

(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
2016年6月30日(30.06.2016)



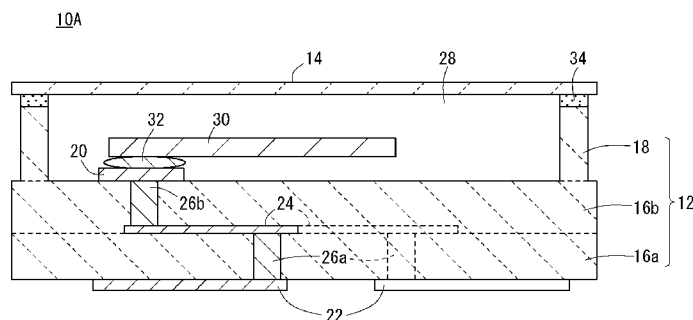
(10) 国際公開番号
WO 2016/104251 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 35/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/085062
- (22) 国際出願日: 2015年12月15日(15.12.2015)
- (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 2014-265037 2014年12月26日(26.12.2014) 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56号 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 河野浩(KONO Hiroshi); 〒7592212 山口県美祢市大嶺町東分2701-1 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2701-1 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2701-1 NGKエレクトロデバイス株式会社内 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: 千葉剛宏, 外(CHIBA Yoshihiro et al.); 〒1510053 東京都渋谷区代々木2丁目1番1号 新宿マインズタワー 16階 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, 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:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: CERAMIC BASE MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: セラミック素地及びその製造方法

FIG. 1



(57) Abstract: The present invention pertains to a ceramic base material and a method for producing the same. The ceramic base material contains a crystal phase having $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ as the main crystal phase, as well as Al_2O_3 and ZrO_2 . The flexural strength is 450 Ma or higher, and the Young's modulus is 240 GPa or lower.

(57) 要約: 本発明は、セラミック素地及びその製造方法に関する。セラミック素地は、結晶相が、 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ を主結晶相とし、その他、 Al_2O_3 及び ZrO_2 を含む。曲げ強度が450Ma以上、ヤング率が240GPa以下である。

WO 2016/104251 A1

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、セラミック素地に関し、例えば内部に振動子等の素子が実装されるセラミック製のパッケージや高周波用回路基板等に用いて好適なセラミック素地及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来のセラミック素地、例えばムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) を主成分とするセラミック素地（ムライト素地）として、特開2010-098049号公報、特開2012-137345号公報及び特開2012-138432号公報に記載のセラミック素地が知られている。

[0003] 特開2010-098049号公報記載の多層セラミック基板は、ムライトの含有量が、前記セラミック成分の93～99質量%であり、且つ、ムライト以外の成分として、Mg及びYの少なくとも1種を含むと共に、多層セラミック基板の内部に、導電層の成分として、W及びMoの少なくとも1種を含む。

[0004] 特開2012-137345号公報記載のムライト質焼結体は、主結晶相の割合を100質量%としたときに、Siを SiO_2 換算で1.0～3.0質量%、Alを Al_2O_3 換算で0.4～1.0質量%、Mnを Mn_2O_3 換算で1.0～4.0質量部、Tiを TiO_2 換算で2.0～8.0質量部含有する。

[0005] 特開2012-138432号公報記載のムライト質焼結体は、内部配線層の周囲の少なくとも一部に存在する第1の領域と該第1の領域以外の第2の領域とを有する。X線回折にて測定したとき、第1の領域におけるムライトのメインピーク強度に対するアルミナのメインピーク強度比が0.4以上である。第2の領域におけるムライトのメインピーク強度に対するアルミナのメインピーク強度比が0.3以下である。

発明の概要

[0006] 一般に、セラミック素地において、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。

[0007] 振動子等が実装されるパッケージ用途では、セラミック成形体と金属膜を同時焼成することで、電極層や配線層が形成されたセラミック素地を得ることができる。このような場合に、セラミック素地のヤング率が高くなると、ウェアラブル機器、ＩＣカード等に搭載される小型で低背のパッケージ用途では、曲げ応力に対してクラックが発生しやすくなる。

[0008] また、ムライト素地は、低ヤング率であるが、強度が低いため、強度の要求される例えば内部に振動子等の素子が実装されるセラミック製のパッケージには適用されていなかった。上述した特開２０１０－０９８０４９号公報、特開２０１２－１３７３４５号公報及び特開２０１２－１３８４３２号公報に記載の技術も、プローブカードに必要な寸法精度や耐薬品性等に重きを置いており、強度やヤング率について何ら考慮されていない。

[0009] 本発明はこのような課題を考慮してなされたものであり、高周波用回路基板にも好適であり、曲げ強度が高く、しかも、ヤング率が低く、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及びその製造方法を提供することを目的とする。

[0010] [１] 第１の本発明に係るセラミック素地は、結晶相が、 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ を主結晶相とし、その他、 Al_2O_3 及び ZrO_2 を含むことを特徴とする。

[0011] [２] 第１の本発明において、９２％以上の Al_2O_3 を含むセラミック基板のＸ線回折結果における（１１３）面のピーク強度を P_a 、当該セラミック素地のＸ線回折結果における $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ の（２４０）面のピーク強度を P_b としたとき、前記ピーク強度 P_a に対する前記ピーク強度 P_b の比（ P_b/P_a ）が５～５０％であることが好ましい。

[0012] [3] 第1の本発明において、92%以上の Al_2O_3 を含むセラミック基板のX線回折結果における(113)面のピーク強度を P_a 、当該セラミック素地のX線回折結果における Al_2O_3 の(113)面のピーク強度を P_c としたとき、前記ピーク強度 P_a に対する前記ピーク強度 P_c の比(P_c/P_a)が5~25%であることが好ましい。

[0013] [4] 第1の本発明において、92%以上の Al_2O_3 を含むセラミック基板のX線回折結果における(113)面のピーク強度を P_a 、当該セラミック素地のX線回折結果における t-ZrO_2 の(111)面のピーク強度を P_t 、 m-ZrO_2 の($\bar{1}11$)面のピーク強度を P_{m1} 、 m-ZrO_2 の(111)面のピーク強度を P_{m2} としたとき、前記ピーク強度 P_a に対する前記ピーク強度 P_t 、 P_{m1} 及び P_{m2} の合計の比 $\{(P_t + P_{m1} + P_{m2})/P_a\}$ が15~200%であることが好ましい。

[0014] [数1]

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

[0015] [5] 第1の本発明において、Alを Al_2O_3 換算で40.0~70.0質量%、Zrを ZrO_2 換算で5.0~40.0質量%、Siを SiO_2 換算で10.0~30.0質量%、Mnを MnO 換算で2.0~8.0質量%を含むことが好ましい。

[0016] [6] この場合、Ba、Ti、Y、Ca及びMgのうち、少なくとも1種の元素を含み、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SiO_2 及び MnO の合計を100質量%としたとき、Baを含む場合は、BaO換算で1.5質量%以下含み、Tiを含む場合は、 TiO_2 換算で1.5質量%以下含み、Yを含む場合は、 Y_2O_3 換算で1.5質量%以下含み、Caを含む場合は、CaO換算で1.5質量%以下含み、Mgを含む場合は、MgO換算で1.5質量%以下含んでもよい。

[0017] [7] 第1の本発明において、温度1200~1400℃にて焼結されていることが好ましい。

[0018] [8] 第1の本発明において、曲げ強度が450MPa以上、ヤング率が240GPa以下である。

[0019] [9] この場合、曲げ強度が450MPa以上900MPa以下、ヤング率が170GPa以上240GPa以下であることが好ましい。

[0020] [10] 第1の本発明において、誘電正接が、1MHzにおいて、 50×10^{-4} 以下であり、比誘電率が7～13であることが好ましい。

[0021] [11] 第2の本発明に係るセラミック素地の製造方法は、Alを Al_2O_3 換算で40.0～70.0質量%、Zrを ZrO_2 換算で5.0～40.0質量%、Siを SiO_2 換算で10.0～30.0質量%、MnをMnO換算で2.0～8.0質量%を含有する成形体を作製する成形体作製工程と、前記成形体を1200～1400℃にて焼成する焼成工程とを備えることを特徴とする。

