



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I838636 B

(45) 公告日：中華民國 113 (2024) 年 04 月 11 日

(21) 申請案號：110128159

(22) 申請日：中華民國 110 (2021) 年 07 月 30 日

(51) Int. Cl. : C03C10/00 (2006.01)

C03C3/089 (2006.01)

C03C4/16 (2006.01)

C03C8/14 (2006.01)

H01B3/08 (2006.01)

H05K1/03 (2006.01)

H01L23/15 (2006.01)

(30) 優先權：2020/09/14 日本

JP 2020-153478

(71) 申請人：日商岡本硝子股份有限公司 (日本) OKAMOTO GLASS CO., LTD. (JP)

日本

(72) 發明人：武島延仁 NOBUHITO, TAKESHIMA (JP) ; 山田件二 KENJI, YAMADA (JP)

(74) 代理人：林志青

(56) 參考文獻：

TW 201922671A

JP H7-48171A

JP 2002-308646A

US 2018/0016192A1

審查人員：黃詩涵

申請專利範圍項數：1 項 圖式數：5 共 26 頁

(54) 名稱

低溫共燒基板用組成物

(57) 摘要

現今有以下 LTCC 基板用組成物的需求：在維持低電容率  $k$  及高  $Q$  值的同時，於低溫共燒時不會有與電極材料的銀的反應性，且銀不遷移，因此本發明提供一種低溫共燒基板用組成物，包含：83 至 91 質量百分比的成分中含 40.0 至 45.0 質量百分比的  $\text{CaO}$ 、9.0 至 20.0 質量百分比的  $\text{B}_2\text{O}_3$  及 40.0 至 46.0 質量百分比的  $\text{SiO}_2$  的  $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  玻璃粉末；7.5 至 14 質量百分比的粒徑相異的二種以上奈米尺寸的  $\text{SiO}_2$  粉末；以及作為結晶化劑的 1.5 至 3 質量百分比的  $\beta$ -矽灰石粉末。

指定代表圖：

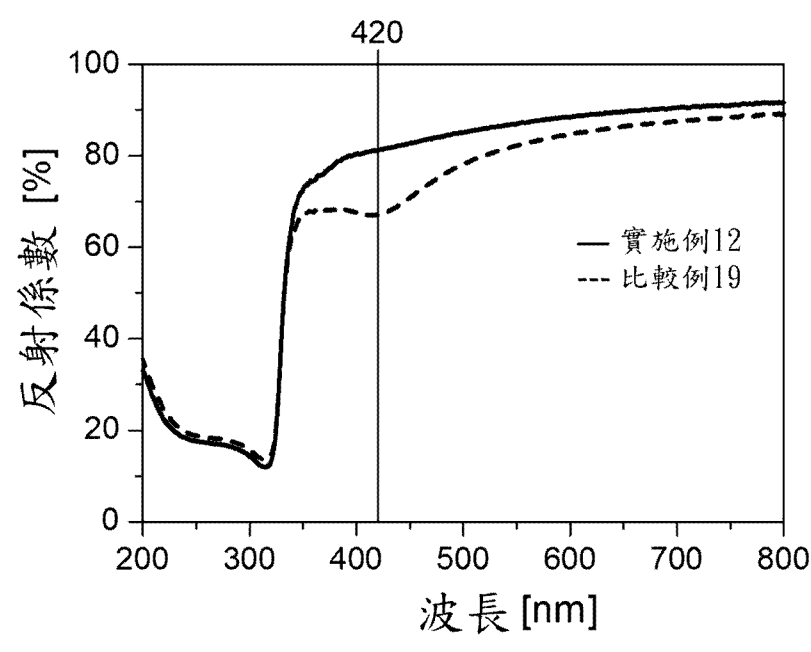


圖 3

I838636

## 【發明摘要】

【中文發明名稱】低溫共燒基板用組成物

【中文】

現今有以下LTCC基板用組成物的需求：在維持低電容率 $k$ 及高 $Q$ 值的同時，於低溫共燒時不會有與電極材料的銀的反應性，且銀不遷移，因此本發明提供一種低溫共燒基板用組成物，包含：83至91質量百分比的成分中含40.0至45.0質量百分比的 $\text{CaO}$ 、9.0至20.0質量百分比的 $\text{B}_2\text{O}_3$ 及40.0至46.0質量百分比的 $\text{SiO}_2$ 的 $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 玻璃粉末；7.5至14質量百分比的粒徑相異的二種以上奈米尺寸的 $\text{SiO}_2$ 粉末；以及作為結晶化劑的1.5至3質量百分比的 $\beta$ -矽灰石粉末。

【指定代表圖】圖3

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 低溫共燒基板用組成物

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種主要能夠用於無線通訊用小型積體模組的低溫共(同時)燒陶瓷(Low Temperature Co-fired Ceramics, LTCC)基板組成物。

【先前技術】

【0002】 以行動電話及智慧型電話為首的平板終端的普及率急速增進。此些終端中安裝有眾多的電路晶片，特別是於前端模組(Front-End Modules)廣泛使用低溫共(同時)燒陶瓷(LTCC)基板。前端(Front-End)指對於使用者的顯示及接受操作、與其他系統間的輸入輸出等直接與外部進行交流的元素，前端模組則指將用於行動電話的通訊規格之一的長期演進技術(Long Term Evolution, LTE)、Wi-Fi、藍牙(Bluetooth)及全球定位系統(Global Positioning System, GPS)等的無線前端電路的各種功能元件予以一體化的超小型積體模組。LTCC基板，為使用於電子材料的一種陶瓷，由於為將陶瓷載體結構、導電性電阻及介電質材料同時於未滿1000°C的窯內燒製成而被如此稱呼。將複數個於單一層內組裝有電容及電阻器等之物予以組合而作為電子電路基板使用。

【0003】 近年來，在被稱為毫米波的30至300GHz的區域內，盛行高速無線電、車身防撞雷達及危險物品探測器等裝置的開發，使用於如此的高頻通訊系統的LTCC的需求亦隨之高漲。周知毫米波的直線傳播性極高，資訊傳播量亦多，作為能夠有效利用此特性的LTCC基板的材料特性而言，追求有電路的訊號

衰減小及能夠進行訊號的高速傳播。自如此背景來看，使用於LTCC基板的基板材料所要求的需求特性亦高。

【0004】此處所謂高頻區域的訊號衰減，雖為導體損耗及介電損耗的和，但在超過1GHz的區域中，以LTCC基板材料的介電耗損所致的訊號衰減為主。一般而言介電質的介電損耗以散逸因數 $\tan\delta$ 表示，但以要求為Q值( $=1/\tan\delta$ )的狀況較多而非散逸因數。又已知訊號的傳播速度V，在使材料的介電率為k時，有 $V \propto k^{-1/2}$ 的關係。因此，為了將毫米波通訊的特徵活用到極限(實現訊號的高速傳播)需要具有高Q值(High Q)且低介電率(Low k)的材料。

