

(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
2014年5月15日(15.05.2014)



(10) 国際公開番号

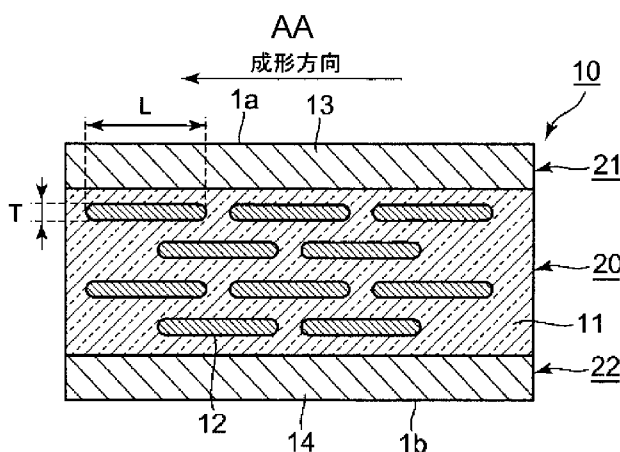
WO 2014/073604 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 35/195 (2006.01) H05K 1/03 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/080106
- (22) 国際出願日: 2013年11月7日(07.11.2013)
- (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 2012-245591 2012年11月7日(07.11.2012) JP
- (71) 出願人: 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 太田 誠吾(OHTA Seigo); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 谷田 正道(TANIDA Masami-chi); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 沼倉 英樹(NUMAKURA Hideki); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 李 清(LI Qing); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人サクラ国際特許事務所 (SAKURA PATENT OFFICE, P.C.); 〒1010048 東京都千代田区神田司町二丁目8番1号 P M O 神田司町 Tokyo (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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, 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, 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).

[続葉有]

(54) Title: GLASS CERAMIC SUBSTRATE AND HOUSING FOR PORTABLE ELECTRONIC EQUIPMENT USING SUBSTRATE

(54) 発明の名称: ガラスセラミックス基板およびこの基板を用いた携帯型電子機器用筐体



AA Direction of forming

(57) Abstract: A glass ceramic substrate comprises an inner layer part which has a first thermal expansion coefficient and a surface layer part which has a second thermal expansion coefficient that is less than the first thermal expansion coefficient. The inner layer part comprises a first glass matrix and flat alumina particles. The flat alumina particles are dispersed in the glass matrix in a direction such that the thickness direction of each particle is substantially perpendicular to the surface direction of one of the principal surfaces of the inner layer part. Furthermore, in one of the cross sections along the thickness direction of the flat alumina particles out of the cross sections of the inner layer part, the average aspect ratio of the flat alumina particles is three or more.

(57) 要約: ガラスセラミックス基板は、第1の熱膨張係数を持つ内層部と、前記第1の熱膨張係数より小さな第2の熱膨張係数を持つ表層部とを有する。前記内層部は、第1のガラスマトリックスと扁平状アルミナ粒子とを含有する。前記扁平状アルミナ粒子は、前記内層部のいずれかの主面の面

方向に対して個々の厚さ方向が略垂直となる方向に前記ガラスマトリックス中に分散されている。さらに、前記内層部の断面のうち前記扁平状アルミナ粒子の厚さ方向に沿ったいずれかの断面において、前記扁平状アルミナ粒子の平均アスペクト比が3以上である。

WO 2014/073604 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

ガラスセラミックス基板およびこの基板を用いた携帯型電子機器用筐体 技術分野

[0001] 本発明は、ガラスセラミックス基板およびこのガラスセラミックス基板を有する携帯型電子機器用筐体に関する。

背景技術

[0002] 電子機器に使用される配線基板として、ガラス粉末とセラミックス粉末とを含む組成物の焼結体からなるガラスセラミックス基板が知られている。ガラスセラミックス基板は、例えば、その表面上や内部に導電パターンを形成して、配線基板として電子機器に実装されて用いられている。あるいは、特に配線が施されずに携帯電話等の電子機器用の筐体としてガラスセラミックス基板が使用されることもある。

[0003] 近年、電子機器の小型化および高機能化に伴い、ガラスセラミックス基板も薄型化が求められている。さらに、回路基板の複雑化および微細化に伴って電極構造が複雑化しているため、ガラスセラミックス基板にかかる応力も大きくなっている。このため、従来よりも、高い強度を有するガラスセラミックス基板が求められるようになった。また、LED用素子搭載基板や電子機器用の筐体等に用いる場合には、十分な強度を有するとともに三次元形状を有するガラスセラミックス基板が求められている。

[0004] ここで、ガラスセラミックス基板は主成分であるガラスおよびセラミックス共に脆性材料であり、本質的に衝撃に弱くクラックが発生し易い性質を有する。そのため、従来から、配合するセラミックス粉末として、ガラスセラミックス基板の強度向上に寄与できるものを選択する等により、薄型化や高強度化に対応できるガラスセラミックス基板を得る試みがなされている。

[0005] 例えば、特許文献1では、ガラスセラミックス基板の高熱伝導率化および高強度化を目的として、アスペクト比が4以上の扁平状セラミックス粒子を

50%以上の高配向度でガラスマトリックス中に分散させたガラスセラミックス基板が提案されている。ここで、特許文献1で提案されているガラスセラミックス基板では、扁平状セラミックス粒子を使用することにより、従来に比べて強度特性の向上はされていた。しかし、近年求められているような高い強度特性には対応できていない状況であった。

[0006] また、特許文献2にはガラスと残部が結晶質とからなる低温焼成多層セラミック基板であって、その最外層の熱膨張係数を内層の熱膨張係数より小さくし、かつ表裏の最外層の厚みの合計を内層の厚みより小さくしたものが記載されている。このような構成を採用することにより、焼成後の冷却過程において、表裏の最外層に圧縮応力が生じるため、多層セラミック基板の抗折強度が向上している。

[0007] さらに特許文献3では特許文献2と同様の概念を用い、表層部と内層部とからなる積層構造を有する、多層セラミック基板が記載されている。この基板では、表層部の熱膨張係数は、内層部の熱膨張係数より小さく、かつ、内層部の熱膨張係数との差が 1.0 ppm/K 以上であり、表層部を構成する材料と内層部を構成する材料との間で共通する成分の重量比率が75重量%以上である。このような構成を採用することによって、表層部と内層部の界面部での剥がれやボイドなどの欠陥、基板の反りを抑制し、基板強度が向上している。

[0008] しかし、特許文献3では機械的強度を向上させるために、ガラス組成に結晶が析出する結晶化ガラス組成を用いており、表層部と内層部の界面部での剥がれを抑制するために、構成する材料との間で共通する成分を多く含有させなければならなかった。また、結晶化ガラス組成を用いることで、析出する結晶量、結晶子の大きさ等により強度のバラツキが大きく、 980°C で焼成せざるを得なくなり、導体配線として銀が使用できない問題点があった。

[0009] また、特許文献2、3では外層部に圧縮応力がかかっているが、引っ張り応力がかかる内層部の機械的強度が弱いため、近年求められるような高い強度特性には対応できていない状況であった。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開2002-111210号公報

特許文献2：特開平6-029664号公報

特許文献3：特許第4957723号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明は、上記問題を解決するためになされたものであり、十分に高い強度特性を有するガラスセラミックス基板の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明のガラスセラミックス基板は、第1の熱膨張係数を持つ内層部と、前記第1の熱膨張係数より小さな第2の熱膨張係数を持つ表層部とを有する。前記内層部は、第1のガラスマトリックスと扁平状アルミナ粒子とを含有する。前記扁平状アルミナ粒子は、前記内層部のいずれかの主面の面方向に対して個々の厚さ方向が略垂直となる方向に前記ガラスマトリックス中に分散されている。さらに、前記内層部の断面のうち前記扁平状アルミナ粒子の厚さ方向に沿ったいずれかの断面において、前記扁平状アルミナ粒子の平均アスペクト比が3以上である。

[0013] 本発明は、さらに上記ガラスセラミックス基板を用いた携帯型電子機器筐体を提供する。

[0014] なお、本明細書において、特に断りのない限り、略垂直は、顕微鏡等による画像分析画面や実物の観察において、目視レベルでそれぞれ垂直と視認できることをいう。また、同様に「略～」を付した用語は、目視レベルで「～と視認できる」ことをいう。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、近年求められている高い強度特性を備えたガラスセラミックス基板を提供できる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明のガラスセラミックス基板の一実施形態を示す外観図である。

[図2]図1に示されるガラスセラミックス基板のA断面における模式的断面図である。

[図3]図1に示されるガラスセラミックス基板のB断面における模式的断面図である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

[0018] [ガラスセラミックス基板]

本発明のガラスセラミックス基板は、第1の熱膨張係数を持つ内層部と、前記第1の熱膨張係数より小さな熱膨張係数を持つ表層部とで構成され、この表層部で前記内層部の挟持するように形成されている。

[0019] 前記内層部は、第1のガラス粉末（焼成後に第1のガラスマトリックスを形成する）と、フィラーとして平均アスペクト比が3以上の扁平状アルミナ粒子とを含む第1のガラスセラミックス組成物から作製される第1のグリーンシートを焼成することで得られる。前記表層部は、第2のガラス粉末（焼成後に第2のガラスマトリックスを形成する）を含有する第2のガラスセラミックス組成物から作製される第2グリーンシートまたはペーストを焼成することで得られる。

[0020] 具体的には、第1のグリーンシートの上下両面に第2のグリーンシートを積層後、800～900℃で焼成することで、ガラスセラミックス基板が得られる。ペーストを用いる場合には、第1のグリーンシートの一方の面にペーストを塗布・乾燥後、他方の面にペーストを塗布・乾燥し、800～900℃で焼成してガラスセラミックス基板が得られる。

[0021] なお、第1のガラスセラミックス組成物には、380～780nmの範囲の可視域の透過率が80%以上である扁平状アルミナ粒子以外のセラミックス粉末や、前記可視域に吸収があり透過率が80%未満となる特性を有する着色無機顔料等のフィラーを含有させることもできる。また、第2のガラス

セラミックス組成物には、上記扁平状アルミナ粒子以外のセラミックス粉末を含有させることもできる。

[0022] 第1のガラスセラミックス組成物が含有する第1のガラス粉末は、焼成時に溶融し、扁平状アルミナ粒子はこの溶融ガラス中に分散した状態となる。この時、焼成過程において、扁平状アルミナ粒子の表面近傍は溶融ガラス中に溶出する場合がある。この場合溶出により、第1のガラスマトリックス中の扁平状アルミナ粒子のサイズは焼成前に比べて縮小するが、扁平状の形態については、焼成前の原料の形態が焼成後においてもほぼ維持される。また、焼成過程で、扁平状アルミナ粒子から溶出したアルミナ成分は溶融ガラス中に拡散することから、焼成後に得られる第1のガラスマトリックスは、第1のガラス粉末のガラス組成に上記溶出分のアルミナ成分が加わった組成となる。

[0023] 内層部は、結晶化度が25%以下の第1のガラスマトリックス中に上記扁平状アルミナ粒子が分散され、かつ開気孔率が5%以下の特性を有することが好ましい。これにより、十分に高い強度特性を有するガラスセラミックス基板を安定して得られる。

[0024] 第2のガラスセラミックス組成物が含有する第2のガラス粉末は焼成時に溶融し、内層部と固着する。第1のガラスセラミックス組成物より熱膨張係数が小さい、第2のガラスセラミックス組成物を用いることで、焼成後降温時に、熱膨張係数差に起因する圧縮応力が表層部に発生する。この圧縮応力により、扁平状アルミナ粒子を用いた内層部のみで得られる焼成体よりも、さらに強度特性を有するガラスセラミックス基板とすることができる。

