

(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
2017年12月21日(21.12.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/217490 A1

(51) 国際特許分類:

C04B 35/119 (2006.01)

JP]; 〒7592212 山口県美祢市大嶺町東分字
岩倉 2 7 0 1 番 1 Yamaguchi (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2017/022115

(22) 国際出願日:

2017年6月15日(15.06.2017)

(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 2016-119529 2016年6月16日(16.06.2016) JP

(71) 出願人: 日本碍子株式会社(NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 Aichi (JP). NGK エレクトロデバイス株式会社 (NGK ELECTRONICS DEVICES, INC.) [JP/

(72) 発明者: 河野 浩(KONO Hiroshi); 〒7592212 山口県美祢市大嶺町東分字岩倉 2 7 0 1 番 1 NGK エレクトロデバイス株式会社内 Yamaguchi (JP). 梅田 勇治(UMEDA Yuhji); 〒7592212 山口県美祢市大嶺町東分字岩倉 2 7 0 1 番 1 NGK エレクトロデバイス株式会社内 Yamaguchi (JP). 伊藤 陽彦(ITO Haruhiko); 〒7592212 山口県美祢市大嶺町東分字岩倉 2 7 0 1 番 1 NGK エレクトロデバイス株式会社内 Yamaguchi (JP).

(74) 代理人: 新樹 グローバル・アイピー 特許業務法人(SHINJYU GLOBAL IP); 〒5300054 大阪府大阪市北区南森町 1 丁目 4 番 1 9 号 サウスホレストビル Osaka (JP).

(54) Title: CERAMIC BASE MATERIAL AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: セラミック素地及びその製造方法

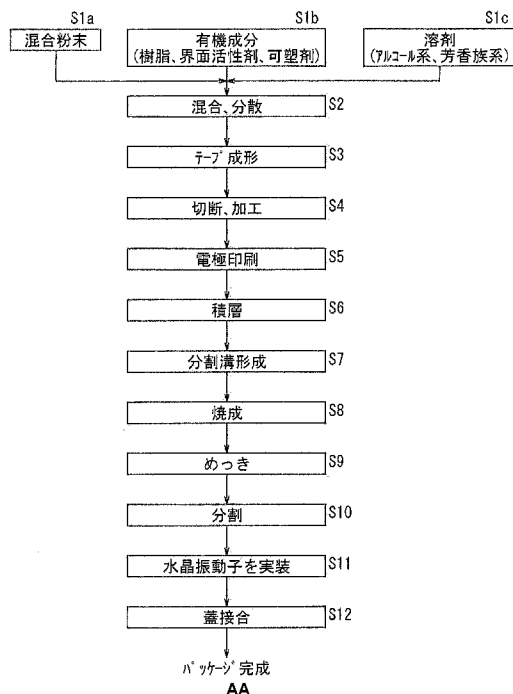


FIG. 2:
S1a Powder mixture
S1b Organic components (resin, surfactant, plasticizer)
S1c Solvents (alcohol solvent, aromatic solvent)
S2 Mixture, dispersion
S3 Molding into tape
S4 Cutting, processing
S5 Electrode printing
S6 Stacking of layers
S7 Forming of division grooves
S8 Baking
S9 Plating
S10 Division
S11 Mount quartz oscillator
S12 Attach lid
AA Completion of package

(57) Abstract: This ceramic base material has a crystal phase of Al_2O_3 and ZrO_2 as a main crystal phase, and contains MgAl_2O_4 and $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. In an X-ray diffraction pattern, the proportion of the peak strength of a monoclinic phase of ZrO_2 to the sum of the peak strengths of the monoclinic phase and a tetragonal phase of ZrO_2 is less than 0.1%.

(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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約: セラミック素地は、結晶相が、 Al_2O_3 及び ZrO_2 を主結晶相とし、 MgAl_2O_4 及び $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ を含む。X線回折パターンにおいて、 ZrO_2 の単斜晶相及び正方晶相それぞれのピーク強度の和に対する、前記単斜晶相のピーク強度の割合は、0.1%未満である。

明 細 書

発明の名称：セラミック素地及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、セラミック素地及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、アルミナ (Al_2O_3) 及びジルコニア (ZrO_2) を主成分とするセラミック素地が知られている。

[0003] 特許文献 1 には、主成分であるアルミナと、副成分である部分安定化ジルコニアと、マグネシアとからなる成形体を焼成することによってセラミック素地を形成する手法が提案されている。この手法によれば、セラミック素地における部分安定化ジルコニアの 80% 以上を正方晶相にできるため、セラミックス素地の曲げ強度を高めることができるとされている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献 1：特許第 4 7 1 7 9 6 0 号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ここで、セラミックス素地を用いたセラミックスパッケージを小型化するために、セラミックス素地の曲げ強度をより向上させたいという要請がある。しかしながら、特許文献 1 に記載の手法では、部分安定化ジルコニアの正方晶相の割合をさらに高めることが困難であるため、曲げ強度を向上させるにも限界がある。

[0006] 本発明は、上述の状況に鑑みてなされたものであり、曲げ強度を向上可能なセラミック素地及びその製造方法の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明に係るセラミック素地は、結晶相が、 Y_2O_3 によって部分安定化された ZrO_2 及び Al_2O_3 を主結晶相とし、 MgAl_2O_4 及び BaAl_2Si

ZrO_2 を含む。X線回折パターンにおいて、 ZrO_2 の単斜晶相及び正方晶相それぞれのピーク強度の和に対する、前記単斜晶相のピーク強度の割合は、0.1%未満である。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、曲げ強度を向上可能なセラミック素地及びその製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本実施の形態に係るセラミック素地を用いた第1の構成例（第1パッケージ）を示す断面図である。

[図2]本実施の形態に係るセラミック素地の製造方法を、第1パッケージの製造方法と共に示す工程ブロック図である。

[図3]本実施の形態に係るセラミック素地を用いた第2の構成例（第2パッケージ）を示す断面図である。

[図4]本実施の形態に係るセラミック素地の製造方法を、第2パッケージの製造方法と共に示す工程ブロック図である。

[図5]実施例9に係るセラミック素地のX線回折パターン

[図6]実施例10に係るセラミック素地のX線回折パターン

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明に係るセラミック素地及びその製造方法の実施の形態例について、図1～図4を参照しながら説明する。なお、本明細書において数値範囲を示す「～」は、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味として使用される。

[0011] （セラミック素地の特性）

本実施の形態に係るセラミック素地は、結晶相が、 Y_2O_3 によって部分安定化された ZrO_2 及び Al_2O_3 を主結晶相とし、その他、 MgAl_2O_4 及び $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ を含む。

[0012] 具体的に、セラミック素地は、Alを Al_2O_3 換算で70.0～90.0質量%、Zrを ZrO_2 換算で10.0～30.0質量%含み、 Al_2O_3 とZ

$r\text{O}_2$ の合計を100質量%とした場合、Yを Y_2O_3 換算で0.2～2.5質量%、Mnを MnO 換算で2.0～7.0質量%、Siを SiO_2 換算で2.0～7.0質量%、Baを BaO 換算で0.5～2.0質量%、Mgを MgO 換算で0.5～2.0質量%含むことが好ましい。

[0013] これにより、焼成後におけるセラミック素地のX線回折パターンにおいて、 ZrO_2 の単斜晶相（monoclinic相）及び正方晶相（tetragonal相）それぞれのピーク強度の和に対する、単斜晶相のピーク強度の割合（以下、「M相率」という。）を0.1%未満とすることができる。具体的には、次の式（1）が成立する。

[0014]
$$\text{M相率}[\%] = 100 \times [I_m(111) + I_m(11/\bar{1})] / [I_m(111) + I_m(11/\bar{1}) + I_t(101)] < 0.1[\%] \cdots (1)$$

式（1）において、 $I_m(111)$ は単斜晶（111）面のX線回折パターンのピーク強度であり、 $I_m(11/\bar{1})$ は単斜晶（111）面のX線回折パターンのピーク強度であり、 $I_t(101)$ は正方晶（101）面のX線回折パターンのピーク強度である。X線回折パターンの測定は、リガク社製のX線回折装置「型式MiniFlex II」を用いて行うことができる。

[数1]

なお、 $(11/\bar{1})$ 面は、 $(\bar{1}11)$ 面を示す。以下同様である。

[0015] このように、正方晶相よりも強度の低い単斜晶相の割合を抑えることによって、焼成後におけるセラミック素地の強度を特に向上させつつ、低ヤング率を達成することができる。具体的には、焼成後のセラミック素地において、650MPa以上の曲げ強度と、300GPa以下のヤング率を実現することができる。曲げ強度の上限は特に制限されないが、曲げ強度は1100MPa以下が好ましい。ヤング率の下限は特に制限されないが、ヤング率は240GPa以上が好ましい。本実施形態において、“曲げ強度”とは、4

点曲げ強度を意味し、J I S R 1 6 0 1（ファインセラミックスの曲げ試験方法）に準拠し室温にて測定した値である。

[0016] また、150～200℃、100時間の条件で熱エージングした後におけるM相率は、3.0%未満であることが好ましい。このように、熱エージングによってZrO₂が正方晶相から単斜晶相に相変態することを抑制できるため、高温の使用環境下に長時間暴露された後におけるセラミック素地の強度を維持することができる。熱エージングした後のM相率は、焼成後のM相率と同様、上記式（1）によって算出できる。

