

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-40222
(P2016-40222A)

(43) 公開日 平成28年3月24日(2016.3.24)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)	
CO3C	10/08	(2006.01)	CO3C 10/08	4G015
CO3B	32/02	(2006.01)	CO3B 32/02	4G062
HO1B	3/02	(2006.01)	HO1B 3/02	A 5G303
HO1B	3/08	(2006.01)	HO1B 3/08	A 5J006
HO1P	7/10	(2006.01)	HO1P 7/10	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-158805 (P2015-158805)
 (22) 出願日 平成27年8月11日 (2015. 8. 11)
 (31) 優先権主張番号 特願2014-164285 (P2014-164285)
 (32) 優先日 平成26年8月12日 (2014. 8. 12)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 304021277
 国立大学法人 名古屋工業大学
 愛知県名古屋市昭和区御器所町字木市29番
 (72) 発明者 籠宮 功
 愛知県名古屋市昭和区御器所町字木市29番 国立大学法人名古屋工業大学内
 (72) 発明者 大里 齊
 愛知県名古屋市昭和区御器所町字木市29番 国立大学法人名古屋工業大学内
 Fターム(参考) 4G015 EA02

最終頁に続く

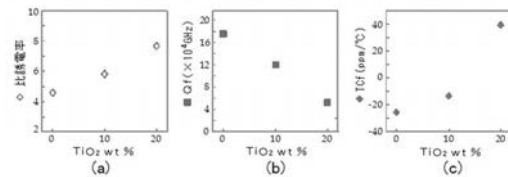
(54) 【発明の名称】 高周波用結晶化ガラスセラミックス誘電体およびその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】キャストしたガラスを結晶化する際に発生する変形やクラックを無くし、共振周波数の温度係数を改善し、従来のセラミックス誘電体の製造工程と比して簡略化したコーディエライト組成の結晶化ガラスセラミックス誘電体を提供する。

【解決手段】インディアライトとコーディエライトとを主相とする高周波用結晶化ガラスセラミックス誘電体であって、さらに酸化チタン相を副相として含有する高周波用結晶化ガラスセラミックス誘電体。また、コーディエライト組成のガラス原料に酸化チタンを5重量%~20重量%添加して熔融固化し、その後、直ちに600程度の温度でアニール工程を経て、温度1000~1500で焼成する一連の連続工程で得られる、インディアライトとコーディエライトとの結晶化ガラスを主相とする高周波用結晶化ガラスセラミックス誘電体の製造方法。

【選択図】 図13



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

インディアライトとコーディエライトとを主相とする高周波用結晶化ガラスセラミックス誘電体であって、さらに酸化チタン相を副相として含有する高周波用結晶化ガラスセラミックス誘電体。

【請求項 2】

前記酸化チタン相の含有率がインディアライトとコーディエライトを併せた重量に対して 5 重量% ~ 20 重量%である、請求項 1 記載の高周波用結晶化ガラスセラミックス誘電体。

【請求項 3】

前記インディアライトの、インディアライトとコーディエライトとの合計に対する体積比が 20% ~ 100%である、請求項 1 または請求項 2 記載の高周波用結晶化ガラスセラミックス誘電体。

10

【請求項 4】

コーディエライト組成のガラス原料に酸化チタンを 5 重量% ~ 20 重量% 添加して熔融固化し、その後、直ちに 600 程度の温度でアニール工程を経て、温度 1000 ~ 1500 で焼成する一連の連続工程で得られる、インディアライトとコーディエライトとの結晶化ガラスを主相とする高周波用結晶化ガラスセラミックス誘電体の製造方法。

【請求項 5】

前記熔融したガラスをダイレクトキャスト法により成型する、請求項 4 記載の高周波用結晶化ガラスセラミックス誘電体の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高周波用、特にミリ波といわれる数十 GHz 帯に利用される誘電体に関するものである。

【背景技術】

【0002】

非圧縮・大容量ワイヤレス伝送に適するミリ波通信やブリクラッシュ・セーフティシステムに要求される低誘電率、高品質係数 (Qf)、および共振周波数の温度特性 (TCf) の良い誘電体材料の研究開発が行われている。アルミナあるいはフォルステライトに代わる低誘電率の材料として、コーディエライトおよびこれを用いた誘電体共振器について、高周波誘電特性が開示されている (特許文献 1 参照)。

30

【0003】

一方、非特許文献 1 及び非特許文献 2 に開示されるように、コーディエライト組成の結晶化ガラスセラミックス誘電体を作製し、測定したところ、誘電率: 4.7、Qf: 200,000GHz 以上、TCf: -27 ppm/ のように、全般的に極めて優れた特性が得られたとの報告がある。Qf 値については、微小クラックが入っていても影響は少ないが、クラックに伴う欠けや変形によって影響され、Qf 値のパラッキが大きくなる (図 5 (b) および図 5 (c) 参照)。

40

【0004】

コーディエライト組成のガラスを熱処理すると結晶が析出するが、その析出相はインディアライトとコーディエライト (図 1 参照) との混合相である。熱処理温度 1200 ではほぼ 100% インディアライトのみの相が生成するが、熱処理温度を高くすると、インディアライト相の体積が減少する一方、コーディエライト相の体積が増加し、熱処理温度 1400 ではインディアライト相の体積が 20% 程度となる。このように、インディアライトは、コーディエライトの多形でコーディエライト組成ガラスが結晶化する途中に生成する準安定相である。そして、インディアライトの体積が相対的に多い方が誘電特性は格段に良い (図 5 (a) ~ (c) 参照)。なお、インディアライトとコーディエライトの生成体

