(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 114208028 A
(43)申请公布日 2022.03.18

(21)申请号 202080056557.0
(22)申请日 2020.05.14
(30)优先权数据
2019-175977 2019.09.26 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.02.09
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/019308 2020.05.14
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/059581 JA 2021.04.01
(71)申请人 株式会社村田制作所
地址 日本京都府
(72)发明人 尾岛茂夫 后正纪
(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
代理人 郜琳琳
(51)Int.Cl.
H03H 3/02(2006.01)
H03H 9/19(2006.01)

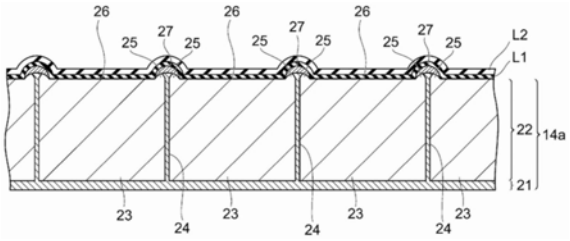
权利要求书2页 说明书11页 附图10页

(54)发明名称

压电振子及其制造方法

(57)摘要

本发明提供一种压电振子及其制造方法。压电振子(1)具备:压电振动元件(10),具有压电片(11)和一对电极(14a、14b),上述一对电极(14a、14b)包含夹着压电片(11)相互对置的各电极;以及保持器,收纳压电振动元件(10),在一对电极(14a、14b)中的至少一个电极的上方设置有树脂层(L2),在电极与树脂层(L2)之间设置有防水层(L1),防水层(L1)的透湿性低于树脂层(L2)的透湿性。



CN 114208028 A

1.一种压电振子,具备:

压电振动元件,具有压电片和一对电极,上述一对电极包含夹着上述压电片相互对置的各电极;以及

保持器,收纳上述压电振动元件,

在上述一对电极中的至少一个电极的上方设置有树脂层,在上述电极与上述树脂层之间设置有防水层,上述防水层的透湿性低于上述树脂层的透湿性。

2.根据权利要求1所述的压电振子,其中,

还具备一对导电性保持部件,上述一对导电性保持部件将上述压电振动元件保持于上述保持器,

上述一对导电性保持部件具有与构成上述防水层的材料相同的材料。

3.根据权利要求1或2所述的压电振子,其中,

构成上述防水层的材料包含有机硅树脂。

4.根据权利要求1～3中任一项所述的压电振子,其中,

上述保持器具有:基座部件、在与上述基座部件之间形成收纳上述压电振动元件的内部空间的盖部件、以及接合上述基座部件与上述盖部件的接合部件。

5.根据权利要求4所述的压电振子,其中,

上述接合部件由树脂材料构成。

6.根据权利要求4或5所述的压电振子,其中,

上述接合部件具有与构成上述树脂层的材料相同的材料。

7.根据权利要求6所述的压电振子,其中,

构成上述树脂层的材料包含环氧树脂或聚酰亚胺树脂。

8.根据权利要求1～7中任一项所述的压电振子,其中,

上述一对电极中的至少一个电极具有第一层和第二层,其中,上述第一层包含金,上述第二层设置于上述压电片与上述第一层之间且包含铬,

上述防水层设置于上述第一层中的包含金晶界的区域。

9.根据权利要求1～8中任一项所述的压电振子,其中,

上述一对电极中的至少一个电极具有激励电极,

上述防水层覆盖上述激励电极的表面。

10.根据权利要求1～9中任一项所述的压电振子,其中,

上述压电振动元件是石英振动元件。

11.一种压电振子的制造方法,具备:

准备压电片的工序;

设置一对电极的工序,其中,上述一对电极包含夹着上述压电片相互对置的各电极;

使用导电性保持部件将压电振动元件搭载于基座部件的工序;

去除上述各电极中的与上述基座部件相反侧的电极的一部分来调整上述压电振动元件的频率的工序;

对上述各电极进行退火,并且使上述导电性保持部件的一部分飞散并沉积于上述各电极的表面的工序;以及

使用接合部件将盖部件接合于上述基座部件,并且使上述接合部件的一部分飞散并沉

积在防水层上的工序。

压电振子及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及压电振子及其制造方法。

背景技术

[0002] 压电振子在移动通信终端、通信基站、家电等各种电子设备中用于定时设备、传感器、振荡器等用途。例如，压电振子包括：压电振动元件，具有利用压电效应将电振动转换为机械振动的机械振动部；保持器，收纳该压电振动元件；以及导电性保持部件，将压电振动元件与保持器电连接。导电性保持部件例如是以有机硅树脂为主要成分的导电性粘合剂的固化物。

[0003] 在专利文献1中，公开了一种方法，通过使硅分子化学吸附于在压电基板的表层以铬为基底膜形成金膜而成的激励电极的整个面，而形成单分子膜，来防止从有机硅系粘合剂蒸发的硅氧烷成分附着于激励电极的整个面，抑制压电振子的频率变动。

[0004] 专利文献1：日本特开2006－217253号公报

[0005] 然而，在专利文献1所记载的方法中，在压电振子的制造过程中基底膜的铬扩散而从金粒子的晶界隆起，而存在因从单分子膜露出的铬氧化或者羟基化而频率变动的情况。

发明内容

[0006] 本发明是鉴于这样的情况而完成的，本发明的目的在于提供提高了频率稳定性的压电振子及其制造方法。

[0007] 本发明的一个方式的压电振子具备：压电振动元件，具有压电片和一对电极，上述一对电极包含夹着压电片相互对置的各电极；以及保持器，收纳压电振动元件，在一对电极中的至少一个电极的上方设置有树脂层，在电极与树脂层之间设置有防水层，上述防水层的透湿性低于树脂层的透湿性。

[0008] 本发明的另一方式的压电振子的制造方法具备：准备压电片的工序；设置一对电极的工序，上述一对电极包含夹着压电片相互对置的各电极；使用导电性保持部件将压电振动元件搭载于基座部件的工序；去除各电极中的与基座部件相反侧的电极的一部分来调整压电振动元件的频率的工序；对各电极进行退火，并且使导电性保持部件的一部分飞散并沉积于各电极的表面的工序；以及使用接合部件将盖部件接合于基座部件，并且使接合部件的一部分飞散并沉积在防水层上的工序。

[0009] 根据本发明，能够提供提高了频率稳定性的压电振子及其制造方法。

附图说明

[0010] 图1是示意性地示出第一实施方式的石英振子的结构的分解立体图。

[0011] 图2是示意性地示出第一实施方式的石英振子的结构的剖视图。

[0012] 图3是示意性地示出石英振动元件的电极的结构的剖视图。

[0013] 图4是示意性地示出第一激励电极的中央部的表面的结构的剖视图。

[0014] 图5是示意性地示出第一实施方式的石英振子的制造方法的流程图。

[0015] 图6是示意性地示出进行离子铣削前的第一激励电极的剖视图。

[0016] 图7是示意性地示出由离子铣削引起的第一激励电极的变化的剖视图。

[0017] 图8是示意性地示出由退火引起的导电性保持部件的变化的剖视图。

[0018] 图9是示意性地示出由退火引起的第一激励电极的变化的剖视图。

[0019] 图10是示意性地示出接合工序中的接合部件的变化的剖视图。

[0020] 图11是示意性地示出接合工序中的第一激励电极的变化的剖视图。

具体实施方式

[0021] 以下，参照附图对本发明的实施方式进行说明。各实施方式的附图为例示，各部的尺寸、形状是示意性的，并不应理解为将本申请发明的技术范围限定于该实施方式。

[0022] ＜第一实施方式＞

[0023] 参照图1和图2，对本发明的第一实施方式的石英振子1的结构进行说明。图1是示意性地示出第一实施方式的石英振子的结构的分解立体图。图2是示意性地示出第一实施方式的石英振子的结构的剖视图。

[0024] 在各个附图中，为了使各个附图相互的关系明确，帮助理解各部件的位置关系，为方便起见存在附加由X轴、Y’轴以及Z’轴构成的正交坐标系的情况。在各附图中，X轴、Y’轴以及Z’轴相互对应。X轴、Y’轴以及Z’轴分别与后述的石英片11的晶轴(Crystallographic Axes)对应。X轴对应于电气轴(极性轴)，Y轴对应于机械轴，Z轴对应于光学轴。Y’轴以及Z’轴分别是使Y轴和Z轴围绕X轴从Y轴向Z轴的方向旋转35度15分±1分30秒而成的轴。

