

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl<sup>6</sup>



[12] 发明专利说明书

C03C 10/06

C03C 4/16

C03C 3/097

[21] ZL 专利号 92100790.6

[45]授权公告日 1997年9月24日

[11] 授权公告号 CN 1035936C

[22]申请日 92.2.8 [24]颁证日 97.6.28

[21]申请号 92100790.6

[30]优先权

[32]91.2.8 [33]US[31]653,872

[73]专利权人 纳慕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72]发明人 M·J·豪恩 K·W·杭

A·哈里耶尔

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 姜建成 于燕生

审查员 李香兰

权利要求书 3 页 说明书 34 页 附图页数 4 页

[54]发明名称 可部分结晶的玻璃组合物

[57]摘要

本发明涉及一种可部分结晶的碱土硅酸锌无定型玻璃及其改性。

# 权 利 要 求 书

1.一种可部分结晶的碱土硅酸锌无定形玻璃，其基本组成为一种落入附图2重点g~l限定区域的组合物，其中：

(1) $\alpha$ 是 $\text{SiO}_2$ 与选自下列物质的一种玻璃形成体或有条件玻璃形成体的混合物：不多于3%的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、6% $\text{HfO}_2$ 、4% $\text{P}_2\text{O}_5$ 、10% $\text{TiO}_2$ 、6% $\text{ZrO}_2$ 和它们的混合物，先决条件是该组合物含有至少0.5% $\text{ZrO}_2$ ；

(2) $\beta$ 是一种选自 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{BaO}$ 和它们的混合物的碱土，先决条件是该组合物含有不多于15%的 $\text{MgO}$ 和不多于6%的 $\text{BaO}$ ；和

(3) $\gamma$ 是 $\text{ZnO}$ ，重点g-l的位置如下：

点	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
g	48.0	32.0	20.0
h	46.0	34.0	20.0
i	40.0	34.0	26.0
j	40.0	24.0	36.0
k	46.0	18.0	36.0
l	48.0	19.0	33.0

2.权利要求1的玻璃，其中：

(1) $\alpha$ 含 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 最多达3%加上 $\text{BaO}$ 百分率的2/3，且在玻璃总组成中占不多于48%加上 $\text{BaO}$ 的百分率；

(2) $\beta$ 含 $\text{BaO}$ 不多于6%，且在玻璃总组成中占不多于33%加上 $\text{BaO}$ 百分率的1/2；和

(3) $\gamma$ 占不多于36%减去 $\text{BaO}$ 百分率的1/3。

3.权利要求 1 或 2 的玻璃, 它含有以  $\text{AlPO}_4$  或  $\text{AlP}_3\text{O}_9$  形式添加的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{P}_2\text{O}_5$  这两种成分。

4.一种用于制备权利要求 1 玻璃的组合物, 其基本由 Ca、Zn 和 Si 的氧化物细分散颗粒按图 2 中点 g ~ l 限定区域的化学计量比例的混合物组成, 重点 g-l 的位置如下:

点	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
g	48.0	32.0	20.0
h	46.0	34.0	20.0
i	40.0	34.0	26.0
j	40.0	24.0	36.0
k	46.0	18.0	36.0
l	48.0	19.0	33.0

5.权利要求 4 的组合物, 其中  $\text{CaO}$ 、 $\text{ZnO}$  和  $\text{SiO}_2$  是锌黄长石和硅锌矿。

6.权利要求 4 或 5 的组合物, 该组合物混合了 3 ~ 15%(重量) $\text{MgO}$ 、 $\text{SrO}$ , 最多 6%  $\text{BaO}$  或它们的混合物的细分散颗粒。

7.权利要求 4 或 5 的组合物, 该组合物混合了 0.5 ~ 10%(重量) $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$  或它们的混合物。

8.权利要求 6 的组合物, 它含有以  $\text{AlPO}_4$  或  $\text{AlP}_3\text{O}_9$  形式存在的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{P}_2\text{O}_5$ 。

9.权利要求 1 所述的玻璃在一种介电体厚膜组合物中的用途, 该组合物包含分散于一种有机介质中的权利要求 1 的可结晶无定形玻璃的细分散颗粒。

10.权利要求 1 所述的玻璃在一种介电体生带中的用途, 所述介电体生带含有分散于可挥发固体聚合物粘合剂中的权利要求 1 的组

合物的细分散颗粒浇铸层。

11.权利要求 1 所述的玻璃在一种以浇铸法制备生带的组合物中的用途, 所述组合物含有分散于可挥发聚合物粘合剂和挥发性溶剂的液体溶液中的权利要求 1 的玻璃的细分散颗粒。

# 说 明 书

## 可部分结晶的玻璃组合物

本发明涉及可部分结晶的玻璃组合物，尤其涉及适合在微电子学用途中用作介电层的这一类组合物。

介电材料传统上一直用于使陶瓷基板上的导体图形绝缘。很多这样的用途所要求的基本性质，一直是象介电体的绝缘阻抗和耗散因子这样一些电性质，要使之配得上所选的导体。多年来使用的很多介电材料都是非密封型介电体，即，它们可能含有显著的微孔度，同时又能满足对制作交迭低层数多层体的所有其它需要。一般来说，厚膜导体（Ag、Cu、Ni或Au）的选择制约电路可能具有的可靠性水平，这是由于导体在使用中暴露于湿度和电场时会发生徙动和短路。像金这样的贵金属是最可靠的，而像银这样的贱金属是最不可靠的。成本大致正比于对可靠性的要求。

电子工业的发展趋势是更高级的电路（更密集的导线）和更高的可靠性要求，同时，降低制造成本的强大压力又驱使电路制造厂商考虑使用像银和铜这样一些不太昂贵的金属。这个行业一直在向着使用多层电路的方向发展。然而，使用具有交迭和更细导线几何形状的双面电路板是这种趋势的第一阶段。

为了能利用贱金属导体制造可靠的电路，需要能阻止导电材料在介电体表面或通过其本体徙动的介电材料。由于水分对导电相的徙动起很大作用，所以封闭式介电材料至关重要。一旦把导线密封在封闭式介电体各层之间，导体徙动就不再严重威胁可靠性。

然而，除了对密封导体结构的要求外，介电体的热膨胀也必须与基板材料仔细匹配。介电体也必须能够经受高达烧制温度（通常为  $850^{\circ}\text{C}$ ）的多次重复加热循环而不在该介电体中发生导电性焊剂的连续徙动。在复杂电路中，大量重烧制往往是必需的。大量重烧制和降低成本的必要性，已使得在一个多层电路中产生共烧制层对的可能性十分理想。

大多数多层介电体是玻璃和耐火陶瓷氧化物的混合物。它们往往是多孔的，因为它们通常用有机粘合剂材料配制，后者在介电体涂层热处理期间逸出分解气体，因而在所形成的介电层中留下这些气体散逸造成的开放式通道。因此，通常要进行介电层的多次印刷和烧制，以便封闭连通的孔隙。

很多现有介电材料在电路重复烧制之后，当介电层因来自贱金属导体的焊剂渗透而退化时，便形成渗漏性软短路或一些硬短路通道。这些焊剂材料在重复烧制之后便化学还原成它们各自的金属/合金，可能会产生各种各样的电故障。这些焊剂材料会由于该材料中的粘合剂废气和残留碳触发的还原反应变成导体。

本发明一般地涉及一类可部分结晶的无定形碱土硅酸锌玻璃组合物，该组合物可用于通过厚膜膏状物形式的网板印刷或通过生带（green tape）形式的层压来制备介电层。

第一方面，本发明涉及一种可部分结晶的无定形碱土硅酸锌玻璃，其基本组成是落入图2中g点至l点以摩尔百分比限定的区域内的一种组合物，在该图中：

(1)  $\alpha$  是  $\text{SiO}_2$  与选自下列物质的一种玻璃形成体或有条件玻璃形成体的混合物：不多于3%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、6%  $\text{HfO}_2$ 、4%

$P_2O_5$ 、10%  $TiO_2$ 、6%  $ZrO_2$  及它们的混合物，先决条件是该组合物含有至少0.5%  $ZrO_2$ ；

(2)  $\beta$  是选自  $CaO$ 、 $SrO$ 、 $MgO$  及它们的混合物的一种碱土，先决条件是它含有不多于15%的  $MgO$ ；

(3)  $\gamma$  是  $ZnO$ 。

第二方面，本发明涉及上述玻璃，其中：

(1)  $\alpha$  含  $Al_2O_3$  最多达3%加上  $BaO$  百分率的  $2/3$ ，且在玻璃总组成中占不多于48%加上  $BaO$  的百分率；

(2)  $\beta$  含最多为15%的  $BaO$ ，且在玻璃总组成中占不多于33%加上  $BaO$  百分率的  $1/2$ ；

(3)  $\gamma$  占不多于36%减去  $BaO$  百分率的  $1/3$ 。

再一方面，本发明涉及制作这种玻璃的新方法。

再一方面，本发明涉及用于从这种玻璃制作介电层的生带的制造和使用。

图1是由下列各点界定的  $CaO-ZnO-SiO_2$  体系一部分的三元相图：30%（重量） $ZnO$ 、10%  $CaO$  和60%  $SiO_2$ ；10%  $CaO$ 、60%  $ZnO$  和30%  $SiO_2$ ；40%  $CaO$ 、30%  $ZnO$  和30%  $SiO_2$ 。图2是一个三元相图，说明含有  $CaO$ 、 $MgO$  和/或  $SrO$  作为碱土改性剂的体系的优选组成范围。图3是实施例2玻璃差热分析的图示说明，图4则是实施例2玻璃线性热膨胀与温度的关系图。

美国专利4,323,652 (Baudry 等人) 涉及基本组成为60~85%玻璃相和40~15%（重量）陶瓷相的介电组合物。玻璃相的组成如下：

组分	玻璃组成 (摩尔%)	优选组成 (摩尔%)	可自发去玻 璃化的组成 (摩尔%)
CaO+SrO+BaO	5-40	15 (BaO)	23 (CaO)
ZnO	20-40	20	29
SiO <sub>2</sub>	30-55	50	48
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-20	5	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-10	5	
CoO	0-10	5	