50

積比（図5(a)参照）は、リートベルト解析により求めた。

【0005】

ところで、コーディエライト組成のガラスを熱処理すると変形やクラックが生じ、良好な結晶化ガラスセラミックス誘電体が安定的に得られていない（図2(a)~(c)参照）。クラックが発生する原因は、ガラスの結晶化が表面から起こることによる（図3参照）。表面からc軸に伸長した結晶が伸び、別のペレット面から伸長した結晶とぶつかり、その方位が90°異なるため、熱膨張率がプラスとマイナスの違いによりクラックの発生となる（図4参照）。これらの結果より、熱処理による変形やクラックがQf値のバラツキの原因となっていると推測された。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2001-270774

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】Hitoshi Ohsato, Jeong-Seog Kim, A-Young Kim, Chae-Il Cheon, and Ki-Woong Chae, "Millimeter-Wave Dielectric Properties of Cordierite/Indialite Glass Ceramics", Jpn. J. Applied Physics, 50(9), (2011) 09NF01-1-5.

【非特許文献2】Hitoshi Ohsato, Jeong-Seog Kim, Chae-Il Cheon, Isao Kagomiya, "Millimeter-wave dielectrics of indialite/cordierite glass ceramics: Estimating Si/Al ordering by volume and covalency of Si/Al octahedron", J. Ceram. Soc. Jpn, 121, 649-654 (2013).

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の課題は、コーディエライト組成の結晶化ガラスセラミックス誘電体において、キャストしたガラスを結晶化する際に発生する変形やクラックを無くすること、および共振周波数の温度係数(TCf)を改善することである。さらに、従来のセラミックス誘電体の製造工程を簡略化することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、コーディエライト組成のガラスに酸化物等の核形成材を添加することにより、表面からの結晶化を防止してクラックあるいは変形を抑制することを創案した。すなわち、本発明によれば、以下の材料が提供される。また、本発明の材料を提供するにあたり、従来のセラミックス作製工程に比較して簡略化した方法および結晶化工程の簡略化した方法を提供する。

【0010】

〔1〕インディアライトとコーディエライトとを主相とする高周波用結晶化ガラスセラミックス誘電体であって、さらに酸化チタン相を副相として含有する高周波用結晶化ガラスセラミックス誘電体。

【0011】

〔2〕前記酸化チタン相の含有率がインディアライトとコーディエライトを併せた重量に対して5重量%~20重量%である、前記〔1〕記載の高周波用結晶化ガラスセラミックス誘電体。

【0012】

〔3〕前記インディアライトの、インディアライトとコーディエライトとの合計に対する体積比が20%~100%である、前記〔1〕または〔2〕記載の高周波用結晶化ガラスセラミックス誘電体。

【0013】

〔4〕コーディエライト組成のガラス原料に酸化チタンを5重量%~20重量%添加して

10

20

30

40

50

溶融固化し、その後、温度1000 ~ 1500 で焼成して得られる、インディアライトとコーディエライトとの結晶相を主相とする高周波用結晶化ガラスセラミックス誘電体の製造方法。

【0014】

〔5〕前記溶融したガラスをダイレクトキャスト法により成型する、前記〔4〕記載の高周波用結晶化ガラスセラミックス誘電体の製造方法。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明に係る高周波用結晶化ガラスセラミックス誘電体の構成相であるインディアライトとコーディエライトの結晶構造を示す模式図である。

10

【図2】(a)(b)は、同、酸化チタンを添加していない高周波用結晶化ガラスセラミックス誘電体の光学顕微鏡写真、(c)は走査型電子顕微鏡(SEM)写真、であり、(a)はクラックが発生した状態、(b)は変形、(c)はその原因である液相、を示す。

【図3】同、酸化チタンを添加していない高周波用結晶化ガラスセラミックス誘電体の結晶化の様子を示すペレット断面の偏光顕微鏡写真であり、(a)はペレット表面から伸長した結晶とペレット底面から伸長した結晶(中央部)が交わった状態、(b)は側面と底面から結晶化した状態、を示す。

【図4】同、コーディエライトの結晶軸による熱膨張係数の違いを示す図である。

【図5】(a)は、同、高周波用結晶化ガラスセラミックス誘電体のインディアライトの生成割合を温度の関数で示した図であり、1200 で100%近くのインディアライトが得られることを示し、(b)(c)は高周波用結晶化ガラスセラミックス誘電体の誘電特性を示す図であり、(b)は各温度で10時間熱処理した高周波用結晶化ガラスセラミックス誘電体共振器のマイクロ波誘電特性を示し、(c)は各温度で20時間熱処理した高周波用結晶化ガラスセラミックス誘電体共振器のマイクロ波誘電特性を示す。

20

【図6】同、製造と当該材料の特性評価との工程表を示す図である。

【図7】同、酸化チタンを添加していないコーディエライト組成ガラスのマクロ示差熱分析(DTA)曲線を示す図であり、(a)はBタイプ熱電対を使用して1500 まで測定、(b)はKタイプ熱電対を使用して1000 まで測定、したことを示す。

【図8】同、コーディエライト組成のガラス粉末を昇温し、各所定温度で急冷した試料のX線回折(XRPD)パターンを示す図である。

30

【図9】同、所定の温度で熱処理したペレット状の高周波用結晶化ガラスセラミックス誘電体共振器を示す図である。

【図10】同、酸化チタン10wt%添加、熱処理温度1200 ~ 1350 (処理時間20時間)で変化させた高周波用結晶化ガラスセラミックス誘電体のXRPDパターンを示す図である。

【図11】同、酸化チタン添加量を変えた高周波用結晶化ガラスセラミックス誘電体のSEMによる表面観察写真であり、(a)は0wt%、(b)は10wt%、(c)は20wt%、とした状態を示す。