【0005】以毫米波為首的高頻區域，作為當作LTCC基板的玻璃材料的介電損耗裝置，以玻璃所構成的網格構造藉由電場變形，產生偶極位向所致的變形損耗(Deformation Loss)及構成物質的晶格與疊加的頻率共鳴而產生的振動損耗(Vibration Loss)佔大部分的比率。此些損耗一般與頻率呈正比增加。已知變形及振動損耗在構造堅固而不易產生變形及振動的結晶較非晶體的玻璃為小。為了盡可能降低此二種損耗，提出有於以硼矽酸玻璃為首的High Q玻璃成分添加高純度填料的方法，及藉由結晶化玻璃法將具有High Q的結晶材料予以合成的方法。

【0006】前者的方法如引用文獻1中所揭示。其揭示有以指定的莫爾比含有 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 及 $\text{K}_2\text{O}$ 的低電容率且低介電損耗的鹼性硼矽酸玻璃粉末，並且揭示由該玻璃粉末及20至50質量百分比的陶瓷填料粉末所構成的玻璃陶瓷介電質材料及使其燒結而成的燒結體。並且，由於燒結時的軟化流動性佳，容易得到緻密的燒結體，以經過燒結亦不析出結晶的非晶體玻璃為佳。

【0007】後者的方法揭示於引用文獻2。引用文獻2中記述有提供一種非結晶化玻璃的非結晶玻璃/玻璃陶瓷，包含有由約18至32重量百分比的 $B_2O_3$ 、約42至47重量百分比的CaO及約28至40重量百分比的 $SiO_2$ 的CaO- $B_2O_3$ - $SiO_2$ 系統所組成的結晶化玻璃，以及至少約60重量百分比的 $SiO_2$ 、約10至35重量百分比的 $B_2O_3$ 及約6重量百分比的鹼性金屬氧化物所組成的非結晶化玻璃。

【0008】引用文獻3揭示有於燒結前包含有含二氧化矽粉末及多成分系的硼矽酸玻璃成分的固體部的燒結介電質材料，並揭示有進一步包含選自含矽灰石及硼酸鈣等的群體的一種結晶性化合物的燒結介電質材料。

【0009】這些引用文獻所揭示的發明的目的，皆是欲提供一種共燒用組成物，該共燒用組成物能夠於1100 ℃或1000 ℃下的低溫燒成，且於1GHz以上的高頻區域具有低電容率k及高Q值(低散逸因數 $\tan\delta$ )。

〔先前技術文獻〕

〔專利文獻〕

#### 【0010】

〔專利文獻1〕日本特開2004-269289號公報

〔專利文獻2〕日本特開平5-238813號公報

〔專利文獻3〕日本特開2019-108263號公報

#### 【發明內容】

#### 【0011】

〔發明所欲解決之問題〕

作為LTCC基板用組成物，如同先前技術所述，一直在探索具有低電容率 $k$ 及高 $Q$ 值之物。但是，作為LTCC基板的另一重要特性，可列舉於低溫共燒時不具有與電極材料的銀(Ag)的反應性、銀不會遷移及LTCC基板不產生翹曲。

【0012】引用文獻3中記載有關於當不添加二氧化矽粉末而僅將玻璃成分予以燒成，雖然具有高 $Q$ 值及低 $k$ 值，但銀的遷移大，被認為在LTCC用途中與銀導電體的共燒時可能產生問題，而在玻璃成分添加二氧化矽粉末燒成的途中，雖然能夠得到調整介電質材料的收縮的能力及抑制介電質材料中銀的遷移的能力，但是並未透露關於其組成分及效果。

〔解決問題之技術手段〕

【0013】本發明為了解決上述習知問題，目的在於提供一種低溫共燒基板用組成物，包含：

(A) 玻璃粉末，含量為83至91質量百分比，基本成分為 $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ；

(B) 二氧化矽粉末，含量為7.5至14質量百分比；以及

(C)  $\beta$ -矽灰石粉末，含量為1.5至3質量百分比，

其中，該玻璃粉末之粒徑 $D_{50}$ 為2.0至3.0 $\mu\text{m}$ ，成分中包含40.0至45.0質量百分比的 $\text{CaO}$ 、9.0至20.0質量百分比的 $\text{B}_2\text{O}_3$ 及40.0至46.0質量百分比的 $\text{SiO}_2$ ，

該二氧化矽粉末為填料，由以下所述的任一組合所構成：

(1) 10至30質量百分比的粒徑 $D_{50}$ 為10至100nm的粉末及70至90質量百分比的粒徑 $D_{50}$ 為400至3000nm的粉末；

(2) 60質量百分比以上的粒徑 $D_{50}$ 為100至400nm的粉末及未滿40質量百分比的粒徑 $D_{50}$ 為400至3000nm的粉末；

(3) 4至20質量百分比的粒徑 $D_{50}$ 為10至100nm的粉末、60至95質量百分比的粒徑 $D_{50}$ 為100至400nm的粉末及0至36質量百分比的粒徑 $D_{50}$ 為400至3000nm的粉末；

該 $\beta$ -矽灰石粉末為填料，粒徑 $D_{50}$ 為2.0至3.0 $\mu\text{m}$ ，

於共燒前的該低溫共燒基板用組成物及有機黏合劑所構成的生胚薄板的表面塗佈作為電極的銀膠而予以共燒時，共燒後的低溫共燒基板於2.5GHz的電容率 $k$ 為6.0以下，且散逸因數之倒數 $1/\tan\delta$ 的 $Q$ 值為500以上，且於波長420nm的反射率 $R_{420}$ 與於波長800nm的反射率 $R_{800}$ 的比值之 $R_{420}/R_{800}$ 為85%以上。

【0014】本發明的低溫共燒基板用組成物，作為必須成分雖然包含有：(A) 玻璃粉末，含量為83至91質量百分比，基本成分為 $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ；(B) 二氧化矽粉末，含量為7.5至14質量百分比；以及(C)  $\beta$ -矽灰石粉末，含量為1.5至3質量百分比，但作為其他成分亦能夠包含未滿3質量百分比的 $\text{ZrO}_2$ 等化學穩定性高的氧化物。

【0015】於本發明中，玻璃粉末的濃度必須為83至91質量百分比。超過91質量百分比則電容率 $k$ 大幅超越6.0。另一方面，若為未滿83質量百分比，則 $\text{SiO}_2$ 粉末的添加量變多，共燒的燒結性惡化，結果使散逸因數 $\tan\delta$ 變大而 $Q$ 值降低到500以下。

【0016】玻璃粉末(A)的組成分，包含40.0至45.0質量百分比的 $\text{CaO}$ 、9.0至20.0質量百分比的 $\text{B}_2\text{O}_3$ 及40.0至46.0質量百分比的 $\text{SiO}_2$ ，但亦能夠包含未滿2質量百分比的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 及 $\text{MgO}$ 等化學穩定性高的氧化物。玻璃粉末的粒徑 $D_{50}$ 為2.0至3.0 $\mu\text{m}$ 。伴隨陶瓷零件的小型化，LTCC基板的薄膜厚度亦薄膜化至50 $\mu\text{m}$ 以下，共燒的導電漿的膜厚度亦以10 $\mu\text{m}$ 以下為主流，但玻璃粉末的粒徑 $D_{50}$ 若是大

