

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4337818号
(P4337818)

(45) 発行日 平成21年9月30日(2009.9.30)

(24) 登録日 平成21年7月10日(2009.7.10)

(51) Int.Cl. F I
C O 4 B 35/00 (2006.01) C O 4 B 35/00 J
C O 4 B 35/50 (2006.01) C O 4 B 35/50

請求項の数 3 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2005-506358 (P2005-506358)	(73) 特許権者	000006231
(86) (22) 出願日	平成16年5月14日 (2004.5.14)		株式会社村田製作所
(86) 国際出願番号	PCT/JP2004/006922		京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
(87) 国際公開番号	W02004/103931	(74) 代理人	100064746
(87) 国際公開日	平成16年12月2日 (2004.12.2)		弁理士 深見 久郎
審査請求日	平成17年10月25日 (2005.10.25)	(74) 代理人	100085132
(31) 優先権主張番号	特願2003-147221 (P2003-147221)		弁理士 森田 俊雄
(32) 優先日	平成15年5月26日 (2003.5.26)	(74) 代理人	100083703
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 仲村 義平
		(74) 代理人	100096781
			弁理士 堀井 豊
		(74) 代理人	100098316
			弁理士 野田 久登
		(74) 代理人	100109162
			弁理士 酒井 将行

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁器組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

A₁L₂O₃およびTiO₂の少なくとも一方からなるフィラーとガラス組成物とを混合してなる磁器組成物用原料であって、前記磁器組成物用原料の組成は、希土類元素Lnの酸化物Ln₂O₃のモル量をa、酸化ボロンB₂O₃のモル量をbとし、a + b = 1モルとしたとき、aが0.15 ~ 0.55モルであり、bが0.45 ~ 0.85モルであって、アルカリ土類金属元素Rの酸化物ROが0.01 ~ 0.2モルであり、前記フィラーが0.1 ~ 0.4モルであることを特徴とする磁器組成物用原料。

【請求項2】

前記希土類元素Lnの酸化物Ln₂O₃のモル量をaとし、前記酸化ボロンB₂O₃のモル量をbとして、a + b = 1モルとしたとき、酸化タングステンWO₃が0.05モル以下含有されていることを特徴とする請求項1に記載の磁器組成物用原料。

10

【請求項3】

前記希土類元素Lnの酸化物Ln₂O₃のモル量をaとし、前記酸化ボロンB₂O₃のモル量をbとして、a + b = 1モルとしたとき、アルカリ金属元素Mの酸化物M₂Oが0.0005 ~ 0.002モル含有されていることを特徴とする請求項1に記載の磁器組成物用原料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

本発明は磁器組成物に関し、特に高周波帯域の信号の伝播に利用される多層基板の材料

20

などに用いられる磁器組成物に関する。

【背景技術】

近年、情報の高速大量通信および移動体通信の発達に伴い、集積回路が形成された多層基板などについて、小型化や高密度化の検討だけでなく、周波数がたとえば数十MHzから数百GHz程度までの高周波帯域の信号の利用が検討されている。そこで、このような多層基板に用いられる磁器組成物に対しても、その高周波帯域の信号の利用に適合した（高周波帯域用）材料が要望されている。

従来、高周波帯域用の磁器組成物としては、主に Al_2O_3 （アルミナ）が用いられていた。そして、集積回路の高密度化が進むにつれて、未焼成の Al_2O_3 からなるグリーンシート上に金属配線の材料を含む導体ペーストを印刷したものを複数枚積層し、これを一括して焼成することによって、集積回路を含む多層基板を形成する方法が発達してきた。ここで、 Al_2O_3 の焼結温度は1500～1600と高温であるため、集積回路の金属配線の材料としては、このような高温に耐えることができるタングステンやモリブデンなどの高融点金属を用いる必要があった。

しかしながら、この多層基板においては、その焼成温度が高温であるため多量のエネルギーが必要となり、製造コストが高くなるという問題があった。また、 Al_2O_3 の熱膨張係数が集積回路中のシリコンチップなどのICチップよりも大きいため、この多層基板の使用温度によっては多層基板にクラックが生じてしまうという問題もあった。また、 Al_2O_3 の比誘電率が大きいため、集積回路中における信号伝播速度が遅いという問題もあった。さらに、タングステンやモリブデンなどの高融点金属は、金属配線の材料として好適なCuやAgよりも比抵抗が大きいため、金属配線自体の抵抗による導体損失が大きいという問題もあった。

そこで、このような多層基板の材料として、ガラス組成物中にフィラーを含有させた磁器組成物が種々開発されている。この磁器組成物を用いた多層基板においては、 Al_2O_3 を用いた場合と比べて焼成温度を低くすることができるため、比抵抗の小さいCuやAgなどの金属配線の材料と一括して焼成することが可能となる。また、ガラス組成物にフィラーを含有させることによって、この磁器組成物の形状変化を小さくすることができ、磁器組成物の強度も向上させることができる。

このような磁器組成物の一例として、たとえば特公平3-53269号公報には、CaO-SiO₂-Al₂O₃-B₂O₃系のガラス組成物にフィラーとして Al_2O_3 を50～35質量%を含有させた混合物を800～1000で焼成したものが開示されている。また、特許第3277169号公報には、50～67モル%のB₂O₃と、2～3モル%のアルカリ金属元素の酸化物と、20～50モル%のアルカリ土類金属元素の酸化物と、2～15モル%の希土類元素の酸化物とを含むガラス組成物中にフィラーとして0～10モル%の Al_2O_3 を含有させた磁器組成物が開示されている。さらに、特開平9-315855号公報には、希土類元素の酸化物、 Al_2O_3 、CaOおよびTiO₂を含有し、これらの酸化物の組成比が所定の範囲に規定された磁器組成物が開示されている。