[0025] 在以下的说明中，将平行于X轴的方向称为“X轴方向”，将平行于Y’轴的方向称为“Y’轴方向”，将平行于Z’轴的方向称为“Z’轴方向”。另外，将X轴、Y’轴以及Z’轴的箭头的前端方向称为“+(正)”，将与箭头相反的方向称为“－(负)”。此外，为方便起见，将+Y’轴方向设为上方，而将－Y’轴方向设为下方来进行说明，但并不限定石英振子1的上下的朝向。例如，在以下的说明中，将石英振动元件10中的+Y’轴方向侧设为上表面11A，并将－Y’轴方向侧设为下表面11B，但石英片11也可以配置为该上表面11A位于该下表面11B的铅垂下侧。

[0026] 石英振子1具备石英振动元件10、基座部件30、盖部件40以及接合部件50。石英振动元件10设置于基座部件30与盖部件40之间。基座部件30、盖部件40以及接合部件50构成用于收纳石英振动元件10的保持器。在图1和图2所示的例子中，基座部件30呈平板状，盖部件40在基座部件30侧具有收纳石英振动元件10的有底的开口部。而且，石英振动元件10搭载于基座部件30。此外，只要石英振动元件10中的至少被激励的部分收纳于保持器，基座部件30以及盖部件40的形状就不限定于上述形状。另外，石英振动元件10的保持方法也不限定于上述方法。例如，也可以基座部件30在盖部件40侧具有收纳石英振动元件10的有底的开口部。另外，基座部件30以及盖部件40也可以夹持石英振动元件10中的被激励的部分的周边部。

[0027] 首先，对石英振动元件10进行说明。

[0028] 石英振动元件10是通过压电效应使石英振动，来转换电能与机械能的元件。石英振动元件10具备薄片状的石英片11、构成一对激励电极的第一激励电极14a和第二激励电极14b、构成一对引出电极的第一引出电极15a和第二引出电极15b、以及构成一对连接电极

的第一连接电极16a和第二连接电极16b。

[0029] 石英片11具有相互对置的上表面11A以及下表面11B。上表面11A位于与和基座部件30对置的一侧的相反侧，即位于与后述的盖部件40的顶面部41对置的一侧。下表面11B位于与基座部件30对置的一侧。

[0030] 石英片11例如是AT切割型的石英片。AT切割型的石英片11形成为在由相互交叉的X轴、Y’轴以及Z’轴构成的正交坐标系中，与由X轴以及Z’轴确定的面平行的面(以下，称为“XZ’面”。对于由其他轴确定的面也相同。)为主面，与Y’轴平行的方向为厚度。例如，通过对石英基板(例如，石英晶元)进行蚀刻加工来形成AT切割型的石英片11，其中，该石英基板是通过对人工石英(Synthetic Quartz Crystal)的结晶体进行切断以及研磨加工而得到的。

[0031] 使用了AT切割型的石英片11的石英振动元件10在较宽的温度范围具有较高的频率稳定性。在AT切割型的石英振动元件10中，使用厚度切变振动模式(Thickness Shear Vibration Mode)作为主要振动。此外，AT切割型的石英片11中的Y’轴以及Z’轴的旋转角度也可以从35度15分在－5度以上且15度以下的范围内倾斜。石英片11的切割角度也可以应用AT切割以外的不同的切割。例如可以应用BT切割、GT切割、SC切割等。另外，石英振动元件也可以是使用了被称为Z板的切割角的石英片的音叉型石英振动元件。

[0032] AT切割型的石英片11为具有平行于X轴方向的长边延伸的长边方向、平行于Z’轴方向的短边延伸的短边方向、以及平行于Y’轴方向的厚度延伸的厚度方向的板状。在俯视上表面11A时，石英片11呈矩形状，具有位于中央且有助于激励的激励部17、以及与激励部17相邻的周边部18、19。激励部17以及周边部18、19分别遍及石英片11的沿着Z’轴方向的整个宽度形成为带状。周边部18位于激励部17的－X轴方向侧，周边部19位于激励部17的+X轴方向侧。

[0033] 此外，俯视上表面11A时的石英片11的平面形状并不限定于矩形状。石英片11的平面形状也可以为多边形状、或圆形状、或椭圆形状、或这些形状的组合。石英片11的平面形状也可以为音叉形状。换言之，石英片11也可以具有基部、以及从基部并行地延伸突出的振动臂部。出于抑制振动泄漏、应力传递的目的，也可以在石英片11形成狭缝。石英片11的激励部17以及周边部18、19的形状也不限定于遍及整个宽度的带状。例如，激励部的平面形状也可以是在Z’轴方向上也与周边部相邻的岛状，周边部的平面形状也可以形成为包围激励部的框状。

[0034] 石英片11是激励部17的厚度大于周边部18、19的厚度的所谓台面型结构。根据台面型结构的石英片11，能够抑制从激励部17的振动泄漏。石英片11是双面台面型结构，在上表面11A以及下表面11B两侧，激励部17从周边部18、19突出。激励部17与周边部18的边界、以及激励部17与周边部19的边界呈厚度连续地变化的锥形状，但也可以呈厚度的变化不连续的阶梯形状。该边界也可以是厚度的变化量连续地变化的凸面形状、或者厚度的变化量不连续地变化的斜面形状。此外，石英片11也可以是激励部17在上表面11A或者下表面11B中的一侧从周边部18、19突出的单面台面型结构。另外，石英片11也可以是激励部17的厚度小于周边部18、19的厚度的所谓反向台面型结构。

[0035] 第一激励电极14a和第二激励电极14b设置于激励部17。第一激励电极14a设置于石英片11的上表面11A侧，第二激励电极14b设置于石英片11的下表面11B侧。换言之，第一激励电极14a设置于石英片11的盖部件40侧的主面，第二激励电极14b设置于石英片11的基

座部件30侧的主面。第一激励电极14a和第二激励电极14b夹着石英片11相互对置。在俯视石英片11的上表面11A时，第一激励电极14a和第二激励电极14b分别呈矩形状，且配置为彼此的大致整体重叠。第一激励电极14a和第二激励电极14b分别遍及石英片11的沿着Z'轴方向的整个宽度形成为带状。构成一对电极的第一激励电极14a和第二激励电极14b分别相当于夹着石英片11相互对置的各电极。

[0036] 此外，俯视石英片11的上表面11A时的第一激励电极14a和第二激励电极14b的平面形状并不限定于矩形状。第一激励电极14a和第二激励电极14b的平面形状也可以是多边形状、或圆形状、或椭圆形状、或这些形状的组合。

[0037] 第一引出电极15a和第二引出电极15b设置于周边部18。第一引出电极15a设置于石英片11的上表面11A侧，第二引出电极15b设置于石英片11的下表面11B侧。第一引出电极15a电连接第一激励电极14a与第一连接电极16a。第二引出电极15b电连接第二激励电极14b与第二连接电极16b。例如，如图1所示，第一引出电极15a的一端在激励部17连接于第一激励电极14a，第一引出电极15a的另一端在周边部18连接于第一连接电极16a。另外，第二引出电极15b的一端在激励部17连接于第二激励电极14b，第二引出电极15b的另一端在周边部18连接于第二连接电极16b。以减少杂散电容为目的，优选在俯视石英片11的上表面11A时第一引出电极15a和第二引出电极15b相互远离。例如，从第二引出电极15b观察，第一引出电极15a设置于+Z'轴方向。

[0038] 第一连接电极16a和第二连接电极16b分别是用于将第一激励电极14a和第二激励电极14b电连接于基座部件30的电极，在周边部18设置于石英片11的下表面11B侧。第一连接电极16a设置于由石英片11的－X轴方向侧的端部与+Z'轴方向侧的端部形成的角部，第二连接电极16b设置于由石英片11的－X轴方向侧的端部和－Z'轴方向侧的端部形成的角部。

[0039] 接下来，对基座部件30进行说明。

[0040] 基座部件30将石英振动元件10保持为能够激励。基座部件30具备基体31，基体31具有相互对置的上表面31A以及下表面31B。上表面31A位于石英振动元件10以及盖部件40侧，相当于搭载石英振动元件10的搭载面。下表面31B例如相当于在将石英振子1安装于外部的电路基板时与该电路基板对置的安装面。基体31例如是绝缘性陶瓷(氧化铝)等的烧结件。从抑制热应力的产生的观点来看，优选基体31由耐热性材料构成。从抑制因热历程而施加于石英振动元件10的应力的观点来看，基体31也可以通过具有与石英片11接近的热膨胀率的材料来设置，例如也可以通过石英来设置。

[0041] 基座部件30具备构成一对电极焊盘的第一电极焊盘33a和第二电极焊盘33b。第一电极焊盘33a和第二电极焊盘33b设置于基体31的上表面31A。第一电极焊盘33a和第二电极焊盘33b是用于将石英振动元件10电连接于基座部件30的端子。从抑制由氧化引起的可靠性降低的观点来看，优选第一电极焊盘33a和第二电极焊盘33b各自的最表面含有金，进一步优选几乎仅由金构成。例如，第一电极焊盘33a和第二电极焊盘33b也可以是具有提高与基体31的紧贴性的基底层和包含金来抑制氧化的表面层的二层结构。