[0025] ここで、ガラスセラミックス体のガラスマトリックスを構成するガラスの結晶化度X(%)は、X線回折装置により測定されるガラスセラミックス体の粉末のX線回折スペクトルから下記(1)の計算式によって算出できる。

$$X = I(\text{glass}) / \{ I(\text{Al}_2\text{O}_3) + I(\text{glass}) \} \cdot 100 \quad \dots (1)$$

式(1)中、 $I(\text{glass})$ とは、結晶化ガラスのX線回折のピークの

最高強度を示し、 $I(\text{Al}_2\text{O}_3)$ とは、アルミナのX線回析のピークの最高強度を示す。なお、測定において、特性X線としてCuK α 線を用いることができる。

[0026] 本明細書において、ガラスの結晶化度は上記方法で測定されたものをいう。本発明のガラスセラミックス基板を構成するガラスマトリックスの結晶化度は25%以下である。

[0027] ガラスマトリックスが部分的に結晶化すると、ガラスと結晶相との境界からクラックが進展し強度が低下するおそれがある。また、結晶が析出することにより、内層部と表層部間でガラス成分相互拡散が抑制され、熱膨張係数の差に起因する剥がれやボイドなどの欠陥が生じるおそれがある。次に、焼成中にガラスの結晶が析出すると、残留ガラスの軟化点が低下し、後述のバインダー成分の分解が十分に行えず黒色化が起こることがある。また、扁平状アルミナ粒子の分散性が悪くなり配合量が制約を受けることがある。さらに、結晶の析出の制御は難しく、結晶の析出のバラツキに起因して、ガラスセラミックス体の強度にバラツキが生じたりすることもある。

[0028] このような不具合を防ぐ観点から、上記焼成過程において形成されるガラスマトリックス中には、結晶が生じないことが好ましい。すなわち、X線回析において結晶化ガラスのピークが検出されない、結晶化度が0%の非晶質であることが好ましい。

[0029] しかしながら、製造条件が十分に制御された環境においてガラスセラミックス基板が製造される場合には、ガラスマトリックス中に結晶相を一定のレベルまで含有してもよい。具体的には、ガラスマトリックスの結晶化度が25%までであれば結晶相を含んでもよく、結晶化度は20%以下が好ましく、15%以下がより好ましい。なお、ガラスマトリックスの結晶化度の調整は後述の方法による。上記製造条件の一例としては、製造の過程においてバインダー成分の分解が十分になされた段階で、結晶の析出が均等に起こるように制御されてガラスセラミックス基板が製造されるような場合である。

[0030] また、本明細書において、本発明のガラスセラミックス基板の開気孔率は

J I S R - 1 6 3 4 に準じてアルキメデス法を用いて算出される開気孔率 (%) で 5 % 以下が好ましい。ガラスセラミックス基板の開気孔率を 5 % 以下にすることにより、ガラスセラミックス基板内部に存在する亀裂への応力集中による破壊を抑制でき、ガラスセラミックス基板の強度を十分高いレベルまで上げることができる。ガラスセラミックス基板の開気孔率は、好ましくは 3 % 以下、より好ましくは 1 % 以下、特に好ましくは 0 % である。なお、ガラスセラミックス基板の開気孔率は、ガラスセラミックス組成物の組成により調整できる。具体的には、後述の方法による。

[0031] 内層部の 3 点曲げ強度は 4 0 0 M P a 超であることが好ましい。内層部の強度を 4 0 0 M P a 超とすることで、ガラスセラミックス基板としたとき内層部からの破壊の進行を抑制し、ガラスセラミックス基板の強度を向上することができる。内層部の強度は 4 3 0 M P a 以上がより好ましく、4 5 0 M P a 以上が特に好ましい。さらには、内層部の強度は 5 0 0 M P a 以上が好ましく、6 0 0 M P a 以上がより好ましい。なお、本明細書における 3 点曲げ強度とは、J I S C 2 1 4 1 に準拠した方法で得られる 3 点曲げ強度をいう。

[0032] 以下、内層部を構成する扁平状アルミナ粒子、第 1 のガラス粉末および第 1 のガラスセラミックス組成物について説明する。

[0033] (扁平状アルミナ粒子)

第 1 のガラスセラミックス組成物に使用される扁平状アルミナ粒子は、平均アスペクト比が 3 ~ 1 8、平均厚さが 0. 4 μ m 以上、平均長径が 1 0 μ m 以下の粒子である。

[0034] 一般的に、粒子におけるアスペクト比は、該粒子の最大径を最小径で除した値として定義される。ここで、本発明に用いる扁平状アルミナ粒子のような扁平状粒子は、扁平形状を有することから、その最小径は粒子の厚さ方向の長さすなわち「厚さ」に相当する。また、扁平状粒子の最大径は粒子の「扁平面における最大径」に相当する。本明細書において、扁平状粒子の最小径を「厚さ」といい、最大径を単に「長径」という。したがって、アスペク

ト比は、扁平状粒子の長径を厚さで割った値をいう。本明細書中で示される扁平状粒子の平均厚さ、平均長径および平均アスペクト比は、走査型顕微鏡（SEM）を用いて、100個の扁平状粒子を測長した値を平均化し算出されたものをいう。

[0035] 本発明においては、平均厚さ、平均長径および平均アスペクト比が上記範囲にある扁平状アルミナ粒子の複数種類を混合したものを使用することも可能である。その場合には、それぞれの扁平状アルミナ粒子の平均アスペクト比とその存在割合をかけた値の合計から求められる値を、平均アスペクト比とできる。なお、平均厚さ、平均長径についても同様である。内層部に使用する扁平状アルミナ粒子の平均アスペクト比を3以上とすることにより、クラックの進展方向を偏向（応力分散）できるので、内層部の強度が向上する。

[0036] 一般的に、ガラスセラミックス基板が破壊するメカニズムは、ガラスセラミックス基板の表面に存在するクラック、または内部に存在するクラックが応力集中源となり、これらクラックの進展により、ガラスセラミックス基板が破壊することが知られている。特に、本発明のガラスセラミックス基板では、強度向上のため意図的に応力を付加しており、引っ張り応力が働く内層部では、機械的強度が十分ないと、内層部から破壊するため、圧縮応力により表層部を強化した効果が十分に得られなくなるおそれがある。

[0037] しかし、扁平状アルミナ粒子等の異方性材料自体の破壊強度が低い場合、異方性材料が破壊されることでクラックが進展し、強度を向上できないおそれがある。したがって、『平均アスペクト比が3以上』という限定だけでなく、平均厚さが $0.4\mu\text{m}$ 以上、平均長径が $10\mu\text{m}$ 以下、平均アスペクト比が3～18と限定した扁平状アルミナ粒子を用いることが好ましい。

[0038] 焼成前の扁平状アルミナ粒子の平均厚さが $0.4\mu\text{m}$ 以上であれば、焼成時に熔融ガラス中にその表面近傍部分が溶出し、焼成後にサイズが縮小した扁平状アルミナ粒子となったとしても、それ自体の強度が十分であり、内層部の強度を十分に高いレベルに維持できる。また、焼成前の扁平状アルミナ

粒子の平均長径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であれば、得られる内層部において、ガラス粉末および溶出アルミナ由来の第1のガラスマトリックス中への均一な分散が達成できる。焼成前の扁平状アルミナ粒子の平均アスペクト比が3以上であれば、焼成後のサイズが縮小した扁平状アルミナ粒子としても、内層部のクラック伸展を偏向させ、内層部の強度を十分に高いレベルにまで上げることができる。一方、焼成前の平均アスペクト比が18以下であれば、ガラス粉末および溶出アルミナ由来の第1ガラスマトリックス中への均一な分散が達成できる。なお、焼成後の扁平状アルミナ粒子の平均厚さは $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましく、平均長径は $8\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

[0039] また、第1のガラスセラミックス組成物全量に対する扁平状アルミナ粒子の含有量は、25体積%以上とすることで、内層部の強度を十分に高いレベルにまで上げることができる。扁平状アルミナ粒子の含有量を多くすると、内層部の焼結性の低下により、ガラスセラミックス基板に気孔が残り、強度が低下するおそれがある。扁平状アルミナ粒子は、得られる内層部において開気孔率が5%以下になる範囲で含有させることができる。このような観点から、扁平状アルミナ粒子の含有量は、内層部の第1のガラスセラミックス組成物全量に対して53体積%以下であることが好ましく、50体積%以下であることがより好ましい。なお、内層部のガラスセラミックス基板の焼結性は、開気孔率を指標として示すことができる。内層部のガラスセラミックス基板における開気孔率の規定は、第1のガラスセラミックス組成物における扁平状アルミナ粒子の含有量を上記の範囲とすることで達成できる。

[0040] 扁平状アルミナ粒子としては、平均厚さが $0.4\text{ }\mu\text{m}$ 以上、平均長径が $6\text{ }\mu\text{m}$ 以下、かつ平均アスペクト比が3~15のものがより好ましく、平均厚さが $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上、平均長径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下、かつ平均アスペクト比が4~10のものが特に好ましい。扁平状アルミナ粒子の内層部のガラスセラミックス組成物全量に対する含有量は、28体積%以上が好ましく、30体積%以上がより好ましい。

[0041] 扁平状アルミナ粒子としては、結晶相の種類によって α -アルミナ型、 γ

ーアルミナ型、 δ ーアルミナ型、 θ ーアルミナ型等があげられるが、本発明においては結晶相がコランダム型構造を有する α ーアルミナ型を用いることが好ましい。

[0042] 本発明においては、扁平状アルミナ粒子として、例えば、水酸化アルミニウムの水熱合成により得られる扁平状ベーマイト粒子を、熱処理して得られるものが好適に用いられる。

[0043] 扁平状アルミナ粒子中の α ーアルミナ型に転移した結晶相の割合を示す α 化度 Y (%) は、特性X線としてCu K α 線を使用した粉末X線回折装置を用いて得られる扁平状アルミナ粒子のX線回折スペクトルから、 $2\theta = 25.6^\circ$ の位置に現れるアルミナ α 相(012面)のピーク高さ($I_{25.6}$)と、 $2\theta = 46^\circ$ の位置に現れる γ 相、 η 相、 χ 相、 κ 相、 θ 相および δ 相のピーク高さ(I_{46})とから、式(2)により算出できる。

[0044] $Y = I_{25.6} / (I_{25.6} + I_{46}) \cdot 100 (\%) \quad \cdots (2)$

本発明に用いる扁平状アルミナ粒子における α 化度 Y は、80%以上が好ましく、より好ましくは90%以上、さらに好ましくは95%以上、特に好ましくは100%である。80%未満では、扁平状アルミナ粒子の強度が弱く、ガラスセラミックス基板としての強度も低下するおそれがある。

[0045] (第1のガラス粉末(第1のガラスマトリックス))

第1のガラス粉末は、焼成時に溶融して扁平状アルミナ粒子を取り囲む第1のガラスマトリックスを形成し、結晶化度が25%以下となるものであれば特に制限されない。なお、結晶化度は20%以下が好ましく、15%以下がより好ましい。特に、第1のガラスマトリックスは結晶相を有しない、非晶質であることが特に好ましい。

[0046] 第1のガラスマトリックスのガラス組成は、第1のガラス粉末成分と扁平状アルミナ粒子から溶出される Al_2O_3 成分からなる。ガラスマトリックスのガラス組成における Al_2O_3 成分は、第1のガラス粉末のガラス組成に含まれる Al_2O_3 成分と扁平状アルミナ粒子から溶出される Al_2O_3 成分の合計であり、 Al_2O_3 成分以外は、第1のガラス粉末の成分である。以下、第

