

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：94145563

※申請日期：94.12.21

※IPC 分類：C04B 41/27, 41/29, 35/64

## 一、發明名稱：(中文/英文)

用於電子零件的燒成夾具

## 二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

1. 日本碍子股份有限公司 / NGK INSULATORS, LTD. / 日本碍子株式会社
2. NGK 阿德列克股份有限公司 / NGK ADREC CO., LTD. / エヌジーケイ・アドレック株式会社

代表人：(中文/英文)

1. 松下 雋 / Shun Matsushita
2. 白川 浩 / Hiroshi Shirakawa

住居所或營業所地址：(中文/英文)

1. 日本國愛知縣名古屋市瑞穂區須田町 2 番 56 號
2. 日本國岐阜縣可兒郡御嵩町美佐野 3040 番地

國籍：(中文/英文)

1. ~2. 日本 / Japan

## 三、發明人：(共 3 人)

姓名：(中文/英文)

1. 二本松 浩明 / HIROAKI NIHONMATSU
2. 堀田 啟之 / HIROYUKI HOTTA

I303626

3. 中西 泰久 / YASUHISA NAKANISHI

國 籍：(中文/英文)

1.~3. 日本 / Japan

#### 四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

日本、2004 年 12 月 28 日、特願 2004-380602

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係有關可以使產品電子零件之生產良品率良好，壽命長，並且可以低成本製得電子零件燒成夾具者。

### 【先前技術】

在功能性陶瓷的燒成中、其使用的電子零件用燒成夾具，爲了防止該燒成夾具中的成分與被燒成體發生反應，並爲了防止被燒成體中含有的成分由燒成夾具吸收而使被燒成體的特性發生劣化，對燒成夾具的表面盡可能使用緻密且反應性低的保護膜進行覆蓋。

燒成夾具的基材多使用  $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$  質的材料。這種基材不僅價格較低，而且由於抗熱衝擊能力高，使得燒成夾具的長壽命化爲可能，因此，廣泛用作爲電子零件用燒成夾具的基材。

但是，這種基材的最外表面即使被緻密的保護膜覆蓋，在反覆燒成的過程中，基材中的  $\text{SiO}_2$  成分也會穿過保護膜的組織，會存在於燒成夾具的表面。於是， $\text{SiO}_2$  成分會混入被燒成體中，從而對電子零件的特性產生影響。還有，對於氧化鋁質的燒成夾具， $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量越高，熱膨脹係數也就越大，抗熱衝擊能力下降，產生壽命變短的問題。

爲此，在特開平 10—158081 號公報中，公開了由在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量大於等於 65% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$  質基材表面，形成厚度爲  $300\ \mu\text{m}$  的氧化鋁熱噴鍍膜的保護膜，即使作爲燒成用夾具反覆加熱、冷卻，熱噴鍍層的剝離也少，並且耐用性提高。

另外，在特開平 11—263671 號公報中公開的燒成用夾具，作爲在耐熱性基材表面形成熱噴鍍保護膜的工具材料，由在基材表面形成氣孔率大於等於 12% 的中間層，進而在其表面形成氣孔率 7% 以下的緻密層，緩和了實際使用時在熱噴鍍保護膜產生的應

力，減少表面的緻密層剝離。

但是，在特開平 10—158081 號公報中，儘管可以防止熱噴鍍層從基材剝離，但在實際使用時，無法防止  $\text{SiO}_2$  成分等的擴散，因而產生被燒成體（例如電子零件）的特性變得不穩定，產品（燒成體）的良品率下降的問題。

還有，在特開平 11—263671 號公報中，由於中間層的氣孔率高，穿過緻密層（表層）的被燒成體中的成分（例如 Pb、Bi、Na、K、Mn、Ca 等）會穿過保護膜層滲透到基材，導致基材劣化，產生破裂、彎曲等不良現象，因此壽命變短，又由於緻密層（表層）的氣孔率低，所以在實際使用時無法緩和在緻密層（表層）產生的應力，因此存在夾具彎曲、熱噴鍍層剝離等壽命短的問題，以及被燒成體的有機物不能有效除去等問題。

### 【發明內容】

鑒於上述以往技術中的問題點，本發明的目的是，由降低中間層的氣孔率，可以防止穿過表層的被燒成體的成分（例如 Pb、Bi、Na、K、Mn、Ca）向基材滲透，從而可以提高燒成夾具的耐久性，同時由提高表層的氣孔率，可以緩和在表層產生的應力，因而可以防止夾具的彎曲、破裂以及塗層的剝離，可以穩定在燒成夾具上所承載的進行燒成的被燒成體（例如電子零件）的性能，提供可靠性優良的電子零件用燒成夾具。