[0042] 基座部件30具备第一外部电极35a、第二外部电极35b、第三外部电极35c以及第四外部电极35d。第一外部电极35a～第四外部电极35d设置于基体31的下表面31B。第一外部电极35a和第二外部电极35b是用于电连接未图示的外部的基板和石英振子1的端子。第三

外部电极35c和第四外部电极35d是不输入输出电信号等的虚拟电极，但也可以是使盖部件40接地来提高盖部件20的电磁屏蔽功能的接地电极。此外，也可以省略第三外部电极35c和第四外部电极35d。

[0043] 在基座部件30的－X轴方向侧的端部，第一电极焊盘33a和第二电极焊盘33b沿着Z'轴方向排列。在基座部件30的－X轴方向侧的端部，第一外部电极35a和第二外部电极35b沿着Z'轴方向排列。在基座部件30的+X轴方向侧的端部，第三外部电极35c和第四外部电极35d沿着Z'轴方向排列。第一电极焊盘33a经由沿着Y'轴方向贯通基体31的第一贯通电极34a与第一外部电极35a电连接。第二电极焊盘33b经由沿着Y'轴方向贯通基体31的第二贯通电极34b与第二外部电极35b电连接。

[0044] 第一电极焊盘33a和第二电极焊盘33b也可以分别经由侧面电极与第一外部电极35a和第二外部电极35b电连接，其中，上述侧面电极设置于连结基体31的上表面31A和下表面31B的侧面。第一外部电极35a～第四外部电极35d也可以是在基体31的侧面设置为凹状的凹形结构电极。

[0045] 基座部件30具备构成一对导电性保持部件的第一导电性保持部件36a和第二导电性保持部件36b。第一导电性保持部件36a和第二导电性保持部件36b将石英振动元件10搭载于基座部件30，电连接石英振动元件10与基座部件30。第一导电性保持部件36a接合于第一电极焊盘33a和第一连接电极16a，将第一电极焊盘33a与第一连接电极16a电连接。第二导电性保持部件36b接合于第二电极焊盘33b与第二连接电极16b，将第二电极焊盘33b与第二连接电极16b电连接。第一导电性保持部件36a和第二导电性保持部件36b与基座部件30隔开间隔地保持石英振动元件10，使得激励部17能够激励。

[0046] 第一导电性保持部件36a和第二导电性保持部件36b是包含热固化性树脂、光固化性树脂等的导电性粘合剂的固化物，第一导电性保持部件36a和第二导电性保持部件36b的主要成分例如为有机硅树脂。第一导电性保持部件36a和第二导电性保持部件36b包含导电性粒子，作为该导电性粒子，例如可使用包含银(Ag)的金属粒子。第一导电性保持部件36a将第一电极焊盘33a与第一连接电极16a粘合，第二导电性保持部件36b将第二电极焊盘33b与第二连接电极16b粘合。

[0047] 第一导电性保持部件36a和第二导电性保持部件36b的主要成分只要是固化性树脂，则并不限定于有机硅树脂，例如也可以是环氧树脂、丙烯酸树脂等。另外，对第一导电性保持部件36a和第二导电性保持部件36b赋予导电性并不限定于基于银粒子，也可以基于其他金属、导电性陶瓷、导电性有机材料等。第一导电性保持部件36a和第二导电性保持部件36b的主要成分也可以是导电性高分子。

[0048] 在第一导电性保持部件36a和第二导电性保持部件36b的树脂组成物中也可以含有任意的添加剂。添加剂例如是以提高导电性粘合剂的作业性、保存性等为目的的增粘剂、填充剂、增稠剂、增敏剂、抗老化剂、消泡剂等。另外，也可以添加以增加固化物的强度为目的或者以保持基座部件30与石英振动元件10的间隔为目的的填料。

[0049] 接下来，对盖部件40进行说明。

[0050] 盖部件40接合于基座部件30，在与基座部件30之间形成收纳石英振动元件10的内部空间49。对于盖部件40的材质并不特别限定，例如由金属等导电材料构成。通过利用导电材料构成盖部件40，对盖部件40赋予降低电磁波向内部空间49的出入的电磁屏蔽功能。

[0051] 盖部件40具有顶面部41和侧壁部42，其中，顶面部41为平板状，侧壁部42连接于顶面部41的外边缘并且在相对于顶面部41的主面交叉的方向上延伸。从主面的法线方向俯视时的顶面部41的平面形状例如为矩形状。顶面部41将石英振动元件10夹在中间地与基座部件30对置，侧壁部42在与XZ'面平行的方向上包围在石英振动元件10的周围。侧壁部42的前端在比石英振动元件10靠基座部件30侧延伸成框状。

[0052] 盖部件40也可以通过陶瓷材料、半导体材料、树脂材料等设置。另外，顶面部41的平面形状也可以为多边形状、圆形状、椭圆形状以及这些形状的组合。

[0053] 接下来，对接合部件50进行说明。

[0054] 接合部件50遍及基座部件30以及盖部件40的各整周来设置，呈矩形的框状。在俯视基座部件30的上表面31A时，第一电极焊盘33a和第二电极焊盘33b配置于接合部件50的内侧，接合部件50设置为包围石英振动元件10。接合部件50接合盖部件40的侧壁部42的前端与基座部件30的基体31的上表面31A，密封内部空间49。接合部件50由树脂材料构成。接合部件50优选阻气性较高，进一步优选透湿性较低。这样的接合部件50例如是以环氧树脂为主要成分的粘合剂的固化物。构成接合部件50的树脂系粘合剂例如也可以包含聚酰亚胺树脂、乙烯基化合物、丙烯酸化合物、尿烷化合物、硅酮化合物等。

[0055] 此外，接合部件50不限定于在周向上连续的框状，也可以在周向上不连续地设置。接合部件50也可以由包含水玻璃等的硅系粘合剂的固化物、包含水泥等的钙系粘合剂的固化物、Au－Sn合金系的金属焊料等来设置。在通过金属焊料设置接合部件50的情况下，也可以以提高基座部件30与接合部件50的紧贴性为目的，在基座部件30设置金属化层。接合部件50也可以具备树脂系粘合剂的固化物、和透湿性比树脂系粘合剂的固化物低的涂层。

[0056] 接下来，参照图3和图4对石英振动元件10的电极及其表面的结构更详细地进行说明。图3是示意性地示出石英振动元件的电极的结构的剖视图。图4是示意性地示出第一激励电极的中央部的表面的结构的俯视图。

[0057] 石英振动元件10具备一对电极。在图3所示的例子中，一对电极中的一个电极包含第一激励电极14a、第一引出电极15a以及第一连接电极16a，一对电极中的另一个电极包含第二激励电极14b、第二引出电极15b以及第二连接电极16b。由第一激励电极14a、第一引出电极15a以及第一连接电极16a构成的一组电极相互连续地形成。在该情况下，该一组电极也可以一体地形成。由第二激励电极14b、第二引出电极15b以及第二连接电极16b构成的一组电极也同样地相互连续地形成，也可以一体地形成。在本实施方式中，石英振动元件10的一对电极具有基底层21以及表面层22。

[0058] 基底层21与石英片11接触，设置于石英片11与表面层22之间。通过与石英片11的紧贴性高于表面层22的材料的材料设置基底层21。在本实施方式中，基底层21作为主要成分包含铬(Cr)。基底层21例如是通过溅射法成膜在石英片11的表面的Cr膜。基底层21相当于第一激励电极14a和第二激励电极14b的第一层。此外，基底层21的主要成分只要与硅氧化物的亲和性较高，则不限定于Cr，也可以为镍(Ni)等。

[0059] 表面层22设置于基底层21中的与石英振动元件10相反侧。例如，表面层22的厚度大于基底层21的厚度。通过化学稳定性比基底层21的材料高的材料来设置表面层22。在本实施方式中，表面层22作为主要成分包含金(Au)。表面层22例如是通过溅射法成膜在基底层21的表面的Au膜。在本实施方式中，第一激励电极14a的表面层22的厚度大于第二激励电

极14b的表面层22的厚度。另外，也可以在通过后述的用于频率调整的离子铣削去除第一激励电极14a的表面层22的一部分时，将XZ'面的中央部比周边削得更深。即，第一激励电极14a的表面也可以在XZ'面中的中央部形成凹状。此外，通过拓宽离子铣削的范围，第一激励电极14a的表面层22的厚度也可以大致均匀。