1 のガラスマトリックスのガラス組成において、 Al_2O_3 成分以外の成分について説明する。

[0047] 第1のガラスマトリックスのガラス組成は、結晶化度の範囲を上記の範囲にするために、 Al_2O_3 を除いた組成として、 $SiO_2-B_2O_3$ 系のガラスが好ましく、 $SiO_2-B_2O_3-MO$ 系（M：アルカリ土類金属）のガラスがより好ましく、 $SiO_2-B_2O_3-CaO$ 系のガラスが特に好ましい。

[0048] 以下、第1のガラスマトリックスのガラス組成において、 Al_2O_3 を除く組成を酸化物換算のモル百分率で100%としたときの、各含有成分の含有量について説明する。上記 Al_2O_3 を除いた組成で $SiO_2-B_2O_3-CaO$ 系であるガラスにおいて、結晶化度の範囲を上記の範囲にするために、 CaO は10%以上が好ましい。同様に、 $SiO_2-B_2O_3-CaO$ 系ガラスにおける B_2O_3 の含有量は13%以上が好ましく、 SiO_2 と B_2O_3 と CaO の合計含有量が75%以上であることが好ましい。

[0049] より具体的には、 $SiO_2-B_2O_3-CaO$ 系ガラスは、モル%表示で、 SiO_2 を40～68%、 B_2O_3 を13～20%、 CaO を10～40%、 Na_2O および K_2O からなる群から選ばれる少なくとも1種を合計で0～10%含有し、 SiO_2 と B_2O_3 と CaO の合計含有量が75%以上の組成が好ましい。さらに好ましい組成は、 SiO_2 を44～64%、 B_2O_3 を15～18%、 CaO を15～37%、 Na_2O および K_2O からなる群から選ばれる少なくとも1種を合計で0～5%含有し、 SiO_2 と B_2O_3 と CaO の合計含有量が85%以上の組成である。なお、上記ガラスは、 MgO 、 SrO および BaO からなる群から選ばれる少なくとも1種を合計で0～10%含有してもよい。

[0050] なお、第1のガラスマトリックスのガラス組成において、結晶化度の範囲を上記の範囲にするために、酸化物換算のモル百分率で Al_2O_3 の含有量は3～15%が好ましい。この量は扁平状アルミナ粒子から溶出される Al_2O_3 で十分充足される量である。

[0051] したがって、第1のガラス粉末のガラス組成は Al_2O_3 を含んでもよいが

、扁平状アルミナ粒子から溶出される Al_2O_3 が加わった第1のガラスマトリックスのガラス組成として、上記範囲が保たれる量が好ましい。

[0052] 第1のガラス粉末は、 Al_2O_3 を除く組成および Al_2O_3 の含有量において、上に説明したとおりのガラス組成であることが好ましい。第1のガラス粉末におけるこのようなガラス組成として、具体的には、酸化物換算のモル%表示で、 SiO_2 を40～65%、 B_2O_3 を13～18%、 CaO を10～38%、 Al_2O_3 を0～10%、 MgO 、 SrO および BaO からなる群から選ばれる少なくとも1種を合計で0～10%、 Na_2O および K_2O からなる群から選ばれる少なくとも1種を合計で0～10%含有し、 SiO_2 と B_2O_3 と CaO の合計含有量が70%以上である組成が挙げられる。

[0053] 以下、第1のガラス粉末の各成分について説明する。なお、ガラス組成の記載において「%」は、特に断りのない限り、酸化物換算のモル%表示を表す。

[0054] SiO_2 はガラスのネットワークフォーマとなり、化学的耐久性、とくに耐酸性を高くするために必須の成分である。 SiO_2 の含有量が40%以上であれば、耐酸性が十分に確保される。また、 SiO_2 の含有量が65%以下であれば、ガラスの軟化点（以下、「 T_s 」と表記する。）やガラス転移点（以下、「 T_g 」と表記する。）が過度に高まることなく適度な範囲に調整される。 SiO_2 の含有量は好ましくは、43～63%である。

[0055] B_2O_3 はガラスのネットワークフォーマとなる必須の成分である。 B_2O_3 の含有量が13%以上であれば、 T_s が過度に高まることなく適度な範囲に調整され、またガラスの安定性が十分に保たれる。一方、 B_2O_3 の含有量が18%以下であれば、安定なガラスが得られ、また化学的耐久性も十分に確保される。 B_2O_3 の含有量は、好ましくは15～17%である。

[0056] CaO はガラスと扁平状アルミナ粒子との濡れ性を向上させ、得られるガラスセラミックス体におけるガラスマトリックスの焼結性を確保するために配合される必須成分である。 CaO の含有量が10%以上であれば、焼成時に、扁平状アルミナ粒子から溶出するアルミナを溶融ガラス中に拡散しやす

くなり、第1のガラス粉末由来のガラス成分に扁平状アルミナ粒子から溶出したアルミナが加わったガラス組成からなるガラスマトリックスの焼結性を十分確保できる。また、焼成時に、扁平状アルミナ粒子から溶出したアルミナが第1のガラス粉末由来の溶融ガラス中に拡散するのに伴い、溶融ガラスの組成におけるアルミナ含有量が増加して軟化点が下がる。これにより、扁平状アルミナ粒子の流動性が増して、ガラスマトリックス中の扁平状アルミナ粒子の再配列が促進される。

[0057] このようにして焼成時に扁平状アルミナ粒子が再配列することにより、グリーンシートの状態において扁平状アルミナ粒子の存在比のバラツキや配向度のバラツキが仮に存在していたとしても、これらバラツキを改善できる。したがって、ガラスセラミックス基板の強度のバラツキや反りのバラツキを抑制できる。CaOの含有量が38%以下であれば、第1のガラスマトリックスのガラスの結晶化を抑制できる。CaOの含有量は、好ましくは13～35%、より好ましくは15～35%である。

[0058] ネットワークフォーマであるSiO₂およびB₂O₃、扁平状アルミナ粒子との濡れ性を向上させるCaOは、それぞれが上記割合で配合されるとともに、これらの合計の含有量が70%以上となるように配合される。該合計含有量が70%以上であれば、ガラスの安定性、化学的耐久性が十分に確保でき、かつ扁平状アルミナ粒子との濡れ性が向上し、ガラスセラミックス基板の強度が十分に確保できる。SiO₂、B₂O₃およびCaOの合計含有量は75%以上が好ましく、80%以上がより好ましい。

[0059] 第1のガラス粉末においてAl₂O₃はガラスのネットワークフォーマとなる成分であり、ガラスの安定性、化学的耐久性を高めるために配合される成分である。ここで、第1のガラスマトリックスのガラス組成は、製造過程で扁平状アルミナ粒子から溶出されるAl₂O₃を含む場合がある。第1のガラスマトリックスのガラス組成においてAl₂O₃は必ず含有される成分であるが、第1のガラス粉末においては、Al₂O₃は必須成分ではない。第1のガラス粉末において、Al₂O₃の含有量が10%を超えると、扁平状アルミナ

粒子との界面近傍における第1のガラスマトリックスの焼結性を阻害するおそれがある。第1のガラス粉末の Al_2O_3 の含有量は、好ましくは0～7%である。

[0060] MgO 、 SrO 、 BaO 等の CaO 以外のアルカリ土類金属酸化物もガラスの結晶化を抑制しながら扁平状アルミナ粒子との濡れ性を向上させることができる成分である。また、 T_s や T_g を調整することにも有用である。 MgO 、 SrO および BaO からなる群から選ばれる少なくとも1種は、アルカリ土類金属酸化物として添加される成分であるが、必須成分ではない。これらのアルカリ土類金属酸化物を10%以下の含有量で配合することで、 T_s や T_g を過度に低下させることなく適度な範囲に調整できる。

[0061] K_2O 、 Na_2O 等のアルカリ金属酸化物は、 T_s や T_g を低下させるとともに、ガラスの分相を抑制できる成分であり、添加することが好ましい成分である。 K_2O および Na_2O からなる群から選ばれる少なくとも1種の合計含有量が10%以下であれば、化学的耐久性、特に耐酸性の低下や、電氣的絶縁性の低下を招くことなく、上記機能を十分に果たすことができる。 K_2O および Na_2O の合計含有量は、1～8%が好ましく、より好ましくは1～6%である。

[0062] 第1のガラス粉末のうちでも、酸化物換算のモル百分率で、 SiO_2 を43～63%、 B_2O_3 を15～17%、 CaO を13～35%、 Al_2O_3 を0～7%、 Na_2O および K_2O から選ばれる少なくとも1種を合計で1～6%含有し、 SiO_2 と B_2O_3 と CaO の合計含有量が75%以上である組成のガラス粉末が好ましい。

[0063] なお、第1のガラス粉末は、必ずしも上記成分のみからなるものに限定されず、 T_s 、 T_g 等の諸特性を満たす範囲で他の成分を含有できる。他の成分を含有する場合、その合計した含有量は10%以下が好ましい。

[0064] 第1のガラス粉末のガラス組成は、また、得られるガラスセラミックス基板の用途に応じて、該用途で求められる性能を満足させるかたちに適宜調整してもよい。例えば、ガラスセラミックス基板を発光素子の搭載用基板に用

いる場合には、光の反射率を高めることが求められる。そのような場合、ガラスマトリックスの屈折率と扁平状アルミナ粒子の屈折率の差を大きく、例えば0.15以上として、両者の界面での散乱を良好とし反射率を高くするようなガラス組成を用いればよい。

[0065] このようなガラスの屈折率は、アッペンの係数を用いて算出できる。アルカリを含むケイ酸塩ガラスにおける各成分の加成性因子（係数）を表1に示す。（出典：ア. ア. アッペン：ガラスの化学、日ソ通信社（1974）P. 318）

[0066] [表1]

成分	加成性因子
SiO ₂	1.46~1.48
B ₂ O ₃	1.46~1.71
Al ₂ O ₃	1.52
MgO	1.61
CaO	1.73
SrO	1.78
Na ₂ O	1.59
K ₂ O	1.58
TiO ₂	2.13
ZrO ₂	2.2
LiO	1.7
ZnO	1.71

[0067] 本発明に用いる第1のガラス粉末は、上記したようなガラスとなるようにガラス原料を配合し、混合し、溶融法によってガラスを製造し、得られたガラスを乾式粉砕法や湿式粉砕法によって粉砕することで得られる。湿式粉砕法の場合、溶媒として水またはエチルアルコールを用いることが好ましい。粉砕には、例えば、ロールミル、ボールミル、ジェットミル等の粉砕機が使用できる。

[0068] 第1のガラス粉末の50%粒径（D₅₀）は0.5~2 μmが好ましい。第

1のガラス粉末の D_{50} が0.5 μm 未満の場合、第1のガラス粉末が凝集しやすく取り扱いが困難になるばかりでなく、均一分散が困難になる。一方、第1のガラス粉末の D_{50} が2 μm を超える場合には、 T_s の上昇や焼結不足が発生するおそれがある。粒径は、例えば、粉碎後に必要に応じて分級して調整してもよい。なお、本明細書中で示される粉末の D_{50} は、レーザ回折・散乱法による粒子径測定装置（日機装社製、商品名：MT310011）により得られるものである。

[0069] （第1のガラスセラミックス組成物）

第1のガラスセラミックス組成物は、上記したとおり扁平状アルミナ粒子と第1のガラス粉末とを必須成分として含有する。第1のガラスセラミックス組成物全量に対する扁平状アルミナ粒子の割合は25体積%以上であり、28体積%以上が好ましく、30体積%以上がより好ましい。一方、扁平状アルミナ粒子の割合は、焼成後のガラスセラミックス基板の開気孔率が5%以下となる範囲で含有させることができるが、上限を設定する場合には53体積%以下が好ましく、50体積%以下がより好ましい。また、第1のガラスセラミックス組成物から得られる内層部の熱膨張係数は、例えば、 $40 \sim 100 \times 10^{-7} / \text{K}$ のものが好ましく使用できる。なお、本明細書中で示される熱膨張係数は、JIS R-3102に準拠した方法で得られる熱膨張係数をいう。