このような高周波帯域用の磁器組成物に要求される性能としては、高周波帯域における誘電損失tanが小さいことおよび共振周波数の温度係数 α_f の絶対値が小さいことが挙げられる。

すなわち、高周波帯域の信号伝播における損失は少ないほど良いため、高周波帯域における磁器組成物の誘電損失tanがより小さいこと、すなわちQ値(=1/tan)がより大きいことが望ましい。さらに、温度変化があった場合でも、磁器組成物を誘電体として安定して機能させるためには、共振周波数の温度特性 α_f の絶対値がより小さいこと、すなわち共振周波数の温度依存性がより低いことが望ましい。

【発明の開示】

上記事情に鑑みて、本発明の目的は、低温で焼成することができ、高周波帯域における誘電損失が小さく、共振周波数の温度依存性が低い磁器組成物を提供することにある。

本発明は、 Al_2O_3 およびTiO₂の少なくとも一方からなるフィラーをガラス組成物中に含有させた磁器組成物であって、磁器組成物の組成は、希土類元素Lnの酸化物L

10

20

30

40

50

また、アルカリ金属元素M（MはLi、NaまたはKのうちの1種類以上を示す）の酸化物 M_2O を少量含有させた場合には、さらに焼成温度を低下できることも見出された。特に、 M_2O の含有は、出発原料のすべてを混合して一度の焼成で磁器組成物を製造する方法の場合に焼成温度の低下に有効に活用できる。

フィラーは、磁器組成物の強度維持および焼成時の形状維持のために重要である。ここでは、フィラーとして Al_2O_3 または TiO_2 のいずれか一方あるいは両方を含有させ、強度を要するときには Al_2O_3 が主に用いられ、誘電率を大きくしたいときには TiO_2 が主に用いられる。しかし、フィラーの含有量を多くしすぎると焼成温度を高くする必要があり、少なすぎると強度や形状が維持できなくなるため、これらの影響からフィラーの含有量の範囲が限定される。

10

以上のような検討結果に基づき、さらに磁器組成物の組成範囲の限界を明確にして本発明を完成させた。本発明の磁器組成物はガラス組成物にフィラーを含有させ、低温で焼結させたものであり、その組成の各成分量を限定した理由は次のとおりである。

本発明の磁器組成物中の希土類元素Lnの酸化物 Ln_2O_3 の含有量をaとし、酸化ボロン B_2O_3 の含有量をbとして、これら二つの成分の合計量を1モルとしたとき、aを0.15~0.55モル、bを0.45~0.85モルとする。

これらの含有量の範囲は、高周波帯域における誘電損失を小さくし、低温で焼成を行なうために必要である。このように Ln_2O_3 と B_2O_3 のそれぞれの含有量の範囲を規定した場合には、優れた誘電特性、すなわち高いfQ値が $Ln_xB_yO_z$ （x、yおよびzは、それぞれ整数値）で示される各結晶の形成によりもたらされる。すなわち、 $a+b=1$ モルとしたとき、aが0.15未満であってbが0.85を超える場合には、 $Ln_xB_yO_z$ を形成できない B_2O_3 が液相となり、ガラス相が増してしまうために誘電損失を小さくすることができない。また、 $a+b=1$ モルとしたとき、aが0.55を超えbが0.45未満である場合には焼成温度が高くなってしまい、目標とする低温の焼成では緻密な焼結体からなる磁器組成物を得ることができない。

20

なお、Lnで表わされる希土類元素の種類はいずれであってもfQ値を高くすることができるため、本発明においては希土類元素のいずれか1種類または2種類以上を選ぶことができる。特に希土類元素としてLaおよび/またはNdを用いた場合には、他の希土類元素よりも高いfQ値を得ることができる。ただし、磁器組成物の焼成温度や誘電率は希土類元素の種類によって異なるので、希土類元素の種類を変更したり、以下に述べるアルカリ土類金属元素Rの酸化物ROの含有量を変更して適宜調整することができる。

30

以下に述べる各成分の含有量は、この Ln_2O_3 と B_2O_3 との合計量を1モルとしたときのモル比にて示す。

アルカリ土類金属元素Rの酸化物ROの含有量は0.01~0.2モルとする。ROの含有量が0.01モル未満である場合には焼成温度を低下することができる効果が得られず、0.2モルを超える場合には共振周波数の温度特性 f_f が-50ppm/を下回ってマイナス側に大きくなりすぎて温度依存性が高くなる。

アルカリ土類金属Rの酸化物ROとしては、MgO、CaO、SrOまたはBaOのうちのいずれか1種類または2種類以上を用いることができるが、特にCaOを用いた場合には他のアルカリ土類金属の酸化物を用いた場合よりもfQ値が高くなる傾向にある点で好ましい。

40

また、本発明の磁器組成物に、酸化タングステン WO_3 を含有させることが好ましい。 WO_3 を含有させた場合には、本発明の目的とする低温の焼成温度で焼結体を緻密にすることができ、fQ値も向上させることができる効果が得られる。このような効果を得るためには、 WO_3 を0.05モル以下含有させることが好ましく、0.005~0.05モル含有させることがより好ましい。 WO_3 の含有量が0.05モルよりも多い場合にはfQ値が低下し、共振周波数の温度特性 f_f をマイナス側に大きく移行させる傾向にある。なお、 WO_3 の含有量が0.005モル未満である場合には上記の効果が得られにくい傾向にあるが、本発明においては WO_3 を含有させなくてもよい。