爲了實現上述目的，本發明提供以下用於電子零件的燒成夾具：

1. 用於電子零件的燒成夾具，係陶瓷製成的基材的表面形成塗層的電子零件用燒成夾具，前述塗層由中間層和表層構成；中間層形成於前述基材的表面，由與被燒成體的反應性低的材質構成，且氣孔率 10% 以下；表層形成於前述中間層的表面，由與被燒成體的反應性低的材質構成，且氣孔率爲 20~70%。

2. 第 1 項所記載用於電子零件的燒成夾具，基材的主要

成分為從  $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$  質、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$ — $\text{MgO}$  質、 $\text{SiC}$ — $\text{Si}_3\text{N}_4$  質、 $\text{SiC}$ — $\text{Si}$  質、 $\text{SiC}$  質組成的組中選擇其中至少一種。

3. 第 1 項或第 2 項所記載用於電子零件的燒成夾具，中間層的主要成分由  $\text{Al}_2\text{O}_3$  質或者  $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$  質構成。

4. 第 1 項或第 2 項所記載用於電子零件的燒成夾具，中間層由氣體或者水中電漿熱噴鍍形成。

5. 第 1 項或第 2 項所記載用於電子零件的燒成夾具，表層的主要成分為從  $\text{ZrO}_2$  質、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  質、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  質、 $\text{MgO}$  質組成中選擇其中至少一種。

6. 第 1 項或第 2 項所記載用於電子零件的燒成夾具，表層的主要成分為穩定化  $\text{ZrO}_2$  或者未穩定化  $\text{ZrO}_2$  和穩定化  $\text{ZrO}_2$  的共存物。

7. 第 6 項所記載用於電子零件的燒成夾具，表層的未穩定化  $\text{ZrO}_2$  的含有率為 80 質量%以下。

8. 第 6 項所記載用於電子零件的燒成夾具，未穩定化  $\text{ZrO}_2$  的平均粒徑為  $1\sim 45\mu\text{m}$ 。

9. 第 1 項或第 2 項所記載用於電子零件的燒成夾具，表層的主要成分由  $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{MgO}$  或者  $\text{MgO}$  構成。

本發明的電子零件用燒成夾具，由降低中間層的氣孔率，可以防止穿過表層的被燒成體的成分（例如  $\text{Pb}$ 、 $\text{Bi}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Ca}$ ）向基材滲透，從而可以提高燒成夾具的耐久性，同時由提高表層的氣孔率，可以緩和在表層產生的應力，因而可以防止夾具的彎曲、破裂以及塗層的剝離，可以穩定在燒成夾具上所承載的進行燒成的被燒成體（例如電子零件）的性能，因此可靠性優良。

### 【實施方式】

以下，對本發明用於電子零件的燒成夾具進行詳細說明。但是本發明並不限於這裏的說明，可以在不脫離本發明範圍的限度內，根據本行業從業人員的知識進行各種變更、修正和改進。

此外，本說明書中，“用於電子零件的燒成夾具”是指陶瓷電容器、熱敏電阻、鐵氧體等由陶瓷構成的電子零件的燒成中使用的部件，具體包括用於承載被燒成物的耐火架子、匣鉢、器皿等。

本發明有關之用於電子零件的燒成夾具是在由陶瓷構成的基材的表面上形成塗層的電子零件用燒成用夾具。塗層由中間層和表層構成；中間層形成於基材的表面，由與被燒成體的反應性低的材質構成，且氣孔率小於等於 10%；表層形成於中間層的表面，由與被燒成體的反應性低的材質構成，且氣孔率為 20~70%。

在此，本發明的燒成夾具的主要特徵在於，在基材表面具有由與被燒成體的反應性低的材質的中間層和表層構成的塗層，同時，使表層的氣孔率大，使中間層的氣孔率小。

如此，本發明的燒成夾具，由增大表層的氣孔率，可以將與放置在燒成用夾具上進行燒成的被燒成體的接觸面積降低到必要的最小限度，由與被燒成體的成分的反應，在實際使用時（高溫燒成時）在燒成夾具產生的應力就可以得到緩和，從而實現長壽命。

還有，本發明的燒成夾具，可以在燒成時效果良好地除去被燒成體的有機物，實現良好的被燒成體的燒成條件（例如燒成時脫除氣體、均勻燒成），從而使得被燒成體（例如電子零件）的性能穩定化，可以提高產品（燒成體）的良品率。

