

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010年5月27日(27.05.2010)

(10) 国際公開番号
WO 2010/058697 A1

PCT

- (51) 国際特許分類:
C04B 35/20 (2006.01) H05K 3/46 (2006.01)
H01B 3/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/068799
- (22) 国際出願日: 2009年11月4日(04.11.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2008-295082 2008年11月19日(19.11.2008) JP
特願 2009-206971 2009年9月8日(08.09.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社村田製作所(MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 Kyoto (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 足立 大樹(ADACHI, Hiroshige) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 坂本 禎章(SAKAMOTO, Sadaaki) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP).

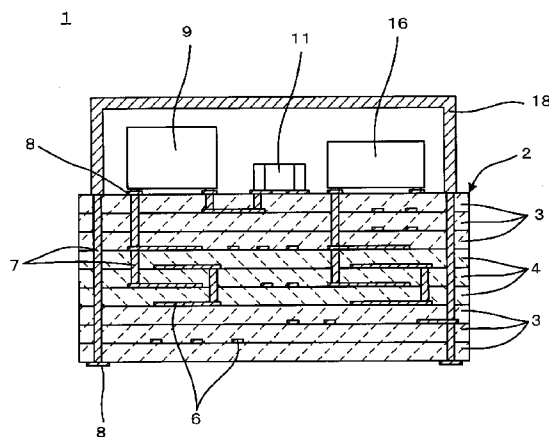
- (74) 代理人: 小柴 雅昭(KOSHIBA, Masaaki); 〒5430051 大阪府大阪市天王寺区四天王寺1丁目14番22号日進ビル 小柴特許事務所 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: GLASS CERAMIC COMPOSITION AND GLASS CERAMIC SUBSTRATE

(54) 発明の名称: ガラスセラミック組成物およびガラスセラミック基板

[図1]



(57) Abstract: Provided is a glass ceramic composition that can be fired at a temperature of 1000°C or less, and with which a sintered body thereof has low relative permittivity, high Q value, stable temperature characteristics, high reliability, and excellent plating solution resistance. The glass ceramic composition is for a low dielectric constant layer (3) laminated in a laminate glass ceramic substrate (2) provided in a ceramic multilayer module (1), and includes a first ceramic having forsterite as the principal component, a second ceramic having at least SrTiO₃ or TiO₂ as the principal component, a third ceramic having BaZrO₃ as the principal component, a fourth ceramic having at least ZrO₂ or MnO as the principal component, and borosilicate glass that includes Li₂O, MgO, B₂O₃, SiO₂ and ZnO. The borosilicate glass makes up 3 wt% or more, and additionally includes an added component comprising at least CaO or SrO.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2010/058697 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

1000°C以下の温度で焼成可能であり、その焼結体は、比誘電率が低く、Q値が高く、安定な温度特性を有し、高信頼性であり、さらに耐めっき液性に優れた、ガラスセラミック組成物を提供する。セラミック多層モジュール(1)に備える積層型ガラスセラミック基板(2)において積層される低誘電率層(3)のためのガラスセラミック組成物であって、フォルステライトを主成分とする第1のセラミックと、 SrTiO_3 および TiO_2 の少なくとも一方を主成分とする第2のセラミックと、 BaZrO_3 を主成分とする第3のセラミックと、 ZrO_2 および MnO の少なくとも一方を主成分とする第4のセラミックと、 Li_2O 、 MgO 、 B_2O_3 、 SiO_2 および ZnO を含むホウケイ酸ガラスとを含む。ホウケイ酸ガラスは、3重量%以上を占めており、 CaO および SrO の少なくとも一方からなる添加成分をさらに含む。

明 細 書

発明の名称：

ガラスセラミック組成物およびガラスセラミック基板

技術分野

[0001] この発明は、低温での焼成が可能なようにガラス成分を含むガラスセラミック組成物、およびそれを用いて構成されるガラスセラミック基板に関するものである。

背景技術

[0002] 電子機器の小型化を可能にする有効な手段の1つとして、電子機器において多機能電子部品を用いることが行なわれている。多機能電子部品としては、たとえばセラミック多層モジュールがある。

[0003] セラミック多層モジュールは、積層型セラミック基板を備えている。積層型セラミック基板の内部には、電氣的接続機能を果たしたりコンデンサやインダクタなどの受動素子を構成したりするための配線導体が内蔵され、また、積層型セラミック基板上には、種々の電子部品が搭載される。

[0004] このようなことから、セラミック多層モジュールは、小型でありながら、多機能化を図ることができ、これを用いることによって、電子機器の小型化が可能になる。

[0005] また、電子機器に対しては、上述したような小型化に加えて、高周波化に対する要望も高まっている。このような背景の下、高周波領域で用いられるセラミック多層モジュールにあっては、そこに備える積層型セラミック基板が高周波特性に優れていることが望まれる。より具体的には、積層型セラミック基板において積層構造を与える絶縁性セラミック層を構成する絶縁性セラミック焼結体が高周波特性に優れていることが望まれる。

[0006] このような要望を満たし得る絶縁性セラミック焼結体を得るための絶縁体セラミック組成物として、たとえば特開2008-37739号公報（特許文献1）に記載されたものがある。

- [0007] 特許文献 1 には、フォルステライトを主成分とする第 1 のセラミック粉末と、チタン酸カルシウムを主成分とするセラミック粉末、チタン酸ストロンチウムを主成分とするセラミック粉末および酸化チタンを主成分とするセラミック粉末からなる群より選ばれる少なくとも 1 種からなる第 2 のセラミック粉末と、リチウムを Li_2O 換算で 3 ~ 15 重量%、マグネシウムを MgO 換算で 20 ~ 50 重量%、ホウ素を B_2O_3 換算で 15 ~ 30 重量%、ケイ素を SiO_2 換算で 10 ~ 45 重量%、亜鉛を ZnO 換算で 6 ~ 20 重量%、および、アルミニウムを Al_2O_3 換算で 0 ~ 15 重量%含む、ホウケイ酸ガラス粉末とを含む、ガラスセラミック組成物が開示されている。
- [0008] このガラスセラミック組成物において、上記ホウケイ酸ガラス粉末は 3 重量%以上を占めており、ホウケイ酸ガラス粉末には、酸化カルシウム、酸化バリウムおよび酸化ストロンチウムからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の添加成分が添加されている。この添加成分の含有率を当該ホウケイ酸ガラス粉末に占める割合で表したとき、添加成分の含有率の下限は、酸化カルシウム、酸化バリウムおよび酸化ストロンチウムを、それぞれ、 CaO 、 BaO および SrO に換算して、合計で 2 重量%であり、かつ、添加成分の含有率の上限は、酸化カルシウムの場合には CaO 換算で 15 重量%であり、酸化バリウムの場合には BaO 換算で 25 重量%であり、酸化ストロンチウムの場合には SrO 換算で 25 重量%である。
- [0009] 特許文献 1 に記載のガラスセラミック組成物によれば、まず、1000℃以下の温度で焼成することができ、この焼成によって得られたガラスセラミック焼結体は、化学的安定性に優れ、比誘電率が比較的低く、Q 値が高く、また、共振周波数の温度係数 (τ_f) が安定している。したがって、このガラスセラミック焼結体をもってセラミック基板を構成すれば、そこに備える配線導体の主成分として銅または銀を用いることができ、高周波用途に適したセラミック基板とすることができる。
- [0010] しかしながら、前述の特許文献 1 に記載のガラスセラミック組成物は、その焼結体の Q 値が比較的低く、また、たとえば耐めつき液性といった耐薬液

性に劣るという問題がある。

[0011] 他方、積層型セラミック基板において、たとえばコンデンサを構成する場合、コンデンサに関連して配置されるセラミック層を構成するセラミック焼結体は高誘電率であることが望まれる。

[0012] このような要望を満たし得るセラミック焼結体を得るための高誘電率セラミック組成物として、たとえば国際公開第2008/018408号パンフレット（特許文献2）に記載されたものがある。

[0013] 特許文献2には、 SrZrO_3 系セラミックと $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスとを含んで構成され、上記 $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスは、全体の1～12重量%を占めており、かつ、 Li_2O 含有量が3.5～15重量%、 MgO 含有量が20～50重量%、 BaO 含有量が0～25重量%、 CaO 含有量が0～10重量%、 SrO 含有量が0～25重量%、 B_2O_3 含有量が16～29重量%、 SiO_2 含有量が11～35重量%、 ZnO 含有量が5～20重量%、 Al_2O_3 含有量が0～15重量%であり、さらに、 SrTiO_3 系セラミックを全体の0～6重量%の割合で含有する、ガラスセラミック組成物が開示されている。

[0014] 特許文献2に記載のガラスセラミック組成物によれば、特定の組成比を持つ $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスが SrZrO_3 系セラミックに対して極めて良好な濡れ性を示すので、たとえ少量の上記ガラスの添加でも、 SrZrO_3 系セラミックの特性を維持しつつ、その低温焼結化を十分に達成することができる。したがって、このガラスセラミック組成物を焼成して得られたガラスセラミック焼結体によれば、 SrZrO_3 系セラミックが有する高い比誘電率を維持することができる。また、このガラスセラミック組成物は、 $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ や $\text{Li}_2\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 等の結晶相を析出する。これらの結晶相は高いQ値を示すものであるので、その焼結体のQ値を高めることができる。

[0015] 低誘電率層、およびこの低誘電率層とともに積層される高誘電率層を備える、複合構造の積層型セラミック基板が提案されている。このような積層型

セラミック基板を製造しようとするとき、誘電率の点では、低誘電率層を前述の特許文献1に記載のガラスセラミック組成物の焼結体から構成し、高誘電率層を特許文献2に記載のガラスセラミック組成物の焼結体から構成することが考えられる。

- [0016] 上述のような複合構造の積層型セラミック基板を製造しようとする場合、低誘電率層と高誘電率層とを共焼成する必要がある。この場合、低誘電率層と高誘電率層との間での熱膨張係数差ができるだけ小さい方が好ましい。しかしながら、前述した特許文献1に記載のガラスセラミック組成物の焼結体の熱膨張係数と特許文献2に記載のガラスセラミック組成物の焼結体の熱膨張係数との間には、比較的大きな隔たりがあり、積層型セラミック基板において、剥がれ、クラック、ポアなどの欠陥が生じる可能性が高い。

先行技術文献

特許文献

- [0017] 特許文献1：特開2008-37739号公報
特許文献2：国際公開第2008/018408号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0018] そこで、この発明の目的は、上述した特許文献1に記載のようなガラスセラミック組成物が有する組成系において、Q値を高め、かつ、耐めっき液性に優れた焼結体を得ることができる、ガラスセラミック組成物を提供しようとすることである。
- [0019] この発明の他の目的は、上述のガラスセラミック組成物を焼成して得られる、ガラスセラミック基板を提供しようとすることである。
- [0020] この発明のさらに他の目的は、低誘電率層と高誘電率層とを備える積層型ガラスセラミック基板を提供しようとする、より特定のには、低誘電率層が上述のガラスセラミック組成物を用いて構成されるとき、高誘電率層を構成するのに適したガラスセラミック組成物を提供しようとすることである。

。

課題を解決するための手段

- [0021] この発明は、第1の局面では、フォルスセライトを主成分とする第1のセラミックと、チタン酸ストロンチウムおよび酸化チタンの少なくとも一方を主成分とする第2のセラミックと、ジルコン酸バリウムを主成分とする第3のセラミックと、酸化ジルコニウムまたは酸化マンガンを含む、ガラスセラミック組成物にまず向けられるものであって、上述した技術的課題を解決するため、次のような構成を備えることを特徴としている。
- [0022] すなわち、第2のセラミックの含有率は、チタン酸ストロンチウムを主成分とする場合には3重量%以上かつ13重量%以下であり、酸化チタンを主成分とする場合には0.3重量%以上かつ10重量%以下であり、第3のセラミックの含有率は、4重量%以上かつ8重量%以下であり、第4のセラミックの含有率は、酸化ジルコニウムを主成分とする場合には5重量%以上かつ20重量%以下であり、酸化マンガンを含む場合には1重量%以上かつ9重量%以下であり、ホウケイ酸ガラスの含有率は、3重量%以上かつ20重量%以下である。
- [0023] そして、ホウケイ酸ガラスは、リチウムを Li_2O 換算で3～15重量%、マグネシウムを MgO 換算で20～50重量%、ホウ素を B_2O_3 換算で15～30重量%、ケイ素を SiO_2 換算で10～35重量%、および、亜鉛を ZnO 換算で6～20重量%含むとともに、酸化カルシウムおよび酸化ストロンチウムの少なくとも一方からなる添加成分をさらに含み、添加成分の含有率を当該ホウケイ酸ガラスに占める割合で表したとき、添加成分の含有率の上限は、酸化カルシウムの場合には CaO 換算で15重量%であり、酸化ストロンチウムの場合には SrO 換算で25重量%であることを特徴としている。
- [0024] この発明に係るガラスセラミック組成物は、第2の局面では、第1の局面の場合と比較して、上述した第4のセラミックとして、酸化ジルコニウムお

よび酸化マンガンの双方を含むことを特徴としている。この場合、第4のセラミックの含有率は、酸化ジルコニウムが5重量%以上かつ20重量%以下であり、酸化マンガンが1重量%以上かつ9重量%以下である。

[0025] この発明は、また、上記の第1または第2に局面に係るガラスセラミック組成物を所定形状に成形し、1000℃以下の温度で焼成することによって得られた、ガラスセラミック基板にも向けられる。このガラスセラミック基板は、積層型であっても、単層型であってもよい。

[0026] さらに、この発明は、低誘電率層、および低誘電率層とともに積層される高誘電率層を備える、複合構造の積層型ガラスセラミック基板にも向けられる。

[0027] この発明に係る積層型ガラスセラミック基板において、低誘電率層は、前述のこの発明の第1または第2の局面に係るガラスセラミック組成物を焼成してなるものである。

[0028] 他方、高誘電率層は、ジルコン酸ストロンチウムを主成分とする第5のセラミックと、チタン酸ストロンチウムを主成分とする第6のセラミックと、フォスフェイトを主成分とする第7のセラミックと、第2のホウケイ酸ガラスとを含む、ガラスセラミック組成物を焼成してなるものである。

[0029] ここで、第2のホウケイ酸ガラスの含有率は、1重量%以上かつ12重量%以下であり、第2のホウケイ酸ガラスは、リチウムを Li_2O 換算で3～15重量%、マグネシウムを MgO 換算で20～50重量%、ホウ素を B_2O_3 換算で15～30重量%、ケイ素を SiO_2 換算で10～35重量%、および、亜鉛を ZnO 換算で6～20重量%含むとともに、酸化カルシウムおよび酸化ストロンチウムの少なくとも一方からなる第2の添加成分をさらに含み、第2の添加成分の含有率を当該第2のホウケイ酸ガラスに占める割合で表したとき、第2の添加成分の含有率の上限は、酸化カルシウムの場合には CaO 換算で15重量%であり、酸化ストロンチウムの場合には SrO 換算で25重量%であることを特徴としている。

[0030] 高誘電率層は、さらに、酸化ジルコニウムおよび／または酸化マンガン

含んでいてもよい。ここで、酸化ジルコニウムは、含有率が5重量%以上かつ20重量%以下に選ばれ、酸化マンガンは、含有率が1重量%以上かつ9重量%以下に選ばれる。

発明の効果

[0031] この発明に係るガラスセラミック組成物によれば、まず、1000℃以下の温度で焼成することができ、この焼成によって得られたガラスセラミック焼結体は、比誘電率が比較的低く、安定な温度特性を有し、また、高い電気的絶縁信頼性を有するばかりでなく、前述の特許文献1に記載されたガラスセラミック組成物を焼成して得られた焼結体に比べて、Q値が高く、耐めっき液性を高くすることができる。

[0032] 上述したQ値および耐めっき性の向上は、酸化ジルコニウムまたは酸化マンガンの主成分とする第4のセラミックの添加によるものであり、酸化ジルコニウムまたは酸化マンガンの添加によって、ガラスの結晶化が促進されたためであると推測される。

[0033] なお、ガラスセラミック組成物が、バリウム（Ba）を多く含む場合には、Ba-Bからなる結晶が析出し、この結晶については耐めっき液性が低い。この発明に係るガラスセラミック組成物は、ジルコン酸バリウムを主成分とする第3のセラミックの含有率が8重量%以下と低く、また、特許文献1に記載のガラスセラミック組成物に含まれるホウケイ酸ガラスは酸化バリウムを含むことを許容しているが、この発明に係るガラスセラミック組成物に含まれるホウケイ酸ガラスは、特許文献1に記載のものとは異なり、酸化バリウムを含まない。このように、この発明に係るガラスセラミック組成物は、バリウム含有量が少ないことも1つの特徴としている。

[0034] この発明に係るガラスセラミック組成物において、第4のセラミックの主成分として、酸化ジルコニウムおよび酸化マンガンの双方を含む場合には、このガラスセラミック組成物を焼成することによって得られたガラスセラミック基板の機械的強度を向上させることができる。酸化ジルコニウムまたは

酸化マンガンの添加により、前述したように、ガラスの結晶化が促進されるが、酸化ジルコニウムおよび酸化マンガンの双方が添加されると、このようなガラスの結晶化の促進が、基板の内部で一様に起こるのではなく、基板の表面付近でより起こりやすくなる。そのため、基板の表面付近では、熱膨張係数が内部より小さくなり、この表面付近と内部とでの熱膨張係数差によって、表面付近では圧縮応力が作用する状態がもたらされ、その結果、機械的強度が向上するものと推測される。

[0035] 前述したように、この発明に係るガラスセラミック組成物は 1000°C 以下の温度で焼成可能であるので、これを用いてガラスセラミック基板を構成すれば、そこに備える配線導体の主成分として銅または銀を用いることができ、高周波用途に適したセラミック基板とすることができる。

[0036] また、この発明に係るガラスセラミック組成物によれば、そこに含まれるホウケイ酸ガラスに、添加成分として、酸化カルシウムおよび酸化ストロンチウムの少なくとも一方を含んでいるので、これを焼成して得られたガラスセラミック焼結体の電氣的絶縁信頼性を向上させることができる。この絶縁信頼性の向上のメカニズムについては、正確には把握されていないが、次のようなものであると推定できる。

[0037] この発明に係るガラスセラミック組成物を焼成して得られた焼結体は、基本的には、第1のセラミックによる Mg_2SiO_4 結晶相と、ホウケイ酸ガラスによる $\text{Mg}-\text{Si}-\text{B}-\text{Zn}-\text{Li}$ 系ガラス相とからなっており、さらに、 $\text{Mg}-\text{Si}-\text{B}-\text{Zn}-\text{Li}$ 系ガラス相に $\text{Li}_2(\text{Mg}, \text{Zn})\text{SiO}_4$ 結晶相が析出した微細構造を有している。ここで、たとえば第2のセラミックとして TiO_2 を含んでいる場合は、さらに MgTiO_3 や MgTi_2O_5 の結晶相が析出しており、この MgTi_2O_5 のような AB_2O_5 型の結晶相が絶縁信頼性を低下させる大きな原因となっているようである。そこで、ガラス相に Ca および／または Sr を予め加えておくと、これらが TiO_2 と反応して、 CaTiO_3 、 SrTiO_3 のような ABO_3 型結晶相を作り、 AB_2O_5 型の結晶相が作られにくくなる。すなわち、 CaTiO_3 、 SrTiO_3 のような

ABO_3 型の結晶相が、 $MgTi_2O_5$ のような AB_2O_5 型の結晶相に優先して析出するため、結果として、 $MgTi_2O_5$ のような AB_2O_5 型の結晶相の析出を抑制し、絶縁信頼性の低下を抑制する。

[0038] このようなことから、この発明に係るガラスセラミック組成物を用いて積層型のガラスセラミック基板を構成すれば、そこに備えるガラスセラミック層の薄層化をより図ることができる。

[0039] この発明に係るガラスセラミック組成物では、ホウケイ酸ガラスの含有量を20重量%以下と減らすことができる。ホウケイ酸ガラスはコストが比較的高いものであるので、このように、ホウケイ酸ガラスの含有量を減らすことができれば、コスト的に有利である。また、ホウケイ酸ガラスの含有量が減ることにより、添加物としての第2のセラミックとガラスとの反応の制御が行ないやすくなり、添加物による共振周波数の温度係数（ τ_f ）の制御が容易になる。

[0040] 次に、この発明に係る積層型ガラスセラミック基板によれば、剥がれ、クラック、ポアなどの欠陥の発生を抑制することができる。これには、低誘電率層を構成する、この発明に係るガラスセラミック組成物に酸化ジルコニウムおよび酸化マンガンの少なくとも一方が添加されていることが大いに寄与していると推測される。

[0041] すなわち、酸化ジルコニウムおよび酸化マンガンのいずれもが添加されない場合には、フォルステライトを主成分とするガラスセラミック組成物中のガラス成分が高誘電率層側へ拡散しやすくなり、高誘電率層側の組成中のジルコン酸塩を分解させてしまう。その結果、低誘電率層と高誘電率層との間での熱膨張係数差を大きくしてしまい、共焼結体には欠陥が発生しやすくなる。これに対して、酸化ジルコニウムおよび酸化マンガンの少なくとも一方が添加されると、ガラスの結晶化が促進され、それによって流動しにくくなり、上述したようなガラス成分の拡散が抑制されるため、高誘電率層側でのジルコン酸塩の分解は少なくなり、その結果、低誘電率層と高誘電率層との間での線膨張係数差が小さくなり、欠陥の発生が抑制された良好な共焼結体

が得られるようになる。

- [0042] この発明に係る積層型ガラスセラミック基板に備える高誘電率層においても、酸化ジルコニウムおよび／または酸化マンガン在所定量含んでいると、共焼成時に生じ得る反りを低減することができる。

