

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480009438.0

[51] Int. Cl.

C04B 35/195 (2006.01)

C03C 3/064 (2006.01)

H01B 3/12 (2006.01)

H05K 3/46 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 5 月 10 日

[11] 公开号 CN 1771211A

[22] 申请日 2004.4.12

[21] 申请号 200480009438.0

[30] 优先权

[32] 2003.4.21 [33] JP [31] 116026/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/005201 2004.4.12

[87] 国际公布 WO2004/094338 日 2004.11.4

[85] 进入国家阶段日期 2005.10.8

[71] 申请人 旭硝子株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 伊藤和弘 大崎康子 中山胜寿

渡边一成 千叶次郎

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 沙永生

权利要求书 2 页 说明书 12 页

[54] 发明名称

制电介质用无铅玻璃、制电介质用玻璃陶瓷组合物、电介质及层积电介质的制造方法

[57] 摘要

一种制电介质用无铅玻璃，以摩尔%计，由以下氧化物 SiO_2 20 ~ 39%、 B_2O_3 5 ~ 35%、 Al_2O_3 2 ~ 15%、 $\text{CaO} + \text{SrO}$ 1 ~ 25%、 BaO 5 ~ 25%、 ZnO 0 ~ 35%、 $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$ 0 ~ 10% 形成，其中 $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}$ 的含量在 15 ~ 45%、不含碱金属氧化物或其含量低于 1%。另，由含 Ba 化合物粉末与前述制电介质用无铅玻璃粉末为主要成分制成的制电介质用玻璃陶瓷组合物。另外，由前述制电介质用玻璃陶瓷组合物焙烧得到的电介质。

1. 电介质形成用无铅玻璃, 其特征在于, 以摩尔%计, 实质上由以下氧化物: SiO_2 20~39%、 B_2O_3 5~35%、 Al_2O_3 2~15%、 $\text{CaO}+\text{SrO}$ 1~25%、 BaO 5~
5 25%、 ZnO 0~35%、 $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2+\text{SnO}_2$ 0~10%形成, $\text{B}_2\text{O}_3+\text{ZnO}$ 为 15~45%, 不含碱金属氧化物或该氧化物的合计含量未满 1%。

2. 如权利要求 1 所述的电介质形成用无铅玻璃, 其特征还在于, 软化点小于等于 800°C 。

3. 电介质形成用玻璃陶瓷组合物, 其特征在于, 实质上由含 Ba 化合物粉
10 末与权利要求 1 或 2 所述的电介质形成用无铅玻璃的粉末构成。

4. 如权利要求 3 所述的电介质形成用玻璃陶瓷组合物, 其特征还在于, 用质量百分率表示, 含 Ba 化合物粉末的含量为 25~75%, 前述电介质形成用无铅玻璃粉末的含量为 25~75%。

5. 如权利要求 3 或 4 所述的电介质形成用玻璃陶瓷组合物, 其特征还在于,
15 含 Ba 化合物粉末除含有 Ba 外还含有含 Ti 的化合物粉末, 该化合物中的 Ti/Ba 的摩尔比为 3.5~5.0。

6. 如权利要求 3 或 4 所述的电介质形成用玻璃陶瓷组合物, 其特征还在于, 含 Ba 化合物粉末是 BaTi_4O_9 结晶粉末。

7. 如权利要求 3~6 中任一项所述的电介质形成用玻璃陶瓷组合物, 其特征
20 还在于, 用质量百分率表示, 合计含有 0.1~20% 的选自 MgTiO_3 、 CaTiO_3 、 SrTiO_3 及 TiO_2 的 1 种或 1 种以上的结晶粉末。

8. 电介质, 其特征在于, 由权利要求 3~7 中任一项所述的电介质形成用玻璃陶瓷组合物焙烧得到。

9. 如权利要求 8 所述的电介质, 其特征还在于, 存在含 Ba 化合物结晶或
25 BaTi_4O_9 结晶, 该含 Ba 化合物除含 Ba 外还含有 Ti, Ti/Ba 摩尔比为 3.5~5.0。

10. 如权利要求 8 或 9 所述的电介质, 其特征还在于, 25°C 、50MHz 下的介电常数超过 15.5。

11. 如权利要求 8~10 中任一项所述的电介质, 其特征还在于, 25°C 、20GHz 下的介电常数超过 15.5, 介电损耗未满 0.0070。

30 12. 如权利要求 8~11 中任一项所述的电介质, 其特征还在于, 50MHz 下

的介电常数在 $-25\sim+80^{\circ}\text{C}$ 范围内的平均温度变化率为 $-90\sim+70\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 。