[0060] 在这里，若如专利文献1中记载的那样在激励电极的表面层形成了氧化铬膜，则由于氧化不会进一步进行，因此频率不应变动。然而，实际上，若之后经过加热工序，则频率变动。因此，发明人着眼于存在于第一激励电极14a的表面层22的表面的铬化合物。当通过FE－SEM(Field Emission－Scanning Electron Microscope)对表面层22的表面进行图像解析时，如图4所示，在表面层22的表面，由金构成的多个晶粒23的表面部26分别露出，铬化合物27以网眼形状包围在表面部26周围。

[0061] 更详细而言，表面层22是多个晶粒23集合而成的多晶体。多个晶粒23中的每个晶粒23的晶界24成为从基底层21扩散的铬的扩散路径。多个晶粒23分别具有位于晶界24的附近的界面部25、以及被界面部25包围的表面部26。在第一激励电极14a中，界面部25比表面部26隆起。另外，界面部25被铬化合物27覆盖。因此，如图4所示，第一激励电极14a的表面由网眼形状的铬化合物27和被铬化合物27包围的多个晶粒23的表面部26构成。此外，铬化合物27是基底层21的铬以表面层22的晶界为路径扩散并在表面层22的表面氧化而成的，是氧化铬或其水和物。

[0062] 发明人推测在之后的加热工序中频率变动的原因在于，从晶界24新扩散的铬将铬化合物27抬起，从界面部25附近露出的铬氧化。为了抑制铬化合物27的形成，优选阻碍铬与水分的接触。

[0063] 如图4所示，在第一激励电极14a的表面设置有防水层L1以及树脂层L2。树脂层L2捕获石英振动元件10的气氛中的水分，阻碍水分到达至第一激励电极14a。防水层L1阻碍水分从树脂层L2向第一激励电极14a的浸透。虽然省略图示，但在第二激励电极14b的表面也设置有防水层L1以及树脂层L2。此外，防水层L1以及树脂层L2设置于第一激励电极14a和第二激励电极14b中的至少一个激励电极的表面，优选设置于两个激励电极的表面。

[0064] 防水层L1设置于表面层22与树脂层L2之间，并与第一激励电极14a的表面接触。防水层L1的透湿性低于树脂层L2的透湿性。防水层L1例如通过疏水性的树脂材料来设置。构成防水层L1的材料例如包含有机硅树脂。防水层L1设置于包含晶界24的区域。换言之，防水层L1至少设置于界面部25的上方，覆盖铬化合物27。防水层L1优选覆盖第一激励电极14a的表面。换言之，防水层L1优选连续地覆盖构成第一激励电极14a的表面的表面部26以及铬化合物27。例如，表面部26上方的防水层L1的厚度大于铬化合物27上方的防水层L1的厚度。

[0065] 树脂层L2设置于表面层22的上方，与防水层L1的表面接触。树脂层L2例如由耐热性较高的树脂材料设置。构成树脂层L2的材料例如包含环氧树脂或聚酰亚胺树脂。树脂层L2的厚度大于防水层L1的厚度。

[0066] 接下来，参照图5～图11对石英振子1的制造方法进行说明。图5是示意性地示出第一实施方式的石英振子的制造方法的流程图。图6是示意性地示出进行离子铣削前的第一激励电极的剖视图。图7是示意性地示出由离子铣削引起的第一激励电极的变化的剖视图。图8是示意性地示出由退火引起的导电性保持部件的变化的剖视图。图9是示意性地示出由退火引起的第一激励电极的变化的剖视图。图10是示意性地示出接合工序中的接合部件的

变化的剖视图。图11是示意性地示出接合工序中的第一激励电极的变化的剖视图。

[0067] 首先，准备石英片(S10)。

[0068] 在本工序S10中，首先，从人工石英的结晶体切出石英基板，使得XZ'面成为主面。接下来，通过使用光刻工艺的湿式蚀刻去除石英基板的一部分，形成俯视XZ'面时的石英片11的轮廓。接下来，通过湿式蚀刻部分地去除石英片11的相当于周边部18、19的部分，使石英片11成型为双面台面型结构。此外，石英片11的形成方法、整形方法不限定于湿式蚀刻，例如也可以使用干式蚀刻来实施。石英片11也可以通过切割石英基板而单片化，也可以对单片化后的石英片11实施斜面加工。

[0069] 接下来，通过磁控溅射法等溅射法设置一对电极，该一对电极包含夹着石英片11相互对置的各电极。

[0070] 本工序具有进行预备加热的工序S20、设置基底层21的工序S30、以及设置表面层22的工序S40。

[0071] 在进行预备加热的工序S20中，在150℃以上且300℃以下对石英片11加热。若石英片11的温度低于150℃，则表面层22的晶粒23的平均粒径变小，铬的扩散容易进行。即使因后述的退火引起的晶粒生长，也不能够充分地使晶粒生长。若石英片11的温度高于300℃，则铬的扩散优于因晶粒生长对铬扩散的抑制，在激励电极的表面隆起的铬的量增大。

[0072] 此外，也可以省略进行预备加热的工序S20。在本实施方式中，防水层L1以及树脂层L2阻碍在电极表面隆起的铬与水分的结合。因此，即使不进行预备加热而设置基底层21以及表面层22，也能够充分地抑制石英振动元件10的激励部17的质量随时间的变化。

[0073] 对设置基底层21的工序S30以及设置表面层22的工序S40而言，通过溅射法，使用金属掩模进行图案成膜。在工序S30中，使用铬作为溅射靶材，使铬沉积在预备加热后的石英片11的表面，成膜电极图案的基底层21。基底层21的厚度例如为5nm。在工序S40中，使用金作为溅射靶材，使金沉积在基底层21的表面，成膜电极图案的表面层22。如图6所示，多个晶粒23从基底层21柱状生长。铬在晶界24以及晶粒23的表面扩散。此时，石英片11的上表面11A侧的表面层22的厚度例如为140nm。为了增大基于后述的离子铣削的频率的调整余量，表面层22设置为石英片11的上表面11A侧的厚度大于下表面11B侧的厚度。

[0074] 在设置基底层21的工序S30以及设置表面层22的工序S40是使用金属掩模的图案成膜的情况下，由于金属掩模的热容量较大，因此在实施工序S30或工序S40的成膜室中石英片11的温度难以上升。因此，进行预备加热的工序S20在成膜室的前室进行。

[0075] 此外，预备加热也可以在成膜室进行，也可以在基底层21以及表面层22的至少一方的成膜中、或基底层21的成膜与表面层22的成膜之间进行。在石英片11的表面设置电极的工序不限定于图案成膜。也可以在石英片11的表面的整体形成基底层21以及表面层22后，通过蚀刻去除基底层21以及表面层22的一部分，形成电极图案。基底层21以及表面层22的成膜方法不限定于溅射法，也可以从PVD(Physical Vapor Deposition:物理气相沉积)、CVD(Chemical Vapor Depositon:化学气相沉积)等各种气相生长法中适当地选择。另外，基底层21以及表面层22也可以通过印刷法、电镀法等气相生长法以外的成膜方法进行成膜。

[0076] 接下来，将石英振动元件搭载于基座部件(S50)。

[0077] 首先，在基座部件30的第一电极焊盘33a和第二电极焊盘33b上涂覆第一导电性保

持部件36a和第二导电性保持部件36b的材料亦即膏状的树脂组成物。接下来，在该树脂组成物上载置石英振动元件10，并使该树脂组成物固化来形成第一导电性保持部件36a和第二导电性保持部件36b。此外，第一导电性保持部件36a和第二导电性保持部件36b的树脂组成物也可以预先涂覆于石英振动元件10。

[0078] 接下来，进行离子铣削(S60)。

[0079] 如图7所示，对第一激励电极14a的表面的至少一部分照射离子束BM，去除表面层22的一部分。由此，使石英振动元件10的激励部17的质量变化，调整石英振动元件10的频率。即，工序S60相当于频率调整工序。具体而言，对第一激励电极14a和第二激励电极14b施加电压，一边监视频率一边去除第一激励电极14a的一部分，使频率逐渐高频化至目标频率。

[0080] 通过离子束BM去除金的去除速度比去除铬的去除速度大。因此，在工序S60的结束时刻，界面部25由于以晶界24为路径扩散的铬的影响而比表面部26隆起。

[0081] 接下来，进行退火(S70)。

[0082] 通过退火减少因离子铣削而在多个晶粒23中产生的晶格缺陷，多个晶粒23再结晶化。并且，再结晶化后的多个晶粒23通过晶粒生长，再次如图9所示，融合相邻的晶粒23。由此，多个晶粒23中的每个晶粒23的粒径增大，作为铬的扩散路径的晶界减少。