図面の簡単な説明

- [0043] [図1] この発明に係るガラスセラミック組成物を用いて構成される積層型ガラスセラミック基板2を備えるセラミック多層モジュール1を示す断面図である。
- [図2] 図1に示したセラミック多層モジュール1を分解して示す斜視図である。
- [図3] この発明に係るガラスセラミック組成物を用いて構成される積層型ガラスセラミック基板23を備えるLCフィルタ21の外観を示す斜視図である。
- [図4] 図3に示したLCフィルタ21が与える等価回路図である。
- [図5] 図3に示したLCフィルタ21を製造するにあたって焼成工程に付される中間製品としての生の積層体22を分解して示す斜視図である。
- [図6] 実験例4において作製した第1の電気特性評価用共焼結体71を示すもので、(a)は内部構造を示す正面図であり、(b)は内部構造を示す平面図である。
- [図7] 実験例4において作製した第2の電気特性評価用共焼結体72を示すもので、(a)は内部構造を示す正面図であり、(b)は内部構造を示す平面図である。
- [図8] 実験例4において作製した構造欠陥評価用共焼結体81の外観を示す斜視図である。
- [図9] 実験例6において作製した第1の抗折強度評価用共焼結体85の積層構造を示す断面図である。
- [図10] 実験例6において作製した第2の抗折強度評価用共焼結体86の積層構造を示す断面図である。

[図11]実験例7において作製した反り量評価用共焼結体91の外観を示す斜視図である。

[図12]図11に示した反り量評価用共焼結体91の側面図であり、反り量測定方法を説明するためのものである。

発明を実施するための形態

[0044] この発明に係るガラスセラミック組成物は、フォルステライト (Mg_2SiO_4) を主成分とする第1のセラミックを含むとともに、添加物として、チタン酸ストロンチウム (SrTiO_3) および酸化チタン (TiO_2) の少なくとも一方を主成分とする第2のセラミックと、ジルコン酸バリウム (BaZrO_3) を主成分とする第3のセラミックと、酸化ジルコニウム (ZrO_2) および／または酸化マンガン (MnO) を主成分とする第4のセラミックとを含み、さらにホウケイ酸ガラスを含む。

[0045] ホウケイ酸ガラスは、リチウムを Li_2O 換算で3～15重量%、マグネシウムを MgO 換算で20～50重量%、ホウ素を B_2O_3 換算で15～30重量%、ケイ素を SiO_2 換算で10～35重量%、亜鉛を ZnO 換算で6～20重量%、および、アルミニウムを Al_2O_3 換算で0～15重量%含んでいる。このホウケイ酸ガラスは、特に、 $\text{Li}_2(\text{Mg}, \text{Zn})\text{SiO}_4$ 結晶相を析出し得る組成であることが、焼結体において、より高いQ値およびより高い信頼性（耐湿性）を実現し得る点で好ましい。

[0046] ホウケイ酸ガラスに含まれるリチウムは、 $\text{Li}_2(\text{Mg}, \text{Zn})\text{SiO}_4$ の構成成分となるもので、ガラスセラミック組成物の焼結温度を下げるように作用する。ホウケイ酸ガラスにおいて、リチウムの含有量を Li_2O 換算で3～15重量%に限定したのは、3重量%未満であると、1000℃以下の温度での緻密化が不可能であり、焼結体において、 $\text{Li}_2(\text{Mg}, \text{Zn})\text{SiO}_4$ 結晶相が析出せず、また、Q値が低くなり、他方、15重量%を超えると、焼結体において、 $\text{Li}_2(\text{Mg}, \text{Zn})\text{SiO}_4$ 結晶相が析出せず、Q値が低く、耐めっき液性および絶縁信頼性も低くなるためである。リチウムの含有量に関して、 Li_2O 換算で4～10重量%であることがより好ましく、これ

によって、焼結体のQ値をより高くすることができる。

[0047] 次に、ホウケイ酸ガラスに含まれるマグネシウムは、 $\text{Li}_2(\text{Mg}, \text{Zn})\text{SiO}_4$ 結晶相の構成成分となるもので、ガラス作製時の熔融温度を下げるように作用する。ホウケイ酸ガラスにおいて、マグネシウムの含有量をMgO換算で20～50重量%に限定したのは、20重量%未満であると、焼結体において、 $\text{Li}_2(\text{Mg}, \text{Zn})\text{SiO}_4$ 結晶相が析出せず、Q値が低くなり、他方、50重量%を超えると、ガラスが失透してしまうためである。

[0048] ここで、上記「失透」とは、ガラスの一部が結晶化してしまうことである。ある特定のガラス組成の場合、原料粉末の熔融から急冷に至る時点で結晶化しやすいため、「失透」するが、析出する結晶の量は、冷却条件等に依存するため、安定しない。よって、ガラスセラミック組成物の焼結性やガラスセラミック焼結体の誘電特性に影響が出ることがある。また、ガラスセラミックでは、結晶化直前のガラスの粘度の低下を利用して、焼結させることもある。この場合も、ガラスの一部が結晶化し、かつ、その量が不安定であれば、ガラスセラミック組成物の焼結性やガラスセラミック焼結体の誘電特性に影響が出ると考えられ、結晶化が著しいと、ガラスセラミック組成物が焼結しないこともあり得る。

[0049] マグネシウムの含有量は、より好ましくは、MgO換算で30～45重量%とされる。これによって、焼結体のQ値をより高くすることができる。

[0050] ホウケイ酸ガラスにおいて、ホウ素の含有量を B_2O_3 換算で15～30重量%に限定したのは、15重量%未満であると、ガラス化が困難となり、他方、30重量%を超えると、焼結体において、耐湿性が低下し、結晶化度も低くなり、Q値が低くなり、耐めっき液性および絶縁信頼性も低くなるためである。

[0051] ここで、上記「ガラス化が困難」とは、網目形成酸化物(SiO_2 、 B_2O_3 のようなもの)の含有量が少ないため、アモルファス状(ガラス状)にならないという意味である。網目形成酸化物が少ないと、単なる仮焼物になる。

[0052] ホウ素の含有量は、より好ましくは、 B_2O_3 換算で15～25重量%とさ

れる。これによって、焼結体において、Q値がより高くなり、また、 SrTiO_3 および TiO_2 との反応性が低くなる。

[0053] ホウケイ酸ガラスに含まれるケイ素は、 $\text{Li}_2(\text{Mg}, \text{Zn})\text{SiO}_4$ 結晶相の構成成分となるものである。ホウケイ酸ガラスにおいて、ケイ素の含有量を SiO_2 換算で10～35重量%に限定したのは、10重量%未満であると、ガラスが失透してしまうこともあり、他方、35重量%を超えると、1000℃以下の温度では焼結が困難になるためである。ケイ素の含有量は、より好ましくは、 SiO_2 に換算して15～30重量%とされる。これによって、焼結体のQ値をより高くすることができる。

[0054] より好ましくは、ホウケイ酸ガラスに含まれるケイ素の含有量は、より限定的に、 SiO_2 換算で23.5～26.5重量%とされる。これによって、この発明に係るガラスセラミック組成物をコンデンサのような静電容量形成素子において用いた場合の、負荷試験前後での容量変動率を絶対値で0.5%以下に抑えることができる。なお、容量変動率は、次の式によって表わされるものである。

[0055] 容量変動率 [%] = $\{ (C_1 - C_0) / C_0 \} \times 100$

ただし、 C_0 は、試験前の容量であり、 C_1 は試験後の容量である。また、上記の0.5%以下といった容量変動率を求めた負荷試験は、温度120℃、相対湿度95%、および15VのDC電圧印加の条件を100時間付与する加速試験である。

[0056] ホウケイ酸ガラス中のケイ素の含有量の範囲を20～26.5重量%と上述のより限定的な範囲より広げても、第1のセラミックと第2のセラミックと第3のセラミックと第4のセラミックとホウケイ酸ガラスとの合計100重量部に対して、別に、ケイ素を SiO_2 換算で1重量部以下添加することにより、上記と同様の効果が奏される。

[0057] このように、コンデンサの容量変動率を絶対値で0.5%以下に抑えることができると、静電容量形成素子がフィルタを構成するために用いられた場合、容量変動によるフィルタ特性の変動を低減することができる。なお、容

量変動率が絶対値で0.5%を超えると、容量変動によるフィルタ特性の変動は許容できないレベルにまで達し、好ましくない。

[0058] ホウケイ酸ガラスに含まれる亜鉛は、 $\text{Li}_2(\text{Mg}, \text{Zn})\text{SiO}_4$ 結晶相の構成成分となるもので、焼結体のQ値を上げる効果がある。ホウケイ酸ガラスにおいて、亜鉛の含有量をZnO換算で6~20重量%に限定したのは、6重量%未満であると、焼結体において、亜鉛が $\text{Li}_2(\text{Mg}, \text{Zn})\text{SiO}_4$ にならず、Q値の低下や耐めっき液性の低下、さらには絶縁信頼性の低下を招くことがあり、他方、20重量%を超えると、焼結体の耐めっき液性および絶縁信頼性が低くなるためである。

[0059] この発明に係るガラスセラミック組成物において、ホウケイ酸ガラスは、3~20重量%含むようにされる。

[0060] 上述のように、ホウケイ酸ガラスが3重量%以上含むとされたのは、3重量%未満であると、1000℃以下の温度では緻密化しなくなることがあるからである。他方、ホウケイ酸ガラスの含有量が20重量%以下とされたのは、20重量%を超えると、コストの高いガラス量が増えて、コスト的に不利になるからである。また、ガラス量が増えると、前述した結晶相の割合が相対的に減少する傾向にあり、得られた焼結体のQ値が低くなることがある。

[0061] 言い換えると、ホウケイ酸ガラスの含有量は、3重量%以上であれば、より少ない方が好ましく、20重量%以下の、たとえば15重量%以下でも十分である。このように、ホウケイ酸ガラスの含有量が減ると、添加物としての第2のセラミックとガラスとの反応の制御が行ないやすくなり、添加物による共振周波数の温度特性の調整をより容易に行なえるようになる。

[0062] この発明に係るガラスセラミック組成物に含まれるホウケイ酸ガラスには、電氣的絶縁信頼性向上のため、酸化カルシウムおよび酸化ストロンチウムの少なくとも一方からなる添加成分が添加されている。

[0063] 上記添加成分の含有率を当該ホウケイ酸ガラスに占める割合で表したとき、添加成分の含有率の上限は、酸化カルシウムの場合にはCaO換算で15

重量%であり、酸化ストロンチウムの場合にはS r O換算で25重量%である。添加成分としての酸化カルシウムの含有率がC a O換算で15重量%以下とされたのは、これを超えると、絶縁信頼性およびQ値が低くなるためである。また、添加成分としての酸化ストロンチウムの含有率が、S r O換算で25重量%以下とされたのは、これを超えると、Q値が低くなることからである。

[0064] なお、添加成分としての酸化カルシウムおよび酸化ストロンチウムは、これらを複合的に添加することにより、絶縁信頼性の向上に対してより大きい効果を得ることができる。

[0065] 添加成分の含有率の下限は、酸化カルシウムおよび酸化ストロンチウムを、それぞれ、C a OおよびS r Oに換算して、合計で2重量%であることが好ましい。添加成分の含有率が2重量%以上であることが好ましいとされたのは、これ未満では絶縁信頼性向上の効果が実質的に得られないためである。

[0066] この発明に係るガラスセラミック組成物において、第1のセラミックを55重量%以上含むことが好ましく、第2のセラミックについては、チタン酸ストロンチウムを主成分とする場合には3重量%以上かつ13重量%以下含むようにされ、酸化チタンを主成分とする場合には0.3重量%以上かつ10重量%以下含むようにされる。

[0067] 第1のセラミックの主成分となるフォルステライトは、 $-60 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ の τ_f を有する。一方、第2のセラミックの主成分となるS r T i O₃は、 $+1700 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ の τ_f 、同じくT i O₂は、 $+450 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ の τ_f を有する。また、ホウケイ酸ガラスは、負の τ_f を有する。これらを用いて、 $\pm 30 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以内の τ_f を得るために上記の調合が好ましい。

[0068] 第1のセラミックの主成分となるフォルステライトは、M g OとS i O₂とのモル比が、M g O/S i O₂比で、1.92~2.04のものであることが好ましい。M g O/S i O₂比が1.92未満または2.04を超えると、焼結体の化学的安定性が劣化することがあるからである。また、第1のセラミ

ックは、フォルステライト (Mg_2SiO_4) を主結晶相とするものであるが、その他には結晶相が存在しないか、あるいは、その他の結晶相として、 SiO_2 (クォーツ)、 MgO および MgSiO_3 (ステアタイト) の少なくとも 1 種を微量に含有してもよい。

[0069] 第 1 のセラミックの中心粒径 D_{50} は $1\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。この中心粒径 D_{50} が $1\ \mu\text{m}$ を超えると、ホウケイ酸ガラスの含有量が 3 ~ 20 重量% の範囲で緻密化しなくなることがあるからである。

[0070] 添加物としての第 2 のセラミックは、焼結体における共振周波数の温度特性を調整するように作用するものであるが、第 2 のセラミックが SrTiO_3 を主成分とする場合には、その含有量が 3 重量% 以上であるとき、また、第 2 のセラミックが TiO_2 を主成分とする場合には、その含有量が 0.3 重量% 以上であるとき、この作用が十分に発揮される。

[0071] また、第 2 のセラミックが SrTiO_3 を主成分とする場合には、その含有量は 13 重量% 以下とされる。13 重量% を超えて含まれると、焼結体において、 Q 値が低くなることがあり、また、比誘電率が高くなり、高周波帯における伝送速度に影響を及ぼすからである。また、第 2 のセラミックが TiO_2 を主成分とする場合、その含有量は 30 重量% 以下とされる。30 重量% を超えると、焼結体において、比誘電率が高くなり、高周波帯における伝送速度に影響を及ぼすためである。また、 TiO_2 は結晶化度を上げる効果があるが、この効果を十分に発揮させるためには、前述したように、0.3 重量% 以上含むようにされる。

[0072] また、第 2 のセラミックには、前述のように、共振周波数の温度特性の制御という役割があるが、このような役割に加えて、同等の τ_f に制御する場合、 SrTiO_3 を用いた場合の方が、 TiO_2 を用いた場合よりも、比誘電率を低くすることができる。 TiO_2 については、ガラスの結晶化促進（すなわち、焼結体の高 Q 化および耐湿性向上）に対する寄与度が大きくなる。

[0073] そして、 SrTiO_3 と TiO_2 との組み合わせを選択した場合、その他の特性を大きく劣化させることなく、焼結体の低誘電率化やガラスの結晶化促

進を図るためには、その配合量を、ガラスセラミック組成物全体に対して、 SrTiO_3 系セラミックについては6～10重量%とし、 TiO_2 系セラミックについては0.3～3重量%とすることが好ましい。

[0074] SrTiO_3 系セラミックが6重量%未満であると、焼結体の共振周波数の温度係数がマイナス側に大きくなってしまう傾向がある。他方、 SrTiO_3 系セラミックが10重量%を超えると、焼結体のQ値が低くなってしまいう傾向がある。また、 TiO_2 系セラミックが0.3重量%未満であると、結晶相が析出しにくくなる傾向があり、他方、3重量%を超えると、焼結体の共振周波数の温度係数がプラス側に大きくなる傾向がある。

[0075] また、第2のセラミックが、チタン酸ストロンチウムを主成分とする場合には、チタン酸ストロンチウムは、 SrO と TiO_2 とのモル比が、 SrO/TiO_2 比で、0.92～1.05のものであることが好ましい。

[0076] SrO/TiO_2 比が1.05を超えると、未反応の SrO が炭酸塩等の形で残留することがあり、Q値の低下を招いたり、ガラス成分と反応して耐湿性を低下させたりすることがある。また、 Sr_2TiO_4 等の結晶相が析出することもある。 Sr_2TiO_4 等が析出すると、これの誘電率の温度係数(TCC)の絶対値は、 SrTiO_3 と比較すると、小さいため、系全体のTCCを調整するためには、添加量が増加してしまい、Q値が低下することがある。

[0077] 他方、 SrO/TiO_2 比が0.92未満であると、 SrTiO_3 と TiO_2 とが析出することがある。この発明では、 TiO_2 を別途添加することがあるため、 SrTiO_3 および TiO_2 の各添加量を調整すれば、電気的特性上、何ら問題はないが、製造工程上、その都度、 SrTiO_3 および TiO_2 の各添加量を調整することは、管理が煩雑になり、コストアップになることがある。

[0078] 上述の場合、チタン酸ストロンチウムを主成分とするセラミックは、チタン酸ストロンチウム以外の不純物量が1重量%以下であることがより好ましい。不純物としては、原料の段階で混入しているもの、あるいは製造工程の

途中で混入するものがある。例としては、 Nb_2O_5 、 Fe_2O_3 、 Na_2O 等が挙げられる。これらの不純物は、単独でも総量でも1重量%を超えると、Q値が低下することがある。

[0079] また、チタン酸ストロンチウムを主成分とするセラミック粉末の比表面積は、 $1.5 \sim 7.5 \text{ m}^2/\text{g}$ であることがより好ましい。比表面積が $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると、焼結し難くなることがあり、他方、 $7.5 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、ガラスとの反応性が高くなり、Q値が低下することがあるからである。

[0080] また、チタン酸ストロンチウムを主成分とするセラミックは、当該セラミックの SrTiO_3 (222) 面に対するX線回折ピークの積分強度が1000以上であることがより好ましい。積分強度が1000未満であると、 SrTiO_3 の結晶性があまり高くなく、ガラスとの反応性が高くなり、Q値が低下することがあるからである。

[0081] 以上のようなガラスセラミック組成物は、 1000°C 以下の温度で焼成することができ、それによって得られたガラスセラミック焼結体は、 Mg_2SiO_4 結晶相を主相とし、 $\text{Li}_2(\text{Mg}, \text{Zn})\text{SiO}_4$ 結晶相を副相として析出しているものであり、セラミック基板を構成するため、有利に用いられる。

[0082] この発明に係るガラスセラミック組成物において、ジルコン酸バリウムを主成分とする第3のセラミックは4重量%以上かつ8重量%以下含むようにされる。ジルコン酸バリウムは、高いQ値および安定した共振周波数の温度係数 (τ_f) を維持したまま、当該ガラスセラミック組成物を静電容量形成素子において用いた場合の、負荷試験前後での容量変動率を低く抑えることができる。

[0083] この容量変動率の抑制効果は、前述したホウケイ酸ガラス中のケイ素の含有量の範囲を $23.5 \sim 26.5$ 重量%に限定する場合よりも高い。より具体的には、前述した負荷試験の場合よりも過酷な条件である、温度 150°C 、相対湿度95%、および200VのDC電圧印加の条件を100時間付与する負荷試験であっても、その前後での容量変動率を絶対値で0.3%以下

に抑えることができる。

- [0084] 上述のように、第3のセラミックをさらに含んでいると、ホウケイ酸ガラスの含有量を減らしても、十分に焼結したガラスセラミック焼結体を得ることが可能になるので、第1のセラミックの含有量を相対的に増やすことができ、その結果、10000GHz以上のQ値を確実に得ることができるとともに、 $\pm 30 \text{ ppm} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ 以内の共振周波数の温度係数 (τ_f) を確実に得ることができる。
- [0085] この発明に係るガラスセラミック組成物において、酸化ジルコニウムおよび／または酸化マンガンの主成分とする第4のセラミックは、酸化ジルコニウムを主成分とする場合には5重量%以上かつ20重量%以下含むようにされ、酸化マンガンの主成分とする場合には1重量%以上かつ9重量%以下含むようにされる。酸化ジルコニウムおよび酸化マンガンは、ガラスセラミック組成物を焼成して得られた焼結体のQ値を高め、かつ耐めっき液性を高めるように作用する。これは、酸化ジルコニウムおよび酸化マンガンの少なくとも一方の添加によって、ガラスの結晶化が促進されるためであると推測される。
- [0086] 酸化ジルコニウムの含有量が5重量%未満であったり、酸化マンガンの含有量が1重量%未満であったりするとき、上述した作用効果が十分に得られず、他方、酸化ジルコニウムの含有量が20重量%を超えたり、酸化マンガンの含有量が9重量%を超えたりすると、焼結体の比誘電率を不所望に高めてしまう。
- [0087] 第4のセラミックの主成分として、酸化ジルコニウムおよび酸化マンガンの双方を含んでいてもよい。この場合には、上述したガラスの結晶化の促進の効果に加えて、ガラスセラミック基板の機械的強度を向上させるという効果が奏される。
- [0088] 図1は、この発明に係るガラスセラミック組成物を用いて構成されるセラミック多層モジュール1を示す断面図であり、図2は、図1に示したセラミック多層モジュール1を分解して示す斜視図である。

- [0089] セラミック多層モジュール 1 は、積層型ガラスセラミック基板 2 を備えている。積層型ガラスセラミック基板 2 は、積層された複数の低誘電率層 3 および積層された複数の高誘電率層 4 を備える複合構造を有しており、複数の低誘電率層 3 は、複数の高誘電率層 4 を挟むように位置している。
- [0090] 低誘電率層 3 は、この発明に係るガラスセラミック組成物を焼成して得られるガラスセラミック焼結体から構成されるもので、たとえば 10 以下といった比較的低い比誘電率を有している。
- [0091] 他方、高誘電率層 4 は、後述する組成を有していて、その比誘電率は 15 以上、好ましくは 25 以上とされる。
- [0092] 積層型ガラスセラミック基板 2 は、種々の配線導体を備えている。配線導体としては、典型的には、層 3 および 4 間の特定の界面に沿って形成される内部導体膜 6、層 3 および 4 の特定のものを貫通するように延びるビアホール導体 7、および積層型ガラスセラミック基板 2 の外表面上に形成される外部導体膜 8 がある。
- [0093] 上述の内部導体膜 6 のうち、高誘電率層 4 に関連して設けられるもののいくつかは、静電容量を与えるように配置され、それによってコンデンサ素子を構成している。
- [0094] 積層型ガラスセラミック基板 2 の上面には、複数の電子部品 9 ~ 17 が搭載されている。図示された電子部品 9 ~ 17 のうち、たとえば、電子部品 9 はダイオードであり、電子部品 11 は積層セラミックコンデンサであり、電子部品 16 は半導体 IC である。これら電子部品 9 ~ 17 は、積層型ガラスセラミック基板 2 の上面に形成された外部導体膜 8 の特定のものに電氣的に接続されながら、積層型ガラスセラミック基板 2 の内部に形成された配線導体とともに、セラミック多層モジュール 1 にとって必要な回路を構成している。
- [0095] 積層型ガラスセラミック基板 2 の上面には、電子部品 9 ~ 17 をシールドするための導電性キャップ 18 が固定されている。導電性キャップ 18 は、前述したビアホール導体 7 の特定のものに電氣的に接続されている。