また、本発明の磁器組成物に、アルカリ金属元素Mの酸化物 M_2O を0.0005~0

50

． 0 0 2 モル含有させることが好ましい。この場合には、さらに焼成温度を低下させることができる。一般的に、アルカリ金属イオンを含むガラス組成物はイオン誘導のための誘電損失が大きく $f Q$ 値が小さくなるとされているが、 M_2O の含有量が 0 . 0 0 2 モル以下である場合には $f Q$ 値にほとんど影響を与えない傾向にある。また、その含有量が 0 . 0 0 0 5 モル以上である場合には、焼成温度を低下させることができる傾向にある。

フィラーとして Al_2O_3 または TiO_2 のいずれか一方またはその両方を、 Ln_2O_3 と B_2O_3 との合計量 1 モルに対して 0 . 1 ~ 0 . 4 モルの範囲で含有させる。フィラーの含有量が 0 . 1 モル未満である場合には、焼成時に変形が大きくなりすぎたり、焼成後の磁器組成物の強度が不十分となるおそれがある。また、フィラーの含有量が 0 . 4 モルを超える場合には、焼成温度が高くなって 1 0 0 0 以下の低温での焼成が困難となる傾向にある。磁器組成物の強度を大きくする場合には Al_2O_3 のみを含有させるか、または Al_2O_3 の含有比率を増加すればよい。また、磁器組成物の誘電率を高くする場合には TiO_2 のみを含有させるか、または TiO_2 の含有比率を増加すればよい。

本発明の磁器組成物の製造方法としては、主に二つの方法が用いられる。第 1 の方法においては、まず目的とする磁器組成物を構成する原料の粉末を用意し、これらの粉末をそれぞれ所望の組成となるよう秤量する。次いで、これらの粉末をボールミルにて湿式混合した後に乾燥し、約 8 0 0 程度で仮焼した仮焼物を粉碎して粉末化する。そして、その粉末にバインダーを加えて混練した後に所望の形状に成形して成形体を形成し、この成形体を加熱してバインダーを除去した後に焼成を行なうことによって本発明の磁器組成物が得られる。

また、第 2 の方法においては、まずガラス組成物を構成する原料の粉末を用意し、これらの粉末をそれぞれ所望の組成となるよう秤量する。次いで、これらの粉末を混合した後に 1 0 0 0 以上に加熱することによって熔融し、その後急冷することによってガラスフリットを製造し、このガラスフリットを粉末化する。そして、フィラーも別途焼成して粉末としておき、ガラスフリット、フィラーおよびバインダーを混練した後に成形して成形体を形成し、この成形体からバインダーを除去した後に焼成を行なうことによって本発明の磁器組成物が得られる。この第 2 の方法の場合においては、フィラーである Al_2O_3 および / または TiO_2 を含むガラスフリットについて、フィラーおよびバインダーと混練混合することも可能である。

また、上記成形体は 8 0 0 ~ 1 0 0 0 という低温の焼成温度で焼成することができる。焼成温度が 8 0 0 未満である場合には磁器組成物の焼結が十分に行なわれず緻密性に欠けるため、十分な強度が得られないことがある。また、本発明の磁器組成物を多層基板の材料として用いる場合に、金属配線の材料と一括して焼成を行なったときには、金属配線の材料が融点以上に加熱されて溶け出すおそれがあるが、1 0 0 0 以下の温度であれば金属配線の材料として Cu や Ag を用いても溶け出さずに焼成することができる。ただし、金属配線の材料として Cu を用いる場合には酸化のおそれがあるので還元性雰囲気とすることが好ましく、 Ag を用いる場合には焼成温度を 9 3 0 までにすることが望ましい。

なお、磁器組成物を構成する上記の原料は必ずしも酸化物である必要はなく、焼成後に酸化物の形で磁器組成物中に含有されていればよい。したがって、たとえば $CaCO_3$ のような炭酸塩や BN のような窒化物などの酸化物以外の化合物を上記成分の原料として用いてもよい。また、上記成分の原料には不純物が含まれ得るが、その不純物の含有量は上記成分の原料の質量の 5 質量% 以下であれば、単一の化合物として取り扱っても効果は変わらない。

また、本発明の磁器組成物を用いて、集積回路が形成された多層基板を形成する場合には、まず上記混練後の原料をシート状に成形してグリーンシートを形成し、そのグリーンシート上に金属配線の材料を含む導電ペーストを印刷する。そして、導電ペーストが印刷されたグリーンシートを複数積層した後に焼成する。

ここで、導電ペーストの印刷後のグリーンシートが複数積層された後の積層体の上下方向を加圧または拘束しながら焼成を行なう拘束焼成法を用いることができる。この方法に

10

20

30

40

50

よれば、焼成による収縮が上下方向すなわちZ方向のみに限られ、面方向すなわちX-Y方向は無収縮で、精度良く表面の平坦性に優れた多層基板を得ることができる。

この場合、上記積層体の上下面に、磁器組成物の焼成温度では焼結しない、たとえば Al_2O_3 などのグリーンシートを設置し、このグリーンシートによって積層体を加圧または拘束しながら焼成することが好ましい。この場合には、積層体の上下面に設置された Al_2O_3 のグリーンシートを容易に剥離することができ、焼成後に金属配線が磁器組成物に十分密着して導通不良を起こさないことが重要であるが、本発明の磁器組成物について、このような方法が適用できるか検討を行なった結果、この方法が問題なく適用できることが確認された。