[0083] 在本工序S70中，对各电极进行退火，并且使导电性保持部件的一部分飞散而沉积于各电极的表面。如图8以及图9所示，从第一导电性保持部件36a飞散出的树脂粒子36p沉积于第一激励电极14a的表面，形成防水层L1。树脂粒子36p也从第二导电性保持部件36b飞散，也沉积于第二激励电极14b的表面。由于防水层L1由来自一对导电性保持部件36a、36b的树脂粒子36p形成，因此一对导电性保持部件36a、36b具有与构成防水层L1的材料相同的材料。防水层L1的厚度例如为几nm～10nm左右。为了得到良好的膜质及足够的膜厚度的防水层L1，优选不在真空中而在惰性气体中进行加热处理，且优选进行比简单的退火更高温且更长时间的加热处理。在本工序S70中，例如，在氮气氛中实施240℃且6小时的加热处理。

[0084] 接下来，将盖部件接合于基座部件(S80)。

[0085] 首先，在盖部件40的侧壁部42的前端涂覆作为接合部件50的材料的膏状的树脂组成物。接下来，用基座部件30与盖部件40夹住该树脂组成物，并使该树脂组成物固化而形成接合部件50。

[0086] 在本工序S80中，将盖部件40接合于基座部件30，并且使接合部件50的一部分飞散并沉积于防水层L1上。如图10和图11所示，从接合部件50飞散的树脂粒子50p沉积于形成于第一激励电极14a的表面的防水层L1的表面，形成树脂层L2。树脂粒子50p也沉积于形成于第二激励电极14b的表面的防水层L1的表面。由于树脂层L2由来自接合部件50的树脂粒子50p形成，因此接合部件50具有与构成树脂层L2的材料相同的材料。树脂层L2的厚度例如为几nm～50nm左右。

[0087] 此外，形成防水层L1的工序也可以与进行退火的工序分开实施。另外，形成树脂层L2的工序也可以与将盖部件40接合于基座部件30的工序分开实施。例如，也可以在基座部件30搭载石英振动元件10的工序S50前、或者工序S50与进行退火的工序S70之间实施。防水层L1以及树脂层L2各自的形成方法并不限定于使树脂粒子沉积的所谓干式工序。防水层L1以及树脂层L2也可以分别通过印刷等湿式工序来形成。

[0088] 以下，附记本发明的实施方式的一部分或全部，并对其效果进行说明。此外，本发明并不限定于以下的附记。

[0089] 根据本发明的一个方式，石英振子具备：石英振动元件，具有石英片和一对电极，该一对电极包含相互对置的各电极；以及保持器，收纳石英振动元件，在一对电极中的至少一个电极的上方设置有树脂层，在电极与树脂层之间设置有透湿性低于树脂层的防水层。

[0090] 由此，树脂层捕获石英振动元件的气氛中的水分阻碍水分到达至电极，防水层阻碍水分从树脂层向电极的浸透。因此，石英振动元件的激励部的质量变化是起因于树脂层的可逆的吸湿以及干燥的，能够阻碍由电极的氧化以及羟基化引起的不可逆的激励部的质量变化。因此，能够抑制频率随时间的变动。

[0091] 作为一方式，石英振子还具备一对导电性保持部件，该一对导电性保持部件将石英振动元件保持于保持器，一对导电性保持部件具有与构成防水层的材料相同的材料。

[0092] 由此，通过由来自导电性保持部件的材料形成防水层，能够同时形成导电性保持部件和防水层，能够使制造工序简单化。

[0093] 作为本实施方式的一个方式，构成防水层的材料包含有机硅树脂。

[0094] 由此，即使例如像由基底层的扩散引起的隆起那样电极表面变形，防水层也难以损伤，透湿性难以降低。

[0095] 作为一个方式，保持器具有基座部件、在与基座部件之间形成收纳石英振动元件的内部空间的盖部件、以及接合基座部件与盖部件的接合部件。

[0096] 另外，接合部件由树脂材料构成。

[0097] 若通过树脂材料密封保持器，与利用金属材料进行的密封相比，能够减少制造成本，但气密性降低。因此，在电极表面露出的铬因水蒸气的侵入而氧化并形成水和物，容易产生因电极的质量变化引起的频率的变动。但是，根据本实施方式，即使是利用树脂材料进行的密封，也能够抑制电极的质量变化，并能够抑制频率的变动。

[0098] 作为一个方式，接合部件具有与构成树脂层的材料相同的材料。

[0099] 由此，通过由来自接合部件的材料形成树脂层，能够同时形成接合部件和防水层，能够使制造工序简单化。

[0100] 作为一个方式，构成树脂层的材料包含环氧树脂或聚酰亚胺树脂。

[0101] 由此，通过由具有耐热性的树脂材料形成树脂层使干式工序的成膜速度低速化，能够使树脂层薄壁化。由此，能够抑制由树脂层的吸湿以及干燥引起的激励部的质量变化。另外，由于能够抑制安装石英振子时的回流焊等形成树脂层后的加热处理中的树脂层的损伤，所以能够抑制该加热处理时的防水层的损伤，并能够抑制耐湿性的降低。

[0102] 作为一个方式，一对电极中的至少一个电极具有包含金的第一层、以及设置于石英片与第一层之间且包含铬的第二层，防水层设置于第一层中的包含金的晶界的区域。

[0103] 由此，由于防水层覆盖成为铬的扩散路径的金的晶界，因此能够高效地阻碍铬的氧化以及羟基化。

[0104] 作为一个方式，一对电极中的至少一个电极具有激励电极，防水层覆盖激励电极的表面。

[0105] 由此，通过防水层覆盖激励电极的整个面，能够阻碍水分沿着激励电极与防水层的界面浸透。特别地，在激励电极的表面由金的晶粒的表面部和露出的铬构成的情况下，通

过防水层覆盖表面部，能够阻碍附着于表面部的水分沿着表面部与防水层的界面浸透并与铬接触。

[0106] 作为本发明的另一个方式，石英振子的制造方法具备：准备石英片的工序；设置一对电极的工序，其中，上述一对电极包含夹着石英片相互对置的各电极；使用导电性保持部件将石英振动元件搭载于基座部件的工序；去除各电极中的与基座部件相反侧的电极的一部分来调整压电振动元件的频率的工序；对各电极进行退火，并且使导电性保持部件的一部分飞散并沉积于各电极的表面的工序；以及使用接合部件将盖部件接合于基座部件，并且使接合部件的一部分飞散并沉积于防水层上的工序。

[0107] 本发明的实施方式并不限定于石英振子，也可以应用于压电振子。压电振子(Piezoelectric Resonator Unit)的一个例子是具备石英振动元件(Quartz Crystal Resonator)的石英振子(Quartz Crystal Resonator Unit)。石英振动元件利用石英片(Quartz Crystal Element)作为通过压电效应而被激励的压电片，但压电片也可以由压电单晶、压电陶瓷、压电薄膜、或者压电高分子膜等任意的压电材料形成。作为一个例子，压电单晶能够举出铌酸锂($LiNbO_3$)。同样地，压电陶瓷能够举出钛酸钡($BaTiO_3$)、钛酸铅($PbTiO_3$)、锆钛酸铅($Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$；PZT)、氮化铝(AlN)、铌酸锂($LiNbO_3$)、偏铌酸锂($LiNb_2O_6$)、钛酸铋($Bi_4Ti_3O_{12}$)、钽酸锂($LiTaO_3$)、四硼酸锂($Li_2B_4O_7$)、硅酸镓镧($La_3Ga_5SiO_{14}$)、或者五氧化钽(Ta_2O_5)等。压电薄膜能够举出通过溅射工艺等在石英或蓝宝石等基板上对上述的压电陶瓷进行成膜而成的结构。压电高分子膜能够举出聚乳酸(PLA)、或聚偏氟乙烯(PVDF)、或偏氟乙烯/三氟乙烯(VDF/TrFE)共聚物等。上述的各种压电材料也可以相互层叠使用，也可以层叠于其他部件。

[0108] 本发明的实施方式只要是定时设备、发声器、振荡器、载荷传感器等通过压电效应进行电能机械能转换的设备，就不特别地限定，而能够适当地应用。

[0109] 如以上说明的那样，根据本发明的一个方式，能够提供提高了频率稳定性的压电振子及其制造方法。

[0110] 此外，以上说明的实施方式是为了容易理解本发明的实施方式，并不是用于限定地解释本发明的结构。本发明能够在不脱离其主旨的情况下进行变更/改进，并且其等价物也包含于本发明。即，本领域技术人员对各实施方式施加了适当的设计变更的方式只要具备本发明的特征，也包含于本发明的范围内。例如，各实施方式所具备的各要素及其配置、材料、条件、形状、尺寸等并不限于例示的内容，也能够适当地变更。例如，本发明的振动元件和振子能够用于定时设备或载荷传感器。另外，各实施方式所具备的各要素只要在技术上可行就能够进行组合，且组合这些要素所得的结构只要包含本发明的特征也包含于本发明的范围内。

