[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C03C 3/14
C03C 3/15 C03C 4/16
C03C 8/02

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99101374.3

[45] 授权公告日 2004 年 8 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1163431C

[22] 申请日 1999.1.25 [21] 申请号 99101374.3

[30] 优先权

[32] 1998.1.23 [33] US [31] 09/012296

[71] 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 P·C·多诺霍

审查员 屠 忻

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 周慧敏

权利要求书 1 页 说明书 14 页

[54] 发明名称 硼酸盐玻璃基的陶瓷带

[57] 摘要

一种玻璃组合物，它包含，以摩尔%计，为 50～67%的 B_2O_3；20～50%的 $M^{II}O$，此处 M^{II}选自碱土金属元素；2～15%的 Ln_2O_3，此处 Ln 选自稀土元素，和另外还包含，以摩尔%计，为 0～6%的 M^I_2O，此处 M^I选自碱金属元素和 0～10%的 Al_2O_3。该玻璃组合物被掺入到可铸的介电组合物中，所述的介电组合物包含一种细粉碎固体的分散体，所述的分散体包含，以固体为基准计，为：(a) 25～50%重量的玻璃组合物；(b) 50～75%重量的耐熔氧化物；二者被分散在由(c)一种有机聚合物的粘合剂和(d)一种挥发性的有机溶剂组成的溶液中。该可浇铸的介电组合物被用于一种通过将分散体薄层浇铸到柔软的基材上和加热所述的浇铸层以除去挥发性有机溶剂而形成低损耗的陶瓷带坯的方法中。

ISSN1008-4274

1. 一种玻璃组合物，它包含，以摩尔%计，为 50～67%的 B_2O_3；2-3%的 M^{I}_2O，此处 M^{I} 选自碱金属元素；20～50%的 $M^{II}O$，此处 M^{II} 选自碱土金属元素；2～15%的 Ln_2O_3，此处 Ln 选自稀土元素，组合物中各组分含量之和为 100%。

2. 权利要求 1 的组合物，还包含，以摩尔%计，为 0～10%的 Al_2O_3。

3. 权利要求 1 的组合物，其中 $M^{II}O$ 选自由 CaO 和 MgO 组成的组中。

4. 权利要求 1 的组合物，其中 Ln_2O_3 是 La_2O_3。

5. 权利要求 1 的玻璃组合物，其中所述的组合物是可水磨的。

6. 权利要求 1 的玻璃组合物，其中所述的 M^{I}_2O 选自由 Li_2O 和 Na_2O 组成的组中。

7. 一种组合物，该组合物包含以固体为基准计：

（a）25～50%重量的如权利要求 1～6 的任一项权利要求的玻璃组合物；

（b）50～75 %重量的选自 Al_2O_3 和 TiO_2 的耐熔氧化物；二者被分散在

（c）一种有机聚合物粘合剂中。

8. 根据权利要求 7 的组合物，还包含 0～5%重量的 Cu_2O。

9. 权利要求 7 的组合物，其还包含一种挥发性有机溶剂。

10. 一种形成陶瓷带坯的方法，包括通过浇铸权利要求 9 的分散体薄层到柔软的基材上，并加热浇铸层以除去挥发性有机溶剂。

11. 权利要求 10 的方法，其还包括从基材上分离该无溶剂的层。

硼酸盐玻璃基的陶瓷带

本发明涉及一种用于制造在 1～25 GH_Z 范围的高频下操作的多层印刷电路的低损耗陶瓷带，更具体地说本发明涉及使用硼酸盐玻璃的陶瓷带。

随着无线电应用的数量和复杂性的增长，出现了在高频下，即在 1～25GH_Z 范围内，对用于声音、图象和数据传输工作电路的日渐增加的需求。为此要求电路材料在此频率范围内是低介质损耗与低导体损耗的组合体。低温共烧成的陶瓷带（Low temperature cofired ceramic tape，简称 LTCC）是一种众所周知的用于紧密包装的 IC 电路中，将高导电性、低损耗的金属化（银和金）与可靠的陶瓷电介质层相组合的技术。大部分的现有的 LTCC 体系是由硼硅酸盐玻璃与陶瓷填料和提供高强度的氧化铝填料所组成的。硼硅酸盐玻璃通常含有铅与氧化铝，当在 GH_Z 范围内工作时氧化铝成为不能接受的损耗率（以 db/in 单位表示）的原因。 因此，要求陶瓷材料能将低损耗率与高导电性效果相结合并允许使用确保强度的氧化铝填料。