【実施例】

まず、磁器組成物の組成が表1～5に示す組成となるように各成分の原料粉末を適宜秤量した。ここで、原料粉末としてはすべて酸化物が用いられた。そして、これらの原料粉末に純水を加え、ジルコニアボールを用いたボールミルにて20時間湿式混合した。

次いで、この混合物を乾燥した後に700で2時間仮焼した。そして、その仮焼物を粉砕することによって仮焼粉を得た。この仮焼粉にバインダーとして10質量%のPVA水溶液を添加し、混練造粒した後に直径15mm、高さ7.5mmにプレス成形した。ただし、表3の試験番号60、61および62の試料については、フィラーを除く原料を1300に加熱して熔融した後に急冷してガラスフリットを形成し、これにフィラーを所定量混合し、さらにバインダーとして10質量%のPVA水溶液を添加し、混練造粒して直径15mm、高さ7.5mmにプレス成形した。

各試料としては、これらのプレス成形された成形体を用い、あらかじめ800～1250の温度範囲で試験的に焼成して得られた焼結体が十分に緻密化しているときの温度を選定し、その選定された温度をそれぞれ焼成温度として試料の焼成を行なった。なお、試料の焼成は、大気中にて500～600で加熱してバインダーを除去した後の試料について行なわれた。また、試料の焼成は、上記のようにして選定された焼成温度で2時間加熱することにより行なわれた。

得られた円柱状焼結体は、セッター面を研磨し平滑にしてから両端短絡形誘電体共振器法により、比誘電率 ϵ_r およびQ値($Q = 1 / \tan \delta$)を測定した。誘電損失は測定共振周波数 f_0 により変化するので、周波数に影響されず被測定材で一定の値になるとされる f_0 とQとの積である $f_0 Q$ 値で誘電損失の大小を評価した。共振周波数の温度特性 f_0 は、25における共振周波数 f_0 を基準として温度を変化させたときの共振周波数の変化率から求めた。これらの測定結果を合わせて表1～5に示す。

10

20

30

表 1

試験 番号	磁器組成物の組成 (モル比)						焼成 温度 (°C)	磁器組成物の特性				備考
	La ₂ O ₃ (Ln:希土類 元素)	B ₂ O ₃	RO (R:7カリ土類 金属元素)	WO ₃	M ₂ O (M:7カリ 金属元素)	フッ素 ([Al ₂ O ₃] または[Li ₂ O])		比誘 電率 ε _r	fQ (GHz)	温度特性 τ _f (ppm/°C)	共振 周波数 f ₀ (GHz)	
1	La ₂ O ₃ :*0.1000	*0.9000	CaO: 0.0500	0.0100	0	Al ₂ O ₃ : 0.2000	800	9.1	7500	-41	13.5	比較例
2	La ₂ O ₃ : 0.1500	0.8500	CaO: 0.0500	0.0100	0	Al ₂ O ₃ : 0.2000	825	9.5	16500	-36	13.2	本発明例
3	La ₂ O ₃ : 0.2500	0.7500	CaO: 0.0500	0.0100	0	Al ₂ O ₃ : 0.2000	850	10.1	15600	-35	13.0	"
4	La ₂ O ₃ : 0.3333	0.6667	CaO: 0.0500	0.0100	0	Al ₂ O ₃ : 0.2000	850	10.0	16000	-20	12.0	"
5	La ₂ O ₃ : 0.4000	0.6000	CaO: 0.0500	0.0100	0	Al ₂ O ₃ : 0.2000	900	11.0	17500	-15	12.9	"
6	La ₂ O ₃ : 0.5000	0.5000	CaO: 0.0500	0.0100	0	Al ₂ O ₃ : 0.2000	950	11.5	21000	-17	12.7	"
7	La ₂ O ₃ :*0.6000	*0.4000	CaO: 0.0500	0.0100	0	Al ₂ O ₃ : 0.2000	1200	11.8	10200	-25	12.4	比較例
8	La ₂ O ₃ :*0.6667	*0.3333	CaO: 0.0500	0.0100	0	Al ₂ O ₃ : 0.2000	1250	10.3	15000	-20	13.5	"
9	La ₂ O ₃ : 0.2500	0.7500	*0	0.0100	0	Al ₂ O ₃ : 0.2000	1150	11.8	17000	-25	12.0	"
10	La ₂ O ₃ : 0.2500	0.7500	CaO: 0.0100	0.0100	0	Al ₂ O ₃ : 0.2000	1000	11.5	17500	-30	11.7	本発明例
11	La ₂ O ₃ : 0.2500	0.7500	CaO: 0.1000	0.0100	0	Al ₂ O ₃ : 0.2000	950	11.7	17200	-37	11.2	"
12	La ₂ O ₃ : 0.2500	0.7500	CaO: 0.2000	0.0100	0	Al ₂ O ₃ : 0.2000	900	11.4	16800	-42	11.4	"
13	La ₂ O ₃ : 0.2500	0.7500	CaO:*0.2500	0.0100	0	Al ₂ O ₃ : 0.2000	950	10.2	15800	-73	13.1	比較例
14	La ₂ O ₃ : 0.2500	0.7500	CaO: 0.1000	0.0100	0	Al ₂ O ₃ : 0.2000	900	11.8	16800	-31	11.4	本発明例
15	La ₂ O ₃ : 0.2500	0.7500	CaO: 0.1000	0.0100	0	Al ₂ O ₃ : 0.2000	900	10.0	17200	-31	12.7	"
16	La ₂ O ₃ : 0.2500	0.7500	CaO: 0.1000	0.0300	0	Al ₂ O ₃ : 0.2000	850	10.2	18500	-35	12.4	"
17	La ₂ O ₃ : 0.2500	0.7500	CaO: 0.1000	0.0500	0	Al ₂ O ₃ : 0.2000	850	10.1	17500	-39	12.8	"
18	La ₂ O ₃ : 0.2500	0.7500	CaO: 0.1000	*0.0700	0	Al ₂ O ₃ : 0.2000	850	9.8	7200	-59	13.1	比較例
19	La ₂ O ₃ : 0.2500	0.7500	CaO: 0.1000	*0.1000	0	Al ₂ O ₃ : 0.2000	850	9.8	4300	-70	13.1	"
20	La ₂ O ₃ : 0.2500	0.7500	CaO: 0.1000	0.0100	0	Al ₂ O ₃ : 0.1000	850	9.2	17400	-32	12.2	本発明例
21	La ₂ O ₃ : 0.2500	0.7500	CaO: 0.1000	0.0100	0	Al ₂ O ₃ : 0.3000	900	9.1	18000	-37	13.0	"
22	La ₂ O ₃ : 0.2500	0.7500	CaO: 0.1000	0.0100	0	Al ₂ O ₃ : 0.4000	950	8.5	18100	-38	13.9	"
23	La ₂ O ₃ : 0.2500	0.7500	CaO: 0.1000	0.0100	0	Al ₂ O ₃ :*0.5500	1100	7.8	12000	-29	14.0	比較例
24	La ₂ O ₃ : 0.2500	0.7500	CaO: 0.1000	0.0100	0	Al ₂ O ₃ :*0.6000	1150	7.1	9500	-13	14.1	"
25	La ₂ O ₃ : 0.2500	0.7500	CaO: 0.1000	0.0100	0	TiO ₂ : 0.1000	910	10.0	16500	-31	12.1	本発明例