[0070] ここで、第1のガラスセラミックス組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、得られるガラスセラミックス基板の用途に応じて、扁平状アルミナ粒子以外のセラミックス粉末を含有してもよい。具体的には、平均アスペクト比が3未満のアルミナ粒子（以下、不定形アルミナ粒子と記載する）や、扁平状、不定形等の形状を特に問わない、シリカ、ジルコニア、チタニア、マグネシア、ムライト、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素、フォルステライト、コージェライト等のセラミックス粉末が挙げられる。これらセラミックス粉末は白色の材料であるため、得られる内層部も白色とできる。なかでも上記発光素子搭載用基板のように白色の高い反射率が求められる

場合には、ジルコニア粉末の使用が好ましい。

- [0071] 第1のガラスセラミックス組成物における、このような扁平状アルミナ粒子以外のセラミックス粉末の配合量としては、本発明の効果を損なわない量、具体的には、内層部のガラスセラミックス組成物全量に対して15体積%以下の量であればよく、13体積%以下がより好ましい。ここで、扁平状アルミナ粒子に加えて不定形アルミナ粒子を用いる場合には、内層部のガラスマトリクスを構成するガラスの組成には扁平状アルミナ粒子と不定形アルミナ粒子の両方から溶出されるアルミナ成分が含まれることになる。
- [0072] また、第1のセラミックス組成物に、上記以外の着色材となるセラミックス粉末を含有させると、内層部に白色以外の着色を付与することができる。
- [0073] 着色材は、内層部を有効に着色でき、かつ上記した内層部に求められる特性を維持できるものであれば特に制限されないが、800～900℃での焼成により内層部を形成することから着色無機顔料が好ましい。着色無機顔料としては、金属酸化物、特に遷移金属酸化物が挙げられ、例えば、Co、Ni、Fe、Mn、Sn、およびZr等の酸化物、具体的には、Co₂O₃、NiO、Fe₂O₃およびMnO等を成分とする酸化物が挙げられる。
- [0074] Co₂O₃の場合、青色の色調が得られ、NiOの場合、黄土色の色調が得られ、Fe₂O₃の場合、赤ないし赤褐色の色調が得られ、MoO₃の場合、乳白色の色調が得られる。そして、これらの着色材を組み合わせることで、様々な色調の内層部が得られる。また、着色材としては、上記したもの以外にも、例えば、Ag、Au等の金属をコロイド化したものであってもよい。
- [0075] 特に、黒色顔料としては、例えば、Cr、Co、Ni、Fe、Mn、Cuからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属を含む金属酸化物顔料、前記金属群の複合金属酸化物顔料、TiO_xもしくはTiO_xN_yで表されるチタン系黒色顔料等が挙げられる。複合金属酸化物顔料としては、具体的には、例えば、Co-Fe-Cr系黒色顔料、Cu-Cr-Mn系黒色顔料、Mn-Bi系黒色顔料、Mn-Y系黒色顔料、Fe-Cr系黒色顔料、Cr-Cu系顔料、Mn-Fe系顔料が使用でき、これらを単独または2種以上を

組み合わせて使用できる。

[0076] 内層部における着色材の割合は、着色材の種類によっても異なるが、第1のガラスセラミック組成物中に1体積%以上が好ましい。着色材の割合を1体積%以上とすることで、内層部を効果的に着色できる。着色材の割合は、2体積%以上が好ましく、3体積%以上が好ましい。また、着色材の割合が過度に多くなると、上記した特性を満たす内層部の形成が困難となり、強度が低下するおそれがあることから、15体積%以下が好ましく、13体積%以下がより好ましく、10体積%以下が特に好ましい。なお、着色材を複数併用する場合、着色材の合計した割合が上記範囲内となることが好ましい。

[0077] 着色材の D_{50} は、2～20 μm であることが好ましい。 D_{50} が2 μm 以上の場合、分散性が良好となるために均一な着色が得られる。また、 D_{50} が20 μm 以下の場合、局所的な着色が抑制されて均一な着色が得られる。 D_{50} は、5 μm 以上がより好ましく、8 μm 以上がさらに好ましい。また、 D_{50} は、15 μm 以下がより好ましく、13 μm 以上がさらに好ましい。

[0078] 第1のガラスセラミックス組成物における第1のガラス粉末の含有量は、扁平状アルミナ粒子、それ以外のセラミックス粉末および着色無機顔料の合計量を100から引いた値である。好ましい含有量は47～70体積%であり、50～60体積%がより好ましい。

[0079] 次に、表層部を構成する第2のガラス粉末および第2のガラスセラミックス組成物について説明する。

[0080] (第2のガラス粉末)

第2のガラス粉末は、焼成時に軟化して、第2のガラスマトリックスを形成する。第2のガラスマトリックス中の結晶相の有無は、表層部が内層部と剥離が生じなければ、特に限定されない。しかし、第2のガラスマトリックス中のガラスとしては結晶化したガラスではなく、非晶質であることが好ましい。

[0081] このようなガラス粉末として、酸化物換算のモル百分率で、例えば、 SiO_2 が45～84%、 B_2O_3 が10～25%、 Al_2O_3 が0～10%、 CaO

が0～30%、 Na_2O と K_2O から選ばれる少なくとも一方が合計で0～10%含有し、 SiO_2 の含有量と Al_2O_3 の含有量の合計が45～84%であるホウケイ酸ガラスが好ましい。

[0082] SiO_2 はガラスのネットワークフォーマとなるものであり、化学的耐久性、とくに耐酸性を高くするために必須の成分である。 SiO_2 の含有量が45%未満の場合、耐酸性が不十分となるおそれがある。一方、 SiO_2 の含有量が84%を超える場合、 T_s や T_g が過度に高くなるおそれがある。

[0083] B_2O_3 はガラスのネットワークフォーマであり、必須成分である。 B_2O_3 の含有量が10%未満の場合、 T_s が過度に高くなるおそれがあり、またガラスが不安定となるおそれもある。一方、 B_2O_3 の含有量が25%を超えると、安定なガラスを得ることが難しく、また化学的耐久性が低下するおそれもある。 B_2O_3 の含有量は、好ましくは12%以上である。

[0084] Al_2O_3 は、ガラスの安定性、化学的耐久性を高めるために10%以下の範囲で添加してもよい。 Al_2O_3 の含有量が10%を超える場合、ガラスが結晶化しやすくなるおそれがある。

[0085] Na_2O 、 K_2O は、 T_s や T_g を低下させるために、合計した含有量が10%を超えない範囲で添加できる。 Na_2O および K_2O の含有量の合計が10%を超える場合、化学的耐久性、特に耐酸性が低下するおそれがあり、電気絶縁性も低下するおそれがある。また、 Na_2O および K_2O の含有量の合計が10%を超える場合、銀発色が生じやすくなるおそれがある。

[0086] Na_2O 、 K_2O は、そのいずれか1以上を含有することが好ましく、 Na_2O および K_2O の合計した含有量が0.9%以上であることが好ましい。

[0087] SiO_2 の含有量と Al_2O_3 の含有量の合計が45%未満の場合、化学的耐久性が不十分になるおそれがある。一方、 SiO_2 の含有量と Al_2O_3 の含有量の合計が84%を超える場合、 T_s や T_g が過度に高くなるおそれがある。

[0088] なお、表層部に用いるガラス粉末は、必ずしも上記成分のみからなるもの限定されず、本発明の目的を損なわない範囲で他の成分を含有できる。他

の成分としては、 Li_2O 、 MgO 、 SrO 、 TiO_2 、 ZrO_2 等である。なお、この実施形態では鉛酸化物は含有していない。他の成分を含有する場合、その合計した含有量は10%以下であることが好ましい。

[0089] (第2のガラスセラミックス組成物)

第2のガラスセラミックス組成物は、上記した第2のガラス粉末のみで構成してもよいが、第1のガラスセラミックス組成物で利用できる扁平状アルミナ粒子を含有させることもできるし、これ以外のセラミックス粉末や着色無機顔料を含有させることもできる。また、第2のガラスセラミックス組成物から得られる表層部の熱膨張係数は、例えば、 $10 \sim 65 \times 10^{-7} / \text{K}$ のもので、かつ内層部の熱膨張係数よりも小さくなるものが好ましく使用できる。

[0090] 扁平状アルミナ粒子以外のセラミックス粉末の配合量として、第2のガラスセラミックス組成物中に53体積%以下含有させることができる。配合量が53体積%を超えると、焼成時のガラスの流動性が低下し、内層部との固着が不十分となるおそれがある。好ましくは50体積%以下であり、より好ましくは45体積%以下である。

[0091] また、表層部を白色以外の色に着色する場合には、着色無機顔料を第2のガラスセラミックス組成物中に内層部と同様に1～15体積%含有できる。

[0092] 上記したように、本発明のガラスセラミックス基板は、基本的に表層部で内層部を挟持する構成である。しかし、表層部の厚みに対して内層部の厚みが十分に厚い構造（約4倍以上）であれば、表層部が片側1面となるように形成しても、焼成後の基板の反りが生じることなく、表層部に圧縮応力を付加できる。ガラスセラミックス基板の破壊は、力が加えられた面と反対の面に引っ張り応力が働くことで主に生じる。つまり、力がかかる面が片側だけの場合、表層部が片側1面となるように形成してもよい。すなわち、携帯型電子機器用筐体等に使用する場合には、表層部を備え付けた面を筐体の内側の面となるようにすれば、強度に対する性能は問題ない。

[0093] 表層部の厚みは100 μm 以下であることが好ましい。表層部と内層部と

の界面において、熱膨張係数の差による応力が働く。表層部には、圧縮応力が働き、この圧縮応力は、界面からの距離が大きくなるに従い小さくなる。この距離が $100\mu\text{m}$ を超えると、表面には圧縮応力がほぼ作用しなくなるため、表層部の厚みは $100\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0094] 熱膨張係数差は内層部の熱膨張係数を α_1 [$10^{-7}/\text{K}$] とし、表層部の熱膨張係数を α_2 [$10^{-7}/\text{K}$] としたとき、 $10 \leq (\alpha_1 - \alpha_2)$ であることが好ましい。 $(\alpha_1 - \alpha_2)$ が10より低くなると、表層部にかかる圧縮応力がほぼ作用しなくなるため、 $(\alpha_1 - \alpha_2)$ が10以上であることが好ましい。

[0095] (グリーンシートの製造方法)

内層部用の第1のグリーンシートと表層部用の第2のグリーンシートの製造方法の相違点は実質的にない。そのため、以下では第1のグリーンシートと第2のグリーンシートとを区別せずに説明する。

[0096] まず、ガラスセラミックス組成物に、バインダーと、必要に応じて可塑剤、溶剤、分散剤等を添加してスラリーを調製する。なお、該スラリーにおいて、ガラスセラミックス組成物以外の成分は、焼成時に全て消失する成分である。

[0097] バインダーとしては、例えば、ポリビニルブチラル、アクリル樹脂等を好適に使用できる。可塑剤としては、例えば、フタル酸ジブチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ブチルベンジル等を使用できる。また、溶剤としては、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤、2-プロパノール、2-ブタノール等のアルコール系溶剤を使用できる。芳香族系溶剤とアルコール系溶剤を混合して用いることが好ましい。さらに、分散剤を併用することもできる。