於2.0至3.0 $\mu\text{m}$ ，則共燒後的LTCC基板的粗糙度增加，帶給共燒的電極不良影響。另一方面，玻璃粉末的粒徑 $D_{50}$ 較2.0至3.0 $\mu\text{m}$ 為小，則相對表面基增加，為了使其均勻分散，必須要使有機黏著劑的量增加，而產生層積構造中脫脂不完整所致的不良狀況增加的問題。

【0017】以表1說明使玻璃粉末的組成分為選擇上述的範圍的根據。玻璃組成分記號的欄位以甲、乙、丙及丁標記者，為具有本發明的申請專利範圍內的玻璃組成分之物，表現出低電容率 $k$ 及低散逸因數(高 $Q$ )，且結晶化溫度 $T_c$ 不過高，與玻璃轉移點 $T_g$ 具有一定程度的溫度差而作業性良好。對此，玻璃代碼編號OG302及OG303，為 $\text{SiO}_2$ 濃度低於40.0質量百分比， $\text{B}_2\text{O}_3$ 的濃度高於20.0質量百分比，散逸因數( $\tan\delta$ )未滿足本發明的目標值的0.002以下( $Q$ 值500以上)的條件。玻璃代碼編號OG305，雖然 $\text{CaO}$ 濃度略低於40.0質量百分比，但產生 $\tan\delta$ 逼近容許極限，且結晶化溫度 $T_c$ 變得略高(890 $^\circ\text{C}$ )的問題。反之， $\text{SiO}_2$ 濃度低於40.0質量百分比， $\text{CaO}$ 的濃度高於45.0質量百分比的OG307，雖然沒有 $\tan\delta$ 及結晶化溫度的問題，但有燒成時於表面形成玻璃層，因而發生對燒成裝定器(用於燒成的棚板、拖板狀的陶瓷耐火物)的融著等製造上的問題。而在 $\text{B}_2\text{O}_3$ 濃度低於9.0質量百分比的OG310、OG311、OG315及OG320中，結晶化度增加，伴隨結晶化的收縮亦大，隨著殘留的玻璃相變少，與銀電極的收縮動態的差異變大，而使LTCC基板產生巨大的翹曲。在 $\text{CaO}$ 濃度低於40質量百分比的OG322中，電容率雖為4.5的小值，但即使 $\beta$ -矽灰石粉末析出電容率仍然降低的原因在於燒結性不佳(存在有多量空洞)。此點亦能夠在電子顯微鏡照片中確認。 $\text{SiO}_2$ 濃度高於46.0質量百分比， $\text{B}_2\text{O}_3$ 的濃度低於9.0質量百分比的OG315及OG320中，殘留玻璃相變少，伴隨結晶化的收縮變大，而產生翹曲。又 $\text{SiO}_2$ 濃度高於46.0質量百分比，

CaO的濃度低於40.0質量百分比的狀況下，所得的玻璃失去透明度，因而不記載於表1中。

【0018】

【表1】

玻璃組成分記號	甲	乙	丙	丁										
玻璃編碼編號	OG301	OG325	OG323	OG326	OG302	OG303	OG305	OG307	OG310	OG311	OG315	OG320	OG322	
組成分 [wt%]	SiO <sub>2</sub>	45.65	43.47	40.12	43.74	39.81	34.17	42.70	35.33	46.18	45.03	48.66	48.17	42.94
	CaO	42.60	43.47	40.12	43.74	37.14	31.89	39.84	47.12	47.87	42.03	45.40	44.96	37.30
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.75	11.61	18.42	11.67	23.05	33.94	17.46	17.55	5.95	8.70	5.94	5.88	18.42
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.61	0.57	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.24	0.00	0.98	0.57
	ZrO <sub>2</sub>	0.00	0.64	0.59	0.65	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.59
	MgO	0.00	0.20	0.18	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.18
DTA [°C]	玻璃 轉移 點T <sub>g</sub>	680	675	660	670	670	660	670	660	705	685	690	700	660
	軟化 點T <sub>s</sub>	780	770	755	770	-	865	785	760	820	810	795	810	860
	結晶 化溫 度T <sub>c</sub>	850	830	855	815	890	925	890	800	840	875	820	850	895
電容率k	6.2	6.4	6.7	6.5	3.9	6.7	6.4	6.6	6.5	7.6	6.4	6.4	4.5	
散逸因數(tanδ)	0.0003	0.0011	0.0018	0.0006	0.0330	0.0260	0.0019	0.0008	0.0003	0.0031	0.0004	0.0008	0.0014	

【0019】本發明中，將填料的 $\beta$ -矽灰石粉末作為結晶化劑使用，自前一段所選擇的甲、乙、丙或丁的組成分所構成的 $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}$ 系玻璃將 $\beta$ -矽灰石結晶作為主結晶相予以析出。另外，部分 $\text{CaB}_2\text{O}_4$ 結晶亦可能作為副結晶相析出。 $\beta$ -矽灰石較 $\alpha$ -矽灰石佳的理由是電容率 $k$ 值為低所致。為了將 $\beta$ -矽灰石粉末作為結晶核而發揮功效所添加的 $\beta$ -矽灰石粉末的量，只要有1.5至3.0質量百分比即為充分。較此更少則結晶化效果變小，較此更多效果亦無變化。又 $\beta$ -矽灰石粉末的粒徑 $D_{50}$ 以與玻璃粉末A的粒徑 $D_{50}$ 同等的2.0至3.0 $\mu\text{m}$ 為合適。

【0020】本發明中，填料的 $\text{SiO}_2$ 粉末為用以使電容率 $k$ 降低。進一步，部分 $\text{SiO}_2$ 粉末在結晶析出後被吸收進富含 $\text{B}_2\text{O}_3$ 的殘留玻璃相，又部分的 $\text{SiO}_2$ 粉末藉由包圍富含 $\text{B}_2\text{O}_3$ 的殘留玻璃相，抑制其與銀電極的交互作用，而能夠抑制銀的遷移所致的電極劣化。並且，發現了為了使如此的 $\text{SiO}_2$ 粉末發揮功能，需要使用粒徑範圍不同的二種以上奈米尺寸的 $\text{SiO}_2$ 粉末。

【0021】作為添加的 $\text{SiO}_2$ 粉末的量，必須為7.5至14質量百分比。若是低於7.5質量百分比則電容率 $k$ 將高於6.0，又如以下所說明的銀電極的黃變變得顯著而 $R_{420}/R_{800}$ 未滿85%。另一方面，若是超過14質量百分比，則共燒的燒結性將惡化， $\tan\delta$ 變大( $Q$ 值低於500)。