Baudry 等人的专利公开限于玻璃相玻璃，其优选组合物在 800~900 °C 烧制时不结晶。

美国专利 4,853,349 (Martin) 涉及两组玻璃-陶瓷材料。第一组按重量计含 1~7.25% MgO、22~40% CaO、18~36% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 29~42% SiO<sub>2</sub>。第二组按重量计含 2~13% ZnO、22~37.5% CaO、18~34% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 28~42% SiO<sub>2</sub>。这样的玻璃-陶瓷材料的特征在于，它们是在形变（致密化）开始之前通过结晶形成的。所以它们不适用于厚膜介电体。

本文中所使用的“可部分结晶的玻璃”这一术语，系指一种在 800~950 °C 烧制时产生一个或更多个结晶相分散于剩余玻璃基体中的无定形玻璃。

本发明涉及一种介电玻璃组合物，其中使用陶瓷氧化物材料作为填料，以优化其在多层电路中的稳定介电性能。这种材料可在空气或惰性气氛中在 850 °C 区域中的温度进行热处理。一层印刷的介电材料颗粒状固体在烧制时会流动并牢固地粘结到陶瓷氧化铝基板上。这

个熔化层将强有力地阻止金属氧化物焊剂渗透到介电体中。这些介电材料被配制得能优化厚膜导体对导体和介电体两个顺序烧制层的粘合，或者对介电体或导体—介电体对共烧制层的粘合。

这些材料也可用于配制一种带状介电体，利用层压作为制作电路的方法。可以把后续的各层介电体粘结起来，使各个贱金属电路图形隔开，形成一种多层电路。这种玻璃材料结晶成一种耐火陶瓷—玻璃复合微结构，它作为一种陶瓷介电体，在包含贱金属导体图形和另外几层同样的介电材料、从而形成三维电路图形的多层结构中，表现出优异的稳定性。

很多填充了陶瓷氧化物的、用于贵金属和贱金属油墨的玻璃介电体，以前一直用来在空气中烧制时形成多层电路。然而，发现利用市售介电材料在 $N_2$ 或空气中烧制的贱金属导体油墨不合格，这是由于导体和介电材料之间发生的相互作用而在烧制期间或在环境暴露期间通过介电体短路。这些介电体通常有一定孔度，使导电的焊剂相能渗透到介电层中。

在烧制过程中结晶的玻璃，因其在重烧制期间的稳定性而有希望成为一种厚膜介电体。该玻璃的软化和致密化必须在足以使厚膜膏状物的有机组分完全烧尽的高温下发生。如果该玻璃在有机组分完全烧尽之前就致密化，那么，常常会由于截留在该材料中的含碳颗粒而使介电体产生气泡。

为了达到重烧制时的稳定性，结晶作用应当在第一次烧制期间达到终点并在随后的重烧制过程中不发生变化。一般地说，最好是60~75%（体积）结晶，其余组合物（剩余玻璃）在这些晶粒周围形成一种无定形基体。结晶作用必须在该玻璃完全致密化之后发生。如

果结晶发生得过早，则该玻璃就不会致密化。在致密化完成和结晶开始之间，温度范围最好在约  $10 \sim 50^\circ\text{C}$ 。

在典型的厚膜烧制中， $850 \sim 900^\circ\text{C}$  的最高烧制温度要保持约 10 分钟，总烧制时间仅  $30 \sim 60$  分钟。在这种快速烧制期间，由上述可结晶玻璃组成的介电体必须经历有机物烧尽、致密化和结晶这三个过程。为了形成一种合格的介电体，每个过程必须迅速发生，并在下一过程开始之前完成。

除了这些致密化和结晶要求外，介电体必须与所使用的基板（通常为氧化铝）有热膨胀匹配，满足几项电学要求（泄漏电流和耗散因子低，击穿电压和绝缘阻抗高），并提供一种能让厚膜导体粘着上去的表面。能满足所有这些要求的材料体系是非常有限的，尤其是在诸如  $850^\circ\text{C}$  这样的低温下烧制时。

用具有优化组成的玻璃配制介电体，以阻止大量导体焊剂渗透到该介电体中，对于用贱金属导体制造可靠多层电路是至关重要的。介电体可用本发明玻璃组合物配制，这些组合物能与纯 Ag、Au 或 Cu 导体或者用混合物或合金如 Ag/Pd、Ag/Pt、Au/Pt 等按不同比例配制的导体相容。

因此，本发明的介电体组合物涉及能满足上述厚膜介电体要求的可部分结晶玻璃组合物。这些组合物是以钙锌硅酸盐体系为基础的。已鉴定出了这个体系中能满足致密化、结晶和热膨胀要求的一系列组合物。

#### 有机介质

适用于本发明的有机介质，是按照玻璃组合物涂布时所采用的物理形式选择的。具体地说，玻璃粉可通过网板印刷涂布成厚膜膏状，

也可以涂布成生带。

当介电体用网板印刷法涂布时，采用机械混合法（如在轧制机上进行）使其颗粒与一种惰性液体介质（赋形剂）混合，形成一种稠度和流变性适合于网板印刷的膏状组合物。后者用惯常方法印刷成“厚膜”。

有机介质的主要目的是充当组合物细分散固体的分散介质，使之呈一种易于涂布到陶瓷或其它基板上的形式。因此，有机介质首先必须是一种能使固体以足够的稳定度分散于其中的介质。其次，有机介质的流变性质必须能使分散液具有良好的涂布性质。

大多数厚膜组合物是用网板印刷法涂布到基板上的。因此，它们必须具有适当的粘度，从而使它们能容易地通过网板。此外，它们应当是触变的，以便它们能在通过网板之后迅速固定，从而得到良好的图形分辨率。虽然这些流变性质是至关重要的，但最好是把有机介质配制得也能得到固体和基板的适当可湿性、良好的干燥速度、足以耐受粗暴处理的干膜强度、以及良好的烧制性能。满意的烧制膜外观也很重要。

鉴于所有这些原则，可使用种类广泛的液体作为有机介质。大多数厚膜组合物的有机介质一般是一种用溶剂配制的树脂溶液，经常还含有触变剂和润湿剂。这些溶剂通常在 $130 \sim 350^{\circ}\text{C}$ 范围内沸腾。

适用的溶剂包括煤油、矿油精、邻苯二甲酸二丁酯、丁基卡必醇、乙酸丁基卡必醇酯、1,6-己二醇、高沸点醇类和醇酯类。为了获得预期的粘度和挥发度，可配制这些溶剂及其它溶剂的各种混合物。

为此目的而最经常使用的、并且常常优选的树脂是乙基纤维素。然而，也可以使用诸如乙基羟乙基纤维素、木松香、乙基纤维素和酚

醛树脂的混合物、低级醇的聚甲基丙烯酸酯、一乙酸乙二醇酯—丁基醚等树脂。

过去，由于聚( $\alpha$ -甲基苯乙烯)的优异烧尽性能，一直利用它作为厚膜涂布树脂。然而，聚( $\alpha$ -甲基苯乙烯)尚未广泛使用，因为用它制成的厚膜膏状物的流变性质很差。然而，已经发现，当用溶于二丁基卡必醇的聚( $\alpha$ -甲基苯乙烯)把本发明的组合物配制成厚膜膏状物时，所形成的膏状物有适合于网板印刷的相当良好的流变性质。因此，用于将本发明组合物配制成厚膜膏状物的优选有机介质是20~60%(重量)聚( $\alpha$ -甲基苯乙烯)和80~40%(重量)二丁基卡必醇的溶液，最好是45~55%(重量)聚( $\alpha$ -甲基苯乙烯)和55~45%(重量)二丁基卡必醇的溶液。

属于常用触变剂之列的有氢化蓖麻油及其衍生物和乙基纤维素。当然，并非总是一定要加入触变剂，因为兼备任何悬浮液中固有的剪切稀化性质的溶剂树脂性质也许能独当此任。适用的润湿剂包括磷酸酯和大豆卵磷脂。

膏状分散液中有机介质与固体之比可以有很大变化，取决于该分散液涂布时所采用的方式以及所用有机介质的种类。通常，为实现良好的覆盖，这些分散液按重量计含有40~90%固体和60~10%有机介质，两者互相补足。

本发明的玻璃组合物也能容易地用于以惯常方法制造生带。这种方法包括：把分散于由粘合剂聚合物、增塑剂和挥发性溶剂组成的溶液中而形成的玻璃颗粒浆状物，滑移浇铸到一种柔性载体如聚丙烯或Mylar®聚酯薄膜或不锈钢上，让浇铸的浆状物从刮刀下通过，从而调节浇铸膜的厚度，然后加热这种刮过的浆状物，以便通过蒸发脱

除该层中的挥发性溶剂。把这种由分散于聚合物粘合剂基体中的固体组成的带从载体上取下来,切成适合用于制作多层结构的宽度。这种类型的生带一般有3~15密耳厚。

种类繁多的聚合物材料都可用作生带粘合剂,例如,聚乙烯醇缩丁醛、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、纤维素聚合物(如甲基纤维素、乙基纤维素、羟乙基纤维素、甲基羟乙基纤维素)、无规立构聚丙烯、聚乙烯、硅聚合物(如聚甲基硅氧烷、聚甲基苯基硅氧烷)、聚苯乙烯、丁二烯/苯乙烯共聚物、聚乙烯基吡咯烷酮、聚酰胺、高分子量聚醚、氧化乙烯和氧化丙烯的共聚物、聚丙烯酰胺、以及各种丙烯酸类聚合物(如聚丙烯酸钠、聚丙烯酸低级烷酯、聚甲基丙烯酸低级烷酯、丙烯酸低级烷酯和甲基丙烯酸低级烷酯的各种共聚物和多元共聚物)、甲基丙烯酸乙酯和丙烯酸甲酯的共聚物、以及丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸的三元共聚物。