【図12】同、酸化チタン0wt% ~ 20wt%添加、熱処理温度1200 (処理時間20時間)の高周波用結晶化ガラスセラミックス誘電体のXRPDパターンを示す図である。

40

【図13】同、酸化チタン添加量と誘電特性の関係を示す図であり、(a)は酸化チタン添加量と比誘電率との関係を示し、(b)は酸化チタン添加量とQfとの関係を示し、(c)は酸化チタン添加量とTCfとの関係を示す。

【図14】同、ダイレクトキャスト法で作製した酸化チタン10wt%添加コーディエライト組成ガラスの歪みを偏光板で観察した図であり、(a)は二枚の偏光板を光の振動方向を直交に重ねた間に設置した状態を示し、(b)はその後歪みにより割れた状態を示す。

【図15】同、ダイレクトキャスト法で作製したガラスを速やかにアニールして、歪みを取ったガラスを偏光板で観察した図である。

50

【図16】同、ダイレクトキャスト法で作製し、アニール工程と結晶化工程を連続して熱処理して結晶化させて得た結晶化ガラスセラミックス誘導体基板を、所定の大きさに整形した状態を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、図面を参照しつつ本発明の実施の形態について説明する。本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、発明の範囲を逸脱しない限りにおいて、変更、修正、改良を加え得るものである。

【0017】

本発明に係る高周波用結晶化ガラスセラミックス誘導体は、インディアライトとコーディエライトを主相とするもので、酸化チタン相を副相として含有するものである。また、酸化チタン相の含有率がインディアライトとコーディエライトを併せた主相の重量に対して5重量%~20重量%であることが好ましい。さらに、前記インディアライトの、インディアライトとコーディエライトとの合計に対する体積比が20%~100%であることが好ましく、60%~100%であることがより好ましい。

10

【0018】

本発明の高周波用結晶化ガラスセラミックス誘導体は、コーディエライト組成のガラス原料に酸化チタン(TiO_2)を5重量%~20重量%添加して溶融固化し、その後、1000~1500で熱処理して得られる。前記溶融したガラスをダイレクトキャスト法により成型することが好ましい。

20

【0019】

本発明に係る高周波用結晶化ガラスセラミックス誘導体共振器の製造方法について、図6を参照し詳説する。

【0020】

(原料の調合)

原料としての MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、および TiO_2 は、各々純度99.8%以上のものを使用する。これらの原料をコーディエライト組成である $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ に調合して、混合、粉碎する。粉碎は、例えばボールミル等を用いた一般的な方法で行うことができる。調合したものは、1000、1~2時間で力焼する。

【0021】

(ガラス溶融)

白金ルツボ等のコーディエライト組成ガラスと反応しないルツボを用いて溶融する。溶融は、ルツボに前記力焼原料を充填し、電気炉を用い、ガラス溶融温度以上の1550前後で力焼原料をルツボ内で溶融する。そのルツボを炉から取り出し、力焼原料を再度充填し、溶融させる。この操作をルツボにガラスが八分目程度になるまで数回繰り返す。

30

【0022】

(清澄)

ガラスバッチの投入が終了した後、炉の温度を1600に上げ、2時間程度溶融して、ガラス中のガス等の気泡を追い出す。

【0023】

(キャスト法：共振器作製の場合)

共振器作製の場合は、溶融ガラスを黒鉛の型に流し込む。黒鉛の型は、厚さ30mmの黒鉛板に直径10mmの穴を開けたものである。

40

【0024】

(ダイレクトキャスト法：基板作製の場合)

ダイレクトキャスト法による基板作製は、溶融・軟化したガラスを黒鉛の型で成型してガラス板を作製する。ダイレクトキャスト法とは、ペアで構成される型に溶融したガラスを流し込み、プレス成型する方法である。図14(a)は、キャスト直後のガラス基板を偏光板で歪みを観察した写真である。図14(b)は、その後、歪みにより割れたガラスである。

50

【0025】

(アニール：加工歪除去)

成型したガラスは歪みを持ち、割れの原因となるので、歪みを取るためのアニール処理を行う。図7に酸化チタンを添加していないコーディエライト組成ガラスのマクロDTA曲線測定結果(昇温速度：10 / min)を示す。ガラス転移 T_g ：778、発熱ピーク：919 および946であった。アニール温度は、ガラス転移点(T_g)以下の730 ~ 760の温度で4時間程度アニールを行う。図15は、760の温度で4時間アニールして歪みを取り除いたガラス基板を偏光板で観察した写真である。

【0026】

(ガラスの切断および共振器作製)

キャスト法で黒鉛の融液を金型に流し込みで作製したガラス棒にアニールを行い、その後、直径10mm、厚み6mmとなるように切断する。

10

【0027】

(熱処理による結晶化)

前記切断したガラスをインディアライトが主に析出する温度領域(1200 ~ 1300)で熱処理をして結晶化させる。予め、熱処理温度と結晶相との関係を調べるため、コーディエライト組成のガラス粉末に対して、DTAと同じ昇温速度(10 / min)、所定の温度で急冷する熱処理を行った。熱処理後の試料のX線回折(XRPD)パターンを図8に示す。850では、結晶化が起こらず、ガラス状態である。DTA(図7参照)におけるピークの立ち上がり部分(880)では、石英固溶体が析出し始め、ピーク(920)では石英固溶体が析出した。2つ目発熱ピーク950ではインディアライトが析出した。なお、ガラスブロックでは、結晶の核形成・成長が遅れるので、1200 ~ 1300で結晶化させている。