[0017] ここで、一般的なセラミック素地では、曲げ強度が高くなるに従って、ヤング率も高くなる。ヤング率が高くなると、変形しにくく脆くなるため、クラックが発生しやすく、また、チップ分割時のチッピングが発生しやすくなるという問題がある。

[0018] 一方、本実施の形態に係るセラミック素地では、曲げ強度が650MPa以上かつヤング率が300GPa以下であるため、チップ分割時のチッピング発生率を低減できるとともに、パッケージ部品等として搭載された際の曲げ応力による破壊を抑制でき、さらに、ロウ付けする際のクラックの発生も抑制することができる。従って、本実施形態に係るセラミック素地によれば、高周波デバイス用パッケージなどに用いられるセラミック素地の小型化を低コストで実現することができる。

[0019] なお、Alの含有量をAl₂O₃換算で70.0～90.0質量%とすることで、生成されるAl₂O₃の量が最適となり、焼成温度が上昇しても、Al₂O₃の結晶粒径の増大を抑えることができ、もって曲げ強度の向上を図り易くなる。

[0020] Zrの含有量をZrO₂換算で10.0～30.0質量%とすることで、曲げ強度が向上し易くなると共に、ヤング率が高くなるのを抑えることができ、また、誘電率の増大や熱伝導率の低下を抑えることができる。

[0021] Yの含有量をY₂O₃換算で0.2～2.5質量%とすることで、ZrO₂の結晶構造を部分的に安定化させることができるため、曲げ強度の向上を図る

ことができる。 Y_2O_3 の含有量は、 ZrO_2 に対して、2～4 mol % (3.6～7.1 wt %) とすることができる。

[0022] Mnの含有量をMnO換算で2.0～7.0質量%とすることで、生成されるガラス相の量の低下を抑えることができ、1250～1500℃での緻密化を達成し易くなり、また、生成されるガラスの軟化温度の低下並びに気孔率の増大を抑えることができる。さらに、曲げ強度の低下を抑えることができる。

[0023] Siの含有量をSiO₂換算で2.0～7.0質量%とすることで、生成されるガラス相の量の低下を抑えることができ、1250～1500℃での緻密化を達成し易くなり、また、生成されるガラスの軟化温度の低下並びに気孔率の増大を抑えることができる。さらに、曲げ強度の低下を抑えることができる。

[0024] Mgの含有量をMgO換算で0～2.0質量%とすることで、 Y_2O_3 が Al_2O_3 と反応する前に、MgOが Al_2O_3 と反応することで $MgAl_2O_4$ (スピネル) を析出させることができるため、安定化剤としての Y_2O_3 が ZrO_2 から脱固溶することを抑制できる。その結果、焼成後のセラミック素地におけるM相率を0.1%未満とすることができる。

[0025] Baの含有量をBaO換算で0.5～2.0質量%とすることで、SiO₂が ZrO_2 と反応する前に、BaOがSiO₂と反応することで $BaAl_2Si_2O_8$ を析出させることができるため、SiO₂との反応によって ZrO_2 が粒成長することを抑制できる。従って、焼成中において、 ZrO_2 が正方晶相から単斜晶相に相変態することを抑制できるとともに、高温の使用環境下において、 ZrO_2 が正方晶相から単斜晶相に相変態することを抑制できる。その結果、焼成後のセラミック素地におけるM相率を0.1%未満に抑えけるとともに、熱エージング後のセラミック素地におけるM相率を3.0%未満に抑えることができる。

[0026] このようなセラミック素地は、例えば Al_2O_3 粉末を70.0～90.0質量%、 ZrO_2 粉末を10.0～30.0質量%含み、 Al_2O_3 粉末とZr

O_2 粉末の合計を100質量%とした場合、 Y_2O_3 粉末を0.2～2.5質量%、 MnO 粉末を2.0～7.0質量%、 SiO_2 粉末を2.0～7.0質量%、 BaO 粉末を0.5～2.0質量%、 MgO 粉末を0.5～2.0質量%含む成形体を作製した後、成形体を1250～1500℃にて焼成することにより作製される。

[0027] この場合、下記表1に示すように、 Al_2O_3 については、原料（ Al_2O_3 粉）の平均粒度が0.3～2.5 μm であり、且つ、焼結体とした際の Al_2O_3 の結晶粒径が0.5～3.0 μm であることが好ましい。また、 ZrO_2 については、原料（ ZrO_2 粉）の平均粒度が0.05～1.0 μm であり、且つ、焼結体とした際の ZrO_2 の結晶粒径が0.05～1.0 μm であることが好ましい。

[0028] [表1]

	原料の 平均粒度 (μm)	焼結体の 結晶粒径 (μm)
Al_2O_3	0.3～2.5	0.7～3.0
ZrO_2	0.05～1.0	0.05～1.0

なお、原料の平均粒度は、レーザー回折散乱式粒度分布測定法（HORIBA製、LA-920）により測定して得られる体積基準粒度分布において、小粒径側からの通過分積算（積算通過分率）50%の粒子径をいう。

[0029] 焼結体とした際の結晶粒径は、以下のようにして求められる。すなわち、焼結体の表面を、走査型電子顕微鏡にて撮像したとき、撮像した画像全体で500～1000個程度の結晶粒子が写るように走査型電子顕微鏡の倍率を調整する。そして、撮像した画像中、無作為に選出した100個の結晶粒子を、画像処理ソフトを用いて、各々真円に換算した粒径の平均により算出す

る。

[0030] セラミック素地の誘電正接は、 1 MHz において、 30×10^{-4} 以下が好ましい。これにより、セラミック素地を高周波用回路基板に好適に用いることができる。また、セラミック素地の比誘電率は、 $10 \sim 15$ が好ましい。

[0031] なお、必要に応じて、着色剤としてMo（モリブデン）酸化物やW（タングステン）酸化物やCr（クロム）酸化物を 1.0 質量%以下含めるようにしてもよい。これにより、温度 $1250 \sim 1500^{\circ}\text{C}$ という低温にて焼結させることができる。

[0032] （セラミック素地を用いたセラミックパッケージ）

ここで、本実施の形態に係るセラミック素地を用いたセラミックパッケージの2つの構成例について図1～図4を参照しながら説明する。

[0033] （1）第1パッケージ10Aの構成

第1の構成例に係るセラミックパッケージ（以下、第1パッケージ10Aと記す）は、図1に示すように、本実施の形態に係るセラミック素地にて構成された積層基板12と、同じく本実施の形態に係るセラミック素地にて構成された蓋体14とを有する。

[0034] 積層基板12は、少なくとも板状の第1基板16aと、板状の第2基板16bと、枠体18とがこの順番で積層されて構成されている。また、この積層基板12は、第2基板16bの上面に形成された上面電極20と、第1基板16aの下面に形成された下面電極22と、内部に形成された内層電極24と、該内層電極24と下面電極22とを電氣的に接続する第1ビアホール26aと、内層電極24と上面電極20とを電氣的に接続する第2ビアホール26bとを有する。

[0035] 第1パッケージ10Aは、第2基板16bの上面と枠体18とで囲まれた收容空間28に、水晶振動子30が導体層32を介して上面電極20に電氣的に接続されている。さらに、水晶振動子30を保護するため、枠体18の上面に、蓋体14がガラス層34を介して気密に封止されている。

[0036] 第1パッケージ10Aでは、收容空間28内に、水晶振動子30を実装し

た例を示したが、その他、抵抗体、フィルタ、コンデンサ、半導体素子のうち、少なくとも1種以上を実装してもよい。

[0037] 本実施の形態では、積層基板12の誘電正接が、1MHzにおいて、好ましくは 30×10^{-4} 以下であるため、高周波用回路基板としても好適である。

[0038] また、本実施の形態では、積層基板12及び蓋体14の曲げ強度が650MPa以上、かつ、ヤング率が300GPa以下である。そのため、チップ分割時のチッピングや、蓋体14の封止時及び2次実装時の熱応力による破損を抑制することができる。

[0039] さらに、セラミック素地を表面研磨せずに、第1パッケージ10Aの積層基板12及び蓋体14として使用しても、蓋体14を気密封止する際の破壊を防止することができるため、第1パッケージ10Aの製造コスト及び信頼性を改善することができる。

[0040] そして、本実施の形態に係るセラミック素地が、上述した組成を有することから、温度1250～1500℃という低温にて焼結させることができる。そのため、セラミック素地の前駆体（焼成前の成形体）と、電極（上面電極20、下面電極22、内層電極24）及びビアホール26（第1ビアホール26a、第2ビアホール26b）とを同時焼成することで、積層基板12を作製することができ、製造工程を簡略化することができる。

[0041] （2）第1パッケージ10Aの製造方法

次に、セラミック素地の製造方法について、例えば第1パッケージ10Aの製造方法に沿って図2を参照しながら説明する。

[0042] 先ず、図2のステップS1aにおいて、 Al_2O_3 粉末を70.0～90.0質量%、 ZrO_2 粉末を10.0～30.0質量%含み、 Al_2O_3 と ZrO_2 の合計を100質量%とした場合、Yを Y_2O_3 換算で0.2～2.5質量%、MnO粉末を2.0～7.0質量%、Siを SiO_2 換算で2.0～7.0質量%、BaO粉末を0.5～2.0質量%、MgO粉末を0.5～2.0質量%含有する混合粉末を準備する。次に、ステップS1bにおいて、有機