用于制作本发明组合物生带的一类优选聚合物粘合剂,是Usala在美国专利4,613,648中公开的那些粘合剂。这些聚合物粘合剂是0~100% (重量)甲基丙烯酸 $C_{1-8}$ 烷酯、100~0% (重量)丙烯酸 $C_{1-8}$ 烷酯和0~5% (重量)烯键不饱和羧酸或胺的相容性多元共聚物的混合物,这种多元共聚物进一步表征为:数均分子量( $M_n$ )为50,000~100,000,重均分子量( $M_w$ )为150,000~350,000, $M_w$ 与 $M_n$ 之比不大于5.5,该多元共聚物混合物中不饱和羧酸或胺的总量是0.2~2.0% (重量),聚合物及其中的增塑剂(如果有的话)的玻璃化温度是-30°C~+45°C。

其中分散了陶瓷固体的有机介质主要含有溶解于有机溶剂中的聚

合物粘合剂。然而，这种介质可以含有其它溶解材料，如增塑剂、脱模剂、分散剂、触变剂、剥离剂、防污剂和润湿剂。

对于浇铸溶液来说，有机介质的溶剂组分要选择得能使聚合物完全溶解于其中，并能获得足够高的挥发性，以使该溶剂在大气压下施加相对低水平的热量就能从该分散液中蒸发掉。此外，溶剂必须在远低于该有机介质中所含的任何其它添加剂的沸点和分解温度时就沸腾。例如，大气压沸点低于  $150^{\circ}\text{C}$  的溶剂最经常使用。这样的溶剂包括：苯、丙酮、二甲苯、甲醇、乙醇、甲基乙基酮、1, 1, 1-三氯乙烷、四氯乙烯、乙酸戊酯、单异丁酸 2, 2, 4-三乙基-1, 3-戊二醇酯、甲苯、二氯甲烷、2-丙醇和 Freon<sup>®</sup> TF (三氯三氟乙烷)。

#### 玻璃熔化步骤：

实施例中的玻璃是通过称重原材料成分合成的，这些成分包括使用碳酸盐或碱土改性剂氧化物如  $\text{BaO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$  或  $\text{MgO}$ 。使用  $\text{ZnO}$ 、 $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  作为氧化物。使用锆石  $\text{ZrSiO}_4$  作为  $\text{ZrO}_2$  和  $\text{SiO}_2$  的来源。使用  $\text{AlPO}_4$  或  $\text{AlP}_3\text{O}_9$  作为  $\text{P}_2\text{O}_5$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的来源。在一些情况下，使用磷酸钙作为  $\text{P}_2\text{O}_5$  和  $\text{CaO}$  的来源。称重后，通过滚转或球磨将这些氧化物混合。然后在白金容器中于空气中在  $1400 \sim 1500^{\circ}\text{C}$  把它们熔化不到 1.5 小时。这些熔体在干燥的辊间距为 0.010 英寸的相对旋转的铁金属辊上骤冷，形成薄饼状玻璃带材。然后，把冷却的带状玻璃研磨成粗粉。粗粉进一步研磨，使平均粒径达到 3~5 微米。然后将粉末与有机介质混合，以制备厚膜油墨或生带。

## 测试步骤

电容：电容是材料贮存电荷能力的量度。数学上表达为

$$C = \epsilon_0 K A / t$$

式中  $A$  等于导体的重叠面积， $t$  是介电层厚度， $K$  是介电常数， $\epsilon_0$  是自由空间的电容率。电容的单位是法拉。

耗散因子：耗散因子 (DF) 是电压和电流之间相差的量度。在一个完善的电容器中，相差应是  $90^\circ$ 。然而，在实用介电体系中，由于漏电和松弛损失，DF 小于  $90^\circ$ 。具体地说，DF 是电流滞后该  $90^\circ$  矢量所成夹角的正切。

绝缘阻抗：绝缘阻抗 (IR) 是充电电容器阻止直流电流泄漏能力的量度。绝缘阻抗对任何给定的介电体都是一个常数，与电容无关。

击穿电压：击穿电压试验 (也称介电强度试验) 是在一个零部件的相互绝缘部分之间或者在绝缘部分和大地之间，在特定时间内施加高于额定电压的电压。升高电压，直至出现短路表明该零部件损坏为止。用这种方法来观察该零部件是否能在其额定电压安全工作，是否能耐受由于切换、脉动及其它类似现象造成的瞬时过电位。尽管这种试验经常称为电压击穿试验或介电强度试验，但本意并不是要这种试验引起绝缘击穿或者用它来检测电晕，而是用来确定该零部件中材料和间隔层的绝缘性质是否足够。当一个零部件在这些方面失效时，施加这种试验电压将导致迅烈放电或恶化。迅烈放电表现为飞弧 (表面放电)、跳火 (空气放电) 或击穿 (击穿放电)。由于过度漏电造成的恶化可能会改变电学参数或物理特征。介电体击穿电压是用伏特/密耳或伏特/厘米介电体厚度来表示的。介电体层被设计得具有足够的厚度，使安全极限远低于介电体的击穿电压。本试验按照 1973 年

4月16日 MIL-STD-202E 进行。

漏电：漏电试验是烧制介电体膜密封性水平的量度，用该介电体浸没于盐水溶液中时直流电压驱动的电解电流来衡量。

测试样品是通过在10个2英寸×2英寸 $Al_2O_3$ 基板上印刷一种厚膜导电图形制备的。把这些导体图形放在 $110\sim 120^\circ C$ 的烘箱中干燥，然后在 $850^\circ C$ 烧制。然后，在经过烧制的导体上面依次涂布2层印有图形的介电材料。其中每一层都在 $150^\circ C$ 的烘箱中干燥并在 $850^\circ C$ 烧制。全部介电层的厚度是 $30\sim 50$ 微米。

把这些测试印刷图形置于一个预先接线的连接器中，并定位于 $1.0N NaCl$ 溶液中，使该测试印刷图形完全浸没。用一个白金阳极，在该导体组件和阳极之间加10伏特，5分钟后在电压存在下测量10个测试样品中每个样品的电流。对于大多数电路要求来说，1微安/厘米<sup>2</sup>或更小的泄漏电流就认为是令人满意的。

#### 实施例1~131

利用上述玻璃熔化步骤，制作了一批符合本发明的玻璃组合物，目的是证实特定范围的 $CaO-ZnO-SiO_2$ 玻璃对改性添加剂如 $BaO$ 、 $SrO$ 、 $ZrO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $P_2O_5$ 、 $TiO_2$ 、 $MgO$ 、 $HfO_2$ 等的广泛容限。玻璃的组成、热膨胀系数(TCE)和结晶性质列于以下表1中：

表 1 — 玻璃组合物实施例

实施例	摩尔%											软化温度 (C)	第一结晶温度 (C)	第二结晶温度 (C)	热膨胀系数 10-7/C	
	SiO <sub>2</sub>	CaO	ZnO	BaO	ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO	MgO	TiO <sub>2</sub>						
1	41.71	25.87	32.42									746	816	859	67.2	
2	42.00	29.00	29.00									739	833		79.2	
3	45.09	28.76	26.16									753	887		73.3	
4	51.51	22.40	26.10									770	873		60.5	
5	45.09	26.76	24.16	4.00								758	891		89.4	
6	42.72	23.29	32.59		1.40							746	831	882	69.1	
7	41.09	28.37	28.38		2.15							749	855		78.5	
8	44.13	28.14	25.60		2.13							767	893		78.5	
9	40.49	25.85	31.00	1.77	0.88							761	826		82.1	
10	40.93	18.54	36.34	2.80	1.39							715	793	848	70.3	
11	41.54	22.64	31.69	2.75	1.37							749	838			
12	42.13	26.60	27.22	2.71	1.34							759	857			
13	43.76	20.73	29.02	4.33	2.15							758	896			
14	40.59	22.13	30.96	2.69	3.63							761	874			
15	43.93	28.02	25.48			2.57						766	850	893	85.9	
16	34.87	21.86	40.11			3.16							765	798		
17	41.60	23.82	25.99			8.59						803	902	936	60.3	
18	42.04		31.85	13.05		13.05						812	862	909	66.2	
19	39.65	18.55	32.12	4.84		4.84						761	833	854	72	
20	40.78	16.72	28.53	6.99		6.98						772	884		68.9	
21	39.43	22.03	31.85	2.68	1.33	2.68						747	824	847	79.5	
22	40.43	22.03	30.85	2.67	1.33	2.68						759	848	867	80.3	
23	44.29	16.83	26.85	6.95	1.86	3.21						784	870	939	76.7	
24	37.43	22.03	31.84	2.68	2.33	3.68						753	832	865	72.5	
25	38.43	22.03	31.86	2.68	1.33	3.68						749	826	856	73.2	
26	39.18	22.03	31.85	2.68	0.58	3.68						765	825	849	69.5	