- [0096] また、セラミック多層モジュール 1 は、積層型ガラスセラミック基板 2 の下面上に形成された外部導体膜 8 の特定のものを接続用端子として、図示しないマザーボード上に実装される。
- [0097] セラミック多層モジュール 1 は、周知のセラミック積層一体焼成技術を用いて製造することができる。
- [0098] すなわち、まず、低誘電率層 3 のための低誘電率セラミックグリーンシートが作製される。より具体的には、この発明に係る低誘電率ガラスセラミック組成物（すなわち、原料組成物）に、バインダ樹脂および溶剤からなる有機ビヒクルを添加し、セラミックスラリーを得る。このセラミックスラリーを、ドクターブレード法によってシート状に成形し、乾燥した後、所定の寸法に打ち抜くことによって、低誘電率セラミックグリーンシートを得る。そして、この低誘電率セラミックグリーンシートに、配線導体を形成するため、銅または銀を主成分とする導電性ペーストを、所望のパターンをもって付与する。
- [0099] 他方、高誘電率層 4 のための高誘電率ガラスセラミック組成物を含む高誘電率セラミックグリーンシートが作製される。より具体的には、高誘電率ガラスセラミック組成物として、ジルコン酸ストロンチウムを主成分とする第 5 のセラミックと、チタン酸ストロンチウムを主成分とする第 6 のセラミックと、フォルステライトを主成分とする第 7 のセラミックと、ホウケイ酸ガラスとを含む、ガラスセラミック組成物が用意される。高誘電率ガラスセラミック組成物は、さらに、酸化ジルコニウムおよび／または酸化マンガンを含んでいてもよい。ここで、酸化ジルコニウムは、含有率が 5 重量%以上かつ 20 重量%以下に選ばれ、酸化マンガンは、含有率が 1 重量%以上かつ 9 重量%以下に選ばれる。
- [0100] 上述のホウケイ酸ガラスの含有率は、1 重量%以上かつ 12 重量%以下である。また、ホウケイ酸ガラスは、リチウムを Li_2O 換算で 3～15 重量%、マグネシウムを MgO 換算で 20～50 重量%、ホウ素を B_2O_3 換算で 15～30 重量%、ケイ素を SiO_2 換算で 10～35 重量%、および、亜鉛を

ZnO換算で6～20重量%含むとともに、酸化カルシウムおよび酸化ストロンチウムの少なくとも一方からなる添加成分をさらに含み、添加成分の含有率を当該ホウケイ酸ガラスに占める割合で表したとき、添加成分の含有率の上限は、酸化カルシウムの場合にはCaO換算で15重量%であり、酸化ストロンチウムの場合にはSrO換算で25重量%である。

[0101] 次に、上記の高誘電率ガラスセラミック組成物に、バインダ樹脂および溶剤からなる有機ビヒクルを添加し、セラミックスラリーを得る。このセラミックスラリーを、ドクターブレード法によってシート状に成形し、乾燥した後、所定の寸法に打ち抜くことによって、高誘電率セラミックグリーンシートを得る。そして、この高誘電率セラミックグリーンシートに、配線導体を形成するため、銅または銀を主成分とする導電性ペーストを、所望のパターンをもって付与する。

[0102] 次に、上述のようにして得られた低誘電率セラミックグリーンシートおよび高誘電率セラミックグリーンシートを、それぞれ、所定の順序で所定の枚数積層し、次いで、厚み方向に加圧する。

[0103] 次に、上述のようにして得られた生の積層体を1000℃以下、たとえば800～1000℃の温度で焼成することにより、積層型ガラスセラミック基板2を得ることができる。ここで、焼成は、配線導体が銅を主成分とする場合、窒素雰囲気等の非酸化性雰囲気中で実施され、銀を主成分とする場合には、大気等の酸化性雰囲気中で実施される。

[0104] 次に、積層型ガラスセラミック基板2の表面に、はんだ付け等を適用して、電子部品9～17を搭載し、導電性キャップ18を取り付けることによって、セラミック多層モジュール1が完成される。

[0105] 以上のようなセラミック多層モジュール1によれば、積層型ガラスセラミック基板2に備える低誘電率層3が、この発明に係るガラスセラミック組成物を用いて構成されており、さらに、配線導体6～8が銅または銀等の比抵抗の小さい金属を主成分として形成されているので、低誘電率層3の比誘電率が低く、共振周波数の温度特性にも優れ、Q値も高く、それゆえ、高周波

用途に適し、かつ信頼性に優れたセラミック多層モジュール 1 を得ることができる。また、セラミック多層モジュール 1 の絶縁信頼性を優れたものとすることができる。さらに、積層型ガラスセラミック基板 2 の耐めつき性を高めることができる。

[0106] また、上述した多層モジュール 1 に備える積層型ガラスセラミック基板 2 によれば、低誘電率層 3 を構成するガラスセラミック組成物に酸化ジルコニウムおよび／または酸化マンガンが添加されているので、低誘電率層 3 と高誘電率層 4 との間での線膨張係数差を小さくすることができ、よって、剥がれ、クラック、ポアなどの欠陥の発生を抑制することができる。

[0107] 上述の低誘電率層 3 と高誘電率層 4 との間での線膨張係数差は、焼成後において、積層型ガラスセラミック基板 2 の反りをもたらすものであるが、低誘電率層 3 を構成するガラスセラミック組成物だけでなく、高誘電率層 4 を構成するガラスセラミック組成物にも酸化ジルコニウムおよび／または酸化マンガンが添加されると、反りをより低減することができる。

[0108] 図 3 ないし図 5 は、この発明に係るガラスセラミック組成物を用いて構成される LC フィルタ 21 を説明するためのものである。ここで、図 3 は、LC フィルタ 21 の外観を示す斜視図であり、図 4 は、LC フィルタ 21 が与える等価回路図であり、図 5 は、LC フィルタを製造するにあたって焼成工程に付される中間製品としての生の積層体 22 を分解して示す斜視図である。

[0109] LC フィルタ 21 は、図 3 に示すように、複数の積層されたガラスセラミック層をもって構成される積層型ガラスセラミック基板 23 を備え、この積層型ガラスセラミック基板 23 の外表面上であって、各端部には、端子電極 24 および 25 が設けられ、各側面の中間部には、端子電極 26 および 27 が設けられている。

[0110] LC フィルタ 21 は、図 4 に示すように、端子電極 24 および 25 の間に直列接続された 2 つのインダクタンス L1 および L2 を構成し、インダクタンス L1 および L2 の接続点と端子電極 26 および 27 との間にキャパシタ

ンスCを構成するものである。

- [0111] 図5を参照して、生の積層体22は、焼成されることによって積層型ガラスセラミック基板23となるべきもので、複数の積層されたセラミックグリーンシート28～40を備えている。なお、セラミックグリーンシートの積層数は図示したものに限定されない。
- [0112] セラミックグリーンシート28～40の各々は、この発明に係るガラスセラミック組成物に、バインダ樹脂および溶剤からなる有機ビヒクルを添加し、これらを混合して得られたセラミックスラリーを、ドクターブレード法によってシート状に成形し、乾燥した後、所定の大きさに打ち抜くことによって得られたものである。
- [0113] また、図4に示すようなインダクタンスL1およびL2ならびにキャパシタンスCを与えるため、セラミックグリーンシート28～40の特定のものに関連して、以下のような態様で配線導体が設けられる。
- [0114] セラミックグリーンシート30には、インダクタンスL1の一部を構成するコイルパターン41が形成されるとともに、このコイルパターン41の一方端から延びる引出しパターン42が形成され、コイルパターン41の他方端には、ビアホール導体43が設けられる。
- [0115] セラミックグリーンシート31には、インダクタンスL1の一部を構成するコイルパターン44が形成されるとともに、その一方端には、ビアホール導体45が設けられる。コイルパターン44の他方端は、前述したビアホール導体43に接続される。
- [0116] セラミックグリーンシート32には、上述のビアホール導体45に接続されるビアホール導体46が設けられる。
- [0117] セラミックグリーンシート33には、キャパシタンスCの一部を構成するコンデンサパターン47が形成されるとともに、コンデンサパターン47から延びる引出しパターン48および49が形成される。また、セラミックグリーンシート33には、前述したビアホール導体46に接続されるビアホール導体50が設けられる。

- [0118] セラミックグリーンシート 3 4 には、キャパシタンス C の一部を構成するコンデンサパターン 5 1 が形成されるとともに、コンデンサパターン 5 1 に接続されるビアホール導体 5 2 が設けられる。コンデンサパターン 5 1 は、前述したビアホール導体 5 0 に接続される。
- [0119] セラミックグリーンシート 3 5 には、キャパシタンス C の一部を構成するコンデンサパターン 5 3 が形成されるとともに、このコンデンサパターン 5 3 から延びる引出しパターン 5 4 および 5 5 が形成される。また、このセラミックグリーンシート 3 5 には、前述したビアホール導体 5 2 に接続されるビアホール導体 5 6 が設けられる。
- [0120] セラミックグリーンシート 3 6 には、上述のビアホール導体 5 6 に接続されるビアホール導体 5 7 が設けられる。
- [0121] セラミックグリーンシート 3 7 には、インダクタンス L 2 の一部を構成するコイルパターン 5 8 が形成されるとともに、その一方端には、ビアホール導体 5 9 が設けられる。コイルパターン 5 8 の他方端は、前述したビアホール導体 5 7 に接続される。
- [0122] セラミックグリーンシート 3 8 には、インダクタンス L 2 の一部を構成するコイルパターン 6 0 が形成されるとともに、このコイルパターン 6 0 の一方端から延びる引出しパターン 6 1 が形成される。コイルパターン 6 0 の他方端は、前述したビアホール導体 5 9 に接続される。
- [0123] 以上のような配線導体としての、コイルパターン 4 1、4 4、5 8 および 6 0、引出しパターン 4 2、4 8、4 9、5 4、5 5 および 6 1、ビアホール導体 4 3、4 5、4 6、5 0、5 2、5 6、5 7 および 5 9、ならびにコンデンサパターン 4 7、5 1 および 5 3 を形成するにあたっては、銅または銀を主成分とする導電性ペーストが用いられ、この導電性ペーストの付与のため、たとえばスクリーン印刷が適用される。
- [0124] 生の積層体 2 2 を得るため、セラミックグリーンシート 2 8 ~ 4 0 を、図 5 に示した順序で積層し、厚み方向に加圧することが行なわれる。
- [0125] その後、生の積層体 2 2 を 1 0 0 0 °C 以下、たとえば 8 0 0 ~ 1 0 0 0 °C

の温度で焼成することにより、図3に示した積層型ガラスセラミック基板23を得ることができる。ここで、焼成は、前述したセラミック多層モジュール1の場合と同様、配線導体が銅を主成分とする場合には、窒素雰囲気等の非酸化性雰囲気中で実施され、銀を主成分とする場合には、大気等の酸化性雰囲気中で実施される。

[0126] 次に、積層型ガラスセラミック基板23の外表面上に、端子電極24～27が形成される。これら端子電極24～27の形成のため、たとえば、銅または銀を主成分とする導電性ペーストの塗布および焼付け、または、蒸着、めっきもしくはスパッタリングなどの薄膜形成法等が適用される。

[0127] 以上のようにして、LCフィルタ21を得ることができる。

[0128] なお、上記説明では、セラミックグリーンシート28～40の各々が、この発明に係る低誘電率のガラスセラミック組成物を用いて作製されとしたが、セラミックグリーンシート28～40のうち、特にキャパシタンスCの構成に直接寄与するセラミックグリーンシート33および34については、前述の図1に示したセラミック多層モジュール1に備える高誘電率層4を構成する高誘電率ガラスセラミック組成物を用いて作製されてもよい。そして、このように、低誘電率ガラスセラミック組成物と高誘電率ガラスセラミック組成物との双方を用いても、積層型ガラスセラミック基板23において、剥がれ、クラック、ポアなどの欠陥の発生を抑制することができる。

[0129] この発明に係るガラスセラミック組成物の用途となるガラスセラミック基板は、図示したようなセラミック多層モジュール1やLCフィルタ21に備えるガラスセラミック基板に限定されるものではない。たとえば、マルチチップモジュール用ガラスセラミック基板、ハイブリッドIC用ガラスセラミック基板などの各種ガラスセラミック基板、あるいはこれらのガラスセラミック基板に電子部品を搭載した様々な複合電子部品、さらには、チップ型積層コンデンサやチップ型積層誘電体アンテナなどの様々なチップ型積層電子部品を構成するガラスセラミック基板に対しても、この発明に係るガラスセラミック組成物を適用することができる。

[0130] 次に、この発明に係るガラスセラミック組成物によって得られる特性を確認するため、ならびに、ガラスセラミック組成物について、この発明の範囲を求めるために実施した実験例について説明する。

[0131] (実験例 1)

まず、ガラスセラミック組成物に含まれるホウケイ酸ガラスとして、表 1 に示すような種々の組成のものを用意した。

[0132] [表1]

ガラス 記号	Li ₂ O (重量%)	MgO (重量%)	CaO (重量%)	SrO (重量%)	B ₂ O ₃ (重量%)	SiO ₂ (重量%)	ZnO (重量%)	備考
G1*	2	30.5	0	15	20	25	7.5	
G2	3	29.5	0	15	20	25	7.5	
G3	15	25	0	10	17.5	25	7.5	
G4*	16	24	0	10	17.5	25	7.5	
G5*	5	17.5	0	20	25	25	7.5	
G6	5	20	0	17.5	25	25	7.5	
G7	5	50	0	5	17.5	15	7.5	
G8	5	50	5	0	17.5	15	7.5	
G9	5	50	3	2	17.5	15	7.5	
G10*	5	52.5	0	2.5	17.5	15	7.5	失透
G11*	5	33.5	0	15	14	25	7.5	失透
G12	5	32.5	0	15	15	25	7.5	
G13	5	27.5	0	10	30	20	7.5	
G14*	5	26.5	0	10	31	20	7.5	
G15*	5	43.5	0	15	20	9	7.5	失透
G16	5	42.5	0	15	20	10	7.5	
G17	5	25	0	10	17.5	35	7.5	
G18*	5	24	0	10	17.5	36	7.5	
G19*	5	30	0	15	20	25	5	
G20	5	29	0	15	20	25	6	
G21	5	27.5	0	5	17.5	25	20	
G22*	5	26.5	0	5	17.5	25	21	
G23*	5	26.5	16	0	20	25	7.5	
G24	5	27.5	15	0	20	25	7.5	
G25	5	25	2.5	15	20	25	7.5	
G26*	5	21.5	0	26	20	20	7.5	
G27	5	20	0	25	17.5	25	7.5	
G28	5	30	10	2.5	20	25	7.5	
G29	5	27.5	0	15	20	25	7.5	

[0133] 表 1 において、「ガラス記号」に * を付したものは、この発明の範囲外の組成を有するガラスである。

[0134] 表 1 に示したガラスのうち、「失透」となったガラス G 1 0、G 1 1 および G 1 5 を除いて、平均粒径 1 ~ 2 μ m になるまで粉碎し、ガラスセラミック組成物のためのホウケイ酸ガラス粉末とした。

[0135] 他方、ガラスセラミック組成物に含まれる第 1 のセラミックとして、平均粒径（中心粒径 D 5 0）0. 8 μ m の Mg₂SiO₄ 粉末を用意し、第 2 のセ

ラミックとして、平均粒径 $1.5 \mu\text{m}$ の SrTiO_3 粉末および平均粒径 $1.0 \mu\text{m}$ の TiO_2 粉末をそれぞれ用意し、第3のセラミックとして、平均粒径 $1.0 \mu\text{m}$ の BaZrO_3 粉末を用意し、第4のセラミックとして、平均粒径 $1.0 \mu\text{m}$ の ZrO_2 粉末を用意した。

[0136] この実験例1は、第4のセラミックとして、上記のように、酸化ジルコニウム (ZrO_2) を用いたことを特徴としている。

[0137] 次に、表2に示した各試料に係るガラスセラミック組成物を得るため、上述した第1のセラミック、ホウケイ酸ガラス、第2のセラミック、第3のセラミックおよび第4のセラミックの各粉末を混合した。

[0138]

[表2]

試料 番号	第1の セラミック量 (重量%)	ホウケイ酸 ガラス		第2の セラミック量(重量%)		第3の セラミック量 (重量%)	第4の セラミック量 (重量%)
		種類	量(重量%)	SrTiO ₃	TiO ₂		
1*	61.0	G1 *	20.0	5.0	1.0	6.0	7.0
2	61.0	G2	20.0	5.0	1.0	6.0	7.0
3	78.0	G3	3.0	5.0	1.0	6.0	7.0
4*	78.0	G4 *	3.0	5.0	1.0	6.0	7.0
5*	71.0	G5 *	10.0	5.0	1.0	6.0	7.0
6	71.0	G6	10.0	5.0	1.0	6.0	7.0
7	71.0	G7	10.0	5.0	1.0	6.0	7.0
8	71.0	G8	10.0	5.0	1.0	6.0	7.0
9	71.0	G9	10.0	5.0	1.0	6.0	7.0
10	66.0	G12	15.0	5.0	1.0	6.0	7.0
11	76.0	G13	5.0	5.0	1.0	6.0	7.0
12*	76.0	G14*	5.0	5.0	1.0	6.0	7.0
13	76.0	G16	5.0	5.0	1.0	6.0	7.0
14	63.5	G17	17.5	5.0	1.0	6.0	7.0
15*	63.5	G18*	17.5	5.0	1.0	6.0	7.0
16*	71.0	G19*	10.0	5.0	1.0	6.0	7.0
17	71.0	G20	10.0	5.0	1.0	6.0	7.0
18	71.0	G21	10.0	5.0	1.0	6.0	7.0
19*	71.0	G22*	10.0	5.0	1.0	6.0	7.0
20*	71.0	G23*	10.0	5.0	1.0	6.0	7.0
21	71.0	G24	10.0	5.0	1.0	6.0	7.0
22	71.0	G25	10.0	5.0	1.0	6.0	7.0
23*	71.0	G26*	10.0	5.0	1.0	6.0	7.0
24	71.0	G27	10.0	5.0	1.0	6.0	7.0
25	71.0	G28	10.0	5.0	1.0	6.0	7.0
26*	79.0	G29	2.0	5.0	1.0	6.0	7.0
27	78.0	G29	3.0	5.0	1.0	6.0	7.0
28	61.0	G29	20.0	5.0	1.0	6.0	7.0
29*	56.0	G29	25.0	5.0	1.0	6.0	7.0
30	72.0	G29	10.0	5.0	0.0	6.0	7.0
31	71.7	G29	10.0	5.0	0.3	6.0	7.0
32	62.0	G29	10.0	5.0	10.0	6.0	7.0
33*	59.0	G29	10.0	5.0	13.0	6.0	7.0
34	76.0	G29	10.0	0.0	1.0	6.0	7.0
35	73.0	G29	10.0	3.0	1.0	6.0	7.0
36	63.0	G29	10.0	13.0	1.0	6.0	7.0
37*	61.0	G29	10.0	15.0	1.0	6.0	7.0
38*	77.0	G29	10.0	5.0	1.0	0.0	7.0
39	73.0	G29	10.0	5.0	1.0	4.0	7.0
40	71.0	G29	10.0	5.0	1.0	6.0	7.0
41	69.0	G29	10.0	5.0	1.0	8.0	7.0
42*	67.0	G29	10.0	5.0	1.0	10.0	7.0
43*	78.0	G29	10.0	5.0	1.0	6.0	0.0
44*	75.0	G29	10.0	5.0	1.0	6.0	3.0
45	73.0	G29	10.0	5.0	1.0	6.0	5.0
46	68.0	G29	10.0	5.0	1.0	6.0	10.0
47	63.0	G29	10.0	5.0	1.0	6.0	15.0
48	58.0	G29	10.0	5.0	1.0	6.0	20.0
49*	53.0	G29	10.0	5.0	1.0	6.0	25.0
50*	79.0	G29	10.0	0.0	0.0	6.0	5.0

[0139] 表2において、試料番号に*を付したものは、この発明の範囲外のガラスセラミック組成物である。

[0140] また、表2において、「第1のセラミック量」、「第2のセラミック量」、「第3のセラミック量」および「第4のセラミック量」の各欄には、それ

ぞれ、第1のセラミックとしての Mg_2SiO_4 粉末の添加量、第2のセラミックとしての $SrTiO_3$ 粉末および TiO_2 粉末の添加量、第3のセラミックとしての $BaZrO_3$ 粉末の添加量、ならびに第4のセラミックとしての ZrO_2 粉末の添加量が示されている。

[0141] また、「ホウケイ酸ガラス」における「種類」の欄には、表1の「ガラス記号」が示され、同じく「量」の欄には、ホウケイ酸ガラス粉末の添加量が示されている。

[0142] 次に、各試料に係るガラスセラミック組成物について、表3に示すように、比誘電率 (ϵ_r)、 Qf 値、共振周波数の温度係数 (τ_f)、絶縁信頼性、容量変動率、および耐めっき性を評価した。

[0143] まず、比誘電率 (ϵ_r) および Qf 値については、次のようにして求めた。各試料に係るガラスセラミック組成物100重量部に対して、バインダとしてのアクリル系樹脂を20重量部および溶剤としてのメチルエチルケトン30重量部加えて、スラリーを作製し、このスラリーをドクターブレード法によって成形し、次いで乾燥することによって、グリーンシートを作製した。このグリーンシートをカットし、積層し、圧着することによって、平面寸法が50mm×50mmであって、厚みが0.6mmの生の積層体を作製した。次に、この生の積層体を1000℃以下の温度で焼成することによって、セラミック基板を得た。このセラミック基板について、測定周波数を約25GHzとして、空洞共振器法により、比誘電率 (ϵ_r) および Qf 値を求めた。

[0144] 絶縁信頼性および容量変動率については、次のようにして求めた。上述のグリーンシートをカットし、その上に内部電極形成のためにCuを主成分とする導電性ペーストを印刷し、これらグリーンシートを積層し、圧着し、1000℃以下の温度で焼成することによって、内部電極間距離が15μmの積層セラミックコンデンサを作製した。得られた積層セラミックコンデンサについて、初期段階と、121℃、100%RH、2気圧、DC200V印加の条件を100時間付与した加速試験後の段階との各々において、絶縁抵

抗測定とLCRメータによる容量測定とを行なった。加速試験後の絶縁抵抗が $\log IR \geq 11$ となった試料を絶縁信頼性が高いものと判断し、表3において「○」で表わし、そうではない試料については、表3において「×」で表わした。また、容量変動率については、初期段階の容量を C_0 、加速試験後の容量を C_1 としたとき、