成分（バインダー）を準備し、ステップS 1 cにおいて、溶剤を準備する。

[0043] Al_2O_3 粉末の平均粒度は0.3～2.5 μm が好ましい。 ZrO_2 粉末の平均粒度は0.05～1.0 μm が好ましい。この範囲であれば、均一な磁器を得る上で好適であり、緻密化による強度の向上、 Al_2O_3 及び ZrO_2 自身の焼結性の向上を図ることができる。

[0044] MnO 粉末の平均粒度は0.5～4.0 μm が好ましい。 SiO_2 粉末の平均粒度は0.1～2.5 μm が好ましい。 BaO 粉末の平均粒度は0.5～4.0 μm が好ましい。 MgO 粉末の平均粒度は0.1～1.0 μm が好ましい。

[0045] これら MnO 粉末、 SiO_2 粉末、 BaO 粉末、 MgO 粉末において、好ましい範囲であれば、粒子の分散性の向上、組成の均一化をもたらし、強度の向上を図ることができる。

[0046] ステップS 1 bにおいて準備される有機成分（バインダー）は、樹脂、界面活性剤、可塑剤等が挙げられる。樹脂としては、例えばポリビニルブチラールが挙げられ、界面活性剤としては、例えば3級アミンが挙げられ、可塑剤としては、例えばフタル酸エステル（例えばフタル酸ジイソノニル：DIPNP）が挙げられる。

[0047] ステップS 1 cにおいて準備される溶剤は、アルコール系溶剤、芳香族系溶剤等が挙げられる。アルコール系溶剤としては、例えばIPA（イソプロピルアルコール）が挙げられ、芳香族系溶剤としては、例えばトルエンが挙げられる。

[0048] そして、次のステップS 2において、上述の混合粉末に、有機成分及び溶剤を混合、分散させた後、ステップS 3において、プレス法、ドクターブレード法、圧延法、射出法等の周知の成形方法によって、セラミック素地の前駆体であるセラミックテープ（セラミック成形体の一例）を作製する。例えば混合粉末に有機成分や溶剤を添加してスラリーを調製した後、ドクターブレード法によって所定の厚みのセラミックテープを作製する。あるいは、混合粉末に有機成分を加え、プレス成形、圧延成形等により所定の厚みのセラ

ミックテープを作製する。

[0049] ステップS4において、セラミックテープを所望の形状に切断、加工して、第1基板用の広い面積の第1テープと、第2基板用の広い面積の第2テープと、枠体用の第3テープと、蓋体用の第4テープを作製し、さらに金型による打ち抜き加工、マイクロドリル加工、レーザー加工等により、第1ビアホール26a及び第2ビアホール26bを形成するための貫通孔を形成する。

[0050] 次に、ステップS5において、上述のように作製した第1テープ及び第2テープに対して、上面電極20、下面電極22、内層電極24を形成するための導体ペーストをスクリーン印刷、グラビア印刷等の方法により印刷塗布し、さらに、所望により、導体ペーストを貫通孔内に充填する。

[0051] 導体ペーストは、導体成分として、例えばW（タングステン）、Mo（モリブデン）等の高融点金属のうち少なくとも1種を用い、これに Al_2O_3 粉末、 SiO_2 粉末、又はセラミック素地と同等の粉末を例えば1～20質量%、特に8質量%以下の割合で添加したものが好ましい。これにより、導体層の導通抵抗を低く維持したままアルミナ焼結体と導体層の密着性を高め、めっき欠け等の不良の発生を防止することができる。

[0052] その後、ステップS6において、導体ペーストを印刷塗布した第1テープ及び第2テープ並びに枠体用の第3テープを位置合わせし、積層圧着して、積層体を作製する。

[0053] その後、ステップS7において、積層体の両面にチップ分割のための分割溝を例えばナイフカットにて形成する。

[0054] 次のステップS8において、積層体及び第4テープを、水素を5%以上含む、水素と窒素のフォーミングガス雰囲気、例えば $H_2/N_2=30\%/70\%$ のフォーミングガス雰囲気（ウェッター温度25～47℃）で、1250～1500℃の温度範囲で焼成する。これによって、積層体及び導体ペーストが同時焼成された積層基板（多数個取り基板）が作製される。この焼成によって、上述したように、結晶相が、 Y_2O_3 によって部分安定化されたZr

O_2 及び Al_2O_3 を主結晶相とし、その他、 MgAl_2O_4 及び $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ を含むセラミック素地、すなわち、多数個取り基板を作製することができる。

[0055] 焼成雰囲気、上述のようなフォーミングガス雰囲気で行うことで、導体ペースト中の金属の酸化を防止することができる。焼成温度は、上述した温度範囲が好ましい。緻密化を促進させることができ、曲げ強度を向上させることができる。また、積層体を構成する第1テープ、第2テープ及び第3テープの収縮率のばらつきを少なくすることができ、寸法精度の向上、並びに歩留まりの向上も図ることができる。焼成温度を高くする必要がないため、それだけ設備にコストをかける必要がない。

[0056] また、焼結体とした際の Al_2O_3 の結晶粒径は $0.7 \sim 3.0 \mu\text{m}$ であることが好ましく、焼結体とした際の ZrO_2 の結晶粒径は $0.05 \sim 1.0 \mu\text{m}$ であることが好ましい。この範囲であれば、均一な磁器を得る上で好適であり、緻密化による強度の向上、 Al_2O_3 及び ZrO_2 自身の焼結性の向上を図ることができる。

[0057] 次に、ステップS9において、上述の多数個取り基板にめっき処理を行って、該多数個取り基板の表面に形成されている導体層に、Ni、Co、Cr、Au、Pd及びCuのうち、少なくとも1種からなるめっき層を形成し、多数個取り基板の表面に多数の上面電極20及び多数の下面電極22を形成する。

[0058] その後、ステップS10において、多数個取り基板を、押圧ローラー等で押し当てて複数に分割し（チップ分割）、收容空間28を有する複数の積層基板12を作製する。ステップS11において、複数の積層基板12の各收容空間28にそれぞれ水晶振動子30を上面電極20に導体層32を介して実装する。

[0059] そして、ステップS12において、各積層基板12の上面に、封止用のガラス層34が形成されたセラミック製の蓋体14により気密に封止（蓋接合）することによって、内部に水晶振動子30が実装された複数の第1パッケ

ージ 10A が完成する。

[0060] この第 1 パッケージ 10A の製造方法（セラミック素地の製造方法）においては、上述したように、結晶相が、 Y_2O_3 によって部分安定化された ZrO_2 及び Al_2O_3 を主結晶相とし、その他、 $MgAl_2O_4$ 及び $BaAl_2Si_2O_8$ を含む、高周波用回路基板にも好適であり、曲げ強度が 650MPa 以上、ヤング率が 300GPa 以下のセラミック素地を作製することができる。また、チップ分割時のチッピング発生率も小さく、歩留りを向上させることができ、セラミック素地を用いた製品（セラミックパッケージ、高周波用回路基板等）の小型化を低コストで実現することができるセラミック素地を、低い焼成温度にて作製することができる。

[0061] （3）第 2 パッケージ 10B の構成

第 2 パッケージ 10B は、図 3 に示すように、上述した第 1 パッケージ 10A とほぼ同様の構成を有するが、以下の点で異なる。

[0062] すなわち、金属蓋体 40 を、積層基板 12 の枠体 18 上に、銀ろう等の高温封止材 42 を用いて気密封止している。

[0063] また、積層基板 12 の枠体 18 の上面と高温封止材 42 との間に接合層 44 が介在されている。この接合層 44 は、枠体 18 の上面に、上面電極 20 と同じ材料で形成されたメタライズ層 46 と、該メタライズ層 46 上に形成された例えばニッケル（Ni）の電解めっき層 48 と、該 Ni の電解めっき層 48 上に形成された例えば金（Au）の無電解めっき層 50 とを有する。

[0064] 金属蓋体 40 は、厚みが 0.05～0.20mm の平板状に形成され、鉄－ニッケル合金板あるいは鉄－ニッケル－コバルト合金板にて構成されている。この金属蓋体 40 の下面（全面あるいは枠体 18 に対応した部分）には、高温封止材 42 である銀－銅共晶ろう等のろう材が形成されている。高温封止材 42 の厚みは 5～20μm 程度である。

[0065] 具体的には、金属蓋体 40 は、鉄－ニッケル合金板あるいは鉄－ニッケル－コバルト合金板の下面に銀－銅ろう等のろう材箔を重ねて圧延して構成される複合板を打ち抜き金型で所定の形状に打ち抜くことによって作製される

。

[0066] 高温封止材 4 2 としては、下記表 2 に示すろう材 1 (8 5 A g − 1 5 C u) 、ろう材 2 (7 2 A g − 2 8 C u) 、ろう材 3 (6 7 A g − 2 9 C u − 4 S n) 等を使用することができる。

[0067] [表2]

	組成 (質量%)			融点 (°C)	
	A g	C u	S n	固相線	液相線
ろう材 1	8 5	1 5	—	7 8 0	8 4 0
ろう材 2	7 2	2 8	—	7 8 0	7 8 0
ろう材 3	6 7	2 9	4	6 8 2	7 6 5

N i の電解めっき層 4 8 及び A u の無電解めっき層 5 0 は、高温封止材 4 2 のメタライズ層 4 6 に対する濡れ性を向上させる層として機能する。