20

【0028】

(より安価な高周波用結晶化ガラスセラミックス誘電体基板の作製)

ダイレクトキャスト法による基板作製から結晶化まで一連の工程で結晶化ガラスセラミックス誘電体基板を作製する。溶融したガラスを金型でプレスして得られた基板を、熱いまま、600程度に保った連続炉に導き、1時間ほどその温度でアニールを行い、焼成温度1200 ~ 1300まで10 / minの加熱速度で上げ、1200 ~ 1300で10 ~ 20時間程度熱処理し、毎分3 ~ 4程度の冷却速度で室温に戻す。ダイレクトキャスト法によるセラミックス誘電体基板作製手順は、いわゆるセラミックスの作製手順に比べて、工程が減少し、より安価に基板を供給可能である。

30

【0029】

(研磨工程)

円柱共振器の場合、厚さが径の1/2になるように研磨する。また、高周波用結晶化ガラスセラミックス誘電体基板の場合は、表面粗さ R_a が0.02以下となるように研磨する。ダイレクトキャスト法で成形の場合、金型の選定により所定の表面粗さが得られれば、この研磨工程は省略できる。成型されたペレット状結晶化ガラスセラミックス誘電体を図9に示す。結晶化ガラスセラミックス誘電体基板は、マイクロ波誘電特性評価のために、直径40mm、厚さ1mmに切削・研磨した。その状態を図16に示す。

40

【実施例1】

【0030】

以下、本発明を実施例に基づいて詳説するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0031】

(実施例1：焼成温度による誘電特性の変化)

酸化チタン10wt%添加で、熱処理温度1200 ~ 1350(焼成：20時間)と変えた場合の特性を測定した結果を表1に示す。焼成温度を上げると、比誘電率 ϵ_r が大きくなり、一方品質係数 Q_f は小さくなる。さらに、共振周波数の温度係数 TC_f は1300 ~ 1350でゼロになる。焼成温度1250で比誘電率 ϵ_r 、品質係数 Q_f 、

50

および共振周波数の温度係数 TCf がいずれも良好であった。さらに、X線回折 (XRPD) パターンを図 10 に示す。いずれのパターンも、インディアライト/コーディエライトが主相で、酸化チタン (TiO_2) のピークが観察される。

【0032】

【表 1】

焼成温度 (°C)	比誘電率 ϵ_r	共振周波数 f(GHz)	品質係数 $Q \cdot f$ (GHz)	共振周波数の温度係数 TCf (ppm/°C)
1200	5.77	17.0877	119953	-13.5
1250	5.71	17.2873	122152	-8.93
1300	5.92	16.8676	120495	-8.53
1350	6.54	16.0449	83624	38.8

10

【実施例 2】

【0033】

(実施例 2 : 酸化チタン添加量による誘電特性の変化)

熱処理温度 1200 (処理時間 20 時間) で酸化チタン 0 wt% ~ 20 wt% 添加の酸化チタン添加量とクラックの発生有無を図 11 に示す。酸化チタン添加量 10 重量%および 20 重量%ではクラックが発生しない。また、X線回折 (XRPD) パターンを図 12 に示す。さらに、誘電特性を測定した結果を表 2 に示す。酸化チタン添加量を増やすと比誘電率 ϵ_r は大きくなり、一方品質係数 Qf は小さくなる。共振周波数の温度係数 TCf は酸化チタン添加量増加とともに、マイナスからプラスに変化し、10 ~ 20 wt% の間でゼロとなる。これら特性の変化を図 13 に示す。この図から、酸化チタン添加量に伴い Qf 値は 200,000 GHz から 60,000 GHz へ減少することが分かる。

20

【0034】

【表 2】

TiO ₂ 添加量 (wt%)	比誘電率 ϵ_r	共振周波数 f(GHz)	品質係数 $Q \cdot f$ (GHz)	共振周波数の温度係数 TCf (ppm/°C)
0	4.71	19.08	176287	-25.8
10	5.77	17.09	119953	-13.5
20	7.66	15.01	52759	39.4

30

【実施例 3】

【0035】

(実施例 3 : ダイレクトキャスト法で作製した基板の特性)

酸化チタン 10 wt% 添加コーディエライト組成融液をダイレクトキャスト法でキャストしたガラス基板を、熱いうちに予め 600 の温度で予熱した匣鉢に移し、速やかに電気炉に入れ、その温度で 1 時間ほどアニールした後、1200 まで 10 /min の速度で昇温し、1200 で 10 時間熱処理して結晶化した。その結晶化ガラスセラミックスを径 40mm、厚さ 1mm に整形・研磨し (図 16 参照)、マイクロ波誘電特性を測定した結果を表 3 に示す。

【0036】

40

【表 3】

TiO ₂ 添加量 (wt%)	比誘電率 ϵ_r	共振周波数 f(GHz)	品質係数 $Q \cdot f$ (GHz)
10	5.61	9.8534	34818

【産業上の利用可能性】

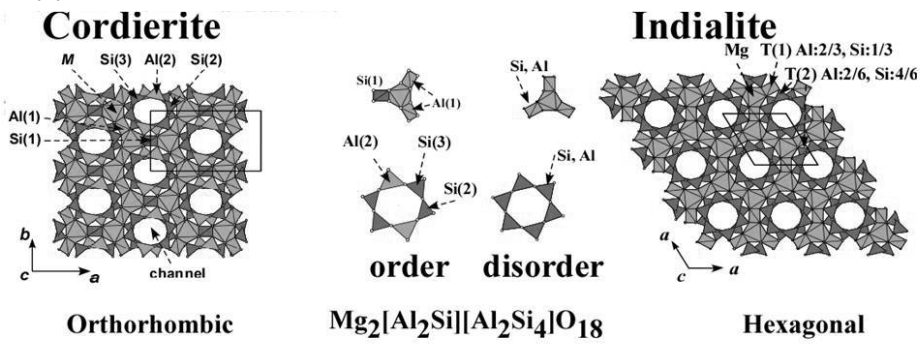
【0037】

本発明は、低誘電率 ϵ_r 、高品質 (Qf)、 TCf ゼロの特性を有するミリ波誘電体として、大容量・高速ミリ波ワイヤレス通信 PAN/RAN に使われると同時に、ITS (Int