[0022] [12] 第2の本発明において、前記成形体は、Ba、Ti、Y、Ca及びMgのうち、少なくとも1種の元素を含み、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SiO_2 及びMnOの合計を100質量%としたとき、Baを含む場合は、BaO換算で1.5質量%以下含み、Tiを含む場合は、 TiO_2 換算で1.5質量%以下含み、Yを含む場合は、 Y_2O_3 換算で1.5質量%以下含み、Caを含む場合は、CaO換算で1.5質量%以下含み、Mgを含む場合は、MgO換算で1.5質量%以下含んでもよい。

[0023] [13] 第2の本発明において、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してもよい。

[0024] [14] 第2の本発明において、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ってもよい。

[0025] 本発明に係るセラミック素地及びその製造方法によれば、以下の効果を奏する。

(a) 曲げ強度が高く、しかも、ヤング率が低い。

(b) 高周波用回路基板にも好適である。

- (c) チップ分割時のチップング発生率も小さい。
- (d) 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がし難い。
- (e) ロウ付けする際のクラックが発生し難い。
- (f) 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。
- (g) 低温焼成のため、電極や配線として例えばCu（銅）－W（タングステン）等の低抵抗導体を用いることができる。

図面の簡単な説明

- [0026] [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。

発明を実施するための形態

- [0027] 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を図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。
- [0028] 本実施の形態に係るセラミック素地は、結晶相が、 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ を主結晶相とし、その他、 Al_2O_3 及び ZrO_2 を含む。
- [0029] X線回折結果で見た場合、 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ に関しては、92%以上の Al_2O_3 を含むセラミック基板のX線回折結果における（113）面のピーク強度をPa、セラミック素地のX線回折結果における $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ の

(240)面のピーク強度を P_b としたとき、ピーク強度 P_a に対するピーク強度 P_b の比(P_b/P_a)が5~50%であることが好ましい。

[0030] Al_2O_3 に関しては、セラミック素地のX線回折結果における Al_2O_3 の(113)面のピーク強度を P_c としたとき、ピーク強度 P_a に対するピーク強度 P_c の比(P_c/P_a)が5~25%であることが好ましい。

[0031] ZrO_2 に関しては、セラミック素地のX線回折結果における $t-ZrO_2$ の(111)面のピーク強度を P_t 、 $m-ZrO_2$ の(γ 111)面のピーク強度を P_{m1} 、 $m-ZrO_2$ の(111)面のピーク強度を P_{m2} としたとき、ピーク強度 P_a に対する前記ピーク強度 P_t 、 P_{m1} 及び P_{m2} の合計の比{($P_t + P_{m1} + P_{m2}$)/ P_a }が15~200%であることが好ましい。

[0032] 磁器組成としては、Alを Al_2O_3 換算で40.0~70.0質量%、Zrを ZrO_2 換算で5.0~40.0質量%、Siを SiO_2 換算で10.0~30.0質量%、MnをMnO換算で2.0~8.0質量%を含むことが好ましい。

[0033] 添加剤として、Ba、Ti、Y、Ca及びMgのうち、少なくとも1種の元素を含んでもよい。 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SiO_2 及びMnOの合計を100質量%としたとき、Baを含む場合は、BaO換算で1.5質量%以下含み、Tiを含む場合は、TiO₂換算で1.5質量%以下含み、Yを含む場合は、Y₂O₃換算で1.5質量%以下含み、Caを含む場合は、CaO換算で1.5質量%以下含み、Mgを含む場合は、MgO換算で1.5質量%以下含むことが好ましい。

[0034] これにより、機械特性として、曲げ強度の向上をもたらしながらも、低ヤング率を達成できる。具体的には、曲げ強度が450Ma以上、ヤング率が240GPa以下を実現することができる。より詳細には、曲げ強度が450MPa以上900MPa以下、ヤング率が170GPa以上240GPa以下を実現することができる。なお、「曲げ強度」とは、4点曲げ強度をいい、JIS R1601 (ファインセラミックスの曲げ試験方法)に基づいて

室温にて測定した値をいう。

[0035] また、電気特性として、誘電正接が、1 MHzにおいて、 5.0×10^{-4} 以下、比誘電率が7～13を実現することができる。

[0036] このセラミック素地は、例えば $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ （ムライト）粉末を50～93質量%、 ZrO_2 粉末を5～40質量%、 Al_2O_3 粉末を0～36質量%、 SiO_2 粉末を0～16質量%、 MnO 粉末を2～8質量%含有する成形体を作製した後、成形体を1200～1400℃にて焼成することにより作製される。

[0037] この場合、 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 粉末の平均粒度が0.5～4.0 μm 、 ZrO_2 粉末の平均粒度が0.05～1.0 μm 、 Al_2O_3 粉末の平均粒度が0.3～2.5 μm 、 SiO_2 粉末の平均粒度が0.1～2.5 μm 、 MnO 粉末の平均粒度が0.5～4.0 μm であることが好ましい。

[0038] もちろん、成形体には添加剤を含有させてもよい。添加剤としては、 BaO 粉末、 TiO_2 粉末、 Y_2O_3 粉末、 CaO 粉末、 MgO 粉末のうち、少なくとも1種の粉末が挙げられる。

[0039] 添加剤の量としては、 Al_2O_3 粉末、 ZrO_2 粉末、 SiO_2 粉末及び MnO 粉末の合計を100質量%としたとき、少なくとも1種の粉末を1.5質量%以下含むことが好ましい。

[0040] この場合、 BaO 粉末の平均粒度が0.5～4.0 μm 、 TiO_2 粉末の平均粒度が0.05～1.0 μm 、 Y_2O_3 粉末の平均粒度が0.1～5.0 μm 、 CaO 粉末の平均粒度が0.5～2.0 μm 、 MgO 粉末の平均粒度が0.1～1.0 μm であることが好ましい。

[0041] 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。

[0042] Mn を含むことによって、低温焼成を可能にし、粒成長を抑制することができ、強度を向上させることができる。 ZrO_2 を含むことによって、さらに高強度化が可能となる。すなわち、一般に、ヤング率が低いムライト（3A

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) を主成分とするセラミック素地の強度を向上させることができる。

[0043] また、添加剤によって、ムライトのシリカ成分を抜き取り、これにより、アルミナ (Al_2O_3) を析出させて強度を高めることができる。添加剤の量を調整し、アルミナを析出させる量を増減することで、ヤング率と強度を制御することができる。

[0044] 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。

[0045] このように、本実施の形態に係るセラミック素地は、温度1200~1400℃という低温にて焼結することができ、曲げ強度が450MPa以上、ヤング率が240GPa以下のセラミック素地を実現することができる。具体的には、曲げ強度が450MPa以上900MPa以下、ヤング率が170GPa以上240GPa以下のセラミック素地を実現することができる。

[0046] 一般に、セラミック素地において、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プングが発生しやすくなるという問題がある。

[0047] しかし、本実施の形態に係るセラミック素地は、高周波用回路基板にも好適であり、曲げ強度が450MPa以上であっても、ヤング率が240GPa以下と低いことから、チップ分割時のチップング発生率も小さく、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がし難く、ロウ付けする際のクラックが発生し難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。

[0048] Alの含有量を Al_2O_3 換算で40.0~70.0質量%とすることで、生成される Al_2O_3 の量が最適となり、焼成温度が上昇しても、 Al_2O_3 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。