13. 层积电介质的制造方法，它是层积并焙烧高介电常数原料层和低介电常数原料层，制造层积了高介电常数层和低介电常数层的层积电介质的方法，所述高介电常数原料层含有经焙烧后可形成频率 f 大于等于 1MHz 时的介电常数大于等于 15 的高介电常数层的玻璃陶瓷组合物，所述低介电常数原料层含有经焙烧后可形成相同条件下的介电常数未满足 10 的低介电常数层的玻璃陶瓷组合物，其特征在于，可形成前述高介电常数层的玻璃陶瓷组合物为权利要求 3~7 中任一项所述的电介质形成用玻璃陶瓷组合物，可形成前述低介电常数层的玻璃陶瓷组合物实质上由氧化铝粉末和权利要求 1 或 2 所述的电介质形成用无铅玻璃的粉末构成。

14. 如权利要求 13 所述的层积电介质的制造方法，其特征还在于，用质量百分率表示，可形成前述低介电常数层的玻璃陶瓷组合物中的氧化铝粉末含量为 $25\sim75\%$ ，前述电介质形成用无铅玻璃粉末的含量为 $25\sim75\%$ 。

制电介质用无铅玻璃、制电介质用玻璃陶瓷组合物、电介质
及层积电介质的制造方法

5

技术领域

本发明涉及适用于低温焙烧形成电介质的玻璃和玻璃陶瓷组合物，适用于在高频领域使用的电路、天线等基板的电介质以及适用于这种基板的层积电介质的制造方法。

10

背景技术

电介质被用于，在高频波领域使用的天线、谐振滤波器等基板中，为使这种电介质拥有高介电常数，目前已公开了多种玻璃可作为这种电介质材料(例如日本专利特开平 7-118060 号公报中表 1、2 所示。)。

15 这种介电常数高的电介质也可与介电常数低的电介质层积形成电路板被使用(例如日本专利特开 2001-284807 号公报中所示。)。

近年来，对于这种电介质，希望其低温焙烧成为可能(例如小于等于 900℃焙烧成为可能)、不含铅、并提高电绝缘性，因而要求减少其碱金属氧化物的含量。

20 本发明就是以提供能解决这样问题的制电介质用的无铅玻璃、制电介质用的玻璃陶瓷组合物以及电介质为目的的。

另外，当高介电常数层与低介电常数层层积时，如日本专利特开 2001-284807 号公报中所公开的将相互组成不同的层层积成一体焙烧时，因为各层间组成不同其焙烧收缩行为往往不同，常常会出现层间脱离和变形的问題。

25 本发明以提供可解决这样问题的层积介质的制造方法为目的。

发明的揭示

本发明，提供一种制电介质用的无铅玻璃，以摩尔 % 计，由以下氧化物 SiO_2

20~39%、 B_2O_3 5~35%、 Al_2O_3 2~15%、 $CaO+SrO$ 1~25%、 BaO 5~25%、 ZnO 0~35%、 $TiO_2+ZrO_2+SnO_2$ 0~10%形成，其中 B_2O_3+ZnO 的含量在 15~45%、不含碱金属氧化物或其含量低于 1%。

另，提供一种由含 Ba 化合物粉末与前述制电介质用的无铅玻璃粉末构成
5 主要成分的制电介质用的玻璃陶瓷组合物。

另，提供由前述制电介质用的玻璃状陶瓷组合物焙烧所得电介质。

另外，提供一种层积电介质的制造方法，即将含经焙烧后所得在频率 f 大于等于 1MHz 时，介电常数介电常数大于等于 15，可形成高介电常数层的玻璃陶瓷组合物的高介电常数原料层，和含经焙烧后所得在相同条件下介电常数未
10 满 10，可形成低介电常数层的玻璃陶瓷组合物，层积焙烧制造层积高介电常数层和低介电常数层的层积电介质的方法。前述可形成高介电常数层的玻璃陶瓷组合物为前述制电介质用玻璃陶瓷组合物，前述可形成低介电常数层的玻璃陶瓷组合物由以氧化铝粉末和前述制电介质用的无铅玻璃粉末构成主要成分。