* 印は本発明で定める範囲外であることを示す。

表 2

試験番号	磁器組成物の組成 (wt%)						焼成温度 (°C)	磁器組成物の特性				備考
	Ln ₂ O ₃ (Ln:希土類元素)	B ₂ O ₃	RO (R:7价リチウム類金属元素)	WO ₃	M ₂ O (M:7价リチウム類金属元素)	フイラー ([Al ₂ O ₃] または[TiO ₂])		f _z 電率	f _Q (GHz)	温度特性 τ _f (ppm/°C)	共振 周波数 f ₀ (GHz)	
26	La ₂ O ₃ : 0.2500	0.7500	CaO: 0.1000	0.0100	0	TiO ₂ : 0.3000	915	12.1	17200	-25	12.4	本発明例
27	La ₂ O ₃ : 0.2500	0.7500	CaO: 0.1000	0.0100	0	TiO ₂ : 0.4000	950	14.1	15000	-20	11.8	"
28	La ₂ O ₃ : 0.2500	0.7500	CaO: 0.1000	0.0100	0	TiO ₂ : *0.5000	1125	14.3	9300	-25	11.1	比較例
29	Nd ₂ O ₃ : *0.1000	*0.9000	CaO: 0.1000	0	0	Al ₂ O ₃ : 0.1500	850	9.3	7200	-36	13.8	"
30	Nd ₂ O ₃ : 0.1500	0.8500	CaO: 0.1000	0	0	Al ₂ O ₃ : 0.1500	900	10.2	16800	-39	12.4	本発明例
31	Nd ₂ O ₃ : 0.2500	0.7500	CaO: 0.1000	0	0	Al ₂ O ₃ : 0.1500	925	10.8	17500	-30	12.1	"
32	Nd ₂ O ₃ : 0.3300	0.6700	CaO: 0.1000	0	0	Al ₂ O ₃ : 0.1500	925	11.0	16000	-25	11.0	"
33	Nd ₂ O ₃ : 0.4000	0.6000	CaO: 0.1000	0	0	Al ₂ O ₃ : 0.1500	950	12.0	18000	-20	11.2	"
34	Nd ₂ O ₃ : 0.5000	0.5000	CaO: 0.1000	0	0	Al ₂ O ₃ : 0.1500	950	11.8	17500	-15	11.5	"
35	Nd ₂ O ₃ : 0.5500	0.4500	CaO: 0.1000	0	0	Al ₂ O ₃ : 0.1500	950	11.5	15200	-14	11.7	"
36	Nd ₂ O ₃ : *0.6000	*0.4000	CaO: 0.1000	0	0	Al ₂ O ₃ : 0.1500	1050	10.1	11300	-21	10.9	比較例
37	La ₂ O ₃ : 0.1000	0.8000	CaO: 0.1000	0	0	Al ₂ O ₃ : 0.1500	900	10.5	17500	-30	12.2	本発明例
38	La ₂ O ₃ : 0.2000	0.6000	CaO: 0.1000	0	0	Al ₂ O ₃ : 0.1500	950	11.8	18000	-18	11.9	"
39	La ₂ O ₃ : 0.3000	0.5000	CaO: 0.1000	0	0	Al ₂ O ₃ : 0.1500	900	11.7	17000	-14	11.6	"
40	La ₂ O ₃ : 0.3000	0.5000	CaO: 0.1000	0	0	Al ₂ O ₃ : 0.1500	900	11.8	18000	-13	11.5	"
41	La ₂ O ₃ : *0.3000	*0.4000	CaO: 0.1000	0	0	Al ₂ O ₃ : 0.1500	1025	9.8	6300	-21	14.3	比較例
42	La ₂ O ₃ : 0.3333	0.6667	BaO: 0.1000	0	0	Al ₂ O ₃ : 0.1500	950	10.6	15600	-35	10.1	本発明例
43	La ₂ O ₃ : 0.3333	0.6667	BaO: 0.1000	0	0	Al ₂ O ₃ : 0.1500	1000	11.0	15000	-45	11.0	"
44	La ₂ O ₃ : 0.3333	0.6667	BaO: *0.2500	0	0	Al ₂ O ₃ : 0.1500	950	11.5	16200	-71	11.1	比較例
45	La ₂ O ₃ : 0.3333	0.6667	SiO ₂ : 0.0100	0	0	Al ₂ O ₃ : 0.1500	1000	9.9	15000	-38	10.2	本発明例