還有，本發明的燒成夾具，在反覆使用時，由在表層緩和產生於燒成夾具的應力，即使降低中間層的氣孔率即中間層緻密也可以維持與基材的密著性，因而可以防止穿過表層的被燒成體的成分（例如 Pb、Bi、Na、K、Mn、Ca）向基材滲透，提高燒成夾具的耐久性，即實現長壽命。

此外，構成本發明的表層的氣孔率，優選 20~70%，更優選 25~50%，進一步優選 30~40%。還有，本發明所使用的中間層的氣孔率優選 10%以下，更優選為 3~9%，進一步優選為 5~8%。

構成本發明的基材的主要成分，優選為耐剝落性和耐彎曲性優良的從  $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$  質、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$ — $\text{MgO}$  質、 $\text{SiC}$ — $\text{Si}_3\text{N}_4$  質、 $\text{SiC}$ — $\text{Si}$  質、 $\text{SiC}$  質組成的組中選擇其中至少一種。

此外，構成本發明的基材的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量，優選為 70~95 質量%。如果基材的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量低於 70%，基材的熱傳導率就降低，容易形成燒成夾具內的溫度不均勻，燒成夾具上的工件特性變得不均勻。另一方面，如果基材中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量高於 95%，基材的熱膨脹率就增大，溫度差引起的應力就增大，因而易於產生裂縫。

還有，構成本發明的中間層的主要成分，優選由  $\text{Al}_2\text{O}_3$  質構成能夠防止對被燒成體有影響的成分移動。

進而，構成本發明的中間層的厚度，優選 1000  $\mu\text{m}$  以下，更優選為 50~500  $\mu\text{m}$ ，進一步優選為 100~300  $\mu\text{m}$ ，這是從在施加中間層時防止產生應力和減輕夾具重量的方面來選擇的。

另外，構成本發明的中間層的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量，優選 98 質量%以上，基材和連接於基材的中間層的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的合計含量優選為 72~96 質量%。這是因為，如果基材的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量小於 70 質量%，雖然抗熱衝擊能力增強，但  $\text{SiO}_2$  成分就相應增加，對作為被燒成體的電子零件的特性產生負面影響。

構成本發明的表層的主要成分，優選為從  $\text{ZrO}_2$  質、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  質、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  質、 $\text{MgO}$  質組成的組中選擇其中至少一種。這裏，本發明中所用的表層，必須是與作為電子零件材料的被燒成體的反應性低的材質，根據被燒成體的種類，其材料也各不相同。例如被燒成體由  $\text{BaTiO}_3$ （鈦酸鋇）構成時，優選選擇與其反應性低的  $\text{ZrO}_2$  作為表層。另外，當被燒成體由鐵氧體構成時，優選選擇與其反應性低的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  或者  $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{MgO}$  或者  $\text{MgO}$  作為表層。

還有，對於構成本發明的表層的厚度，優選 1000  $\mu\text{m}$  以下，更優選為 30~300  $\mu\text{m}$ ，進一步優選為 50~150  $\mu\text{m}$ ，這是從極力降低與被燒成體反應而產生的殘存膨脹等應力的方面來選擇的。

構成本發明的表層的主要成分，優選為未穩定化  $\text{ZrO}_2$  和穩定

化  $ZrO_2$  的共存物。這是因為，在實際使用時（高溫燒成時），由於對穿過表層的被燒成體的成分中作為  $ZrO_2$  穩定化材料的成分（例如 Mn、Ca）產生了吸收的效果，不僅可以減輕中間層上的負擔，還可以進一步提高塗層的穩定性。

此時，上述表層中未穩定化  $ZrO_2$  的含有率優選 80 質量%以下，更優選為 20~75 質量%，進一步優選為 40~60 質量%。這是因為，在未穩定化  $ZrO_2$  的含有率為未添加（0%）的情況下，不能對穿過表層的被燒成體的成分中作為  $ZrO_2$  穩定化材料的成分（例如 Mn、Ca）產生吸收效果。另一方面，如果未穩定化  $ZrO_2$  的含有率超過 70 質量%，與上述效果相反，表層的硬度就不夠，實際使用中耐久性差。

還有，上述表層的未穩定化  $ZrO_2$  的平均粒徑，優選為 1~100  $\mu m$ ，更優選為 5~50  $\mu m$ ，進一步優選為 10~30  $\mu m$ 。這是因為，當未穩定化  $ZrO_2$  的平均粒徑小於 1  $\mu m$  時，表現出表層的結合強度下降的傾向，另一方面，在未穩定化  $ZrO_2$  的平均粒徑超過 100  $\mu m$  時，表層的未穩定化  $ZrO_2$  的分佈就不均勻，實際使用中耐久性差。