15 本发明者欲将高介电常数的 $BaTi_4O_9$ 晶体粉末与可低温焙烧的无铅玻璃粉末混合焙烧得高介电常数的电介质，虽然使用了已知的无铅玻璃粉末，但是未得到具有所希望的介电常数的电介质。

未得到具有所希望的介电常数的电介质，而对所得电介质进行 X 线折射分析，未确认有 $BaTi_4O_9$ 晶体存在。本发明者认为这是未得到具有所希望的介电
20 常数的电介质的直接原因，并且认为这种现象是在 $BaTi_4O_9$ 结晶粉末与无铅玻璃焙烧时发生反应，使该晶体粉末消失而发生的，于是完成了本发明。

发明的实施方式

本发明的制电介质用的玻璃陶瓷组合物（以下以本发明的玻璃陶瓷组合物
25 表示）用于制造 25℃、50MHz 下介电常数（ ϵ ）典型的大于 15.5 的电介质。即本发明的玻璃陶瓷组合物是经焙烧后得到作为电介质的焙烧体。

本发明的玻璃陶瓷组合物希望即使在小于等于 900℃焙烧也可得到致密的所希望得到的焙烧体。如果这样，则低温同时焙烧陶瓷(LTCC)基板用材料、银

膏等低温焙烧电极用材料均可在小于等于 900℃同时焙烧。

焙烧通常在 800~900℃保持 5~120 分钟。更典型的焙烧温度为 850~900℃。

与银膏等同时焙烧的银或者含银导体形成于焙烧体表面或者内部时，焙烧
5 温度以小于等于 890℃较好。若超过 890℃，则在焙烧时银或含银导体可能软化而造成不能保持布线结构形状，更好为小于等于 880℃，特别好为小于等于 870℃。

由本发明的玻璃陶瓷组合物焙烧所得电介质，即本发明的电介质的 ϵ 以超过 15.5 较好，更好为大于等于 17，特好为大于等于 18。经典的 ϵ 小于等于 30。

10 另外，本发明的电介质在 25℃、20GHz 下介电常数($\epsilon_{20\text{GHz}}$)以及介电损耗($\tan \delta_{20\text{GHz}}$)分别以超过 15.5、小于等于 0.0100 较好。若 $\epsilon_{20\text{GHz}}$ 小于等于 15.5 或者 $\tan \delta_{20\text{GHz}}$ 超过 0.0100，则可能难适用于高频波天线等。

$\epsilon_{20\text{GHz}}$ 以大于等于 17 为好，更好为大于等于 18。典型的 $\epsilon_{20\text{GHz}}$ 应小于等于 30。另外， $\tan \delta_{20\text{GHz}}$ 以小于等于 0.0070 为好，更好为小于等于 0.0050，最
15 好为未满 0.0030。

另外，本发明的电介质在 25℃、25GHz 下介电常数($\epsilon_{25\text{GHz}}$)以及介电损耗($\tan \delta_{25\text{GHz}}$)分别以超过 15.5、小于等于 0.0100 较好。若 $\epsilon_{25\text{GHz}}$ 小于等于 15.5 或者 $\tan \delta_{25\text{GHz}}$ 超过 0.0100，则可能难适用于高频波天线等。

$\epsilon_{25\text{GHz}}$ 以大于等于 17 为好，更好为大于等于 18。典型的 $\epsilon_{25\text{GHz}}$ 应小于等
20 于 30。另外， $\tan \delta_{25\text{GHz}}$ 以小于等于 0.0070 为好，更好为小于等于 0.0050，最好为未满 0.0030。

在前述频率 f 下，介电损耗($\tan \delta_{25\text{GHz}}$)的倒数 Q 和 f 的积 Qf ，以大于等于 2800 较好，更好为大于等于 6700。

本发明的电介质在 50MHz 时，介电常数在 -25~+80℃时，平均温度变化
25 率(τ_{ϵ})以在 -90~+70ppm/℃为好，更好为 -50~+30 ppm/℃。从 -25℃至 +80℃每间隔 1℃测量前述介电常数，将所得温度—介电常数曲线进行线性回归，所得直线的斜率除以 ϵ 即得 τ_{ϵ} 。

本发明的电介质，以存在含 Ba 化合物晶体，或者 BaTi_4O_9 晶体为好，其

含 Ba 化合物晶体中除含 Ba 外还含有 Ti, 其中 Ti/Ba 摩尔比为 3.5~5.0。若不含有任何前述晶体, 则可能有造成如 $\epsilon_{20\text{GHz}}$ 过小或者 $\tan \delta_{20\text{GHz}}$ 过大的危险。