本发明通过提供新的玻璃化学性能而满足了上述的需求，所述的玻璃显示与氧化铝填料的可控的结晶作用，而所形成的陶瓷显示出良好的强度和与银及金的相容性，以及低的损耗率。此外，这种新玻璃还可在低温（即，低于银的熔点）下烧成，这扩展了现有装置的加工范围。

本发明涉及一种玻璃组合物，它包含，以摩尔%计，为 50～67%的 B_2O_3；20～50%的 $M^{II}O$，此处 M^{II} 选自碱土金属元素；2～15%的 Ln_2O_3，此处 Ln 选自稀土元素，和另外还包含，以摩尔%计，为 0～6%的 $M^I{}_2O$，此处 M^I 选自碱金属元素和 0～10%的 $A1_2O_3$。

本发明还涉及被掺入到可铸的介电组合物中的玻璃组合物，该介电组合物包括细粉碎固体的分散体，该分散体包括：以固体计，为（a）25～50%重量的玻璃组合物；（b）50～75 %重量的耐熔氧化物；二者被分散在由（c）一种有机聚合物的粘合剂中；和（d）一种挥发性有机溶剂组成的溶液中。

本发明还涉及在形成低损耗率的陶瓷带坯的方法中所用的可铸的

介电组合物，所述方法包括通过浇铸分散体的薄层到柔软的基材上，并加热浇铸层以除去挥发性有机溶剂。

构成本发明陶瓷带的电路材料是不含例如 Pb 和 Cd 元素的，Pb 和 Cd 元素是被列入 EPA 危险废物清单的。本发明是基于如下的发现的：显示低损耗率的陶瓷带能够通过将硼酸盐玻璃与耐熔氧化物例如氧化铝填料相结合来制造的。在一优选的实施方案中，将 Cu_2O 添加到可铸的介电组合物中以防止共烧成银的污染。硼酸盐玻璃区别于含有 SiO_2 作为骨架成分的普通硼硅酸盐玻璃，现已发现后者当与氧化铝填料相结合时显示出较高的损耗率。用于本发明的可铸的介电组合物中的硼酸盐玻璃可以含有某些添加剂，例如，碱土金属如 CaO 和 MgO；和/或 La_2O_3 改性剂，它提高在水中的稳定性使有可能进行水磨；和/或碱金属氧化物例如 Li_2O。

本发明还扩展到新的硼酸盐玻璃，这种玻璃可被用于其他电路材料的应用例如厚膜浆料中。

玻璃

本发明的陶瓷带包含新的硼酸盐玻璃，它对陶瓷带的低损耗特性起作用。术语“低损耗”请参考 S.Vasudavan 和 A. Shaikh 的“低温共烧成陶瓷带体系的微波特性”（Microwave Characterization of Low Temperature Cofired Tape Ceramic System），先进微电子学（Advancing Microelectronitcs） November/December 1995, p. 16。该文章指出，许多电讯和航空电子设备以及商业应用要求具有卓越的高频性能的微电子包装。一般说，高频应用要求具有低介电损耗特性的介电材料和高导电性的导体。为了在高频（$1GH_Z$ ~ $30GH_Z$）下更好的信号传输，要求微波应用的电子包装具有低的插接损耗。这意味对于具有低插接损耗的给定信号功率来说，信号能够传播长的距离。在第 24 页中，该文章概括地说“…这说明银的金属化造成低损耗参数。Ferro A6 LTCC 装置的插接损耗在 $10GH_Z$ 为 0.18dB/in 和在 $20GH_Z$ 为 0.3 dB/in 的量级。”Ferro A6 陶瓷带被认为是技术上低损耗状态。因此，为了使高频电路发射信号，低损耗是必不可少的。从以上观点考虑，低被认为是相对的。如果损耗增高的话，信号会完全损失掉并因此将不会发生发射。