表 1 (续) — 玻璃组合物实例

实例	摩尔%											软化温度 (C)	第一结晶温度 (C)	第二结晶温度 (C)	热膨胀系数 10 <sup>-7</sup> /C
	SiO <sub>2</sub>	CaO	ZnO	BaO	ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SrO	MgO	TiO <sub>2</sub>					
27	37.38	17.37	36.46	2.62	1.34	4.76						751	813	874	60.4
28	44.04	19.88	25.80	2.62	1.30	6.35						798	884	940	67.3
29	39.19	19.23	24.50	9.21	1.33	6.54						789	912	945	85.6
30	41.46	10.15	27.29	11.77	2.42	6.90						789	882	910	78.8
31	39.18	21.34	20.53	10.22	1.48	7.26						798	895		86
32	44.13	21.72	22.77	1.73	0.86	8.80						809	900	915	58.9
33	41.79	28.85	28.85				0.50					755	834	868	76.3
34	41.58	28.71	28.71				1.00					752	835	874	80.1
35	41.00	29.00	29.00				0.50					762	809	846	82.5
36	41.22	28.47	28.47				0.92					749	846	875	80.8
37	41.30	22.52	31.51	2.74			0.97					743	822	847	77.6
38	41.44	22.59	31.61	2.75	1.36		0.24					736	850		80.9
39	41.34	22.53	31.54	2.74	1.36		0.49					750	857		81.9
40	41.13	22.42	31.38	2.73	1.35		0.99					755	846	871	81.2
41	39.99	29.00	29.00		1.00	0.51	0.50					763	830	844	83.8
42	38.00	29.00	29.00		3.00	0.50	0.50					759	817	857	77.1
43	39.19	28.42	28.41		3.00	0.49	0.49					762	825	864	76.8
44	37.21	28.41	28.40		4.99	0.49	0.49					758	833	870	80.9
45	40.30	27.83	27.84		2.16	0.94	0.94					759	842	890	81.9
46	39.51	27.29	27.29		2.16	1.87	1.88					759	880	918	76.4
47	41.34	22.53	31.54	2.74	1.36	0.25	0.24					744	846		82.8
48	40.68	18.42	36.11	1.97	1.83	0.49	0.49					745	810	871	72.2
49	41.13	22.43	31.38	2.73	1.36	0.49	0.49					741	859		80.5
50	41.13	22.43	31.38	2.73	1.36	0.24	0.73					760	876	920	75
51	39.79	21.68	30.35	2.64	3.55	0.99	0.99					757	869	961	72.8

表 1 (续) — 玻璃组合物实施例

实施例	摩尔%											软化温度 (C)	第一结晶温度 (C)	第二结晶温度 (C)	膨胀系数 10 <sup>-7</sup> /C	
	SiO <sub>2</sub>	CaO	ZnO	BaO	ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SrO	MgO	TiO <sub>2</sub>						
52	39.85	21.10	33.00	2.72	1.35	0.99	0.98					747	831	865	81.1	
53	40.73	22.20	31.08	2.70	1.34	0.97	0.98					743	855	890	79.5	
54	42.89	20.32	28.44	4.25	2.11	1.00	1.00					763	902	946	83.7	
55	40.00		40.00					20.00				733	790	880	60.5	
56	40.00		32.00		2.00			26.00				700	792	836	79.3	
57	42.12		31.52			13.18		13.18				806	872		36.3	
58	40.40		33.80	11.90		4.50		9.40					817	931	52	
59	41.67		27.12	14.82	2.84			13.56				782	837	900		
60	40.50		30.80	10.80	2.50			15.40				759	807	844	70.9	
61	44.80		29.40	5.10	2.50			18.30				760	879	898	74.5	
62	42.44		36.08	0.91	1.52			19.05				754	847		59.9	
63	40.50		31.60	4.20	2.00			21.70					795	852	69.2	
64	41.53		33.13		1.53	4.81		19.00				771	855	985		
65	40.90		26.00	15.00	2.10	4.70		11.40				811	860	881	88.9	
66	41.90		31.30	7.60	1.70	2.20		15.40				790	848	1006	62.7	
67	40.80		25.90	14.10	2.10	5.25	0.55	11.30				806	860	893	91.4	
68	40.62		27.28	14.61	2.85	0.50	0.50	13.64				837	902	1006		
69	39.30		29.10	9.30	2.10	4.00	0.60	15.70				783	834	874	86.5	
70	40.00		32.00	3.00	2.00	0.50	0.50	22.00				700	808	844	73.5	
71	39.50		29.50	9.30	2.10	2.87	0.60	16.20				771	824	878	87.3	
72	43.38	20.88	30.65		1.33			3.75				745	873	912	73.9	
73	44.80	5.10	29.40		2.50			18.30				774	899		62.5	
74	39.95	18.01	31.19			5.42		5.42				755	832	899	62.5	
75	41.15	16.04	27.37			7.72		7.72				786		909	60.8	
76	40.31	22.85	31.05	3.09	0.80			1.90				754	834	867	83.9	
77	41.54	18.64	31.70	2.75	1.37			4.00				748	843			
78	41.54	22.64	27.70	2.75	1.37			4.00				756	850	874	79.9	

表 1 (续) — 玻璃组合物实施例

实施例	摩尔%											软化温度 (C)	第一结晶温度 (C)	第二结晶温度 (C)	热膨胀系数 10 <sup>-7</sup> /C		
	SiO <sub>2</sub>	CaO	ZnO	BaO	ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SrO	MgO	TiO <sub>2</sub>							
79	43.06	11.59	33.42	0.92	1.42						9.60			756	861	892	73.7
80	41.28	22.49	27.53	2.73		2.00					3.97			741	820	877	82.9
81	41.90	10.70	34.80		0.60	1.40					10.70			742	830	896	72.1
82	36.61	22.62	27.61	2.75	2.36	4.03					4.02			724	852	929	
83	36.98	22.85	27.82	2.78	1.38	4.07					4.06			787	849	925	
84	40.71	22.18	27.15	2.70	1.34	2.00					3.92			772	851	888	83.6
85	40.00	15.10	29.60	6.20	1.50	1.50					6.20			753	839	878	72.2
86	40.60	7.30	33.70	7.30	2.30	1.60					7.30			781	838		63
87	40.27	7.14	20.28	10.07	2.17	10.00					10.07			824	899		85.4
88	36.61	19.97	33.01		1.37	4.53					4.03			762	830	899	71.3
89	40.00	22.48	30.43	2.73	1.36	1.50					1.01			745	834	861	77.9
90	39.65	22.70	31.79	1.00	1.37	1.99					1.00			756	811	860	72.8
91	38.87	22.53	29.49	2.74	1.36	2.51					2.01			754	851	882	80.9
92	38.19	22.55	28.93	2.74	1.37	3.11					2.61			761	861	923	80
93	37.52	22.58	28.36	2.75	1.37	3.71					3.22			760	874	942	81.6
94	41.14	18.43	31.38	2.72	1.36	0.49					4.00			749	858	901	
95	41.13	22.43	27.38	2.73	1.36	0.49					3.99			744	858	891	82.4
96	40.31	21.98	26.83	2.67	1.33	2.47					3.91			771	867	922	82.4
97	38.59	22.62	27.61	2.75	1.37	2.55					4.03			771	843	913	85
98	36.61	18.59	31.65	2.75	1.37	4.52					4.03			763	849	925	72.8
99	36.61	22.62	27.61	2.75	1.37	4.52					4.02			777	856	899	79.2
100	45.09	26.76	24.16									3.99		761	884		79.8
101	41.48	19.18	29.76									9.59		736	807	864	60.0
102	50.40	21.42	17.47									10.71		783	880		82.3
103	45.09	26.75	24.16	2.00								2.00		761	874	891	79
104	41.48	2.54	31.90	8.03								16.06		745	803	915	71.5
105	41.65	22.81	30.26		1.20							4.08		740	834	860	68.6

表 1 (续) — 玻璃组合物实施例

实施例	摩尔%											软化温度 (C)	第一结晶温度 (C)	第二结晶温度 (C)	热膨胀系数 10 <sup>-7</sup> /C
	SiO <sub>2</sub>	CaO	ZnO	BaO	ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SrO	MgO	TiO <sub>2</sub>					
106	45.26	22.46	25.16		1.46				5.65			763	882	928	81.1
107	42.30	23.23	25.29		2.96				6.21			767	863	904	69.7
108	44.64	22.88	24.91		1.46				6.12			757	876	906	80.9
109	41.83	18.86	28.84		1.04				9.42			743	816	864	66.1
110	43.46	20.96	22.79		2.32				10.48			766	874	895	86.3
111	49.41	21.68	16.57		1.50				10.84			795	897		85.8
112	41.90	17.08	29.57			5.72			5.72			758	854	930	
113	40.10	15.71	36.24	2.58	1.28				4.09			738	798	855	63.6
114	39.80	14.13	35.19	2.55	1.27				7.07			737	797	861	68.5
115	41.16	8.40	32.12	6.40	1.67				10.26			747	822		69.9
116	45.70	12.70	25.26	2.43	1.21				12.70			772	873	910	82.1
117	44.95	22.61	24.61			0.90			6.05			763	895	960	79.18
118	46.42	22.55	24.54			0.22			6.03			760	868	890	85.5
119	41.52	18.71	28.62			0.90			9.36			745	828	901	74.9
120	47.22		21.47	11.37	1.18	3.98			14.78			799	903		88.7
121	44.28	22.50	25.20		1.46	0.45			5.65			760	897		80
122	43.27	22.65	25.37		2.11	0.46			5.69			764	864	911	75.8
123	40.32	25.01	31.34							3.32		733	815	852	73.6
124	49.02	21.50	16.44						10.75	2.29		791	883		80.4
125	39.99	2.44	30.76	7.74					15.49	3.58		759	803	885	70.9
126	42.99	20.36	28.51	4.26	2.11					1.78		760	894		87.2
127	40.09	21.86	30.58	2.66	1.32					3.49		747	850	871	83.3
128	40.00	29.00	29.00			0.50				1.00		755	827	840	77.6
129	38.79	28.12	28.12			0.48				4.00		747	851		78.6
130	39.06	21.30	29.80	2.59	3.49	0.99				1.77		762	868	966	70.7
131	42.12	19.94	27.93	4.17	2.07	1.00				1.78		768	905	933	76.3

每种玻璃的软化温度和结晶温度都是用差热分析法(DTA)测定的。线性热膨胀系数(TCE)的测定从22~850℃。在差热分析实验中,在结晶前发生大吸热移动时的温度取为软化温度。这种吸热移动与样品池中玻璃粉的致密化同时发生。表1中所列的结晶温度取自第一和第二放热峰中的最大值。对于许多组合物,第一放热峰与不止一个晶相的结晶有关。这些晶相用X射线衍射加以鉴定。其中一些组合物的差热分析曲线在更高温度下呈现另一些放热结晶峰。