[0068] (4) 第 2 パッケージ 1 0 B の製造方法

次に、第 2 パッケージ 1 0 B の製造方法について、図 4 を参照しながら説明する。なお、図 2 と重複する工程については説明を省略する。

[0069] 先ず、図 4 のステップ S 1 0 1 において、セラミックテープを作製するための混合粉末、有機成分及び溶剤を準備する。準備する混合粉末、有機成分及び溶剤は、上述したステップ S 1 a 、ステップ S 1 b 及びステップ S 1 c と同じであるため、その重複説明を省略する。

[0070] そして、ステップ S 1 0 2 において、上述の混合粉末に、有機成分及び溶剤を混合、分散させた後、ステップ S 1 0 3 において、プレス法、ドクターブレード法、圧延法、射出法等の周知の成形方法によって、セラミック素地の前駆体であるセラミックテープ (セラミック成形体の一例) を作製する。

[0071] ステップ S 1 0 4 において、セラミックテープを所望の形状に切断、加工して、第 1 基板 1 6 a 用の広い面積の第 1 テープと、第 2 基板 1 6 b 用の広

い面積の第2テープと、枠体18用の第3テープとを作製し、さらに、マイクロドリル加工、レーザー加工等により、第1ビアホール26a及び第2ビアホール26bを形成するための貫通孔を形成する。

[0072] 一方、ステップS105において、導体ペースト用の原料粉末、有機成分及び溶剤を準備する。準備する原料粉末は、上述したように、W（タングステン）、Mo（モリブデン）、ニッケル（Ni）等の金属粉末のうち少なくとも1種と、これに適宜 Al_2O_3 粉末、又は SiO_2 粉末、又はセラミック素地と同等の粉末を例えば1～20質量%、特に8質量%以下の割合で添加した混合粉末が挙げられる。準備する有機成分は、樹脂（例えばエチルセルロース）、界面活性剤等が挙げられる。準備する溶剤は、テルピネオール（terpineol）等が挙げられる。

[0073] そして、ステップS106において、上述の混合粉末に、有機成分及び溶剤を混合、分散させて導体ペーストを調製する。

[0074] 次に、ステップS107において、上述のように作製した第1テープ～第3テープに対して、導体ペーストをスクリーン印刷、グラビア印刷等の方法により印刷塗布する。

[0075] その後、ステップS108において、導体ペーストを印刷塗布した第1テープ～第3テープを位置合わせし、積層圧着して、積層体を作製する。

[0076] その後、ステップS109において、積層体の両面にチップ分割のための分割溝を例えばナイフカットにて形成する。

[0077] 次のステップS110において、積層体を、 $H_2/N_2=30\%/70\%$ のフォーミングガス雰囲気（ウェッター温度25～47℃）で、1250～1500℃の温度範囲で焼成する。これによって、積層体及び導体ペーストが同時焼成された積層基板（多数個取り基板）が作製される。この多数個取り基板は、多数の枠体18の形状が一体に配列された形状を有する。また、この焼成によって、導体ペーストが電極（上面電極20等）やメタライズ層46となる。

[0078] 次のステップS111において、アルカリ、酸等で少なくともメタライズ

層46の表面を洗浄する（前処理）。すなわち、アルカリ洗浄を行った後、酸洗浄を行う。前処理では、アルカリ及び酸は適当な濃度に希釈されて使用されてもよい。また、前処理は、20℃から70℃程度の温度と、数分から数十分の間で実施される。

[0079] ステップS112において、Niの電解あるいは無電解めっき処理を行って、メタライズ層46上にNiのめっき層48（膜厚：1.0～5.0μm）を形成する。

[0080] ステップS113において、Niのめっき層48上にAuの電解あるいは無電解めっき層50（膜厚：0.05～0.3μm）を形成する。

[0081] その後、ステップS114において、多数個取り基板を、押圧ローラー等で押し当てて複数に分割し（チップ分割）、それぞれ収容空間28を有する複数の積層基板12を作製する。その後、ステップS115において、複数の積層基板12の各収容空間28にそれぞれ水晶振動子30を上面電極20に導体層32を介して実装する。

[0082] そして、ステップS116において、裏面に高温封止材42が形成された金属蓋体40を、高温封止材42と枠体18の上面（接合層44）側とを対向させて、枠体18上に被せる。その後、金属蓋体40の相対向する外周縁にシーム溶接機の一対のローラー電極を接触させながら転動させると共に、このローラー電極間に電流を流すことで、高温封止材42の一部を熔融させることにより、枠体18上に金属蓋体40を気密封止する。封止時の雰囲気は、N₂ガス又は真空中で行われる。これにより、内部に水晶振動子30が実装された複数の第2パッケージ10Bが完成する。

実施例

[0083] 実施例1～14及び比較例1～4について、セラミック素地のAl₂O₃及びZrO₂以外の結晶相、機械特性（曲げ強度（抗折強度）及びヤング率）、電気特性（比誘電率及び誘電正接）を確認した。

[0084] （実施例1）

原料粉末を下記表3に示す割合（平均粒径1.70μmのAl₂O₃粉末：

79.51質量%、平均粒径0.50 μ mのZrO₂粉末：20.49質量%、MnO粉末：2.84質量%、SiO₂粉末：2.60質量%、BaO粉末：0.72質量%、MgO粉末：0.54質量%、Y₂O₃粉末：1.16質量%）で混合して混合粉末を得た。

[0085] 得られた混合粉末に、有機成分として、ポリビニルブチラル、3級アミン及びフタル酸エステル（フタル酸ジイソノニル：DINP）を混合し、溶剤として、IPA（イソプロピルアルコール）及びトルエンを混合、拡散してスラリーを調製した。

[0086] 調製したスラリーを用いて、ドクターブレード法にて厚さ60～270 μ mのセラミックテープを作製した。得られたセラミックテープを焼成温度（最高温度）が1440℃、H₂+N₂のフォーミングガス雰囲気にて焼成して実施例1に係るセラミック素地を作製した。導体は同時焼成にて形成した。

[0087] 実施例1では、結晶相の確認用、曲げ強度の確認用、ヤング率の確認用、及び電気特性（比誘電率及び誘電正接）の測定用として4つのセラミック素地を作製した。以下に説明する実施例2～14及び比較例1～4についても同様である。

[0088] （実施例2）

Al₂O₃粉末を89.82質量%、ZrO₂粉末を10.18質量%、MnO粉末を2.82質量%、SiO₂粉末を2.59質量%、Y₂O₃粉末を0.58質量%とした以外は、上述した実施例1と同様にして実施例2に係るセラミック素地を作製した。

[0089] （実施例3）

MnO粉末を3.38質量%、SiO₂粉末を2.06質量%とした以外は、上述した実施例1と同様にして実施例3に係るセラミック素地を作製した。

[0090] （実施例4）

MnO粉末を2.30質量%、SiO₂粉末を3.14質量%とした以外は、上述した実施例1と同様にして実施例4に係るセラミック素地を作製した。

。

[0091] (実施例 5)

MnO 粉末を 2.46 質量%、SiO₂ 粉末を 2.26 質量%、BaO 粉末を 1.44 質量%とした以外は、上述した実施例 1 と同様にして実施例 5 に係るセラミック素地を作製した。

[0092] (実施例 6)

MnO 粉末を 2.60 質量%、SiO₂ 粉末を 2.38 質量%、BaO 粉末を 0.65 質量%、MgO 粉末を 1.08 質量%とし、焼成温度を 1470℃とした以外は、上述した実施例 1 と同様にして実施例 6 に係るセラミック素地を作製した。

[0093] (実施例 7)

MnO 粉末を 4.42 質量%、SiO₂ 粉末を 4.04 質量%、BaO 粉末を 1.12 質量%、MgO 粉末を 0.84 質量%とし、焼成温度を 1390℃とした以外は、上述した実施例 1 と同様にして実施例 7 に係るセラミック素地を作製した。

[0094] (実施例 8)

Al₂O₃ 粉末を 71.14 質量%、ZrO₂ 粉末を 28.86 質量%、MnO 粉末を 4.44 質量%、SiO₂ 粉末を 4.06 質量%、BaO 粉末を 1.12 質量%、MgO 粉末を 0.85 質量%、Y₂O₃ 粉末を 1.64 質量%とし、焼成温度を 1390℃とした以外は、上述した実施例 1 と同様にして実施例 8 に係るセラミック素地を作製した。

[0095] (実施例 9)

Al₂O₃ 粉末の平均粒径を 0.50 μm とし、焼成温度を 1390℃とした以外は、上述した実施例 1 と同様にして実施例 9 に係るセラミック素地を作製した。

[0096] (実施例 10)

Al₂O₃ 粉末の平均粒径を 0.50 μm とし、MnO 粉末を 3.86 質量%、SiO₂ 粉末を 3.54 質量%、BaO 粉末を 0.98 質量%、MgO 粉

末を0.74質量%とし、焼成温度を1360℃とした以外は、上述した実施例1と同様にして実施例10に係るセラミック素地を作製した。

[0097] (実施例11)

Al_2O_3 粉末の平均粒径を0.50 μm とし、焼成温度を1340℃とした以外は、上述した実施例7と同様にして実施例11に係るセラミック素地を作製した。

[0098] (実施例12)