[0098] また、スラリー中の各構成の配合量としては、ガラスセラミックス組成物100質量部に対して、バインダー5～15質量部、可塑剤1～5質量部、分散剤2～6質量部および溶剤50～90質量部が好ましい。

[0099] スラリーの調製は、例えば、溶剤に必要なに応じて分散剤を混合した混合溶剤に、ガラスセラミックス組成物を加え、 ZrO_2 をメディアとしたボールミ

ルで攪拌する。そこに、バインダーを溶剤に溶解させたビヒクルを添加し、プロペラ付き攪拌棒で攪拌した後、メッシュフィルターを用いてろ過することで行われる。この際、真空引きしながら攪拌することで、内部に閉じ込められた気泡を除去できる。

[0100] 次いで、得られたスラリーを、離形剤が塗布されたPETフィルム上に、例えばドクターブレードを用いて塗布してシート状に成形し、乾燥させることで、グリーンシートを製造する。なお、スラリーからグリーンシートを成形する方法はロール成形法であってもよい。いずれの方法においても、扁平状アルミナ粒子は、上記グリーンシートの成形に際して、グリーンシートの面方向に対して個々の厚さ方向が略垂直となる方向に配向される。

[0101] 例えば、ドクターブレード法による塗布の場合、スラリーはドクターブレード装置のブレード部の先端とPETフィルムの表面とによって形成される間隙を通過することから、スラリーの流れ（流線）がPETフィルムの搬送方向に沿うこととなる。このとき、スラリー中に分散された扁平状アルミナ粒子もスラリーの流れに沿うように前記間隙を通過する。そのため、グリーンシート内における扁平状アルミナ粒子は、扁平面の方がグリーンシートの面方向に略平行になるように配向される。なお、扁平面が例えば長方形のような長手方向と短手方向とを有する場合には、長手方向すなわち、扁平状アルミナ粒子の長径方向がドクターブレード法の成形方向と略平行になる。

[0102] なお、グリーンシートは、通常、いずれの方法においても一定方向に流れをもって成形されることから、ロール成形法等のドクターブレード法以外の方法によってもグリーンシート内における扁平状アルミナ粒子の配向が生ずる。本発明においては、扁平状アルミナ粒子が高い割合で同一方向に配向したグリーンシートが、安定して得られる点でドクターブレード法が好ましい。

[0103] （ペーストの製造方法）

まず、第2のガラスセラミックス組成物と樹脂成分とを60：40の質量比で配合し、磁器乳鉢中で1時間混練を行い、さらに三本ロールにて3回分

散を行って、表層部用のペーストを作製する。なお、樹脂成分は、例えば、エチルセルロースと α テレピネオールとを質量比85：15で調合し分散したものを使用してもよい。

[0104] (第1のグリーンシートと第2のグリーンシートの積層方法)

第1のグリーンシートは1枚を単層で用いても、複数枚を用いてもよい。第1グリーンシートの複数枚を積層する場合、得られるガラスセラミックス基板により高い強度を付与するために、ドクターブレード法やロール成形法等による成形方向が一致するように各グリーンシートを積層することが好ましい。ただし、得られるガラスセラミックス基板において一定以上の強度が得られるのであれば、必要に応じて、交互に成形方向が直交するように第1のグリーンシートを積層してもよい。第1のグリーンシートの複数枚を積層する場合は、熱圧着によりこれらを一体化する。

[0105] 次に、第2のグリーンシートを用いて表層部を形成する場合、第1のグリーンシートの上下面に第2のグリーンシートを積層し、熱圧着により第1のグリーンシートと第2のグリーンシートとを一体化し、基板用グリーンシートとする。

[0106] ペーストを用いて表層部を形成する場合、第1のグリーンシートの一方の面にスクリーン印刷機を用いてペーストを塗布・乾燥する。次いで、第1のグリーンシートを反転させ他方の面にペーストをスクリーン印刷機を用いて塗布・乾燥し、基板用グリーンシートとする。

[0107] (焼成方法)

その後、基板用グリーンシート中のバインダー等のガラスセラミックス組成物以外の成分を分解、除去するための脱脂した後、焼成してガラスセラミックス組成物を焼結させ、ガラスセラミックス基板を得る。

[0108] 脱脂は、例えば、500～600℃の温度で1～10時間保持して行う。脱脂温度が500℃未満または脱脂時間が1時間未満の場合には、バインダー等を十分に分解、除去できないおそれがある。脱脂温度を600℃程度とし、脱脂時間を10時間程度とすれば、十分にバインダー等を除去できるが

、この時間を超えるとかえって生産性等が低下するおそれがある。

[0109] 焼成温度は、第1および第2のガラス粉末の T_s と、第1および第2のガラスマトリックスを構成するガラスの結晶化温度に合わせて調整される。通常、第1および第2のガラスマトリックスのガラスの結晶化温度以下であって、かつ第1および第2のガラス粉末の T_s より $0\sim 200^{\circ}\text{C}$ 高い温度、好ましくは $T_s + 50\sim T_s + 150^{\circ}\text{C}$ を焼成温度とする。

[0110] 例えば、上記した結晶化度が25%以下となる第1のガラス粉末のガラス組成を用いた場合、 $800\sim 900^{\circ}\text{C}$ の温度を焼成温度とでき、特に $830\sim 880^{\circ}\text{C}$ の焼成温度が好ましい。焼成時間は、 $20\sim 60$ 分間程度に調整できる。焼成温度が 800°C 未満であるか、または焼成時間が20分間未満の場合には、緻密な焼結体を得られないおそれがある。焼成温度を 900°C 程度とし、焼成時間を60分間程度とすれば、十分に緻密なものが得られ、これを超えるとかえって生産性等が低下するおそれがある。

[0111] このような焼成の操作に際して、第1のグリーンシート内では第1のガラス粉末のみが溶融し、溶融したガラスが扁平状アルミナ粒子の間の隙間を埋める。この際、扁平状アルミナ粒子の表面近傍は溶融したガラスとの界面から溶出して、ガラス成分中に拡散する。溶融ガラス中にアルミナが拡散することにより、ガラスの軟化点が下がり、扁平状アルミナ粒子の流動性が増し、扁平状アルミナ粒子の再配列が促進されながら焼結が進む。このときグリーンシートの面方向の焼成収縮率は6%以上20%以下が好ましい。面方向の収縮率が6%未満の場合、粒子の再配列化が進んでおらず、ガラスセラミックス基板に反りが生じるおそれがある。20%を超えるとガラスの流動性が大きく、ガラスセラミックス基板内の扁平状アルミナ粒子の存在割合にバラツキが生じ、強度もばらついてしまうおそれがある。面方向の焼成収縮率が6%以上20%以下の場合、厚み方向の収縮率は概ね10%～30%程度になる。

[0112] また、扁平状アルミナ粒子は、焼成時に、アスペクト比をほぼ維持したまま全体にサイズが縮小する。また、焼成時には、基板用グリーンシートは厚

さ方向、縦、横方向に寸法が収縮するが、扁平状アルミナ粒子は第1のグリーンシートの面方向に略平行に配向した状態は保持される。したがって、得られるガラスセラミックス基板は、基板用グリーンシート時に主面を構成していた面方向にその長径方向が略平行に配向した扁平状アルミナ粒子が、第1のガラスマトリックス中に分散した構成を有するものであって、十分な強度を有するものである。

[0113] また、焼成後に形成される表層部は、内層部より熱膨張係数が小さいため、焼成後の冷却工程で表層部に圧縮応力が発生する。

[0114] したがって、本発明のガラスセラミックス基板の強度は、内層部単独で得られる強度よりもさらに向上させることができ、例えば、3点曲げ強度で500MPa以上とすることができる。内層部単独で得られる強度が600MPa以上であれば、例えば700MPa以上も実現することが可能である。

[0115] 本発明のガラスセラミックス基板の開気孔率は5%以下である。ガラスセラミックス基板の開気孔率は、好ましくは3%以下、より好ましくは1%以下、特に好ましくは0%である。ガラスセラミックス基板の開気孔率を上記範囲にすることにより、ガラスセラミックス基板の強度を十分高いレベルまで上げることができる。また、ガラスセラミックス基板に空孔が存在している場合、めっき工程でめっき液が空孔に侵入し易くなり、変色の原因になる。よって、ガラスセラミックス基板の開気孔率を上記範囲にすることにより、強度の確保と共に変色に対する信頼性も高めることが可能となる。

[0116] なお、ガラス粉末として結晶化度が25%以下となるように抑えられるものを用いれば、安定した焼成状態が確保でき、結晶が析出することに起因する強度のバラツキ、表層部と内層部の剥離を抑制できる。

[0117] 以下、本発明のガラスセラミックス基板の断面の状態について説明する。なお、上記断面としては、厚さ方向に沿った切断された断面であって、かつグリーンシートの成形方向と略平行な方向に切断された断面が好ましい。

[0118] (ガラスセラミックス基板の断面)

ガラスセラミックス基板を扁平状アルミナ粒子の厚さ方向に沿ったいずれ

かの面で切断したとき、内層部の全断面積に対して、扁平状アルミナ粒子の断面が占める割合は20%以上であることが好ましい。なお、本明細書においては、内層部の断面に現れる扁平状アルミナ粒子の断面形状における「厚さ」は、内層部の断面が扁平状アルミナ粒子の厚さ方向に沿った断面であるため、扁平状アルミナ粒子の厚さに相当する。一方、内層部の断面に現れる扁平状アルミナ粒子の断面形状における「最大径」は、該断面における扁平状アルミナ粒子断面の最大径を示し、必ずしも扁平状アルミナ粒子自体の長径と一致するものではない。以下、必要に応じて、内層部の断面に現れる扁平状アルミナ粒子の断面形状における「最大径」を「断面最大径」ともいう。さらに、「アスペクト比」は、この断面最大径を厚さで除した値をいい、以下、必要に応じて「断面アスペクト比」ともいう。

[0119] 扁平状アルミナ粒子の厚さ方向に沿って得られる内層部の断面のいずれかにおいて、上記で規定した扁平状アルミナ粒子の断面の構成を満足すればよく、該扁平状アルミナ粒子の厚さ方向に沿って得られる全ての断面において、満足するものでなくてもよい。これは、少なくとも1つの断面で上記規定を満たせば、その内層部は十分な強度を有するからである。

[0120] 以下、図面を参照して本発明のガラスセラミックス基板について説明する。

[0121] 図1は、本発明のガラスセラミックス基板の一実施形態を示す外観図である。図1に示すガラスセラミックス基板は、ガラスマトリックス（図示せず）中に扁平状アルミナ粒子（図示せず）が分散された内層部20と、この内層部20を挟み込む表層部21、22とから構成され、板状に成形されたものである。図1に示した「成形方向」とは、例えば、ガラスセラミックス基板がドクターブレード法からなるグリーンシートを焼成して得られる場合には、ドクターブレード法の成形方向である。他の成形方法によりグリーンシートを成形した場合に得られるガラスセラミックス体の成形方向についても同様である。

[0122] 図2は、図1に示されるガラスセラミックス基板10の主面1a、1bに

平行な面で内層部をA位置で切断した（A断面）模式的断面図である。すなわち図2には、ガラスマトリックス11中に扁平状アルミナ粒子（模式的に長方形の板状として表す）12が長径（図2中「L」で示される）方向を上記成形方向に一致させて配向している状態を模式的に示している。

[0123] 図3は、図2の断面とは法線方向の関係にあるガラスセラミックス基板10をB位置で切断した（B断面）模式的断面図である。図1に示される内層部20内の扁平状アルミナ粒子12の厚さ（図3中「T」で示される）方向に沿った断面であって、かつ扁平状アルミナ粒子12の長径（L）方向すなわち上記成形方向に沿った断面を模式的に示した図である。