- [0049] Zrの含有量をZrO₂換算で5.0～40.0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。
- [0050] Siの含有量をSiO₂換算で10.0～30.0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、1200～1400℃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。
- [0051] Mnの含有量をMnO換算で2.0～8.0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、1200～1400℃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。
- [0052] 従って、Al、Zr、Si、Mnを上述した比率で含有させることで、磁器の焼成温度を適正化でき、生成されるガラス相の強度を高めることができ、ヤング率が低いムライトを含むセラミック素地の曲げ強度を向上させることができる。しかも、低い焼成温度にて作製することができ、コストの低廉化に有利になる。さらに、例えば押圧ローラーによるチップ分割でのチップング発生率を低下させることができ、生産性を向上させることができる。電気特性（誘電正接）も低く抑えることができ、例えば高周波用回路基板に用いて好ましい。しかも、低温焼成で作製することができるため、電極や配線として例えばCu（銅）－W（タングステン）等の低抵抗導体を用いることができる。ここで、低抵抗とは、厚みが15 μmの表面抵抗が10 mΩ／sq. 以下をいう。
- [0053] 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。
- [0054] 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 1 2 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 1 4 とを有する。

[0055] 積層基板 1 2 は、少なくとも板状の第 1 基板 1 6 a と、板状の第 2 基板 1 6 b と、枠体 1 8 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 1 2 は、第 2 基板 1 6 b の上面に形成された上面電極 2 0 と、第 1 基板 1 6 a の下面に形成された下面電極 2 2 と、内部に形成された内層電極 2 4 と、該内層電極 2 4 と下面電極 2 2 とを電氣的に接続する第 1 ビアホール 2 6 a と、内層電極 2 4 と上面電極 2 0 とを電氣的に接続する第 2 ビアホール 2 6 b とを有する。

[0056] また、この第 1 パッケージ 1 0 A は、第 2 基板 1 6 b の上面と枠体 1 8 とで囲まれた收容空間 2 8 に、水晶振動子 3 0 が導体層 3 2 を介して上面電極 2 0 に電氣的に接続されている。さらに、水晶振動子 3 0 を保護するため、枠体 1 8 の上面に、蓋体 1 4 がガラス層 3 4 を介して気密に封止されている。

[0057] 上述した第 1 パッケージ 1 0 A では、收容空間 2 8 内に、水晶振動子 3 0 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。本実施の形態では、誘電正接が 1 M H z において、 50×10^{-4} 以下、比誘電率が 7 ~ 13 であるため、高周波用回路基板としても好適である。

[0058] そして、第 1 パッケージ 1 0 A を構成する積層基板 1 2 及び蓋体 1 4 は、本実施の形態に係るセラミック素地にて構成しているため、曲げ強度が 450 M P a 以上で、ヤング率が 240 G P a 以下である。なお、「曲げ強度」とは、4 点曲げ強度をいい、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）に基づいて室温にて測定した値をいう。

[0059] 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 1200 ~ 1400℃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 2 0、下面電極 2 2、内層電極 2 4）及びビアホール 2 6（第 1 ビアホー

ル 2 6 a、第 2 ビアホール 2 6 b) とを同時焼成することで、積層基板 1 2 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。

[0060] 次に、セラミック素地の製造方法を、例えば第 1 パッケージ 1 0 A の製造方法に沿って図 2 を参照しながら説明する。

[0061] 先ず、図 2 のステップ S 1 a において、 $3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2$ (ムライト) 粉末を 5 0 ~ 9 3 質量%、 ZrO_2 粉末を 5 ~ 4 0 質量%、 Al_2O_3 粉末を 0 ~ 3 6 質量%、 SiO_2 粉末を 0 ~ 1 6 質量%、 MnO 粉末を 2 ~ 8 質量% 含有する混合粉末を準備し、ステップ S 1 b 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。

[0062] $3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2$ 粉末の平均粒度は 0. 5 ~ 4. 0 μm が好ましい。 ZrO_2 粉末の平均粒度は 0. 0 5 ~ 1. 0 μm が好ましい。 Al_2O_3 粉末の平均粒度は 0. 3 ~ 2. 5 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。

[0063] SiO_2 粉末の平均粒度は 0. 1 ~ 2. 5 μm が好ましい。 MnO 粉末の平均粒度は 0. 5 ~ 4. 0 μm が好ましい。これら SiO_2 粉末、 MnO 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す、強度の向上を図ることができる。

[0064] 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 : DINP) が挙げられる。

[0065] 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。

[0066] 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成形体（セラミックテープとも記す）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。

[0067] ステップS 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16a用の広い面積の第1テープと、第2基板16b用の広い面積の第2テープと、枠体18用の第3テープと、蓋体14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。

[0068] 次に、ステップS 5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。

[0069] 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、あるいはCuとWとの混合物、あるいはCuとMoとの混合物を用い、これに 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。

[0070] その後、ステップS 6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。

[0071] その後、ステップS 7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。

[0072] 次のステップS 8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 $\text{H}_2/\text{N}_2=30\%/70\%$ のフォーミングガス雰囲気（ウェッター温度 $25\sim47^\circ\text{C}$ ）で、 $1200\sim1400^\circ\text{C}$ 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、 $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot2\text{SiO}_2$ を主結晶相とし、その他、 Al_2O_3 及び ZrO_2 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。また、導体ペーストとして、CuとWとの混合物あるいはCuとMoとの混合物を用いた場合は、Cu-WあるいはCu-Moの低抵抗導体とすることができる。

[0073] 焼成雰囲気を、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。

[0074] 次に、ステップS 9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。

[0075] その後、ステップS 10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S 11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。

[0076] そして、ステップS 1 2において、各積層基板1 2の上面に、封止用のガラス層3 4が形成されたセラミック製の蓋体1 4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3 0が実装された複数の第1パッケージ1 0 Aが完成する。

[0077] この第1パッケージ1 0 A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、 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ を主結晶相とし、その他、 Al_2O_3 及び ZrO_2 を含む、高周波用回路基板にも好適であり、曲げ強度が4 5 0 M P a以上、ヤング率が2 4 0 G P a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プ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。

[0078] 次に、第2の構成例に係るセラミックパッケージ（以下、第2パッケージ1 0 Bと記す）について、図3及び図4を参照しながら説明する。

[0079] この第2パッケージ1 0 Bは、図3に示すように、上述した第1パッケージ1 0 Aとほぼ同様の構成を有するが、以下の点で異なる。

[0080] すなわち、金属蓋体4 0を、積層基板1 2の枠体1 8上に、銀ろう等の高温封止材4 2を用いて気密封止している。

[0081] また、積層基板1 2の枠体1 8の上面と高温封止材4 2との間に接合層4 4が介在されている。この接合層4 4は、枠体1 8の上面に、上面電極2 0と同じ材料で形成されたメタライズ層4 6と、該メタライズ層4 6上に形成された例えばニッケル（N i）の電解めっき層4 8と、該N iの電解めっき層4 8上に形成された例えば金（A u）の無電解めっき層5 0とを有する。

[0082] 金属蓋体4 0は、厚みが0. 0 5～0. 2 0 m m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4 0の下面（全面あるいは枠体1 8に対応した部分）には、高温封止材4 2である銀－銅共晶ろう等のろう材が形成されている。厚みは5～2 0 μm 程度である。

[0083] 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－銅共晶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。

[0084] 高温封止材42としては、下記表1に示すろう材1（85Ag－15Cu）、ろう材2（72Ag－28Cu）、ろう材3（67Ag－29Cu－4Sn）等を使用することができる。

[0085] [表1]

	組成(質量%)			融点(°C)	
	Ag	Cu	Sn	固相線	液相線
ろう材1	85	15	—	780	840
ろう材2	72	28	—	780	780
ろう材3	67	29	4	682	765

[0086] Niの電解めっき層48及びAuの無電解めっき層50は、高温封止材42のメタライズ層46に対する濡れ性を向上させる層として機能する。

[0087] 次に、第2パッケージ10Bの製造方法を図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。