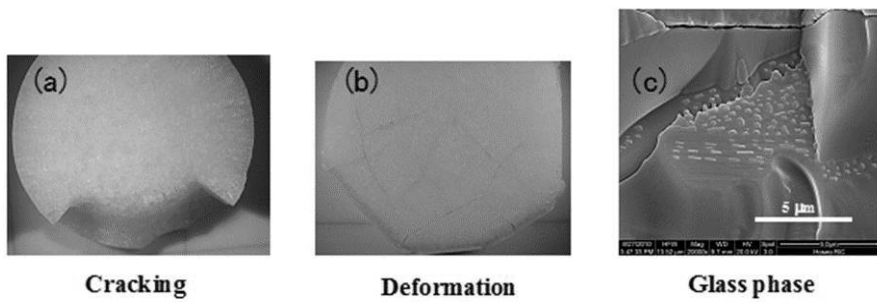
50

elligent Transform System) のプレクラッシュセーフティシステム等のレーダー材料に用いられる。

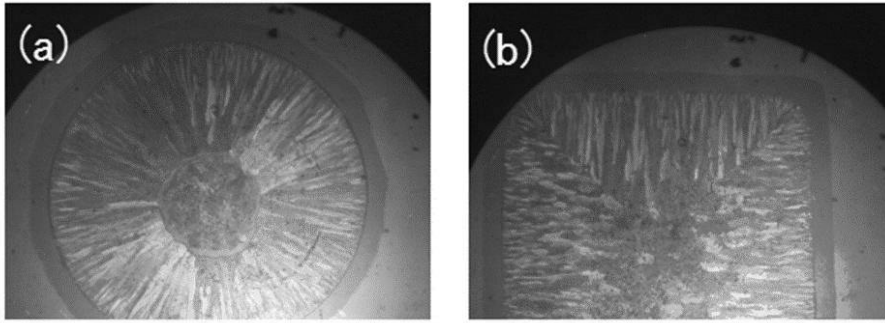
【 図 1 】



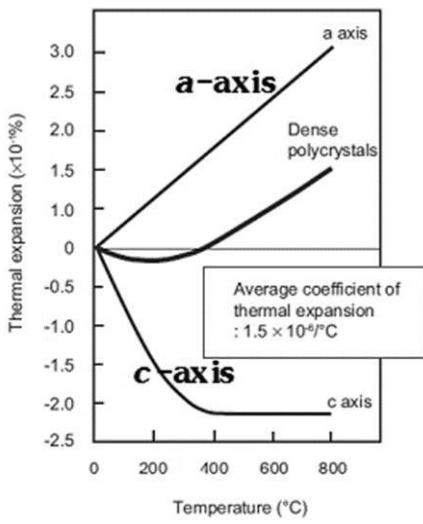
【 図 2 】



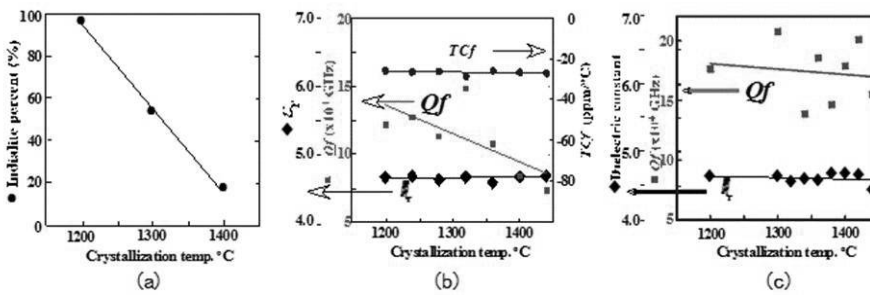
【 図 3 】



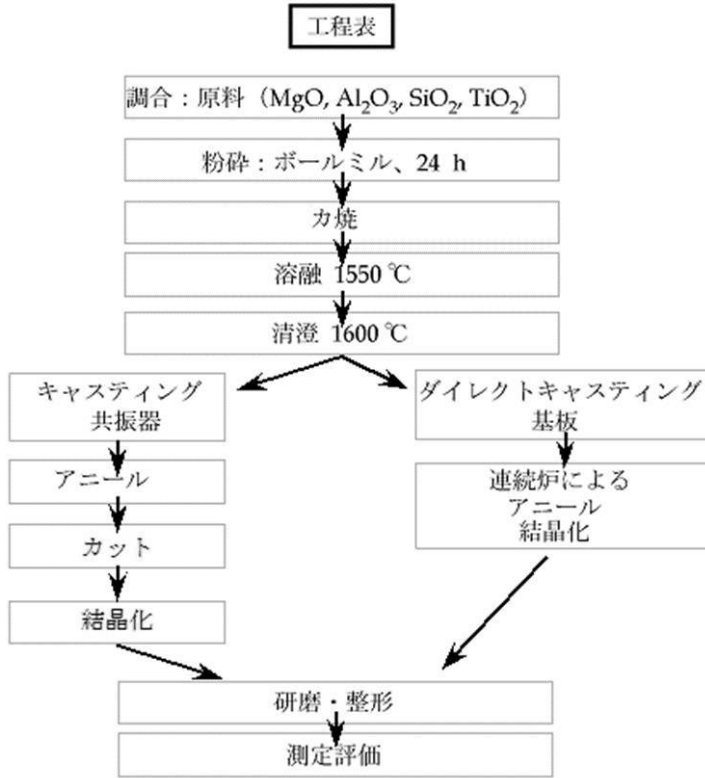
【 図 4 】