[0124] 図2および図3に示されるガラスセラミックス基板10内の扁平状アルミナ粒子12は、主面1a、1bの面方向に対して個々の厚さ（T）方向が略垂直となる方向にガラスマトリックス11中に分散している。言い換えれば、図2に示すとおり扁平状アルミナ粒子12は、それぞれの粒子の扁平面（F）がガラスセラミックス基板10の主面1a、1bと平行となるように分散している。なお、扁平状アルミナ粒子12における厚さ（T）方向とは、例えば図3に示す場合については図中、上下方向であり、扁平方向（すなわち、長さ方向）とは、この厚さ方向に垂直な方向（図3中の左右方向）である。

[0125] ガラスマトリックス11としては、ガラスの結晶化度が25%以下であれば特に限定されないが、結晶化度が20%以下のものが好ましく、15%以下がより好ましい。最も好ましくは、ガラスマトリックス11を構成するガラスは、焼成後に結晶化していない非晶質であることが好ましい。

[0126] 本発明のガラスセラミック基板では、B断面を実体顕微鏡で観察したとき、扁平状アルミナ粒子12は、図3に示したようにガラスマトリックス11に分散していることが確認できる。また、上記のとおり図3に示すB断面は、扁平状アルミナ粒子12の長径方向に略平行な断面であり、該断面において扁平状アルミナ粒子12の長径（L）が確認可能である。したがって、図3に示す断面において、扁平状アルミナ粒子12の断面最大径は、その長径

に相当し、また、断面アスペクト比は、アスペクト比に相当する。

[0127] 図3に示すガラスセラミックス基板10の厚さ方向に沿ったB断面は、扁平状アルミナ粒子12の厚さ方向に沿った断面に一致する。このガラスセラミックス体10の厚さ方向に沿った断面で露出するアスペクト比が3以上の断面を有する扁平状アルミナ粒子12を特に「規定断面の扁平状アルミナ粒子」という。

[0128] 規定断面の扁平状アルミナ粒子を内部層20に含ませることにより、破壊クラックの進呈する方向を偏向させ、応力を分散できるので、破壊強度を高めることが可能になる。特に引張応力が働く内層部20の破壊強度を高めることで、ガラスセラミックス基板10の破壊強度を高めることができる。

[0129] しかし、このとき扁平状アルミナ粒子12の破壊強度が低い場合、外部から付与される応力により扁平状アルミナ粒子が破壊されることでクラックが進展し、強い破壊強度を付与できないおそれがある。B断面において、規定断面の扁平状アルミナ粒子は、厚さが $0.2\mu\text{m}$ 以上、断面最大径 $8\mu\text{m}$ 以下かつ断面アスペクト比が3~18の条件に一致する断面を有するものが好ましい。このような規定断面の扁平状アルミナ粒子は、厚さが $0.2\mu\text{m}$ 以上であることで、扁平状アルミナ粒子12自体の強度が十分であり、ガラスセラミックス基板の強度を十分に高いレベルに維持可能である。また、断面最大径が $8\mu\text{m}$ 以下であることで、ガラスマトリックス11中へ均一な分散が達成できる。断面アスペクト比は、3以上で外部から衝撃等で付与された時の応力の伸展を偏向させ、ガラスセラミックス基板10の強度を十分に高いレベルにまで上げることができ、18以下であることで、製造時においてガラスマトリックス中への均一な分散が達成できる。

[0130] なお、内層部の規定断面の扁平状アルミナ粒子の面積占有割合が20%以上の断面において、規定断面の扁平状アルミナ粒子の、平均厚さは $0.25\mu\text{m}$ 以上、平均断面最大径は $5\mu\text{m}$ 以下、平均断面アスペクト比は3~18が好ましい。

[0131] また、規定断面の扁平状アルミナ粒子の面積占有割合が20%以上である

ことで、ガラスセラミックス基板の強度が十分に高いレベルとなっている。
なお、規定断面の扁平状アルミナ粒子の面積占有割合が高すぎると、ガラスセラミックス基板 10 の焼結性の低下により、内層部 20 に空洞が発生し強度が低下するおそれがある。該面積占有割合は 45% 以下が好ましい。ガラスセラミックス基板 10 の焼結性は開気孔率を指標として示すことができる。

[0132] ここで、規定断面の扁平状アルミナ粒子 12 の面積占有割合は、走査型顕微鏡 (SEM)、画像解析装置を用いて、測定断面の $100\mu\text{m}^2$ における個々の扁平状アルミナ粒子 12 の厚さおよび断面最大径を測定して、規定断面の扁平状アルミナ粒子 12 の断面積の合計 (μm^2) を求め、これを $100\mu\text{m}^2$ で除しさらに 100 を乗じることで算出できる。

[0133] 図 3 で示した模式的断面図では、全ての扁平状アルミナ粒子 12 の断面は規定断面の条件を満足しているが、必ずしも B 断面に存在する全てが規定断面の扁平状アルミナ粒子でなくてもよく、内層部の規定断面の扁平状アルミナ粒子の面積占有割合が 20% 以上であればよい。

[0134] なお、B 断面において、規定断面の範囲外の扁平状アルミナ粒子 12 の断面積は、任意に含んでもよいその他のセラミックス粉末の断面積と合わせた合計断面積として設定することができる。この合計断面積は、ガラスセラミック基板の断面積全体に占める割合が、25% 以下であることが好ましく、20% 以下がより好ましく、15% 以下が特に好ましい。

[0135] また、扁平状アルミナ粒子の厚さ方向に沿ったいずれかの断面で上記規定を達成していればよいが、扁平状アルミナ粒子の厚さ方向に沿った任意の複数個の断面、例えば、10~20 個の断面のそれぞれについて、規定断面の扁平状アルミナ粒子の面積占有割合を測定、算出し、その平均が 20% 以上であるガラスセラミック体が好ましい。例えば、図 1~図 3 で示されるガラスセラミック体 10 においては、扁平状アルミナ粒子の厚さ方向に沿った任意の 10~20 個の断面は、図 3 のような扁平状アルミナ粒子 12 の厚さ方向に沿いかつ扁平状アルミナ粒子 12 の長径に平行な平面で切断した断面が

通常、選択される。

[0136] なお、このように複数個の断面で、規定断面の扁平状アルミナ粒子の面積占有割合を測定、算出した場合においても、扁平状アルミナ粒子の平均厚さ、平均断面最大径、平均断面アスペクト比は、上記の範囲が好ましい。

[0137] なお、上記のとおりガラスセラミックス基板の強度は、例えば、3点曲げ強度で500MPa超が好ましく、530MPa以上がより好ましく、550MPa以上が特に好ましい。このような強度は、ガラスセラミックス12の構成を上記した構成とすることで十分に達成可能である。

[0138] ここで、ガラスセラミックス基板には、本発明の効果を損なわない範囲で、得られるガラスセラミックス基板の用途に応じて、扁平状アルミナ粒子以外のセラミックス粉末を含有してもよい。具体的には、不定形アルミナ粒子や、扁平状、不定形等の形状を特に問わない、シリカ、ジルコニア、チタニア、マグネシア、ムライト、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素、フォスフェイト、コーゾライト等のセラミックス粉末が挙げられる。なかでも上記発光素子搭載用基板のように高い反射率が求められる場合には、ジルコニア粒子の使用が好ましい。

[0139] ガラスセラミックス基板中への扁平状アルミナ粒子以外のセラミックス粉末の配合量は、本発明の効果を損なわない量を含むことができる。具体的には、図3に示すB断面において、当該断面の全面積に対して、規定断面の範囲外の扁平状アルミナ粒子12の断面積との合計断面積が25%以下であればよく、20%以下がより好ましく、15%以下が特に好ましい。

[0140] 以上、本発明のガラスセラミックス体について例を挙げて説明したが、本発明の趣旨に反しない限度において、また必要に応じて、その構成を適宜変更できる。

実施例

[0141] 以下、実施例を参照して具体的に説明する。

[実施例；例1～10、13、比較例；例11および12]

(ガラス粉末の製造)

表2に示す割合（酸化物換算のモル百分率）のガラスとなるように各ガラス原料を配合、混合して原料混合物とし、この原料混合物を白金ルツボに入れて1200～1500℃で60分間溶融後、溶融物を流し出し冷却した。そして、冷却物をアルミナ製ボールミルにより水を溶媒として10～60時間粉碎し、分級して各組成のガラス粉末G1～G4を得た。

[0142] [表2]

ガラス組成		G1	G2	G3	G4
(ガラス モル %組 成)	SiO ₂	47.9	45.5	60.4	81.6
	B ₂ O ₃	15.6	16.8	15.6	16.6
	CaO	27.5	28.7	15.0	0.0
	Al ₂ O ₃	6.0	0.1	6.0	0.0
	SrO	0.0	6.0	0.0	0.0
	Na ₂ O	2.0	1.0	2.0	0.0
	K ₂ O	1.0	1.9	1.0	1.8
熱膨張係数 α (10 ⁻⁷ /K)		69	88	58	28

[0143] (扁平状アルミナ粒子および不定形アルミナ粒子の製造)

水酸化アルミニウムから水熱合成により扁平状のベーマイト粒子を製造し、この扁平状ベーマイト粒子を焼成して扁平状アルミナ粒子を得た。同様にして不定形のベーマイト粒子を焼成して不定形アルミナ粒子を得た。

[0144] まず、扁平状のベーマイト粒子、水酸化アルミニウム、pH調整剤としての水酸化ナトリウムまたは炭酸カルシウム、および水をオートクレーブ中に充填した。ここで、pHは8以上に調整し、水の配合比は質量比で水酸化アルミニウムの量の5倍以上とした。そして、150～200℃、自然加圧下で2～10時間反応させた。その後、水洗濾過洗浄し、各扁平状ベーマイト粒子を得た。なお、扁平状アルミナ粒子のサイズの調整は、扁平状ベーマイト粒子の製造時のサイズの調整により行った。

[0145] その後、得られた扁平状ベーマイト粒子を1200～1400℃で焼成し、平均アスペクト比が3以上の扁平状アルミナ粒子を得た。なお、扁平状アルミナ粒子のサイズの計測は、走査型顕微鏡（SEM）を用いて、100個

の扁平状アルミナ粒子を測長した値を平均化し算出されたものをいう。

[0146] (ガラスセラミックス基板の製造)

次いで、表3に示すように、ガラス粉末と、セラミック粉末としての、扁平状アルミナ粒子、ジルコニア粉末、シリカ粉末、アルミナ粉末とを所定の割合(体積%)で配合し混合して、ガラスセラミックス組成物A~Gを得た。なお、ジルコニア粉末は、 D_{50} が $0.5\ \mu\text{m}$ 、比表面積が $8.0\ \text{m}^2/\text{g}$ である。シリカ粉末は、 D_{50} が $3.4\ \mu\text{m}$ 、比表面積が $3.4\ \text{m}^2/\text{g}$ である。アルミナ粉末は、 D_{50} が $0.8\ \mu\text{m}$ 、比表面積が $6.5\ \text{m}^2/\text{g}$ である α アルミナ粉末を用いた。

[0147] 上記で得られたガラスセラミックス組成物のA~Gから以下に示すようにしてグリーンシート製造した。ガラスセラミックス組成物50gに、有機溶剤(トルエン、キシレン、2-プロパノール、2-ブタノールを質量比4:2:2:1で混合したもの)15g、可塑剤(フタル酸ジ-2-エチルヘキシル)2.5g、バインダーとしてのポリビニルブチラール5g、および分散剤0.5gをそれぞれ配合し、混合してスラリーとした。このスラリーをPETフィルム上にドクターブレード法により塗布し乾燥させた。ドクターブレードのギャップは、内層部に用いるシートが焼成後に $150\ \mu\text{m}$ になる厚みになるように調整し、表層部に用いるシートは焼成後に表4記載の厚みになるよう調整し、グリーンシートを製造した。得られたグリーンシートを切断し、40mm角(縦40mm横40mm)に切断し、評価用のグリーンシートを得た。