[0088] 先ず、図4のステップS101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S1a、ステップS1b及びステップS1cと同じであるため、その重複説明を省略する。

[0089] そして、ステップS102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S103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成形体（セラミックテープ）を作製する。

[0090] ステップS104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16a用の広い面積の第1テープと、第2基板16b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。

- [0091] 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、あるいはCuとWとの混合物、あるいはCuとMoとの混合物と、これに適宜Al₂O₃粉末、又はSiO₂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、ターピネオール（terpineol）等が挙げられる。
- [0092] 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。
- [0093] 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。
- [0094] 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。
- [0095] 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。
- [0096] 次のステップS110において、積層体を、H₂/N₂=30%/70%のフォーミングガス雰囲気（ウェッター温度25～47℃）で、1200～1400℃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。

- [0097] 次のステップS 1 1 1において、アルカリ、酸等で少なくともメタライズ層4 6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、2 0℃から7 0℃程度の温度と、数分から数十分の間で実施される。
- [0098] ステップS 1 1 2において、N i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4 6上にN iのめっき層4 8（膜厚：1. 0～5. 0 μm ）を形成する。
- [0099] ステップS 1 1 3において、N iのめっき層4 8上にA uの電解あるいは無電解めっき層5 0（膜厚：0. 0 5～0. 3 μm ）を形成する。
- [0100] その後、ステップS 1 1 4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2 8を有する複数の積層基板1 2を作製する。その後、ステップS 1 1 5において、複数の積層基板1 2の各収容空間2 8にそれぞれ水晶振動子3 0を上面電極2 0に導体層3 2を介して実装する。
- [0101] そして、ステップS 1 1 6において、裏面に高温封止材4 2が形成された金属蓋体4 0を、高温封止材4 2と枠体1 8の上面（接合層4 4）側とを対向させて、枠体1 8上に被せる。その後、金属蓋体4 0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4 2の一部を熔融させることにより、枠体1 8上に金属蓋体4 0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3 0が実装された複数の第2パッケージ1 0 Bが完成する。

実施例 1

- [0102] 実施例1～1 1、比較例1及び2について、セラミック素地の結晶相、各結晶相におけるX線回折の強度比、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。
- [0103] （実施例1）

原料粉末を準備した。原料粉末は、平均粒径 $1.7 \mu\text{m}$ の $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (ムライト) 粉末、平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ の ZrO_2 粉末、平均粒径 $1.0 \mu\text{m}$ の MnO 粉末である。

[0104] 原料粉末を $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (ムライト) 粉末 : 86.3 質量%、 ZrO_2 粉末 : 8.0 質量%、 MnO 粉末 : 5.7 質量%の割合で混合して混合粉末を得た。すなわち、混合粉末の磁器組成は、表 2 に示すように、 Al を Al_2O_3 換算で 62.0 質量%、 Zr を ZrO_2 換算で 8.0 質量%、 Si を SiO_2 換算で 24.3 質量%、 Mn を MnO 換算で 5.7 質量%含む。

[0105] 得られた混合粉末に、有機成分として、ポリビニルブチラール、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、その後、ドクターブレード法にて厚さ $60 \sim 270 \mu\text{m}$ のセラミックテープを作製した。

[0106] 得られたセラミックテープを焼成温度 (最高温度) が 1290°C 、 $\text{H}_2 + \text{N}_2$ 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。セラミック素地は、結晶相及び X 線回折の強度比を確認するための第 1 セラミック素地と、曲げ強度を確認するための第 2 セラミック素地と、ヤング率を確認するための第 3 セラミック素地と、電気特性 (比誘電率及び誘電正接) を測定するための第 4 セラミック素地を作製した。以下に説明する実施例 2 ~ 11 並びに比較例 1 及び 2 についても同様である。

[0107] (実施例 2)

原料粉末に対し、添加剤として平均粒径 $1.0 \mu\text{m}$ の BaO 粉末を 1.4 質量%添加した点以外は、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。すなわち、実施例 2 の磁器組成は、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SiO_2 及び MnO の合計を 100 質量%としたとき、 Ba を BaO 換算で 1.4 質量%含む。

[0108] (実施例 3)

原料粉末の磁器組成として、Alを Al_2O_3 換算で50.4質量%、Zrを ZrO_2 換算で24.1質量%、Siを SiO_2 換算で19.8質量%、Mnを MnO 換算で5.7質量%含む点以外は、上述した実施例2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。

[0109] (実施例4)

原料粉末の磁器組成として、Alを Al_2O_3 換算で41.8質量%、Zrを ZrO_2 換算で36.1質量%、Siを SiO_2 換算で16.4質量%、Mnを MnO 換算で5.7質量%を含む点以外は、上述した実施例2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。

[0110] (実施例5)

以下の点以外は、上述した実施例2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。

(a) 原料粉末の磁器組成として、Alを Al_2O_3 換算で51.5質量%、Zrを ZrO_2 換算で24.6質量%、Siを SiO_2 換算で20.2質量%、Mnを MnO 換算で3.6質量%を含む。

(b) 添加剤として、BaをBaO換算で0.9質量%含む。

(c) 焼成温度（最高温度）を1320℃とした。

[0111] (実施例6)

以下の点以外は、上述した実施例2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。

(a) 原料粉末の磁器組成として、Alを Al_2O_3 換算で51.1質量%、Zrを ZrO_2 換算で24.4質量%、Siを SiO_2 換算で20.1質量%、Mnを MnO 換算で4.5質量%含む。

(b) 添加剤として、BaをBaO換算で1.1質量%含む。

[0112] (実施例7)

以下の点以外は、上述した実施例2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。

(a) 原料粉末の磁器組成として、Alを Al_2O_3 換算で49.6質量%

、Zrを ZrO_2 換算で23.7質量%、Siを SiO_2 換算で19.5質量%、MnをMnO換算で7.2質量%を含む。

(b) 添加剤として、BaをBaO換算で1.8質量%含む。

(c) 焼成温度（最高温度）を1240℃とした。

[0113] (実施例8)

原料粉末に対し、添加剤として平均粒径0.3 μm の TiO_2 粉末を0.5質量%添加した点以外は、上述した実施例3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。すなわち、実施例8の磁器組成は、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SiO_2 及びMnOの合計を100質量%としたとき、Tiを TiO_2 換算で0.5質量%含む。

[0114] (実施例9)

原料粉末に対し、添加剤として平均粒径1.0 μm のCaO粉末を0.5質量%添加した点以外は、上述した実施例3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。すなわち、実施例9の磁器組成は、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SiO_2 及びMnOの合計を100質量%としたとき、CaをCaO換算で0.5質量%含む。

[0115] (実施例10)

原料粉末に対し、添加剤として平均粒径1.0 μm の Y_2O_3 粉末を0.5質量%添加した点以外は、上述した実施例3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。すなわち、実施例10の磁器組成は、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SiO_2 及びMnOの合計を100質量%としたとき、Yを Y_2O_3 換算で0.5質量%含む。

[0116] (実施例11)

原料粉末に対し、添加剤として平均粒径0.35 μm のMgO粉末を0.5質量%添加した点以外は、上述した実施例3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。すなわち、実施例11の磁器組成は、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SiO_2 及びMnOの合計を100質量%としたとき、MgをMgO換算で0.5質量%以下含む。

[0117] (比較例 1)

以下の点以外は、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。

(a) 原料粉末の磁器組成として、Al を Al_2O_3 換算で 60.9 質量%、Zr を ZrO_2 換算で 7.2 質量%、Si を SiO_2 換算で 27.7 質量%、Mn を MnO 換算で 4.1 質量%含む。

(b) 添加剤として、Ba を BaO 換算で 1.0 質量%含む。

(c) 焼成温度（最高温度）を 1340℃とした。

[0118] (比較例 2)

