】

BaSi_2O_5 の結晶化度と $\text{Ba}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ の結晶化度の合計は、より好ましくは45wt%以下、更に好ましくは40wt%以下、より更に好ましくは35wt%以下であり、こと更に好ましくは31wt%以下である。 BaSi_2O_5 の結晶化度と $\text{Ba}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ の結晶化度の合計が上記範囲であると、誘電正接増加の要因の一つである結晶粒界の割合を減らすことができるため10GHzにおける誘電正接 $\tan \delta$ を0.0010以下にしやすい。

具体的に、 BaSi_2O_5 の結晶化度と、 $\text{Ba}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ の結晶化度の合計の好ましい範囲としては、15wt%以上50wt%以下である。

【0022】

更に、結晶相は、Li系結晶を含んでいてもよい。結晶化ガラスが母組成にLiを含有すると、結晶生成温度を低下させ、また結晶生成速度を増加できる利点がある。一方、母組成のLi含有量が増加すると、結晶化ガラスの結晶相にLi系結晶が析出することがあり、Li系結晶は、結晶化ガラスの誘電正接を増加させ得るため、少ない方が好ましい。Li系結晶の結晶化度が、結晶化ガラスの総重量に対し、好ましくは20wt%以下であると、10GHzにおける誘電正接 $\tan \delta$ を0.0030以下にしやすい。Li系結晶の結晶化度が、より好ましくは15wt%以下であると、誘電正接 $\tan \delta$ を0.0020以下にしやすい。Li系結晶の結晶化度が、更に好ましくは10wt%以下であると、誘電正接 $\tan \delta$ を0.0010以下にしやすい。Li系結晶の結晶化度は、より更に好ましくは、5wt%以下であり、Li系結晶は含有しないことが最も好ましい。

【0023】

より詳細には、本発明における結晶化ガラスの高周波誘電特性は、結晶化度と結晶の歪みと関係することが分かった。歪みが少ない結晶を多く析出させることで、高周波における誘電損失を抑制できる。

従って、上記特性を反映した指標として、以下の2つの指標を用いることができる。以下の2つの指標のうち、少なくとも1つを満たすことにより、10GHzにおける誘電正接 $\tan \delta$ を0.0030以下にでき、高周波における誘電損失を抑制することができ好ましい。

10

20

30

40

50

【0024】

(指標1) 下記式で表される格子定数の差分の二乗総和が0.050以下である。

$$\begin{aligned} (\text{格子定数の差分の二乗総和}) = & (A_{BS2} - A'_{BS2})^2 + (B_{BS2} - B'_{BS2})^2 \\ & + (C_{BS2} - C'_{BS2})^2 + (A_{B2S4} - A'_{B2S4})^2 + (B_{B2S4} - B'_{B2S4})^2 \\ & + (C_{B2S4} - C'_{B2S4})^2 \end{aligned}$$

【0025】

ここで、結晶相中で測定されるBaSi₂O₅のa、b、c軸の格子定数をそれぞれA_{BS2}、B_{BS2}、C_{BS2}とし、Ba₂Si₄O₁₀のa、b、c軸の格子定数をA_{B2S4}、B_{B2S4}、C_{B2S4}とし、ICSD Collection Code: 15486に記載の、理想的な結晶状態におけるBaSi₂O₅の格子定数をA'_{BS2}、B'_{BS2}、C'_{BS2}とし、ICSD Collection Code: 9339に記載の、理想的な結晶状態におけるBa₂Si₄O₁₀の格子定数をA'_{B2S4}、B'_{B2S4}、C'_{B2S4}とする。なお本明細書においては、格子定数の大きさがC_{BS2} > A_{BS2} > B_{BS2}、C'_{BS2} > A'_{BS2} > B'_{BS2}、A_{B2S4} > C_{B2S4} > B_{B2S4}、A'_{B2S4} > C'_{B2S4} > B'_{B2S4}を満たすようにそれぞれの結晶軸を定義する。

10

【0026】

(指標2) BaSi₂O₅の結晶化度とBaSi₂O₅の{002}面、{020}面、および{400}面の各面における歪みの積の合計値と、Ba₂Si₄O₁₀の結晶化度とBa₂Si₄O₁₀の{002}面、{020}面、および{400}面の各面における歪みの積の合計値との和が、0.030以下である。ここで、{002}面、{020}面、{400}面とは、結晶格子面を表すミラー指数表記である。

20

【0027】

(指標1) について

指標1では、上記したように、下記式で表される格子定数の差分の二乗総和が0.050以下であることが好ましい。

$$\begin{aligned} (\text{格子定数の差分の二乗総和}) = & (A_{BS2} - A'_{BS2})^2 + (B_{BS2} - B'_{BS2})^2 \\ & + (C_{BS2} - C'_{BS2})^2 + (A_{B2S4} - A'_{B2S4})^2 + (B_{B2S4} - B'_{B2S4})^2 \\ & + (C_{B2S4} - C'_{B2S4})^2 \end{aligned}$$

ここで、前述のリートベルト解析の結果、結晶相中のBaSi₂O₅の格子定数をA_{BS2}、B_{BS2}、C_{BS2}とし、Ba₂Si₄O₁₀の格子定数をA_{B2S4}、B_{B2S4}、C_{B2S4}と表す。

30

一方、理想的な結晶状態におけるBaSi₂O₅の格子定数をA'_{BS2}、B'_{BS2}、C'_{BS2}とし、Ba₂Si₄O₁₀の格子定数A'_{B2S4}、B'_{B2S4}、C'_{B2S4}とする。A_{BS2}、B_{BS2}、C_{BS2}の値はICSD Collection Code: 15486に記載の値を、A'_{B2S4}、B'_{B2S4}、C'_{B2S4}の値は、ICSD Collection Code: 9339に記載の値を用いることとする。

【0028】

以下、上記値を単に「格子定数の差分の二乗総和」と称することがある。

【0029】

すなわち、格子定数の差分の二乗総和とは、本発明の結晶化ガラスが有する結晶の格子定数の、理想的な結晶が有する格子定数とのずれを表しており、結晶の歪み具合を表すパラメータである。

40

【0030】

格子定数の差分の二乗総和が0.050以下であることにより、結晶化ガラスが歪みの少ない結晶を多く含有するため、10GHzにおける誘電正接tan δを0.0030以下に抑制しやすくなる。より好ましくは、格子定数の差分の二乗総和は0.045以下であり、更に好ましくは0.040以下であり、より更に好ましくは0.035以下であり、特に好ましくは0.030以下であり、最も好ましくは0.025以下であると、10GHzにおける誘電正接をより小さく抑制しやすい。

【0031】

50

指標 1 では、 BaSi_2O_5 の結晶化度と、 $\text{Ba}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ の結晶化度の合計値が重量 % 表示で 15 % 以上 50 % 以下であり、かつ、格子定数の差分の二乗総和が 0.050 以下であることがより好ましく、 BaSi_2O_5 の結晶化度と、 $\text{Ba}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ の結晶化度の合計値が 15 wt % 以上 50 wt % 以下であり、Li 系結晶の結晶化度が 20 wt % 以下であることに加え、格子定数の差分の二乗総和が 0.050 以下であることがさらに好ましい。

そして、特に、 BaSi_2O_5 の結晶化度と、 $\text{Ba}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ の結晶化度の合計値が 15 wt % 以上 31 wt % 以下であり、Li 系結晶の結晶化度が 20 wt % 以下であり、かつ格子定数の差分の二乗総和が 0.025 以下であると、誘電正接 $\tan \delta$ を 0.0010 以下に抑制しやすく、好ましい。

10

【0032】

(指標 2) について、

指標 2 では、上記したように、 BaSi_2O_5 の結晶化度と BaSi_2O_5 の {400} 面、{020} 面および {002} 面の各面における歪みの積との合計値と、 $\text{Ba}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ の結晶化度と $\text{Ba}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ の {400} 面、{020} 面および {002} 面の各面における歪みの積との合計値の和 (以下、「結晶化度 × 歪みの合計」と称することがある) とが、0.030 以下であることが好ましい。

【0033】

BaSi_2O_5 の結晶化度と $\text{Ba}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ の結晶化度および {400} 面、{020} 面および {002} 面における歪みは、前記 PXR D およびリートベルト解析によって求められる。ここで BaSi_2O_5 の {400}、{020} 面、および {002} 面における歪みは、それぞれ PXR D で $47.1 \sim 47.4^\circ$ 、 $38.4 \sim 38.8^\circ$ 、 $12.9 \sim 13.1^\circ$ 付近に現れるピークをリートベルト解析することにより求められる値を用いる。 $\text{Ba}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ の {400}、{020} 面、および {002} 面における歪みは、それぞれ PXR D で $15.3 \sim 15.4^\circ$ 、 $38.3 \sim 38.5^\circ$ 、 $13.0 \sim 13.2^\circ$ 付近に現れるピークをリートベルト解析することにより求められる値を用いる。

20

【0034】

指標 2 における、結晶化度 × 歪みの合計の値は、0.030 以下であると、結晶中の歪みの総量を小さくでき、10 GHz における誘電正接 $\tan \delta$ が 0.0030 以下になりやすい。結晶化度 × 歪みの合計の値は、好ましくは 0.025 以下であり、より好ましくは 0.020 以下である。更に好ましくは、0.019 以下であると、10 GHz における誘電正接 $\tan \delta$ が 0.0010 以下になりやすい。一方、結晶化度 × 歪みの合計の値は、好ましくは 0.001 以上である。

30

【0035】

指標 2 では、 BaSi_2O_5 の結晶化度と、 $\text{Ba}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ の結晶化度の合計値が 15 wt % 以上 50 wt % 以下であり、Li 系結晶の結晶化度が 20 wt % 以下であることに加え、結晶化度 × 歪みの合計が 0.030 以下であることがより好ましい。

【0036】

以上の指標 1 または 2 のいずれかの条件を満たすことにより、結晶化ガラスの誘電特性を大きく向上できる。また、結晶化ガラスは両指標を同時に満足してもよい。

40

【0037】

(結晶子径)

また、本発明の結晶化ガラスの誘電特性は、結晶子径とも関係がある。結晶子径が大きいと、ガラスと結晶の界面や結晶粒界の割合を小さくできるため、誘電正接を抑制できる。本発明の結晶化ガラスの誘電特性は、特に、 $\text{Ba}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ 結晶相の平均結晶子径とよい相関を示す。 $\text{Ba}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ の平均結晶子径は、好ましくは 20 nm 以上であり、より好ましくは 32 nm 以上であると、10 GHz における誘電正接 $\tan \delta$ が 0.0010 以下になりやすい。より好ましくは 40 nm 以上、更に好ましくは 45 nm 以上、特に好ましくは 50 nm 以上である。平均結晶子径は、好ましくは 100 nm 以下であると、結晶粒が偏在し特性にばらつきが生じる現象や、局所的に強度が低下する現象を抑制で