本发明的电介质中也可含有无碍本发明目的的范围内的前述晶体以外的晶体。

- 5 对于本发明的电介质, 若欲增加其机械强度, 则以含有锗尖晶石或者刚玉为好, 若欲使其介电损耗减小的同时增加其机械强度等, 则以含有钡长石($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 晶体)或者六钡长石(ヘキサセルシアン)($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 晶体)为好。

作为可存在于本发明的电介质中的晶体, 其他可例举如 $\text{BaTi}_3\text{O}_{11}$ 晶体、 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 晶体、 BaWO_4 晶体、金红石(TiO_2)晶体。

- 10 本发明的电介质如使用于高频波天线时, 可成基板状用于插线天线(patch antenna)、或成杆状、模穴状用于杆状、模穴状天线。

由本发明的电介质形成的基板可适用于高频波插线天线的基板等。这种天线基板等的基板中含有前述含 Ba 化合物晶体或者 BaTi_4O_9 晶体, 以 ϵ 以及 $\epsilon_{20\text{GHz}}$ 均超过 15.5, $\tan \delta_{20\text{GHz}}$ 小于等于 0.0070 为好, 更好为 $\tan \delta_{20\text{GHz}}$ 未
15 0.0030。另外, 该基板的 Qf 以大于等于 2800 为好, 更好为大于等于 6700。

本发明的制电介质用的无铅玻璃(以下称为本发明的玻璃)通常是粉末, 该粉末适合成为本发明的玻璃陶瓷组合物的成分。但是本发明的玻璃的用途不仅限于此。

- 20 本发明的玻璃的软化点 T_s 以小于等于 800°C 为好。 T_s 若超过 800°C , 则在本发明的玻璃粉末中添加 BaTi_4O_9 晶体粉末等陶瓷粉末后在小于等于 900°C 焙烧时, 有可能得不到致密的焙烧体。

- 另外, 本发明的玻璃粉末用于本发明的玻璃陶瓷组合物中时, 若 T_s 超过 800°C , 则该粉末的含量必须增加, 结果可能导致本发明的电介质的介电常数变小, 或者介电损耗变大。 T_s 值较好为小于等于 780°C 。如果欲在即使如前述
25 在小于等于 880°C 焙烧也得到致密焙烧体, 则 T_s 值较好为小于等于 770°C , 更好为小于等于 760°C 。

下面, 对于本发明的玻璃的组成将摩尔%以%简单表示进行说明。

SiO_2 是玻璃的网络结构, 是必要成分。 SiO_2 未满足 20%则难以玻璃化, 较好

为大于等于 30%。 SiO_2 若超过 39% 则 T_s 升高造成在小于等于 900℃ 时难以焙烧或者焙烧体的介电常数变小, 其含量较好为小于等于 36%, 更好为小于等于 35%。

5 B_2O_3 可使玻璃稳定或者有降低 T_s 的作用, 是必要成分。若未满 5% 则前述效果变小, 较好为大于等于 11%。 B_2O_3 若超过 35% 则可能造成玻璃的化学稳定性下降, 较好为小于等于 28%。

Al_2O_3 可使玻璃稳定或者有提高化学耐久性的作用, 是必要成分。 Al_2O_3 若未满 2% 则前述效果变小, 较好为大于等于 4%, 更好为大于等于 6%。 Al_2O_3 若超过 15% 则 T_s 升高, 较好为小于等于 12%, 更好为小于等于 8%。

10 CaO 以及 SrO 有稳定玻璃的效果, 必须含有大于等于 1 种。 CaO 以及 SrO 的总含量若未满 1% 则前述效果变小, 较好为大于等于 5%, 更好为大于等于 6%, 若超过 25% 玻璃反而不稳定, 或者介电常数变小, 较好为小于等于 20%, 更好为小于等于 17%。

CaO 含量较好为大于等于 5%。

15 含有 SrO 时, 其含量较好为大于等于 1%。

BaO 是为了使在含有 BaTi_4O_9 晶体粉末等含 Ba 化合物粉末的本发明的玻璃陶瓷组合物经焙烧后所得电介质中, 仍残存 BaTi_4O_9 晶体等含 Ba 化合物晶体, 而添加的成分, 是必要成分。 BaO 未满 5% 则含 Ba 化合物粉末在焙烧时与玻璃成分反应, 造成电介质中较难残存含 Ba 化合物晶体, 电介质的介电常数变小, 或者介电损耗变大。或者当含 Ba 化合物粉末是 BaTi_4O_9 晶体粉末时, BaTi_4O_9 晶体粉末在焙烧时与玻璃成分反应, 例如变成金红石, 结果可能造成 τ 过小。 BaO 含量较好为大于等于 7%, 更好为大于等于 10%。 BaO 若超过 25% 则玻璃会不稳定, 或者介电损耗变大, 较好为小于等于 20%, 更好为小于等于 18%。