以下の点以外は、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。

(a) 原料粉末の磁器組成として、Al を Al_2O_3 換算で 50.0 質量%、Zr を ZrO_2 換算で 23.9 質量%、Si を SiO_2 換算で 22.7 質量%、Mn を MnO 換算で 3.4 質量%含む。

(b) 添加剤として、Ba を BaO 換算で 0.9 質量%含む。

(c) 焼成温度（最高温度）を 1340℃とした。

[0119] (評価)

<結晶相の確認>

実施例 1～11 並びに比較例 1 及び 2 の各第 1 セラミック素地を、X 線回折により同定した。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（92%以上の Al_2O_3 ）のメインピーク（104 面）の強度に対し、3%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、3%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。

[0120] 実施例 1～11 では、表 2 に示すように、いずれも $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ （主結晶相）、 Al_2O_3 、 $t-ZrO_2$ 及び $m-ZrO_2$ が確認された。ここで、「 $t-$ 」は正方晶を意味し、「 $m-$ 」は単斜晶を意味する。

[0121] 比較例 1 及び 2 では、 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ （主結晶相）、 $t-ZrO_2$ 及

び $m-ZrO_2$ が確認された。

[0122] <X線回折の強度比>

上述のように、実施例1～11、比較例1及び2について、X線回折によって結晶相の確認を行うと共に、以下のピーク強度を確認した。

(a) 基準として、92%以上の Al_2O_3 を含むセラミック基板の(113)面のピーク強度 P_a

(b) $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ の(240)面のピーク強度 P_b

(c) Al_2O_3 の(113)面のピーク強度 P_c

(d) $t-ZrO_2$ の(111)面のピーク強度 P_t

(e) $m-ZrO_2$ の($\sqrt{111}$)面のピーク強度 P_{m1}

(f) $m-ZrO_2$ の(111)面のピーク強度 P_{m2}

[0123] そして、92%以上の Al_2O_3 に対する $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 の各強度比 P_b/P_a 、 P_c/P_a 、 $(P_t + P_{m1} + P_{m2})/P_a$ を求めた。さらに、 ZrO_2 のT/M比($=P_t/(P_t + P_{m1} + P_{m2})$)も求めた。

[0124] <曲げ強度>

実施例1～11並びに比較例1及び2の各第2セラミック素地を、JIS R1601の4点曲げ強度試験に基づいて室温にて測定した。

[0125] <ヤング率>

実施例1～11並びに比較例1及び2の各第3セラミック素地を、JIS R1602の静的弾性率試験方法に基づいて室温にて測定した。

[0126] <比誘電率>

実施例1～11並びに比較例1及び2の各第3セラミック素地を、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。

[0127] <誘電正接>

実施例1～11並びに比較例1及び2の各第3セラミック素地を、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。

[0128] 実施例1～11並びに比較例1及び2の内訳を表2に示し、評価結果を表

3に示す。表3において、電気特性の比誘電率を「 ϵ_r 」と表記し、誘電正接を「 $\tan \delta$ 」と表記した。

[0129] [表2]

		組成(wt%)					添加剤		焼成温度 (°C)	結晶相
		Al ₂ O ₃	ZrO ₂	SiO ₂	MnO	計	種	量(wt%)		
実施例	1	62.0	8.0	24.3	5.7	100	なし	0.0	1290	3Al ₂ O ₃ ・2SiO ₂ , Al ₂ O ₃ ,t-ZrO ₂ ,m-ZrO ₂
	2	62.0	8.0	24.3	5.7	100	BaO	1.4	1290	3Al ₂ O ₃ ・2SiO ₂ , Al ₂ O ₃ ,t-ZrO ₂ ,m-ZrO ₂
	3	50.4	24.1	19.8	5.7	100	BaO	1.4	1290	3Al ₂ O ₃ ・2SiO ₂ , Al ₂ O ₃ ,t-ZrO ₂ ,m-ZrO ₂
	4	41.8	36.1	16.4	5.7	100	BaO	1.4	1290	3Al ₂ O ₃ ・2SiO ₂ , Al ₂ O ₃ ,t-ZrO ₂ ,m-ZrO ₂
	5	51.5	24.6	20.2	3.6	100	BaO	0.9	1320	3Al ₂ O ₃ ・2SiO ₂ , Al ₂ O ₃ ,t-ZrO ₂ ,m-ZrO ₂
	6	51.1	24.4	20.1	4.5	100	BaO	1.1	1290	3Al ₂ O ₃ ・2SiO ₂ , Al ₂ O ₃ ,t-ZrO ₂ ,m-ZrO ₂
	7	49.6	23.7	19.5	7.2	100	BaO	1.8	1240	3Al ₂ O ₃ ・2SiO ₂ , Al ₂ O ₃ ,t-ZrO ₂ ,m-ZrO ₂
	8	50.4	24.1	19.8	5.7	100	TiO ₂	0.5	1290	3Al ₂ O ₃ ・2SiO ₂ , Al ₂ O ₃ ,t-ZrO ₂ ,m-ZrO ₂
	9	50.4	24.1	19.8	5.7	100	CaO	0.5	1290	3Al ₂ O ₃ ・2SiO ₂ , Al ₂ O ₃ ,t-ZrO ₂ ,m-ZrO ₂
	10	50.4	24.1	19.8	5.7	100	Y ₂ O ₃	0.5	1290	3Al ₂ O ₃ ・2SiO ₂ , Al ₂ O ₃ ,t-ZrO ₂ ,m-ZrO ₂
	11	50.4	24.1	19.8	5.7	100	MgO	0.5	1290	3Al ₂ O ₃ ・2SiO ₂ , Al ₂ O ₃ ,t-ZrO ₂ ,m-ZrO ₂
比較例	1	60.9	7.2	27.7	4.1	100	BaO	1.0	1340	3Al ₂ O ₃ ・2SiO ₂ , t-ZrO ₂ ,m-ZrO ₂
	2	50.0	23.9	22.7	3.4	100	BaO	0.9	1340	3Al ₂ O ₃ ・2SiO ₂ , t-ZrO ₂ ,m-ZrO ₂

[0130] [表3]

		結晶相X線強度比 対92%アルミナ				機械特性		電気特性	
		3Al ₂ O ₃ ・2SiO ₂	Al ₂ O ₃	t-ZrO ₂ +m-ZrO ₂	T/M比	抗折強度 (MPa)	ヤング率 (GPa)	ϵ_r	$\tan \delta$ ($\times 10^{-4}$)
実施例	1	40%	19%	27%	85%	461	225	8.6	49
	2	38%	21%	22%	81%	470	226	8.8	35
	3	15%	11%	78%	87%	747	210	10.8	38
	4	8%	9%	80%	63%	765	190	11.9	28
	5	25%	5%	79%	87%	450	177	10.8	26
	6	18%	9%	82%	85%	621	191	10.6	27
	7	6%	14%	83%	87%	792	221	10.5	26
	8	14%	11%	75%	84%	760	215	10.8	50
	9	15%	12%	75%	84%	700	204	10.7	46
	10	15%	11%	114%	96%	777	219	10.8	35
	11	15%	11%	117%	97%	785	221	10.8	35
比較例	1	43%	0%	27%	85%	230	171	8.8	39
	2	23%	0%	56%	71%	303	182	9.8	37