这种高频损耗的机理并未被很好地了解，但是显示低损耗的材料

通常是由在结构中被紧密束缚的小离子组成的，例如，石英 SiO_2 和刚玉 Al_2O_3。具有低的离子电荷/半径比的大离子，例如 Pb^{+2} 是高损耗的原因。然而，当用氧化铝充填时，甚至硼硅酸钙玻璃也显示高的损耗。

本发明的硼酸盐玻璃是新的，并且与硼硅酸盐玻璃的区别在于，由本发明的加氧化铝填料所形成的陶瓷，在 GHz 频率下具有低损耗率。所述的玻璃的各组分通常为，以摩尔%计，20～50 的 $M^{II}O$，此处 M^{II} 选自碱土离子；50～67 的 B_2O_3；2～15 的 Ln_2O_3，此处 Ln 选自稀土离子或其混合物。而优选的配方是：25～50 $M^{II}O$，55～60 B_2O_3，4～15 Ln_2O_3；最优选的配方是 25～30 $M^{II}O$，55～60 B_2O_3，10～15 Ln_2O_3。所述的玻璃还可包含，以摩尔%计，为 0～6 的 M^{I}_2O，此处 M^{I} 选自碱离子，而优选 0～3 和最优选 2～3；和 0～10 Al_2O_3，而优选 0～6 和最优选的是 0。还有，损耗的机理虽然未被很好地了解，但是据信是来自 Al_2O_3 填料的 Al^{+3} 离子取代硼硅酸盐玻璃的玻璃骨架中的 Si^{+4}，但是 Al^{+3} 可能不取代硼酸盐玻璃的玻璃骨架中的 B^{+3}，因为离子的大小有差别。在这种骨架中，Al^{+3} 被四面体配位并且与它在如 Al_2O_3 刚玉结构中的八面体配位相比时是束缚较松的。四面体紧密束缚的 Al_2O_3 通过吸收和耗散微波能而能增加损耗的。下面的含 SiO_2 的玻璃的实施例 21、30 和 32 表明，含有氧化铝填料的陶瓷带显示高的损耗。这一点在如果添加作为填料的 SiO_2 情况中也得到了证实。

因此，小的被紧密束缚的 B^{+3} 被用作玻璃的基本骨架组分。看来，玻璃的结晶和结晶化玻璃与填料的反应性，通过紧密束缚离子而成为低损耗机理的原因。换句话说，将玻璃设计成为能通过与氧化铝填料的部分反应而进行结晶，即，含有 CaO 和 B_2O_3 与氧化铝填料的玻璃，在 875℃烧成时形成 $CaAl_2B_2O_7$ 晶体。应该指出的是，其他碱土离子可以部分取代 Ca。稀土氧化物或通式为 Ln_2O_3 的混合稀土氧化物（式中 Ln 被用来表示混合的稀土氧化物）可被包含在玻璃中。例如，当稀土氧化物如 La_2O_3 存在于玻璃中时，形成的 $LaBO_3$ 晶体会降低损耗。除了晶体形成外，保持低的熔融温度使得有可能获得与银的相容性。在最佳模式的组合物中，形成两种晶体。例如，对实施例 1 中形成的陶瓷进行研究证实为这些形成的相。X-射线衍射显示存在未反应的 Al_2O_3 填料，由 Al_2O_3 与该玻璃的部分反应而形成的结晶 $CaAl_2B_2O_3$，和由其余玻璃结晶而形成的结晶 $LaBO_3$。各相是通过以下的反应形成的：