25 ZnO 是非必要成分, 但为了降低 T_s 或者稳定玻璃可含有小于等于 35% 的 ZnO 。 ZnO 若超过 35% 则可能造成化学耐久性下降, 或者玻璃稳定性反而下降, 其含量较好为小于等于 25%。若含有 ZnO 时, 则其含量较好为大于等于 6%, 更好为大于等于 11%。

B_2O_3 和 ZnO 的总含量在 15~45% 范围内。若其总含量未满 15% 则造成玻

璃不稳定或者 T_s 升高, 较好为大于等于 25%。另外, 若超过 45% 则化学耐久性降低, 较好为小于等于 40%, 更好为小于等于 35%。

TiO_2 、 ZrO_2 以及 SnO_2 均不是必需的, 为增大 ϵ 或者提高化学耐久性, 可加入总含量不超过 10% 的上述三物质。该含量若超过 10% 则形成粉末, 在焙
5 烧时晶体化速度变大, 不易烧结, 造成焙烧体致密性下降, 较好为小于等于 5%。

本发明的玻璃主要是由前述成分构成, 为降低 T_s 、使玻璃着色等, 在不损害本发明目的范围内, 也可添加其他成分。若本发明的玻璃中含有这样的成分, 则这些成分的总含量较好为小于等于 10%。若该含量超过 10%, 则玻璃
10 有不稳定的可能, 较好为未满足 5%。

作为这种成分, 可举例如, MgO 、 P_2O_5 、 Y_2O_3 、 Ga_2O_3 、 In_2O_3 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 CeO_2 、 La_2O_3 、 Sm_2O_3 、 MoO_3 、 WO_3 、 Fe_2O_3 、 MnO 、 CuO 、 CoO 、 Cr_2O_3 。

因有使电绝缘性下降的可能, 因此以不含有 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 等碱金属氧化物为好。若含有碱金属氧化物, 则该氧化物的总含量较好为未满足 1%。

15 另外, 本发明的玻璃不含有 PbO 。

以下, 对本发明的玻璃陶瓷组合物的组成用质量百分比表示进行说明。

含 Ba 化合物粉末是为了使焙烧体介电常数增大, 进一步减少介电损耗而添加的成分, 是必需的。含 Ba 化合物不限于结晶, 也可是固溶体, 可例举如
20 $BaTi_4O_9$ 结晶、 $BaTi_5O_{11}$ 结晶、 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 结晶、 $BaZrO_3$ 结晶、 $BaWO_4$ 结晶、 $BaSmTi_5O_{14}$ 结晶、 $Ba(Ti,Zr)O_3$ 固溶体、 $Ba(Zr,Zn,Ta)O_3$ 固溶体、 $(BaO,Sm_2O_3)_4TiO_2$ 固溶体。含 Ba 化合物, 以含有高频波领域具有介电常数大且介电损耗小的特征的 $BaTi_4O_9$ 结晶, 或 $BaTi_4O_9$ 结晶较好。

$BaTi_4O_9$ 结晶粉末可按以下的方法制成。即, 碳酸钡粉末与氧化钛粉末按 Ba/Ti 摩尔比 3.5~4.5 混合得混合粉末, 经球磨机等粉碎成粉碎混合粉末, 所
25 得粉碎混合粉末保持在 1000~1500℃ 使碳酸钡粉末和氧化钛粉末反应。前述保持温度较好在 1050~1250℃。

如此制得粉末(以下称为 BT 粉末)的 X 线折射峰中确认有 $BaTi_4O_9$ 结晶的折射峰。

另外, BT 粉末中除 BaTi_4O_9 结晶以外的结晶, 如 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 结晶、 $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ 结晶、 TiO_2 结晶等的折射峰均被确认。