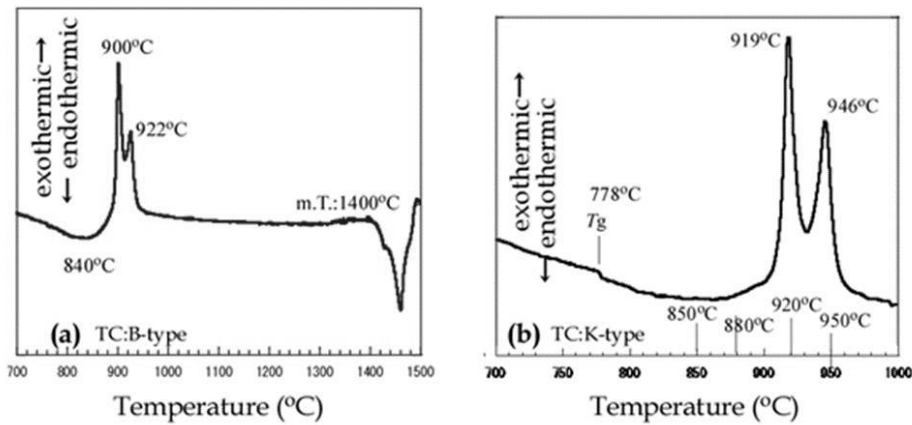
【 図 5 】



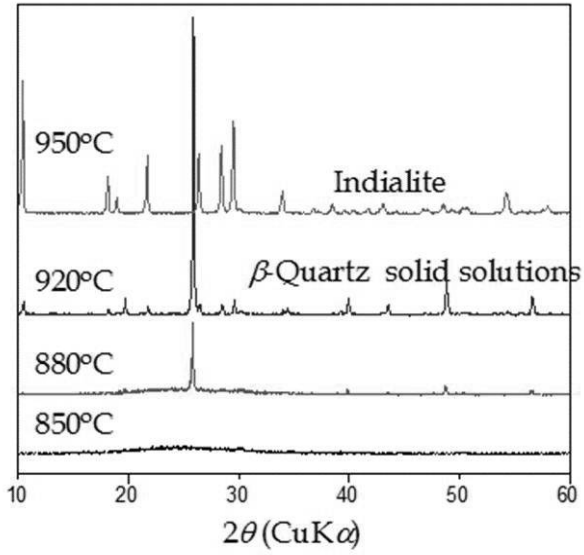
【 図 6 】



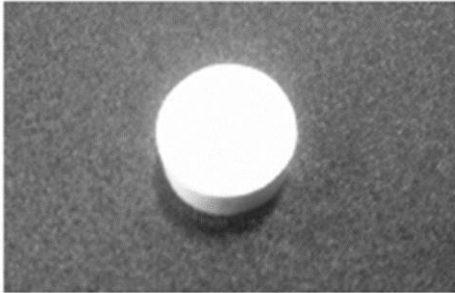
【 図 7 】



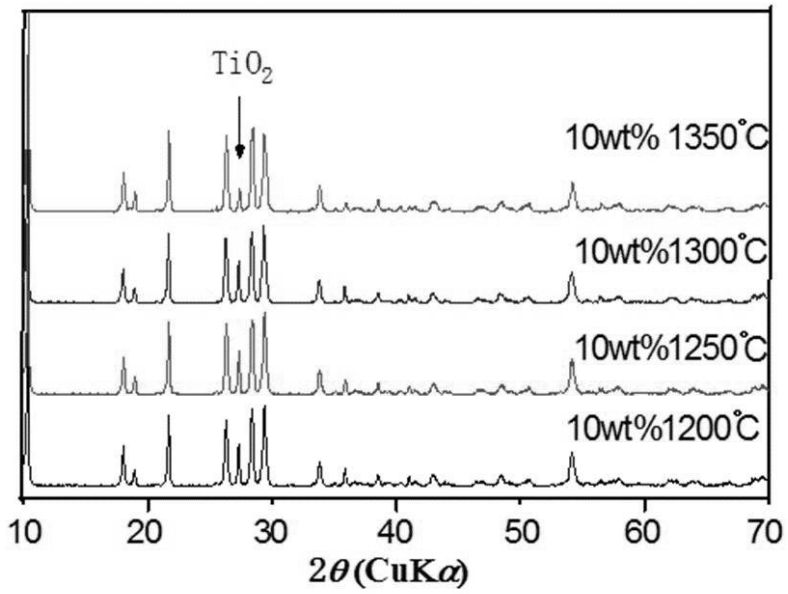
【 図 8 】



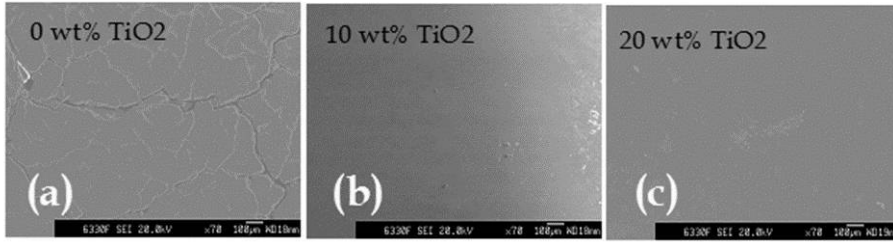
【 図 9 】



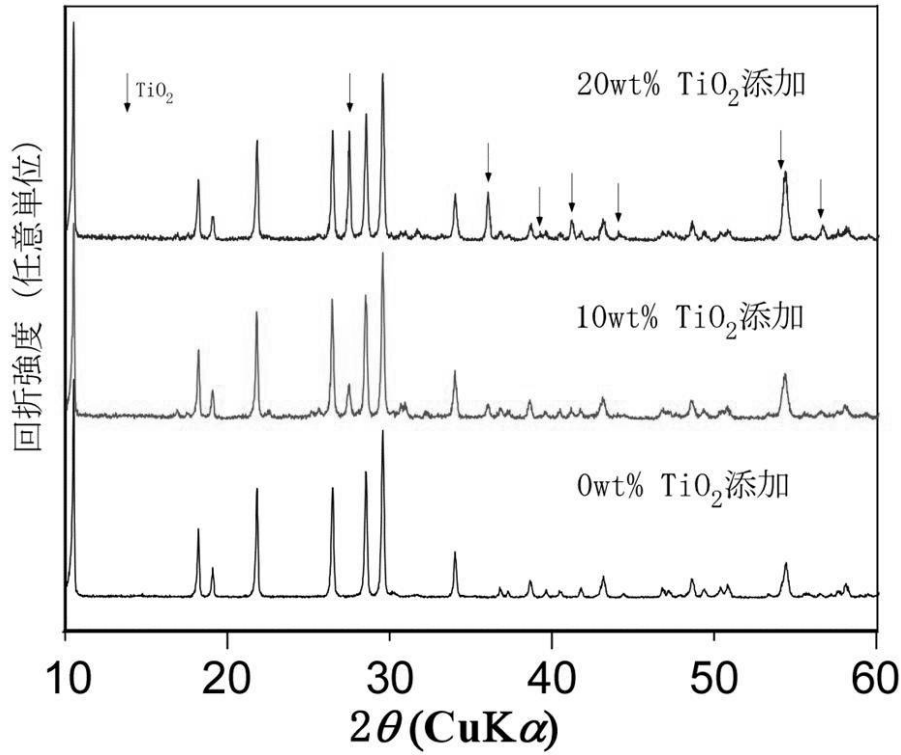
【 図 10 】