此外，對本發明中使用的穩定化  $ZrO_2$  沒有特別限定，可以適當選擇使用  $Y_2O_3$  穩定化  $ZrO_2$ 、 $Y_2O_3$  部分穩定化、CaO 穩定化  $ZrO_2$ 、CaO 部分穩定化  $ZrO_2$  中的一種或兩種或以上。

本發明的燒成夾具的製造方法，首先，使用氣體或水中電漿熱噴鍍在基材上形成中間層後，在得到的中間層上噴塗表層，然後進行燒接處理。這是因為，由熱噴鍍易於獲得低氣孔率，而噴塗是實施高氣孔率表層的優選方法。

熱噴鍍是指將金屬或者陶瓷的微粉末（以下稱為“熱噴鍍材料”）加熱到熔融狀態，噴到物件物的表面形成熱噴鍍保護膜的方法。根據加熱的方法，有由加熱法使用燃燒火焰的氣體熱噴鍍、使用電弧的電弧熱噴鍍等各種方法，本發明中優選由使用電漿的電漿熱噴鍍形成中間層的熱噴鍍保護膜。

本發明中，特別優選使用電漿熱噴鍍中的水中電漿熱噴鍍(水穩定化電漿熱噴鍍)。這是因為，由氣體電漿熱噴鍍形成的熱噴鍍保護膜，最大膜厚為  $300\mu\text{m}$  左右，但是如果由水(穩定化)等離子熱噴鍍，就可以形成最大膜厚  $1000\mu\text{m}$  左右的厚保護膜。還有，水(穩定化)電漿熱噴鍍，由於能夠形成比較多孔且表面粗糙的保護膜，所以對於提高對基材的密著性來說也是優選的。

#### 實施例

基於實施例對本發明進一步詳細地說明，但本發明並不限於這些實施例。

#### (基材的製作方法)

分別製作如下所示的基材(1)～(6)。

##### (1) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ 質

將粘土、煅燒氧化鋁添加到最大粒徑為  $150\mu\text{m}$  的氧化鋁電熔粒子中，使得氧化鋁含量達到 85%，將混練的坯土經過油壓壓力機在  $1000\text{kg}/\text{cm}^2$  的壓力下成型，得到長  $200\text{mm}\times$  寬  $200\text{mm}\times$  高  $5\text{mm}$  的板狀成型體。對得到的成型體進行乾燥，按照如表 1 所示的條件進行燒成，製成試片。

##### (2) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—MgO}$ 質

將粘土 5%、煅燒氧化鋁 10% 添加到最大粒徑為  $150\mu\text{m}$  的堇青石粒子中，將混練的坯土與  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  質相同地成型，進行燒成，製成試片。

##### (3) 再結晶 SiC 質 (Re—SiC)

將 70 重量%的最大粒徑為  $100\mu\text{m}$  的 SiC 粒子和 30 重量%的平均粒徑為  $1\mu\text{m}$  的 SiC 進行調和，把所得原料調成漿料，由澆注法成型，按照表 1 所示條件進行燒成，製成試片。

##### (4) Si—SiC 質

對再結晶 SiC 質的試片按照表 1 所示的條件浸透金屬 Si 製成試片，使氣孔率成為 0%。

##### (5) 常壓燒結 SiC (SSC)

在平均粒徑為  $0.5\mu\text{m}$  的 SiC 中添加燒結助劑，由澆注法成型為規定形狀，進行 CIP 處理（處理壓力  $4\text{t}/\text{cm}^2$ ）後，在 Ar 氣中在  $2200^\circ\text{C}$  進行燒成，得到試片。

(6)  $\text{Si}_3\text{N}_4$ —SiC 質

調和 65 重量%的最大粒徑  $100\mu\text{m}$  的 SiC 粒子和 25 重量%的平均粒徑為  $1\mu\text{m}$  的 SiC、10 重量%的金屬 Si，把所得原料調成漿料，由澆注法進行成型，按照表 1 所示條件進行燒成，製成試片。

表 1

| 基材（材質）                                            | 成型條件  |        | 燒成條件         |                          |
|---------------------------------------------------|-------|--------|--------------|--------------------------|
|                                                   | 製作方法  | 氣孔率（%） | 氣氛           | 燒成溫度（ $^\circ\text{C}$ ） |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$ —<br>MgO | 油壓壓力機 | 30     | 大氣           | 1350                     |
| $\text{Si}_3\text{N}_4$ —SiC                      | 澆注    | 10     | $\text{N}_2$ | 1400                     |
| Si—SiC                                            | 澆注    | 0      | 真空中          | 1600                     |
| Re—SiC                                            | 澆注    | 30     | Ar           | 2300                     |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$          | 油壓壓力機 | 25     | 大氣           | 1450                     |