容量変動率 [%] = { $(C_1 - C_0) / C_0$ } $\times 100$ の式から求めた。

[0145] 耐めっき液性については、次のようにして評価した。上述のグリーンシートをカットし、積層し、圧着することによって、平面寸法が $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ であって、厚みが 0.8 mm の生の積層体を作製した。これを 1000°C 以下の温度で焼成することによって、セラミック基板を得た。このセラミック基板を、酸性の電解Niめっき浴およびアルカリ性の電解Snめっき浴中に連続でそれぞれ24時間浸漬し、浸漬後のセラミック基板を油性赤インクに浸し、その染色具合で表面の侵食性（耐めっき液性）を判断した。セラミック基板に赤インクの染色がなかったものを耐めっき液性に優れていると判断し、表3において「○」で表わし、そうではない試料については、表3において「×」で表わした。

[0146] 共振周波数の温度係数 (τ_f) については、次のようにして求めた。表2に示した各試料に係るガラスセラミック組成物100重量部に対して、バインダとしてのアクリル系樹脂を20重量部、および溶剤としてのメチルエチルケトン30重量部を加えて造粒し、この粉末をプレス成形し、直径 15 mm および厚み 8 mm の円柱状の成形体を得た。そして、成形体を、 1000°C 以下の温度で焼成し、試料となるガラスセラミック焼結体を得た。そして、誘電体共振器法によって、このガラスセラミック焼結体の共振周波数の温度係数 (τ_f) を求めた。

[0147]

[表3]

試料 番号	ε_r	Qf値 (GHz)	τ_f (ppm $\cdot^\circ\text{C}^{-1}$)	絶縁信頼性	容量変動率 (%)	耐めっき液性
1*	未焼結		-	-	-	-
2	8.5	14000	8.1	○	0.28	○
3	8.6	12000	-6	○	0.17	○
4*	8.6	8000	-6	×	1.22	×
5*	9	9500	1	○	0.18	○
6	9	18000	1.4	○	0.18	○
7	8.6	26000	2.9	○	0.07	○
8	8.6	25000	2.7	○	0.07	○
9	8.6	25000	2.8	○	0.06	○
10	8.5	23000	4	○	0.22	○
11	8.6	12000	-4.7	○	0.26	○
12*	8.6	9000	-5	×	0.42	×
13	8.6	18000	-4.3	○	0.30	○
14	8.5	14000	6.1	○	0.30	○
15*	未焼結		-	-	-	-
16*	8.6	10000	0.4	○	0.05	×
17	8.6	15000	0.1	○	0.03	○
18	8.4	13000	2.3	○	0.27	○
19*	8.4	10000	1.6	×	0.37	×
20*	8.6	10000	10.2	○	0.18	×
21	8.6	14000	7.6	○	0.14	○
22	8.6	27000	5.2	○	0.04	○
23*	8.5	10500	9.2	○	0.11	×
24	8.5	18000	8	○	0.09	○
25	8.7	30000	2.9	○	0.04	○
26*	未焼結		-	-	-	-
27	8.7	36000	-6	○	0.04	○
28	8.5	13000	8.1	○	0.30	○
29*	8.5	8000	1.2	○	0.62	×
30	8.4	37000	-4.2	○	0.00	○
31	8.5	36000	-3.2	○	0.01	○
32	9.6	14000	25.8	○	0.27	○
33*	11.2	10000	46	○	0.50	○
34	8.6	36000	-27.2	○	0.02	○
35	8.6	34000	-10.5	○	0.02	○
36	8.5	21000	28.8	○	0.30	○
37*	8.5	21000	34.8	○	0.62	○
38*	7.9	41000	-0.2	○	0.62	○
39	7.9	38000	-0.2	○	0.30	○
40	8.6	34000	-0.1	○	0.02	○
41	9.5	23000	0	○	-0.18	○
42*	10.0	23000	0	○	-0.38	○
43*	8.2	16000	-1.5	○	0.04	×
44*	8.4	20000	-0.9	○	0.04	×
45	8.6	31000	-0.6	○	0.03	○
46	9.2	34000	-0.1	○	0.02	○
47	9.6	34000	1.3	○	-0.01	○
48	9.8	34000	4.3	○	-0.08	○
49*	10.1	34000	5.8	○	-0.13	○
50*	8.6	37000	-34.2	○	0.03	○

[0148] 表3においても、この発明の範囲外の試料番号には、*が付されている。

[0149] 表2および表3に示したこの発明の範囲内の試料は、表2の「ホウケイ酸ガラス」における「種類」の欄を参照すればわかるように、表1に示したこの発明の範囲内のホウケイ酸ガラスを含むとともに、第1のセラミックとし

ての Mg_2SiO_4 粉末と、第2のセラミックとしての SrTiO_3 および TiO_2 の少なくとも一方からなる粉末と、第3のセラミックとしての BaZrO_3 粉末と、第4のセラミックとしての ZrO_2 粉末とを含んでいる。

[0150] そして、この発明の範囲内の試料では、第2のセラミックの含有率は、 SrTiO_3 を主成分とする場合には3重量%以上かつ13重量%以下であり、 TiO_2 酸化チタンを主成分とする場合には0.3重量%以上かつ10重量%以下であり、第3のセラミックの含有率は、4重量%以上かつ8重量%以下であり、第4のセラミックの含有率は、5重量%以上かつ20重量%以下であり、ホウケイ酸ガラスの含有率は、3重量%以上かつ20重量%以下である。

[0151] その結果、この発明の範囲内の試料によれば、1000℃以下の温度での焼成が可能であるとともに、比誘電率(ϵ_r)が低く($\epsilon_r < 10$)、 Qf 値が高く($Qf \geq 10000 \text{ GHz}$)、安定な温度特性を有し($\tau_f \leq \pm 30 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$)、高い信頼性を有し(高絶縁信頼性であり、かつ容量変動率が $\pm 0.3\%$ 以下)、さらに耐めっき液性に優れた、ガラスセラミック焼結体を得ることができる。

[0152] これらに対して、表1に示したガラスG1は、 Li_2O が3重量%未満であり、そのため、これを用いた表2および表3の試料1では、1000℃以下の温度で焼結しなかった。他方、ガラスG4は、 Li_2O が15重量%を超えており、そのため、これを用いた試料4では、 Qf 値が低くなり、絶縁信頼性が劣り、容量変動率が高く、かつ耐めっき液性が劣っていた。

[0153] ガラスG5は、 MgO が20重量%未満であり、そのため、これを用いた試料5では、 Qf 値が低くなった。他方、ガラスG10は、 MgO が50重量%を超えている。そのため、ガラスが一部結晶化する現象すなわち失透が生じた。

[0154] ガラスG11は、 B_2O_3 が15重量%未満であり、失透が生じた。他方、ガラスG14は、 B_2O_3 が30重量%を超えており、そのため、これを用いた試料12では、 Qf 値が低く、絶縁信頼性が劣り、容量変動率が高く、か

つ耐めつき液性が劣っていた。

[0155] ガラスG15は、 SiO_2 が10重量%未満であり、そのため、失透が生じた。他方、ガラスG18は、 SiO_2 が35重量%を超えており、そのため、これを用いた試料15では、1000℃以下の温度で焼結しなかった。

[0156] ガラスG19は、 ZnO が6重量%未満であり、そのため、これを用いた試料16では、耐めつき液性が劣っていた。他方、ガラスG22は、 ZnO が20重量%を超えており、そのため、これを用いた試料19では、絶縁信頼性が劣り、容量変動率が高く、かつ耐めつき液性が劣っていた。

[0157] ガラスG23は、 CaO が15重量%を超えており、そのため、これを用いた試料20では、絶縁信頼性および耐めつき液性が劣っていた。

[0158] ガラスG26は、 SrO が25重量%を超えており、そのため、これを用いた試料23では、耐めつき液性が劣っていた。

[0159] 表1に示したガラスG29は、この発明の範囲内のものであるが、このガラスG29を共通して用いた、表2および表3に示す試料26～50の中で、この発明の範囲外となった試料について検討する。

[0160] 試料26では、表2に示すように、ホウケイ酸ガラスの含有率が3重量%未満であるので、表3に示すように、1000℃以下の温度で焼結しなかった。他方、試料29では、表2に示すように、ホウケイ酸ガラスの含有率が20重量%を超えているので、表3に示すように、容量変動率が高く、かつ耐めつき液性が劣っていた。

[0161] 試料33では、表2に示すように、第2のセラミックとしての TiO_2 の含有率が10重量%を超えているので、表3に示すように、比誘電率(ϵ_r)が高く、共振周波数の温度係数(τ_f)が大きく、かつ容量変動率が高くなった。また、試料37では、表2に示すように、第2のセラミックとしての SrTiO_3 の含有率が13重量%を超えているので、表3に示すように、共振周波数の温度係数(τ_f)が大きく、かつ容量変動率が高くなった。他方、試料50では、表2に示すように、第2のセラミックとしての TiO_2 および SrTiO_3 のいずれをも含まないので、表3に示すように、共振周波数の温度係

数 (τ_f) が大きくなった。

[0162] 試料 38 では、表 2 に示すように、第 3 のセラミックとしての BaZrO_3 の含有率が 4 重量%未満であるので、表 3 に示すように、容量変動率が大きくなった。他方、試料 42 では、表 2 に示すように、第 3 のセラミックとしての BaZrO_3 の含有率が 8 重量%を超えているので、表 3 に示すように、比誘電率 (ϵ_r) が高く、かつ容量変動率が大きくなった。

[0163] 試料 43 および 44 では、表 2 に示すように、第 4 のセラミックとしての ZrO_2 の含有率が 5 重量%未満であるので、表 3 に示すように、耐めっき液性が劣っていた。他方、試料 49 では、表 2 に示すように、第 4 のセラミックとしての ZrO_2 の含有率が 20 重量%を超えているので、比誘電率 (ϵ_r) が高くなった。

[0164] (実験例 2)

この実験例 2 は、第 4 のセラミックとして、実験例 1 で用いた酸化ジルコニウムに代えて、酸化マンガンを用いたことを特徴としている。

[0165] まず、ガラスセラミック組成物に含まれるホウケイ酸ガラスとして、表 1 に示したものをを用いた。

[0166] 他方、ガラスセラミック組成物に含まれる第 1 のセラミックとして、平均粒径 (中心粒径 D_{50}) $0.8 \mu\text{m}$ の Mg_2SiO_4 粉末を用意し、第 2 のセラミックとして、平均粒径 $1.5 \mu\text{m}$ の SrTiO_3 粉末および平均粒径 $1.0 \mu\text{m}$ の TiO_2 粉末をそれぞれ用意し、第 3 のセラミックとして、平均粒径 $1.0 \mu\text{m}$ の BaZrO_3 粉末を用意し、第 4 のセラミックとして、平均粒径 $1.0 \mu\text{m}$ の MnO 粉末を用意した。

[0167] 次に、表 4 に示した各試料に係るガラスセラミック組成物を得るため、上述した第 1 のセラミック、ホウケイ酸ガラス、第 2 のセラミック、第 3 のセラミックおよび第 4 のセラミックの各粉末を混合した。

[0168]

[表4]

試料 番号	第1の セラミック量 (重量%)	ホウケイ酸 ガラス		第2の セラミック量(重量%)		第3の セラミック量 (重量%)	第4の セラミック量 (重量%)
		種類	量(重量%)	SrTiO ₃	TiO ₂		
101*	62.5	G1*	20.0	6.0	0.5	6.0	5.0
102	62.5	G2	20.0	6.0	0.5	6.0	5.0
103	79.5	G3	3.0	6.0	0.5	6.0	5.0
104*	79.5	G4*	3.0	6.0	0.5	6.0	5.0
105*	72.5	G5*	10.0	6.0	0.5	6.0	5.0
106	72.5	G6	10.0	6.0	0.5	6.0	5.0
107	72.5	G7	10.0	6.0	0.5	6.0	5.0
108	72.5	G8	10.0	6.0	0.5	6.0	5.0
109	72.5	G9	10.0	6.0	0.5	6.0	5.0
110	67.5	G12	15.0	6.0	0.5	6.0	5.0
111	77.5	G13	5.0	6.0	0.5	6.0	5.0
112*	77.5	G14*	5.0	6.0	0.5	6.0	5.0
113	77.5	G16	5.0	6.0	0.5	6.0	5.0
114	65.0	G17	17.5	6.0	0.5	6.0	5.0
115*	65.0	G18*	17.5	6.0	0.5	6.0	5.0
116*	72.5	G19*	10.0	6.0	0.5	6.0	5.0
117	72.5	G20	10.0	6.0	0.5	6.0	5.0
118	72.5	G21	10.0	6.0	0.5	6.0	5.0
119*	72.5	G22*	10.0	6.0	0.5	6.0	5.0
120*	72.5	G23*	10.0	6.0	0.5	6.0	5.0
121	72.5	G24	10.0	6.0	0.5	6.0	5.0
122	72.5	G25	10.0	6.0	0.5	6.0	5.0
123*	72.5	G26*	10.0	6.0	0.5	6.0	5.0
124	72.5	G27	10.0	6.0	0.5	6.0	5.0
125	72.5	G28	10.0	6.0	0.5	6.0	5.0
126*	80.5	G29	2.0	6.0	0.5	6.0	5.0
127	79.5	G29	3.0	6.0	0.5	6.0	5.0
128	62.5	G29	20.0	6.0	0.5	6.0	5.0
129*	57.5	G29	25.0	6.0	0.5	6.0	5.0
130	73.0	G29	10.0	6.0	0.0	6.0	5.0
131	72.7	G29	10.0	6.0	0.3	6.0	5.0
132	63.0	G29	10.0	6.0	10.0	6.0	5.0
133*	60.0	G29	10.0	6.0	13.0	6.0	5.0
134	78.5	G29	10.0	0.0	0.5	6.0	5.0
135	75.5	G29	10.0	3.0	0.5	6.0	5.0
136	65.5	G29	10.0	13.0	0.5	6.0	5.0
137*	63.5	G29	10.0	15.0	0.5	6.0	5.0
138*	78.5	G29	10.0	6.0	0.5	0.0	5.0
139	74.5	G29	10.0	6.0	0.5	4.0	5.0
140	72.5	G29	10.0	6.0	0.5	6.0	5.0
141	70.5	G29	10.0	6.0	0.5	8.0	5.0
142*	68.5	G29	10.0	6.0	0.5	10.0	5.0
143*	77.5	G29	10.0	6.0	0.5	6.0	0.0
144*	77.0	G29	10.0	6.0	0.5	6.0	0.5
145	76.5	G29	10.0	6.0	0.5	6.0	1.0
146	74.5	G29	10.0	6.0	0.5	6.0	3.0
147	70.5	G29	10.0	6.0	0.5	6.0	7.0
148	68.5	G29	10.0	6.0	0.5	6.0	9.0
149*	67.5	G29	10.0	6.0	0.5	6.0	10.0
150*	79.0	G29	10.0	0.0	0.0	6.0	5.0

[0169] 表4は、前掲の表2に対応するものであり、表2と同様の要領で表示されている。表4において、試料番号に*を付したものは、この発明の範囲外のガラスセラミック組成物である。

[0170] 次に、各試料に係るガラスセラミック組成物について、実験例1の場合と同様の要領で、表5に示すように、比誘電率(ϵ_r)、Q f 値、共振周波数の

温度係数 (τ_f)、絶縁信頼性、容量変動率、および耐めっき性を評価した。

[0171] [表5]

試料番号	ϵ_r	Qf値 (GHz)	τ_f (ppm·°C ⁻¹)	絶縁信頼性	容量変動率 (%)	耐めっき液性
101*	未焼結		—	—	—	—
102	8.5	11000	8.1	○	0.28	○
103	8.6	10000	-6	○	0.17	○
104*	8.6	6000	-6	×	1.22	×
105*	9	7000	1	○	0.18	○
106	9	14000	1.4	○	0.18	○
107	8.6	21000	2.9	○	0.07	○
108	8.6	21000	2.7	○	0.07	○
109	8.6	21000	2.8	○	0.06	○
110	8.5	19000	4	○	0.22	○
111	8.6	10000	-4.7	○	0.26	○
112*	8.6	6000	-5	×	0.42	×
113	8.6	14000	-4.3	○	0.30	○
114	8.5	11000	6.1	○	0.30	○
115*	未焼結		—	—	—	—
116*	8.6	10000	0.4	○	0.05	×
117	8.6	12000	0.1	○	0.03	○
118	8.4	10000	2.3	○	0.27	○
119*	8.4	7000	1.6	×	0.37	×
120*	8.6	10000	10.2	○	0.18	×
121	8.6	11000	7.6	○	0.14	○
122	8.6	22000	5.2	○	0.04	○
123*	8.5	10000	9.2	○	0.11	×
124	8.5	15000	8	○	0.09	○
125	8.7	25000	2.9	○	0.04	○
126*	未焼結		—	—	—	—
127	8.7	22000	-6	○	0.04	○
128	8.5	10000	8.1	○	0.30	○
129*	8.5	6000	1.2	○	0.62	×
130	8.4	17000	-4.2	○	0.00	○
131	8.5	16000	-3.2	○	0.01	○
132	9.6	11000	25.8	○	0.27	○
133*	11.2	7000	46	○	0.50	○
134	8.6	18000	-27.2	○	0.02	○
135	8.6	17000	-10.5	○	0.02	○
136	8.5	13000	28.8	○	0.30	○
137*	8.5	13000	34.8	○	0.62	○
138*	7.9	20000	-0.2	○	0.62	○
139	7.9	18000	-0.2	○	0.30	○
140	8.6	16000	-0.1	○	0.02	○
141	9.5	14000	0	○	-0.18	○
142*	10.0	13000	0	○	-0.38	×
143*	8.2	20000	-1.5	×	1.20	×
144*	8.4	19000	-0.9	×	0.90	×
145	8.6	18000	-0.6	○	0.03	○
146	9.2	16000	-0.1	○	0.02	○
147	9.6	13000	1.3	○	-0.01	○
148	9.8	10000	4.3	○	-0.08	○
149*	10.1	8000	5.8	○	-0.13	○
150*	8.6	18000	-34.2	○	0.03	○

[0172] 表5においても、この発明の範囲外の試料番号には、*が付されている。

[0173] 表4および表5に示したこの発明の範囲内の試料は、表4の「ホウケイ酸ガラス」における「種類」の欄を参照すればわかるように、表1に示したこの発明の範囲内のホウケイ酸ガラスを含むとともに、第1のセラミックとし

ての Mg_2SiO_4 粉末と、第2のセラミックとしての SrTiO_3 および TiO_2 の少なくとも一方からなる粉末と、第3のセラミックとしての BaZrO_3 粉末と、第4のセラミックとしての MnO 粉末とを含んでいる。

[0174] そして、この発明の範囲内の試料では、第2のセラミックの含有率は、 SrTiO_3 を主成分とする場合には3重量%以上かつ13重量%以下であり、 TiO_2 酸化チタンを主成分とする場合には0.3重量%以上かつ10重量%以下であり、第3のセラミックの含有率は、4重量%以上かつ8重量%以下であり、第4のセラミックとしての MnO の含有率は、1重量%以上かつ9重量%以下であり、ホウケイ酸ガラスの含有率は、3重量%以上かつ20重量%以下である。

[0175] その結果、この発明の範囲内の試料によれば、 1000°C 以下の温度での焼成が可能であるとともに、比誘電率(ϵ_r)が低く($\epsilon_r < 10$)、 Qf 値が高く($Qf \geq 10000\text{GHz}$)、安定な温度特性を有し($\tau_f \leq \pm 30\text{ppm}/^\circ\text{C}$)、高い信頼性を有し(高絶縁信頼性であり、かつ容量変動率が $\pm 0.3\%$ 以下)、さらに耐めっき液性に優れた、ガラスセラミック焼結体を得ることができる。

[0176] これらに対して、表1に示したガラスG1は、 Li_2O が3重量%未満であり、そのため、これを用いた表4および表5の試料101では、 1000°C 以下の温度で焼結しなかった。他方、ガラスG4は、 Li_2O が15重量%を超えており、そのため、これを用いた試料104では、 Qf 値が低くなり、絶縁信頼性が劣り、容量変動率が高く、かつ耐めっき液性が劣っていた。

[0177] ガラスG5は、 MgO が20重量%未満であり、そのため、これを用いた試料105では、 Qf 値が低くなった。

[0178] ガラスG14は、 B_2O_3 が30重量%を超えており、そのため、これを用いた試料112では、 Qf 値が低く、絶縁信頼性が劣り、容量変動率が高く、かつ耐めっき液性が劣っていた。

[0179] ガラスG18は、 SiO_2 が35重量%を超えており、そのため、これを用いた試料115では、 1000°C 以下の温度で焼結しなかった。

- [0180] ガラスG19は、ZnOが6重量%未満であり、そのため、これを用いた試料116では、耐めっき液性が劣っていた。他方、ガラスG22は、ZnOが20重量%を超えており、そのため、これを用いた試料119では、絶縁信頼性が劣り、容量変動率が高く、かつ耐めっき液性が劣っていた。
- [0181] ガラスG23は、CaOが15重量%を超えており、そのため、これを用いた試料120では、絶縁信頼性および耐めっき液性が劣っていた。
- [0182] ガラスG26は、SrOが25重量%を超えており、そのため、これを用いた試料123では、耐めっき液性が劣っていた。
- [0183] 表1に示したガラスG29は、この発明の範囲内のものであるが、このガラスG29を共通して用いた、表4および表5に示す試料126～150の中で、この発明の範囲外となった試料について検討する。
- [0184] 試料126では、表4に示すように、ホウケイ酸ガラスの含有率が3重量%未満であるので、表5に示すように、1000℃以下の温度で焼結しなかった。他方、試料129では、表4に示すように、ホウケイ酸ガラスの含有率が20重量%を超えているので、表5に示すように、容量変動率が高く、かつ耐めっき液性が劣っていた。
- [0185] 試料133では、表4に示すように、第2のセラミックとしての TiO_2 の含有率が10重量%を超えているので、表5に示すように、比誘電率(ϵ_r)が高く、共振周波数の温度係数(τ_f)が大きく、かつ容量変動率が高くなった。また、試料137では、表4に示すように、第2のセラミックとしての $SrTiO_3$ の含有率が13重量%を超えているので、表5に示すように、共振周波数の温度係数(τ_f)が大きく、かつ容量変動率が高くなった。他方、試料150では、表4に示すように、第2のセラミックとしての TiO_2 および $SrTiO_3$ のいずれをも含まないので、表5に示すように、共振周波数の温度係数(τ_f)が大きくなった。
- [0186] 試料138では、表4に示すように、第3のセラミックとしての $BaZrO_3$ の含有率が4重量%未満であるので、表5に示すように、容量変動率が大きくなった。他方、試料142では、表4に示すように、第3のセラミック