含 Ba 化合物粉末, 除 Ba 外, 含有含 Ti 化合物粉末, 在该化合物中 Ti/Ba 摩尔比较好为 3.5~5.0。

5 含 Ba 化合物粉末较好为 BT 粉末。

含 Ba 化合物粉末的质量平均粒径(D_{50})以在 $0.5\sim 15\mu\text{m}$ 范围内为宜。 D_{50} 若超过 $15\mu\text{m}$ 则很难得到致密的焙烧体, 较好为小于等于 $10\mu\text{m}$, 更好为小于等于 $5\mu\text{m}$ 。

含 Ba 化合物粉末的含量以在 25~75% 为宜, 若未满 25% 则有可能造成焙
10 烧体的介电常数变小, 较好为大于等于 35%, 特好为大于等于 45%。若超过 75%, 则较难得到致密的焙烧体, 较好为小于等于 65%。

本发明的玻璃粉末是为增加焙烧体致密性而添加的成分, 是必需的。

本发明的玻璃粉末的含量以在 25~75% 为宜, 若含量未满 25% 则较难得到致密的焙烧体, 较好为大于等于 35%, 若超过 75% 则造成介电常数变小,
15 介电损耗变大, 或者有 τ 变大的可能, 较好为小于等于 65%, 特好为小于等于 55%。

本发明的玻璃粉末的 D_{50} 以在 $0.5\sim 20\mu\text{m}$ 为好。 D_{50} 若超过 $20\mu\text{m}$ 则较难得到致密的焙烧体, 较好为小于等于 $15\mu\text{m}$, 更好为小于等于 $7\mu\text{m}$, 特好为小于等于 $5\mu\text{m}$, 另外较好为大于等于 $1\mu\text{m}$, 更好为大于等于 $2\mu\text{m}$ 。

20 本发明的玻璃陶瓷组合物主要由以上成分构成, 在不损害本发明目的范围内, 也可含有其他成分。其他成分以不含有铅为好, 另外其他成分的总含量较好为小于等于 20%, 更好为小于等于 10%。

例如, 作为前述其他成分, 为达到增大介电常数, 调整 τ 等目的, 可含有从 MgTiO_3 、 CaTiO_3 、 SrTiO_3 、以及 TiO_2 等中选择的大于等于 1 种的结晶粉末。这种情况时, 其总含量较好在 0.1~20%, 典型的含量为 0.5~10%。若需
25 增大 τ , 则较好加入选自 MgTiO_3 、 CaTiO_3 以及 SrTiO_3 等中的大于等于 1 种的结晶粉末; 若需减小 τ , 则较好加入 TiO_2 ; 若欲提高焙烧体的致密性以及结晶化率, 则较好加入 MgO 、 ZrO_2 等粉末。

本发明的玻璃陶瓷组合物也可经未烧结薄片(グリーンシート)化用于制造电介质。这种情况时,本发明的玻璃陶瓷组合物可加入聚乙烯醇缩丁醛、丙烯酸树脂等树脂成分,甲苯、二甲苯、丁醇、丙醇等溶剂,以及必要时添加的邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸丁酯苯酯、三甘醇等增塑剂、
5 分散剂混合,形成生料,这种生料在聚对苯二甲酸乙二酯等的薄膜上用刮片法涂布,干燥形成未烧结薄片。

以下,说明本发明的层积电介质的制造方法(以下称为本发明的制造方法)。

本发明的制造方法,适用于制造典型的在 1GHz~30 GHz 等高频波领域使用的
10 的小型天线基板中用到的层积电介质。

作为这种小型天线基板,可举例按照低介电常数层、高介电常数层、高介电常数层、低介电常数层的顺序 4 层层积形成的层积电介质,作为第 2 层的高介电常数层与作为第 3 层的高介电常数层之间形成放射导体层。

层积电介质用于适用于称之为超宽带传送方式的通信技术的天线等中时,
15 典型的,前述频率 f 在 3GHz~12GHz 范围内,高介电常数层在 f 时介电常数(ϵ_f)为 15~23,低介电常数层的 ϵ_f 为 5~9。高介电常数层与低介电常数层的 ϵ_f 较好分别为 17~22、6~8。

高介电常数原料层以及低介电常数原料层均为前述未烧结薄片是典型情况。但不限于此,例如也可是玻璃陶瓷组合物与载体混合得到玻璃糊。

经焙烧后所得应作为低介电常数层的玻璃陶瓷组合物用质量百分比表示,
20 较好为氧化铝粉末含量为 25~75%,本发明的玻璃粉末含量为 25~75%。更好为前者含量为 40~60%,后者含量为 40~60%。