[0111] 附图标记说明

[0112] 1...石英振子；10...石英振动元件；11...石英片；14a、14b...激励电极；15a、15b...引出电极；16a、16b...连接电极；L1...防水层；L2...树脂层；21...基底层；22...表面层；23...晶粒；24...晶界；25...界面部；26...表面部；27...铬化合物；30...基座部件；40...盖部件；50...接合部件。

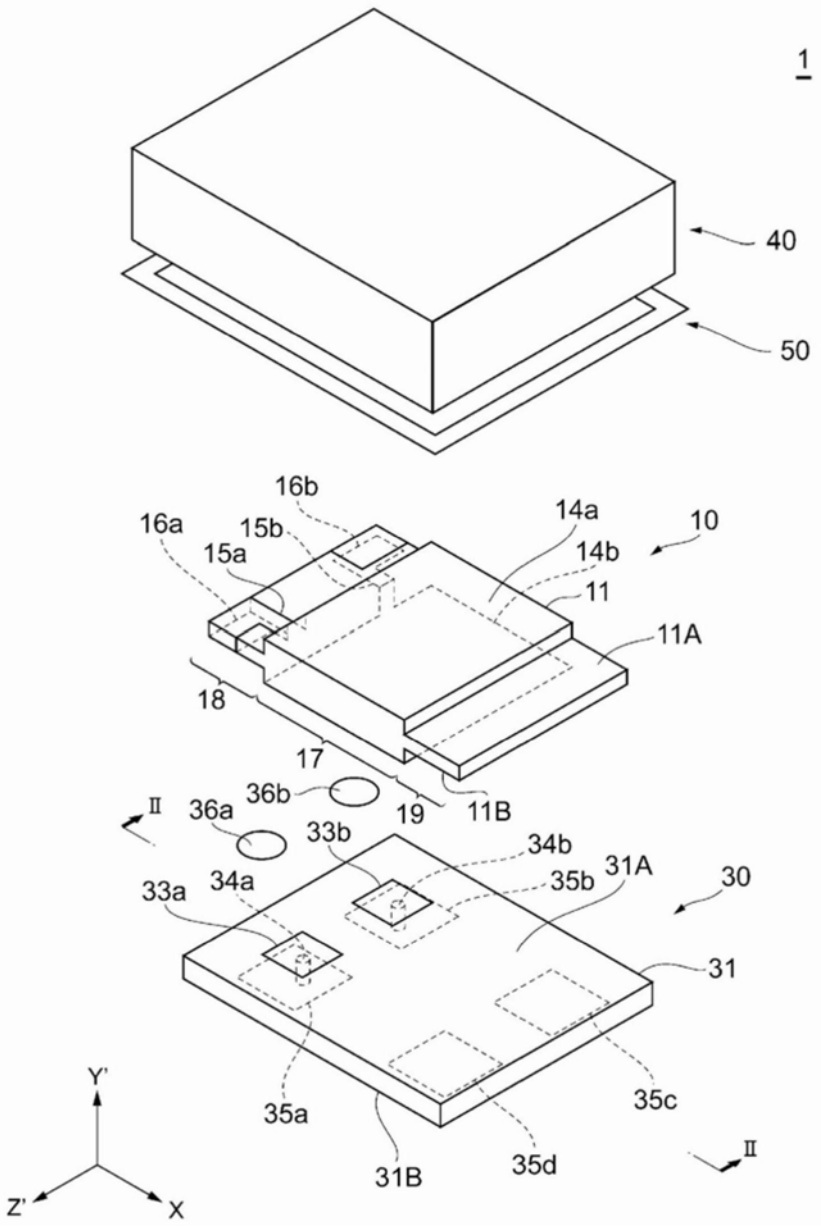

1
40
50
16b
16a
15b
15a
14a
14b
10
11
11A
18
17
19
11B
II
36a
36b
33b
34b
31A
30
33a
34a
35b
31
35a
35c
31B
35d
Y'
Z'
X

图1

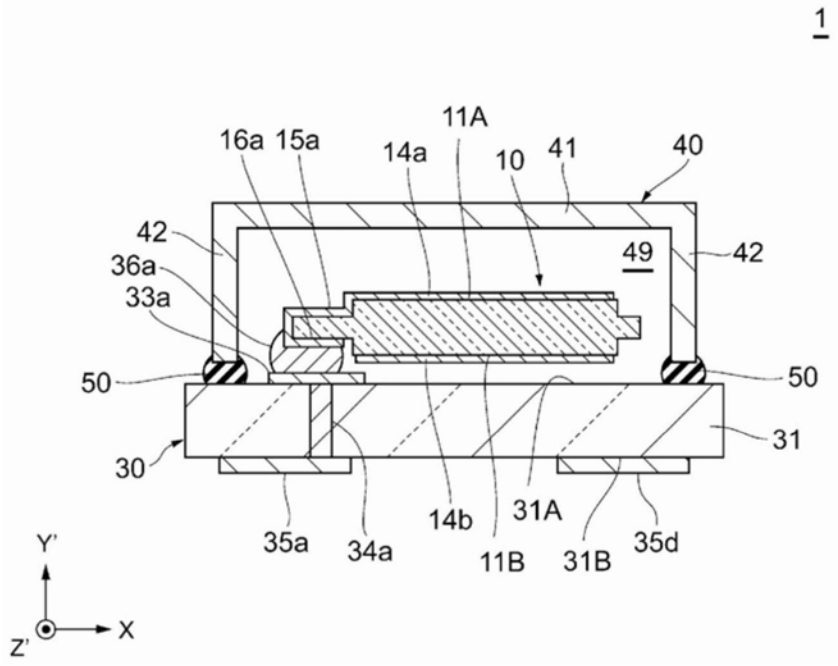

1
11A
16a
15a
14a
10
41
40
42
49
42
36a
33a
50
50
31
30
35a
34a
14b
31A
11B
31B
35d
Y'
X
Z'