（中間層的製作方法）

(1) 水中電漿熱噴鍍：使用電熔  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、燒結  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、莫來石中的任意一種（使用粒度  $70\sim 150\mu\text{m}$  的粒子）。

(2) 氣體電漿熱噴鍍：使用電熔  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、燒結  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、莫來石中的任意一種（使用粒度  $45\mu\text{m}$  的粒子）。

(3) 燒接塗層：使用電熔  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、燒結  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、莫來石中的任意一種（使用粒度  $1\sim 45\mu\text{m}$  的粒子）。調成漿料，在基材上塗布後，在  $1450^\circ\text{C}$  保持 5 小時，燒接塗層。

（表層的製作方法）

(1) 水中電漿熱噴鍍：使用 8Y— $\text{ZrO}_2$ （含有 8 質量% $\text{Y}_2\text{O}_3$  的穩定化氧化鋯）、電熔  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、燒結  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中的任意一種（使用粒度  $70\sim 150\mu\text{m}$  的粒子）。

(2) 氣體電漿熱噴鍍：使用 8Y— $\text{ZrO}_2$ （含有 8 質量% $\text{Y}_2\text{O}_3$ ）

的穩定化氧化鋯)、電熔  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、燒結  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中的任意一種(使用粒度  $45\mu\text{m}$  的粒子)。

(3) 燒接塗層：使用  $8\text{Y}-\text{ZrO}_2$  (含有 8 質量% $\text{Y}_2\text{O}_3$  的穩定化氧化鋯)、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MgO}$  中的任意一種(使用粒度  $1\sim 45\mu\text{m}$  的粒子)。調成漿料，在中間層上塗布後，在  $1450^\circ\text{C}$  保持 5 小時，燒接塗層。

(燒成夾具的評價方法 1：塗層硬度的評價)

把試片(尺寸： $50\text{mm}\times 50\text{mm}$ )的表面的塗層部放置在盛有 #42 氧化鋁( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )粒子的平臺上，施加 500g 的負載，移動 1000mm 的距離後，測定磨損狀況。

○：觀察不到塗層表層磨損。

△：可以觀察到部分塗層表層磨損。

×：可以觀察到塗層表層全面磨損。

(燒成夾具的評價方法 2：電容器評價)

(1) 製作  $\text{BaTiO}_3$  的 30% 水溶液，製作塗布了 0.8g 該溶液的試片(尺寸： $150\text{mm}\times 20\text{mm}\times 4\text{mm}$ )。

(2) 將得到的試片(工件)放置於燒成夾具上，在最高溫度  $1350^\circ\text{C}$  保持 1 小時，進行試片(工件)的燒成。燒成後，由燒成夾具的塗層的剝離來確認工件滲透度。

(3) 反覆 10 次上述 (1) 和 (2) 的操作，評價工件滲透度。

(燒成夾具的評價方法 3：鐵氧體評價)

(1) 製作  $\text{Mn}-\text{Zn}$  鐵氧體的 30% 水溶液，製作塗布了 0.8g 該溶液的試片(尺寸： $150\text{mm}\times 20\text{mm}\times 4\text{mm}$ )。

(2) 將得到的試片(工件)放置於燒成夾具上，在最高溫度  $1350^\circ\text{C}$  保持 1 小時，進行試片(工件)的燒成。燒成後，由燒成夾具的塗層的剝離來確認工件滲透度。

(3) 反覆 10 次上述 (1) 和 (2) 的操作，評價工件滲透度。

工件滲透度的評價：

對於燒成用夾具的塗層的工件滲透度，進行如下的評價。

◎：塗層完全沒有剝離的狀態。

○：在塗層內，可觀察到表層的一部分發生剝離的狀態。

△：在塗層內，從表層到中間層發生剝離的狀態。

×：塗層（表層和中間層）發生剝離的狀態。

實施例 1～6、比較例 1～3

在由  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量為 85 質量%、氣孔率為 25% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$  材質製成的基材的表面，按照表 2 所示的方法，以如表 2 所示的材質和氣孔率，形成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的中間層（厚度  $100\mu\text{m}$ ）和表層（厚度  $100\mu\text{m}$ ），分別製造燒成用夾具。對於所得到的燒成用夾具，進行塗層硬度的評價和工件滲透度的評價（電容器評價）。其結果如表 2 所示。