【0022】 $\text{SiO}_2$ 粉末的粒徑，於一實施例中，以10至30質量百分比的粒徑 $D_{50}$ 為10至100nm的粉末及70至90質量百分比的粒徑 $D_{50}$ 為400至3000nm的粉末所構成之物為佳，於其他實施例中，以60質量百分比以上的粒徑 $D_{50}$ 為100至400nm的粉末及未滿40質量百分比的粒徑 $D_{50}$ 為400至3000nm的粉末所構成之物為佳，進一步於其他實施例中，以4至20質量百分比的粒徑 $D_{50}$ 為10至100nm的粉末、60至95質量百分比的粒徑 $D_{50}$ 為100至400nm的粉末及0至36質量百分比的粒徑 $D_{50}$

為400至3000nm的粉末所構成之物為佳。此些範圍之外的狀況，將難以在維持低k值及高Q值的同時，抑制與銀電極的交互作用，抑制銀的遷移所致的電極劣化。

【0023】銀電極與殘留玻璃相的交互作用及銀向殘存玻璃相的遷移，能夠藉由測定共燒後的LTCC基板的反射率以評估。這是由於遷移至殘留玻璃相的銀原子成為膠體粒子，而銀膠體特有的選擇性吸收發生在波長420nm附近，能夠作為黃變被觀察到。因此，藉由測定不受銀膠體粒子的影響的波長800nm的反射率 $R_{800}$ 與由於銀膠體粒子的吸收而反射率降低的波長420nm的反射率 $R_{420}$ 的比值 $R_{420}/R_{800}$ ，而能夠自黃變的程度相對評估銀原子向殘留玻璃相的遷移量。

【0024】藉由本發明的構成，能夠在共燒前的該低溫共燒基板用組成物及有機黏合劑所構成的生胚薄板的表面塗佈作為電極的銀膠而予以共燒時，共燒後的LTCC基板於2.5GHz的電容率k為6.0以下，且散逸因數之倒數 $1/\tan\delta$ ，即Q值為500以上，且於波長420nm的反射率 $R_{420}$ 與於波長800nm的反射率 $R_{800}$ 的比值之 $R_{420}/R_{800}$ 為85%以上。

〔發明的效果〕

【0025】依據本發明的低溫共燒基板用組成物， $\beta$ -矽灰石粉末促進對CaO- $B_2O_3$ - $SiO_2$ 系玻璃中 $\beta$ -矽灰石結晶的析出， $SiO_2$ 粉末被吸收於結晶析出後的富含 $B_2O_3$ 的殘留玻璃相，進一步成為將 $SiO_2$ 粉末包圍在殘留玻璃相的周圍的構造，因此能夠抑制富含 $B_2O_3$ 的殘留玻璃相與銀電極的交互作用及銀向富含 $B_2O_3$ 的殘留玻璃相的遷移。結果能夠得到在維持低k值及高Q值的同時，銀電極無黃變(銀電極無劣化)的LTCC基板。

【圖式簡單說明】

【0026】

圖1為顯示燒成本發明的低溫共燒基板用組成物時的溫度曲線圖。

圖2為顯示測定 $R_{420}/R_{800}$ 的檢體及測定位置的示意圖。

圖3為顯示求取本發明的實施例12及比較例19的 $R_{420}/R_{800}$ 的反射率曲線圖。

圖4為本發明的低溫共燒基板用組成物的燒成後X光繞射曲線圖的一例(實施例12)。

圖5為顯示共燒後的表面狀態(添加 $\beta$ -矽灰石粉末的效果及添加二種以上的奈米 $\text{SiO}_2$ 粉末的效果)的電子顯微鏡照片。

### 【實施方式】

#### 【0027】(玻璃組成分的篩選)

實施本發明之前，為了決定適合用於本發明的玻璃組成分而進行玻璃組成分的篩選。首先自玻璃粉末(未加入 $\text{SiO}_2$ 粉末及 $\beta$ -矽灰石粉末)以與以下記載所示相同的方法製作生胚薄板，藉由以如圖1所示的溫度曲線燒成而得到燒成後的基板。測定燒成後的基板的電容率 $k$ 及 $\tan\delta$ ( $Q$ 值)。結果整理於表1。並且由於記載於第〔0017〕段的理由，選擇玻璃組成分記號甲、乙、丙及丁作為玻璃粉末A。

#### 【0028】

##### 〔實施例〕

##### (製成玻璃粉末A)

作為原料，將 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 或 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 或 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{MgCO}_3$ 混合而成為如表1中甲、乙、丙或丁所示的氧化物比例(質量百分比)的批料充填於白金坩堝內，於電爐內以 $1450^\circ\text{C}$ 至 $1500^\circ\text{C}$ ，60至180分鐘的條件熔融後，將熔融物流出至水中冷卻/乾燥而分別得到如表1中甲、乙、丙或丁所示的組成分的玻璃。使用網目4mm的篩子將所得到的玻璃分級。將通過上述篩子的玻璃藉由經

以粒徑 $D_{50}$ 成為2.0至3.0 $\mu\text{m}$ 的條件調整的內建介質攪拌型分級機的超微粒軋碎機進行軋碎及分級，分別得到具有記載於表3的粒徑 $D_{50}$ 的玻璃粉末A。粒徑 $D_{50}$ 為使用粒度分布測定機，藉由雷射繞射法(堀場製作所股份有限公司製/LA-950V2)以測定。測定結果顯示於表3。

#### 【0029】(準備 $\text{SiO}_2$ 粉末B)

關於 $\text{SiO}_2$ 粉末B，作為10至100nm的粉末，使用日本Aerosil股份有限公司製的AEROSIL<sup>®</sup> R805，作為100至400nm的粉末，使用日本Admatechs股份有限公司製的SO-C1，作為400至3000nm的粉末，使用日本Admatechs股份有限公司製的SO-C2或是日本龍森股份有限公司製的Fuselex/X。各個粒徑的 $\text{SiO}_2$ 粉末的組合比例顯示於表3。

#### 【0030】(準備 $\beta$ -矽灰石粉末C)

將市售的 $\beta$ -矽灰石結晶粉末，以使粒徑 $D_{50}$ 成為2.0至3.0 $\mu\text{m}$ 的方式調整軋碎時間的同時，以乾式球磨機軋碎，使用網目100 $\mu\text{m}$ 的篩子分級，得到粒徑 $D_{50}$ 為2.4 $\mu\text{m}$ 的 $\beta$ -矽灰石粉末。

#### 【0031】(製作低溫共燒基板用生胚薄板)

分別秤量組成物原料A、B及C以成為如表3所示的比例(質量百分比)，與表2所示的組成分(質量百分比)的有機黏著劑一起在具有氧化鋁球的樹脂製鍋中混合16至24小時，得到生胚薄板前驅體漿液。使該漿液中的有機黏著劑量為46至49質量百分比。將所得的漿液以旋轉泵減壓脫泡，藉由逗號式直接塗佈法，以間距約0.35mm進行製膜，分別通過設定於60°C、95°C及100°C的乾燥區各3分鐘，得到約0.12mm厚的生胚薄板。