### 钙锌硅酸盐体系

钙锌硅酸盐( $\text{CaO-ZnO-SiO}_2$ )相图见图1。锌黄长石( $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ )是这个体系中唯一稳定的钙锌硅酸盐晶相。锌黄长石有比氧化铝更大的热膨胀。硅锌矿( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ )是一种硅酸锌晶体,形成一个与锌黄长石相域相邻的稳定相域。硅锌矿的热膨胀比氧化铝低。锌黄长石-硅锌矿相界附近的玻璃组合物,在加热到大约750~950℃时将结晶出这两相。通过该玻璃的组成改进来平衡这两相的比例,就能使结晶玻璃的热膨胀与氧化铝匹配。

这个体系中一个很大的组成区能形成玻璃。在这个玻璃形成区内,钙锌硅酸盐体系中一个小组成区满足可结晶玻璃对850或900℃烧制厚膜介电体的致密化、结晶和热膨胀要求。这个区域落入锌黄长石-硅锌矿相界附近的锌黄长石相域中,如图1中组成a、b、c、d、e、f连线内的区域所示。这些点的组成列于表2中。点b至e所限定的区域内的这个区域形成了供850℃烧制介电体的优选区域,而点a、b、e和f所限定的区域内的组成则对900℃烧制为优选。

表2 供800~950℃烧制介电体的钙  
锌硅酸盐体系边界

组分	CaO	ZnO % 重量	SiO <sub>2</sub>
点			
a	22.5	31.5	46.3
b	22.8	35.6	41.6
c	23.0	39.2	37.8
d	26.6	37.5	35.9
e	27.3	33.8	38.9
f	28.0	30.5	41.5

组成a、b、c、d、e和f是根据表1中实施例1~4（图2中也记为1~4）的致密化、结晶和热膨胀数据外推确定的。记为a-b-c的线代表TCE为 $70 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 的组合物，而线f-e-d则代表TCE为 $85 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 的组合物。因此，这些线之间的组合物的膨胀接近于氧化铝，可用作厚膜介电体。然而，一种理想的介电体的TCE应在 $78 \sim 80 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 之间。这个膨胀范围略低于氧化铝，造成介电体处于压缩状态，强化了该介电体。此外，高膨胀金属层的影响将因介电体的膨胀低于氧化铝而被抵消。a-b-c线和f-e-d线之间一窄条组合物的TCE为 $78 \sim 80 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 。实施例2就落入这一窄条中，TCE为 $79.2 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 。

介电体的结晶必须在一次烧制中完成，以保持在重烧制时的稳定性。在a-c-d-f区域内锌黄长石和一种硅酸锌在850℃结晶。因组成而异，硅锌矿或亚稳的硅酸锌类或硅锌矿相界的多晶型物结晶

出来。一般地说，更接近于硅锌矿的组合物结晶出硅锌矿。实施例 1 在  $850^{\circ}\text{C}$  结晶出硅锌矿和锌黄长石，而实施例 2 则有另一种形式的硅酸锌与锌黄长石一起结晶出来。然而，把这种组合物加热到  $925^{\circ}\text{C}$ ，该硅酸锌就转变成硅锌矿。

结晶温度取决于玻璃的组成，一般受  $\text{SiO}_2/\text{ZnO}$  和  $\text{CaO}/\text{ZnO}$  这些比值控制。其中任意一个比值增大，结晶温度都随之升高。因此，要降低结晶温度，就一定要有高的  $\text{ZnO}$  含量。然而，高  $\text{ZnO}$  含量也会引起硅锌矿和锌黄长石差热分析结晶峰分离，导致结晶在更宽的温度范围内发生，这对厚膜介电体不利（具有高  $\text{ZnO}$  含量的实施例 1 发生这种情况，但具有较低  $\text{ZnO}$  含量的实施例 2~4 则不发生这种情况）。因此， $\text{ZnO}$  含量在控制结晶温度和结晶温度范围方面都是重要的。可以使用其它添加剂（ $\text{BaO}$  和  $\text{ZrO}_2$ ）来减少两相结晶的分离，如下一节中所述。

线 a—e 代表差热分析结晶峰温度为  $910^{\circ}\text{C}$  的组合物。这些差热分析数据是以  $10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$  的加热速度收集的。保持在  $900^{\circ}\text{C}$  恒温 10 分钟，就会发生完全结晶。因此，这条线  $\text{ZnO}$  一侧的组合物将在  $900^{\circ}\text{C}$  烧制中完全结晶。如上所述，“完全结晶”系指在第一次烧制中结晶到达终点，这样，在重复烧制时就不会发生进一步的结晶。剩余玻璃一般占组合物的至少 25%，它十分耐火，在烧制温度下不会进一步结晶。

线 b—e 代表差热分析结晶峰温度为  $860^{\circ}\text{C}$  的组合物。这条线  $\text{ZnO}$  一侧的组合物将在  $850^{\circ}\text{C}$  烧制中完全结晶。线 c—d 构成  $850^{\circ}\text{C}$  烧制优选组成区域的其余边界。这条线  $\text{ZnO}$  一侧的组合物  $\text{ZnO}$  含量太高，因而将在过低的温度下软化，导致在  $850^{\circ}\text{C}$  烧制

期间电路发泡。

$\text{SiO}_2/\text{ZnO}$  和  $\text{SiO}_2/\text{CaO}$  这些比值控制着致密化的温度范围。随着这些比值降低，致密化起点（也称为软化点）也降低，其中  $\text{SiO}_2/\text{ZnO}$  比值比  $\text{SiO}_2/\text{CaO}$  比值影响更大。致密化和结晶之间的温度范围主要取决于  $\text{CaO}/\text{ZnO}$  比值。增大这个比值会拓宽致密化和结晶之间的温度范围，这有助于保证完全致密化，而且结晶前的额外玻璃流动有助于造成平整的烧制表面。如果这个温度范围太窄，则结晶将会阻止完全致密化发生。如果这个温度范围太宽，则在快速厚膜烧制期间将不会发生完全结晶，而且将有过量玻璃流动，这将导致电路起泡。

a - c - d - f 区域内的组合物具有达到完全致密化和结晶所需要的  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$  和  $\text{CaO}$  比值，其软化温度高得足以保证完全烧尽，热膨胀与氧化铝相匹配。这全都能在  $850$  或  $900^\circ\text{C}$  下的一次烧制中发生，且在重烧制时不发生显著变化。图 3 和 4 表示实施例 2 的差热分析和热膨胀数据，证实了用钙锌硅酸盐体系优选区域中的组合物所能达到的理想行为。图 3 的差热分析表明软化和致密化起始发生于  $739^\circ\text{C}$ ，此温度高得足以保证有机物完全烧尽，随后发生相应于完全致密化的吸热位移。致密化完成和结晶开始之间发生分离。出现一个尖锐的放热峰，峰温度在  $834^\circ\text{C}$ ，对应于锌黄长石和硅酸锌相的结晶。图 4 说明这种组合物与氧化铝基板从  $22$  到  $900^\circ\text{C}$  的优异热膨胀匹配。

#### 实施例 1 ~ 4

在美国专利 4,323,652 中，Baudry 等人公开了一种在钙锌硅酸盐体系中的可结晶玻璃组合物，该组合物属于申请人发明范

围之外。(见图1中记为Baudry 等人的那一点。)这种玻璃是用上述方法制作的。测定了物理和电学性质,并与实施例1~4进行了比较。这些数据列于以下表3中:

表3 CaO-ZnO-SiO<sub>2</sub> 组合物的性质

实施例号	1	2	3	4	Baudry 等人
性质					
泄漏电流 ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	<1	<1	<1	<1	<1
击穿电压 (KV/25 $\mu\text{m}$ )	-	2.2	1.5	1.6	2.3
绝缘阻抗 ( $10^{12} \Omega$ )	-	-	30	54	-
介电常数	-	8.3	9.4	7.6	7.4
耗散因子 (%)	-	0.19	0.20	0.41	0.19
热膨胀 系数( $10^{-7}/^\circ\text{C}$ )	67.0	79.2	73.3	60.5	66.9
黄色扩散染色	无	浅	甚浅	轻微	轻微
界面染色	褐色	褐色	黄褐色	黄褐色	褐色

如图1所示, Baudry 等人的组合物落在优选区域之外, 热膨胀系数低。这种组合物的热膨胀系数为  $66.9 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ , 这与 Baudry 等人报导的数值  $64.6 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$  相当一致。这种低热膨胀系数会引起厚膜电路中氧化铝基板发生不良弯曲。Baudry 等人的专利包括把这种可去玻璃化的组合物用作为玻璃混合物的一个

组分。

表3列出实施例1~4和Baudry等人的可去玻璃化组合物的性质。这些性质是在用QS170作为导体、用这些介电组合物制作的试验电路上测定的。(QS170是杜邦公司为一种用作基板导体的Pt/Ag厚膜膏所起的商品名)。这些电路在一种带式炉中烧制,峰值温度为850℃,保持10分钟,总烧制时间为30分钟。介电体厚度大约为30微米。

所有组合物都表现出非常低的泄漏电流,小于1微安/厘米<sup>2</sup>(经常低达0.001微安/厘米<sup>2</sup>),表明发生了完全致密化。扫描电子显微镜(SEM)微结构也证实这一点,但存在小百分率的封闭孔度,有小于1/2微米的孔。这些组合物有很高的击穿电压(>1千伏/密耳)和绝缘阻抗(>10<sup>12</sup>欧姆)。介电常数小于10,耗散因子小于0.5%。

列于表3中的热膨胀系数值表明,实施例2和3的膨胀接近氧化铝,并落入图1所示的优选组成区域。实施例1和4以及Baudry等人的组合物的膨胀低,因而落在优选区域以外。Baudry等人的组合物的差热分析软化温度为762℃,主结晶峰在870℃,次结晶峰在908℃。因此,除了热膨胀系数低外,这种组合物在850℃一次烧制中没有完全结晶。