表 2

|       | 表層 ( $8\text{Y}-\text{ZrO}_2$ ) |         | 中間層 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) |         | 塗層硬度 | 工件滲透性 |
|-------|---------------------------------|---------|---------------------------------|---------|------|-------|
|       | 氣孔率(%)                          | 製作方法    | 氣孔率(%)                          | 製作方法    |      |       |
| 實施例 1 | 20                              | 水中電漿熱噴鍍 | 11                              | 水中電漿熱噴鍍 | ○    | △     |
| 實施例 2 | 20                              | 燒接      | 10                              | 水中電漿熱噴鍍 | ○    | ○     |
| 實施例 3 | 50                              | 燒接      | 10                              | 水中電漿熱噴鍍 | ○    | ○     |
| 實施例 4 | 70                              | 燒接      | 10                              | 水中電漿熱噴鍍 | △    | ○     |
| 實施例 5 | 50                              | 燒接      | 8                               | 水中電漿熱噴鍍 | ○    | ○     |
| 實施例 6 | 50                              | 燒接      | 5                               | 水中電漿熱噴鍍 | ○    | ○     |
| 比較例 1 | 15                              | 水中電漿熱噴鍍 | 25                              | 燒接      | ○    | ×     |
| 比較例 2 | 15                              | 水中電漿熱噴鍍 | 12                              | 燒接      | ○    | ×     |
| 比較    | 80                              | 燒接      | 10                              | 水中電漿熱   | ×    | ○     |

|     |  |  |  |    |  |  |
|-----|--|--|--|----|--|--|
| 例 3 |  |  |  | 噴鍍 |  |  |
|-----|--|--|--|----|--|--|

## 實施例 7~14

在表 3 所示的基材上，按照表 3 所示的方法，以如表 3 所示的材質和氣孔率形成中間層(厚度  $100\mu\text{m}$ )和表層(厚度  $100\mu\text{m}$ )，分別製造燒成用夾具。對於所得到的燒成用夾具，進行塗層硬度的評價和工件滲透度的評價(電容器評價)。其結果如表 3 所示。

表 3

|        | 基材                                              |            | 表層                      |            |      | 中間層                                  |            |         | 塗層<br>硬度 | 工件<br>滲透性 |
|--------|-------------------------------------------------|------------|-------------------------|------------|------|--------------------------------------|------------|---------|----------|-----------|
|        | 材質                                              | 氣孔率<br>(%) | 材質                      | 氣孔率<br>(%) | 製作方法 | 材質                                   | 氣孔率<br>(%) | 製作方法    |          |           |
| 實施例 7  | $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—MgO}$ | 30         | $8\text{Y—ZrO}_2$       | 50         | 燒接   | $\text{Al}_2\text{O}_3$              | 10         | 水中電漿熱噴鍍 | ○        | ○         |
| 實施例 8  | $\text{Si}_3\text{N}_4\text{—SiC}$              | 15         | $8\text{Y—ZrO}_2$       | 50         | 燒接   | $\text{Al}_2\text{O}_3$              | 10         | 水中電漿熱噴鍍 | ○        | ○         |
| 實施例 9  | $\text{Si—SiC}$                                 | 0          | $8\text{Y—ZrO}_2$       | 50         | 燒接   | $\text{Al}_2\text{O}_3$              | 10         | 水中電漿熱噴鍍 | ○        | ○         |
| 實施例 10 | $\text{Re—SiC}$                                 | 30         | $8\text{Y—ZrO}_2$       | 50         | 燒接   | $\text{Al}_2\text{O}_3$              | 10         | 水中電漿熱噴鍍 | ○        | ○         |
| 實施例 11 | SSC                                             | 0          | $8\text{Y—ZrO}_2$       | 50         | 燒接   | $\text{Al}_2\text{O}_3$              | 10         | 水中電漿熱噴鍍 | ○        | ○         |
| 實施例 12 | $\text{Si}_3\text{N}_4\text{—SiC}$              | 15         | $8\text{Y—ZrO}_2$       | 50         | 燒接   | $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ | 8          | 水中電漿熱噴鍍 | ○        | ○         |
| 實施例 13 | $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$            | 20         | $8\text{Y—ZrO}_2$       | 50         | 燒接   | $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ | 10         | 水中電漿熱噴鍍 | ○        | ○         |
| 實施例 14 | SSC                                             | 20         | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 50         | 燒接   | $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ | 10         | 水中電漿熱噴鍍 | ○        | ○         |