在本发明的制造方法中高介电常数原料层以及低介电常数原料层使用同种玻璃粉末,因此由于玻璃粉末不同造成的问题,即焙烧时由于两层间的反应、
25 两层的收缩行为不同造成的两层剥离、变形的问题是不会发生或难以发生的。

实施例

按表 1 从 SiO₂ 至 SnO₂ 栏中用摩尔 % 表示组成,将原料调和,混合,混合

所得原料放入铂坩锅中在 1550~1600℃熔融 60 分钟后,将熔融玻璃倒出冷却。所得玻璃在氧化铝制球磨机中以乙醇作为溶剂粉碎 20~60 小时,得到玻璃粉末 G1~G5。另, G5 的熔融是在 1650℃进行 60 分钟。

各玻璃粉末的 D_{50} (单位: μm)用激光折射粒度分布仪(岛津制作所制 5 SALD2100)测量,用热分析装置(マックサイエンス公司制 TG-DTA2000),升温速度 10℃/分,升至 1000℃,测量玻璃化温度 T_g (单位:℃)、 T_s (单位:℃)、结晶化峰温度 T_c (单位:℃)。另, G5 的 T_s 不能用此法测定, G1、G2、G5 的结晶化峰也不能用此法确认。

BT 粉末用以下方法制成。即 BaCO_3 (堺化学工业公司制碳酸钡 BW-KT)88g 与 TiO_2 (关东化学公司制试药金红石型)130g 以及溶剂水在球磨机中混合,干燥后在 1150℃保持 2 小时。之后用球磨机粉碎 60 小时,得到 D_{50} 为 0.9 μm 的粉末。这种粉末经 X 线折射分析确定为含有 BaTi_4O_9 结晶强折射峰形的 BT 粉末。

(表 1)

	G1	G2	G3	G4	G5
SiO_2	31.7	34.5	34.5	55	65
B_2O_3	21.5	21.5	17.0	5	25
Al_2O_3	6.5	6.5	6.5	10	5
CaO	7.4	7.5	7.5	0	5
SrO	0	7.0	0	0	0
BaO	14.7	7.5	14.5	30	0
ZnO	15.4	15.5	20.0	0	0
TiO_2	0	0	0	0	0
ZrO_2	2.0	0	0	0	0
SnO_2	0.6	0	0	0	0
T_g	603	604	602	675	617
T_s	722	745	722	853	-
T_c	-	-	861	903	-
D_{50}	3.6	5.5	3.8	2.4	2.8

15

将各粉末,按照表 2 从玻璃粉末至 T 粉末栏中用质量百分率表示的比率混合,得到玻璃陶瓷组合物(例 1~例 8)。玻璃粉末是指在表 2 中玻璃种类栏中所示的玻璃粉末, MT 粉末是指富士钛工业公司制的钛酸镁粉末 MT, CT 粉末是指前述公司制钛酸钙粉末 CT, T 粉末是指堺化学工业公司制氧化钛粉末 SR1。

使用时分别使用前述粉末。

例 1~8 中各玻璃陶瓷组合物 20g 放入 40mm×40mm 金属模中加压成形，将所得物在不同温度，例 1~5、7、8 为 870℃、例 6 为 860℃ 分别保持 60 分钟进行焙烧，得到厚度约为 6mm 的焙烧体。

- 5 测定所得焙烧体的 ϵ 、 τ_c (单位: ppm/℃)、 $\epsilon_{20\text{GHz}}$ 、 $\tan \delta_{20\text{GHz}}$ ，鉴定焙烧体中存在的结晶。结果与 Qf 一同示于表 2。

ϵ 、 τ_c ：焙烧体对半切断，将所得上下两面分别切削，磨制加工使厚度成为 1mm，用阻抗测定仪(ヒューレットパカード公司制 HP4291A)以及恒温槽测定 ϵ 和 τ_c 。

- 10 $\epsilon_{20\text{GHz}}$ 、 $\tan \delta_{20\text{GHz}}$ ：焙烧体的一部分加工成为直径为 4.0~4.5mm 高度为 2.5~3.0mm 的圆筒状，用アジレントテクノロジー公司制电路分析仪 8722ES 以及キーコム公司制平行导体板型电介质共振法测定系统，在 20GHz 测定介电常数和介电损耗。例 4、7、8 未测定。