图2

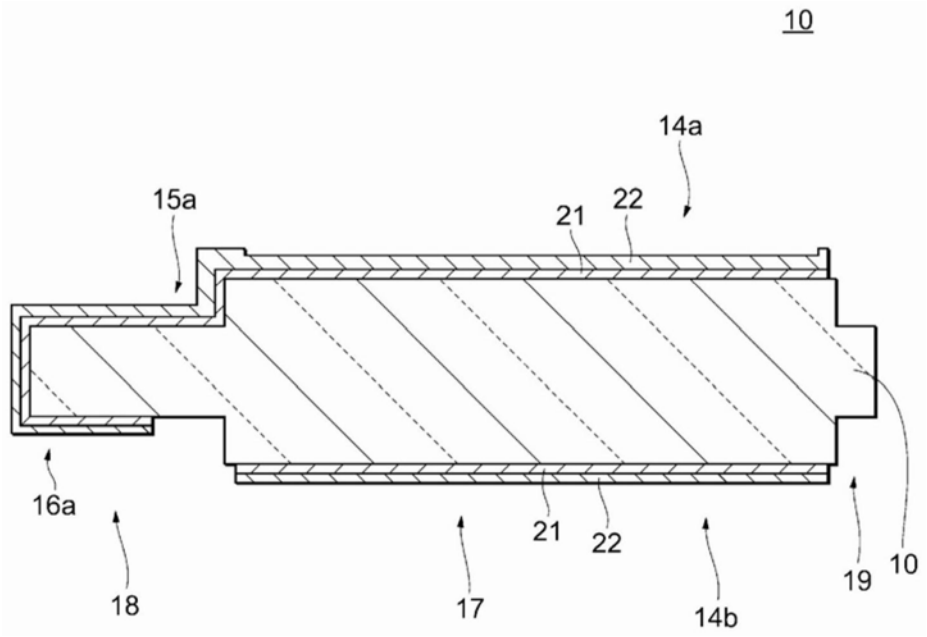

10
14a
15a
21
22
16a
18
17
21
22
14b
19
10

图3

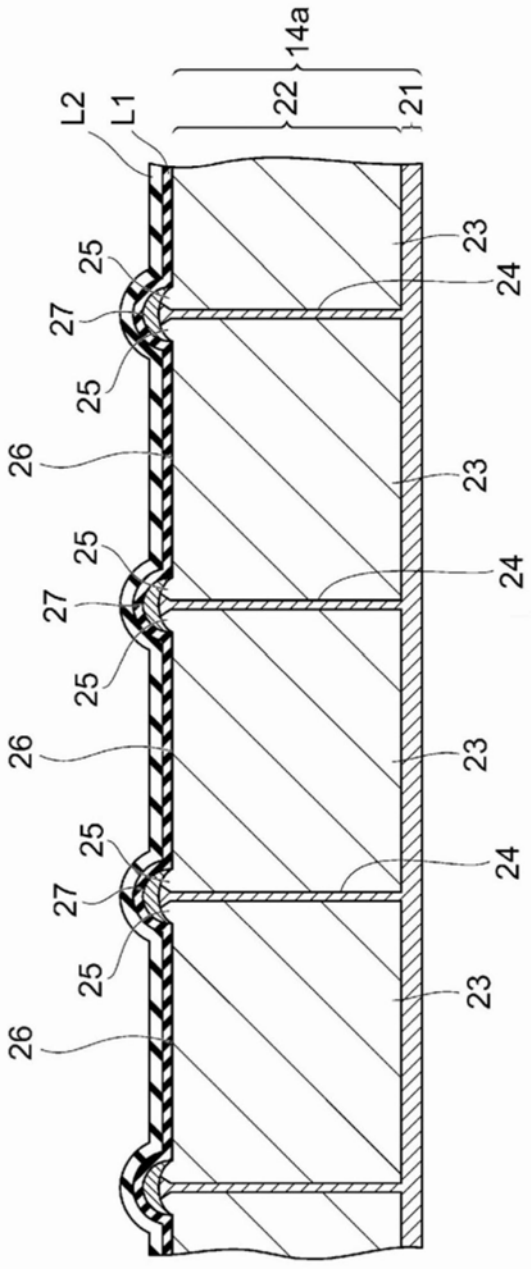


图4

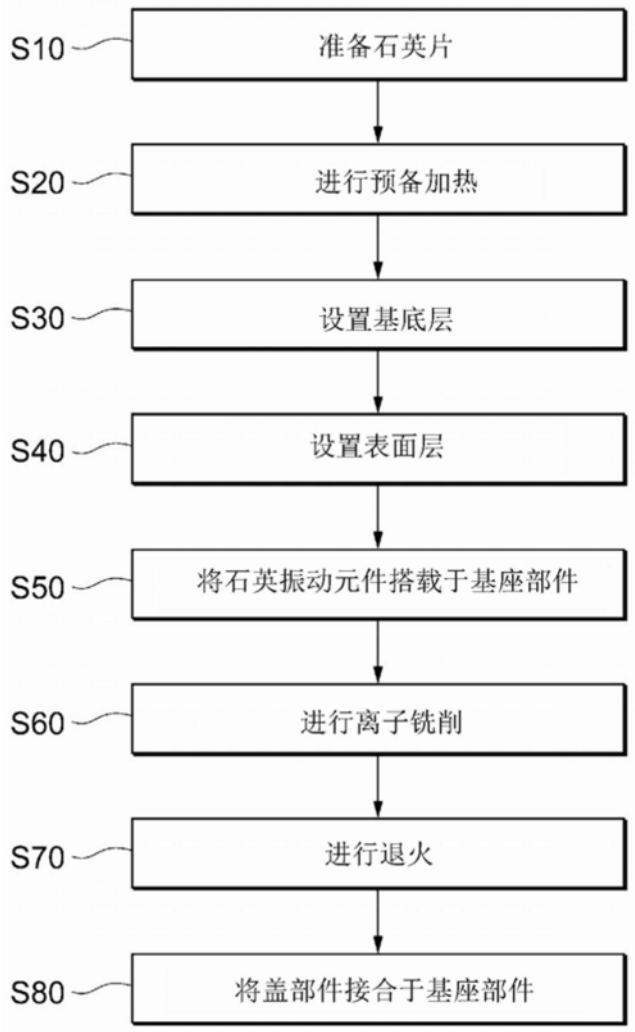

S10
准备石英片
S20
进行预备加热
S30
设置基底层
S40
设置表面层
S50
将石英振动元件搭载于基座部件
S60
进行离子铣削
S70
进行退火
S80
将盖部件接合于基座部件