50

きる。

【 0 0 3 8 】

(結晶化ガラスの母組成)

また、本発明の結晶化ガラスの母組成は、後述する製造方法における結晶化前の非晶質ガラスの組成と同一になる。ここで、本願における結晶化ガラスの母組成とは、結晶化ガラスの結晶部と非晶質部の組成を合計した組成を指す。また、結晶化ガラスの母組成は、結晶化ガラスを融点以上の温度で熱処理を行い、ガラス化したものを分析することで求められる。分析の手法としては例えば蛍光 X 線分析法やレーザーアブレーション ICP 質量分析法などが挙げられる。

【 0 0 3 9 】

(析出結晶の配向性)

成形や熱処理の過程で、電場や磁場、温度場を与える方法や応力を負荷する方法により、析出結晶に配向性を持たせることができる場合がある。また特定の結晶種については、均一な場で熱処理することによっても、非晶質ガラスの表面に対して配向性を持つ結晶が析出する場合がある。ただし、配向性を持たせる手段としては、これらの手段に限定されない。

【 0 0 4 0 】

析出結晶に配向性を持たせることで、誘電特性や光学特性に代表とされるガラス物性の異方性を結晶化ガラスに持たせることが出来る。ここで言うガラス物性の異方性とは、たとえば、結晶化ガラス板の誘電率を測定した場合に、結晶化ガラス板の最も面積の大きい主表面に垂直な方向の誘電率と、主表面に平行な方向の誘電率が異なる特性を指す。ただし、異方性を持つ物性としては、上記の物性に限定されない。

【 0 0 4 1 】

ここで言う結晶の配向性とは、結晶化ガラス中で析出した結晶の向きが、ランダムな状態に比して特定の方向にそろっている性質のことを指す。結晶の配向性については、後述の方法で結晶化ガラスの X 線回折スペクトルを取得した場合に、結晶化ガラスを研磨加工する前のブロック、研磨加工した後の板、研磨加工されたガラスを粉碎した粉末から得られる X 線回折スペクトルが異なることから確認することが出来る。

【 0 0 4 2 】

(高周波用基板)

以上のような結晶化ガラスは、高周波での誘電正接を小さくできるため、高周波用基板に用いることができる。本発明の結晶化ガラスを用いた高周波用基板は、好ましくは 1 0 G H z の誘電正接が 0 . 0 0 3 0 以下であり、より好ましくは 0 . 0 0 2 0 以下、更に好ましくは 0 . 0 0 1 0 以下であり、より更に好ましくは 0 . 0 0 0 8 以下であり、特に好ましくは 0 . 0 0 0 5 以下である。1 0 G H z の誘電正接が上記を満たせば例えば 2 8 G H z や 7 9 G H z などの 1 0 G H z よりも高周波数の帯域でも好適に使用できる。2 8 G H z における誘電正接は好ましくは 0 . 0 0 8 0 以下であり、より好ましくは 0 . 0 0 6 0 以下、更に好ましくは 0 . 0 0 4 0 以下、より更に好ましくは 0 . 0 0 2 0 以下、特に好ましくは 0 . 0 0 1 0 以下である。7 9 G H z における誘電正接は好ましくは 0 . 0 1 0 0 以下であり、より好ましくは 0 . 0 0 8 0 以下、更に好ましくは 0 . 0 0 6 0 以下、より更に好ましくは 0 . 0 0 4 0 以下、特に好ましくは 0 . 0 0 3 0 以下、最も好ましくは 0 . 0 0 2 0 以下である。

【 0 0 4 3 】

また、製造方法で後述するように、本発明の結晶化ガラスは成形性に優れ、結晶化処理温度を 1 0 0 0 未満とすることができるため、安価に製造できる。

【 0 0 4 4 】

更に、本発明の結晶化ガラスを用いた高周波用基板では、高周波用基板を用いた高周波部品の小型化の観点から 1 0 G H z の比誘電率が 6 . 0 以上であることが好ましい。1 0 G H z の比誘電率は、より好ましくは 6 . 3 以上、さらに好ましくは 6 . 5 以上である。一方、広い周波数帯域で安定して使用するために比誘電率は 8 . 0 以下が好ましく、よ

10

20

30

40

50

り好ましくは7.8以下、更に好ましくは7.5以下である。なお、誘電正接や比誘電率などの誘電特性はスリップポスト誘電体共振法（SPDR法）により測定される。

【0045】

更に、本発明の結晶化ガラスは、レーザの照射による孔空け時にクラックの発生を抑制するために50～350において測定される平均熱膨張係数が15ppm/K以下であることが好ましい。平均熱膨張係数は、より好ましくは14.5ppm/K以下、更に好ましくは14ppm/K以下である。一方、平均熱膨張係数は好ましくは10ppm/K以上、より好ましくは11ppm/K以上、さらに好ましくは12ppm/K以上である。平均熱膨張係数が上記範囲であると、本発明の結晶化ガラスを高周波用基板として用いる際に銀や銅配線との熱膨張率のミスマッチが抑制され配線の密着性を上げることができる。

10

【0046】

更に、本発明の結晶化ガラスは、高周波用基板として用いる際に生じる熱を高い効率で放熱するために、室温における熱伝導率が2.0W/m・K以上であると好ましい。熱伝導率は、より好ましくは2.3W/m・K以上、更に好ましくは2.5W/m・K以上、より更に好ましくは2.8W/m・K以上、特に好ましくは3.0W/m・K以上である。熱伝導率はJIS R 1611:2010に記載の方法を用いて測定することができる。

【0047】

高周波用基板は、一般的に相互に対向する2つの主面を備え、本発明の高周波用基板として用いる場合の主面の面積は75cm²以上が好ましく、より好ましくは100cm²以上、さらに好ましくは150cm²以上、よりさらに好ましくは300cm²以上、特に好ましくは700cm²以上である。高周波用基板の形状は上記の面積であれば用途に合わせて自由に設計できる。

20

【0048】

本発明の高周波用基板の板厚は、好ましくは1mm以下、より好ましくは0.8mm以下、更に好ましくは0.7mm以下である。板厚が上記範囲であると、基板を積層して回路を形成する際に、全体を薄くできるため好ましい。一方、板厚が好ましくは0.05mm以上、より好ましくは0.2mm以上であると、強度を確保できる。

【0049】

更に、本発明の高周波用基板は、主面の少なくとも一方に開口部を有する孔を有していてもよい。孔はもう一方の主面に連通する貫通孔であってもよく、未貫通のボイドであってもよい。これらの孔に導体が充填され、または孔壁に導体膜が形成されることによって、回路として使用されうる。

30

【0050】

上記孔の直径は、例えば200μm以下であり、好ましくは100μm以下である。一方、孔の直径は好ましくは1μm以上である。

【0051】

< 結晶化ガラスの製造方法 >

次に、本発明のBa-Si-Oのみからなる結晶相を有する結晶化ガラスの製造方法について説明する。以下では、板状ガラスの製造方法について説明するが、ガラスの形状は目的に応じて適宜調整できる。本発明の製造方法は、

40

BaO及びSiO₂を含有する原料を溶融成形して非晶質ガラスを得て（以下、「非晶質ガラス成形工程」という。）、

前記非晶質ガラスを600以上1000未満の処理温度で保持することで結晶化させる（以下、「結晶化工程」という。）、

ことを含む。以下で、各工程の詳細を説明する。

【0052】

（非晶質ガラス成形工程）

本工程では、BaO及びSiO₂を含有する原料を溶融成形して非晶質ガラスとする。

50

熔融成形の方法は特に限られないが、例えば、以下で示すガラス組成となるようにガラス原料を調合したガラス原料を白金るつぽに入れ、1300～1700の電気炉に投入して熔融し、脱泡し、均質化する。得られた熔融ガラスを室温の金属型（例えばSUS定盤）に流し込み、ガラス転移点の温度において3時間程度保持した後、室温まで冷却してガラスブロックを得る。

【0053】

このように、非晶質ガラスは熔融状態から所望の形状に成形できるため、セラミックスなどのように粉体やスラリーで成形し、焼成するプロセスや、合成石英などのようにインゴットを製造後、所望の形状に切り出すプロセスに比べ、成形のしやすい点や大面積化しやすい点で優位性があり、また、後述する結晶化工程における加熱処理を鑑みても、安価で製造できる。

10

【0054】

以下で、非晶質ガラスの組成について説明する。組成は、BaO及びSiO₂を含有する限り特に限られないが、例えば酸化物基準のモル%表示で以下の組成が挙げられる。ここで0%とは、その組成を含有しない場合を含む。

【0055】

（組成1）

SiO₂：68～78%

Al₂O₃：0～5%

BaO：24～35%

Li₂O：0～6%

Na₂O：0～3%

K₂O：0～3%

ZrO₂：0～4%

TiO₂：0～4%

を含有し、

（Li₂O + Na₂O + K₂O）：0～6%を満たす。

20

【0056】

以下で、各成分について詳細を説明する。

【0057】

30

SiO₂はガラスのネットワーク構造を形成する成分であり、必須の成分である。また、析出結晶であるBaSi₂O₅と、Ba₂Si₄O₁₀の構成成分でもある。本非晶質ガラスのSiO₂の含有量は、好ましくは68%以上であると、非晶質ガラスの化学的耐久性を上げることができるとともに目的の結晶を析出させることができる。SiO₂の含有量は、より好ましくは68.5%以上であり、更に好ましくは69%以上であり、より更に好ましくは69.5%以上である。一方、非晶質ガラスのSiO₂の含有量が78%以下であると、非晶質ガラスの溶解時の粘性が低下し熔融しやすくなるとともに目的とする結晶を析出させることができる。SiO₂の含有量は、好ましくは75%以下、より好ましくは74%以下、さらに好ましくは73%以下、よりさらに好ましくは72%以下である。

40

【0058】

BaOは、析出結晶の構成成分であり、必須の成分である。非晶質ガラスのBaOの含有量は、好ましくは24%以上であると、非晶質ガラスの溶解時の粘性が低下し熔融しやすくなるとともに目的とする結晶を析出させることができる。BaOの含有量は、より好ましくは25%以上、更に好ましくは26%以上、最も好ましくは27%以上である。一方、BaOの含有量は、好ましくは35%以下であると、非晶質ガラスの化学的耐久性を向上させるとともに目的とする結晶を析出させることができる。BaOの含有量は、より好ましくは33%以下、更に好ましくは32%以下、より更に好ましくは31%以下、特に好ましくは30%以下である。