[0148] ガラスセラミックス組成物BおよびDに関しては、ガラスセラミックスペーストも製造した。ガラスセラミックス組成物と樹脂成分とを60:40の質量比で配合し、磁器乳鉢中で1時間混練を行い、さらに三本ロールにて3回分散を行って、ガラスセラミックスペーストを調製した。ここで、樹脂成分は、エチルセルロースと α テレピネオールとを85:15の質量比で調合し分散したものを使用した。

[0149]

[表3]

			A	B				C	D	E	F	G	
ガラスセラミックス組成物	扁平状アルミナ粒子 (α アルミナ)	平均厚み(μm)	0.8	0.8				0.8	-	-	2	0.8	
		平均長径(μm)	4	4				4	-	-	3	4	
		平均アスペクト比	5	5				5	-	-	1.5	5	
		含有量(vol%)	38	50				35	0	0	35	43	
	ガラス	組成	G1	G2				G3	G4	G4	G4	G1	
		含有量(vol%)	55	50				65	100	75	50	52	
	ジルコニア粉末の含有量(vol%)		7	-				-	-	-	15	4	
	シリカ粉末の含有量(vol%)		-	-				-	-	25	-	-	
	アルミナ粉末の含有量(vol%)			-				-	-	-	-	1	
	断面 観察	扁平状アルミナ粒子 (α アルミナ)	平均厚み(μm)	0.8	0.8				0.8	-	-	1.8	0.8
平均最大径(μm)			4	4				4	-	-	2.7	4	
面積割合(%)			30	40				32	-	-	32	35	
焼成温度($^{\circ}\text{C}$)			860	860	820	840	880	900	860	860	860	860	
3点曲げ強度(MPa)			480	470	510	509	404	365	394	70	80	270	650
熱膨張率 $\alpha(10^{-7}/\text{K})$			68	83	83	83	83	83	65	28	41	64	68

[0150] 次に、表4に示すように、内層部と表層部とを有するガラスセラミックス基板を製造した。以下では、表層部をグリーンシートから形成する場合と、ペーストから形成する場合について説明する。

[0151] 表層部をグリーンシートから形成する場合について説明する。焼成後の内層部厚みを $600\mu\text{m}$ とすると、まず、焼成後に $150\mu\text{m}$ となるグリーンシート4枚を、成形方向を同一方向にして重ね合わせ内層部用グリーンシートとする。次に、この内層部用グリーンシートの両面に、それぞれ1枚の表層部用グリーンシートを、内層部用グリーンシートの成形方向と同一方向となるように積層し、 80°C で 10MPa の圧力をかけて一体化し、基板用グリーンシートを作製した。焼成後の内層部厚みを $1000\mu\text{m}$ とするときは、焼成後に $100\mu\text{m}$ 、 $150\mu\text{m}$ となる厚さが異なる2種類のグリーンシートを、成形方向を同一方向にして重ね合わせ内層部用グリーンシートとする。この厚さが異なる2種類のグリーンシートは、それぞれどのような枚数を選択しても、厚みが同じになればほぼ同一の特性を得ることができる。 $1000\mu\text{m}$ とする場合には、例えば、厚さ $100\mu\text{m}$ のものが1枚と、厚さ $150\mu\text{m}$ のものが6枚の組合せや、厚さ $100\mu\text{m}$ のものが4枚と厚さ

150 μ m のものが4枚の組合せ等があげられる。

なお、上記ではグリーンシートの成形方向と同一方向となるように、グリーンシートを積層したが、積層方向はこれに限らず、積層ごとに成形方向が直交するようにグリーンシートを積層してもよい。この直交するように積層することにより、焼結時の収縮のばらつきを抑えられる。

[0152] 表層部をペーストから形成する場合、上記と同様にして得た内層部用グリーンシートの一方の面にペーストを塗布・乾燥させ、次いで他方の面にペーストを塗布・乾燥させ、基板用グリーンシートを作製した。

[0153] このようにして得られた基板用グリーンシートを、焼成炉に550℃で5時間保持することでバインダー等のガラスセラミックス組成物以外の成分を分解、除去した後、表4に記載の焼成温度で1時間保持して焼成を行った。こうして、例1～13に示したガラスセラミックス基板を得た。

[0154]

[表4]

例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
距離D	組成												
	A	A	A	A	B	B	B	B	B	B	C	F	G
	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600	1000
	結晶化度(%)												
距離D	-	-	-	-	-	-	-	13	20	40	-	-	-
	断面観察による 扁平状アルミナ粒子 の平均アスペクト比												
	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	1.5	5
	組成												
距離D	D	D	D	E	C	C	C	C	C	C	B	B	D
	10	20	32	30	95	30	30	30	30	30	45	20	10
	厚み(μm)												
	形態												
3点曲げ強度(MPa)	ペースト	ペースト	シート	シート	シート	シート	シート	シート	シート	シート	シート	ペースト	シート
	860	860	860	860	860	820	840	860	880	900	860	860	860
	630	620	560	550	518	580	573	552	500	432	470	350	750
	40	40	40	27	18	18	18	18	18	18	-18	36	40
熱膨張率差α(10 ⁻⁷ /K)	-	-	-	-	-	-	-	12	18	38	-	-	-
	結晶化度(%)												
	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無
	剥離の有無												
基板の色	白	白	白	白	白	白	白	白	白	白	白	白	白
	基板の色												
	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無
	白	白	白	白	白	白	白	白	白	白	白	白	白

[0155] (評価)

上記例1～13で得られた各ガラスセラミックス基板について、以下に示

す評価を行った。結果を表4の下欄に示す。

[0156] <結晶化度>

各ガラスセラミックス基板について、特性X線としてCuK α 線を使用したX線回折によりガラスマトリックスの結晶化度を調べた。内層部の測定は、ガラスセラミックス基板の表層部を研磨することで、表層部を除去した後、粉末にしたサンプルを測定した。その結果、例8～10に結晶が析出していた。以下に、X線回折からの結晶化度の算出方法を示す。

[0157] 回折角度 $2\theta = 28.0 \sim 28.1 \text{ deg}$ においてアノーサイト(CaAl₂Si₂O₈)に対応したピークA(I(glass))に相当)が現れ、回折角度 $2\theta = 35.1 \sim 35.3 \text{ deg}$ においてアルミナ(Al₂O₃)の[104]に対応したピークB(I(Al₂O₃))に相当)が現れた。

[0158] 結晶化度は、上記X線回折の測定結果、すなわちピークAの強度およびピークBの強度を用いて、上記式(1)により算出した。例8の場合、I(glass) = ピークAの強度は、52となり、I(Al₂O₃) = ピークBの強度は349であった。すなわち、結晶化度(%) = (52 / (349 + 52)) 100から、13%と算出された。同様に計算を行い、例9では20%、例10では40%と算出された。

[0159] その他の例は、いずれもX線回折により結晶化ガラスのピークが検出されなかった。結晶化していない例において、表4には、結果を「-」として示した。

[0160] <扁平状／不定形アルミナ粒子の断面観察>

例1～13で得られた各ガラスセラミックス基板について、厚さ方向、かつドクターブレードの成形方向と略平行な方向に切断し、その断面を鏡面研磨した。走査型顕微鏡(SEM)を用いて、内層部の断面における異なる10箇所を観察し、得られた画像を、画像解析ソフト(Winroof、三谷商事株式会社製)を用いて、断面100 μm^2 における全アルミナ粒子について個々に断面最大径および厚さを測定し、断面アスペクト比を求めた。その中で、断面アスペクト比が3以上の範囲の規定断面の扁平状アルミナ粒子を

選択し、それらの平均値を求めた。この規定断面を有する扁平状アルミナ粒子の平均アスペクト比を表4に示す。また、同断面における規定断面を有する扁平状アルミナ粒子の面積を個々に測定してその合計面積 (μm^2) を求めた。これを全断面積 $100\mu\text{m}^2$ で除して、さらに100を乗じて、該断面の全面積における規定断面を有する扁平状アルミナ粒子の占める面積割合を百分率で求めた。この規定断面を有する扁平状アルミナ粒子の占める面積割合の結果を表3に示す。なお、例1～13のうち扁平状アルミナ粒子を有するものについては、規定断面を有する扁平状アルミナ粒子を選択するか否かにかかわらず、上記した内層部の断面について扁平状アルミナ粒子の平均アスペクト比が少なくとも3以上となっている。

[0161] <3点曲げ強度>

例1～13で得られた各ガラスセラミックス基板について、JIS C 2141に準拠する3点曲げ強さ試験を行った。すなわち、ガラスセラミックス基板の一辺を2点で支持し、これと対向する辺における上記2点の中間位置に徐々に加重を加えて、ガラスセラミックス基板が破壊されたときの荷重を測定し、これに基づいて3点曲げ強度 (MPa) を算出した。当該曲げ強度を30点測定して平均値 (平均曲げ強度) を求めた。結果を表4に示す。

[0162] <熱膨張係数測定>

G1～4の各ガラス、A～Gで示されるガラスセラミックス組成物の焼成体について、JIS R-3102に準拠する熱膨張係数を測定した。すなわち、焼成体を熱機器分析 (TMA) にセットし、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ にて昇温させ、長さを記録する。 $50^\circ\text{C}\sim 400^\circ\text{C}$ の温度範囲で、初期長さおよび伸び長さから平均熱膨張係数を算出した。平均熱膨張係数の結果を表2～表3に示す。また、この平均熱膨張係数の結果から、内層部と表層部の熱膨張率差を計算により求めた。この内層部と表層部の熱膨張率差の結果を表4に示す。

[0163] 表4から明らかなように、例1～9、13で得られた本発明のガラスセラミックス基板は、3点曲げ強度が 500MPa を超えた高強度を実現した。特に、例13で得られた本発明のガラスセラミックス基板は、 700MPa

を超える高強度を実現した。扁平状アルミナ粒子の断面観察によるアスペクト比の要件を満たしていない例 1 2 や、表層部の熱膨張係数が外層部の熱膨張係数より小さい例 1 1 のガラスセラミックス基板は、ともに 3 点曲げ強度が 4 8 0 M P a 以下であり十分な強度を有していない。

産業上の利用可能性

[0164] 本発明によれば、十分に高い強度を有するとともに、三次元形状にも対応できるような形状の自由度が大きいガラスセラミックス基板および該ガラスセラミックス基板を有する積層体が提供可能であり、各種電子機器に使用される配線基板や、携帯電話等の電子機器用の筐体としての利用が期待できる。