としての BaZrO_3 の含有率が8重量%を超えているので、表5に示すように、比誘電率(ϵ_r)が高く、かつ容量変動率が大きくなった。

[0187] 試料143および144では、表4に示すように、第4のセラミックとしての MnO の含有率が1重量%未満であるので、表5に示すように、絶縁信頼性および耐めっき液性が劣っていた。他方、試料149では、表4に示すように、第4のセラミックとしての MnO の含有率が9重量%を超えているので、比誘電率(ϵ_r)が高くなった。

[0188] (実験例3)

この実験例3は、第4のセラミックとして、実験例1で用いた酸化ジルコニウムと実験例2で用いた酸化マンガンの双方を用いたことを特徴としている。

[0189] まず、ガラスセラミック組成物に含まれるホウケイ酸ガラスとして、表1に示したものをを用いた。

[0190] 他方、ガラスセラミック組成物に含まれる第1のセラミックとして、平均粒径(中心粒径 D_{50}) $0.8\mu\text{m}$ の Mg_2SiO_4 粉末を用意し、第2のセラミックとして、平均粒径 $1.5\mu\text{m}$ の SrTiO_3 粉末および平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ の TiO_2 粉末をそれぞれ用意し、第3のセラミックとして、平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ の BaZrO_3 粉末を用意し、第4のセラミックとして、平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ の ZrO_2 粉末および平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ の MnO 粉末を用意した。

[0191] 次に、表6に示した各試料に係るガラスセラミック組成物を得るため、上述した第1のセラミック、ホウケイ酸ガラス、第2のセラミック、第3のセラミックおよび第4のセラミックの各粉末を混合した。

[0192]

[表6]

試料番号	第1の セラミック量 (重量%)	ホウケイ酸 ガラス		第2の セラミック量(重量%)		第3の セラミック量 (重量%)	第4の セラミック量(重量%)	
		種類	量(重量%)	SrTiO ₃	TiO ₂		ZrO ₂	MnO
201*	55.5	G1*	20.0	6.0	0.5	6.0	7.0	5.0
202	55.5	G2	20.0	6.0	0.5	6.0	7.0	5.0
203	72.5	G3	3.0	6.0	0.5	6.0	7.0	5.0
204*	72.5	G4*	3.0	6.0	0.5	6.0	7.0	5.0
205*	65.5	G5*	10.0	6.0	0.5	6.0	7.0	5.0
206	65.5	G6	10.0	6.0	0.5	6.0	7.0	5.0
207	65.5	G7	10.0	6.0	0.5	6.0	7.0	5.0
208	65.5	G8	10.0	6.0	0.5	6.0	7.0	5.0
209	65.5	G9	10.0	6.0	0.5	6.0	7.0	5.0
210	60.5	G12	15.0	6.0	0.5	6.0	7.0	5.0
211	70.5	G13	5.0	6.0	0.5	6.0	7.0	5.0
212*	70.5	G14*	5.0	6.0	0.5	6.0	7.0	5.0
213	70.5	G16	5.0	6.0	0.5	6.0	7.0	5.0
214	58.0	G17	17.5	6.0	0.5	6.0	7.0	5.0
215*	58.0	G18*	17.5	6.0	0.5	6.0	7.0	5.0
216*	65.5	G19*	10.0	6.0	0.5	6.0	7.0	5.0
207	65.5	G20	10.0	6.0	0.5	6.0	7.0	5.0
208	65.5	G21	10.0	6.0	0.5	6.0	7.0	5.0
219*	65.5	G22*	10.0	6.0	0.5	6.0	7.0	5.0
220*	65.5	G23*	10.0	6.0	0.5	6.0	7.0	5.0
221	65.5	G24	10.0	6.0	0.5	6.0	7.0	5.0
222	65.5	G25	10.0	6.0	0.5	6.0	7.0	5.0
223*	65.5	G26*	10.0	6.0	0.5	6.0	7.0	5.0
224	65.5	G27	10.0	6.0	0.5	6.0	7.0	5.0
225	65.5	G28	10.0	6.0	0.5	6.0	7.0	5.0
226*	73.5	G29	2.0	6.0	0.5	6.0	7.0	5.0
227	72.5	G29	3.0	6.0	0.5	6.0	7.0	5.0
228	55.5	G29	20.0	6.0	0.5	6.0	7.0	5.0
229*	50.5	G29	25.0	6.0	0.5	6.0	7.0	5.0
230	66.0	G29	10.0	6.0	0.0	6.0	7.0	5.0
231	65.7	G29	10.0	6.0	0.3	6.0	7.0	5.0
232	56.0	G29	10.0	6.0	10.0	6.0	7.0	5.0
233*	53.0	G29	10.0	6.0	13.0	6.0	7.0	5.0
234	71.5	G29	10.0	0.0	0.5	6.0	7.0	5.0
235	68.5	G29	10.0	3.0	0.5	6.0	7.0	5.0
236	58.5	G29	10.0	13.0	0.5	6.0	7.0	5.0
237*	56.5	G29	10.0	15.0	0.5	6.0	7.0	5.0
238*	71.5	G29	10.0	6.0	0.5	0.0	7.0	5.0
239	67.5	G29	10.0	6.0	0.5	4.0	7.0	5.0
240	65.5	G29	10.0	6.0	0.5	6.0	7.0	5.0
241	63.5	G29	10.0	6.0	0.5	8.0	7.0	5.0
242*	61.5	G29	10.0	6.0	0.5	10.0	7.0	5.0
243*	77.5	G29	10.0	6.0	0.5	6.0	0.0	0.0
244*	72.5	G29	10.0	6.0	0.5	6.0	0.0	5.0
245*	69.5	G29	10.0	6.0	0.5	6.0	3.0	5.0
246	67.5	G29	10.0	6.0	0.5	6.0	5.0	5.0
247	65.5	G29	10.0	6.0	0.5	6.0	7.0	5.0
248	52.5	G29	10.0	6.0	0.5	6.0	20.0	5.0
249*	47.5	G29	10.0	6.0	0.5	6.0	25.0	5.0
250*	70.5	G29	10.0	6.0	0.5	6.0	7.0	0.0
251*	70.0	G29	10.0	6.0	0.5	6.0	7.0	0.5
252	69.5	G29	10.0	6.0	0.5	6.0	7.0	1.0
253	63.5	G29	10.0	6.0	0.5	6.0	7.0	7.0
254	61.5	G29	10.0	6.0	0.5	6.0	7.0	9.0
255*	60.5	G29	10.0	6.0	0.5	6.0	7.0	10.0
256*	72.0	G29	10.0	0.0	0.0	6.0	7.0	5.0

[0193] 表6は、前掲の表2に対応するものであり、表2と同様の要領で表示されている。表6において、試料番号に*を付したものは、この発明の範囲外のガラスセラミック組成物である。

[0194] 次に、各試料に係るガラスセラミック組成物について、実験例 1 の場合と同様の要領で、表 7 に示すように、比誘電率 (ϵ_r)、Q f 値、共振周波数の温度係数 (τ_f)、絶縁信頼性、容量変動率、および耐めっき性を評価した。さらに、この実験例 3 では、抗折強度も評価した。

[0195] 抗折強度の評価にあたっては、比誘電率 (ϵ_r) 等の評価のために作製されたグリーンシートと同様のグリーンシートをカットし、積層し、圧着することによって、0.6 mm × 4 mm × 50 mm の寸法の生の積層体を作製し、これを 1000 °C 以下の温度で焼成することによって、セラミック基板を得た。そして、このセラミック基板について、3 点曲げ法を適用し、その抗折強度を測定した。

[0196]

[表7]

試料番号	ϵ_r	Qf (GHz)	τ_f (ppm·°C ⁻¹)	抗折強度 (MPa)	絶縁信頼性	容量変動率(%)	耐めっき液性
201*	未焼結		-	-	-	-	-
202	8.4	12000	7.5	340	○	0.21	○
203	8.5	11000	-2	330	○	0.15	○
204*	8.5	7000	-0.5	300	×	1.35	×
205*	8.9	8000	3.2	320	○	0.22	○
206	8.9	15000	4.5	310	○	0.15	○
207	8.5	21000	5.3	310	○	0.03	○
208	8.5	22000	6.5	310	○	0.05	○
209	8.5	21000	8.2	330	○	0.01	○
210	8.5	18000	5.2	330	○	0.05	○
211	8.5	11000	-3.5	340	○	0.06	○
212*	8.5	7000	-4.2	300	×	0.51	×
213	8.5	15000	-5.3	330	○	0.28	○
214	8.4	12000	4.2	320	○	0.25	○
215*	未焼結		-	-	-	-	-
216*	8.5	11000	3.5	310	○	0.07	×
207	8.5	12000	3.3	310	○	0.12	○
208	8.3	10000	4.5	320	○	0.16	○
219*	8.3	6000	5.2	300	×	0.65	×
220*	8.5	11000	10.5	310	○	0.12	×
221	8.5	10000	5.3	320	○	0.11	○
222	8.5	23000	5	320	○	0.08	○
223*	8.5	11000	8.2	310	○	0.08	×
224	8.4	15000	7.3	300	○	0.13	○
225	8.6	23000	3.2	300	○	0.15	○
226*	未焼結		-	-	-	-	-
227	8.6	20000	-4.3	320	○	0.07	○
228	8.4	11000	6.5	340	○	0.22	○
229*	8.4	6000	-1.2	340	○	0.95	×
230	8.3	18000	-5.6	320	○	0.05	○
231	8.4	15000	1.2	310	○	0.06	○
232	9.4	12000	18.5	320	○	0.22	○
233*	11.2	6000	41	330	○	0.66	○
234	8.5	17000	-25	330	○	0.07	○
235	8.5	18000	-11.3	330	○	0.08	○
236	8.4	12000	27.8	310	○	0.30	○
237*	8.4	12000	35.2	310	○	0.55	○
238*	7.8	21000	-1.3	310	○	0.74	○
239	7.8	18000	-2.3	320	○	0.27	○
240	8.5	17000	-3.5	320	○	0.06	○
241	9.4	13000	1.4	330	○	-0.22	○
242*	9.8	14000	1.3	310	○	-0.25	×
243*	9.5	13000	8.2	230	×	1.30	×
244*	8.4	21000	1.2	240	○	1.10	○
245*	8.4	20000	0.8	230	○	0.05	○
246	8.3	18000	1.3	300	○	0.05	○
247	8.3	13000	3.5	320	○	0.21	○
248	8.6	10000	5.2	310	○	0.15	○
249*	8.7	10000	11.2	280	○	0.22	○
250*	8.6	20000	1.2	230	○	0.15	○
251*	9.2	20000	1.3	240	○	0.11	○
252	8.8	18000	-2.4	330	○	0.02	○
253	8.7	13000	2.4	310	○	-0.05	○
254	8.6	10000	5.2	320	○	-0.15	○
255*	8.6	7000	5.1	270	○	0.21	○
256*	8.3	18000	-33.1	320	○	0.05	○

[0197] 表7においても、この発明の範囲外の試料番号には、*が付されている。

[0198] 表6および表7に示したこの発明の範囲内の試料は、表6の「ホウケイ酸ガラス」における「種類」の欄を参照すればわかるように、表1に示したこ

の発明の範囲内のホウケイ酸ガラスを含むとともに、第1のセラミックとしての Mg_2SiO_4 粉末と、第2のセラミックとしての SrTiO_3 および TiO_2 の少なくとも一方からなる粉末と、第3のセラミックとしての BaZrO_3 粉末と、第4のセラミックとしての ZrO_2 粉末および MnO 粉末とを含んでいる。

[0199] そして、この発明の範囲内の試料では、第2のセラミックの含有率は、 SrTiO_3 を主成分とする場合には3重量%以上かつ13重量%以下であり、 TiO_2 酸化チタンを主成分とする場合には0.3重量%以上かつ10重量%以下であり、第3のセラミックの含有率は、4重量%以上かつ8重量%以下であり、第4のセラミックとしての ZrO_2 の含有率は、5重量%以上かつ20重量%以下であり、第4のセラミックとしての MnO の含有率は、1重量%以上かつ9重量%以下であり、ホウケイ酸ガラスの含有率は、3重量%以上かつ20重量%以下である。

[0200] その結果、この発明の範囲内の試料によれば、1000℃以下の温度での焼成が可能であるとともに、比誘電率(ϵ_r)が低く($\epsilon_r < 10$)、 Qf 値が高く($Qf \geq 10000 \text{ GHz}$)、安定な温度特性を有し($\tau_f \leq \pm 30 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$)、高い信頼性を有し(高絶縁信頼性であり、かつ容量変動率が $\pm 0.3\%$ 以下)、300MPa以上の高い抗折強度を有し、さらに耐めっき液性に優れた、ガラスセラミック焼結体を得ることができる。

[0201] これらに対して、表1に示したガラスG1は、 Li_2O が3重量%未満であり、そのため、これを用いた表6および表7の試料201では、1000℃以下の温度で焼結しなかった。他方、ガラスG4は、 Li_2O が15重量%を超えており、そのため、これを用いた試料204では、 Qf 値が低くなり、絶縁信頼性が劣り、容量変動率が高く、かつ耐めっき液性が劣っていた。

[0202] ガラスG5は、 MgO が20重量%未満であり、そのため、これを用いた試料205では、 Qf 値が低くなった。

[0203] ガラスG14は、 B_2O_3 が30重量%を超えており、そのため、これを用いた試料212では、 Qf 値が低く、絶縁信頼性が劣り、容量変動率が高く

、かつ耐めっき液性が劣っていた。

[0204] ガラスG18は、 SiO_2 が35重量%を超えており、そのため、これを用いた試料215では、 1000°C 以下の温度で焼結しなかった。

[0205] ガラスG19は、 ZnO が6重量%未満であり、そのため、これを用いた試料216では、耐めっき液性が劣っていた。他方、ガラスG22は、 ZnO が20重量%を超えており、そのため、これを用いた試料219では、絶縁信頼性が劣り、容量変動率が高く、かつ耐めっき液性が劣っていた。

[0206] ガラスG23は、 CaO が15重量%を超えており、そのため、これを用いた試料220では、絶縁信頼性および耐めっき液性が劣っていた。

[0207] ガラスG26は、 SrO が25重量%を超えており、そのため、これを用いた試料223では、耐めっき液性が劣っていた。

[0208] 表1に示したガラスG29は、この発明の範囲内のものであるが、このガラスG29を共通して用いた、表6および表7に示す試料226～256の中で、この発明の範囲外となった試料について検討する。

[0209] 試料226では、表6に示すように、ホウケイ酸ガラスの含有率が3重量%未満であるので、表7に示すように、 1000°C 以下の温度で焼結しなかった。他方、試料229では、表6に示すように、ホウケイ酸ガラスの含有率が20重量%を超えているので、表7に示すように、容量変動率が高く、かつ耐めっき液性が劣っていた。

[0210] 試料233では、表6に示すように、第2のセラミックとしての TiO_2 の含有率が10重量%を超えているので、表7に示すように、比誘電率(ϵ_r)が高く、共振周波数の温度係数(τ_f)が大きく、かつ容量変動率が高くなった。また、試料237では、表6に示すように、第2のセラミックとしての SrTiO_3 の含有率が13重量%を超えているので、表7に示すように、共振周波数の温度係数(τ_f)が大きく、かつ容量変動率が高くなった。他方、試料256では、表6に示すように、第2のセラミックとしての TiO_2 および SrTiO_3 のいずれをも含まないので、表7に示すように、共振周波数の温度係数(τ_f)が大きくなった。

[0211] 試料 238 では、表 6 に示すように、第 3 のセラミックとしての BaZrO_3 の含有率が 4 重量%未満であるので、表 7 に示すように、容量変動率が大きくなった。他方、試料 242 では、表 6 に示すように、第 3 のセラミックとしての BaZrO_3 の含有率が 8 重量%を超えているので、表 7 に示すように、比誘電率 (ϵ_r) が高く、かつ容量変動率が大きくなった。

[0212] 試料 243 では、表 6 に示すように、第 4 のセラミックとしての ZrO_2 の含有率が 5 重量%未満であるとともに、 MnO の含有率が 1 重量%未満であるので、表 7 に示すように、抗折強度、絶縁信頼性および耐めっき液性が劣っていた。また、試料 244 および 245 では、表 6 に示すように、第 4 のセラミックとしての ZrO_2 の含有率が 5 未満であるので、表 7 に示すように、抗折強度が劣っていた。同様に、試料 250 および 251 では、表 6 に示すように、第 4 のセラミックとしての MnO の含有率が 1 重量%未満であるので、抗折強度が劣っていた。

[0213] 他方、試料 249 では、表 6 に示すように、第 4 のセラミックとしての ZrO_2 の含有率が 20 重量%を超えているので、抗折強度が劣っていた。また、試料 255 では、表 6 に示すように、第 4 のセラミックとしての MnO の含有率が 9 重量%を超えているので、抗折強度が劣っていた。

[0214] (実験例 4)

実験例 4 では、低誘電率層と高誘電率層とがともに積層されかつ一体に焼成されることによって得られた共焼結体を作製し、その電気的特性および構造欠陥の有無を評価した。

[0215] まず、低誘電率層を構成するガラスセラミック組成物 (低 ϵ 材) として、実験例 1 において作製した試料 2、3、6、9、10、11、13、14、27、28、30、34、39、41、43、44、45、46、47 および 48 の各々に係るガラスセラミック組成物を用意した。なお、試料 43 および 44 は、この発明の範囲外のものである。

[0216] 他方、高誘電率層を構成するガラスセラミック組成物 (高 ϵ 材) を得るため、第 5 のセラミックとして、平均粒径 (中心粒径 D_{50}) $1.0 \mu\text{m}$ の S

$rZrO_3$ 粉末を用意し、第6のセラミックとして、平均粒径 $1.5\mu m$ の $SrTiO_3$ 粉末を用意し、第7のセラミックとして、平均粒径 $0.8\mu m$ の Mg_2SiO_4 粉末を用意した。また、ホウケイ酸ガラスとして、実験例1において作製したガラスG2、G3、G6、G9、G12、G13、G16、G17およびG29をそれぞれ用意した。

[0217] 次に、上述した第5のセラミックとホウケイ酸ガラスと第6のセラミックと第7のセラミックとを混合して、以下の表8に示す組成を有する試料301～313の各々に係るガラスセラミック組成物（高 ϵ 材）を作製した。試料301～313の各々に係るガラスセラミック組成物を焼成して得られた焼結体の比誘電率（ ϵ_r ）を、実験例1の場合と同様の方法によって求めた。この結果も表8に示されている。なお、表8において、この発明の範囲外のものについて、試料番号に*が付されている。

[0218] [表8]

試料 番号	第5の セラミック量 (重量%)	ホウケイ酸 ガラス		第6の セラミック量 (重量%)	第7の セラミック量 (重量%)	ϵ_r
		種類	量(重量%)			
301	67	G2	10	3	20	22.4
302	75.5	G3	1.5	3	20	27.7
303	72	G6	5	3	20	25.3
304	72	G9	5	3	20	25.2
305	69.5	G12	7.5	3	20	23.6
306	74.5	G13	2.5	3	20	26.1
307	74.5	G16	2.5	3	20	26
308	68	G17	9	3	20	22.5
309	76	G29	1	3	20	27.3
310	65	G29	12	3	20	22.1
311*	92	G29	5	3	0	30.2
312	87	G29	5	3	5	28.6
313	72	G29	5	3	20	25.6

[0219] 次に、上記低 ϵ 材となる各ガラスセラミック組成物および上記高 ϵ 材となる各ガラスセラミック組成物をそれぞれ用いて、実験例1の場合と同様の方法にて、グリーンシートを作製した。

[0220] 次に、表9および表10の「低 ϵ 材試料番号」および「高 ϵ 材試料番号」に示すように、上記低 ϵ 材となるグリーンシートと上記高 ϵ 材となるグリーンシートとを組み合わせ用いながら、図6および図7にそれぞれ示す電気特性評価用共焼結体71および72を作製した。

[0221] 図6に示す共焼結体71は、低 ϵ 材73側の電気特性を評価するためのものであり、低 ϵ 材73が高 ϵ 材74によって挟まれた積層構造を有する積層体75を備えている。積層体75の内部には、1対の内部電極76および77が低 ϵ 材73を介して対向するように形成される。積層体75の各端部には、1対の外部電極78および79が形成され、外部電極78および79は、それぞれ、内部電極76および77と電氣的に接続される。

[0222] 図7に示す共焼結体72は、高 ϵ 材74側の電気特性を評価するためのものであり、高 ϵ 材74が低 ϵ 材73によって挟まれた積層構造を有する積層体75aを備えている。その他の構成については、図6に示した共焼結体72の場合と実質的に同じであるので、対応の部分に同様の参照符号を付し、重複する説明は省略する。

[0223] 上述した電気特性評価用共焼結体71および72は、内部電極76および77の形成のためのCu含有導電性ペーストのグリーンシート上への印刷、所定のグリーンシートの積層、圧着、生の積層体75または75aの焼成、ならびに、外部電極78および79の形成のためのCu含有導電性ペーストの積層体75または75aへの塗布および焼付けの各工程を経て作製されたもので、図6に表示したような寸法を有している。

[0224] 次に、表9および表10に示した試料401～476の各々につき、電気特性評価用共焼結体71に備える低 ϵ 材73の比誘電率、および、電気特性評価用共焼結体72に備える高 ϵ 材74の比誘電率をそれぞれ求めた。比誘電率 ϵ_r は、LCRメータにて電気特性評価用共焼結体71および72の各々が有する静電容量Cを1MHzにて測定するとともに、内部電極76および77の対向面積Sおよび内部電極76および77間の距離dを実測し、下式より算出した。

$$[0225] \quad \epsilon_r = (d \times C) / (\epsilon_0 \times S)$$

上式において、 ϵ_0 は真空の誘電率である。

[0226] 表9および表10において、上記の電気特性評価用共焼結体71に備える低 ϵ 材73の比誘電率が「低 ϵ 材： ϵ_r 」の欄における「共焼結体71」側に