Al_2O_3 粉末の平均粒径を0.50 μm とし、 Al_2O_3 粉末を79.57質量%、 ZrO_2 粉末を20.43質量%、 MnO 粉末を2.08質量%、 SiO_2 粉末を2.89質量%とした以外は、上述した実施例1と同様にして実施例12に係るセラミック素地を作製した。

[0099] (実施例13)

Al_2O_3 粉末の平均粒径を0.50 μm とし、 MnO 粉末を6.11質量%、 SiO_2 粉末を5.59質量%、 BaO 粉末を1.55質量%、 MgO 粉末を1.16質量%とし、焼成温度を1310℃とした以外は、上述した実施例1と同様にして実施例13に係るセラミック素地を作製した。

[0100] (実施例14)

Al_2O_3 粉末の平均粒径を0.50 μm とし、 Al_2O_3 粉末を71.14質量%、 ZrO_2 粉末を28.86質量%、 MnO 粉末を2.85質量%、 SiO_2 粉末を2.61質量%、 Y_2O_3 粉末を1.64質量%とし、焼成温度を1390℃とした以外は、上述した実施例1と同様にして実施例14に係るセラミック素地を作製した。

[0101] (比較例1)

Al_2O_3 粉末を76.80質量%、 ZrO_2 粉末を23.20質量%、 MnO 粉末を0.00質量%（添加せず）、 SiO_2 粉末を0.61質量%、 BaO 粉末を0.00質量%（添加せず）、 MgO 粉末を0.10質量%、 Y_2O_3 粉末を1.32質量%とし、焼成温度を1500℃とした以外は、上述した実施例1と同様にして比較例1に係るセラミック素地を作製した。

[0102] (比較例2)

Al_2O_3 粉末を80.87質量%、 ZrO_2 粉末を19.13質量%、 MnO 粉末を0.00質量%（添加せず）、 SiO_2 粉末を0.61質量%、 BaO 粉末を0.00質量%（添加せず）、 MgO 粉末を0.10質量%、 Y_2O_3 粉末を1.08質量%とし、焼成温度を1580℃とした以外は、上述した実施例1と同様にして比較例2に係るセラミック素地を作製した。

[0103] (比較例3)

ZrO_2 粉末の平均粒径1.70 μm とし、 MnO 粉末を3.07質量%、 SiO_2 粉末を2.81質量%、 BaO 粉末を0.78質量%、 MgO 粉末を0.00質量%（添加せず）、 Y_2O_3 粉末を1.16質量%とした以外は、上述した実施例1と同様にして比較例3に係るセラミック素地を作製した。

[0104] (比較例4)

Al_2O_3 粉末の平均粒径を0.50 μm とし、 MnO 粉末を2.52質量%、 SiO_2 粉末を3.50質量%、 BaO 粉末を0.00質量%（添加せず）とした以外は、上述した実施例1と同様にして比較例4に係るセラミック素地を作製した。

[0105] (評価)

<結晶相の確認>

実施例1～14及び比較例1～4のセラミック素地の結晶相を、X線回折により同定した。図5は、実施例9のX線回折パターンであり、図6は、実施例10のX線回折パターンである。

[0106] 結晶相が含まれているかどうかの判定基準として、アルミナのメインピーク（104面）の強度に対し、1%以上のメインピーク強度を持つものとした。すなわち、アルミナのメインピークの強度に対し、1%以上のメインピーク強度の位置（ピーク位置）とミラー指数並びに格子定数等に基づいて、含まれる結晶相を確認した。

[0107] そして、 ZrO_2 の単斜晶（111）面のピーク強度 $I_m(111)$ と、 ZrO_2 の単斜晶（11-1）面のピーク強度 $I_m(11-1)$ と、 ZrO_2 の

正方晶（101）面のピーク強度 $I_t(101)$ とを上記式（1）に代入することによって、単斜晶相のピーク強度の割合を示すM相率を求めた。

[0108] さらに、実施例1～14及び比較例1については、180℃、100時間の相対湿度0～100%（不飽和）で熱エージングした後、再度、M相率を求めた。

[0109] なお、表4に示すように、実施例1～14及び比較例3では、 $BaAl_2Si_2O_8$ の結晶相が確認されている。 $BaAl_2Si_2O_8$ の結晶相には、六方晶（hexagonal）、単斜晶（monoclinic）、斜方晶（orthorhombic）など結晶構造が異なる複数の結晶相が存在している。例えば、図5に示される実施例9では、六方晶の $BaAl_2Si_2O_8$ が確認され、図6に示される実施例10では、単斜晶の $BaAl_2Si_2O_8$ が確認された。表4では、2種類の結晶相のうち少なくとも一方の結晶相が確認された例に「 $BaAl_2Si_2O_8$ 」と表記されている。

[0110] <曲げ強度>

実施例1～14及び比較例1～4のセラミック素地の曲げ強度を、JIS R1601の4点曲げ強度試験に基づき、室温において測定した。

[0111] <ヤング率>

実施例1～14及び比較例1～4のセラミック素地のヤング率を、JIS R1602の静的弾性率試験方法に基づき、室温において測定した。

[0112] <比誘電率>

実施例1～14及び比較例1～4のセラミック素地の比誘電率を、JIS C2138の静電容量方式により、室温において周波数1MHzで測定した。

[0113] <誘電正接>

実施例1～14及び比較例1～4のセラミック素地の誘電正接を、JIS C2138の静電容量方式により、室温での周波数1MHzで測定した。

[0114] 実施例1～14及び比較例1～4における原料粉末の混合量の内訳を表3に示し、各評価結果を表4に示す。なお、焼成後のセラミック素地における

各成分の含有量が、原料粉末の混合量（すなわち、仕込み量）と同値であることは、ICP-MS（誘導結合プラズマ質量分析計、サーモフィッシャーサイエンティフィック社製、型式iCAP Qc）によって別途確認済みである。

[0115] [表3]

	主成分(wt%)			原料粒径(μm)		添加剤(wt%)						焼成温度 ($^{\circ}\text{C}$)
	Al_2O_3	ZrO_2	計	Al_2O_3	ZrO_2	MnO	SiO_2	BaO	MgO	Y_2O_3	計	
実施例1	79.5	20.5	100.0	1.7	0.5	2.84	2.60	0.72	0.54	1.16	7.86	1440
実施例2	89.8	10.2	100.0	1.7	0.5	2.82	2.59	0.72	0.54	0.58	7.24	1440
実施例3	79.5	20.5	100.0	1.7	0.5	3.38	2.06	0.72	0.54	1.16	7.86	1440
実施例4	79.5	20.5	100.0	1.7	0.5	2.30	3.14	0.72	0.54	1.16	7.86	1440
実施例5	79.5	20.5	100.0	1.7	0.5	2.46	2.26	1.44	0.54	1.16	7.86	1440
実施例6	79.5	20.5	100.0	1.7	0.5	2.60	2.38	0.65	1.08	1.16	7.87	1470
実施例7	79.5	20.5	100.0	1.7	0.5	4.42	4.04	1.12	0.84	1.16	11.58	1390
実施例8	71.1	28.9	100.0	1.7	0.5	4.44	4.06	1.12	0.85	1.64	12.10	1390
実施例9	79.5	20.5	100.0	0.5	0.5	2.84	2.60	0.72	0.54	1.16	7.86	1390
実施例10	79.5	20.5	100.0	0.5	0.5	3.86	3.54	0.98	0.74	1.16	10.27	1360
実施例11	79.5	20.5	100.0	0.5	0.5	4.42	4.04	1.12	0.84	1.16	11.58	1340
実施例12	79.6	20.4	100.0	0.5	0.5	2.08	2.89	0.72	0.54	1.16	7.39	1440
実施例13	79.5	20.5	100.0	0.5	0.5	6.11	5.59	1.55	1.16	1.16	15.58	1310
実施例14	71.1	28.9	100.0	0.5	0.5	2.85	2.61	0.72	0.54	1.64	8.37	1390
比較例1	76.8	23.2	100.0	1.7	0.5	0.00	0.61	0.00	0.10	1.32	2.02	1500
比較例2	80.9	19.1	100.0	1.7	0.5	0.00	0.61	0.00	0.10	1.08	1.79	1580
比較例3	79.5	20.5	100.0	1.7	1.7	3.07	2.81	0.78	0.00	1.16	7.83	1440
比較例4	79.5	20.5	100.0	0.5	0.5	2.52	3.50	0.00	0.54	1.16	7.72	1440

[0116]

[表4]