* 印は本発明で定める範囲外であることを示す。

表 3

試験番号	磁器組成物の組成 (モル比)					焼成温度 (°C)	磁器組成物の特性			備考	
	Ln ₂ O ₃ (Ln:希土類元素)	B ₂ O ₃	RO (R:アハル土類金属元素)	WO ₃	M ₂ O (M:アハル金属元素)		フイラー ([Al ₂ O ₃] または [TiO ₂])	比誘電率 ε _r	FQ (GHz)		温度特性 τ _f (ppm/°C)
46	La ₂ O ₃ : 0.3333	0.6667	SrO: 0.1000	0	0	Al ₂ O ₃ : 0.1500	10.2	15000	-35	10.2	本発明例
47	La ₂ O ₃ : 0.3333	0.6667	SrO: *0.2500	0	0	Al ₂ O ₃ : 0.1500	10.8	12500	-70	10.2	比較例
48	La ₂ O ₃ : 0.3333	0.6667	CaO: 0.0500 BaO: 0.0100	0	0	Al ₂ O ₃ : 0.1500	11.0	15200	-45	10.2	本発明例
49	La ₂ O ₃ : 0.3333	0.6667	CaO: 0.1000 BaO: 0.0500	0	0	Al ₂ O ₃ : 0.1500	11.5	15000	-38	9.8	"
50	La ₂ O ₃ : 0.3333	0.6667	CaO: 0.1000	0	0	Al ₂ O ₃ : 0.1500	10.2	15000	-35	10.0	"
51	La ₂ O ₃ : 0.3333	0.6667	SrO: 0.0500 BaO: 0.1000	0	0	Al ₂ O ₃ : 0.1500	11.5	15000	-40	10.1	"
52	La ₂ O ₃ : 0.2500	0.7500	CaO: 0.1000	0	Li ₂ O: 0.0010	Al ₂ O ₃ : 0.1500	11.7	14500	-38	9.8	"
53	La ₂ O ₃ : 0.2500	0.7500	CaO: 0.1000	0	Li ₂ O: *0.0020	Al ₂ O ₃ : 0.1500	9.8	15500	-40	8.0	"
54	La ₂ O ₃ : 0.2500	0.7500	CaO: 0.1000	0	Li ₂ O: *0.0025	Al ₂ O ₃ : 0.1500	6.8	<2000	不測	7.8	比較例
55	La ₂ O ₃ : 0.2500	0.7500	BaO: 0.1000	0	Li ₂ O: 0.0010	Al ₂ O ₃ : 0.1500	12.0	15100	-35	10.1	本発明例
56	La ₂ O ₃ : 0.3333	0.6667	SrO: 0.1000	0	Li ₂ O: 0.0010	Al ₂ O ₃ : 0.1500	11.0	15300	-39	10.5	"
57	La ₂ O ₃ : 0.3333	0.6667	CaO: 0.1000	0	Na ₂ O: 0.0010	Al ₂ O ₃ : 0.1500	10.2	15000	-35	11.3	"
58	La ₂ O ₃ : 0.3333	0.6667	CaO: 0.1000	0	Na ₂ O: 0.0020	Al ₂ O ₃ : 0.1500	8.0	15100	-36	12.1	"
59	La ₂ O ₃ : 0.3333	0.6667	CaO: 0.1000	0	Na ₂ O: *0.0025	Al ₂ O ₃ : 0.1500	5.0	<2000	不測	15.8	比較例
60	La ₂ O ₃ : 0.3333	0.6667	CaO: 0.1000	0	Li ₂ O: 0.0010 Na ₂ O: 0.0010	Al ₂ O ₃ : 0.1500	8.5	16100	-38	11.8	本発明例
61	La ₂ O ₃ : 0.3333	0.6667	CaO: 0.1000	0	Li ₂ O: 0.0010 K ₂ O: 0.0010	Al ₂ O ₃ : 0.1500	8.8	15000	-40	11.6	"
62	La ₂ O ₃ : 0.3333	0.6667	CaO: 0.1000	0	K ₂ O: 0.0010 Na ₂ O: 0.0010	Al ₂ O ₃ : 0.1500	9.0	15500	-38	11.3	"