- [0131] 比較例 1 及び 2 は、電気特性が良好で、ヤング率も 240 GPa 以下で良好であったが、曲げ強度（抗折強度）が 303 MPa 以下で、強度が低かった。これは、 Al_2O_3 の強度比 P_c/P_a が 0% で、 Al_2O_3 の結晶相が析出していなかったことが原因と考えられる。特に、比較例 1 は曲げ強度が 230 MPa と最も低かった。これは、 $3\text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ SiO}_2$ の強度比 P_b/P_a が 43% と高いことから、ガラス成分が多く、しかも、 ZrO_2 の強度比が 27% と低いことから、強度を高めることができなかったものと考えられる。
- [0132] これに対して、実施例 1～11 は、誘電正接が、 1 MHz において、 50×10^{-4} 以下、比誘電率が $7 \sim 13$ であり、電気特性が良好であった。しかも、曲げ強度が 450 MPa 以上 900 MPa 以下、ヤング率が 170 GPa 以上 240 GPa 以下であり、機械特性も良好であった。これは、 Al_2O_3 の強度比 P_c/P_a が $5 \sim 25\%$ であって、 Al_2O_3 の結晶相が析出しているからであると考えられる。特に、実施例 7 は曲げ強度が 792 MPa と最も高かった。これは、 $3\text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ SiO}_2$ の強度比 P_b/P_a が 6% と最も低く（ガラス成分が少なく）、 Al_2O_3 の強度比 P_c/P_a が 14% と高く、しかも、 ZrO_2 の強度比が 83% と高いことから、強度を高めることができたものと考えられる。
- [0133] また、実施例 1 及び 2 の結果から、 $3\text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ SiO}_2$ の強度比 P_b/P_a が 35% 以上であっても、 Al_2O_3 の強度比 P_c/P_a が 15% 以上、 ZrO_2 の強度比が 20% 以上あれば、曲げ強度 450 MPa 以上を実現することができることがわかる。
- [0134] 実施例 4 の結果から、 Al_2O_3 の強度比 P_c/P_a が低くても、 $3\text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ SiO}_2$ の強度比 P_b/P_a が低く、 ZrO_2 の強度比が 70% 以上あれば、曲げ強度 750 MPa 以上を実現することができることがわかる。
- [0135] 実施例 9～11 の結果から、 $3\text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ SiO}_2$ の強度比 P_b/P_a が 15% 程度、 Al_2O_3 の強度比 P_c/P_a が 10% 程度であっても、 ZrO_2 の強度比が 100% を超える程度に高ければ、曲げ強度 700 MPa 以上を実現することができることがわかる。

[0136] なお、本発明に係るセラミック素地及びその製造方法は、上述の実施の形態に限らず、本発明の要旨を逸脱することなく、種々の構成を採り得ることはもちろんである。

請求の範囲

- [請求項1] 結晶相が、 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ を主結晶相とし、その他、 Al_2O_3 及び ZrO_2 を含むことを特徴とするセラミック素地。
- [請求項2] 請求項1記載のセラミック素地において、
92%以上の Al_2O_3 を含むセラミック基板のX線回折結果における(113)面のピーク強度を P_a 、
当該セラミック素地のX線回折結果における $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ の(240)面のピーク強度を P_b としたとき、
前記ピーク強度 P_a に対する前記ピーク強度 P_b の比(P_b/P_a)が5～50%であることを特徴とするセラミック素地。
- [請求項3] 請求項1記載のセラミック素地において、
92%以上の Al_2O_3 を含むセラミック基板のX線回折結果における(113)面のピーク強度を P_a 、
当該セラミック素地のX線回折結果における Al_2O_3 の(113)面のピーク強度を P_c としたとき、
前記ピーク強度 P_a に対する前記ピーク強度 P_c の比(P_c/P_a)が5～25%であることを特徴とするセラミック素地。
- [請求項4] 請求項1記載のセラミック素地において、
92%以上の Al_2O_3 を含むセラミック基板のX線回折結果における(113)面のピーク強度を P_a 、
当該セラミック素地のX線回折結果における $t\text{-ZrO}_2$ の(111)面のピーク強度を P_t 、 $m\text{-ZrO}_2$ の($\sqrt{111}$)面のピーク強度を P_{m1} 、 $m\text{-ZrO}_2$ の(111)面のピーク強度を P_{m2} としたとき、
前記ピーク強度 P_a に対する前記ピーク強度 P_t 、 P_{m1} 及び P_{m2} の合計の比 $\{(P_t + P_{m1} + P_{m2})/P_a\}$ が15～200%であることを特徴とするセラミック素地。

[数1]

なお、 $(\surd 111)$ 面は、 $(\bar{1}11)$ 面を示す。以下同様である。

[請求項5]

請求項1記載のセラミック素地において、

Alを Al_2O_3 換算で40.0～70.0質量%、Zrを ZrO_2 換算で5.0～40.0質量%、Siを SiO_2 換算で10.0～30.0質量%、MnをMnO換算で2.0～8.0質量%を含むことを特徴とするセラミック素地。

[請求項6]

請求項5記載のセラミック素地において、

Ba、Ti、Y、Ca及びMgのうち、少なくとも1種の元素を含み、

Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SiO_2 及びMnOの合計を100質量%としたとき、

Baを含む場合は、BaO換算で1.5質量%以下含み、

Tiを含む場合は、 TiO_2 換算で1.5質量%以下含み、

Yを含む場合は、 Y_2O_3 換算で1.5質量%以下含み、

Caを含む場合は、CaO換算で1.5質量%以下含み、

Mgを含む場合は、MgO換算で1.5質量%以下含むことを特徴とするセラミック素地。

[請求項7]

請求項1記載のセラミック素地において、

温度1200～1400℃にて焼結されていることを特徴とするセラミック素地。

[請求項8]

請求項1記載のセラミック素地において、

曲げ強度が450MPa以上、ヤング率が240GPa以下であることを特徴とするセラミック素地。

[請求項9]