示され、上記の電気特性評価用共焼結体 7 2 に備える高 ϵ 材 7 4 の比誘電率が「高 ϵ 材: ϵ_r 」の欄における「共焼結体 7 2」側に示されている。

[0227] また、表 9 および表 10 の「低 ϵ 材: ϵ_r 」の欄における「単体」側には、用いた低 ϵ 材を単体で焼成して得られた焼結体の比誘電率が示され、同じく「高 ϵ 材: ϵ_r 」の欄における「単体」側には、用いた高 ϵ 材を単体で焼成して得られた焼結体の比誘電率が示されている。低 ϵ 材を単体で焼成して得られた焼結体の比誘電率については、表 3 に示したものと同様であり、高 ϵ 材を単体で焼成して得られた焼結体の比誘電率については、表 8 に示したものと同様である。

[0228] [表 9]

試料 番号	低 ϵ 材 試料番号	高 ϵ 材 試料番号	低 ϵ 材: ϵ_r		高 ϵ 材: ϵ_r		共焼結体 81 断面欠陥
			単体	共焼結体 71	単体	共焼結体 72	
401	2	313	8.5	8.5	25.6	25.6	○
402	3	313	8.6	8.6	25.6	25.6	○
403	6	313	9.0	9.0	25.6	25.6	○
404	9	313	8.6	8.6	25.6	25.6	○
405	10	313	8.5	8.5	25.6	25.6	○
406	11	313	8.6	8.6	25.6	25.6	○
407	13	323	8.6	8.6	25.6	25.6	○
408	14	323	8.5	8.5	25.6	25.6	○
409	46	301	9.2	9.2	22.4	22.4	○
410	46	302	9.2	9.2	27.7	27.7	○
411	46	303	9.2	9.2	25.3	25.3	○
412	46	304	9.2	9.2	25.2	25.2	○
413	46	305	9.2	9.2	23.6	23.6	○
414	46	306	9.2	9.2	26.1	26.1	○
415	46	307	9.2	9.2	26	26	○
416	46	308	9.2	9.2	22.5	22.5	○
417	27	309	8.7	8.7	27.3	27.3	○
418	27	310	8.7	8.7	22.1	22.1	○
419*	27	311	8.7	8.7	30.2	30.2	×
420	27	312	8.7	8.7	28.6	28.6	○
421	27	313	8.7	8.7	25.6	25.6	○
422	28	309	8.5	8.5	27.3	27.3	○
423	28	310	8.5	8.5	22.1	22.1	○
424*	28	311	8.5	8.5	30.2	30.2	×
425	28	312	8.5	8.5	28.6	28.6	○
426	28	313	8.5	8.5	25.6	25.6	○
427	30	309	8.4	8.4	27.3	27.3	○
428	30	310	8.4	8.4	22.1	22.1	○
429*	30	311	8.4	8.4	30.2	30.2	×
430	30	312	8.4	8.4	28.6	28.6	○
431	30	313	8.4	8.4	25.6	25.6	○
432	34	309	8.6	8.6	27.3	27.3	○
433	34	310	8.6	8.6	22.1	22.1	○
434*	34	311	8.6	8.6	30.2	30.2	×
435	34	312	8.6	8.6	28.6	28.6	○
436	34	313	8.6	8.6	25.6	25.6	○
437	39	309	7.9	7.9	27.3	27.3	○
438	39	310	7.9	7.9	22.1	22.1	○
439*	39	311	7.9	7.9	30.2	30.2	×
440	39	312	7.9	7.9	28.6	28.6	○
441	39	313	7.9	7.9	25.6	25.6	○

[0229] [表10]

試料 番号	低 ϵ 材 試料番号	高 ϵ 材 試料番号	低 ϵ 材: ϵ_r		高 ϵ 材: ϵ_r		共焼結体81 断面欠陥
			単体	共焼結体71	単体	共焼結体72	
442	41	309	9.5	9.5	27.3	27.3	○
443	41	310	9.5	9.5	22.1	22.1	○
444*	41	311*	9.5	9.5	30.2	30.2	×
445	41	312	9.5	9.5	28.6	28.6	○
446	41	313	9.5	9.5	25.6	25.6	○
447*	43*	309	8.2	8.2	27.3	27.3	×
448*	43*	310	8.2	8.2	22.1	22.1	×
449*	43*	311*	8.2	8.2	30.2	30.2	×
450*	43*	312	8.2	8.2	28.6	28.6	×
451*	43*	313	8.2	8.2	25.6	25.6	×
452*	44*	309	8.4	8.4	27.3	27.3	×
453*	44*	310	8.4	8.4	22.1	22.1	×
454*	44*	311	8.4	8.4	30.2	30.2	×
455*	44*	312	8.4	8.4	28.6	28.6	×
456*	44*	313	8.4	8.4	25.6	25.6	×
457	45	309	8.6	8.6	27.3	27.3	○
458	45	310	8.6	8.6	22.1	22.1	○
459*	45	311*	8.6	8.6	30.2	30.2	×
460	45	312	8.6	8.6	28.6	28.6	○
461	45	313	8.6	8.6	25.6	25.6	○
462	46	309	9.2	9.2	27.3	27.3	○
463	46	310	9.2	9.2	22.1	22.1	○
464*	46	311*	9.2	9.2	30.2	30.2	×
465	46	312	9.2	9.2	28.6	28.6	○
466	46	313	9.2	9.2	25.6	25.6	○
467	47	309	9.6	9.6	27.3	27.3	○
468	47	310	9.6	9.6	22.1	22.1	○
469*	47	311*	9.6	9.6	30.2	30.2	×
470	47	312	9.6	9.6	28.6	28.6	○
471	47	313	9.6	9.6	25.6	25.6	○
472	48	309	9.8	9.8	27.3	27.3	○
473	48	310	9.8	9.8	22.1	22.1	○
474*	48	311*	9.8	9.8	30.2	30.2	×
475	48	312	9.8	9.8	28.6	28.6	○
476	48	313	9.8	9.8	25.6	25.6	○

[0230] 表9および表10において、試料番号に*を付したものは、この発明の範囲外のものである。

[0231] 表9および表10において、「低 ϵ 材: ϵ_r 」の欄における「共焼結体71」側に示された数値と「単体」側に示された数値とを比較すれば、前者と後者とが同じ数値を示していることがわかる。また、「高 ϵ 材: ϵ_r 」の欄における「共焼結体72」側に示された数値と「単体」側に示された数値とを比較すれば、前者と後者とが同じ数値を示していることがわかる。これらのことから、低誘電率層および高誘電率層の各々単体での電気特性（比誘電率）を維持したまま、共焼結させることが可能であることがわかる。

[0232] 次に、低誘電率層と高誘電率層とがともに積層されかつ一体に焼成されることによって得られた共焼結体についての構造欠陥の有無を評価するため、

図 8 に示すような構造欠陥評価用共焼結体 8 1 を作製した。

- [0233] 構造欠陥評価用共焼結体 8 1 は、低 ϵ 材 8 2 と高 ϵ 材 8 3 とが積み重ねられた構造を有しているもので、表 9 および表 10 の「低 ϵ 材試料番号」および「高 ϵ 材試料番号」に示すように、低 ϵ 材 8 2 となるグリーンシートと高 ϵ 材 8 3 となるグリーンシートとを組み合わせ用いながら、積層し、圧着し、焼成することによって作製されたものである。
- [0234] 得られた構造欠陥評価用共焼結体 8 1 の断面を金属顕微鏡にて観察し、ポア、クラック、剥がれなどの構造欠陥の発生の有無を評価した。表 9 および表 10 の「共焼結体 8 1 断面欠陥」の欄において、欠陥が発生したものには「×」、欠陥の発生しなかったものには「○」が表示されている。
- [0235] 表 9 および表 10 からわかるように、この発明の範囲内の試料によれば、共焼結体 8 1 において、ポア、クラック、剥がれなどの構造欠陥が発生しなかった。
- [0236] これに対して、高 ϵ 材 8 3 において、表 8 の試料 3 1 1 のガラスセラミック組成物を用いた試料 4 1 9、4 2 4、4 2 9、4 3 4、4 3 9、4 4 4、4 4 9、4 5 4、4 5 9、4 6 4、4 6 9 および 4 7 4 では、構造欠陥が発生した。これは、表 8 の試料 3 1 1 のガラスセラミック組成物がフォルステライトを主成分とする第 7 のセラミックを含まず、低 ϵ 材 8 2 との熱膨張係数差が比較的大きくなったためであると推測される。
- [0237] また、低 ϵ 材 8 2 において、表 2 および表 3 の試料 4 3 または 4 4 を用いた試料 4 4 7 ~ 4 5 6 においても、構造欠陥が発生した。これは、試料 4 3 および 4 4 のガラスセラミック組成物が、表 2 に示すように、第 4 のセラミックとしての ZrO_2 を 5 重量%以上含まず、高 ϵ 材 8 3 との熱膨張係数差が比較的大きくなったためであると推測される。
- [0238] (実験例 5)
- 実験例 5 では、実験例 4 の場合と同様、低誘電率層と高誘電率層とがともに積層されかつ一体に焼成されることによって得られた共焼結体を作製し、その電気的特性および構造欠陥の有無を評価した。この場合、この実験例 5

では、低誘電率層を構成するガラスセラミック組成物（低 ϵ 材）において、第4のセラミックとして、実験例4で用いた酸化ジルコニウムに代えて、酸化マンガンを含むものを用いた。

[0239] すなわち、低誘電率層を構成するガラスセラミック組成物（低 ϵ 材）として、表1に示したガラスG2、G3、G6、G9、G12、G13、G16、G17およびG29をそれぞれ用いながら、表11に示す組成を有するものを、実験例2の場合と同様の要領で作製した。また、得られたガラスセラミック組成物を焼成して得られた焼結体の比誘電率（ ϵ_r ）を、実験例1の場合と同様の方法によって求めた。この結果も表11に示されている。

[0240] [表11]

試料 番号	第1の セラミック量 (重量%)	ホウケイ酸 ガラス		第2の セラミック量(重量%)		第3の セラミック量 (重量%)	第4の セラミック量 (重量%)	ϵ_r
		種類	量(重量%)	SrTiO ₃	TiO ₂			
501	62.5	G2	20.0	6.0	0.5	6.0	5.0	8.5
502	79.5	G3	3.0	6.0	0.5	6.0	5.0	8.6
503	72.5	G6	10.0	6.0	0.5	6.0	5.0	9
504	72.5	G9	10.0	6.0	0.5	6.0	5.0	8.6
505	67.5	G12	15.0	6.0	0.5	6.0	5.0	8.5
506	77.5	G13	5.0	6.0	0.5	6.0	5.0	8.6
507	77.5	G16	5.0	6.0	0.5	6.0	5.0	8.6
508	65.0	G17	17.5	6.0	0.5	6.0	5.0	8.5
509	79.5	G29	3.0	6.0	0.5	6.0	5.0	8.7
510	62.5	G29	20.0	6.0	0.5	6.0	5.0	8.5
511	73.0	G29	10.0	6.0	0.0	6.0	5.0	8.4
512	78.5	G29	10.0	0.0	0.5	6.0	5.0	8.6
513	74.5	G29	10.0	6.0	0.5	4.0	5.0	7.9
514	70.5	G29	10.0	6.0	0.5	8.0	5.0	9.5
515	77.5	G29	10.0	6.0	0.5	6.0	0.0	8.2
516	76.5	G29	10.0	6.0	0.5	6.0	0.5	8.4
517	75.5	G29	10.0	6.0	0.5	6.0	1.0	8.6
518	73.5	G29	10.0	6.0	0.5	6.0	3.0	9.2
519	71.5	G29	10.0	6.0	0.5	6.0	7.0	9.6
520	69.5	G29	10.0	6.0	0.5	6.0	9.0	9.8

[0241] 他方、高誘電率層を構成するガラスセラミック組成物（高 ϵ 材）として、前述の実験例4において作製した表8に示すものを用いた。

[0242] 以後、実験例4の場合と同様の要領にて、表12および表13に示した試料601～676の各組み合わせにつき、図6および図7にそれぞれ示した電気特性評価用共焼結体71および72を作製した。表12および表13は、前掲の表9および表10に対応していて、表9および表10と同様の要領で表示されている。

[0243] 次に、表 1 2 および表 1 3 に示した試料 6 0 1 ~ 6 7 6 の各々につき、実験例 4 の場合と同様の評価を行なった。その結果が表 1 2 および表 1 3 に示されている。

[0244] [表12]

試料番号	低 ϵ 材 試料番号	高 ϵ 材 試料番号	低 ϵ 材: ϵ_r		高 ϵ 材: ϵ_r		共焼結体 81 断面欠陥
			単体	共焼結体 71	単体	共焼結体 72	
601	501	313	8.5	8.5	25.6	25.6	○
602	502	313	8.6	8.6	25.6	25.6	○
603	503	313	9.0	9.0	25.6	25.6	○
604	504	313	8.6	8.6	25.6	25.6	○
605	505	313	8.5	8.5	25.6	25.6	○
606	506	313	8.6	8.6	25.6	25.6	○
607	507	313	8.6	8.6	25.6	25.6	○
608	508	313	8.5	8.5	25.6	25.6	○
609	518	301	9.2	9.2	22.4	22.4	○
610	518	302	9.2	9.2	27.7	27.7	○
611	518	303	9.2	9.2	25.3	25.3	○
612	518	304	9.2	9.2	25.2	25.2	○
613	518	305	9.2	9.2	23.6	23.6	○
614	518	306	9.2	9.2	26.1	26.1	○
615	518	307	9.2	9.2	26	26	○
616	518	308	9.2	9.2	22.5	22.5	○
617	509	309	8.7	8.7	27.3	27.3	○
618	509	310	8.7	8.7	22.1	22.1	○
619*	509	311	8.7	8.7	30.2	30.2	×
620	509	312	8.7	8.7	28.6	28.6	○
621	509	313	8.7	8.7	25.6	25.6	○
622	510	309	8.5	8.5	27.3	27.3	○
623	510	310	8.5	8.5	22.1	22.1	○
624*	510	311	8.5	8.5	30.2	30.2	×
625	510	312	8.5	8.5	28.6	28.6	○
626	510	313	8.5	8.5	25.6	25.6	○
627	511	309	8.4	8.4	27.3	27.3	○
628	511	310	8.4	8.4	22.1	22.1	○
629*	511	311	8.4	8.4	30.2	30.2	×
630	511	312	8.4	8.4	28.6	28.6	○
631	511	313	8.4	8.4	25.6	25.6	○
632	512	309	8.6	8.6	27.3	27.3	○
633	512	310	8.6	8.6	22.1	22.1	○
634*	512	311	8.6	8.6	30.2	30.2	×
635	512	312	8.6	8.6	28.6	28.6	○
636	512	313	8.6	8.6	25.6	25.6	○
637	513	309	7.9	7.9	27.3	27.3	○
638	513	310	7.9	7.9	22.1	22.1	○
639*	513	311	7.9	7.9	30.2	30.2	×
640	513	312	7.9	7.9	28.6	28.6	○
641	513	313	7.9	7.9	25.6	25.6	○

[0245]

[表13]

試料番号	低 ϵ 材 試料番号	高 ϵ 材 試料番号	低 ϵ 材: ϵ_r		高 ϵ 材: ϵ_r		共焼結体81 断面欠陥
			単体	共焼結体72	単体	共焼結体72	
642	514	309	9.5	9.5	27.3	27.3	○
643	514	310	9.5	9.5	22.1	22.1	○
644*	514	311	9.5	9.5	30.2	30.2	×
645	514	312	9.5	9.5	28.6	28.6	○
646	514	313	9.5	9.5	25.6	25.6	○
647*	515	309	8.2	8.2	27.3	27.3	×
648*	515	310	8.2	8.2	22.1	22.1	×
649*	515	311	8.2	8.2	30.2	30.2	×
650*	515	312	8.2	8.2	28.6	28.6	×
651*	515	313	8.2	8.2	25.6	25.6	×
652*	516	309	8.4	8.4	27.3	27.3	×
653*	516	310	8.4	8.4	22.1	22.1	×
654*	516	311	8.4	8.4	30.2	30.2	×
655*	516	312	8.4	8.4	28.6	28.6	×
656*	516	313	8.4	8.4	25.6	25.6	×
657	517	309	8.6	8.6	27.3	27.3	○
658	517	310	8.6	8.6	22.1	22.1	○
659*	517	311	8.6	8.6	30.2	30.2	×
660	517	312	8.6	8.6	28.6	28.6	○
661	517	313	8.6	8.6	25.6	25.6	○
662	518	309	9.2	9.2	27.3	27.3	○
663	518	310	9.2	9.2	22.1	22.1	○
664*	518	311	9.2	9.2	30.2	30.2	×
665	518	312	9.2	9.2	28.6	28.6	○
666	518	313	9.2	9.2	25.6	25.6	○
667	519	309	9.6	9.6	27.3	27.3	○
668	519	310	9.6	9.6	22.1	22.1	○
669*	519	311	9.6	9.6	30.2	30.2	×
670	519	312	9.6	9.6	28.6	28.6	○
671	519	313	9.6	9.6	25.6	25.6	○
672	520	309	9.8	9.8	27.3	27.3	○
373	520	310	9.8	9.8	22.1	22.1	○
674*	520	311	9.8	9.8	30.2	30.2	×
675	520	312	9.8	9.8	28.6	28.6	○
676	520	313	9.8	9.8	25.6	25.6	○

[0246] 表12および表13において、試料番号に*を付したものは、この発明の範囲外のものである。

[0247] 表12および表13において、「低 ϵ 材: ϵ_r 」の欄における「共焼結体71」側に示された数値と「単体」側に示された数値とを比較すれば、前者と後者とが同じ数値を示していることがわかる。また、「高 ϵ 材: ϵ_r 」の欄における「共焼結体72」側に示された数値と「単体」側に示された数値とを比較すれば、前者と後者とが同じ数値を示していることがわかる。これらのことから、低誘電率層および高誘電率層の各々単体での電気特性（比誘電率）を維持したまま、共焼結させることが可能であることがわかる。

[0248] 次に、低誘電率層と高誘電率層とがともに積層されかつ一体に焼成されることによって得られた共焼結体についての構造欠陥の有無を評価するため、

実験例 4 の場合と同様、図 8 に示すような構造欠陥評価用共焼結体 8 1 を作製した。

[0249] 得られた構造欠陥評価用共焼結体 8 1 の断面を金属顕微鏡にて観察し、ポア、クラック、剥がれなどの構造欠陥の発生の有無を評価した。表 1 2 および表 1 3 の「共焼結体 8 1 断面欠陥」の欄において、欠陥が発生したものには「×」、欠陥の発生しなかったものには「○」が表示されている。

[0250] 表 1 2 および表 1 3 からわかるように、この発明の範囲内の試料によれば、共焼結体 8 1 において、ポア、クラック、剥がれなどの構造欠陥が発生しなかった。

[0251] これに対して、高 ϵ 材 8 3 において、表 8 の試料 3 1 1 のガラスセラミック組成物を用いた試料 6 1 9、6 2 4、6 2 9、6 3 4、6 3 9、6 4 4、6 4 9、6 5 4、6 5 9、6 6 4、6 6 9 および 6 7 4 では、構造欠陥が発生した。これは、表 8 の試料 3 1 1 のガラスセラミック組成物がフォルスセラライトを主成分とする第 7 のセラミックを含まず、低 ϵ 材 8 2 との熱膨張係数差が比較的大きくなったためであると推測される。

[0252] また、低 ϵ 材 8 2 において、表 1 1 の試料 5 1 5 または 5 1 6 を用いた試料 6 4 7 ~ 6 5 6 においても、構造欠陥が発生した。これは、試料 5 1 5 および 5 1 6 のガラスセラミック組成物が、表 1 1 に示すように、第 4 のセラミックとしての MnO を 1 重量%以上含まず、高 ϵ 材 8 3 との熱膨張係数差が比較的大きくなったためであると推測される。

[0253] (実験例 6)

実験例 6 では、実験例 4 および 5 の場合と同様、低誘電率層と高誘電率層とがともに積層されかつ一体に焼成されることによって得られた共焼結体を作製し、その抗折強度を評価した。この場合、この実験例 6 では、低誘電率層を構成するガラスセラミック組成物（低 ϵ 材）において、第 4 のセラミックとして、酸化ジルコニウムおよび酸化マンガンの双方を含むものを用いた。

[0254] すなわち、低誘電率層を構成するガラスセラミック組成物（低 ϵ 材）とし

て、表 1 に示したガラス G 2、G 3、G 6、G 9、G 1 2、G 1 3、G 1 6、G 1 7 および G 2 9 をそれぞれ用いながら、表 1 4 に示す組成を有するものを、実験例 3 の場合と同様の要領で作製した。また、実験例 3 の場合と同様の要領にて、当該ガラスセラミック組成物をもって作製したセラミック基板の抗折強度を求めた。この結果が後掲の表 1 5 および表 1 6 の「低 ϵ 材：抗折強度」における「単体」の欄に示されている。

[0255] [表14]

試料 番号	第1の セラミック量 (重量%)	ホウケイ酸 ガラス		第2の セラミック量(重量%)		第3の セラミック量 (重量%)	第4の セラミック量(重量%)	
		種類	量(重量%)	SrTiO ₃	TiO ₂		ZrO ₂	MnO
701	55.5	G2	20.0	6.0	0.5	6.0	7.0	5.0
702	72.5	G3	3.0	6.0	0.5	6.0	7.0	5.0
703	65.5	G6	10.0	6.0	0.5	6.0	7.0	5.0
704	65.5	G9	10.0	6.0	0.5	6.0	7.0	5.0
705	60.5	G12	15.0	6.0	0.5	6.0	7.0	5.0
706	70.5	G13	5.0	6.0	0.5	6.0	7.0	5.0
707	70.5	G16	5.0	6.0	0.5	6.0	7.0	5.0
708	58.0	G17	17.5	6.0	0.5	6.0	7.0	5.0
709	72.5	G29	3.0	6.0	0.5	6.0	7.0	5.0
710	55.5	G29	20.0	6.0	0.5	6.0	7.0	5.0
711	66.0	G29	10.0	6.0	0.0	6.0	7.0	5.0
712	71.5	G29	10.0	0.0	0.5	6.0	7.0	5.0
713	67.5	G29	10.0	6.0	0.5	4.0	7.0	5.0
714	63.5	G29	10.0	6.0	0.5	8.0	7.0	5.0
715*	77.5	G29	10.0	6.0	0.5	6.0	0.0	0.0
716*	72.5	G29	10.0	6.0	0.5	6.0	0.0	5.0
717*	69.5	G29	10.0	6.0	0.5	6.0	3.0	5.0
718	67.5	G29	10.0	6.0	0.5	6.0	5.0	5.0
719	65.5	G29	10.0	6.0	0.5	6.0	7.0	5.0
720	52.5	G29	10.0	6.0	0.5	6.0	20.0	5.0
721*	70.5	G29	10.0	6.0	0.5	6.0	7.0	0.0
722*	70.0	G29	10.0	6.0	0.5	6.0	7.0	0.5
723	69.5	G29	10.0	6.0	0.5	6.0	7.0	1.0
724	63.5	G29	10.0	6.0	0.5	6.0	7.0	7.0
725	61.5	G29	10.0	6.0	0.5	6.0	7.0	9.0