	平均粒径 (μm)		結晶相	ZrO ₂ のM相率(%)		機械特性		電気特性	
	Al ₂ O ₃	ZrO ₂		初期	熱エージング 100hr後	抗折強度 (MPa)	ヤング率 (GPa)	比誘電率	誘電正接(×10 ⁻⁴)
実施例1	2.3	0.5	MgAl ₂ O ₄ BaAl ₂ Si ₂ O ₈	0	0	810	290	12.6	22
実施例2	2.3	0.5	MgAl ₂ O ₄ BaAl ₂ Si ₂ O ₈	0	0	750	295	11.1	17
実施例3	2.3	0.5	MgAl ₂ O ₄ BaAl ₂ Si ₂ O ₈	0	0	820	293	12.6	24
実施例4	2.3	0.5	MgAl ₂ O ₄ BaAl ₂ Si ₂ O ₈	0	0.7	800	275	12.5	20
実施例5	2.3	0.5	MgAl ₂ O ₄ BaAl ₂ Si ₂ O ₈	0	0	860	285	12.8	22
実施例6	2.8	0.8	MgAl ₂ O ₄ BaAl ₂ Si ₂ O ₈	0	0	700	281	12.2	20
実施例7	2.0	0.5	MgAl ₂ O ₄ BaAl ₂ Si ₂ O ₈	0	1.6	775	263	12.0	26
実施例8	2.3	0.5	MgAl ₂ O ₄ BaAl ₂ Si ₂ O ₈	0	2	850	249	12.6	30
実施例9	0.9	0.5	MgAl ₂ O ₄ BaAl ₂ Si ₂ O ₈	0	0	937	300	13.1	15
実施例10	0.8	0.5	MgAl ₂ O ₄ BaAl ₂ Si ₂ O ₈	0	0.9	920	280	12.9	16
実施例11	0.5	0.5	MgAl ₂ O ₄ BaAl ₂ Si ₂ O ₈	0	1.5	905	263	12.5	18
実施例12	0.8	0.5	MgAl ₂ O ₄ BaAl ₂ Si ₂ O ₈	0	0.5	940	300	13.0	15
実施例13	0.8	0.5	MgAl ₂ O ₄ BaAl ₂ Si ₂ O ₈	0	2.5	890	261	12.3	20
実施例14	0.8	0.5	MgAl ₂ O ₄ BaAl ₂ Si ₂ O ₈	0	0	1030	290	13.3	29
比較例1	3.0	1.2	なし	3	12	971	336	14.4	18
比較例2	6.0	2.0	なし	3	—	650	324	12.4	16
比較例3	2.3	1.2	Mn ₂ Al ₂ (SiO ₄) ₃ BaAl ₂ Si ₂ O ₈	10	—	720	268	12.2	170
比較例4	0.8	1.2	MgAl ₂ O ₄	5	—	830	295	11.9	23

[0117] 実施例1～14では、焼成後において、単斜晶相のピーク強度の割合を示すM相率を0.1%未満に抑えることができたため、650MPa以上の曲げ強度と300GPa以下のヤング率とを両立させることができた。これは、MgOをAl₂O₃と反応させてMgAl₂O₄を析出することによってY₂O₃のZrO₂からの脱固溶を抑制できたとともに、BaをSiO₂と反応させてBaAl₂Si₂O₈を析出することによってZrO₂の粒成長を抑制できたためである。なお、実施例1～14において、焼成後のセラミック素地におけるZrO₂の平均粒径は0.5μmであった。

[0118] また、実施例1～14では、熱エージング後におけるM相率を3.0%未満に抑えることができた。これは、BaをSiO₂と反応させてBaAl₂Si₂O₈を析出することによって、ZrO₂の粒成長を抑制できたためである。

[0119] 一方、比較例 1 ～ 4 では、焼成後における M 相率が 3.0 % 以上であったため、650 MPa 以上の曲げ強度と 300 GPa 以下のヤング率とを両立させることができなかった。これは、BaO 粉末と MgO 粉末の少なくとも一方が十分に添加されなかったため、 Y_2O_3 の脱固溶と ZrO_2 の粒成長の少なくとも一方を抑制できなかったためである。

符号の説明

[0120]	10A	第 1 パッケージ
	10B	第 2 パッケージ
	12	積層基板
	14	蓋体
	16a	第 1 基板
	16b	第 2 基板
	18	枠体
	20	上面電極
	28	収容空間
	30	水晶振動子

請求の範囲

- [請求項1] 結晶相が、 Y_2O_3 によって部分安定化された ZrO_2 及び Al_2O_3 を主結晶相とし、 $MgAl_2O_4$ 及び $BaAl_2Si_2O_8$ を含み、
X線回折パターンにおいて、 ZrO_2 の単斜晶相及び正方晶相それぞれのピーク強度の和に対する、前記単斜晶相のピーク強度の割合は、0.1%未満である、
セラミック素地。
- [請求項2] 150～200℃、100時間の条件で熱エージングした後、前記単斜晶相のピーク強度の割合は、3.0%未満である、
請求項1に記載のセラミック素地。
- [請求項3] 曲げ強度が650MPa以上、かつ、ヤング率が300GPa以下である、
請求項1又は2に記載のセラミック素地。
- [請求項4] ZrO_2 の結晶粒径は、0.05 μm 以上1.0 μm 以下である、
請求項1乃至3のいずれかに記載のセラミック素地。
- [請求項5] Alを Al_2O_3 換算で70.0～90.0質量%、Zrを ZrO_2 換算で10.0～30.0質量%含み、
 Al_2O_3 と ZrO_2 の合計を100質量%とした場合、Yを Y_2O_3 換算で0.2～2.5質量%、MnをMnO換算で2.0～7.0質量%、Siを SiO_2 換算で2.0～7.0質量%、BaをBaO換算で0.5～2.0質量%、MgをMgO換算で0.5～2.0質量%含む、
請求項1乃至4のいずれかに記載のセラミック素地。
- [請求項6] Alを Al_2O_3 換算で70.0～90.0質量%、Zrを ZrO_2 換算で10.0～30.0質量%含み、 Al_2O_3 と ZrO_2 の合計を100質量%とした場合、Yを Y_2O_3 換算で0.2～2.5質量%、MnをMnO換算で2.0～7.0質量%、Siを SiO_2 換算で2.0～7.0質量%、BaをBaO換算で0.5～2.0質量%、

MgをMgO換算で0.5～2.0質量%含む成形体を作製する成形体作製工程と、

前記成形体を1250～1500℃にて焼成する焼成工程と、
を備えるセラミック素地の製造方法。

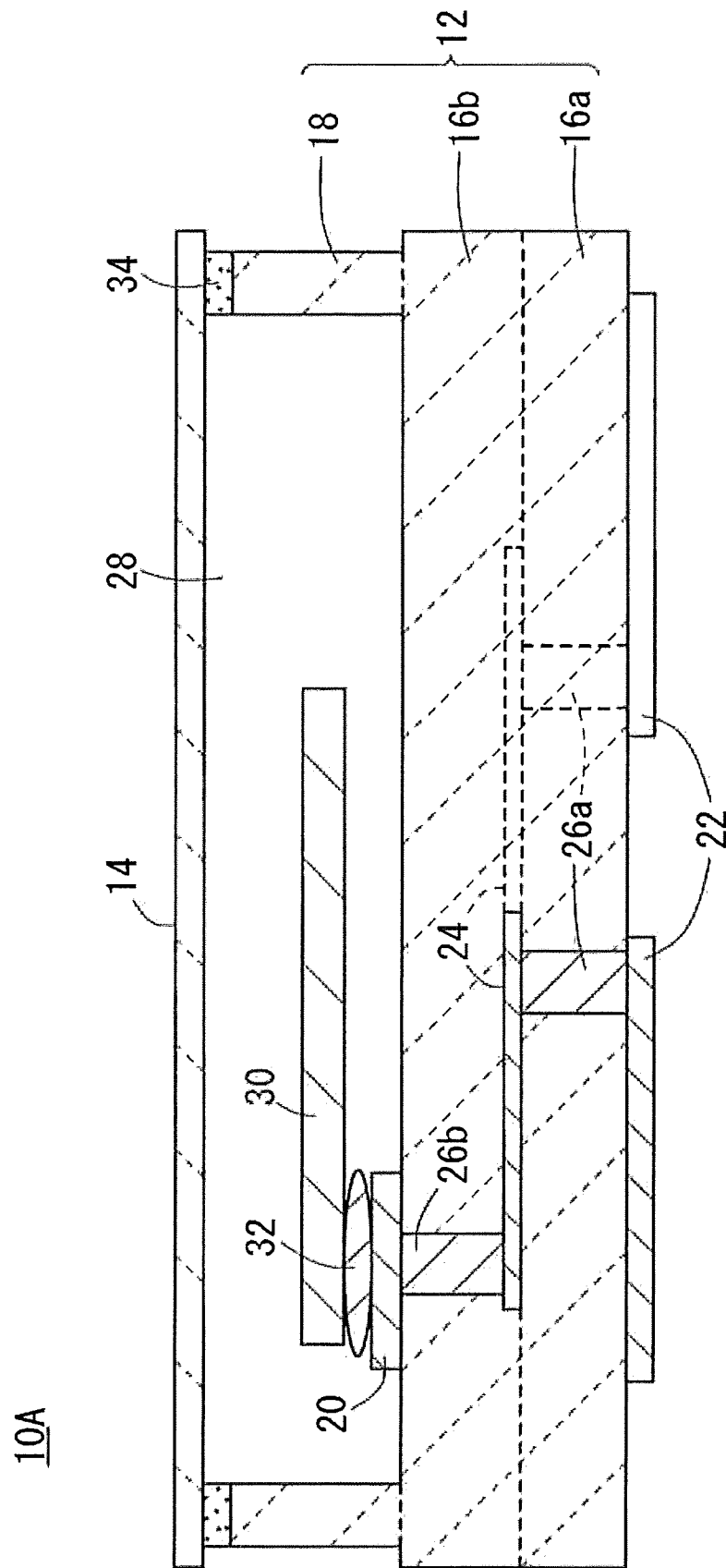
[請求項7] 前記成形体作製工程の後に、前記成形体に、金属を含む導体層を形成する工程をさらに備え、