【0059】

50

Li_2O は、任意の成分であり含有してもよく、 $\text{Ba}-\text{Si}-\text{O}$ のみからなる結晶が生成する温度を低下させるとともに結晶成長速度も増加させる。 Li_2O の含有量は、好ましくは0%超であり、より好ましくは0.01%以上であり、更に好ましくは0.05%以上であり、より更に好ましくは0.1%以上、特に好ましくは0.2%以上、ことさら特に好ましくは0.5%以上、最も好ましくは1%以上である。一方、 Li_2O の含有量は、好ましくは6%以下であると結晶化ガラスの誘電正接の増加や結晶化挙動に影響する非晶質ガラスの分相化、 Li を含有する結晶の析出を抑えることができる。 Li_2O の含有量は、より好ましくは5%以下、更に好ましくは4%以下である。

【0060】

Al_2O_3 は、任意の成分であり含有してもよく、非晶質ガラスの流し出し時の結晶化の抑制や非晶質ガラスの化学耐久性の向上に寄与する。 Al_2O_3 を含有する場合、 Al_2O_3 の含有量は、好ましくは0.01%以上、より好ましくは0.05%以上、更に好ましくは0.1%以上である。一方、 Al_2O_3 は好ましくは5%を超えない範囲で含有することで、結晶化ガラスの誘電正接の増加を抑えることができる。 Al_2O_3 の含有量は、より好ましくは3%以下、更に好ましくは2%以下、より更に好ましくは1%以下、特に好ましくは0.9%以下、殊更に好ましくは0.8%以下、殊更特に好ましくは0.7%以下、最も好ましくは0.5%以下である。

【0061】

Na_2O は任意の成分であり、 Li_2O と同様に $\text{Ba}-\text{Si}-\text{O}$ のみからなる結晶が生成する温度を低下させるとともに結晶成長速度の増加に寄与する。 Na_2O を含有する場合、 Na_2O の含有量は、好ましくは0.01%以上、より好ましくは0.05%以上、更に好ましくは0.1%以上である。一方、 Na_2O は好ましくは3%を超えない範囲で含有することで、結晶化ガラスの非晶質部分の誘電正接の増加を抑えることができる。 Na_2O の含有量は、より好ましくは2%以下、更に好ましくは0.9%以下、より更に好ましくは0.8%以下、特に好ましくは0.7%以下、最も好ましくは0.5%以下である。

【0062】

K_2O は任意の成分であり、 Li_2O と同様に $\text{Ba}-\text{Si}-\text{O}$ のみからなる結晶が生成する温度を低下させるとともに結晶成長速度の増加に寄与する。さらに K_2O を含有することで誘電正接の低い $\text{K}_2\text{Ba}_7\text{Si}_{16}\text{O}_{40}$ が析出し、誘電正接を低下させることができる。 K_2O を含有する場合、 K_2O の含有量は、好ましくは0.01%以上、より好ましくは0.1%以上、更に好ましくは0.5%以上、特に好ましくは1%以上である。一方、 K_2O は好ましくは3%を超えない範囲で含有することで、結晶化ガラスの非晶質部分の誘電正接の増加を抑えることができる。 K_2O の含有量は、より好ましくは2%以下、更に好ましくは1%以下である。

【0063】

Li_2O 、 Na_2O 及び K_2O は任意の成分であり、これらの合計の含有量($\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$)は好ましくは0~6%であるが、含有することで結晶化開始温度を低下させるため、($\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$)は、より好ましくは0%超である。($\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$)は、更に好ましくは0.2%以上であり、より更に好ましくは0.5%以上、特に好ましくは1%以上である。一方、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O の合計量が6%以下であると結晶化ガラスの非晶質部分の誘電正接の増加を抑えることができる。($\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$)は、より好ましくは5.5%以下、更に好ましくは5%以下、特に好ましくは4%以下、最も好ましくは3%以下である。

【0064】

ZrO_2 は任意の成分であり結晶化処理に際して、結晶核を構成する成分であり、含有してもよい。 ZrO_2 の含有量は、好ましくは0%超であり、より好ましくは0.01%以上、更に好ましくは0.1%以上、より更に好ましくは0.5%以上である。一方、 ZrO_2 は好ましくは4%を超えない範囲で含有することで、誘電正接の増加を抑えることができる。 ZrO_2 の含有量は、より好ましくは3%以下、更に好ましくは2%以下であ

10

20

30

40

50

る。

【 0 0 6 5 】

TiO₂は任意の成分であり、結晶化処理に際して、結晶核を構成する成分であり、含有してもよい。TiO₂の含有量は、好ましくは0%超であり、より好ましくは0.01%以上、更に好ましくは0.1%以上、より更に好ましくは0.5%以上である。一方、TiO₂は好ましくは4%を超えない範囲で含有することで、誘電正接の増加を抑えることができる。TiO₂の含有量は、より好ましくは3%以下、更に好ましくは2%以下である。

【 0 0 6 6 】

また、ZrO₂およびTiO₂の合計含有量は、好ましくは0%超であり、より好ましくは0.5%以上であり、更に好ましくは1%以上である。一方、ZrO₂およびTiO₂の合計含有量は、好ましくは5%以下であり、より好ましくは3%以下であり、更に好ましくは2%以下である。

10

【 0 0 6 7 】

P₂O₅は、必須ではないが、ガラスの分相を促して結晶化を促進する効果があり、含有してもよい。P₂O₅を含有する場合の含有量は、好ましくは0.01%以上、より好ましくは0.1%以上、更に好ましくは0.2%以上である。一方、P₂O₅の含有量が多すぎると、結晶化処理時に表面結晶化が生じ、結晶化ガラスの加工時に割れるおそれがある。P₂O₅の含有量は、好ましくは1%以下、より好ましくは0.8%以下、さらに好ましくは0.6%以下、特に好ましくは0.5%以下である。

20

【 0 0 6 8 】

その他の成分についても、性能を妨げない範囲で含有できる。その他の成分としては、例えばB₂O₃、MgO、CaO、SrO、ZnO、SnO₂、CeO、Fe₂O₃、Rb₂O、Y₂O₃、SO₃、Cl、F、Ag₂O、WO₃、MnO₂、CoO、Sb₂O₃、Au₂O₃、及びCr₂O₃などが挙げられ、金属イオンであってもよいし、酸化物であってもよい。これらの含有量は好ましくは5%以下であり、更に好ましくは3%以下、より更に好ましくは2%以下であり、特に好ましくは1%以下、こと更に好ましくは0.5%以下である。

【 0 0 6 9 】

(組成2)

30

また、本発明の結晶化ガラスの組成は、下記の試験方法により特定される組成を有してもよい。組成を有する結晶化ガラスは、下記試験方法により求められる格子定数の差分の二乗総和と10GHzにおける誘電正接とが線形関係になることが好ましい。

【 0 0 7 0 】

試験方法：

(i) 組成を有する複数の非晶質ガラスを準備し、結晶化条件を変えた複数サンプルを作製する。

(ii) 前記各サンプルの、10GHzにおける誘電正接を測定する。

(iii) 各サンプルにおいて、結晶相中のBaSi₂O₅の格子定数A_{BS2}、B_{BS2}、C_{BS2}と、前記結晶相中のBa₂Si₄O₁₀の格子定数A_{B2S4}、B_{B2S4}、C_{B2S4}についてリートベルト解析を用いて測定する。

40

(iv) 下記式により、前記各サンプルにおいて格子定数の差分の二乗総和を求める。

ICSD Collection Code: 15486に記載の、理想的な結晶状態におけるBaSi₂O₅の格子定数をA'_{BS2}、B'_{BS2}、C'_{BS2}とし、ICSD Collection Code: 9339に記載の、理想的な結晶状態におけるBa₂Si₄O₁₀の格子定数をA'_{B2S4}、B'_{B2S4}、C'_{B2S4}とすると、

$$(\text{格子定数の差分の二乗総和}) = (A_{BS2} - A'_{BS2})^2 + (B_{BS2} - B'_{BS2})^2 + (C_{BS2} - C'_{BS2})^2 + (A_{B2S4} - A'_{B2S4})^2 + (B_{B2S4} - B'_{B2S4})^2 + (C_{B2S4} - C'_{B2S4})^2$$

(v) 前記複数サンプルの前記格子定数の差分の二乗総和と、前記複数サンプルの10

50

G H z における誘電正接との相関関係を求める。

【 0 0 7 1 】

なお、ここで、各サンプルの格子定数の差分の二乗総和と 1 0 G H z における誘電正接のプロットが線形関係にあるとは、最小二乗法で線形近似した際、相関係数 R^2 値が 0 . 8 5 以上である状態を指す。

【 0 0 7 2 】

格子定数の差分の二乗総和は結晶相の歪み度合を表す値であるから、格子定数の差分の二乗総和と 1 0 G H z における誘電正接が線形関係にある時、1 0 G H z における誘電正接は、 $B a S i_2 O_5$ と $B a_2 S i_4 O_{10}$ の結晶相の歪み度合いの増加に従って、線形に増加する。この時、結晶化ガラスの結晶相には $B a S i_2 O_5$ と $B a_2 S i_4 O_{10}$ のみが

10

【 0 0 7 3 】

すなわち、組成 を有する場合、格子定数の差分の二乗総和を X、1 0 G H z における誘電正接を Y としたとき、任意の傾き a、切片 b を用いて下記関係が成り立つことが好ましい。

$$Y = a X + b \quad \text{かつ}$$

$$a > 0 \quad \text{かつ}$$

$$b < 0 . 0 0 3 0$$

20

【 0 0 7 4 】

切片 b は、 $b < 0 . 0 0 3 0$ であることが好ましい。切片 b は結晶相の歪み度合いが 0 の時に取り得る 1 0 G H z における誘電正接の値であり、少なくとも $b < 0 . 0 0 3 0$ となる組成 を選択することにより、結晶化工程の最適化により結晶相の歪みを抑制することで、1 0 G H z における誘電正接 $\tan \delta$ を 0 . 0 0 3 0 以下にしやすくなる。より好ましくは $b = 0 . 0 0 2 5$ 、更に好ましくは $b = 0 . 0 0 2 0$ 、より更に好ましくは $b = 0 . 0 0 1 5$ 、特に好ましくは $b = 0 . 0 0 1 0$ 、最も好ましくは $b = 0 . 0 0 0 8$ である。