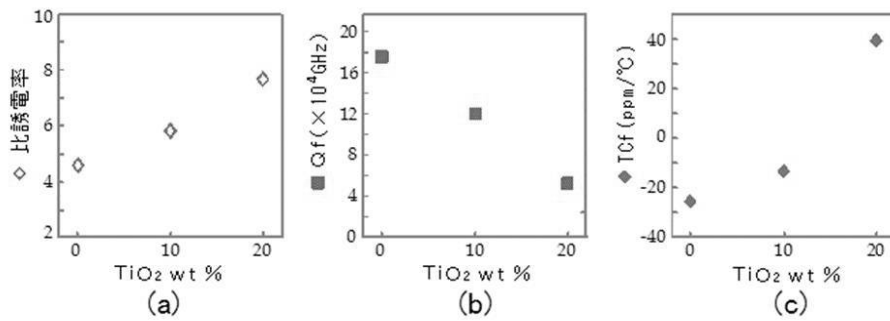
【 図 1 1 】



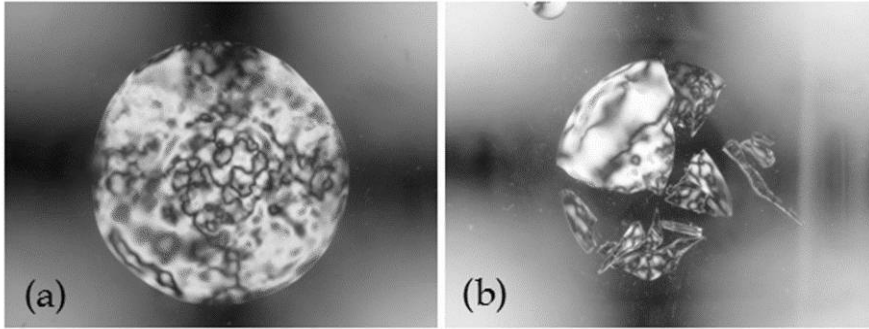
【 図 1 2 】



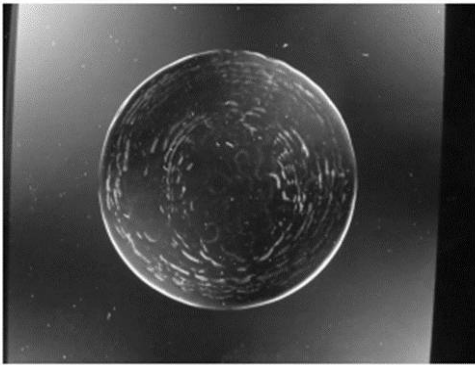
【 図 1 3 】



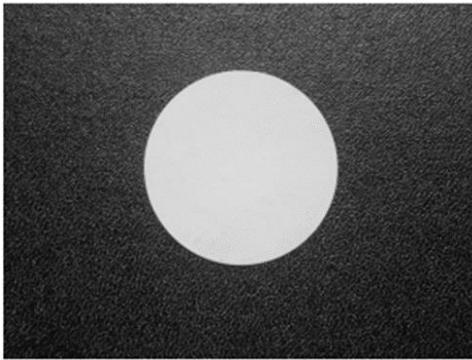
【図 1 4】



【図 1 5】



【図 1 6】



【手続補正書】

【提出日】平成27年8月11日(2015.8.11)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0015】