[0256] 表 1 4 において、試料番号に * を付したものは、この発明の範囲外のものである。この発明の範囲外の試料 7 1 5 ~ 7 1 7、7 2 1 および 7 2 2 は、第 4 のセラミック量に関して、Z r O₂ の場合には、5 ~ 2 0 重量%の範囲から外れ、M n O の場合には、1 ~ 9 重量%の範囲から外れたものである。

[0257] 他方、高誘電率層を構成するガラスセラミック組成物（高 ϵ 材）として、前述の実験例 4 において作製した表 8 に示すものを用いた。また、実験例 3 の場合と同様の要領にて、当該高 ϵ 材をもって作製したセラミック基板の抗折強度を求めた。この結果が後掲の表 1 5 および表 1 6 の「高 ϵ 材：抗折強度」における「単体」の欄に示されている。

[0258] 次に、表 1 5 および表 1 6 に示した試料 8 0 1 ~ 8 7 6 の各組み合わせにつき、図 9 および図 1 0 にそれぞれ示した第 1 および第 2 の抗折強度評価用共焼結体 8 5 および 8 6 を作製した。

[0259] 第 1 および第 2 の抗折強度評価用共焼結体 8 5 および 8 6 は、ともに、実施例 3 の場合と同様の方法にて作製したグリーンシートを積層し、圧着することによって、0. 6 mm × 4 mm × 5 0 mm の寸法の生の積層体を作製し、これを 1 0 0 0 °C 以下の温度で焼成することによって得た。そして、図 9 に示した第 1 の抗折強度評価用共焼結体 8 5 は、低 ϵ 材 8 7 が高 ϵ 材 8 8 によって挟まれた積層構造を有し、他方、図 1 0 に示した第 2 の抗折強度評価用共焼結体 8 6 は、高 ϵ 材 8 8 が低 ϵ 材 8 7 によって挟まれた積層構造を有するものであるが、これら抗折強度評価用共焼結体 8 5 および 8 6 の各々における、低 ϵ 材 8 7 および高 ϵ 材 8 8 の各々の圧着後の厚みは 0. 2 mm とした。

[0260] これら第 1 および第 2 の抗折強度評価用共焼結体 8 5 および 8 6 の各々について、3 点曲げ法にて抗折強度を求めた。第 1 の抗折強度評価用共焼結体 8 5 によって求めた抗折強度が、表 1 5 および表 1 6 の「低 ϵ 材：抗折強度」における「共焼結体 8 5」の欄に示されている。第 2 の抗折強度評価用共焼結体 8 6 によって求めた抗折強度が、表 1 5 および表 1 6 の「高 ϵ 材：抗折強度」における「共焼結体 8 6」の欄に示されている。

[0261]

[表15]

試料番号	低 ϵ 材	高 ϵ 材	低 ϵ 材:抗折強度 (MPa)		高 ϵ 材:抗折強度 (MPa)	
	試料番号	試料番号	単体	共焼結体85	単体	共焼結体86
801	701	313	340	310	210	310
802	702	313	330	310	210	300
803	703	313	310	300	210	310
804	704	313	330	300	210	300
805	705	313	330	310	210	300
806	706	313	340	300	210	310
807	707	313	330	310	210	300
808	708	313	320	300	210	300
809	718	301	300	300	250	310
810	718	302	300	310	240	300
811	718	303	300	300	220	310
812	718	304	300	300	230	310
813	718	305	300	300	230	310
814	718	306	300	300	240	320
815	718	307	300	300	240	310
816	718	308	300	310	250	300
817	709	309	320	310	240	300
818	709	310	320	320	260	310
819*	709	311	320	210	220	200
820	709	312	320	300	220	300
821	709	313	320	310	210	300
822	710	309	340	310	240	300
823	710	310	340	300	260	300
824*	710	311	340	220	220	210
825	710	312	340	300	220	310
826	710	313	340	300	210	310
827	711	309	320	300	240	310
828	711	310	320	300	260	310
829*	711	311	320	220	220	210
830	711	312	320	300	220	320
831	711	313	320	310	210	310
832	712	309	330	300	240	310
833	712	310	330	300	260	300
834*	712	311	330	230	220	310
835	712	312	330	300	220	300
836	712	313	330	310	210	310
837	713	309	320	310	240	300
838	713	310	320	300	260	300
839*	713	311	320	200	220	210
840	713	312	320	300	220	310
841	713	313	320	300	210	300
842	714	309	330	300	240	300
843	714	310	330	300	260	300
844*	714	311	330	210	220	200
845	714	312	330	300	220	320
846	714	303	330	300	210	320
847*	715	309	230	210	240	200
848*	715	310	230	200	260	200
849*	715	311	230	220	220	200
850*	715	312	230	210	220	200
851*	715	313	230	200	210	210

[0262]

[表16]

試料番号	低 ϵ 材	高 ϵ 材	低 ϵ 材:抗折強度 (MPa)		高 ϵ 材:抗折強度 (MPa)	
	試料番号	試料番号	単体	共焼結体85	単体	共焼結体86
852*	716	309	240	200	240	200
853*	716	310	240	200	260	200
854*	716	311	240	200	220	210
855*	716	312	240	210	220	200
856*	716	313	240	200	210	200
857*	717	309	230	200	240	210
858*	717	310	230	200	260	200
859*	717	311	230	200	220	200
860*	717	312	230	210	220	200
861*	717	313	230	210	210	210
862	718	309	300	300	240	310
863	718	310	300	310	260	310
864*	718	311	300	300	220	310
865	718	312	300	310	220	310
866	718	313	300	310	210	310
867	719	309	320	310	240	300
868	719	310	320	310	260	310
869*	719	311	320	220	220	210
870	719	312	320	310	220	320
871	719	313	320	310	210	310
872	720	309	310	300	240	310
873	720	310	310	300	260	310
874*	720	311	310	220	220	210
875	720	312	310	320	220	310
876	720	313	310	310	210	310
877*	721	309	230	210	240	220
878*	721	310	230	210	260	210
879*	721	311	230	200	220	210
880*	721	312	230	200	220	210
881*	721	313	230	210	210	210
882*	722	309	240	210	240	200
883*	722	310	240	200	260	210
884*	722	311	240	220	220	210
885*	722	312	240	200	220	210
886*	722	313	240	200	210	210
887	723	309	330	310	240	310
888	723	310	330	300	260	300
889*	723	311	330	200	220	200
890	723	312	330	310	220	300
891	723	313	330	310	210	310
892	724	309	310	320	240	310
893	724	310	310	320	260	310
894*	724	311	310	200	220	210
895	724	312	310	310	220	300
866	724	313	310	300	210	310
897	725	309	320	300	240	320
898	725	310	320	320	260	320
899*	725	311	320	210	220	220
900	725	312	320	320	220	300
901	725	313	320	320	210	300

[0263] 表15および表16において、試料番号に*を付したものは、この発明の範囲外のものである。

[0264] 表15および表16から、低 ϵ 材として、この発明の範囲外の試料715～717、721および722を用いた、共焼結体の試料847～861および877～868では、低 ϵ 材による強度向上作用が働かないため、抗折

強度について、「共焼結体 85」および「共焼結体 86」のいずれもが、「低 ϵ 材」の「単体」および「高 ϵ 材」の「単体」のいずれに比べても、高い値を示さなかった。

[0265] これらに対して、低 ϵ 材として、この発明の範囲内の試料 701～714、718～720 および 723～725 を用いたものであつて、高 ϵ 材として、この発明の範囲外の試料 311 以外の試料 301～310、312 および 313 を用いた、共焼結体の試料 801～818、820～823、812～828、830～833、835～838、840～843、845、846、862、863、865～868、870～873、875、876、887、888、890～893、895～898、900 および 901 では、低 ϵ 材による強度向上作用が働くため、抗折強度について、「共焼結体 85」および「共焼結体 86」の双方が、「高 ϵ 材」の「単体」より高い値を示した。

[0266] 上記のように、抗折強度について、「共焼結体 85」および「共焼結体 86」が、「高 ϵ 材」の「単体」より高い値を示したのは、次の理由によると推測される。

[0267] まず、「共焼結体 86」が、「高 ϵ 材」の「単体」より高い値を示したのは、低 ϵ 材による強度向上作用が働いたためである。より詳細には、図 10 を参照して、共焼結体 86 において、低 ϵ 材 87 に ZrO_2 および MnO の双方が添加されると、ガラスの結晶化の促進が、低 ϵ 材 87 の露出している表面付近でより起こりやすくなり、この表面付近では、熱膨張係数が内部より小さくなる。この熱膨張係数がより小さくなった領域は、共焼結体 86 の両主面に沿って位置されることになるので、共焼結体 86 の両主面に沿って圧縮応力が作用する状態がもたらされ、その結果、抗折強度について、「共焼結体 86」が、「高 ϵ 材」の「単体」より高い値を示したものと推測される。

[0268] 他方、抗折強度について、「共焼結体 85」が、「高 ϵ 材」の「単体」より高い値を示したのは、次の理由によるものと推測される。共焼結体 85 の

場合には、図9に示すように、低 ϵ 材87は、その側縁部を露出させている。このような状況で、低 ϵ 材87が ZrO_2 および MnO の双方を含む場合、露出する側縁部の方が、それ以外の内側部分より、ガラスの結晶化が促進される。その結果、低 ϵ 材87から高 ϵ 材88へのガラス成分の拡散が、側縁部に比べて、それ以外の内側部分においてより多く生じる。高 ϵ 材88に含まれている第6のセラミックとしてのチタン酸ストロンチウムのようなジルコン酸塩がガラス成分に一部溶解するため、上述したガラス成分の拡散は、高 ϵ 材88の側縁部以外の内側部分において熱膨張係数の低下がもたらされる。このため、高 ϵ 材88の露出した主面において、その内側部分はその周縁部からの圧縮応力を受け、機械的強度を向上させるものと推測される。

[0269] (実験例7)

実験例7では、実験例4、5および6の場合と同様、低誘電率層と高誘電率層とがともに積層されかつ一体に焼成されることによって得られた共焼結体を作製し、その反り量を評価した。この場合、この実験例7では、低誘電率層を構成するガラスセラミック組成物（低 ϵ 材）において、第4のセラミックとして、酸化ジルコニウムおよび酸化マンガンの少なくとも一方を含むものを用いるとともに、高誘電率層を構成するセラミックセラミック組成物（高 ϵ 材）においても、酸化ジルコニウムおよび酸化マンガンの少なくとも一方を含むものを用いた。

[0270] まず、低誘電率層を構成するガラスセラミック組成物（低 ϵ 材）として、表1に示したガラスG29を用いながら、表17に示す組成を有するものを、実験例3の場合と同様の要領で作製した。

[0271]

[表17]

試料 番号	ホウケイ酸 ガラス		第1の セラミック量 (重量%)	第2の セラミック量(重量%)		第3の セラミック量 (重量%)	第4の セラミック量(重量%)	
	種類	量(重量%)		SrTiO ₃	TiO ₂		ZrO ₂	MnO
1001	G29	10	77.5	6	0.5	6	0	0
1002	G29	10	72.5	6	0.5	6	5	0
1003	G29	10	67.5	6	0.5	6	10	0
1004	G29	10	57.5	6	0.5	6	20	0
1005	G29	10	76.5	6	0.5	6	0	1
1006	G29	10	72.5	6	0.5	6	0	5
1007	G29	10	68.5	6	0.5	6	0	9
1008	G29	10	71.5	6	0.5	6	5	1
1009	G29	10	62.5	6	0.5	6	10	5
1010	G29	10	48.5	6	0.5	6	20	9

[0272] 他方、高誘電率層を構成するガラスセラミック組成物（高 ϵ 材）として、表1に示したガラスG29を用いながら、表18に示す組成を有するものを、実験例4の場合と同様の要領で作製した。なお、高 ϵ 材においては、表18に示すように、平均粒径1.0 μ mのBaZrO₃粉末をさらに添加し、低 ϵ 材の組成に近づけた。

[0273] [表18]

試料 番号	ホウケイ酸 ガラス		第5の セラミック量 (重量%)	BaZrO ₃ 量 (重量%)	第6の セラミック量 (重量%)	第7の セラミック量 (重量%)	ZrO ₂ 量 (重量%)	MnO量 (重量%)
	種類	量(重量%)						
1101	G29	5	62	10	3	20	0	0
1102	G29	5	59	10	3	20	3	0
1103	G29	5	57	10	3	20	5	0
1104	G29	5	52	10	3	20	10	0
1105	G29	5	42	10	3	20	20	0
1106	G29	5	61	10	3	20	0	1
1107	G29	5	57	10	3	20	0	5
1108	G29	5	53	10	3	20	0	9
1109	G29	5	56	10	3	20	5	1
1110	G29	5	47	10	3	20	10	5
1111	G29	5	33	10	3	20	20	9

[0274] 次に、表19に示した試料1201～1240の各組み合わせにつき、図11および図12に示した反り量評価用共焼結体91を作製した。

[0275] 反り量評価用共焼結体91は、低 ϵ 材92を高 ϵ 材93の上に重ねた積層構造を有していて、図11に表示した寸法を有している。反り量は、図12に示すように、焼成後の反り量を評価したもので、非接触式レーザ変位計にて測定した。その結果が表19に示されている。

[0276]

[表19]

試料番号	低 ϵ 材	高 ϵ 材	反り量[μm]
1201	1002	1101	92
1202	1002	1102	52
1203	1002	1103	46
1204	1002	1104	54
1205	1002	1105	58
1206	1003	1101	83
1207	1003	1102	42
1208	1003	1103	38
1209	1003	1104	42
1210	1003	1105	46
1211	1004	1101	91
1212	1004	1102	53
1213	1004	1103	49
1214	1004	1104	52
1215	1004	1105	55
1216	1005	1101	51
1217	1005	1106	15
1218	1005	1107	13
1219	1005	1108	16
1220	1006	1101	32
1221	1006	1106	16
1222	1006	1107	13
1223	1006	1108	15
1224	1007	1101	49
1225	1007	1106	17
1226	1007	1107	14
1227	1007	1108	15
1228	1008	1101	33
1229	1010	1109	2
1230	1008	1110	0
1231	1008	1111	2
1232	1009	1101	22
1233	1009	1109	2
1234	1009	1110	0
1235	1009	1111	1
1236	1010	1101	28
1237	1010	1109	1
1238	1010	1110	0
1239	1010	1111	2
1240	1001	1101	152

[0277] 表17において、試料1001が ZrO_2 および MnO のいずれをも含まない低 ϵ 材である。また、表18において、試料1101が ZrO_2 および MnO のいずれをも含まない高 ϵ 材である。これら試料1001に係る低 ϵ 材と試料1101に係る高 ϵ 材との組み合わせによる試料1240に係る共焼結体では、表19に示すように、 $100\mu\text{m}$ を超える反り量を示した。

[0278] 上記試料1252以外の試料1201～1239では、表17に示した低 ϵ 材および表18に示した高 ϵ 材の双方について、 ZrO_2 および MnO の少なくとも一方を、前者が5～20重量%の含有率で、後者が1～9重量%の含有率で、それぞれ含んでいるので、表19に示すように、 $100\mu\text{m}$ 以

下の反り量に抑えることができた。また、 ZrO_2 を含む試料1201～1215よりも、 MnO を含む試料1216～1227の方が反り量を抑えることができた。これは、 $BaZrO_3$ や $SrZrO_3$ のように、他の材料に既に含まれている Zr 成分をさらに ZrO_2 として含む場合よりも、他の材料に含まれていない Mn 成分を新たに含む場合の方が、ガラスの結晶化が促進され、それによってガラスが流動しにくくなり、ガラス成分の拡散が抑制されるため、低 ϵ 材と高 ϵ 材の間の線膨張係数差が小さくなるからであると推測される。

[0279] また、特に、表17において、試料1008～1010が、5～20重量%の含有率で ZrO_2 と1～9重量%の含有率で MnO との双方を含んでいる低 ϵ 材である。また、表18において、試料1109～1111が、5～20重量%の含有率で ZrO_2 と1～9重量%の含有率で MnO との双方を含んでいる高 ϵ 材である。これら試料1008～1010のいずれかに係る低 ϵ 材と試料1109～1111のいずれかに係る高 ϵ 材との組み合わせは、表19に示すように、試料1229～1231、1233～1235および1237～1239において実現されている。

[0280] これら試料1229～1231、1233～1235および1237～1239によれば、表19に示すように、 $2\mu m$ 以下といった極めて小さい反り量に抑えることができた。

符号の説明

- [0281]
- 1 セラミック多層モジュール
 - 2 積層型ガラスセラミック基板
 - 3 低誘電率層
 - 4 高誘電率層
 - 21 LCフィルタ
 - 23 積層型ガラスセラミック基板
 - 28～40 セラミックグリーンシート

請求の範囲

[請求項1]

フォルステライトを主成分とする第1のセラミックと、
チタン酸ストロンチウムおよび酸化チタンの少なくとも一方を主成分とする第2のセラミックと、

ジルコン酸バリウムを主成分とする第3のセラミックと、
酸化ジルコニウムまたは酸化マンガンの主成分とする第4のセラミックと、

ホウケイ酸ガラスと
を含む、ガラスセラミック組成物であって、

前記第2のセラミックの含有率は、チタン酸ストロンチウムを主成分とする場合には3重量%以上かつ13重量%以下であり、酸化チタンを主成分とする場合には0.3重量%以上かつ10重量%以下であり、

前記第3のセラミックの含有率は、4重量%以上かつ8重量%以下であり、

前記第4のセラミックの含有率は、酸化ジルコニウムを主成分とする場合には5重量%以上かつ20重量%以下であり、酸化マンガンを主成分とする場合には1重量%以上かつ9重量%以下であり、

前記ホウケイ酸ガラスの含有率は、3重量%以上かつ20重量%以下であり、

前記ホウケイ酸ガラスは、リチウムを Li_2O 換算で3～15重量%、マグネシウムを MgO 換算で20～50重量%、ホウ素を B_2O_3 換算で15～30重量%、ケイ素を SiO_2 換算で10～35重量%、および、亜鉛を ZnO 換算で6～20重量%含むとともに、酸化カルシウムおよび酸化ストロンチウムの少なくとも一方からなる添加成分をさらに含み、

前記添加成分の含有率を当該ホウケイ酸ガラスに占める割合で表したとき、前記添加成分の含有率の上限は、酸化カルシウムの場合には

C a O換算で15重量%であり、酸化ストロンチウムの場合にはS r O換算で25重量%である、
ガラスセラミック組成物。

[請求項2]

フォスフェイトを主成分とする第1のセラミックと、
チタン酸ストロンチウムおよび酸化チタンの少なくとも一方を主成分とする第2のセラミックと、
ジルコン酸バリウムを主成分とする第3のセラミックと、
酸化ジルコニウムおよび酸化マンガンの主成分とする第4のセラミックと、
ホウケイ酸ガラスと

を含む、ガラスセラミック組成物であって、

前記第2のセラミックの含有率は、チタン酸ストロンチウムを主成分とする場合には3重量%以上かつ13重量%以下であり、酸化チタンを主成分とする場合には0.3重量%以上かつ10重量%以下であり、

前記第3のセラミックの含有率は、4重量%以上かつ8重量%以下であり、

前記第4のセラミックの含有率は、酸化ジルコニウムが5重量%以上かつ20重量%以下であり、酸化マンガンが1重量%以上かつ9重量%以下であり、

前記ホウケイ酸ガラスの含有率は、3重量%以上かつ20重量%以下であり、

前記ホウケイ酸ガラスは、リチウムをL i₂O換算で3～15重量%、マグネシウムをM g O換算で20～50重量%、ホウ素をB₂O₃換算で15～30重量%、ケイ素をS i O₂換算で10～35重量%、および、亜鉛をZ n O換算で6～20重量%含むとともに、酸化カルシウムおよび酸化ストロンチウムの少なくとも一方からなる添加成分をさらに含み、

前記添加成分の含有率を当該ホウケイ酸ガラスに占める割合で表したとき、前記添加成分の含有率の上限は、酸化カルシウムの場合にはCaO換算で15重量%であり、酸化ストロンチウムの場合にはSrO換算で25重量%である、
ガラスセラミック組成物。

[請求項3] 請求項1または2に記載のガラスセラミック組成物を所定形状に成形し、1000℃以下の温度で焼成することによって得られた、ガラスセラミック基板。

[請求項4] 低誘電率層、および前記低誘電率層とともに積層される高誘電率層を備え、

前記低誘電率層は、請求項1または2に記載のガラスセラミック組成物を焼成してなるものであり、

前記高誘電率層は、

ジルコン酸ストロンチウムを主成分とする第5のセラミックと、
チタン酸ストロンチウムを主成分とする第6のセラミックと、
フォステライトを主成分とする第7のセラミックと、
第2のホウケイ酸ガラスと

を含む、ガラスセラミック組成物を焼成してなるものであり、

前記第2のホウケイ酸ガラスの含有率は、1重量%以上かつ12重量%以下であり、

前記第2のホウケイ酸ガラスは、リチウムをLi₂O換算で3～15重量%、マグネシウムをMgO換算で20～50重量%、ホウ素をB₂O₃換算で15～30重量%、ケイ素をSiO₂換算で10～35重量%、および、亜鉛をZnO換算で6～20重量%含むとともに、酸化カルシウムおよび酸化ストロンチウムの少なくとも一方からなる第2の添加成分をさらに含み、