【 0 0 7 5 】

一般的に、 $a > 0$ である。好ましくは $a < 0 . 0 6 0$ であり、より好ましくは $a < 0 . 0 5 0$ であり、更に好ましくは $a < 0 . 0 4 0$ であると、歪みの増加に伴い誘電正接が増加しにくい組成であり、製造条件を調整しやすい。

30

【 0 0 7 6 】

本発明の結晶化ガラスの製造に用いられる非晶質ガラスは、以上のような組成 1 又は組成 2 を有することが好ましい。

【 0 0 7 7 】

(結晶化工程)

次に非晶質ガラス成形工程で得られた非晶質ガラスを 6 0 0 以上 1 0 0 0 未満の処理温度で保持することで加熱処理し、 $B a - S i - O$ のみからなる結晶を析出させることにより、結晶化ガラスにできる。処理温度は、6 0 0 以上であると結晶化が進行する。処理温度は、より好ましくは 6 3 0 以上、更に好ましくは 6 6 0 以上、より更に好ましくは 6 9 0 以上、特に好ましくは 7 1 0 以上である。処理温度が上記範囲であると、結晶化が十分に進み、また結晶化速度が速くなり、析出結晶の歪みを抑制し、結晶子径を大きくできるため好ましい。

40

【 0 0 7 8 】

一方、処理温度は、好ましくは 9 8 0 以下、より好ましくは 9 5 0 以下、更に好ましくは 9 0 0 以下、より更に好ましくは 8 7 0 以下、特に好ましくは 8 5 0 以下である。処理温度が上記範囲であると、 $B a - S i - O$ のみからなる結晶を主相とすることができ、局所的に結晶が析出することを避けられる。また加熱処理にかかるエネルギーやコストをコーディネートおよびインディライトを主相とする結晶化ガラスよりも抑えることができる。

50

【 0 0 7 9 】

処理温度は、より詳細には硝材によって調整されることが好ましい。非晶質ガラスを下記手順で示差走査熱量計（DSC）により測定した際に算出される、ガラス転移点 T_g 以上の温度であると、結晶核および結晶成長の速度が速いため好ましい。本願におけるDSCによる結晶化温度の測定は、以下の要領で実施される。

【 0 0 8 0 】

（DSCによる結晶化温度）

粉碎した非晶質ガラス粉末に対して示差走査熱量計（DSC）による測定を行い、得られた発熱ピーク温度にて熱処理したサンプルのPXR測定を行い、結晶化を確認した温度を結晶化温度と決定する。DSC測定時は非晶質ガラス粉末の粒子径は $106 \sim 180 \mu\text{m}$ 、昇温速度は $10 / \text{min}$ にて室温から 1200 まで測定を行う。

10

【 0 0 8 1 】

上記処理温度における保持時間は、好ましくは 0.5 時間以上、より好ましくは 1 時間以上、より好ましくは 3 時間以上、特に好ましくは 6 時間以上である。保持時間が上記範囲であると、結晶化が十分に進む。一方、加熱時間は長時間の熱処理は加熱処理にかかるコストを増加させるため、好ましくは 48 時間以下であり、より好ましくは 40 時間以下、特に好ましくは 30 時間以下である。

【 0 0 8 2 】

非晶質ガラスを上記処理温度で保持する間、処理温度は上記の範囲内である限り、一定でもよく、上記の範囲内で昇温・降温してもよい。例えば、室温から第一の処理温度まで昇温して一定時間保持した後、室温まで徐冷してもよく、室温から第一の処理温度まで昇温して一定時間保持した後、続けて、第一の処理温度より高温である第二の処理温度に一定時間保持後、室温まで徐冷する二段階の加熱処理を選択してもよい。二段階の加熱処理であると、結晶子径を均一に制御できるため好ましい。

20

【 0 0 8 3 】

二段階の加熱処理による場合、第一の処理温度は、そのガラス組成において結晶核生成速度が大きくなる温度域が好ましく、第二の処理温度は、そのガラス組成において結晶成長速度が大きくなる温度域が好ましい。結晶核生成速度が大きくなる温度とは、前記DSCによるガラス転移点 T_g 以上、結晶化開始温度 T_x 以下の間の温度が相当し、結晶成長速度が大きくなる温度とは、前記DSCによる結晶化開始温度 T_x 以上の温度を指す。

30

【 0 0 8 4 】

本結晶化ガラスは Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O からなるアルカリ金属を含有することによって結晶化開始温度： T_x を減少させ、より低温での結晶化処理を行うことができる。例えば図5には $\text{XLi}_2\text{O} - (30 - \text{X})\text{BaO} - 70\text{SiO}_2$ 組成において $\text{X} = 0.2$ 、 0.5 、 1.0 、 2.0 、 3.0 、 5.0 と変化させた際のDSC測定結果を示した。図5中の矢印が示すピークが、結晶化のピーク温度を示している。図5の結果より Li_2O が大きくなるほど結晶化開始温度： T_x が減少していることが分かる。なお、図5におけるDSCの測定では、結晶化ガラスの粒子径は $106 \sim 180 \mu\text{m}$ であり、昇温速度は $10 / \text{min}$ に設定した。

【 0 0 8 5 】

昇温速度は、特に限られないが、好ましくは $10 / \text{min}$ 以下であると、昇温時に生じる非晶質相および結晶相の膨張率のミスマッチによる割れを抑えることができる。一方、昇温速度は一般的に $5 / \text{min}$ 以上である。

40

【 0 0 8 6 】

降温速度は、特に限られないが、好ましくは $10 / \text{min}$ 以下であり、より好ましくは $5 / \text{min}$ 以下、更に好ましくは $1 / \text{min}$ 以下であると、降温時に結晶化ガラスの反りおよび非晶質相および結晶相の膨張率のミスマッチによる割れを抑えることができる。一方、降温速度は一般的に $0.5 / \text{min}$ 以上である。

【 0 0 8 7 】

以上の工程により、非晶質ガラス内に $\text{Ba} - \text{Si} - \text{O}$ のみからなる結晶が析出し、上述

50

の結晶化ガラスを製造できる。

【 0 0 8 8 】

(高周波用基板の製造方法)

上記結晶化ガラスからなる高周波用基板を製造してもよい。この場合、結晶化ガラスは相互に対向する主面を有する板状に成形されることが好ましい。

【 0 0 8 9 】

更に、高周波用基板に孔を形成する工程を有してもよい。孔を形成する手段としては、好ましくはレーザが用いられる。

【 0 0 9 0 】

レーザの種類は特に限られないが、例えば CO_2 レーザ、 $\text{He}-\text{Ne}$ レーザ、 Ar イオンレーザ、エキシマ XeF レーザ、 $\text{Er}:\text{YAG}$ レーザ、 $\text{Nd}:\text{YAG}$ レーザ、 $\text{Nd}:\text{YAG}$ レーザの第2高周波、第3高周波、ルビーレーザ、ファイバーレーザなどが挙げられる。レーザ波長は例えば $190\text{ nm} \sim 10.6\text{ }\mu\text{m}$ である。

【 0 0 9 1 】

レーザ加工は、孔周辺へのクラック発生を抑制するため、なるべく熱影響を抑えた手法が好ましく、例えば短波長をもつレーザを用いることができる。波長は例えば 1064 nm 以下、より好ましくは 780 nm 以下、更に好ましくは 532 nm 以下である。また、 CO_2 レーザなどの長波長側のレーザを用いる場合は、レーザを短パルス発振するなどすることで、熱影響を抑制できる。

【実施例】

【 0 0 9 2 】

次に、以下の実験例により本発明をさらに説明する。下記実験例では、下記表1及び表2の組成を有するガラスを使用した。なお、実験例1～47はいずれも実施例である。

【 0 0 9 3 】

【表1】

表1

硝材 (mol%)	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
SiO_2	70	69.9	70	70	70	70	70	70	70	70	70
Al_2O_3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B_2O_3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MgO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CaO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SrO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
BaO	30	29.9	29.8	29.5	29	28	27	25	29.5	29	28
Li_2O	0	0.2	0.2	0.5	1	2	3	5	0	0	0
Na_2O	0	0	0	0	0	0	0	0	0.5	1	2
K_2O	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ZrO_2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
TiO_2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SnO_2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SiO_2+BaO	100	99.8	99.8	99.5	99	98	97	95	99.5	99	98

【 0 0 9 4 】

10

20

30

40

50

【表 2】

表 2

硝材(mol%)	L	N	O	P	Q	R	S	T
SiO ₂	70	70	70	70	69	68	66.7	66.7
Al ₂ O ₃	0	0	0	0	1	2	0	0
B ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0
MgO	0	0	0	0	0	0	0	0
CaO	0	0	0	0	0	0	0	0
SrO	0	0	0	0	0	0	0	0
BaO	28	28	28	28	28	28	33.3	30
Li ₂ O	0	0	0	0	2	2	0	3.3
Na ₂ O	0	0	0	0	0	0	0	0
K ₂ O	2	0	0	0	0	0	0	0
ZrO ₂	0	0	2	1	0	0	0	0
TiO ₂	0	2	0	1	0	0	0	0
SnO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0
SiO ₂ +BaO	98	98	98	98	97	96	100	96.7

10

【0095】

次に、各実験例の詳細について説明する。実験例の実験条件および結果について、下記表3～6、及び図1～3にまとめた。

20

【0096】

(実験例1)

表1のFで示したガラス組成となるようにガラス原料を調合し、500gのガラスが得られるように秤量した。ついで、混合したガラス原料を白金るつぼに入れ、1600の電気炉に投入して3時間程度熔融し、脱泡し、均質化した。得られた熔融ガラスを室温の金属型(例えばSUS定盤)に流し込み、金属型を炉内に設置してガラス転移点の温度において3時間保持した後、0.5/分の速度で室温まで冷却して非晶質ガラスブロックを得た。

【0097】

次に、得られた非晶質ガラスブロックを長さ30.0mm、幅30.0mm、厚さ2.0mmの直方体に加工し、30.0mm×30.0mmの面を鏡面に研磨した。加工後の非晶質ガラスを炉内に設置し、720まで5/minの速度で昇温し、720で6時間加熱した後、5/minの速度で室温まで冷却し、結晶化ガラスを得た。得られた結晶化ガラスの物性を、下記方法で評価した。

30

【0098】

(非晶質ガラスおよび結晶化ガラスの誘電特性測定)

得られた非晶質ガラスおよび結晶化ガラスを長さ30.0mm、幅30.0mm、厚さ0.5mmの直方体に加工し、30.0mm×30.0mmの面を鏡面に研磨した。ネットワークアナライザを用いて、スリップポスト誘電体共振法(SPDR法)により、10GHzにおける比誘電率 ϵ_r および誘電正接 $\tan \delta$ を測定した。