* 印は本発明で定める範囲外であることを示す。

※ 印はガラスフリットを作製後ファイラーと混合し焼成

表 4

試 験 番 号	磁端組成物の組成 (モル比)					焼成 温度 (°C)	比誘 電率 ϵ_r	FQ (GHz)	磁端組成物の特性		備考
	Ln ₂ O ₃ (Ln:希土類 元素)	B ₂ O ₃	RO (R:7つり土類 金属元素)	WO ₃	M ₂ O (M:7つり 金属元素)				7つり ([Al ₂ O ₃] または[TiO ₂])	温度特性 τ_f (ppm/°C)	
63	La ₂ O ₃ : 0.3333	0.6667	CaO: 0.1000	0	Rb ₂ O: 0.0010	Al ₂ O ₃ : 0.1500	8.7	15000	-35	12.1	本発明例
64	La ₂ O ₃ : 0.3333	0.6667	CaO: 0.1000	0	Cs ₂ O: 0.0010	Al ₂ O ₃ : 0.1500	8.5	15000	-33	13.0	"
65	La ₂ O ₃ : 0.3333	0.6667	CaO: 0.1000	0.0100	Li ₂ O: 0.0010	Al ₂ O ₃ : 0.1500	10.2	16000	-40	12.0	"
66	La ₂ O ₃ : 0.3333	0.6667	CaO: 0.1000	0.0300	Li ₂ O: 0.0010	Al ₂ O ₃ : 0.1500	7.8	15500	-45	13.8	"
67	La ₂ O ₃ : 0.3333	0.6667	CaO: 0.1000	0.0500	Li ₂ O: 0.0010	Al ₂ O ₃ : 0.1500	7.0	15000	-49	13.5	"
68	La ₂ O ₃ : 0.3333	0.6667	CaO: 0.1000	*0.0600	Li ₂ O: 0.0010	Al ₂ O ₃ : 0.1500	6.8	9500	-65	14.0	比較例
69	Nd ₂ O ₃ : 0.3333	0.6667	CaO: 0.1000	0.0300	Li ₂ O: 0.0010	Al ₂ O ₃ : 0.1500	7.5	16000	-41	13.8	本発明例
70	Nd ₂ O ₃ : 0.3333	0.6667	CaO: 0.1000	0.0500	Li ₂ O: 0.0010	Al ₂ O ₃ : 0.1500	6.8	15000	-48	13.3	"
71	Nd ₂ O ₃ : 0.3333	0.6667	CaO: 0.1000	*0.0600	Li ₂ O: 0.0010	Al ₂ O ₃ : 0.2000	6.3	6300	-68	14.3	比較例
72	La ₂ O ₃ : 0.2500	0.7500	CaO: 0.1000	0.0100	Li ₂ O: 0.0010	Al ₂ O ₃ : 0.1000 TiO ₂ : 0.1000	11.3	16800	-33	10.8	本発明例
73	La ₂ O ₃ : 0.2500	0.7500	CaO: 0.1000	0.0100	Li ₂ O: 0.0010	Al ₂ O ₃ : 0.2000 TiO ₂ : 0.1000	13.1	17200	-35	10.2	"
74	La ₂ O ₃ : 0.2500	0.7500	CaO: 0.1000	0.0100	Li ₂ O: 0.0010	Al ₂ O ₃ : *0.2500 TiO ₂ : *0.2500	13.6	16000	-38	10.0	比較例
75	Nd ₂ O ₃ : 0.2500	0.7500	CaO: 0.0500 BaO: 0.0500	0.0100	Li ₂ O: 0.0010	Al ₂ O ₃ : 0.2000	12.1	16000	-30	10.5	本発明例
76	La ₂ O ₃ : 0.2000 Nd ₂ O ₃ : 0.2000	0.6000	CaO: 0.1000 BaO: 0.0500	0.0100	Li ₂ O: 0.0010	Al ₂ O ₃ : 0.1000 TiO ₂ : 0.1000	11.8	15800	-25	11.0	"
77	La ₂ O ₃ : 0.1500 Nd ₂ O ₃ : 0.1500	0.7000	CaO: 0.1000 BaO: 0.0500	0.0100	Li ₂ O: 0.0010	Al ₂ O ₃ : 0.3000	9.5	15000	-30	12.1	"
78	La ₂ O ₃ : 0.2000 Nd ₂ O ₃ : 0.1333	0.6667	CaO: 0.1000	0.0100	Li ₂ O: 0.0010	Al ₂ O ₃ : 0.1000	10.0	15500	-35	10.8	"
79	La ₂ O ₃ : 0.2333 Nd ₂ O ₃ : 0.1000	0.6667	CaO: 0.1000	0.0100	Li ₂ O: 0.0010	Al ₂ O ₃ : 0.1000	10.5	15000	-40	11.5	"