#### 【0032】

【表2】

成分	濃度(質量百分比)
環己酮	48.61
乙醇	32.41
可塑劑	6.40
分散劑	0.85
聚乙烯醇縮丁醛	11.73

## 【0033】(電容率的測定)

將得到的生胚薄板，使用日本日機裝股份有限公司製的溫水覆膜機AWL28-45-200，以水溫70°C、壓力20.7MPa的條件施加淨水壓10分鐘堆疊40層，依照圖1所示的溫度程序燒成而得到低溫燒成基板。此處，藉由使到450°C為止的加溫速度為1°C/min，維持在450°C 2小時以進行脫黏著劑處理。之後，藉由以2小時加溫至850°C，維持在850°C 15分鐘以進行結晶化處理。另外，燒成為使用日本MOTOYAMA股份有限公司製的馬弗爐，導入約100L/min的空氣而進行燒成。將所得的低溫燒成基板加工而成為約3×4×30mm的形狀，藉由共振腔微擾法，測定電容率 $k$ 及散逸因數( $\tan\delta$ )。Q值以 $Q=1/\tan\delta$ 算出。另外，散逸特性的測定，使用日本KEYCOM製電容率/散逸因數測定系統(TMR-2A)。將測定結果顯示於表3。

【0034】(測定 $R_{420}/R_{800}$ )

將所得的生胚薄板切斷成22×22mm，於薄片中央藉由網版印刷塗佈直徑8mm的銀膠。將生胚薄板堆疊5層而使經塗佈的銀膠重疊，將其共燒而得到測定檢體(圖2)。於所得的檢體的銀電極上藉由日本分光股份有限公司製分光光度計

N-750進行200至800nm的範圍的反射率測定，自其420nm及800nm的反射率的值，算出 $R_{420}/R_{800}$ (圖3)。計算結果顯示於表3。自表3可知，相對於實施例12中，未觀測到於420nm的反射率降低且 $R_{420}/R_{800}$ 為88.6%，得知於比較例19中觀察到於420nm起因於銀膠體的反射率降低， $R_{420}/R_{800}$ 降低至75.2%。另外，作為塗佈的銀膠，使用日本NORITAKE COMPANY股份有限公司製的銀膠。

### 【0035】(鑑定析出結晶相)

將經燒成的低溫燒成基板以氧化鋁磁性杵臼軋碎，以英國 Malvern Panalytical公司製的X光繞射裝置/X'Pert PRO於15至35度的範圍進行測定，自峰值位置進行結晶相的鑑定。鑑定結果之一例(實施例12)顯示於圖4。自鑑定結果，作為主結晶相檢測出 $\beta$ -矽灰石，作為副結晶相檢測出 $\text{CaB}_2\text{O}_4$ 相。

【0036】以上實施例的測定結果整理顯示於表3。得知三種奈米尺寸的 $\text{SiO}_2$ 粉末之中，將至少二種以上以申請專利範圍所記載的比例予以添加時，能夠在維持低k值及高Q值的同時，抑制富含 $\text{B}_2\text{O}_3$ 的殘留玻璃相與銀電極的交互作用及銀向富含 $\text{B}_2\text{O}_3$ 的殘留玻璃相的遷移(達成 $R_{420}/R_{800}$ 為85.0%以上)。

### 【0037】

#### 【表3】

實施例		1	2	3	4	5	6	7
玻璃粉末 A	質量百 分比	87.30	87.22	87.22	85.48	84.60	87.22	87.22
$\text{SiO}_2$ 粉末 B		9.70	10.78	10.78	12.56	13.46	10.78	10.78
$\beta$ -矽灰石		3.00	2.00	2.00	1.96	1.94	2.00	2.00

粉末C								
其他添加物		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
玻璃粉末A的粒徑D <sub>50</sub>	μm	2.0	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
玻璃粉末A的玻璃組成分	記號	甲	乙	乙	乙	乙	乙	乙
SiO <sub>2</sub> 粉末B(粒徑1)	10 至 100nm	25.00	18.18	27.27	15.92	22.29	0.00	0.00
SiO <sub>2</sub> 粉末B(粒徑2)	100 至 400nm	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	63.64	81.82
SiO <sub>2</sub> 粉末B(粒徑3)	400 至 3000nm	75.00	81.82	72.73	84.08	77.71	36.36	18.18
β-矽灰石粉末C的粒徑D <sub>50</sub>	μm	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
主結晶相(矽灰石)	α or β	β	β	β	β	β	β	B
電容率k	at 2.5 GHz	5.72	5.93	5.82	5.81	5.59	5.88	5.90
tanδ		0.0008	0.0009	0.0011	0.0012	0.0015	0.0009	0.0012
Q 值		1250	1111	909	833	667	1111	833

(1/tanδ)									
R <sub>420</sub> /R <sub>800</sub> (%)		88.3	86.4	85.6	87.4	87.6	85.6	89.3	
實施例		8	9	10	11	12	13	14	15
玻璃粉末 A	質量百分比	87.22	87.22	87.22	86.55	90.16	90.16	90.16	88.20
SiO <sub>2</sub> 粉末 B		10.78	10.78	10.78	8.56	7.84	7.84	7.84	9.80
β-矽灰石 粉末C		2.00	2.00	2.00	1.98	2.00	2.00	2.00	2.00
其他添加 物(ZrO <sub>2</sub> )		0.00	0.00	0.00	2.91	0.00	0.00	0.00	0.00
玻璃粉末 A的粒徑 D <sub>50</sub>	μm	2.2	2.2	2.2	2.3	2.3	2.3	2.3	2.2
玻璃粉末 A的玻璃 組成分	記號	乙	乙	乙	丙	丙	丙	丙	丁
SiO <sub>2</sub> 粉末 B(粒徑1)	10 至 100nm	4.55	9.09	13.64	11.68	6.25	12.50	18.75	30.00
SiO <sub>2</sub> 粉末 B(粒徑2)	100 至 400nm	63.64	63.64	63.64	0.00	93.75	87.50	81.25	0.00
SiO <sub>2</sub> 粉末 B(粒徑3)	400 至 3000nm	31.82	27.27	22.73	88.32	0.00	0.00	0.00	70.00

β-矽灰石 粉末C的 粒徑D <sub>50</sub>	μm	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
主結晶相 (矽灰石)	α or β	β	β	β	β	β	β	β	B
電容率k		5.87	5.85	5.73	5.88	5.89	5.72	5.54	5.59
tanδ	at 2.5	0.0010	0.0013	0.0017	0.0009	0.0010	0.0011	0.0015	0.0009
Q 值 (1/tanδ)	GHz	1000	769	588	1111	1000	909	667	1111
R <sub>420</sub> /R <sub>800</sub> (%)		85.2	89.6	89.1	87.1	88.6	88.2	90.6	86.9