請求項1記載のセラミック素地において、

曲げ強度が450MPa以上900MPa以下、ヤング率が170GPa以上240GPa以下であることを特徴とするセラミック素地

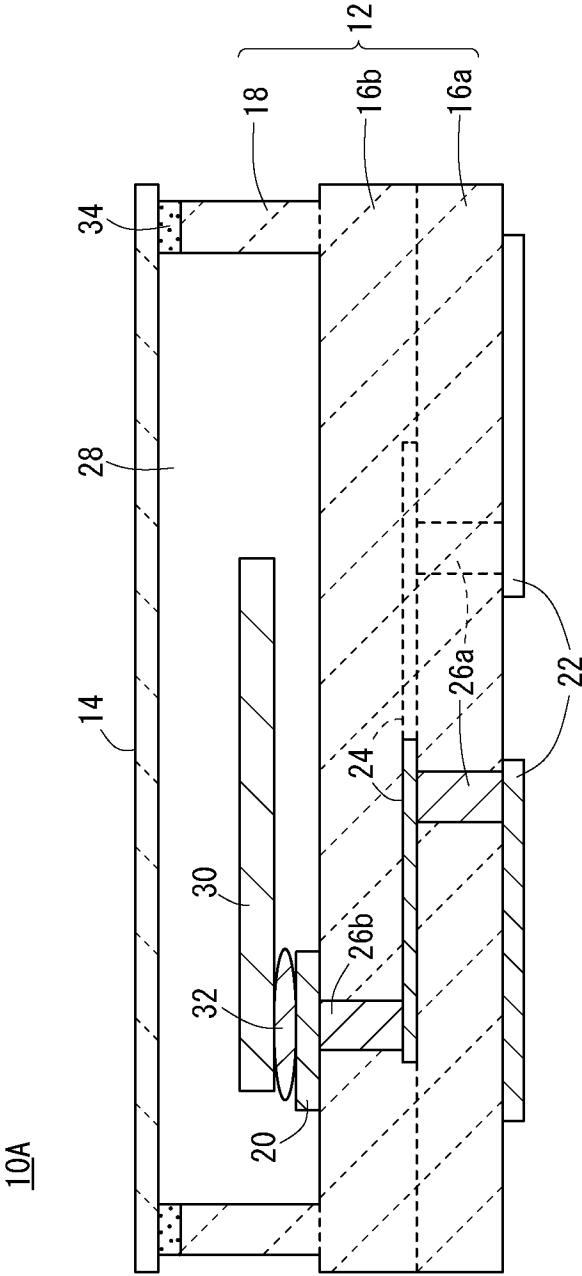
。

- [請求項10] 請求項1記載のセラミック素地において、
誘電正接が、1MHzにおいて、 50×10^{-4} 以下であり、比誘電率が7～13であることを特徴とするセラミック素地。
- [請求項11] Alを Al_2O_3 換算で40.0～70.0質量%、Zrを ZrO_2 換算で5.0～40.0質量%、Siを SiO_2 換算で10.0～30.0質量%、MnをMnO換算で2.0～8.0質量%を含有する成形体を作製する成形体作製工程と、
前記成形体を1200～1400℃にて焼成する焼成工程とを備えることを特徴とするセラミック素地の製造方法。
- [請求項12] 請求項11記載のセラミック素地の製造方法において、
前記成形体は、Ba、Ti、Y、Ca及びMgのうち、少なくとも1種の元素を含み、
 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SiO_2 及びMnOの合計を100質量%としたとき、
Baを含む場合は、BaO換算で1.5質量%以下含み、
Tiを含む場合は、 TiO_2 換算で1.5質量%以下含み、
Yを含む場合は、 Y_2O_3 換算で1.5質量%以下含み、
Caを含む場合は、CaO換算で1.5質量%以下含み、
Mgを含む場合は、MgO換算で1.5質量%以下含むことを特徴とするセラミック素地の製造方法。
- [請求項13] 請求項11記載のセラミック素地の製造方法において、
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ことを特徴とするセラミック素地の製造方法。
- [請求項14] 請求項11記載のセラミック素地の製造方法において、
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

ガス中で行うことを特徴とするセラミック素地の製造方法。

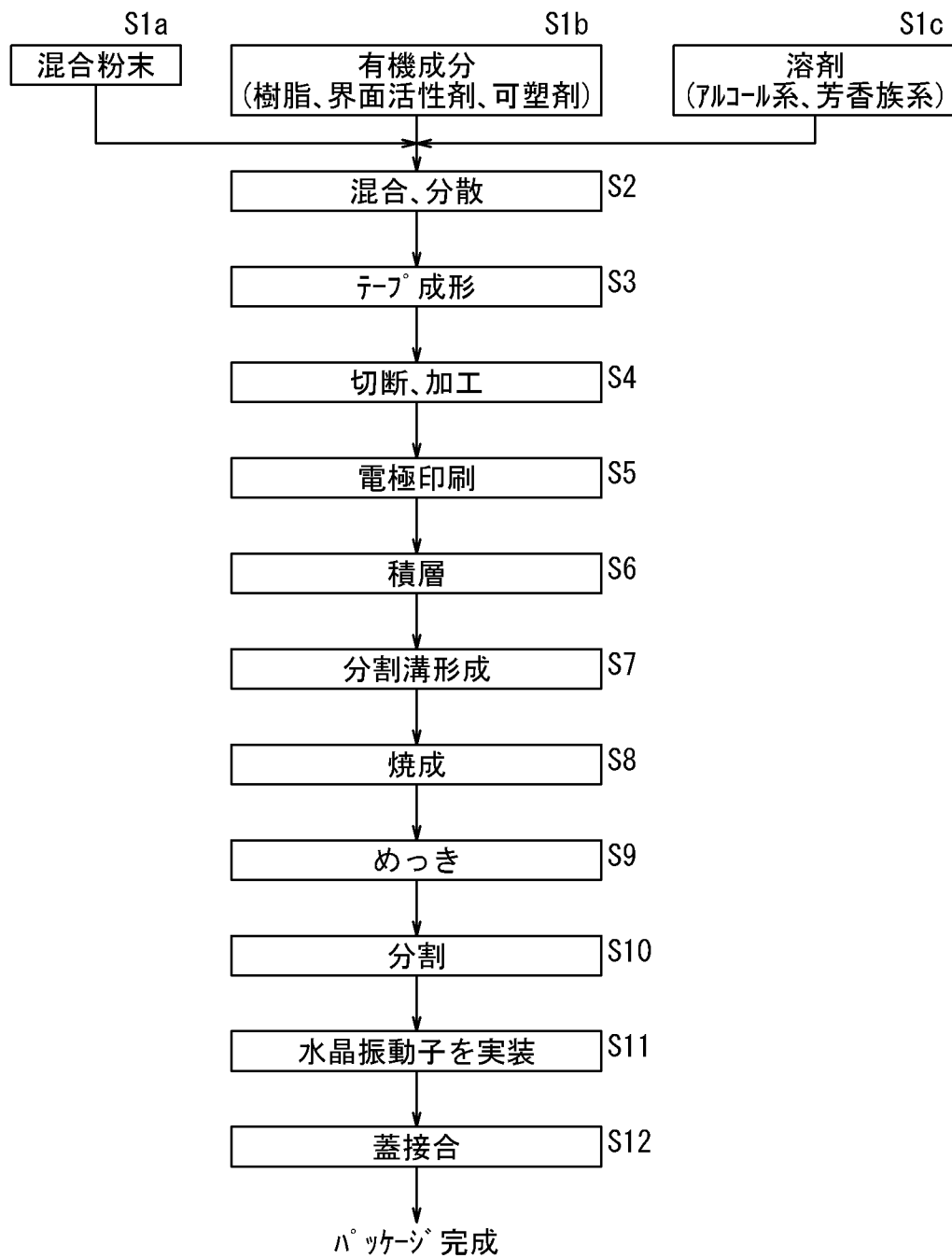
[図1]

FIG. 1



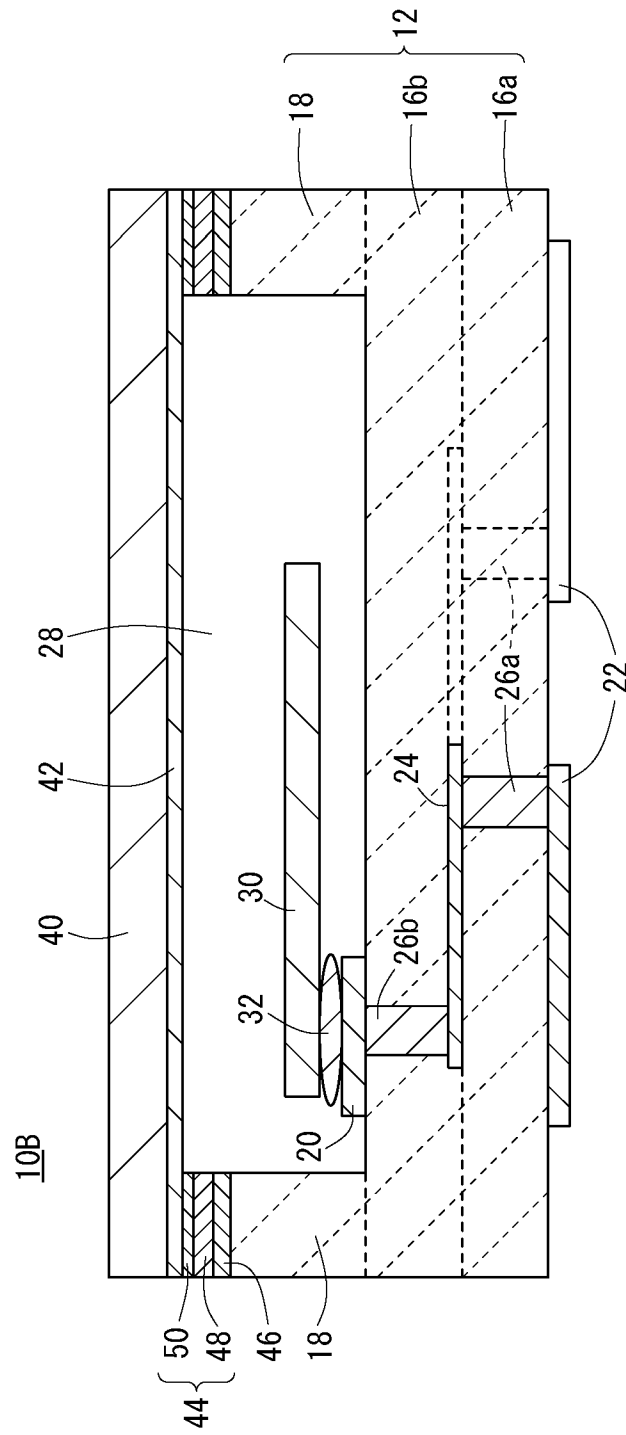
[図2]