40

【0099】

(結晶化ガラスの結晶化度・結晶子径・歪み測定)

得られた結晶化ガラスを下記手順でPXRD測定を行い、結晶種の同定を行った。その後、リートベルト解析を行い、得られた結果より結晶化度、{400}、{020}および{002}面での平均結晶子径、並びに、{400}、{020}および{002}面での歪みを算出した。

【0100】

(PXRD測定サンプル作製条件)

SPDR法に供した結晶化ガラスをメノウ乳鉢およびメノウ乳棒を用いて粉碎し、PX

50

R D 測定用粉末を得た。

【 0 1 0 1 】

(P X R D 測定条件)

得られた P X R D 測定用粉末について、以下の条件で粉末 X 線回折を行い、析出結晶を同定した。

結晶種の同定には I C S D 無機結晶構造データベースおよび I C D D 粉末回折データベースに収録されている回折ピークパターンを用いた。

測定装置：リガク社製 S m a r t L a b

測定方法：集中法

管電圧：4 5 k V

管電流：2 0 0 m A

使用 X 線：C u K 線

測定範囲： $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$

スピード：1 0 ° / 分

ステップ：0 . 0 2 °

10

【 0 1 0 2 】

(リートベルト解析測定サンプル作製条件)

P X R D 測定に用いた結晶化ガラス粉末 (P X R D 測定用粉末) を 5 0 0 μ m のメッシュに通した後、標準物質として Z n O を 1 0 w t % 添加し、リートベルト解析測定用粉末を得た。

20

【 0 1 0 3 】

(リートベルト解析条件)

得られたリートベルト解析測定用粉末について、以下の条件で粉末 X 線回折を行い、得られた結果を用いてリートベルト解析を行った。

測定装置：リガク社製 S m a r t L a b

測定方法：集中法

管電圧：4 5 k V

管電流：2 0 0 m A

使用 X 線：C u K 線

測定範囲： $2\theta = 10^\circ \sim 90^\circ$

スピード：5 ° / 分

ステップ：0 . 0 1 °

30

【 0 1 0 4 】

上記の条件で取得した粉末 X 線回折プロファイルをリートベルト解析プログラム：R i e t a n F P を用いて解析を行った。各サンプルの解析は、解析の収束の良否を表す R w p が 1 0 以下となるように収束させた。リートベルト法については、日本結晶学会「結晶解析ハンドブック」編集委員会編、「結晶解析ハンドブック」(協立出版 1 9 9 9 年刊、p 4 9 2 ~ 4 9 9) に記載されている。

【 0 1 0 5 】

(結晶化度の算出)

リートベルト解析より得られた結晶相および残ガラス相の重量比率に対して、添加した 1 0 w t % の Z n O を差し引き、残りの相で合計 1 0 0 w t % になるように計算を行った。

40

【 0 1 0 6 】

(結晶子径の算出)

リートベルト解析より得られた B a S i ₂ O ₅ および B a ₂ S i ₄ O ₁₀ の { 4 0 0 }、{ 0 2 0 }、{ 0 0 2 } 面のピークに関する 2θ 、半値全幅 (F W H M)：、測定に用いた C u - K 線の波長 λ_{Cu-K} ：1 . 5 4 0 5 9 3 を用いて S c h e r r e r の式より結晶子サイズを算出した。その際の S c h e r r e r 定数：K は 0 . 9 を使用した。

結晶子径 = $K \times \lambda_{Cu-K} / (\Delta 2\theta \cos \theta)$

【 0 1 0 7 】

50

(歪みの算出)

リートベルト解析より得られる歪み度： Dd/d を用いた。

【0108】

(実験例2～22)

実験例2～22では、実験例1と同様の組成・方法で非晶質ガラスを形成し、加熱処理方法を変更して結晶化させた。実験例1からの加熱処理方法の変更点および実験結果は下記表3～6に記載した。

【0109】

【表3】

表3

	実験例1	実験例2	実験例3	実験例4	実験例5	実験例6
ガラス	F	F	F	F	F	F
1段目熱処理温度[°C]	665	720	720	745	745	745
保持時間[h]	24	6	24	0.25	0.5	1
昇降温速度[°C/min]	5	5	5	5	5	5
2段目熱処理温度[°C]	ND	ND	ND	ND	ND	ND
保持時間[h]	ND	ND	ND	ND	ND	ND
昇降温速度[°C/min]	ND	ND	ND	ND	ND	ND
共振周波数 f [GHz]	9.6	9.7	9.7	9.6	9.7	9.7
比誘電率 ϵ_r [-]	8.0	7.4	7.3	8.0	7.2	7.2
誘電正接 $\tan \delta$ [-]	0.00177	0.00095	0.00065	0.00528	0.00054	0.0006
析出結晶①	BaSi2O5	BaSi2O5	BaSi2O5	BaSi2O5	BaSi2O5	BaSi2O5
結晶化度 [wt%]	11	5	0	ND	0	0
軸長 a [Å]	7.65	7.68	—	ND	—	—
軸長 b [Å]	4.69	4.68	—	ND	—	—
軸長 c [Å]	13.69	13.63	—	ND	—	—
軸角 α [degree]	90	90	—	ND	—	—
軸角 γ [degree]	90	90	—	ND	—	—
軸角 β [degree]	90	90	—	ND	—	—
結晶子径 {400} BS2 [nm]	32	33	—	ND	—	—
結晶子径 {020} BS2 [nm]	48	39	—	ND	—	—
結晶子径 {002} BS2 [nm]	70	43	—	ND	—	—
ひずみ {400} BS2 [-]	0.011	0.010	—	ND	—	—
ひずみ {020} BS2 [-]	0.009	0.011	—	ND	—	—
ひずみ {002} BS2 [-]	0.017	0.028	—	ND	—	—
析出結晶②	Ba2Si4O10	Ba2Si4O10	Ba2Si4O10	Ba2Si4O10	Ba2Si4O10	Ba2Si4O10
結晶化度 [wt%]	33	21	19	ND	18	29
軸長 a [Å]	23.25	23.19	23.22	ND	23.19	23.20
軸長 b [Å]	4.69	4.69	4.68	ND	4.68	4.68
軸長 c [Å]	13.70	13.62	13.63	ND	13.61	13.61
軸角 α [degree]	90	90	90	ND	90	90
軸角 γ [degree]	98.5	97.8	97.7	ND	97.6	97.6
軸角 β [degree]	90	90	90	ND	90	90
結晶子径 {400} B2S4 [nm]	38	43	47	ND	48	41
結晶子径 {020} B2S4 [nm]	27	32	36	ND	39	33
結晶子径 {002} B2S4 [nm]	77	32	40	ND	43	40
ひずみ {400} B2S4 [-]	0.027	0.024	0.022	ND	0.021	0.025
ひずみ {020} B2S4 [-]	0.016	0.013	0.012	ND	0.011	0.013
ひずみ {002} B2S4 [-]	0.016	0.038	0.031	ND	0.028	0.030
結晶化度 (BS2+B2S4) [wt%]	45	26	19	ND	18	29
ひずみ合計 (BS2+B2S4) [-]	0.096	0.125	0.064	ND	0.061	0.068
格子ひずみ {020} × 結晶化度 (BS2+B2S4) [wt%]	0.0063	0.0033	0.0023	ND	0.0019	0.0036
格子ひずみ {002} × 結晶化度 (BS2+B2S4) [wt%]	0.0073	0.0095	0.0059	ND	0.0051	0.0086
Sum of squared difference of lattice constant [\AA^2]	0.042	0.014	0.001	ND	0.0004	0.0004
格子ひずみ × 結晶化度の総和	0.024	0.018	0.012	0.000	0.011	0.019

【0110】

【表 4】

表4

	実験例7	実験例8	実験例9	実験例10	実験例11
ガラス	F	F	F	F	F
1段目熱処理温度[°C]	745	745	770	770	770
保持時間[h]	6	24	1	6	24
昇降温速度[°C/min]	5	5	5	5	5
2段目熱処理温度[°C]	ND	ND	ND	ND	ND
保持時間[h]	ND	ND	ND	ND	ND
昇降温速度[°C/min]	ND	ND	ND	ND	ND
共振周波数 f [GHz]	9.7	9.7	9.7	9.7	9.7
比誘電率 ε_r [-]	7.3	7.1	7.1	7.1	6.8
誘電正接 $\tan \delta$ [-]	0.00051	0.00047	0.00038	0.00037	0.0004
析出結晶①	BaSi2O5	BaSi2O5	BaSi2O5	BaSi2O5	BaSi2O5
結晶化度 [wt%]	3	10	3	5	16
軸長 a [Å]	7.68	7.69	7.67	7.69	7.68
軸長 b [Å]	4.67	4.66	4.66	4.66	4.65
軸長 c [Å]	13.59	13.52	13.52	13.52	13.50
軸角 α [degree]	90	90	90	90	90
軸角 γ [degree]	90	90	90	90	90
軸角 β [degree]	90	90	90	90	90
結晶子径 {400} BS2 [nm]	40	49	30	46	46
結晶子径 {020} BS2 [nm]	69	46	54	41	51
結晶子径 {002} BS2 [nm]	117	59	71	66	56
ひずみ {400} BS2 [-]	0.009	0.007	0.011	0.008	0.007
ひずみ {020} BS2 [-]	0.006	0.009	0.008	0.010	0.008
ひずみ {002} BS2 [-]	0.010	0.021	0.017	0.019	0.022
析出結晶②	Ba2Si4O10	Ba2Si4O10	Ba2Si4O10	Ba2Si4O10	Ba2Si4O10
結晶化度 [wt%]	22	18	22	16	3.9
軸長 a [Å]	23.20	23.21	23.18	23.21	23.20
軸長 b [Å]	4.68	4.67	4.67	4.68	4.67
軸長 c [Å]	13.61	13.61	13.60	13.61	13.58
軸角 α [degree]	90	90	90	90	90
軸角 γ [degree]	97.6	97.6	97.5	97.6	97.6
軸角 β [degree]	90	90	90	90	90
結晶子径 {400} B2S4 [nm]	48	42	47	46	43
結晶子径 {020} B2S4 [nm]	40	36	40	36	38
結晶子径 {002} B2S4 [nm]	49	44	50	47	145
ひずみ {400} B2S4 [-]	0.021	0.024	0.022	0.023	0.024
ひずみ {020} B2S4 [-]	0.011	0.012	0.010	0.012	0.011
ひずみ {002} B2S4 [-]	0.025	0.028	0.024	0.026	0.008
結晶化度 (BS2+B2S4) [wt%]	25	28	26	21	20
ひずみ合計 (BS2+B2S4) [-]	0.082	0.101	0.093	0.097	0.081
格子ひずみ {020} × 結晶化度 (BS2+B2S4) [wt%]	0.0025	0.0030	0.0026	0.0024	0.0018
格子ひずみ {002} × 結晶化度 (BS2+B2S4) [wt%]	0.0057	0.0071	0.0059	0.0051	0.0038
Sum of squared difference of lattice constant [Å ²]	0.007	0.001	0.002	0.002	0.002
格子ひずみ × 結晶化度の総和	0.013	0.015	0.014	0.012	0.008