### 【0038】〔比較例〕

比較例顯示於表4。關於比較例1、6及18，玻璃粉末A、SiO<sub>2</sub>粉末B及β-矽灰石粉末C的濃度為在申請專利範圍之外，除此之外，SiO<sub>2</sub>粉末B的粒徑範圍及該粒徑範圍的SiO<sub>2</sub>粉末的含量也在申請專利範圍之外。比較例9及比較例18的Q值未達到目標值的500。除此之外的所有比較例中，R<sub>420</sub>/R<sub>800</sub>未滿85%，發生顯著的黃變。

【0039】自實施例及比較例的結果，可知雖然粒徑小的SiO<sub>2</sub>粉末的相對表面積大，吸引較多殘留的富含B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的玻璃相，結果抑制了銀向富含B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的玻璃相的遷移而R<sub>420</sub>/R<sub>800</sub>值變大，但當細小的SiO<sub>2</sub>粉末過多則燒結後的構造較稀疏，tanδ增大(比較例9)。反之雖然粒徑大的SiO<sub>2</sub>粉末燒結後的構造相對密實，能夠將tanδ維持為低，但當粗大的SiO<sub>2</sub>粉末增加則缺乏對銀向富含B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的玻璃相的遷移的抑制效果而R<sub>420</sub>/R<sub>800</sub>值變低(比較例7及14)。結果，僅在以申請專利範圍所記載

第 16 頁，共 21 頁(發明說明書)

的比例添加三種奈米尺寸的 $\text{SiO}_2$ 粉末之中至少二種以上時，能夠維持電容率在6.0以下， $\tan\delta$ 為0.002以下(Q值為500以上)的同時，抑制富含 $\text{B}_2\text{O}_3$ 的殘留玻璃相與銀電極的交互作用及銀向富含 $\text{B}_2\text{O}_3$ 的殘留玻璃相的遷移。

## 【0040】

## 【表4】

實施例		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
玻璃粉 未A	質量百 分比	100.00	90.16	88.20	87.22	86.24	82.32	87.22	87.22	87.22	86.35
$\text{SiO}_2$ 粉 未B		0.00	7.84	9.80	10.78	11.76	15.68	10.78	10.78	10.78	11.67
$\beta$ -矽灰 石粉末 C		0.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	1.98
其他添 加物		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
玻璃粉 未A的 粒徑 $D_{50}$	$\mu\text{m}$	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
玻璃粉 未A的 玻璃組 成分	記號	乙	乙	乙	乙	乙	乙	乙	乙	乙	乙

SiO <sub>2</sub> 粉末B(粒徑1)	10 至 100nm	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.55	9.09	63.64	8.57	
SiO <sub>2</sub> 粉末B(粒徑2)	100 至 400nm	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
SiO <sub>2</sub> 粉末B(粒徑3)	400 至 3000nm	0.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	95.45	90.91	36.36	91.43	
β- 矽灰石粉末C的粒徑D <sub>50</sub>	μm	-	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	
主結晶相(矽灰石)	α or β	α	β	β	β	β	β	β	β	β	β	
電容率k		6.40	6.18	5.96	5.93	5.84	5.60	5.92	5.90	5.24	5.95	
tanδ	at 2.5 GHz	0.0011	0.0008	0.0009	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	0.0023	0.0009	
Q 值 (1/tanδ)		909	1250	1111	1250	1250	1250	1250	1250	435	1111	
R <sub>420</sub> /R <sub>800</sub> (%)		76.8	77.9	78.9	79.3	82.6	84.5	80.4	84.1	87.4	81.5	
比較例		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21

玻璃粉 末A	質量百 分比	87.22	87.22	87.22	86.35	85.48	87.42	86.98	81.30	90.16	90.16	88.20
SiO <sub>2</sub> 粉 末B		10.78	10.78	10.78	11.67	12.56	7.64	8.10	14.11	7.84	7.84	9.80
β- 矽 灰 石 粉 末 C		2.00	2.00	2.00	1.98	1.96	2.00	1.99	1.86	2.00	2.00	2.00
其他添 加 物 (ZrO <sub>2</sub> )		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.94	2.93	2.73	0.00	0.00	0.00
玻璃粉 末 A 的 粒 徑 D <sub>50</sub>	μm	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.3	2.3	2.2	2.3	2.2
玻璃粉 末 A 的 玻 璃 組 成 分	記號	乙	乙	乙	乙	乙	丙	丙	丙	丙	丙	丁
SiO <sub>2</sub> 粉 末 B(粒 徑1)	10 至 100nm	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	6.17	49.61	0.00	0.00	0.00
SiO <sub>2</sub> 粉 末 B(粒 徑)	100 至 400nm	18.18	36.36	54.55	8.57	15.92	0.00	0.00	0.00	0.00	50.00	0.00

徑2)												
SiO <sub>2</sub> 粉末B(粒徑3)	400 至 3000nm	81.82	63.64	45.45	91.43	84.08	100.00	93.83	50.93	100.00	50.00	100.00
β- 矽灰石粉末C的粒徑D <sub>50</sub>	μm	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
主結晶相(矽灰石)	α or β	β	β	β	β	β	β	β	β	β	β	β
電容率k		5.95	5.99	5.88	5.94	5.84	5.93	5.91	4.19	5.96	5.79	5.94
tanδ	at 2.5	0.0008	0.0008	0.0009	0.0008	0.0008	0.0008	0.0009	0.0028	0.0007	0.0008	0.0005
Q 值 (1/tanδ)	GHz	1250	1250	1111	1250	1250	1250	1111	357	1429	1250	2000
R <sub>420</sub> /R <sub>800</sub> (%)		80.8	82.3	82.7	78.4	82.7	79.5	81.6	91.3	75.2	80.2	82.6

【0041】最後將共燒後的LTCC基板的表面狀態以電子顯微鏡照片觀察的結果並確認本發明的效果(圖5)。得知將僅含有玻璃粉末而不含有SiO<sub>2</sub>粉末及β-矽灰石粉末之物(比較例1)予以共燒時，富含B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的玻璃相的懸浮體呈粒狀密集存在於其表面。如此狀況下，不僅銀向富含B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的玻璃相的遷移變得顯著而

$R_{420}/R_{800}$ 降低，亦會產生電極的斷線及短路。接著，於比較例1添加 $\beta$ -矽灰石粉末之物中，富含 $B_2O_3$ 的玻璃的懸浮體雖然變小但不會完全消失。接著，確認添加 $\beta$ -矽灰石且添加粒徑相異的二種以上的奈米尺寸的 $SiO_2$ 粉末時(實施例14)，富含 $B_2O_3$ 的玻璃相的懸浮體完全消失，成為緻密且平滑的表面。

## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種低溫共燒基板用組成物，包含：

(A) 玻璃粉末，含量為83至91質量百分比，基本成分為CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>；

(B) 二氧化矽粉末，含量為7.5至14質量百分比；以及

(C) β-矽灰石粉末，含量為1.5至3質量百分比，

其中，該玻璃粉末之粒徑D<sub>50</sub>為2.0至3.0μm，成分中包含40.0至45.0質量百分比的CaO、9.0至20.0質量百分比的B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及40.0至46.0質量百分比的SiO<sub>2</sub>，