* 印は本発明で定める範囲外であることを示す。

表5

試験番号	磁器組成物の組成 (±%)						焼成温度 (°C)	磁器組成物の特性				備考
	Ln ₂ O ₃ (Ln:希土類元素)	B ₂ O ₃	RO (R:7价り土類金属元素)	WO ₃	M ₂ O (M:7价り金属元素)	フィラー ([Al ₂ O ₃] または[TiO ₂])		fQ (GHz)	温度特性 τ _f (ppm/°C)	共振周波数 f ₀ (GHz)	比誘電率 ε _r	
80	La ₂ O ₃ : 0.3333	0.6667	CaO: 0.0500 BaO: 0.0500	0.0100	Li ₂ O: 0.0010 Na ₂ O: 0.0010	Al ₂ O ₃ : 0.1000	850	17500	-38	8.5	14.0	本発明例
81	La ₂ O ₃ : 0.2500	0.7500	CaO: 0.1000	0.0100	Li ₂ O: 0.0010	Al ₂ O ₃ : 0.1000	800	16500	-35	10.3	12.5	"
82	La ₂ O ₃ : 0.2500	0.7500	CaO: 0.1000	0.0100	Li ₂ O: 0.0020	Al ₂ O ₃ : 0.1000	850	16500	-36	10.2	12.5	"
83	La ₂ O ₃ : 0.3333	0.6667	CaO: 0.1000	0.0100	Li ₂ O: 0.0010	Al ₂ O ₃ : 0.2000 TiO ₂ : 0.2000	1000	17000	-30	11.5	10.5	"
84	La ₂ O ₃ : 0.3333	0.6667	CaO: 0.1000	0.0100	Li ₂ O: 0.0010	Al ₂ O ₃ : 0.3000 TiO ₂ : 0.3000	1150	7400	-35	10.8	12.2	比較例
85	Nd ₂ O ₃ : 0.2500	0.7500	CaO: 0.1000	0.0100	Li ₂ O: 0.0010	Al ₂ O ₃ : 0.3000	1000	15000	-33	11.0	11.8	本発明例
86	Nd ₂ O ₃ : 0.3333	0.6667	CaO: 0.1000	0.0100	Li ₂ O: 0.0010	Al ₂ O ₃ : 0.4000	1000	16000	-38	11.2	11.2	"
87	Nd ₂ O ₃ : 0.5000	0.5000	CaO: 0.1000	0.0100	Li ₂ O: 0.0010	Al ₂ O ₃ : 0.3000	1000	15800	-35	11.1	11.8	"
88	Nd ₂ O ₃ : 0.5000	0.5000	CaO: 0.1000	0.0100	Li ₂ O: 0.0010 K ₂ O: 0.0010	Al ₂ O ₃ : 0.3000	980	15000	-30	12.1	9.7	"
89	Nd ₂ O ₃ : 0.5000	0.5000	CaO: 0.1000 BaO: 0.1000	0.0100	Li ₂ O: 0.0010	Al ₂ O ₃ : 0.3000	950	16500	-40	11.8	11.5	"
90	Nd ₂ O ₃ : 0.5000	0.5000	CaO: 0.1000 BaO: 0.1000	0.0200	Li ₂ O: 0.0010	Al ₂ O ₃ : 0.3000	950	15500	-41	10.5	12.0	"
91	La ₂ O ₃ : 0.2500 Nd ₂ O ₃ : 0.2500	0.5000	CaO: 0.1000 BaO: 0.1000	0.0500	Li ₂ O: 0.0010	Al ₂ O ₃ : 0.3000	900	15000	-38	10.3	11.5	"
92	La ₂ O ₃ : 0.3000 Nd ₂ O ₃ : 0.2500	0.4500	CaO: 0.1000 BaO: 0.1000	0.0100	Li ₂ O: 0.0010	Al ₂ O ₃ : 0.3000	1000	15500	-40	10.4	10.3	"

* 印は本発明で定める範囲外であることを示す。

表1~5に示す結果からわかるように、本発明例においてはほとんどのfQ値が15000(GHz)以上であって高周波帯域における誘電損失が小さく、共振周波数の温度特性τ_fが±50/ppm以内である。これは、フィラーとともに用いられるガラス組成物にLn₂O₃を含有させた効果が大きく作用していると考えられる。Ln₂O₃の含有量が少ない場合には、表1の試験番号1や表2の試験番号29の試料に示されるようにfQ値が低い。

また、本発明例においては、焼成温度が1000以下であってもfQ値の高い十分緻密な焼結体が得られているが、これはLn₂O₃、RO、Al₂O₃およびTiO₂の含

有量を所定の範囲に規定しているためである。このことは、本発明において規定されている含有量の範囲から外れている、試験番号7、8、9、23、24、28、36、41、47、74または84の試料のように、目標とする fQ 値が得られなかったり、あるいは焼成温度が高くなっている結果から明らかである。

ROは、焼成温度を低くする効果があるが、その含有量が多すぎると、試験番号13、44または47の試料のように共振周波数の温度特性 f がマイナス側に移行しすぎる。

WO₃やM₂Oを含有させた場合には、焼成温度を低くし、その含有量を限定すれば効果的に利用できる。しかし含有量が多すぎると試験番号18、19、54、59、68または71の試料のように、 fQ 値の著しい低下や温度特性 f の悪化をきたす。

【産業上の利用可能性】

本発明の磁器組成物は、高周波帯域における誘電損失が小さく、共振周波数の温度依存性が低い。また、低い焼成温度でその特性を実現させ得るので、金属配線や電極の材料として比抵抗の小さいAgやCuなどの金属を用いることができるため導体損失も低減できる。したがって、本発明の磁器組成物は、高周波帯域用の多層基板の基板材料や電子部品の材料などの用途に好適である。

フロントページの続き

(72)発明者 高田 隆裕

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

審査官 押見 幸雄

(56)参考文献 特開平11-335134(JP,A)
特表2001-510771(JP,A)
特開平08-104565(JP,A)
特開平09-315855(JP,A)
特開平11-246268(JP,A)
特開平06-349332(JP,A)
特開平06-211564(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 35/00-35/22

C04B 35/42-35/51

C03C 1/00-14/00