FIG. 2



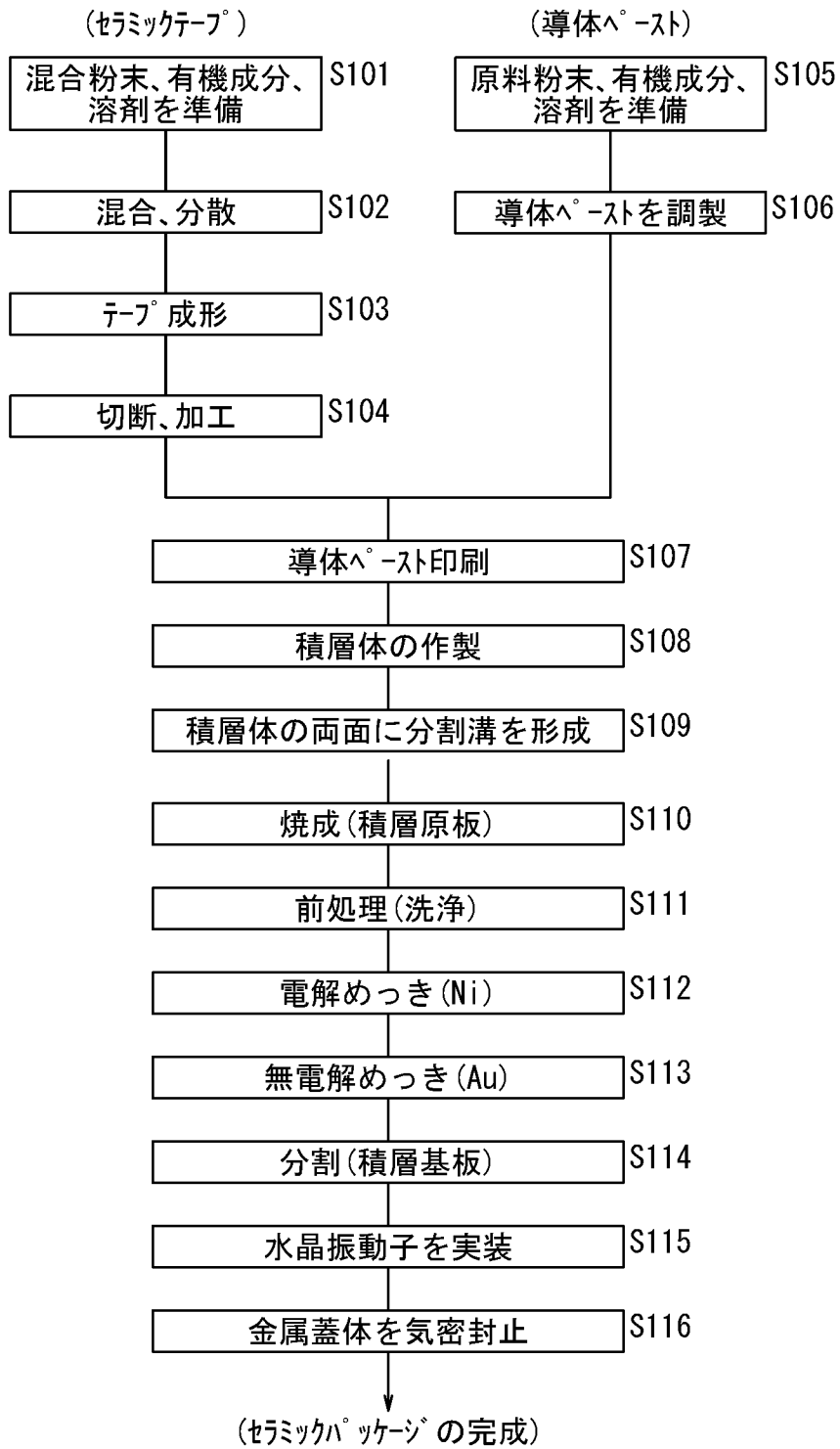
[図3]

FIG. 3



[図4]

FIG. 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/085062

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B35/18(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)

C04B35/10-35/119, C04B35/16-35/22

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 1996-2016

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

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.
X Y	JP 4-182352 A (Tosoh Corp.), 29 June 1992 (29.06.1992), claim 1; page 1, right column, line 8 to page 10, upper left column, line 3; fig. 1 (Family: none)	1-4, 7-10 5, 6, 11-14
X Y A	JP 2002-137962 A (Nikkato Corp.), 14 May 2002 (14.05.2002), claims 1 to 3; paragraphs [0001], [0010], [0011], [0020], [0023], [0029], [0030] (Family: none)	1, 3, 7 6, 12 2, 4, 5, 8-11, 13, 14
X Y A	JP 2002-316869 A (Nikkato Corp.), 31 October 2002 (31.10.2002), claims 1, 2; paragraphs [0001], [0003], [0006], [0019], [0023], [0027] to [0030] (Family: none)	1, 3, 7 6, 12 2, 4, 5, 8-11, 13, 14

☒ 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
23 February 2016 (23.02.16)

Date of mailing of the international search report
08 March 2016 (08.03.16)

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/JP2015/085062

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 2012-138432 A (Kyocera Corp.), 19 July 2012 (19.07.2012), paragraphs [0001], [0025], [0036], [0047], [0067] (Family: none)	5, 6, 11-14
Y	JP 2012-137345 A (Kyocera Corp.), 19 July 2012 (19.07.2012), paragraphs [0001], [0023], [0050] to [0053], [0059] (Family: none)	5, 6, 11-14
Y	JP 6-166565 A (Kyocera Corp.), 14 June 1994 (14.06.1994), paragraph [0001] (Family: none)	13, 14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C04B35/18(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. C04B35/10-35/119, C04B 35/16-35/22

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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
X Y	JP 4-182352 A (東ソー株式会社) 1992.06.29, 請求項1, 第1頁右欄第8行-第10頁左上欄第3行, 図1 (ファミリーなし)	1-4, 7-10 5, 6, 11-14
X Y A	JP 2002-137962 A (株式会社ニッカトー) 2002.05.14, 請求項1-3, [0001], [0010], [0011], [0020], [0023], [0029], [0030] (ファミリーなし)	1, 3, 7 6, 12 2, 4, 5, 8-11, 13, 14
X Y	JP 2002-316869 A (株式会社ニッカトー) 2002.10.31, 請求項1, 2, [0001], [0003], [0006], [0019], [00	1, 3, 7 6, 12

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

23.02.2016

国際調査報告の発送日

08.03.2016

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

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

4 T

3443

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	2 3] , [0 0 2 7] - [0 0 3 0] (ファミリーなし)	2, 4, 5, 8-11, 13, 14
Y	JP 2012-138432 A (京セラ株式会社) 2012. 07. 19, [0 0 0 1] , [0 0 2 5] , [0 0 3 6] , [0 0 4 7] , [0 0 6 7] (ファミリーなし)	5, 6, 11-14
Y	JP 2012-137345 A (京セラ株式会社) 2012. 07. 19, [0 0 0 1] , [0 0 2 3] , [0 0 5 0] - [0 0 5 3] , [0 0 5 9] (ファミリーなし)	5, 6, 11-14
Y	JP 6-166565 A (京セラ株式会社) 1994. 06. 14, [0 0 0 1] (ファ ミリーなし)	13, 14