玻璃 填料

$$CaO/2B_2O_3/0.4La_2O_3/0.05Li_2O/0.05Na_2O + Al_2O_3 \rightarrow$$

$$CaAl_2B_2O_7 + 0.8LaBO_3 + \text{其余的玻璃} + \text{未反应的填料}$$

剩余的玻璃含有 $0.6\ B_2O_3/0.05\ Li_2O/0.05Na_2O$，或许还含有某些溶解的 Al_2O_3。

为了陶瓷带的稳定性与低成本的可水磨性，所配制的玻璃应具有在水中的充分耐久性。在本发明的陶瓷带中，所用的玻璃被磨到 1～5 μ 的平均粒径。最低的成本与最方便的方法是在水中球磨。$CaO/\ B_2O_3$ 玻璃在水中不是非常稳定的。这在玻璃粉末被分散在水中的 psd 测定法中可以看得很清楚。如果玻璃是不稳定的话，d 10（最小 10%颗粒的尺寸）将是高的（约为 5μ），这表明细颗粒均已溶解。已经发现，添加 Ln_2O_3 或优选 La_2O_3 到玻璃中使有可能进行水磨。由于这种添加之故，d 10 能被磨到 0.69μ。因此，本技术领域中公认高硼酸盐玻璃料对水是敏感的。我们发现，借助于本发明的玻璃的化学性质，甚至含有高硼量的玻璃对水也是不太敏感的。这种不高的敏感性大大提高了其易加工性。

此处所述的玻璃还与共烧成的银导体也是相容的。在烧成时玻璃的流动性不能太大，否则它将与银混合并将不能润湿焊料。润湿焊料是让陶瓷电路与外电路（例如印刷电路板）相接触的一个重要的特征。在一优选的模式中发现，添加碱金属离子例如 Na^{+1} 或 Li^{+1} 到玻璃中，能增加焊料的润湿性但不能兼顾损耗与可水磨性。

为了进一步促进银的相容性，共烧成的银必须不沾污陶瓷。普通的高 B_2O_3 玻璃在银导体周围显示出卤污染，这是由于 Ag^{+1} 穿过硼酸盐结构的迁移所致的。已发现，使用 Cu_2O 添加剂到陶瓷带组合物的配方中能防止污染，并在烧成而被氧化为 Cu^{+2} 时能赋予陶瓷以悦目的蓝色。污染防止的机理被认为是由于 Cu^{+1} 阻塞了潜在的 Ag^{+1} 位点之故。Cu_2O 可被添加到陶瓷带的配方中，高达 5%重量（以固体计）而不损害其他性质。

在陶瓷带组合物的配方中，相对于耐熔材料量的玻璃量是相当重要的。如果玻璃的浓度超过 75%重量（以玻璃与填料量为基准计），所制得的烧成层常常具有凹凸不平的表面，而多层结构易于变脆，表面的可焊性下降和相关的导电层的导电性也趋于下降。反之，如果玻璃的量低于 25%重量的话，烧成的结构并不是充分致密的，并且是多孔的。

此外，烧成的结构可能丧失平度（平坦度）。考虑到这些变化因素，最好，组合物含有 25～50%重量的玻璃，更优选为 43～50%重量的玻璃。在组合物中的这些玻璃浓度和填料补充量和该玻璃中耐熔物质的溶度的范围内，显然，在烧成期间液态玻璃将被填料所饱和。

Al_2O_3 填料

Al_2O_3 是被选中的耐熔填料，因为它能与玻璃进行部分反应而形成 $CaAl_2B_2O_7$ ，而其余的 Al_2O_3 在其余玻璃中仅具有最小的溶度。其他填料，例如石英、$CaZrO_3$、forslerit、模来石、堇青石、镁橄榄石、锆石、氧化锆、ZrO_2、TiO_2、$CaTiO_3$ 、 $MgTiO_3$ 、 SiO_2、无定形硅石、或 millite，它们本身或它们的混合物均可被用来调整温度膨胀系数（TCE）。耐熔氧化物填料以基于固体计为 50～75 %重量的量被添加到可铸的介电组合物中。

耐熔物质的另一功能是在烧成期间控制整个体系的流变性。耐熔颗粒通过起物理阻挡层的作用而对流动进行限制。它们还抑止玻璃的烧成并由此促进有机物质燃尽。

为了在烧成时得到高致密组合物，重要的是无机颗粒具有相当小的尺寸。特别是，基本上不应有大于 15μm 的颗粒，优选的粒径为不超过 10 μm。在这些最大粒径的限制下，优选 50%的（玻璃和耐熔物质）颗粒不小于 1 μm，最好 50%的颗粒处在 2～5 μm 的范围内。