符号の説明

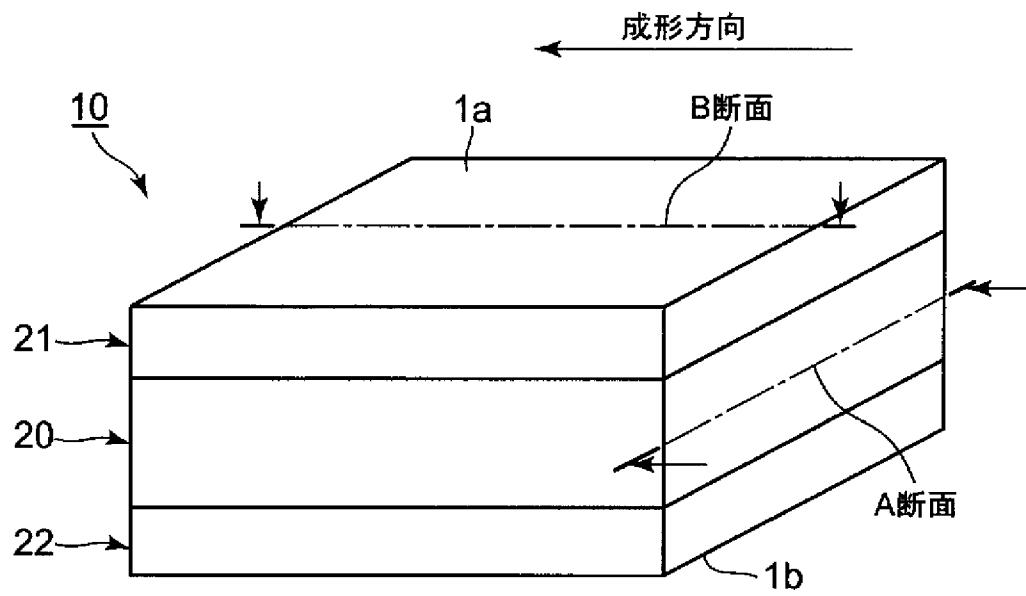
[0165] 1 0…ガラスセラミックス体、1 1, 1 3, 1 4…ガラスマトリックス、1 2…扁平状アルミナ粒子、2 0…内層部、2 1, 2 2…表層部。

請求の範囲

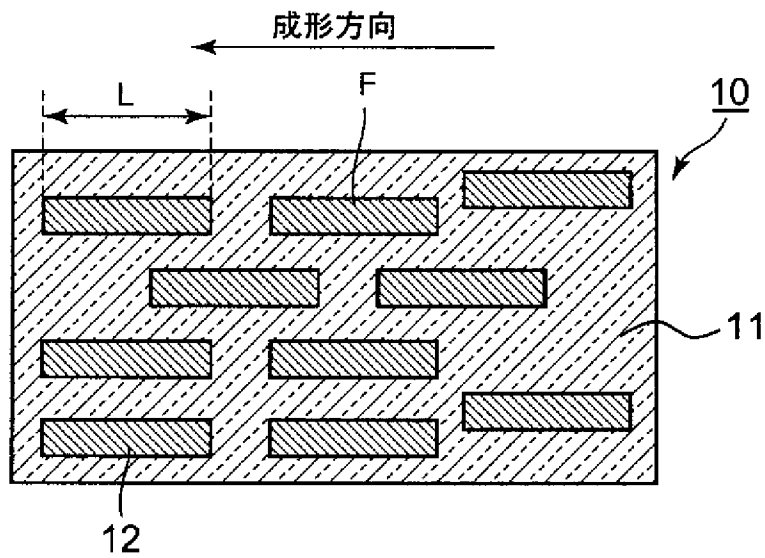
- [請求項1] 第1の熱膨張係数を持つ内層部と、
前記第1の熱膨張係数より小さな第2の熱膨張係数を持つ表層部とを有し、
前記内層部は第1のガラスマトリックスと扁平状アルミナ粒子とを含有しており、
前記扁平状アルミナ粒子は、前記内層部のいずれかの主面の面方向に対して個々の厚さ方向が略垂直となる方向に前記ガラスマトリックス中に分散されており、
前記内層部の断面のうち前記扁平状アルミナ粒子の厚さ方向に沿ったいずれかの断面において、前記扁平状アルミナ粒子の平均アスペクト比が3以上であるガラスセラミックス基板。
- [請求項2] 前記内層部の断面において、厚さが0.2 μm 以上、最大径が8 μm 以下かつアスペクト比が3～18の範囲の断面を有する前記扁平状アルミナ粒子の合計断面積が前記内層部の断面の全面積に対して20%以上である請求項1記載のガラスセラミックス基板。
- [請求項3] 第1の熱膨張係数を持つ内層部と、
前記第1の熱膨張係数より小さな第2の熱膨張係数を持つ表層部とを有し、
前記内層部は第1のガラスマトリックスと平均アスペクト比が3以上の扁平状アルミナ粒子とを含有するガラスセラミックス基板。
- [請求項4] 前記扁平状アルミナ粒子は平均厚さが0.3 μm 以上、平均長径が8 μm 以下かつ平均アスペクト比が3～18である請求項3記載のガラスセラミックス基板。
- [請求項5] 前記表層部は第2のガラスマトリックスを含有している請求項1～4いずれか記載のガラスセラミックス基板。
- [請求項6] 前記表層部は、さらに不定形セラミックス粉末を含有している請求項5に記載のガラスセラミックス基板。

- [請求項7] 前記ガラスセラミックス基板の結晶化度が25%以下であり、前記第1のガラスマトリックスの結晶化度が25%以下である請求項1～6いずれか記載のガラスセラミックス基板。
- [請求項8] 前記表層部の厚みが100 μ m以下である請求項1～7のいずれか1項に記載のガラスセラミックス基板。
- [請求項9] 前記第1のガラスマトリックスを構成するガラスは、 Al_2O_3 成分を含み、酸化物換算のモル百分率で Al_2O_3 を除く組成を100%としたときに、CaOを10%以上含む $SiO_2-B_2O_3-CaO$ 系ガラスである請求項1～8のいずれか1項に記載のガラスセラミックス基板。
- [請求項10] 前記第1のガラスマトリックスを構成するガラスは、酸化物換算のモル百分率で Al_2O_3 を除く組成を100%としたときの、 SiO_2 、 B_2O_3 およびCaOの合計含有量が75%以上である請求項9のガラスセラミックス基板。
- [請求項11] 3点曲げ強度が500 MPa以上である請求項1～10のいずれか1項に記載のガラスセラミックス基板。
- [請求項12] 請求項1～11のいずれか1項に記載のガラスセラミックス基板を用いた携帯型電子機器用筐体。

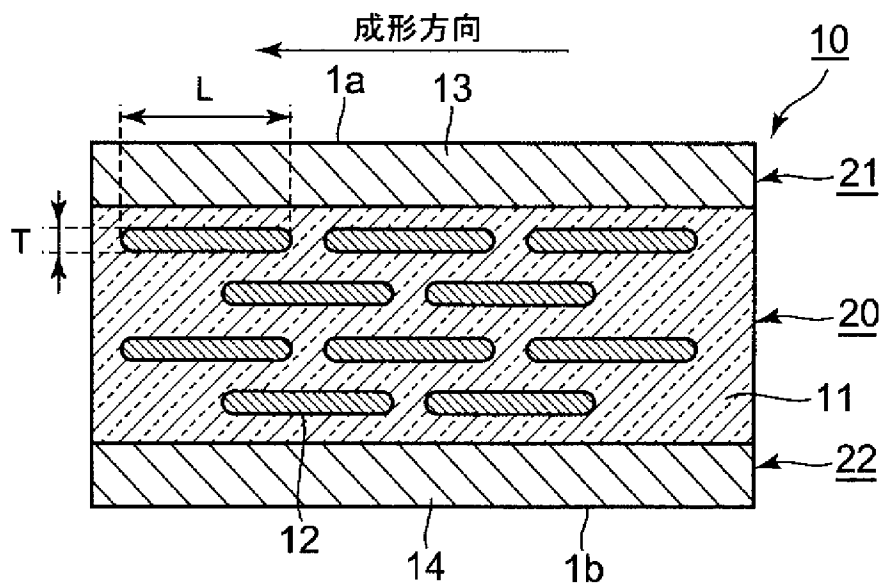
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/080106

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B35/195(2006.01) i, H05K1/03(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)

C04B35/195, H05K1/03

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
Y	JP 4957723 B2 (Murata Mfg. Co., Ltd.), 30 March 2012 (30.03.2012), claims; paragraphs [0055], [0056]; table 3, sample no.20 & US 2009/0011249 A1 & EP 2026642 A1 & WO 2007/142112 A1 & CN 101416570 A & KR 10-2008-0098528 A	1-12
Y	JP 2002-111210 A (Kyocera Corp.), 12 April 2002 (12.04.2002), claims 1 to 12; paragraphs [0001], [0008], [0033], [0043] to [0054] (Family: none)	1-12

☒ 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, 2014 (21.01.14)

Date of mailing of the international search report
04 February, 2014 (04.02.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/080106

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 3-131517 A (Atochem), 05 June 1991 (05.06.1991), claim 1; page 4, upper left column to lower right column & US 5296085 A & EP 425325 A1 & DE 69005077 T & FR 2652075 A & NO 903690 A & AU 6269790 A & ES 2060108 T & DD 295885 A & DK 425325 T & IL 95719 A & AT 98304 T & CA 2025037 A & IL 95719 D & KR 10-1995-0003419 B & CN 1050366 A & NO 903690 A0	2, 4
Y	JP 2011-246330 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 08 December 2011 (08.12.2011), claims 1 to 6; paragraphs [0029] to [0049], [0054], [0066] (Family: none)	7
Y	JP 2011-527105 A (Corning Inc.), 20 October 2011 (20.10.2011), claim 1 & US 2011/0092353 A1 & EP 2323955 A & WO 2010/002477 A1 & KR 10-2011-0026508 A & CN 102089252 A	12
E,X	WO 2013/133300 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 12 September 2013 (12.09.2013), claims (Family: none)	1-12
A	WO 2011/096126 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 11 August 2011 (11.08.2011), claims; paragraph [0025] & US 2012/0300479 A1 & EP 2533311 A1 & CN 102714259 A & KR 10-2012-0123023 A	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C04B35/195 (2006.01) i, H05K1/03 (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. C04B35/195, H05K1/03

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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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
Y	JP 4957723 B2 (株式会社村田製作所) 2012.03.30, 特許請求の範囲, 【0055】, 【0056】, 表3 試料番号20 & US 2009/0011249 A1 & EP 2026642 A1 & WO 2007/142112 A1 & CN 101416570 A & KR 10-2008-0098528 A	1 - 1 2
Y	JP 2002-111210 A (京セラ株式会社) 2002.04.12, 請求項1 ~ 1 2, 【0001】, 【0008】, 【0033】, 【0043】 ~ 【0054】 (ファミリーなし)	1 - 1 2

☒ 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 4

国際調査報告の発送日

0 4 . 0 2 . 2 0 1 4

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 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
Y	JP 3-131517 A (アトケム) 1991. 06. 05, 請求項 1, 第 4 頁左上欄～右下欄 & US 5296085 A & EP 425325 A1 & DE 69005077 T & FR 2652075 A & NO 903690 A & AU 6269790 A & ES 2060108 T & DD 295885 A & DK 425325 T & IL 95719 A & AT 98304 T & CA 2025037 A & IL 95719 D & KR 10-1995-0003419 B & CN 1050366 A & NO 903690 A0	2, 4
Y	JP 2011-246330 A (旭硝子株式会社) 2011. 12. 08, 請求項 1 ～ 6, 【0029】～【0049】, 【0054】, 【0066】 (ファミリーなし)	7
Y	JP 2011-527105 A (コーニング インコーポレイテッド) 2011. 10. 20, 請求項 1 & US 2011/0092353 A1 & EP 2323955 A & WO 2010/002477 A1 & KR 10-2011-0026508 A & CN 102089252 A	1 2
E, X	WO 2013/133300 A1 (旭硝子株式会社) 2013. 09. 12, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 – 1 2
A	WO 2011/096126 A1 (旭硝子株式会社) 2011. 08. 11, 特許請求の範囲, 【0025】 & US 2012/0300479 A1 & EP 2533311 A1 & CN 102714259 A & KR 10-2012-0123023 A	1 – 1 2