該二氧化矽粉末為填料，由以下所述的任一組合所構成：

(1) 10至30質量百分比的粒徑D<sub>50</sub>為10至100nm的粉末及70至90質量百分比的粒徑D<sub>50</sub>為400至3000nm的粉末；

(2) 60質量百分比以上的粒徑D<sub>50</sub>為100至400nm的粉末及未滿40質量百分比的粒徑D<sub>50</sub>為400至3000nm的粉末；

(3) 4至20質量百分比的粒徑D<sub>50</sub>為10至100nm的粉末、60至95質量百分比的粒徑D<sub>50</sub>為100至400nm的粉末及0至36質量百分比的粒徑D<sub>50</sub>為400至3000nm的粉末；

該β-矽灰石粉末為填料，粒徑D<sub>50</sub>為2.0至3.0μm，

於共燒前的該低溫共燒基板用組成物及有機黏合劑所構成的生胚薄板的表面塗佈作為電極的銀膠而予以共燒時，共燒後的低溫共燒基板於2.5GHz的電容率k為6.0以下，且散逸因數之倒數1/tanδ的Q值為500以上，且於波長420nm的反射率R<sub>420</sub>與於波長800nm的反射率R<sub>800</sub>的比值之R<sub>420</sub>/R<sub>800</sub>為85%以上。