## 實施例 15~18，比較例 4

在由  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量為 85 質量%、氣孔率為 25% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  材質製成的基材的表面，按照表 4 所示的方法，以如表 4 所示的材質和氣孔率，形成中間層(厚度  $100\mu\text{m}$ )和表層(厚度  $100\mu\text{m}$ )，分別製造燒成用夾具。對於所得到的燒成用夾具，進行塗層硬度的評價和工件滲透度的評價(電容器評價)。其結果如表 4 所示。

在  $8\text{Y—ZrO}_2$  (含有 8 質量%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  的穩定化氧化鋯) 原料(平均

粒徑  $5\mu\text{m}$ ) 中混合未穩定化  $\text{ZrO}_2$  原料 (平均粒徑  $46\mu\text{m}$ )，調成漿料，然後將所得漿料噴射散佈後，在  $1450^\circ\text{C}$  燒成 5 小時，形成上述表層。

表 4

|        | 表層 ( $\text{ZrO}_2$ )       |        |      | 中間層 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) |         | 塗層硬度 | 工件滲透性 |
|--------|-----------------------------|--------|------|---------------------------------|---------|------|-------|
|        | 未穩定化 $\text{ZrO}_2$ 含量(質量%) | 氣孔率(%) | 製作方法 | 氣孔率(%)                          | 製作方法    |      |       |
| 實施例 15 | 10                          | 50     | 燒接   | 10                              | 水中電漿熱噴鍍 | ○    | ○     |
| 實施例 16 | 30                          | 50     | 燒接   | 10                              | 水中電漿熱噴鍍 | ○    | ◎     |
| 實施例 17 | 50                          | 50     | 燒接   | 10                              | 水中電漿熱噴鍍 | ○    | ◎     |
| 實施例 18 | 80                          | 50     | 燒接   | 10                              | 水中電漿熱噴鍍 | △    | ◎     |
| 比較例 4  | 90                          | 50     | 燒接   | 10                              | 水中電漿熱噴鍍 | ×    | ◎     |

實施例 19~22

在表 5 所示基材的表面，按照表 5 所示的方法，以如表 5 所示的材質和氣孔率形成中間層 (厚度  $100\mu\text{m}$ ) 和表層 (厚度  $100\mu\text{m}$ )，分別製造燒成用夾具。對於所得到的燒成用夾具，進行塗層硬度的評價和工件滲透度的評價 (鐵氧體評價)。其結果如表 5 所示。

表 5

|        | 表層                                 |        |      | 中間層                                  |        |         | 基材                                              |        | 塗層硬度 | 工件滲透性 |
|--------|------------------------------------|--------|------|--------------------------------------|--------|---------|-------------------------------------------------|--------|------|-------|
|        | 材質                                 | 氣孔率(%) | 製作方法 | 材質                                   | 氣孔率(%) | 製作方法    | 材質                                              | 氣孔率(%) |      |       |
| 實施例 19 | $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$ | 20     | 燒接   | $\text{Al}_2\text{O}_3$              | 5      | 水中電漿熱噴鍍 | $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—MgO}$ | 15     | ○    | ○     |
| 實施例 20 | $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$ | 40     | 燒接   | $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ | 5      | 水中電漿熱噴鍍 | $\text{Si—SiC}$                                 | 0      | ○    | ○     |

|        |     |    |    |                                                      |    |             |                                                  |    |   |   |
|--------|-----|----|----|------------------------------------------------------|----|-------------|--------------------------------------------------|----|---|---|
| 實施例 21 | MgO | 20 | 燒接 | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                       | 10 | 水中電漿<br>熱噴鍍 | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —SiO <sub>2</sub> | 20 | ○ | ○ |
| 實施例 22 | MgO | 30 | 燒接 | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —<br>SiO <sub>2</sub> | 10 | 水中電漿<br>熱噴鍍 | SiC                                              | 20 | ○ | ○ |

考察：實施例 1～6、比較例 1～3

由表 2 的結果可知，實施例 1～6 由於在基材上形成了具有氣孔率 10%以下的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> 質的中間層和氣孔率為 20～70%的 8Y—ZrO<sub>2</sub>（含有 8 質量%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的穩定化氧化鋯）和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的表層的塗層，在實際使用中可以確認獲得了充分的塗層硬度和工件滲透度。另一方面，在比較例 1 和比較例 2 中，由於中間層的氣孔率大於 10%，無法獲得充分的工件滲透度。還有，在比較例 3 中，由於表層的氣孔率大於 70%，因此無法獲得充分的塗層硬度。