聚合物粘合剂

其中分散有玻璃与耐熔无机固体的有机介质包括被溶于挥发性有机溶剂中的聚合物粘合剂和，任选的其他的被溶解的材料例如增塑剂、脱模剂（release agent）、分散剂、脱模剂（stripping agent）、防污剂和润湿剂。

为了获得更好的粘合效果，对于 90%体积的陶瓷固体来说，优选使用至少 5%重量的聚合物粘合剂。然而，更优选的是在 80%重量的陶瓷固体中使用不超过 20%重量的聚合物粘合剂。在此限度内，为了减少必须通过热解除去的有机物的量和获得更好的颗粒包装以便减少在烧成时的收缩，最好使用最小可能量的粘合剂与固体比。

在过去，各种各样的聚合物材料已被作用粘合剂而用于陶瓷带坯中，例如，聚（乙烯醇缩丁醛），聚（乙酸乙烯酯），聚乙烯醇，纤维素聚合物例如甲基纤维素、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，硅聚合物例如聚（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，聚苯乙烯，聚（乙烯吡咯烷酮），聚酰胺，高分子量聚醚、环氧乙烷与环氧丙烷共聚物，聚丙烯酰胺，和各种丙烯酸聚合物例如丙烯酸钠、聚（丙烯酸低级烷酯）、聚（甲基丙烯酸低级烷酯）和丙烯酸和甲基丙烯酸低级烷基酯的各种共聚物和多元聚合物。甲基丙烯酸乙酯和丙烯酸甲酯的共聚物和丙烯酸乙酯、甲基丙烯甲酯和甲基丙烯酸的三元共聚物先前已被用作注浆成形（slip casting materials）的粘合剂。

1985 年 8 月 20 日颁给 Usala 的美国专利№4536535，已公开了一种有机粘合剂，它是 0～100%重量的甲基丙烯酸 C_{1-8} 烷基酯、100～0%重量的丙烯酸 C_{1-8} 烷基酯和 0～5%重量的烯键不饱和羟酸的胺的相容的多元共聚物的混合物。由于聚合物允许使用最小量的粘合剂和最大量的介电的固体，因此它们最好与本发明的介电组合物一起使用。由于此理由，上述的 Usala 申请被编入于此作参考。

聚合物粘合剂常常还含有相对于粘合剂为小量的增塑剂，增塑剂起降低粘合剂的玻璃转化温度（Tg）的作用。当然，增塑剂的选择主要是由必须被改性的聚合物来确定的。在已被使用于各种粘合剂体系的增塑剂中有邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸丁基·苄基酯、磷酸烷基酯、聚亚烷基二醇、甘油、聚（环氧乙烷）、羟乙基化的烷基酚、二烷基二硫代膦酸酯和聚（异丁烯）。在它们之中，邻苯二甲酸丁基·苄基酯最频繁地被使用在丙烯酸聚合物体系中，因为它能以较低的浓度而被有效地使用。

有机溶剂

可铸溶液的溶剂组分是这样选择的，以使能获得聚合物的完全溶解和足够高的挥发性，使溶液能在大气压和使用较少量的热的情况下从其中蒸发掉溶剂。此外，溶剂必须在低于被含在有机介质中的其它添加剂的沸点和分解温度下很好地沸腾。因此，最常使用的溶剂是具有大气压下的沸点为 150℃以下的溶剂。这样的溶剂包括丙酮、二甲苯、甲醇、乙醇、异丙醇、甲乙酮、乙酸乙酯、1，1，1-三氯乙烷、四氯乙烯、乙酸戊酯、2，2，4--三乙基戊二醇-1，3-单异丁酸酯、甲苯、二氯甲烷和碳氟化合物。对各别的溶剂组分可能并不完全是粘合剂聚合物的完全溶剂也是认可的。而当与其他的溶剂组分相掺合时，它们