由于Ag徙动到介电体中,所以当用Ag导体烧制时介电体会发生某种褪色或染色。发生2种类型的染色:在远离导体区的介电体中发生黄色褪色,在介电体-导体界面上发生界面褪色。钙锌硅酸盐组合物这两种类型的染色情况总结于表3中。这些类型的染色看来不影响介电体的性质或可靠性,但外观不理想。可以通过向该组合物中添

加其它氧化物来消除两种类型的染色。

使用单独的试验电路来测试泄漏电流和电性能（击穿电压、绝缘阻抗、介电常数和耗散因子）。泄漏电流电路由氧化铝基板上的一个导体组成，用两个介电层覆盖该导体。这种电路是类似的，所不同的是在该介电体上也使用一个顶部导体层。用实施例 1 制作的电路发泡，而泄漏电流电路不发泡。这种发泡现象看来是完全由钙锌硅酸盐制造的组合物中的一个潜在问题。实施例 1 是唯一在电路制作期间发泡的组合物。然而，其它组合物将在重复烧制后发泡。这种发泡现象看来是因导体成分和介电体相互作用而发生的。

发泡现象因所使用的导体而异。可以通过向钙锌硅酸盐体系添加其它氧化物来消除这种类型的发泡，这将在下两节中描述。

当在电路中使用不同金属的导体时，会发生另一种类型的介电体发泡。例如，如果在前述的测试电路中使用 Au 作为底导体，使用 Ag 作为顶导体，就会发生发泡。这种电路称为混合金相发泡试验电路。大多数介电体在顶导体最初烧制期间不发泡，但在重烧制后可能发泡。发泡发生前的烧制次数称为混合金相发泡阻抗。这种发泡阻抗应大于多层电路制造期间发生的烧制次数。

混合金相发泡之所以发生，是由于在高温下不同金相之间产生的电动势（EMF）。这种电动势促进了一些产生气体产物（可能是  $O_2$ ）的化学反应，导致这些电路发泡。这些化学反应取决于介电体和导体的组成。由于需要电动势，所以发泡现象只在不同金相的导体之间发生。如果这些导体短路，就不会产生电动势，也就不会发生发泡。

实施例 1 ~ 4 的钙锌硅酸盐组合物由于混合金相（用 Au 和 Ag

导体)的缘故,直至10~20次炼制时才会发泡。规模小得多的第一类发泡可以用人工方法使混合金属相发泡阻抗提高。可以使用几种添加剂来消除非混合金属发泡,然后可以如下所述更准确地评估混合金属相发泡阻抗。

#### BaO 和 ZrO<sub>2</sub> 的添加

向碱性钙锌硅酸盐体系中添加其它氧化物会使图1所示区域移动和改变形状。BaO的行为犹如一种类似于CaO的玻璃改性剂,因此,添加BaO并使CaO、ZnO和SiO<sub>2</sub>比值保持恒定,会造成优选区域移离CaO。当添加BaO时,需要等效减少CaO才会有类似的致密化、结晶和热膨胀行为。ZrO<sub>2</sub>的行为犹如一种类似于SiO<sub>2</sub>的玻璃形成体,因此,添加ZrO<sub>2</sub>引起优选区域移离SiO<sub>2</sub>。

表1中实施例5~14表明向碱性钙锌硅酸盐体系添加BaO和ZrO<sub>2</sub>的影响。实施例15~32和33~54表明当也添加Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和/或P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>时(这些组合物将在下一节更详细地说明)添加BaO和ZrO<sub>2</sub>的影响。发现添加0~15%(重量)BaO和0~10%(重量)ZrO<sub>2</sub>能得到合格的介电性质。

添加BaO和ZrO<sub>2</sub>以如下方式改善了碱性钙锌硅酸盐组合物的性能:

- 消除了黄色扩散染色;
- 减少了在介电体/导体界面上看到的褪色;
- 消除了非混合金属相发泡;
- 减少了锌黄长石和硅酸锌相结晶温度的分离;
- 通过改变BaO和ZrO<sub>2</sub>添加量而不改变CaO、ZnO和SiO<sub>2</sub>比例,就能控制致密化和结晶之间的温度范围。

表4 添加 BaO 和 ZrO<sub>2</sub> 的 CaO-ZnO-SiO<sub>2</sub> 组合物的性质

实施例号	10	11	12	13	14
性质					
漏电流 ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	<1	<1	<1	<1	<1
击穿电压 (KV/25 $\mu\text{m}$ )	1.7	2.8	1.1	1.7	2.2
绝缘阻抗 ( $10^{12} \Omega$ )	22	31	18	32	31
介电常数	8.3	8.7	8.8	8.6	8.6
耗散因子 (%)	0.10	0.10	0.32	0.22	0.17
热膨胀系数( $10^{-7}/^\circ\text{C}$ )	70.3	81.6	72.3	79.6	80.8

表4列出了实施例10~14的介电性质,表明向钙锌硅酸盐体系的组合物中添加BaO和ZrO<sub>2</sub>达到了低泄漏电流、低耗散因子、高击穿电压和高绝缘阻抗等优异性质。这些组合物无一有黄色扩散褪色,但某种界面染色则可能发生。如下文所述,界面染色可通过添加Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>来消除。

消除了碱性钙锌硅酸盐组合物发生的非合金相发泡,就可以评估合金相发泡阻抗。实施例10~14在发泡发生之前耐受了5~9次烧制。这是对现有商品介电体的重大改进,商品介电体常常在第一或第二次烧制期间就发泡。

峰值结晶温度为838℃的实施例11是一种适合于850℃烧

制的优选组合物。峰值结晶温度为896 和874℃ 的实施例13和14是适合于900℃ 烧制的优选组合物。这三个实施例也具有对氧化铝的优异膨胀匹配。

厚膜电路的另一个要求是顶导体和底介电体之间良好的热老化焊接粘合。典型商品Ag 和Pd/Ag 导体对上述添加和不添加BaO 和ZrO<sub>2</sub> 的钙锌硅酸盐组合物的粘合很差。然而,可按如下所述,利用添加Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的方法来改善导体的热老化焊接粘合。

添加Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

如同添加BaO 和ZrO<sub>2</sub> 所发生的那样,添加Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和/或P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 也会使钙锌硅酸盐体系中的优选区域移动。发现添加0.1~10% (重量) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和0.1~5% (重量) P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 能得到合格的介电性质。这两种添加剂的作用都犹如类似于SiO<sub>2</sub> 和ZrO<sub>2</sub> 的玻璃形成体,因而优选区域便移离SiO<sub>2</sub>。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 同BaO 和ZrO<sub>2</sub> 一起添加到钙锌硅酸盐体系的组合物中,大大改善了热老化焊接粘合。添加Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 时不添加BaO 和ZrO<sub>2</sub> 就能消除染色,但BaO 和ZrO<sub>2</sub> 仍然是增强前述其它性质所需要的。

实施例15~54表明向钙锌硅酸盐体系中添加Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和/或P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 且添加或不添加BaO 和ZrO<sub>2</sub> 对软化温度和结晶温度及热膨胀系数产生的影响。一般地说,添加Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和/或P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 提高了软化温度和结晶温度,降低了热膨胀系数。因此,为避免这些性质发生变化,还需要对组合物做其它调整,例如,用Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和/或P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 替换部分SiO<sub>2</sub>。

表5 添加了BaO、ZrO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的CaO-ZnO-SiO<sub>2</sub>组合物的性质

实施例号	11	47	49	53
<u>组成</u>				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (重量 %)	0	0.36	0.71	1.41
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (重量 %)	0	0.49	0.99	1.97
<u>性质</u>				
泄漏电流 ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	<1	<1	<1	<1
击穿电压 (KV/25 $\mu\text{m}$ )	2.8	1.8	1.5	1.8
绝缘阻抗 ( $10^{12}\Omega$ )	31	11	18	4
介电常数	8.7	8.8	8.3	8.0
消散因子 (%)	0.10	0.10	0.10	0.32
热膨胀 系数 ( $10^{-7}/^\circ\text{C}$ )	81.6	82.8	80.5	79.5
导体粘合力 (牛顿) *				
分别烧制	5	7	9	15
共烧制	13	17	20	22

\* 使用 Du Pont 6134 Ag/Pd 厚膜导体膏。

表5表明逐渐增加Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>在实施例11中的添加量而得到的一系列组合物的性质。随着Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的添加,由于这些添加剂引起粘度增加,结晶移向更高的温度。含有0.71%(重量)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和0.99%(重量)P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的实施例49在850℃的一次

烧制中仍将完全结晶。用 2 倍于此的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{P}_2\text{O}_5$  数量（实施例 46），结晶移向更高的温度，而且锌黄长石和硅酸锌结晶峰分裂开。完全结晶并没有在这种组合物的一次烧制中于  $850^\circ\text{C}$  发生，但会在  $900^\circ\text{C}$  的一次烧制中完成。

表 5 也说明添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{P}_2\text{O}_5$  时泄漏电流仍然非常低（ $< 1$  微安/厘米<sup>2</sup>）。击穿电压和绝缘阻抗减少，但仍处于高水平。耗散因子依然恒定，直至添加了最大量的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{P}_2\text{O}_5$ （实施例 53）。耗散因子的这种增加可能是由于这种组合物在  $850^\circ\text{C}$  发生的结晶减少。混合金相发泡阻抗看来是随  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{P}_2\text{O}_5$  添加而略有降低。

除了消除界面褪色外， $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{P}_2\text{O}_5$  还促进了与 Ag 和 Ag/Pd 导体的粘合。表 5 说明与 6134 Ag/Pd 导体的粘合随  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{P}_2\text{O}_5$  的添加而增加，当介电体和导体层分别烧制时从 5 增加到 15 牛顿，共烧制时从 13 增加到 22 牛顿。由于结晶温度的差异，实施例 49 是适合于  $850^\circ\text{C}$  烧制的优选组合物，而实施例 53 对  $900^\circ\text{C}$  烧制为优选。