【發明圖式】

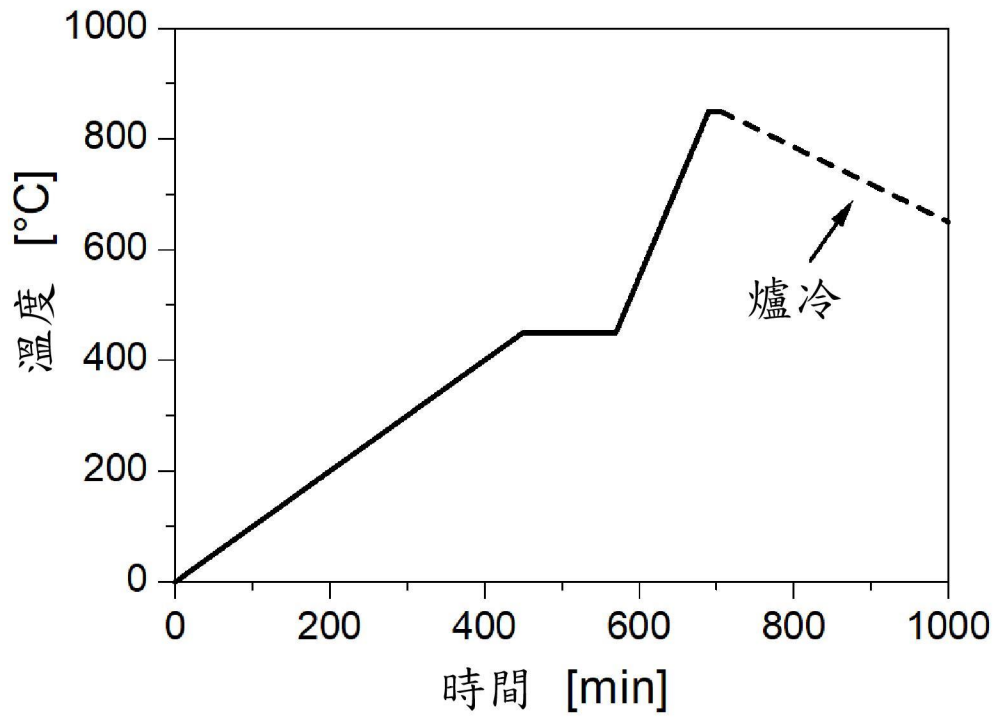


圖 1

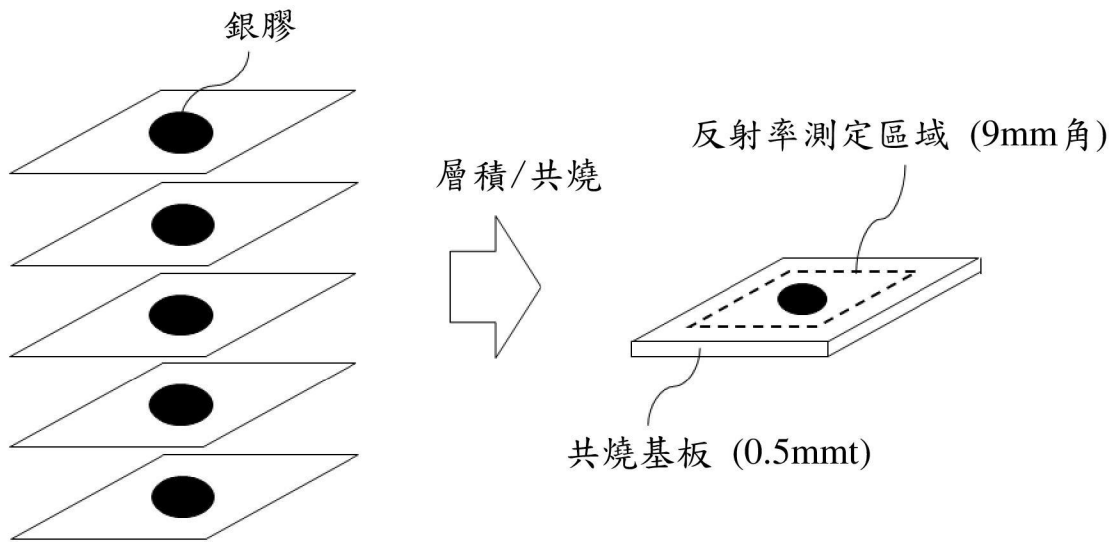


圖 2

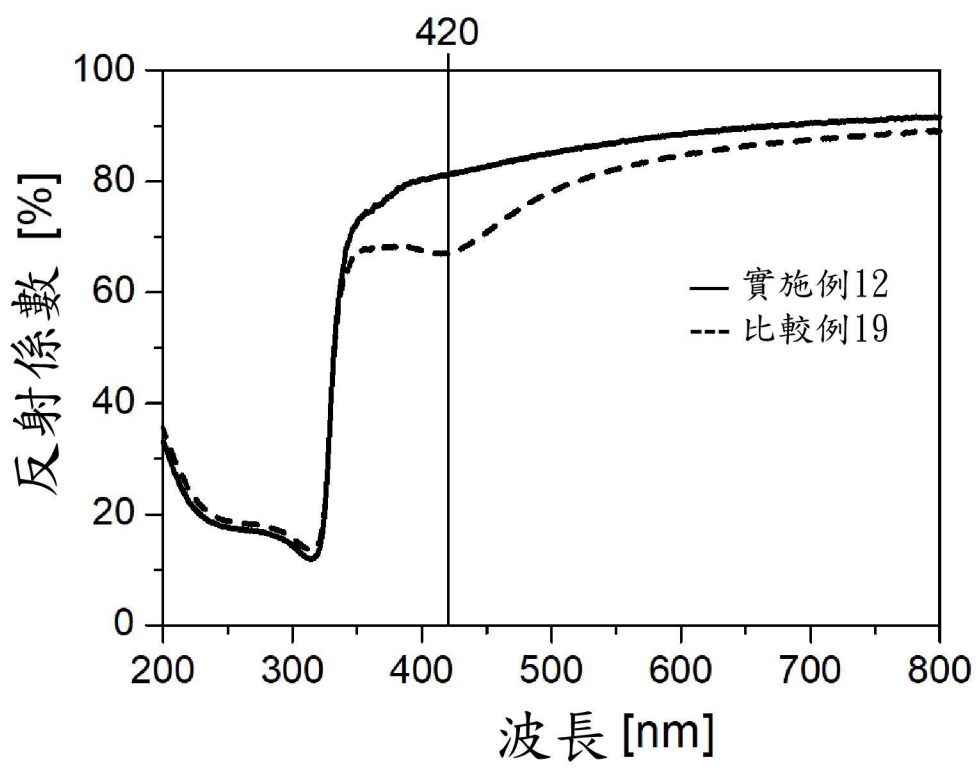


圖 3

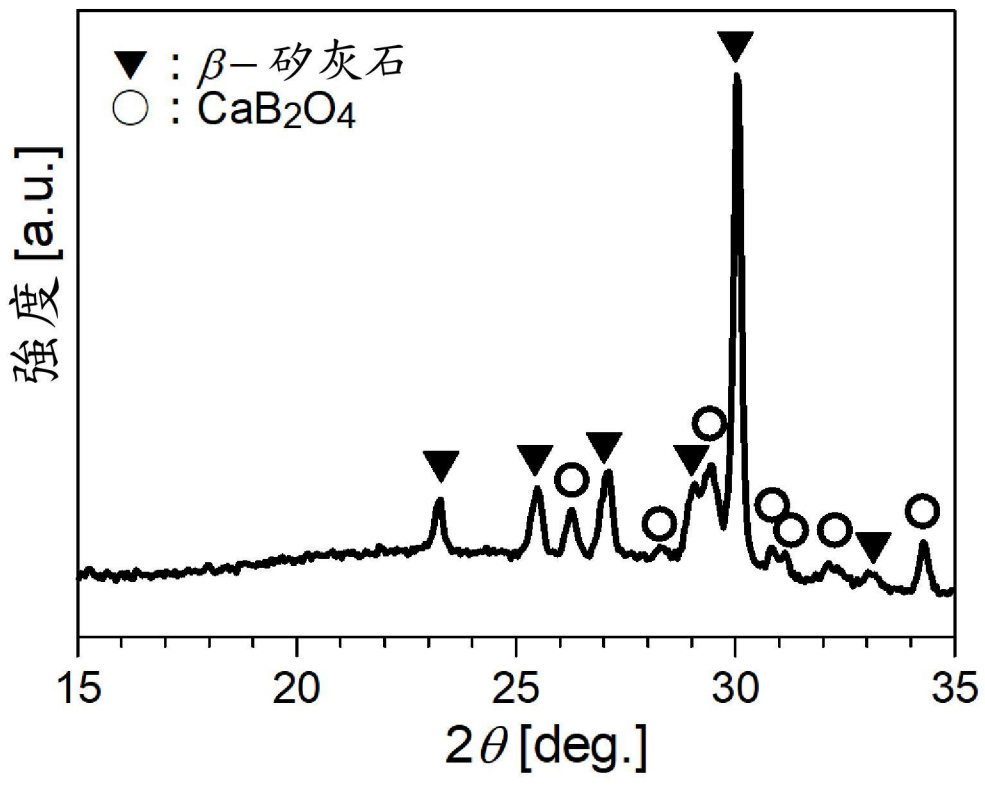
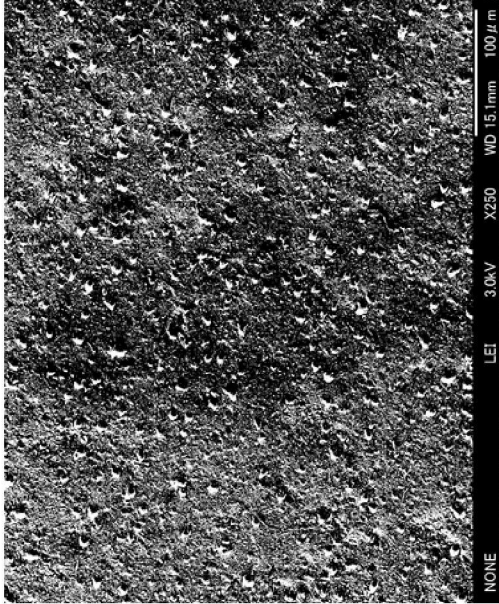
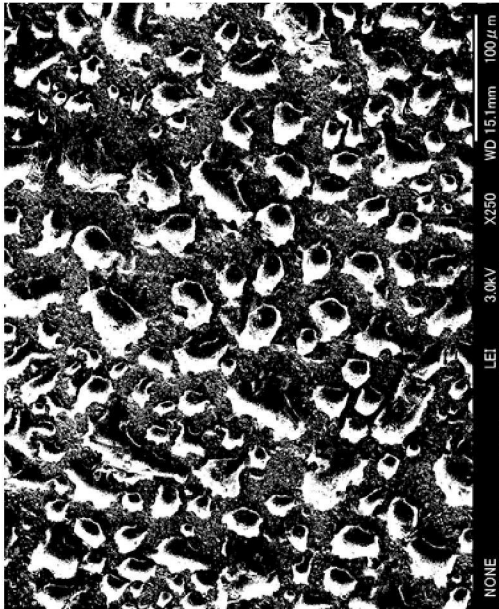


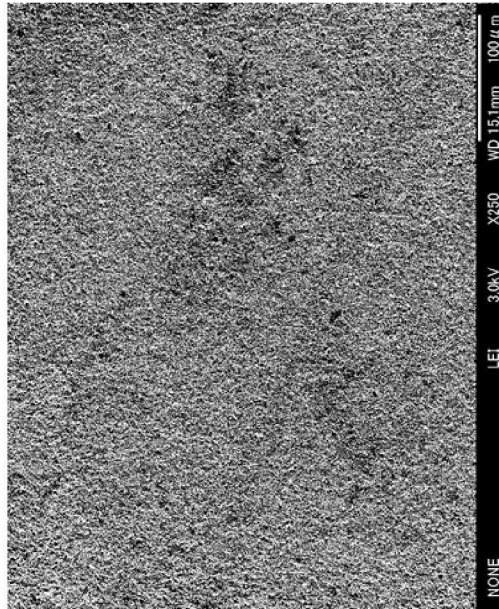
圖 4



【圖5-2】添加β-矽灰石粉末



【圖5-1】未添加β-矽灰石粉末



【圖5-3】添加β-矽灰石粉末及奈米二氧化矽