【図 1】本発明に係る高周波用結晶化ガラスセラミックス誘電体の構成相であるインディアライトとコーディエライトの結晶構造を示す模式図である。

【図 2】(a)(b)は、同、酸化チタンを添加していない高周波用結晶化ガラスセラミックス誘電体の光学顕微鏡写真、(c)は走査型電子顕微鏡(SEM)写真、であり、(a)はクラックが発生した状態、(b)は変形、(c)はその原因である液相、を示す。

【図 3】同、酸化チタンを添加していない高周波用結晶化ガラスセラミックス誘電体の結

晶化の様子を示すペレット断面の偏光顕微鏡写真であり、(a)はペレット表面から伸長した結晶とペレット底面から伸長した結晶(中央部)が交わった状態、(b)は側面と底面から結晶化した状態、を示す。

【図4】同、コーディエライトの結晶軸による熱膨張係数の違いを示す図である。

【図5】(a)は、同、高周波用結晶化ガラスセラミックス誘電体のインディアライトの生成割合を温度の関数で示した図であり、1200で100%近くのインディアライトが得られることを示し、(b)(c)は高周波用結晶化ガラスセラミックス誘電体の誘電特性を示す図であり、(b)は各温度で10時間熱処理した高周波用結晶化ガラスセラミックス誘電体共振器のマイクロ波誘電特性を示し、(c)は各温度で20時間熱処理した高周波用結晶化ガラスセラミックス誘電体共振器のマイクロ波誘電特性を示す。

【図6】同、製造と当該材料の特性評価との工程表を示す図である。

【図7】同、酸化チタンを添加していないコーディエライト組成ガラスのマクロ示差熱分析(DTA)曲線を示す図であり、(a)はBタイプ熱電対を使用して1500まで測定、(b)はKタイプ熱電対を使用して1000まで測定、したことを示す。

【図8】同、コーディエライト組成のガラス粉末を昇温し、各所定温度で急冷した試料のX線回折(XRPD)パターンを示す図である。

【図9】同、所定の温度で熱処理したペレット状の高周波用結晶化ガラスセラミックス誘電体共振器を示す図である。

【図10】同、酸化チタン10wt%添加、熱処理温度1200~1350(処理時間20時間)で変化させた高周波用結晶化ガラスセラミックス誘電体のXRPDパターンを示す図である。

【図11】同、酸化チタン添加量を変えた高周波用結晶化ガラスセラミックス誘電体のSEMによる表面観察写真であり、(a)は0wt%、(b)は10wt%、(c)は20wt%、とした状態を示す。

【図12】同、酸化チタン0wt%~20wt%添加、熱処理温度1200(処理時間20時間)の高周波用結晶化ガラスセラミックス誘電体のXRPDパターンを示す図である。

【図13】同、酸化チタン添加量と誘電特性の関係を示す図であり、(a)は酸化チタン添加量と比誘電率との関係を示し、(b)は酸化チタン添加量とQfとの関係を示し、(c)は酸化チタン添加量とTCfとの関係を示す。

【図14】同、ダイレクトキャスト法で作製した酸化チタン10wt%添加コーディエライト組成ガラスの歪みを偏光板で観察した図であり、(a)は二枚の偏光板を光の振動方向を直交に重ねた間に設置した状態を示し、(b)はその後歪みにより割れた状態を示す。

【図15】同、ダイレクトキャスト法で作製したガラスを速やかにアニールして、歪みを取ったガラスを偏光板で観察した図である。

【図16】同、ダイレクトキャスト法で作製し、アニール工程と結晶化工程を連続して熱処理して結晶化させて得た結晶化ガラスセラミックス誘電体基板を、所定の大きさに整形した状態を示す図である。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0017】

本発明に係る高周波用結晶化ガラスセラミックス誘電体は、インディアライトとコーディエライトを主相とするもので、酸化チタン相を副相として含有するものである。また、酸化チタン相の含有率がインディアライトとコーディエライトを併せた主相の重量に対して5重量%~20重量%であることが好ましい。さらに、前記インディアライトの、インディアライトとコーディエライトとの合計に対する体積比が20%~100%であること

が好ましく、60%～100%であることがより好ましい。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0018】

本発明の高周波用結晶化ガラスセラミックス誘電体は、コーディエライト組成のガラス原料に酸化チタン(TiO_2)を5重量%～20重量%添加して熔融固化し、その後、1000～1500で熱処理して得られる。前記熔融したガラスをダイレクトキャスト法により成型することが好ましい。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0019】

本発明に係る高周波用結晶化ガラスセラミックス誘電体共振器の製造方法について、図6を参照し詳説する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
H 0 1 P 11/00 (2006.01) H 0 1 P 11/00 3 0 0

Fターム(参考) 4G062 AA11 BB06 CC09 CC10 DA05 DA06 DB04 DC01 DD01 DE01
 DF01 EA01 EB01 EC01 ED04 EE01 EF01 EG01 FA01 FA10
 FB01 FB02 FB03 FB04 FC01 FD01 FE01 FF01 FG01 FH01
 FJ01 FK01 FL01 GA01 GB01 GC01 GD01 GE01 HH01 HH03
 HH05 HH07 HH09 HH11 HH13 HH15 HH17 HH20 JJ01 JJ03
 JJ05 JJ07 JJ10 KK01 KK03 KK05 KK07 KK10 MM31 MM35
 NN26 QQ16
 5G303 AA04 AA10 AB11 AB20 BA09 CA03 CB35 DA05
 5J006 HC03 HC07