图5

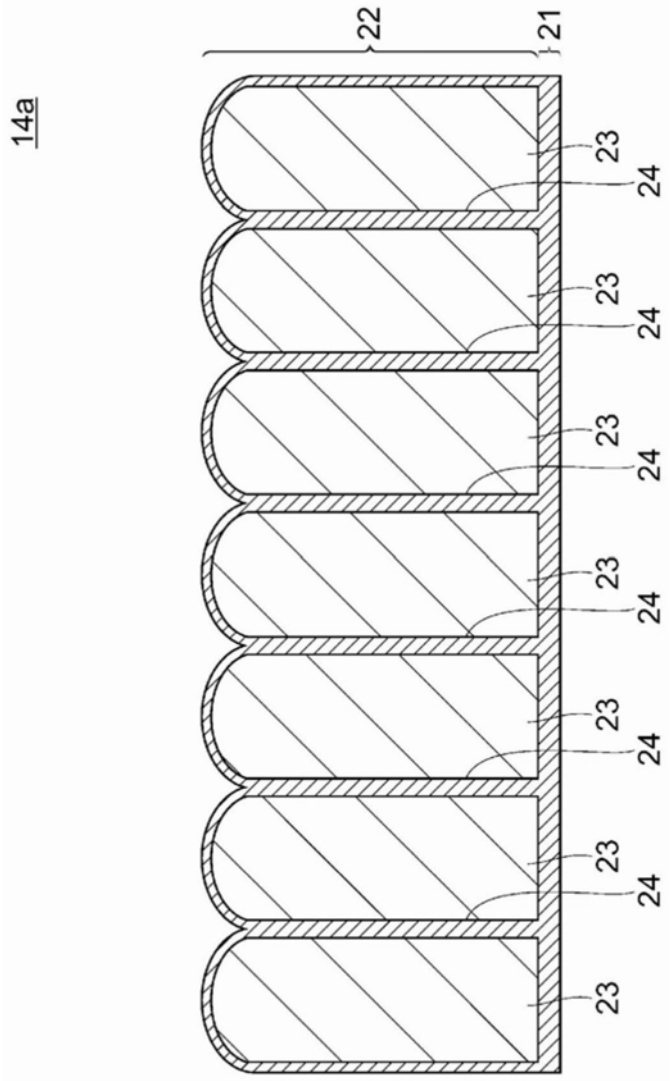


图6

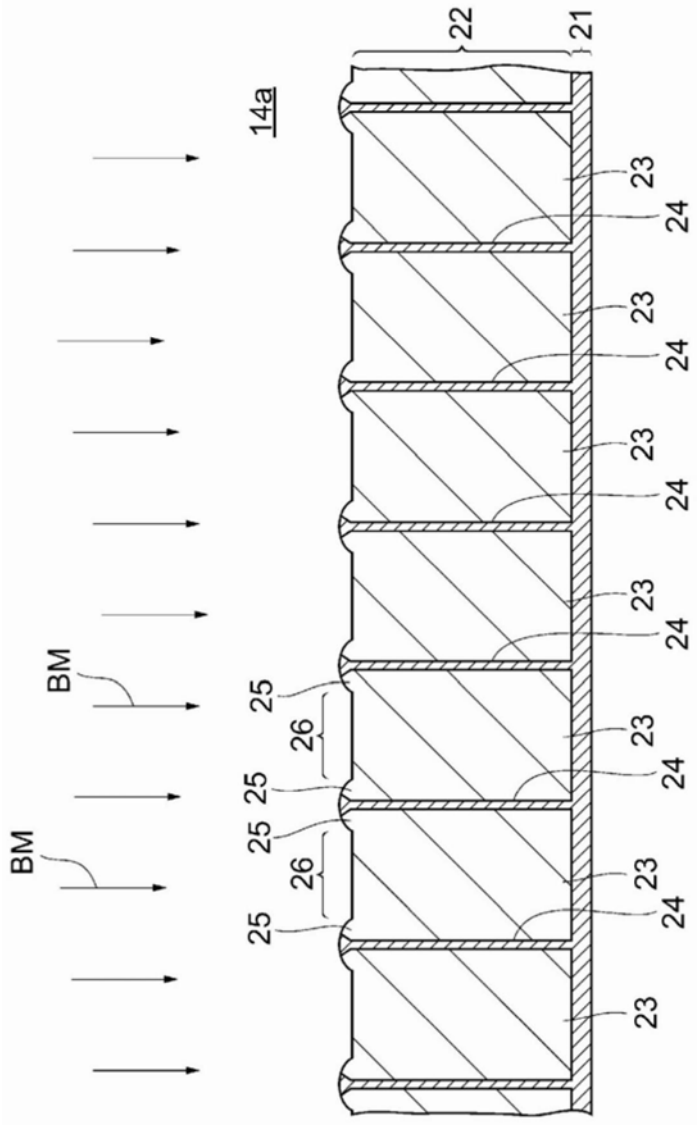


图7

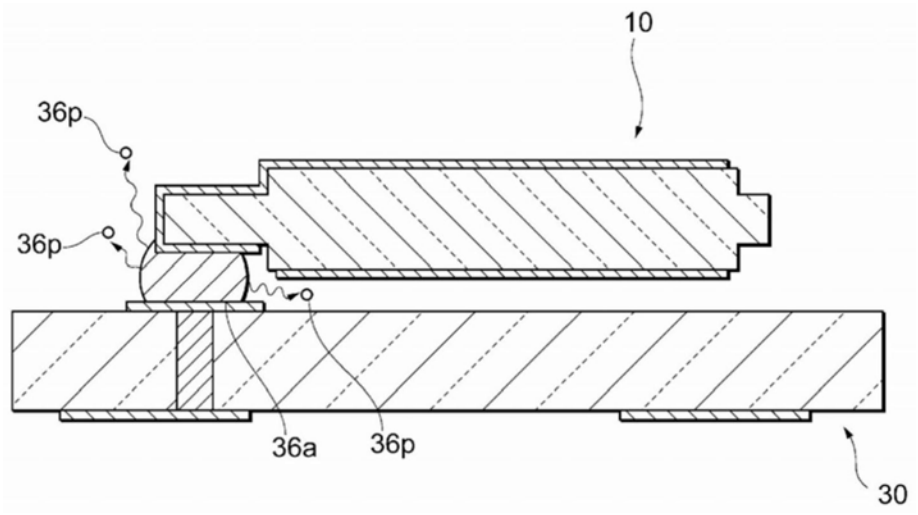


图8

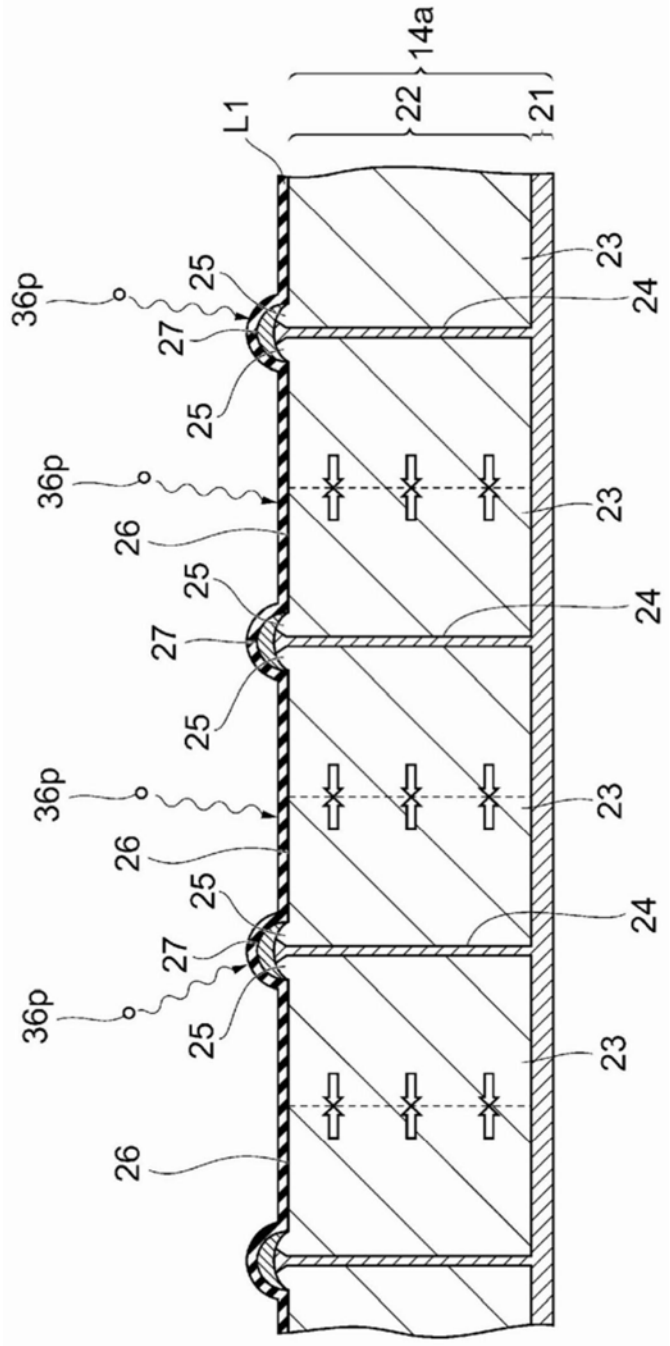


图9

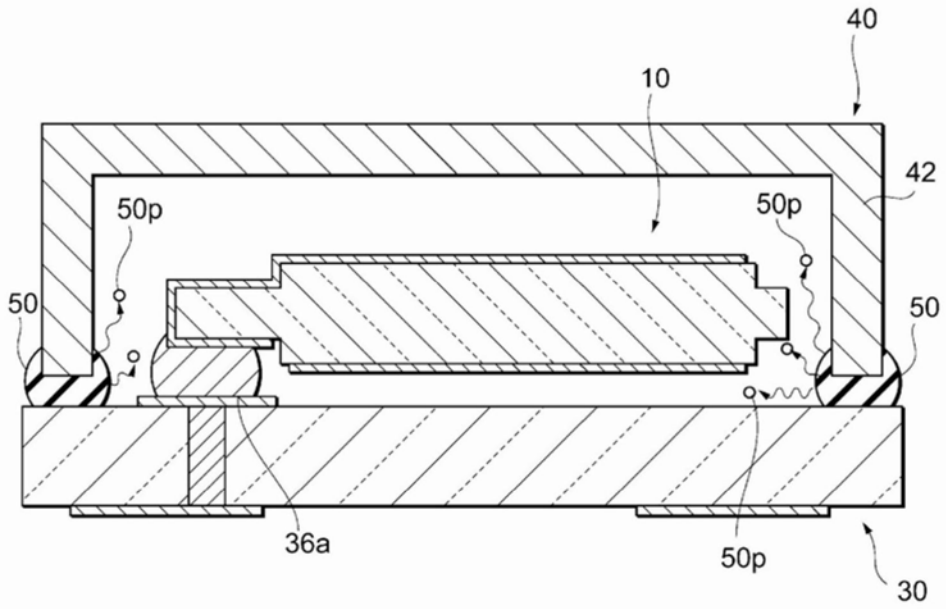


图10

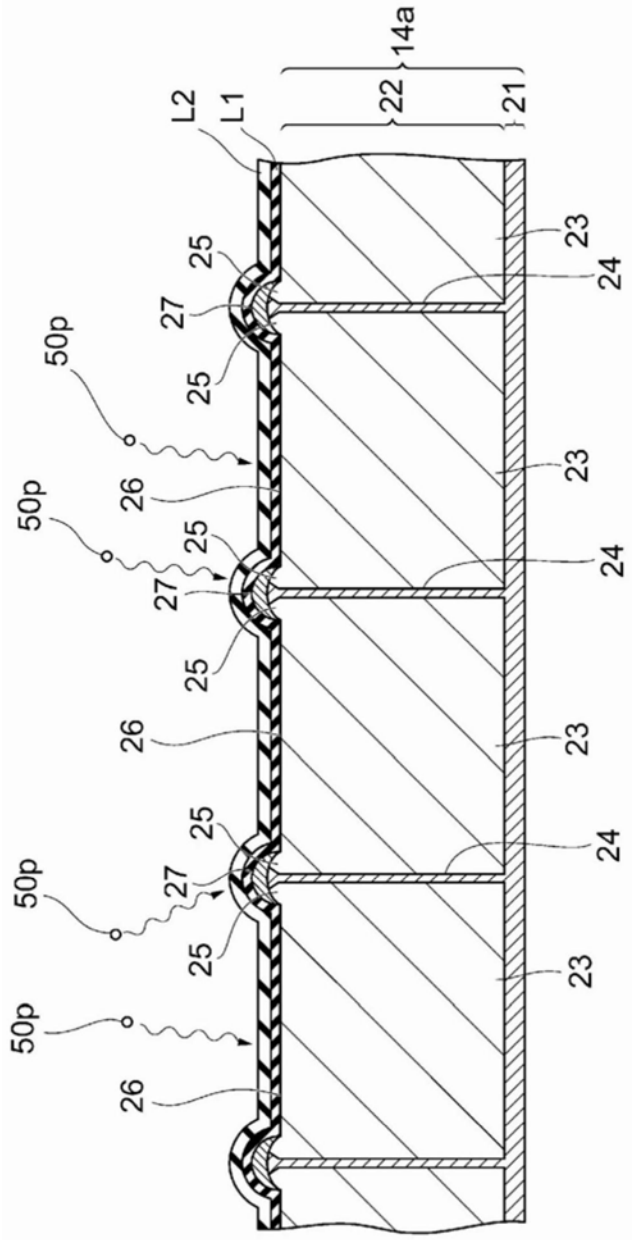


图11