【 0 1 1 1 】

10

20

30

40

50

【表 5】

表5

	実験例12	実験例13	実験例14	実験例15	実験例16	実験例17
ガラス	F	F	F	F	F	F
1段目熱処理温度[°C]	770	610	610	665	665	665
保持時間[h]	48	24	24	9	4	9
昇降温速度[°C/min]	5	5	5	5	5	5
2段目熱処理温度[°C]	ND	745	770	745	745	745
保持時間[h]	ND	6	24	1	6	6
昇降温速度[°C/min]	ND	5	5	5	5	5
共振周波数 f [GHz]	9.7	9.7	9.7	9.7	9.7	9.7
比誘電率 ϵ_r [-]	6.7	7.3	6.9	7.6	7.3	7.3
誘電正接 $\tan \delta$ [-]	0.00045	0.00036	0.00042	0.00094	0.00047	0.00058
析出結晶①	BaSi2O5	BaSi2O5	BaSi2O5	BaSi2O5	BaSi2O5	BaSi2O5
結晶化度 [wt%]	24	3	ND	ND	0	0
軸長 a [Å]	7.69	7.68	ND	ND	-	-
軸長 b [Å]	4.65	4.67	ND	ND	-	-
軸長 c [Å]	13.51	13.53	ND	ND	-	-
軸角 α [degree]	90	90	ND	ND	-	-
軸角 γ [degree]	90	90	ND	ND	-	-
軸角 β [degree]	90	90	ND	ND	-	-
結晶子径 {400}_BS2 [nm]	51	35	ND	ND	-	-
結晶子径 {020}_BS2 [nm]	48	60	ND	ND	-	-
結晶子径 {002}_BS2 [nm]	58	94	ND	ND	-	-
ひずみ {400}_BS2 [-]	0.007	0.010	ND	ND	-	-
ひずみ {020}_BS2 [-]	0.009	0.007	ND	ND	-	-
ひずみ {002}_BS2 [-]	0.021	0.013	ND	ND	-	-
析出結晶②	Ba2Si4O10	Ba2Si4O10	Ba2Si4O10	Ba2Si4O10	Ba2Si4O10	Ba2Si4O10
結晶化度 [wt%]	6	20	ND	ND	27	20
軸長 a [Å]	23.27	23.19	ND	ND	23.19	23.19
軸長 b [Å]	4.64	4.67	ND	ND	4.68	4.68
軸長 c [Å]	13.56	13.60	ND	ND	13.61	13.61
軸角 α [degree]	90	90	ND	ND	90	90
軸角 γ [degree]	98.5	97.5	ND	ND	97.6	97.6
軸角 β [degree]	90	90	ND	ND	90	90
結晶子径 {400}_B2S4 [nm]	34	94	ND	ND	49	45
結晶子径 {020}_B2S4 [nm]	33	76	ND	ND	40	37
結晶子径 {002}_B2S4 [nm]	83	60	ND	ND	45	39
ひずみ {400}_B2S4 [-]	0.031	0.013	ND	ND	0.021	0.023
ひずみ {020}_B2S4 [-]	0.013	0.009	ND	ND	0.011	0.011
ひずみ {002}_B2S4 [-]	0.015	0.007	ND	ND	0.027	0.031
結晶化度(BS2+B2S4) [wt%]	30	23	ND	ND	27	20
ひずみ合計 (BS2+B2S4) [-]	0.095	0.059	ND	ND	0.058	0.066
格子ひずみ {020} × 結晶化度 (BS2+B2S4) [wt%]	0.0028	0.0020	ND	ND	0.0029	0.0022
格子ひずみ {002} × 結晶化度 (BS2+B2S4) [wt%]	0.0059	0.0018	ND	ND	0.0073	0.0061
Sum of squared difference of lattice constant [Å ²]	0.059	0.002	ND	ND	0.0003	0.0005
格子ひずみ × 結晶化度の総和	0.012	0.004	ND	ND	0.016	0.013

【 0 1 1 2 】

10

20

30

40

50

【表 6】

表6

	実験例18	実験例19	実験例20	実験例21	実験例22
ガラス	F	F	F	F	F
1段目熱処理温度[°C]	665	665	720	745	770
保持時間[h]	24	24	6	6	6
昇降温速度[°C/min]	5	5	10	10	10
2段目熱処理温度[°C]	745	770	ND	ND	ND
保持時間[h]	6	6	ND	ND	ND
昇降温速度[°C/min]	5	5	ND	ND	ND
共振周波数 f [GHz]	9.7	9.7	9.7	9.7	9.7
比誘電率 ϵ_r [-]	8.0	7.8	6.8	6.8	6.8
誘電正接 $\tan \delta$ [-]	0.00125	0.0006	0.0004	0.0004	0.0004
析出結晶①	BaSi2O5	BaSi2O5	BaSi2O5	BaSi2O5	BaSi2O5
結晶化度 [wt%]	10	ND	ND	ND	ND
軸長 a [Å]	7.66	ND	ND	ND	ND
軸長 b [Å]	4.68	ND	ND	ND	ND
軸長 c [Å]	13.67	ND	ND	ND	ND
軸角 α [degree]	90	ND	ND	ND	ND
軸角 γ [degree]	90	ND	ND	ND	ND
軸角 β [degree]	90	ND	ND	ND	ND
結晶子径 {400}_BS2 [nm]	31	ND	ND	ND	ND
結晶子径 {020}_BS2 [nm]	30	ND	ND	ND	ND
結晶子径 {002}_BS2 [nm]	57	ND	ND	ND	ND
ひずみ {400}_BS2 [-]	0.011	ND	ND	ND	ND
ひずみ {020}_BS2 [-]	0.014	ND	ND	ND	ND
ひずみ {002}_BS2 [-]	0.022	ND	ND	ND	ND
析出結晶②	Ba2Si4O10	Ba2Si4O10	Ba2Si4O10	Ba2Si4O10	Ba2Si4O10
結晶化度 [wt%]	25	ND	ND	ND	ND
軸長 a [Å]	23.20	ND	ND	ND	ND
軸長 b [Å]	4.69	ND	ND	ND	ND
軸長 c [Å]	13.64	ND	ND	ND	ND
軸角 α [degree]	90	ND	ND	ND	ND
軸角 γ [degree]	97.9	ND	ND	ND	ND
軸角 β [degree]	90	ND	ND	ND	ND
結晶子径 {400}_B2S4 [nm]	42	ND	ND	ND	ND
結晶子径 {020}_B2S4 [nm]	25	ND	ND	ND	ND
結晶子径 {002}_B2S4 [nm]	30	ND	ND	ND	ND
ひずみ {400}_B2S4 [-]	0.025	ND	ND	ND	ND
ひずみ {020}_B2S4 [-]	0.017	ND	ND	ND	ND
ひずみ {002}_B2S4 [-]	0.041	ND	ND	ND	ND
結晶化度(BS2+B2S4) [wt%]	35	ND	ND	ND	ND
ひずみ合計 (BS2+B2S4) [-]	0.130	ND	ND	ND	ND
格子ひずみ {020}×結晶化度 (BS2+B2S4) [wt%]	0.0057	ND	ND	ND	ND
格子ひずみ {002}×結晶化度 (BS2+B2S4) [wt%]	0.0125	ND	ND	ND	ND
Sum of squared difference of lattice constant [Å ²]	0.024	ND	ND	ND	ND
格子ひずみ×結晶化度の総和	0.026	ND	ND	ND	ND

【0 1 1 3】

(実験例 2 3 ~ 4 7)

実験例 2 3 ~ 4 7 では、硝材および加熱処理の方法を変更して実験を行った。実験例 1 からの変更点および結果を表 7 ~ 1 0 にまとめた。

【0 1 1 4】

実験例 2 3 ~ 3 6 では、ガラスの Li_2O 添加量を 0 ~ 5 mol % の範囲で変更し、また加熱処理の条件を変更し実験を行った。

【0 1 1 5】

実験例 3 7 ~ 4 6 では、添加する組成を変えて実験した。実験例 3 7 ~ 3 9 では、Na

2 O 添加量を 0 ~ 2 m o l % の範囲で変更し、実験例 4 0 ~ 4 3 では k₂ O、Z r O₂、T i O₂ の添加量を変更し、また加熱処理の条件を変更し実験を行った。実験例 4 4 ~ 4 6 では、A l₂ O₃ と L i₂ O の添加量、加熱処理の条件を変更し実験を行っている。