考察：實施例 7～14

由表 3 的結果可知，在各自的基材上，由於形成了具有氣孔率 10%以下的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的中間層和氣孔率為 20～70%的 8Y—ZrO<sub>2</sub>（含有 8 質量%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的穩定化氧化鋯）的表層的塗層，在實際使用中可以確認獲得了充分的塗層硬度和工件滲透度。

考察：實施例 15～18、比較例 4

由表 4 的結果可知，實施例 15～18，由使表層中的未穩定化 ZrO<sub>2</sub> 的含有率為 10～80 質量%，可以確認在實際使用中獲得了充分的塗層硬度和工件滲透度。特別是，表層中的未穩定化 ZrO<sub>2</sub> 的含有率在 30～80 質量%時，工件滲透度良好。另一方面，比較例 4 中，由於未穩定化 ZrO<sub>2</sub> 的含有率超過 80 質量%，所以雖然工件滲透度良好，但塗層硬度不夠充分。

考察：實施例 19～22

由表 5 的結果可知，實施例 19～22，由在基材上形成具有氣孔率 10%以下的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或者 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> 的中間層和氣孔率為 20～70%的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>—MgO 或者 MgO 的表層的塗層，在燒成鐵氧體時，可以獲得充分的塗層硬度和工件滲透度。

產業上利用的可能性

本發明用於電子零件的燒成夾具是陶瓷電容器、熱敏電阻、鐵氧體等由陶瓷構成的電子零件的燒成中使用的部件，具體而言可以適用於用來承載被燒成物的耐火架子、匣鉢、器皿等者。

## 【圖式簡單說明】

無

## 【主要符號元件說明】

無

## 五、中文發明摘要：

本發明係一種用於電子零件的燒成夾具，即係有關於陶瓷構成的基材的表面形成塗層的電子零件用燒成夾具，該塗層由中間層和表層構成；中間層形成於基材的表面，由與被燒成體的反應性低的材質構成，且氣孔率在 10% 以下；表層形成於中間層的表面，由與被燒成體的反應性低的材質構成，且氣孔率為 20~70%，由降低中間層的氣孔率，可以防止穿過表層的被燒成體的成分（例如 Pb、Bi、Na、K、Mn、Ca）向基材滲透，從而可以提高燒成夾具的耐久性，同時提高表層的氣孔率，緩和在表層產生的應力，因而可以防止夾具的彎曲、破裂以及塗層的剝離，可以穩定在燒成夾具上所承載的進行燒成的被燒成體（例如電子零件）的性能，提供可靠性優良的電子零件用燒成夾具。

## 六、英文發明摘要：

無

## 十、申請專利範圍：

公告本

1. 一種用於電子零件的燒成夾具，其特徵在於：係由陶瓷製成的基材的表面形成塗層的電子零件用燒成夾具，前述塗層由中間層和表層構成；中間層形成於前述基材的表面，由與被燒成體的反應性低的材質構成，且氣孔率 10% 以下；表層形成於前述中間層的表面，由與被燒成體的反應性低的材質構成，且氣孔率為 20~70% 者。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之用於電子零件的燒成夾具，其中前述基材的主要成分為從  $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$  質、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$ — $\text{MgO}$  質、 $\text{SiC}$ — $\text{Si}_3\text{N}_4$  質、 $\text{SiC}$ — $\text{Si}$  質、 $\text{SiC}$  質組成中選擇其中至少一種者。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之用於電子零件的燒成夾具，其中前述中間層的主要成分由  $\text{Al}_2\text{O}_3$  質或者  $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$  質構成者。
4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之用於電子零件的燒成夾具，前述中間層由氣體或者水中電漿熱噴鍍形成者。
5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之用於電子零件的燒成夾具，其中前述表層的主要成分為從  $\text{ZrO}_2$  質、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  質、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  質、 $\text{MgO}$  質組成中選擇其中至少一種者。
6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之用於電子零件的燒成夾具，其中前述表層的主要成分為穩定化  $\text{ZrO}_2$  或者未穩定化  $\text{ZrO}_2$  和穩定化  $\text{ZrO}_2$  的共存物者。

7. 如申請專利範圍第 6 項所述之用於電子零件的燒成夾具，其中前述表層的未穩定化  $\text{ZrO}_2$  的含有率為 80 質量%以下者。
8. 如申請專利範圍第 6 項所述之用於電子零件的燒成夾具，前述未穩定化  $\text{ZrO}_2$  的平均粒徑為  $1\sim 45\mu\text{m}$  者。
9. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之用於電子零件的燒成夾具，前述表層的主要成分由  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$  或者  $\text{MgO}$  構成者。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（無）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無