前記第2の添加成分の含有率を当該ホウケイ酸ガラスに占める割合で表したとき、前記第2の添加成分の含有率の上限は、酸化カルシウ

ムの場合にはC a O換算で15重量%であり、酸化ストロンチウムの場合にはS r O換算で25重量%である、
積層型ガラスセラミック基板。

[請求項5] 低誘電率層、および前記低誘電率層とともに積層される高誘電率層を備え、

前記低誘電率層は、請求項1または2に記載のガラスセラミック組成物を焼成してなるものであり、

前記高誘電率層は、

ジルコン酸ストロンチウムを主成分とする第5のセラミックと、

チタン酸ストロンチウムを主成分とする第6のセラミックと、

フォステライトを主成分とする第7のセラミックと、

含有率が5重量%以上かつ20重量%以下の酸化ジルコニウムおよび／または含有率が1重量%以上かつ9重量%以下の酸化マンガんと、

第2のホウケイ酸ガラスと

を含む、ガラスセラミック組成物を焼成してなるものであり、

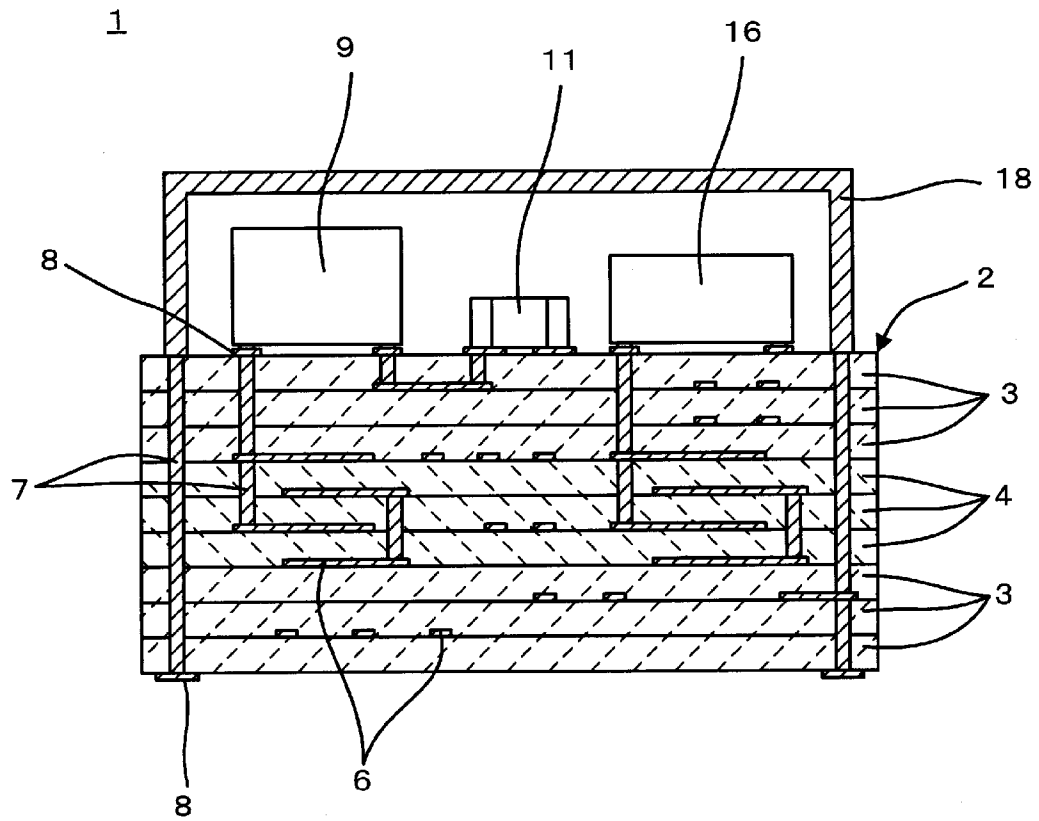
前記第2のホウケイ酸ガラスの含有率は、1重量%以上かつ12重量%以下であり、

前記第2のホウケイ酸ガラスは、リチウムをL i ₂ O換算で3～15重量%、マグネシウムをM g O換算で20～50重量%、ホウ素をB ₂ O₃換算で15～30重量%、ケイ素をS i O₂換算で10～35重量%、および、亜鉛をZ n O換算で6～20重量%含むとともに、酸化カルシウムおよび酸化ストロンチウムの少なくとも一方からなる第2の添加成分をさらに含み、

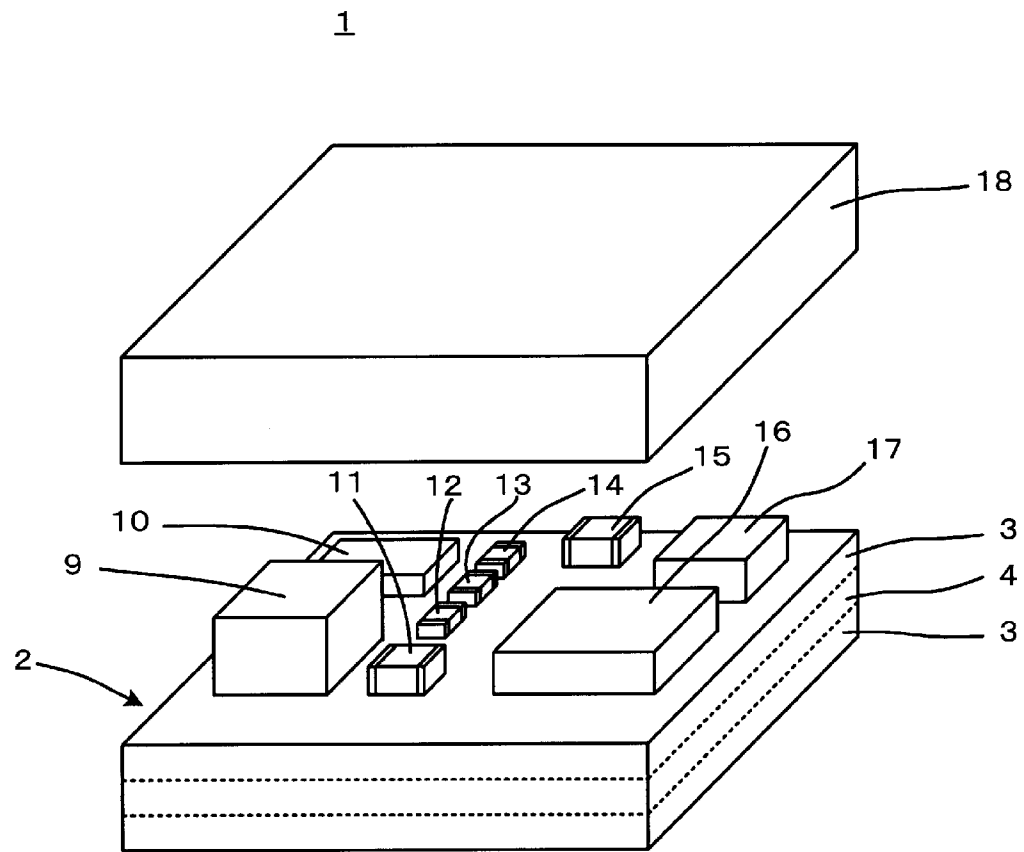
前記第2の添加成分の含有率を当該ホウケイ酸ガラスに占める割合で表したとき、前記第2の添加成分の含有率の上限は、酸化カルシウムの場合にはC a O換算で15重量%であり、酸化ストロンチウムの場合にはS r O換算で25重量%である、

積層型ガラスセラミック基板。

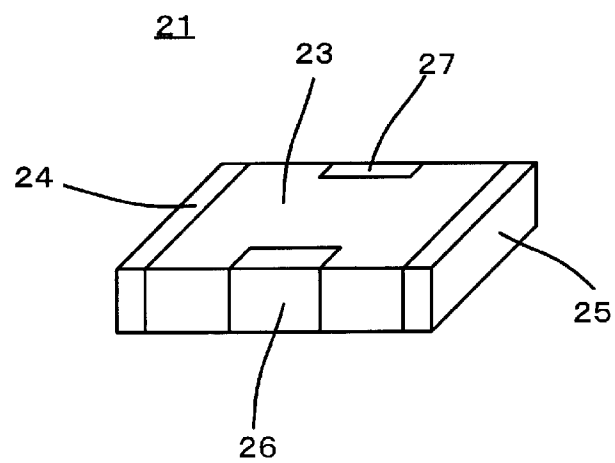
[図1]



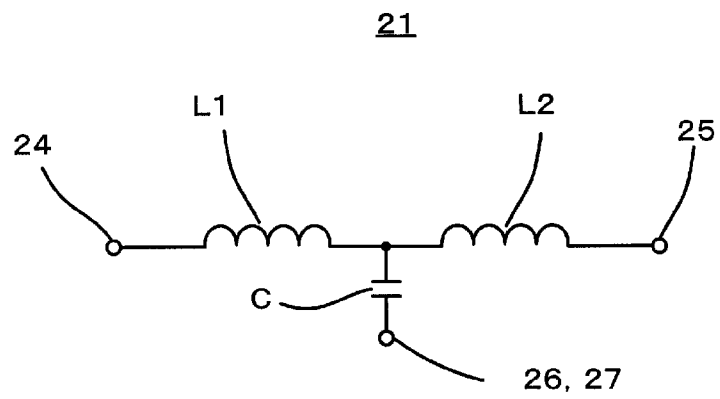
[図2]



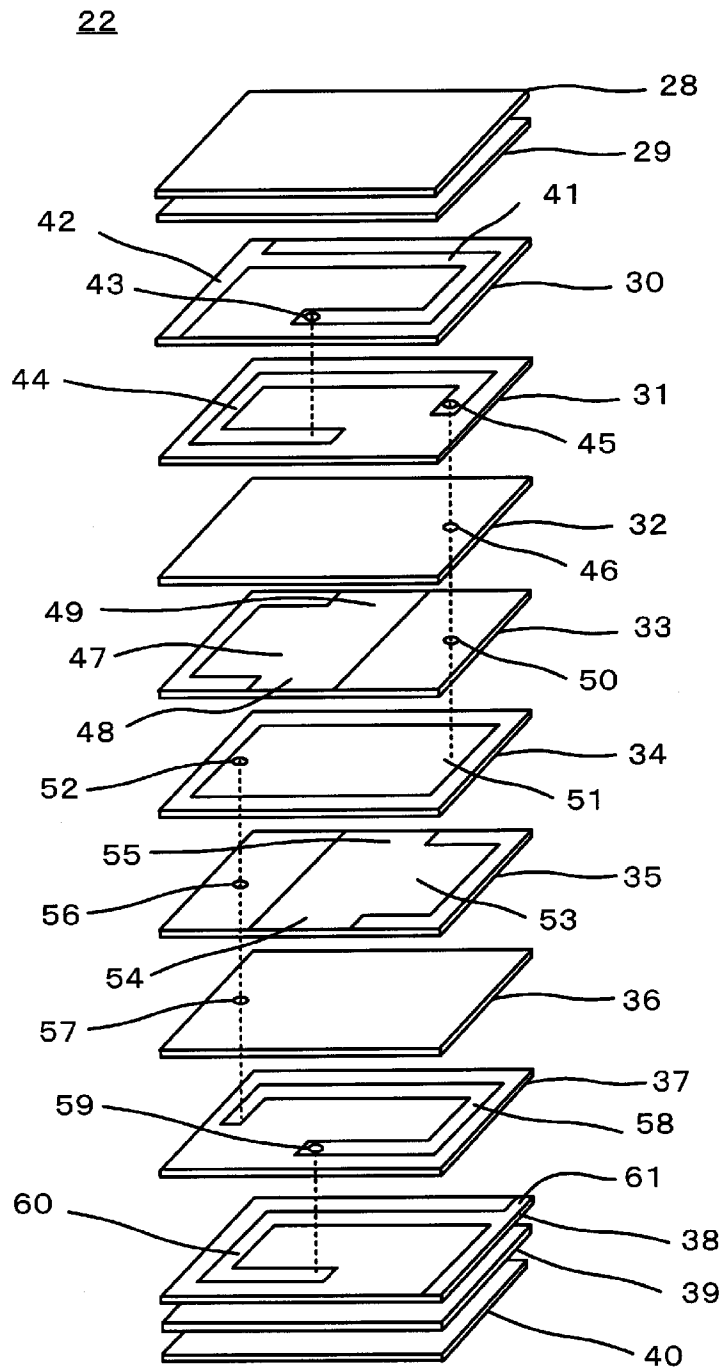
[図3]



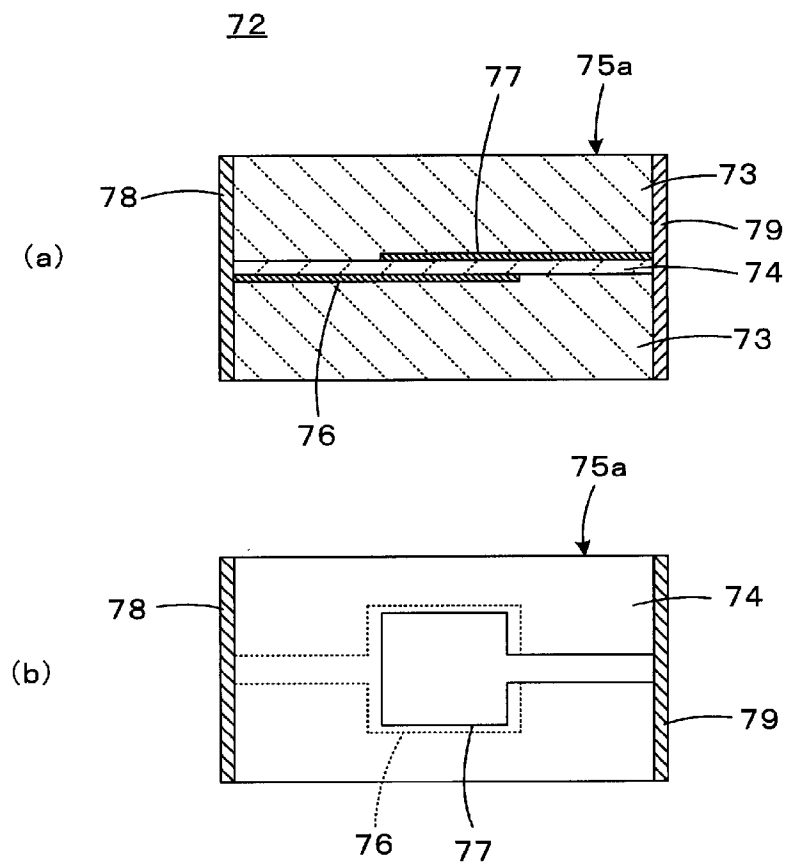
[図4]



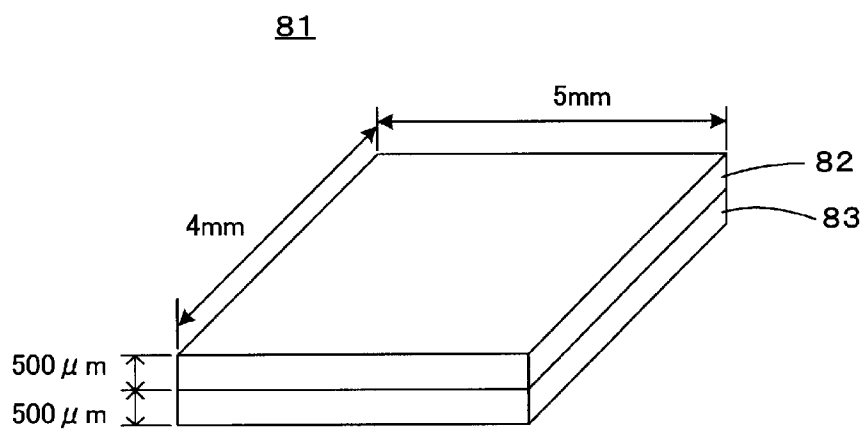
[図5]



[図7]

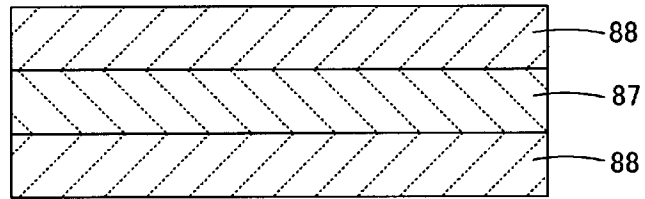


[図8]



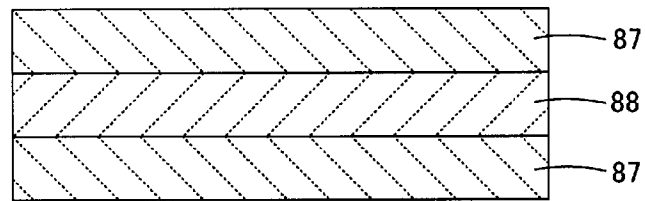
[図9]

共焼結体85

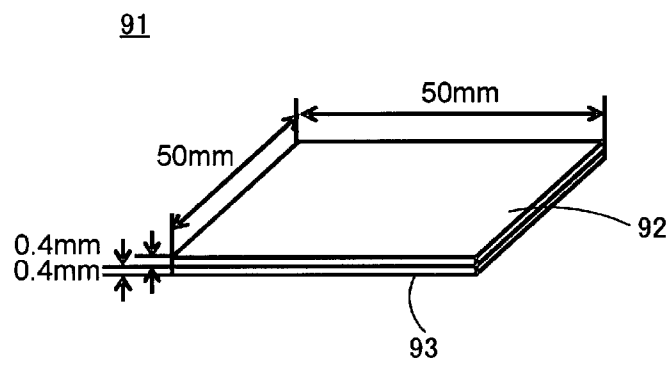


[図10]

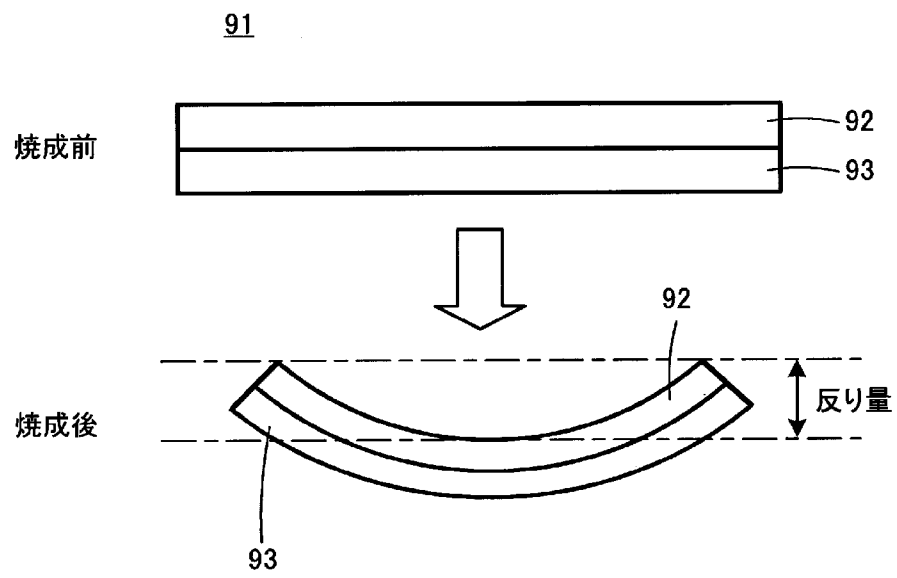
共焼結体86



[図11]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/068799

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B35/20(2006.01)i, H01B3/02(2006.01)i, H05K3/46(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B35/20, H01B3/02, H05K3/46

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2008-37739 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 21 February 2008 (21.02.2008), claims; paragraphs [0032], [0066], [0082] to [0088] & US 2007/0237935 A1 & US 2006/0287184 A1 & US 2007/0128450 A1	1-3 4, 5
Y	JP 2007-31177 A (NGK Spark Plug Co., Ltd.), 08 February 2007 (08.02.2007), paragraphs [0001], [0002], [0006], [0035], [0038] (Family: none)	4, 5
Y	WO 2008/018408 A1 (Murata Mfg. Co., Ltd.), 14 February 2008 (14.02.2008), paragraphs [0019], [0020] & US 2009/0122506 A & DE 112007001868 T	4, 5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 January, 2010 (21.01.10)Date of mailing of the international search report
02 February, 2010 (02.02.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/068799

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2005/082806 A1 (Murata Mfg. Co., Ltd.), 09 September 2005 (09.09.2005), claims & US 2006/0287184 A1 & US 2006/0293168 A1 & US 2007/0128450 A1 & US 2007/0237935 A1 & EP 1721878 A1 & KR 10-2006-0033905 A & CN 1826299 A	1-5
A	WO 2008/018407 A1 (Murata Mfg. Co., Ltd.), 14 February 2008 (14.02.2008), claims & US 2009/0169839 A & DE 112007001859 T	1-5
A	JP 11-209178 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 03 August 1999 (03.08.1999), claims (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C04B35/20(2006.01)i, H01B3/02(2006.01)i, H05K3/46(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C04B35/20, H01B3/02, H05K3/46

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2008-37739 A（株式会社村田製作所）2008.02.21, 特許請求の範	1-3
Y	囲、【0032】、【0066】、【0082】～【0088】 & US	4, 5
	2007/0237935 A1 & US 2006/0287184 A1 & US 2007/0128450 A1	
Y	JP 2007-31177 A（日本特殊陶業株式会社）2007.02.08, 【0001】、	4, 5
	【0002】、【0006】、【0035】、【0038】（ファミリー	
	なし）	
Y	WO 2008/018408 A1（株式会社村田製作所）2008.02.14, 【0019】、	4, 5
	【0020】 & US 2009/0122506 A & DE 112007001868 T	

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 1 . 0 1 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

0 2 . 0 2 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

小川 武

4 T

9 2 7 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2005/082806 A1 (村田製作所) 2005. 09. 09, 特許請求の範囲 & US 2006/0287184 A1 & US 2006/0293168 A1 & US 2007/0128450 A1 & US 2007/0237935 A1 & EP 1721878 A1 & KR 10-2006-0033905 A & CN 1826299 A	1-5
A	WO 2008/018407 A1 (株式会社村田製作所) 2008. 02. 14, 特許請求の範囲 & US 2009/0169839 A & DE 112007001859 T	1-5
A	JP 11-209178 A (松下電器産業株式会社) 1999. 08. 03, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5