### 杂质的影响

为了研究常见杂质对本专利中所述玻璃性质的影响，实施例 11 的玻璃用各 0.3%（重量）的  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  或  $\text{PbO}$  改性。所制得的杂质含量如上的玻璃并没有表现出致密化或结晶行为有任何变化。也没有观察到玻璃的电学性质有任何变化。实施例 9 用下列氧化物中的每一种改性：0.1%（摩尔） $\text{MoO}_3$ ，或 0.5%（摩尔） $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  或  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 。这些添加剂没有一种对差热分析软化温度或结晶温度产生显著影响，表明钙锌硅酸盐基玻璃对杂质不敏感。这些数据

表明，少量常见杂质如碱金属离子、碱土金属离子、B、Fe、Pb等，将不会引起本发明玻璃的致密化、结晶和电性质的显著变化。

#### 组合物的多次烧制稳定性

表1中所列的、第一结晶峰温度低于 $860^{\circ}\text{C}$ 的组合物，在 $850^{\circ}\text{C}$ 的第一次烧制中完全结晶，在随后的烧制中没有进一步变化。在 $859^{\circ}\text{C}$ 出现其第一放热差热分析峰的实施例49玻璃的多次烧制稳定性，是通过在 $850^{\circ}\text{C}$ 将介电体烧制若干次并记录每次烧制后的X射线衍射图来考察的。X射线衍射图表明在 $850^{\circ}\text{C}$ 的第一次烧制后结晶相没有任何变化。这表明，该样品在本身第一次烧制中就完全去玻璃化，成为晶体和剩余玻璃的一种复合物。用这种玻璃配制的介电体的电学性质，在对于 $850^{\circ}\text{C}$ 烧制不止一次的样品测量介电体性质时，没有表现出任何变化。在 $850^{\circ}\text{C}$ 将该介电体烧制不止一次，并没有对其它性质如导体的热老化粘合产生任何显著影响。这表明这些组合物在用于需要多次烧制的多层电路中时具有优异的稳定性。

类似地，表1中所列的第一结晶峰温度大于 $860^{\circ}\text{C}$ 的组合物，适合于配制能在 $900^{\circ}\text{C}$ 烧制的介电体。这些组合物在 $900^{\circ}\text{C}$ 一次烧制中完全结晶，在随后的烧制中没有变化。

#### 锶锌硅酸盐体系

对于表1中所列的 $\text{CaO}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ 体系中的所有玻璃组合物， $\text{CaO}$ 可以部分地或全部地用 $\text{SrO}$ 代替，使本节中所述的一些电学性质得到改善。

用 $\text{SrO}$ 代替了大量 $\text{CaO}$ 的组合物，除了结晶出锌黄长石( $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ )和硅锌矿( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ )相外，也结晶出 $\text{SrZn}_2\text{SiO}_7$ 相。表1中的实施例55描述一种 $\text{CaO}$ 完全由 $\text{SrO}$

代替的组合物。CaO 部分由 SrO 代替的玻璃，表现出类似于前几节中所述 CaO-ZnO-SiO<sub>2</sub> 体系中实施例的电学性质。此外，类似于 CaO-ZnO-SiO<sub>2</sub> 体系中的玻璃组合物，可以进行 BaO+ZrO<sub>2</sub> 和/或 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的组合添加，以便如前几节所述那样改善某些性质。可以改变 CaO、SrO 和/或 BaO 各自的摩尔百分率，以优化介电体与氧化铝基板的膨胀匹配。表 1 中实施例 55~99 描述了 CaO 部分或全部由 SrO 代替的组合物，其中一些实施例说明 BaO、ZrO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和/或 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 对结晶温度和热膨胀系数的影响。

表 6 列出 SrO-ZnO-SiO<sub>2</sub> 体系中用 BaO 和 ZrO<sub>2</sub> 改性的玻璃实施例的性质。实施例 55 对应于一种具有同 SrZn<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 相中一样的 SrO、ZnO 和 SiO<sub>2</sub> 化学计量摩尔百分率的玻璃组合物。表 6 中所示的所有实施例都会在 850℃ 的第一次烧制中完全结晶，介电体可以用这些具有优异电性质的玻璃配制。实施例 55 的热膨胀系数比氧化铝基板低，因而会导致基板弯曲。实施例 55 的膨胀可以通过改变 SrO、ZnO 和 SiO<sub>2</sub> 的比例或通过添加其它碱土氧化物来加以修正。在表 1 的实施例 56 中，对氧化铝基板的热膨胀系数匹配是通过改变 SrO/ZnO 比例实现的。实施例 70 表明，改变 SrO/ZnO 比例并添加少量 BaO，都能实现热膨胀系数的增加。像在实施例 70 中那样组合添加 BaO 和 ZrO<sub>2</sub>，当用 Ag 导体烧制时会减少界面染色，类似于对 CaO-Zn-SiO<sub>2</sub> 体系中的组合物观察到的效应。

表6 SrO-ZnO-SiO<sub>2</sub> 组合物和/或 BaO、  
ZrO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 添加物的性质

实施例号	55	56	57
性质			
结晶温度 (°C)	790	792	808
击穿电压 (KV/25 μm)	2.5	2.0	1.8
绝缘阻抗 (10 <sup>12</sup> Ω)	4	28	26
介电常数	7.9	8.1	10.3
耗散因子 (%)	0.12	0.07	0.08
热膨胀系数(10 <sup>-7</sup> /°C)	60.5	79.3	73.5

表1中所示的含有SrO、BaO和/或CaO与Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>改性剂的一些实施例，在850°C烧制时完全结晶，热膨胀系数范围为70~80。可以用这些玻璃或适合于850-900°C烧制的这些玻璃的混合物来配制介电体。

添加SrO和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

表1中所列的CaO-ZnO-SiO<sub>2</sub>体系中的所有组合物的混合金属电动势发泡性能，由于向这些玻璃中组合添加了SrO和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>而得到显著改善。表1中所列的实施例11会在以Au导体为底层、以Ag导体为顶层的混合金属发泡试验中经10次烧制后发泡。表1中所列的实施例83是由实施例11用SrO和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>各4%（摩尔）改性而成，它甚至在60次烧制后也不发泡。表1中所示的含有

SrO 和  $Al_2O_3$  两种改性剂的实施例可用来配制具有改进混合金属发泡性能的介电体。

### 用于配制介电体的优选组成区域

如前几节中所述，满足  $850 \sim 900^\circ C$  烧制的大多数要求的介电体，可以通过选择  $CaO-ZnO-SiO_2$  体系中优选组成区域中的组合物来配制。进而， $CaO$  可以部分或全部地由  $SrO$  代替，以增强某些性质。进而，可以用  $MgO$  代替  $0 \sim 15\%$  (摩尔)  $CaO$  而不显著改变任何一种性质。在含有  $CaO$ 、 $SrO$  和/或  $MgO$  的组合物中，优选组成区域会因  $SrO$  和  $MgO$  对热膨胀系数和结晶温度的影响而改变。同时添加  $CaO$  和  $MgO$  的一些实施例列于表 1 中。一个含有  $CaO$ 、 $MgO$  和/或  $SrO$  的体系的优选组成区域见图 2。图 2 中所示的优选组成区域可用下述一组边界条件来限定，各成分均以其摩尔百分率表示：

MgO	0 - 15
$Al_2O_3$	0 - 3
ZnO	20 - 36
玻璃形成体和有条件	40 - 48
玻璃形成体 + $Al_2O_3$	
$CaO + SrO + MgO$	19 - 33

玻璃形成体和有条件玻璃形成体是至少  $34\%$  (摩尔)  $SiO_2$  和不多于  $6\%$  (摩尔)  $HfO_2$ 、 $4\%$  (摩尔)  $P_2O_5$ 、 $10\%$  (摩尔)  $TiO_2$  和  $6\%$  (摩尔)  $ZrO_2$  或它们的混合物组成的一种混合物，先决条件是它含有至少  $0.5\%$  (摩尔)  $ZrO_2$ 。