以上の実験の条件と結果を下記表 7 ~ 1 0 にまとめた。

【 0 1 1 6 】

【 表 7 】

表 7

	実験例23	実験例24	実験例25	実験例26	実験例27	実験例28
ガラス	A	A	B	B	B	C
熱処理温度[°C]	860	890	860	860	910	845
保持時間[h]	24	24	6	24	24	24
昇降温速度[°C/min]	5	5	5	5	5	5
比誘電率 ϵ_r [-]	7.91	7.61	7.66	6.86	7.01	6.95
誘電正接 $\tan \delta$ [-]	0.0029	0.00092	0.00082	0.00016	0.00015	0.00015
析出結晶①	BaSi2O5	BaSi2O5	BaSi2O5	BaSi2O5	BaSi2O5	BaSi2O5
結晶化度 [wt%]	ND	0	ND	28.3	26.4	ND
軸長 a [Å]	ND	-	ND	7.69	7.69	ND
軸長 b [Å]	ND	-	ND	4.64	4.64	ND
軸長 c [Å]	ND	-	ND	13.52	13.52	ND
軸角 α [degree]	ND	-	ND	90	90	ND
軸角 γ [degree]	ND	-	ND	90	90	ND
軸角 β [degree]	ND	-	ND	90	90	ND
結晶子径 {400}_BS2 [nm]	ND	-	ND	53	57	ND
結晶子径 {020}_BS2 [nm]	ND	-	ND	53	53	ND
結晶子径 {002}_BS2 [nm]	ND	-	ND	61	63	ND
ひずみ {400}_BS2 [-]	ND	-	ND	0.0009	0.0006	ND
ひずみ {020}_BS2 [-]	ND	-	ND	0.0029	0.0025	ND
ひずみ {002}_BS2 [-]	ND	-	ND	0.0001	0.0000	ND
析出結晶②	Ba2Si4O10	Ba2Si4O10	Ba2Si4O10	Ba2Si4O10	Ba2Si4O10	Ba2Si4O10
結晶化度 [wt%]	ND	18	ND	0	0	ND
軸長 a [Å]	ND	23.15	ND	-	-	ND
軸長 b [Å]	ND	4.68	ND	-	-	ND
軸長 c [Å]	ND	13.66	ND	-	-	ND
軸角 α [degree]	ND	90	ND	-	-	ND
軸角 γ [degree]	ND	97.89	ND	-	-	ND
軸角 β [degree]	ND	90	ND	-	-	ND
結晶子径 {400}_B2S4 [nm]	ND	53	ND	-	-	ND
結晶子径 {020}_B2S4 [nm]	ND	24	ND	-	-	ND
結晶子径 {002}_B2S4 [nm]	ND	35	ND	-	-	ND
ひずみ {400}_B2S4 [-]	ND	0.019	ND	-	-	ND
ひずみ {020}_B2S4 [-]	ND	0.017	ND	-	-	ND
ひずみ {002}_B2S4 [-]	ND	0.034	ND	-	-	ND
結晶化度(BS2+B2S4) [wt%]	ND	18	ND	28	26.4	ND
格子ひずみ {020} × 結晶化度 (BS2+B2S4) [wt%]	ND	0.0032	ND	0.0008	0.0006	ND
格子ひずみ {002} × 結晶化度 (BS2+B2S4) [wt%]	ND	0.0063	ND	0.0008	0.0006	ND
Sum of squared difference of lattice constant [Å ²]	ND	0.00505	ND	0.00023	0.00020	ND
格子ひずみ × 結晶化度の総和	ND	0.0130	ND	0.002	0.001	ND
析出結晶③	なし	なし	なし	なし	SiO2	なし
結晶化度 [wt%]	ND	ND	ND	ND	2.4	ND
結晶化度(全結晶) [wt%]	ND	18	ND	28	28.8	ND

【 0 1 1 7 】

10

20

30

40

50

【表 8】

表8

	実験例29	実験例30	実験例31	実験例32	実験例33
ガラス	D	E	G	H	H
熱処理温度[°C]	825	795	748	678	678
保持時間[h]	24	24	24	24	24
昇降温速度[°C/min]	5	5	5	5	10
比誘電率 ϵ_r [-]	6.76	6.91	6.61	7.52	7.35
誘電正接 $\tan \delta$ [-]	0.00035	0.00036	0.00050	0.0020	0.0031
析出結晶①	BaSi2O5	BaSi2O5	BaSi2O5	BaSi2O5	BaSi2O5
結晶化度 [wt%]	ND	29	11	6	11
軸長 a [Å]	ND	7.68	7.68	7.68	7.67
軸長 b [Å]	ND	4.64	4.65	4.69	4.69
軸長 c [Å]	ND	13.50	13.52	13.65	13.65
軸角 α [degree]	ND	90	90	90	90
軸角 γ [degree]	ND	90	90	90	90
軸角 β [degree]	ND	90	90	90	90
結晶子径 {400} BS2 [nm]	ND	50	47	42	45
結晶子径 {020} BS2 [nm]	ND	47	43	55	68
結晶子径 {002} BS2 [nm]	ND	59	50	55	37
ひずみ {400} BS2 [-]	ND	0.0069	0.0074	0.0016	0.0021
ひずみ {020} BS2 [-]	ND	0.0088	0.0098	0.0032	0.0040
ひずみ {002} BS2 [-]	ND	0.0206	0.0246	0.0008	0.0010
析出結晶②	Ba2Si4O10	Ba2Si4O10	Ba2Si4O10	Ba2Si4O10	Ba2Si4O10
結晶化度 [wt%]	ND	0	8	11	22
軸長 a [Å]	ND	—	23.21	23.29	23.26
軸長 b [Å]	ND	—	4.67	4.68	4.69
軸長 c [Å]	ND	—	13.60	13.65	13.64
軸角 α [degree]	ND	—	90	90	90
軸角 γ [degree]	ND	—	97.6	98.6	98.4
軸角 β [degree]	ND	—	90	90	90
結晶子径 {400} B2S4 [nm]	ND	—	60	36	32
結晶子径 {020} B2S4 [nm]	ND	—	40	30	27
結晶子径 {002} B2S4 [nm]	ND	—	55	43	70
ひずみ {400} B2S4 [-]	ND	—	0.017	0.001	0.001
ひずみ {020} B2S4 [-]	ND	—	0.011	0.005	0.005
ひずみ {002} B2S4 [-]	ND	—	0.022	0.001	0.000
結晶化度(BS2+B2S4) [wt%]	ND	29	20	17	33
格子ひずみ {020} × 結晶化度 (BS2+B2S4) [wt%]	ND	0.0025	0.0020	0.0007	0.0015
格子ひずみ {002} × 結晶化度 (BS2+B2S4) [wt%]	ND	0.0025	0.0030	0.0003	0.0005
Sum of squared difference of lattice constant [Å ²]	ND	0.00107	0.0010	0.0283	0.0238
格子ひずみ × 結晶化度の総和	ND	0.007	0.007	0.001	0.002
析出結晶③	なし	なし	なし	Li2Si2O5	Li2Si2O5
結晶化度 [wt%]	ND	ND	ND	16.3	21.1
結晶化度(全結晶) [wt%]	ND	29	20	33.4	54.2

【 0 1 1 8 】

10

20

30

40

50

【表 9】

表9

	実験例34	実験例35	実験例36	実験例37	実験例38	実験例39	実験例40	実験例41
ガラス	H	H	H	I	J	K	L	N
熱処理温度[°C]	710	710	970	835	815	790	855	915
保持時間[h]	1	24	24	24	24	24	24	24
昇降温速度[°C/min]	5	5	5	5	5	5	5	5
比誘電率 ϵ_r [-]	7.32	7.18	6.30	6.92	6.96	7.05	6.98	7.69
誘電正接 $\tan \delta$ [-]	0.0021	0.0005	0.0004	0.0005	0.0010	0.0019	0.0005	0.0022
析出結晶①	BaSi2O5	BaSi2O5	BaSi2O5	BaSi2O5	BaSi2O5	BaSi2O5	BaSi2O5	BaSi2O5
結晶化度 [wt%]	ND	7	ND	ND	ND	37	ND	2
軸長 a [Å]	ND	7.68	ND	ND	ND	7.69	ND	7.70
軸長 b [Å]	ND	4.65	ND	ND	ND	4.64	ND	4.68
軸長 c [Å]	ND	13.54	ND	ND	ND	13.51	ND	13.54
軸角 α [degree]	ND	90	ND	ND	ND	90	ND	90
軸角 γ [degree]	ND	90	ND	ND	ND	90	ND	90
軸角 β [degree]	ND	90	ND	ND	ND	90	ND	90
結晶子径 [400] BS2 [nm]	ND	49	ND	ND	ND	57	ND	38
結晶子径 [020] BS2 [nm]	ND	48	ND	ND	ND	52	ND	88
結晶子径 [002] BS2 [nm]	ND	55	ND	ND	ND	62	ND	53
ひずみ [400] BS2 [-]	ND	0.002	ND	ND	ND	0.006	ND	0.009
ひずみ [020] BS2 [-]	ND	0.005	ND	ND	ND	0.008	ND	0.005
ひずみ [002] BS2 [-]	ND	0.001	ND	ND	ND	0.010	ND	0.011
析出結晶②	Ba2Si4O10	Ba2Si4O10	Ba2Si4O10	Ba2Si4O10	Ba2Si4O10	Ba2Si4O10	Ba2Si4O10	Ba2Si4O10
結晶化度 [wt%]	ND	12	ND	ND	ND	0	ND	30
軸長 a [Å]	ND	23.20	ND	ND	ND	-	ND	23.24
軸長 b [Å]	ND	4.68	ND	ND	ND	-	ND	4.69
軸長 c [Å]	ND	13.62	ND	ND	ND	-	ND	13.62
軸角 α [degree]	ND	90	ND	ND	ND	-	ND	90
軸角 γ [degree]	ND	97.7	ND	ND	ND	-	ND	97.5
軸角 β [degree]	ND	90	ND	ND	ND	-	ND	90
結晶子径 [400] B2S4 [nm]	ND	35	ND	ND	ND	-	ND	43
結晶子径 [020] B2S4 [nm]	ND	30	ND	ND	ND	-	ND	37
結晶子径 [002] B2S4 [nm]	ND	41	ND	ND	ND	-	ND	45
ひずみ [400] B2S4 [-]	ND	0.001	ND	ND	ND	-	ND	0.024
ひずみ [020] B2S4 [-]	ND	0.004	ND	ND	ND	-	ND	0.012
ひずみ [002] B2S4 [-]	ND	0.000	ND	ND	ND	-	ND	0.027
結晶化度(BS2+B2S4) [wt%]	ND	19	ND	ND	ND	37	ND	32
格子ひずみ [020] × 結晶化度 (BS2+B2S4) [wt%]	ND	0.0008	ND	ND	ND	0.003	ND	0.0035
格子ひずみ [002] × 結晶化度 (BS2+B2S4) [wt%]	ND	0.0003	ND	ND	ND	0.003	ND	0.0080
Sum of squared difference of lattice constant [Å ²]	ND	0.00108	ND	ND	ND	0.00065	ND	0.00567
格子ひずみ × 結晶化度の総和	ND	0.001	ND	ND	ND	0.008	ND	0.019
析出結晶③	なし	Li2Si2O5	Li2Si2O5	なし	なし	なし	K2Ba7Si16O40	なし
結晶化度 [wt%]	ND	1.6	ND	ND	ND	ND	ND	ND
結晶化度(全結晶) [wt%]	ND	20.6	ND	ND	ND	37	ND	32