前記焼成工程では、前記導体層が形成された成形体を焼成する、
請求項6に記載のセラミック素地の製造方法。

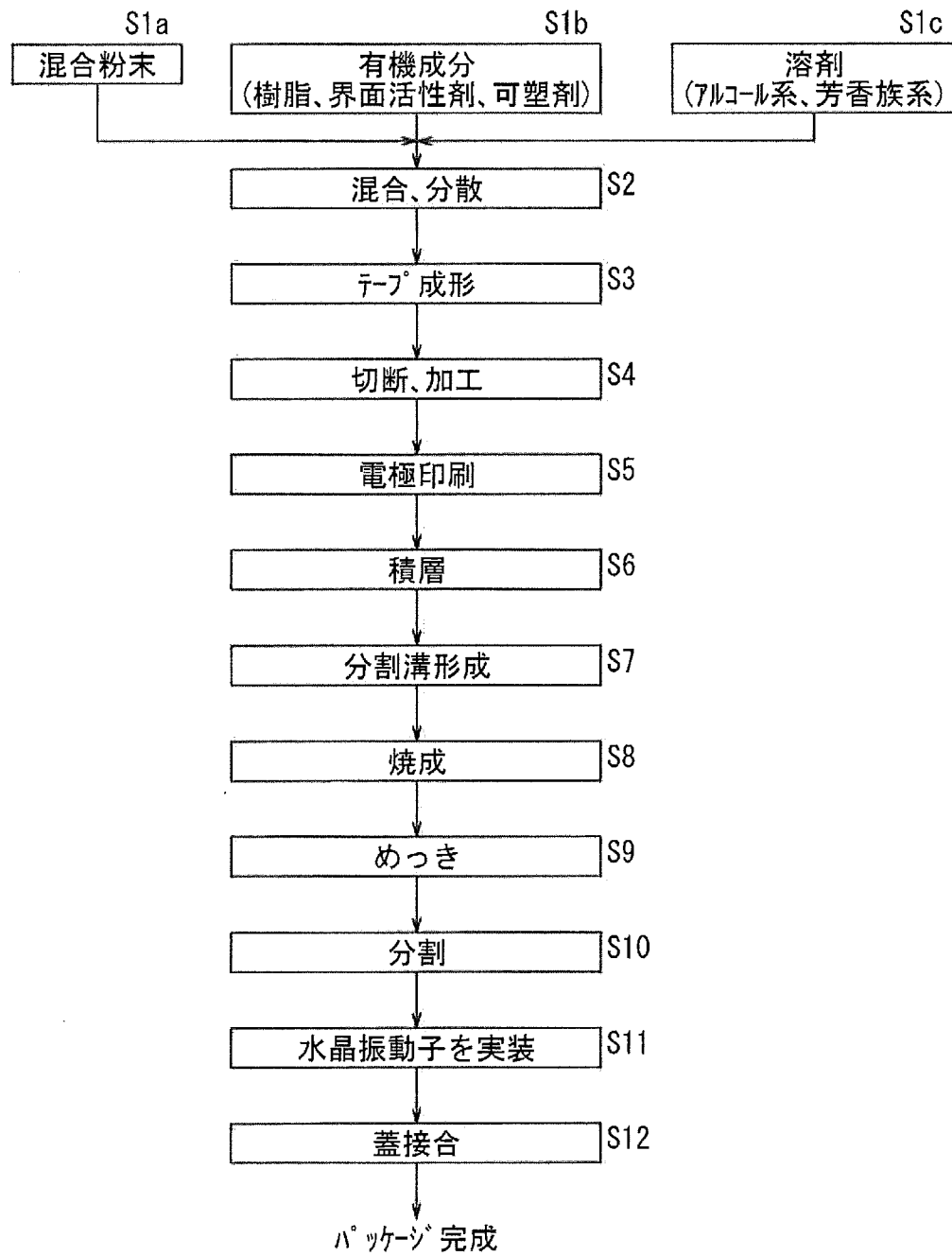
[請求項8] 前記焼成工程は、水素を5%以上含む、水素と窒素のフォーミングガス中で行う、

請求項6又は7に記載のセラミック素地の製造方法。

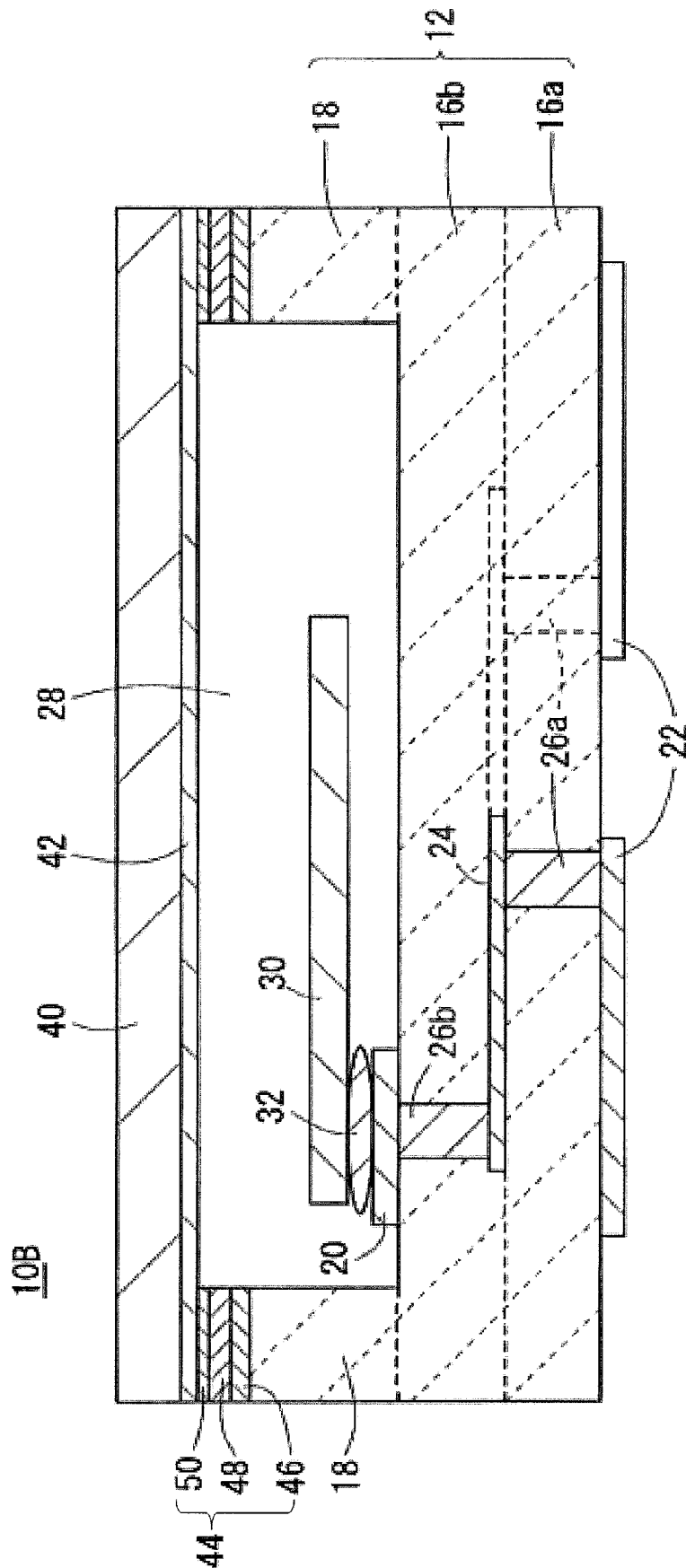
[図1]



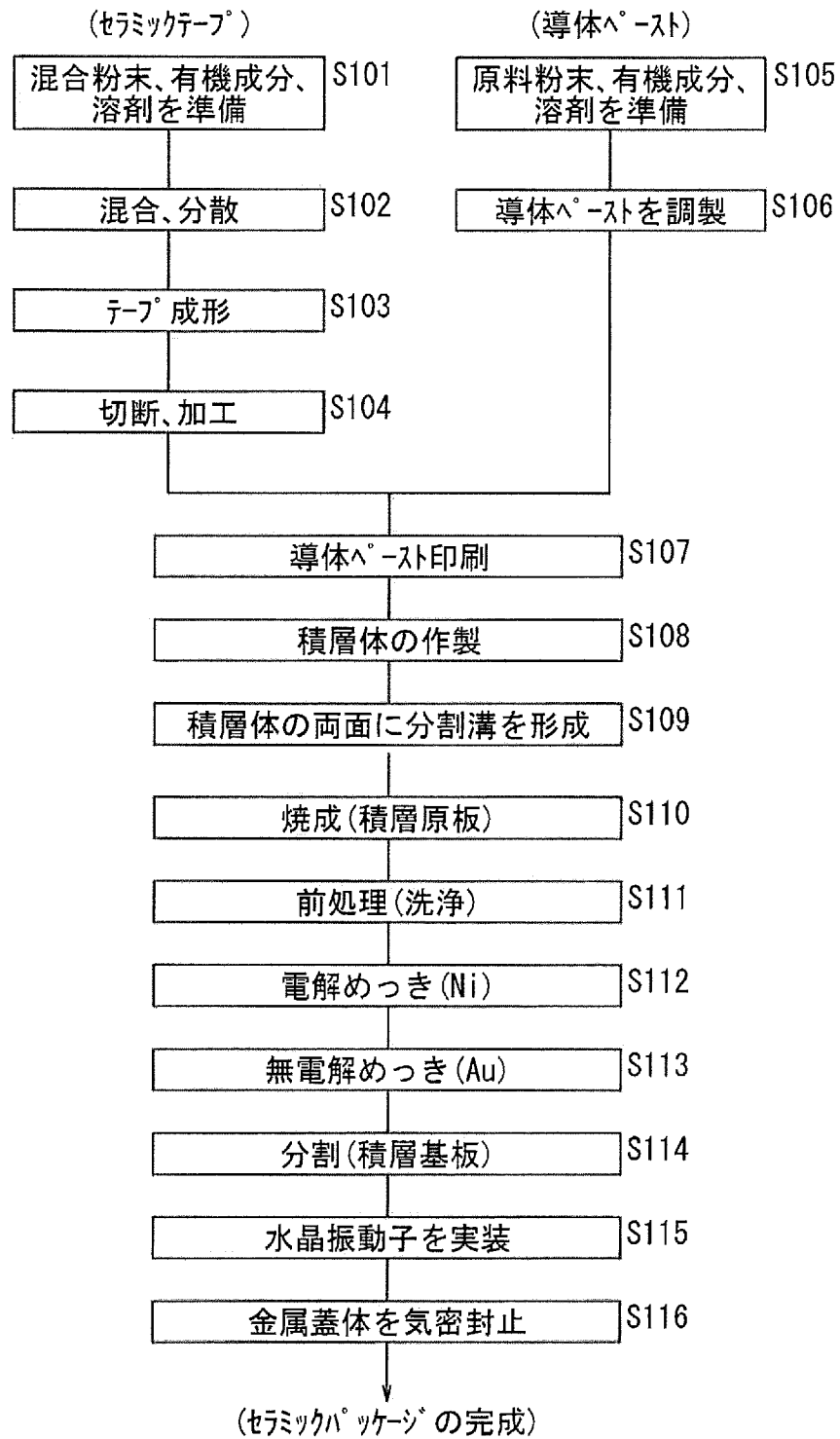
[図2]