起溶剂的作用。

特别优选的溶剂是乙酸乙酯，因它能避免用对环境有害的含氯烃。

除了溶剂与聚合物外，还使用增塑剂以赋予切裁层合（cutting laminating）时的加工性。优选的增塑剂是 BENZOFLEX®400，它是聚丙二醇二苯甲酸酯。

应 用

陶瓷带坯是通过将玻璃、填料、聚合物粘合剂与上述溶剂的分散体的薄层浇铸到柔软的基材上，加热浇铸层以除去挥发性溶剂，然后从基材上取下无溶剂层而形成的。所说的料坯主要被用作多层介电电路的介电或绝缘材料。将成卷的陶瓷带坯按由在四角上的定位孔所定出的比其电路的实际尺寸稍大的尺寸下料。通过在陶瓷带坯中形成孔来连接多层电路的各层。这通常是通过机械冲孔来进行的。然而，能够使用清晰聚焦的激光器来挥发陶瓷带坯。典型的通路孔的尺寸范围为 0.006″~0.25″。层间的相互连接是通过用厚膜导电油墨充填通路孔来形成的。此油墨通常是通过标准丝网印刷术被敷施的。每层电路是通过丝网印刷导线而完成。还有，可以在每层上印刷电阻油墨或高介电电容器油墨，以形成电路的电阻或电容元件。还有，类似于多层电容器工业中使用的料陶瓷带，特别配制的高介电常数的料陶瓷带能作为多层电路的零件被装在电路中。

在电路的每一层被制成后，将各层叠合在一起进行层合。使用限侧压模以保证各层间的对齐。使用热阶切刀（hot stage cutter）进行修边。在标准的厚膜传送带式炉中或在包含程序加热循环的箱式炉中进行烧成。

此处所使用的术语“烧成”，意指在氧化气氛下，例如在空气中，将组合件加热到某一温度以一定时间，使足以挥发（烧掉）在组合件的各层中的所有有机物质，而使各层中的玻璃、金属或介电物质烧结，由此使介电层致密。

本技术领域熟练人员会认识到，在各层合步骤中，要对各层进行精确定位，以使各通道被正确地连接到相邻的功能层的适当连接点。

术语“功能层”指被印刷在陶瓷带坯上的那些层，它们具有导体、电阻或电容器的功能。于是，如以上所指出的，典型的陶瓷带坯层除具有导电电路外，可以具有被印刷在其上的一层或多层电阻电路和/或

电容器电路。

以下通过给出的实施例将对本发明作进一步的说明。然而，本发明的范围并不以任何方式限于这些实施例。

实施例

环形谐振器

在全部的实施例中使用本发明的陶瓷带来制造环形谐振器。该环形谐振器没有遭到如线型谐振器那样的开端影响。使用银金属化制造导电线。切出尺寸为 3″×3″ 的本发明料片并进行层合以形成四层叠置的结构。导电线接点与接地面被印刷在分离的结构上，然后将导电线接点与接地面层合在一起以形成环形谐振器结构。该结构被烧成而形成致密结构。还将导电线形成致密结构。将环形谐振器结构修边到尺寸等于 2.25″×2.25″以与微波测定的夹具相配合。

实施例 1

按以下的摩尔比: B_2O_3 55.56; CaO 27.78; La_2O_3 13.89; Li_2O 1.39 和 Na_2O 1.39，通过混合各成分并在 1300℃的铂金坩埚中的烧成制备玻璃组合物。熔体被混合并熔结在水中。在水中研磨并经热空气干燥。PSD 为 d10 = 0.91，d50 =4.26 和 d90 = 10.42。使用各种比率玻璃/氧化铝填料制备陶瓷带，直至达到完全密实为止（如由正在配制的组合物所示），而且还没有过量的玻璃妨碍共烧成的银与钯银厚膜的金属化。在此粒径时，陶瓷带是通过将如下的粉末: 45g 玻璃，54.8g Al_2O_3 和 0.2g Cu_2O 与甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸共聚物粘合剂与增塑剂一起，分散在乙酸乙酯溶剂中制备的。釉料被浇铸在聚酯薄膜（Mylar）的膜片上并被干燥而形成陶瓷带。将陶瓷带切割并层压、用厚膜银印刷并以 875℃/20 分钟最大峰值的惯用方式烧成。烧结的陶瓷是致密的，具有 10% 的收缩率，并未显示出烧结银的污斑。共烧成的银与钯银显示出对惯用焊料的良好润湿性。为了测定高频损失，通过烧成银环与接地面，由该陶瓷带制造环形谐振器。使用 Hewlett Packard 8510C 微波网络分析仪进行测定。测定的损耗值以 db/in. 表示。