【 0 1 1 9 】

【表 10】

表10

	実験例42	実験例43	実験例44	実験例45	実験例46	実験例47
ガラス	O	P	Q	R	S	T
熱処理温度[°C]	970	950	815	855	843	740
保持時間[h]	24	24	24	24	24	24
昇降温速度[°C/min]	5	5	5	5	5	5
比誘電率 ϵ_r [-]	7.93	7.34	7.15	7.23	8.26	7.40
誘電正接 $\tan \delta$ [-]	0.0012	0.0005	0.0020	0.0015	0.0043	0.0005
析出結晶①	BaSi2O5	BaSi2O5	BaSi2O5	BaSi2O5	BaSi2O5	BaSi2O5
結晶化度 [wt%]	0	0	ND	ND	ND	15
軸長 a [Å]	-	-	ND	ND	ND	7.68
軸長 b [Å]	-	-	ND	ND	ND	4.65
軸長 c [Å]	-	-	ND	ND	ND	13.52
軸角 α [degree]	-	-	ND	ND	ND	90
軸角 γ [degree]	-	-	ND	ND	ND	90
軸角 β [degree]	-	-	ND	ND	ND	90
結晶子径 {400} BS2 [nm]	-	-	ND	ND	ND	42
結晶子径 {020} BS2 [nm]	-	-	ND	ND	ND	46
結晶子径 {002} BS2 [nm]	-	-	ND	ND	ND	50
ひずみ {400} BS2 [-]	-	-	ND	ND	ND	0.008
ひずみ {020} BS2 [-]	-	-	ND	ND	ND	0.009
ひずみ {002} BS2 [-]	-	-	ND	ND	ND	0.024
析出結晶②	Ba2Si4O10	Ba2Si4O10	Ba2Si4O10	Ba2Si4O10	Ba2Si4O10	Ba2Si4O10
結晶化度 [wt%]	32	21	ND	ND	ND	5
軸長 a [Å]	23.19	23.21	ND	ND	ND	23.20
軸長 b [Å]	4.69	4.69	ND	ND	ND	4.67
軸長 c [Å]	13.64	13.63	ND	ND	ND	13.60
軸角 α [degree]	90	90	ND	ND	ND	90
軸角 γ [degree]	97.9	97.7	ND	ND	ND	97.6
軸角 β [degree]	90	90	ND	ND	ND	90
結晶子径 {400} B2S4 [nm]	48	46	ND	ND	ND	48
結晶子径 {020} B2S4 [nm]	31	34	ND	ND	ND	38
結晶子径 {002} B2S4 [nm]	42	36	ND	ND	ND	62
ひずみ {400} B2S4 [-]	0.022	0.022	ND	ND	ND	0.021
ひずみ {020} B2S4 [-]	0.014	0.012	ND	ND	ND	0.011
ひずみ {002} B2S4 [-]	0.029	0.033	ND	ND	ND	0.020
結晶化度(BS2+B2S4) [wt%]	32	21	ND	ND	ND	20
格子ひずみ {020} × 結晶化度 (BS2+B2S4) [wt%]	0.0043	0.0026	ND	ND	ND	0.0019
格子ひずみ {002} × 結晶化度 (BS2+B2S4) [wt%]	0.0092	0.0071	ND	ND	ND	0.0023
Sum of squared difference of lattice constant [Å ²]	0.00180	0.00146	ND	ND	ND	0.00085
格子ひずみ × 結晶化度の総和	0.020	0.015	ND	ND	ND	0.006
析出結晶③	なし	なし	なし	なし	なし	なし
結晶化度 [wt%]	ND	ND	ND	ND	ND	ND
結晶化度(全結晶) [wt%]	32	21	ND	ND	ND	20

【0120】

図1には、BaSi₂O₅およびBa₂Si₄O₁₀の結晶化度の合計と誘電正接 $\tan \delta$ の関係をプロットした。なお、BaSi₂O₅およびBa₂Si₄O₁₀の結晶化度の影響を見るため、Li系結晶が発生した組成Hのサンプル(実験例32~36)は除外している。図1より、実験例のBaSi₂O₅およびBa₂Si₄O₁₀の結晶化度の合計は15~50wt%であり、誘電正接 $\tan \delta$ は0.030以下であった。更に、結晶化度が31%以下のサンプルでは、誘電正接 $\tan \delta$ が0.010以下であった。

【0121】

また、Li₂Oを5mol%含有する組成Hを用いた実験例32~36の一部では、L

i系結晶 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ が析出した。図2には、組成Hにおける $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ の結晶化度と、誘電正接 \tan の関係プロットした。図2に示したように、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 結晶が増加すると、誘電正接 \tan が上昇する傾向にあることが分かる。例えば、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 結晶が析出したサンプルは、同レベルの BaSi_2O_5 および $\text{Ba}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ の結晶化度合計値を有し、Li系結晶が析出していない他のサンプルに比べ、誘電正接 \tan が高い値を示した。従って、 Li_2O を添加する場合は、Li系結晶が析出しないよう結晶化工程を実施することが好ましい。

【0122】

図3には、上述の指標1の格子定数の差分の二乗総和(Sum of Squared difference of lattice constant)と誘電正接 \tan の関係をプロットした。なお、上述のLi系結晶の影響を除外するため、組成Hのサンプル(実験例32~36)の結果はプロットしていない。また、図3中の直線は、組成Fのサンプルについての近似直線を示している。図3から、格子定数の差分の二乗総和が減少すると、結晶の歪みを抑制し、誘電正接 \tan を小さくできることが分かる。特に、子定数の差分の二乗総和が0.025以下であると、誘電正接 \tan が0.0010以下であった。また、組成Fでは、格子定数の差分の二乗総和と、誘電正接 \tan が線形関係にあることが分かる。従って、組成Fを用いたサンプルでは、 BaSi_2O_5 と $\text{Ba}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ の結晶相のみを選択的に析出させられたと考えられる。

【0123】

図4には、指標2の、 BaSi_2O_5 の結晶化度と BaSi_2O_5 の{002}面、{020}面、および{400}面の各面における歪みの積の合計値と、 $\text{Ba}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ の結晶化度と $\text{Ba}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ の{002}面、{020}面、および{400}面の各面における歪みの積の合計値との和(結晶化度×歪みの合計)と、結晶化ガラスの誘電正接 \tan の関係をプロットした。このように、結晶化ガラス中の歪の総量を示す、結晶化度×歪みの合計の値を小さくすることで、誘電正接 \tan を有意に小さくできることが分かる。特に、結晶化度×歪みの合計が0.019以下であると、誘電正接 \tan は0.010以下であった。

【0124】

なお、図3、4において、 Na_2O を2wt%含有する組成Kと、 Ti_2O を2wt%含有する組成Nを用いた実験例39、実験例41では、測定された歪みの量に対して誘電正接 \tan が高くなった。これは、 Na_2O や Ti_2O はガラスの誘電正接増加に寄与するという理由で、誘電正接 \tan が上昇するためと考えられる。

【0125】

本発明を詳細にまた特定の実施形態を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。本出願は、2020年3月30日出願の日本特許出願(特願2020-060908)に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

10

20

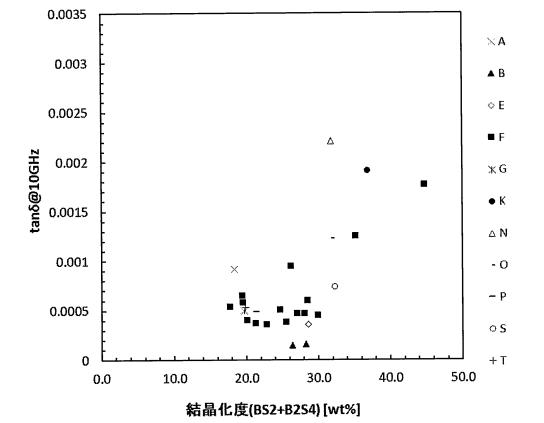
30

40

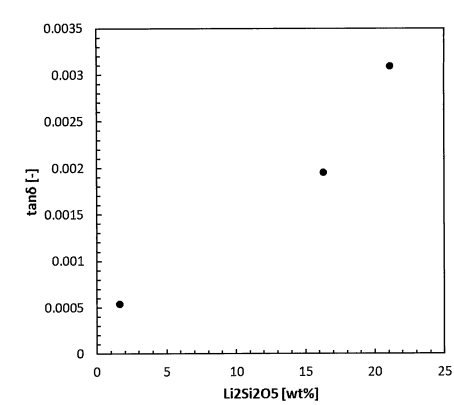
50

【図面】

【図 1】

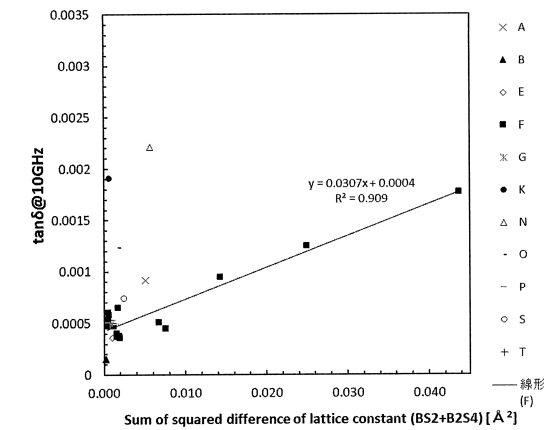


【図 2】

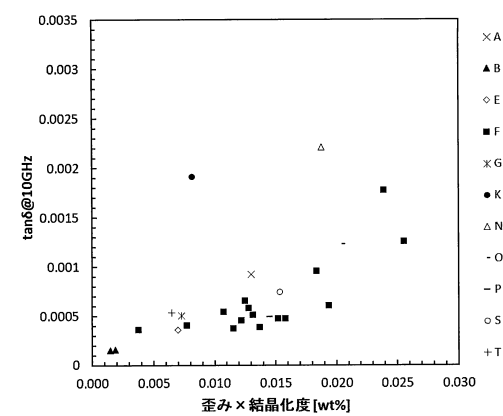


10

【図 3】



【図 4】



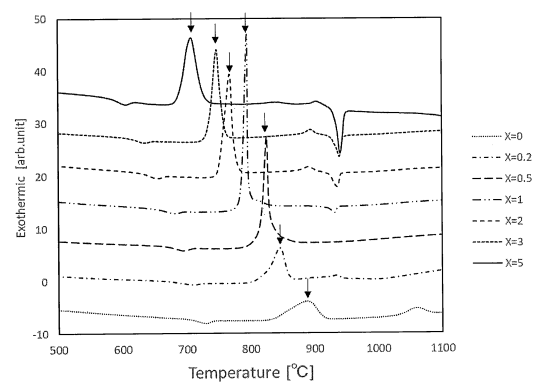
20

30

40

50

【 図 5 】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内

審査官 酒井 英夫

(56)参考文献 米国特許第03467534 (U S , A)

特開2004-345950 (J P , A)

特表2013-516378 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

C 0 3 C 1 / 0 0 - 1 4 / 0 0 ,

I N T E R G L A D