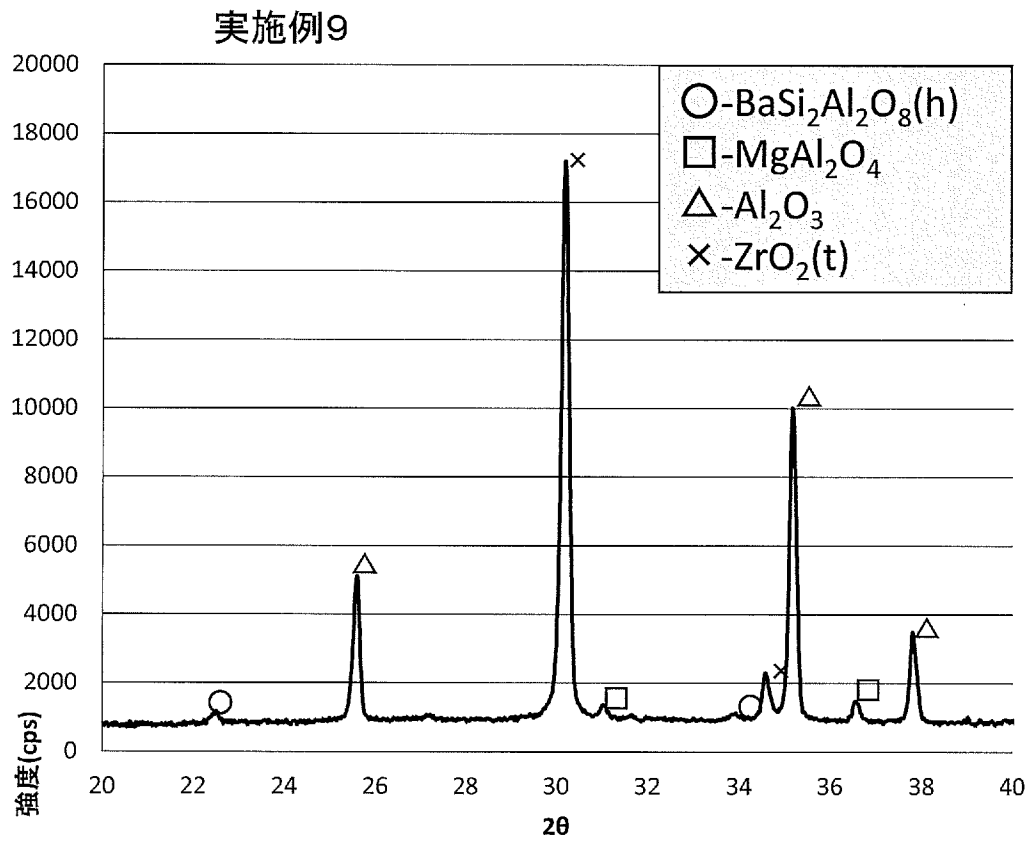
[図3]



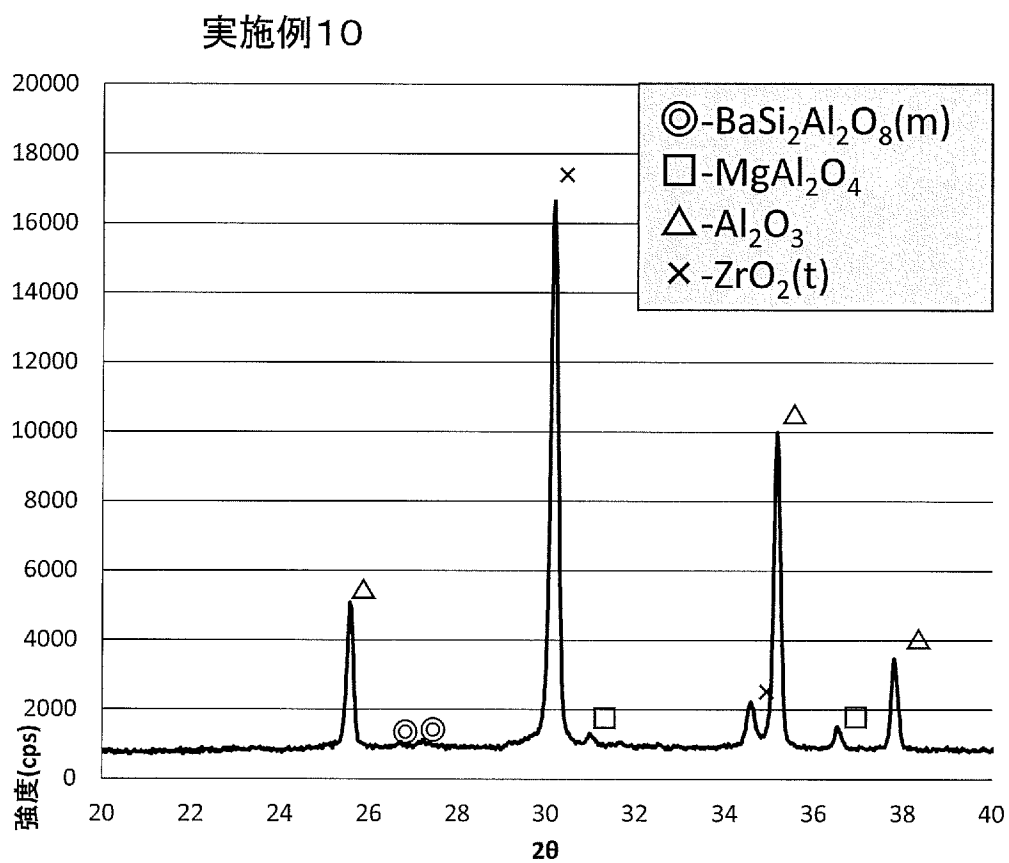
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/022115

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B35/119(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)

C04B35/00-35/84

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

JSTPlus/JSTChina/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2010/114126 A1 (Sumitomo Metal (SMI) Electronics Devices Inc.), 07 October 2010 (07.10.2010), full description & US 2012/0077023 A1 full specification & EP 2415728 A1	1-8
A	WO 2015/141100 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 24 September 2015 (24.09.2015), full description & CN 106458761 A	1-8

☒ 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
07 August 2017 (07.08.17)

Date of mailing of the international search report
15 August 2017 (15.08.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/022115

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-40668 A (Kyocera Corp.), 13 February 2003 (13.02.2003), full specification & US 2002/0094929 A1 full specification	1-8
A	WO 2012/157299 A1 (Murata Mfg. Co., Ltd.), 22 November 2012 (22.11.2012), full description & US 9162922 B2 full specification	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C04B35/119(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（IPC））

Int.Cl. C04B35/00-35/84

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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）

JSTPlus/JSTChina/JST7580 (JDreamIII)

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
A	WO 2010/114126 A1（株式会社住友金属エレクトロデバイス） 2010.10.07, 明細書全文 & US 2012/0077023 A1, 明細書全文 & EP 2415728 A1	1-8
A	WO 2015/141100 A1（日本碍子株式会社）2015.09.24, 明細書全文 & CN 106458761 A	1-8
A	JP 2003-40668 A（京セラ株式会社）2003.02.13, 明細書全文 & US 2002/0094929 A1, 明細書全文	1-8

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

07.08.2017

国際調査報告の発送日

15.08.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/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）

末松 佳記

4 T

3443

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

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 2012/157299 A1 (株式会社村田製作所) 2012. 11. 22, 明細書全文 & US 9162922 B2, 明細書全文	1-8