- 15 结晶：焙烧体粉碎成粉末，用 X 线折射法鉴定其结晶。表中，A 为金红石、B 为 BaTi₄O₉ 结晶、C 为钡长石 (BaAl₂Si₂O₈ 晶体)、D 为六钡长石(ヘキサセルシアン)(BaAl₂Si₂O₈ 晶体)、E 为 Ba₂TiSi₂O₉ 结晶。

(表 2)

	例 1	例 2	例 3	例 4	例 5	例 6	例 7	例 8
玻璃种类	G1	G2	G3	G2	G3	G1	G4	G5
玻璃粉末	40	41	40	39	40	38	50	40
BT 粉末	58	55	58	58	60	58	50	40
MT 粉末	2	0	0	3	0	2	0	20
CT 粉末	0	4	2	0	0	0	0	0
T 粉末	0	0	0	0	0	2	0	0
结晶	ABCD	ABCD	ABCD	ABCD	ABCD	ABCD	ABDE	A
ϵ	19.7	18.6	17.2	15.9	19.8	17.8	8.2	9.5
τ_c	-20	+59	+32	-45	+8	-70	+65	-70
$\epsilon_{20\text{GHz}}$	18.3	15.8	18.8		21.9	19.7		
$\tan \delta_{20\text{GHz}}$	0.0027	0.0067	0.0070		0.0043	0.0029		
Qf	7400	3000	2800		4600	6900		

- 20 将例 6 的混合粉末 50g 与有机溶剂(甲苯、二甲苯、异丙醇、2-丁醇质量比 4: 2: 2: 1 混合所得溶剂)15g、增塑剂(邻苯二甲酸二-2-乙基己酯)2.5g、树脂(デ

ンカ公司制聚乙烯醇缩丁醛 PVK#3000K) 5g 以及分散剂(ビックケミー公司制 BYK180)0.3g 混合形成生料, 将此生料用刮片法在 PET 薄膜上涂布, 干燥形成厚度为 0.2mm 未烧结薄片(高介电常数未烧结薄片=高介电常数原料层)。

5 另外, 用质量百分率表示, 将玻璃 G1 粉末 45%、氧化铝粉末(住友化学工业公司制スミコランダム AA 2)55% 制成玻璃陶瓷组合物, 同样加工得到厚度为 0.2mm 的未烧结薄片(低介电常数未烧结薄片=低电常数原料层)。

10 另外, 对于这种由低介电常数原料层未烧结薄片焙烧所得的焙烧体, 在 25GHz 按照以下方法测量其介电常数。即, 将未烧结薄片截断成 6 个 50mm×50mm 的小块, 将这些小块层叠起来, 在 15MPa, 加压压紧 1 分钟。所得压制品在 550℃保持 5 分钟使树脂成分分解除去后, 在 860℃保持 1 小时得到焙烧体。将所得焙烧体上下两面进行镜面研磨, 得到厚度为 250μm 的样品。将这种样品用前述电路分析仪 8722ES 以及 25GHz 空洞共振器利用空洞共振法测量其介电常数和介电损耗, 结果分别是 7.6、0.0019。

15 将高介电常数未烧结薄片和低介电常数未烧结薄片各 4 块切成 40mm×40mm 大小。

然后, 将低介电常数未烧结薄片 2 块、高介电常数未烧结薄片 2 块、高介电常数未烧结薄片 2 块、低介电常数未烧结薄片 2 块按照顺序排列层叠起来, 形成未烧结薄片层积体。另外, 在第 2 块高介电常数未烧结薄片的上面, 用丝网板印刷法形成经焙烧可成为放射导体的银浆结构。

20 未烧结薄片层积体在 80℃加热压着 5 分钟后, 在 550℃保持 5 小时, 使树脂成分分解除去, 之后在 860℃保持 1 小时进行焙烧, 得到层积电介质。该层积电介质未见层间界面反应、电介质层剥离以及电介质层变形中的任一现象。

产业利用的可能性

25 本发明方法使即使在小于等于 900℃也可焙烧成具有较大 ε 值的电介质成为可能, 这样使形成银电极所需的与银膏同时焙烧成为可能。

本发明之一实施方式可得到在高频波领域介电常数的平均温度变化率小的电介质。另外, 本发明之另一实施方式可得到在高频波领域介电损耗小的电

介质。

高介电常数层与低介电常数层积叠所得层积电介质中，形成各层的原料层在同时焙烧时，两层界面间不发生反应或很少发生反应，两层焙烧时由于收缩行为不同而造成的两层剥离、变形的情况也不发生或很少发生。