对于除  $CaO$ 、 $SrO$  和/或  $MgO$  外还含有  $BaO$  的组合物，优

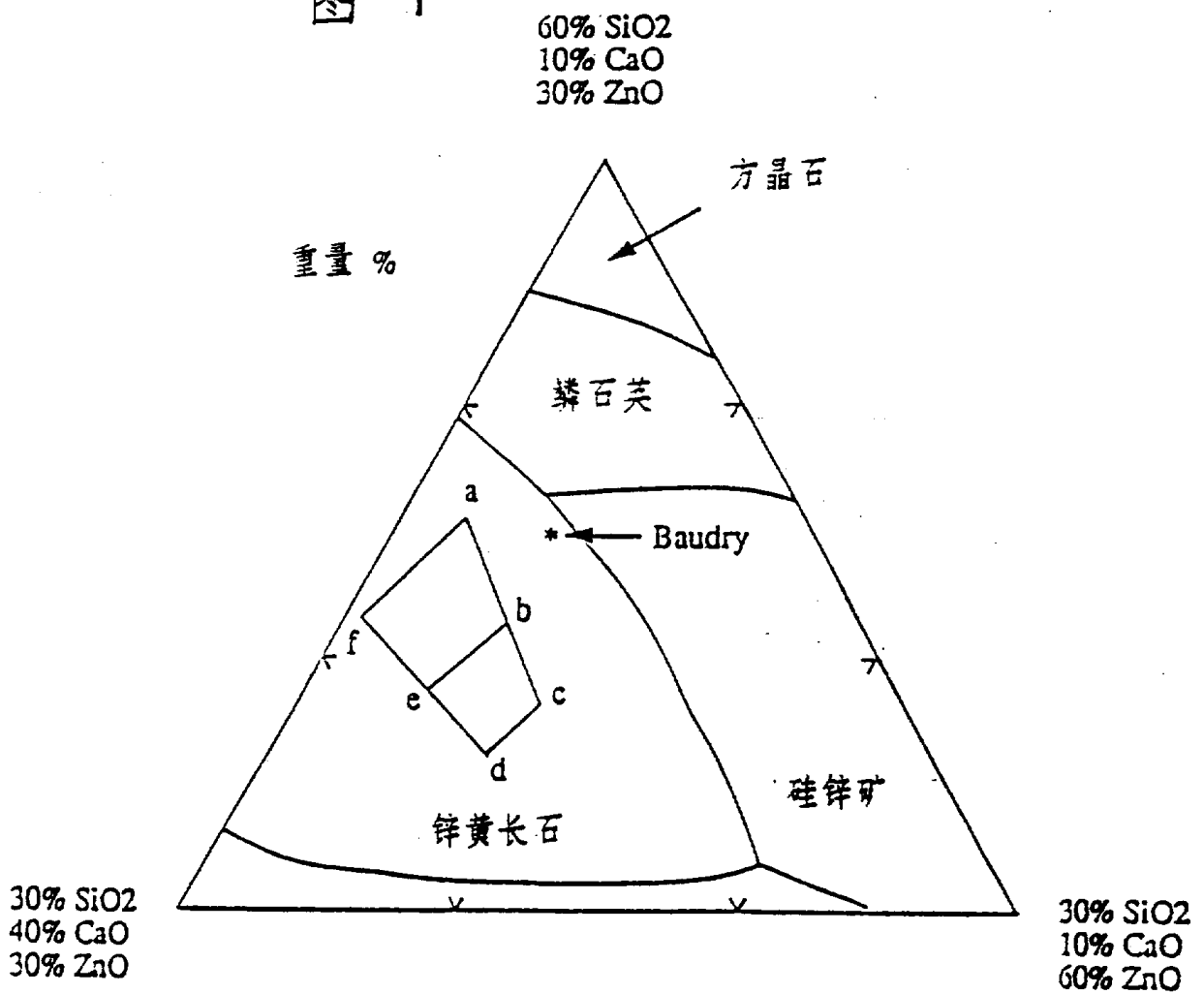
选组成区域会受到 BaO 摩尔百分率的强烈影响。BaO 氧化物起到强改性剂的作用，该组合物的热膨胀系数会对 BaO 的摩尔百分率敏感，其程度比 SrO 或 MgO 对 CaO 的替代更为显著。适于 850 ~ 900 °C 烧制介电体的优选组成区域会随 BaO 摩尔百分率的变化而不断变化。

在除了 CaO、SrO 和 MgO 外还含有 BaO 作为改性剂之一的碱土硅酸锌玻璃的情况下，优选组成区域像下列一组边界条件所述那样改变，用各成分的摩尔百分率限定。

MgO	0 ~ 15 %
BaO	0 ~ 15 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 ~ (3 + BaO 摩尔%的 2/3)
ZnO	20 ~ (36 - BaO 摩尔%的 1/3)
玻璃 + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40 ~ (48 + BaO 的摩尔%)
CaO + SrO + MgO + BaO	19 ~ (33 + BaO 摩尔%的 1/2)

# 说明书附图

图 1



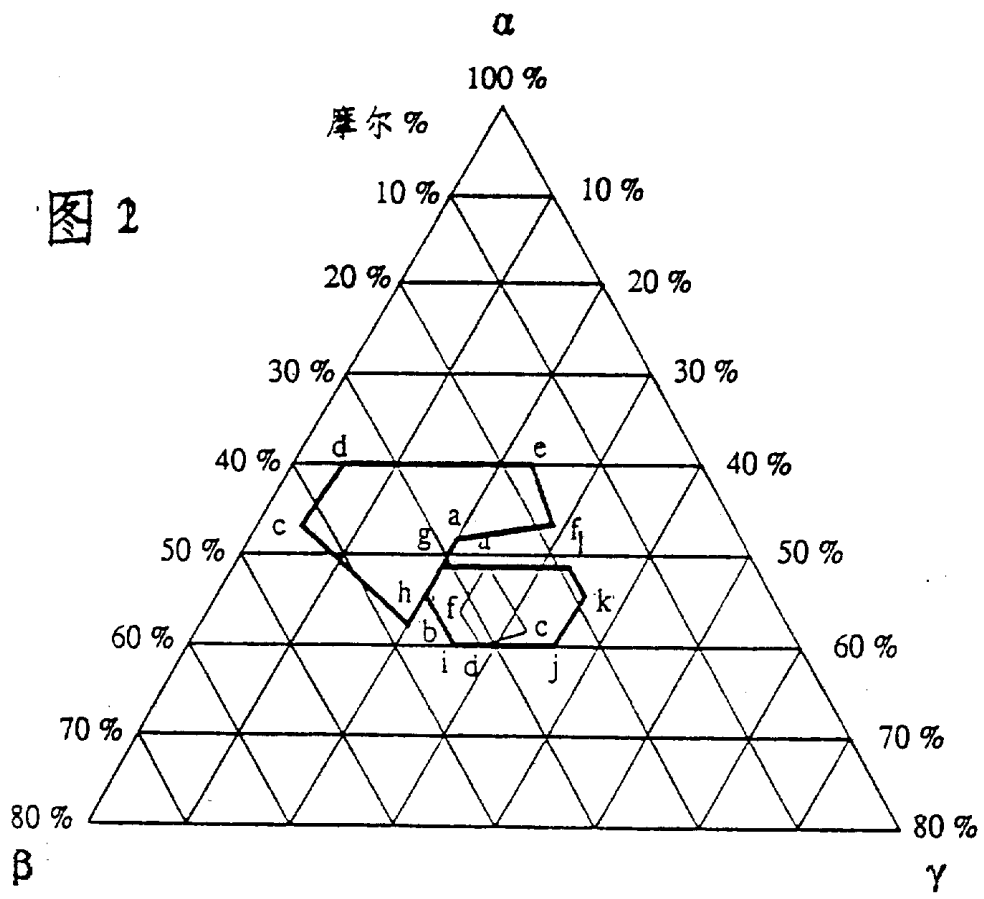


图 3

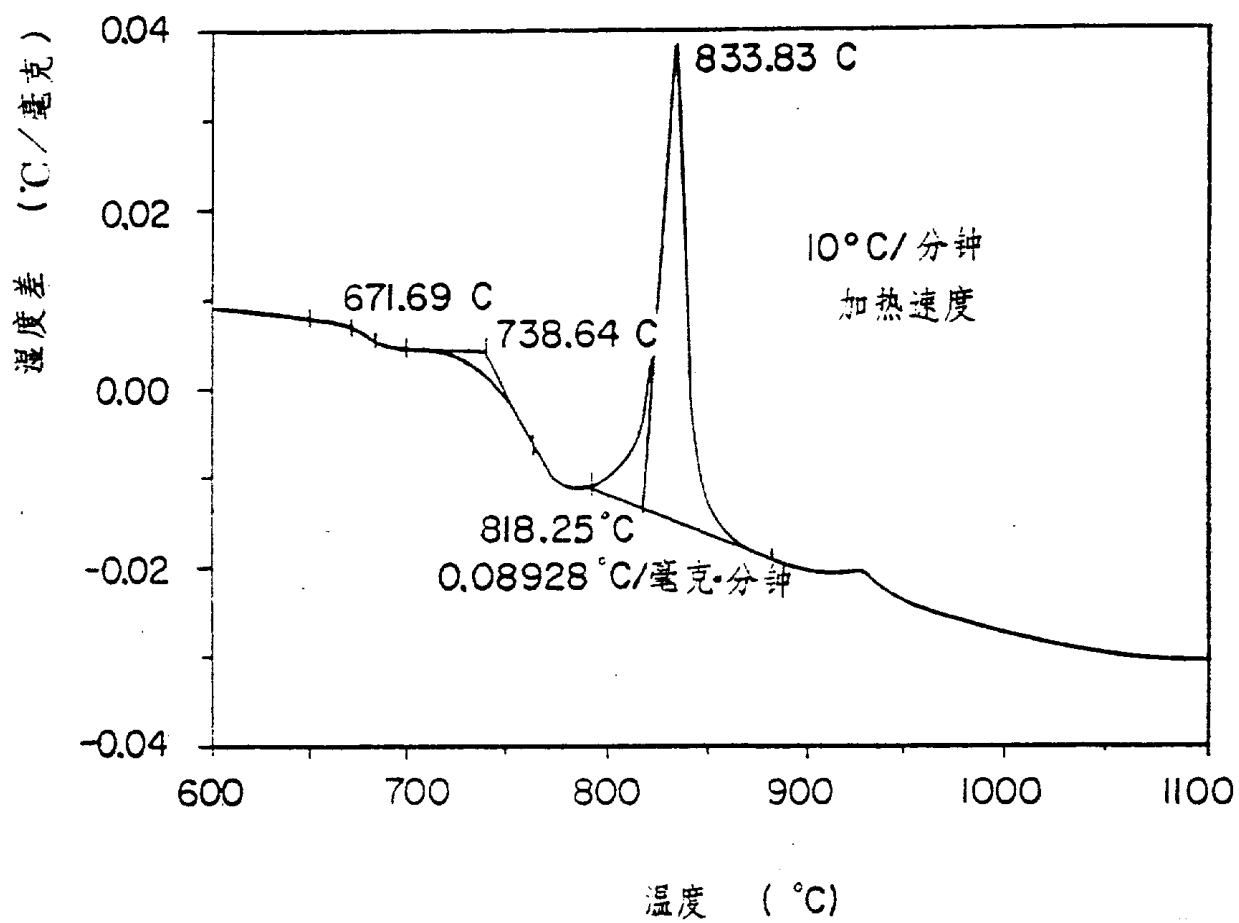


图 4

线性热膨胀  $\Delta L/L$  (密耳/英寸)