Ghz	db/in.
1	0.03
5	0.08
10	0.12

15	0.15
20	0.22

实施例 2~16

实施例 2~16（除实施例 6 与 15 外）代表本发明的玻璃组合物。根据惯用的玻璃制造法制造玻璃。

实施例 17~31

在实施例 17~31 中，陶瓷带坯是通过混合表 1 中所示的玻璃与聚合物、增塑剂、和如实施例 1 所述的溶剂与如表 2 中所述的填料制备的。因此，表 2 所公开的陶瓷带组合物使用了表 1 的玻璃。通过在箱式炉中以预定的加热循环方式烧成层合与印刷的零件形成陶瓷件：在850℃峰值温度形成陶瓷。然后制备供损耗测定用的环形谐振器，即，厚膜银环与接地面。添加 Cu_2O 以防止共烧成的银污染。得到实施例 24~28 和 31 用的共烧成的银与 Pd/Ag 厚膜件可焊性。

表 2 还显示含 SiO_2 的玻璃的较高的损耗（db/in.）。实施例 29 与 30 显示出硼酸钙玻璃与典型的硼硅酸钙玻璃的比较结果。由硼酸盐形成的充填氧化铝的陶瓷的损耗，远比硼硅酸盐玻璃的要低。该表还显示使用 MaO; La_2O_3 对可水磨性的良好作用和 Na_2O 和 Li_2O 对焊料润滑性的良好作用。

实施例 32

这实施例显示添加 SiO_2 到陶瓷带组合物中的不良作用：

玻璃（实施例 8）	45
Al_2O_3 填料	52.8
Cu_2O	0.2
SiO_2 填料	1.0
焊料润滑	无
损耗:	
GHz	
1	0.03
5	0.09
10	0.18
15	0.40
20	太高

实施例 33～34

下列的实施例显示出 Cu_2O 对防止共烧成的银污染的影响:

玻璃（前述第 4 节）在共烧成的银和钯银金属化的周围显出黄色晕圈。陶瓷带的制备如下:

	实施例 33	实施例 34
陶瓷带组成	%重量	%重量
玻璃（实施例 14）	28.8	30
Al_2O_3 填料	67.3	70
Cu_2O	3.8	—

用厚膜银和钯银导线丝网印刷陶瓷零件。在惯用的箱式炉中进行烧成，最高温度为 875℃。不含 Cu_2O 的陶瓷件（实施例 34）在金属周围显示出严重污染，而含有 Cu_2O 的陶瓷件未显出污染，而且陶瓷成为蓝色。还发现，Cu_2O 的量低至 0.1%对防止污染是有效的。

实施例 35

此实施例说明在本发明中使用混合的稀土元素。所述的 Ln_2O_3 包括: 62.5%La_2O_3，0.3%CeO_2，8.6%Pr_6O_{11}，21.1%Nd_2O_3，1.5%其他的稀土元素。获得 Ln_2O_3 并试用于实施例 1 的组合物中以取代 La_2O_3。将陶瓷带烧成至黄绿色。焊料润湿性不良。损耗稍高但是仍相对地较低。

实施例 36～38

用 Al_2O_3 制备玻璃并制备陶瓷带。结果显示，Al_2O_3 通过增加结晶度而增加变形，而焊料的润湿性也不良。损耗合格。

实施例	36	37	38
玻璃	摩尔%	摩尔%	摩尔%
CaO	30	28.6	27
B_2O_3	60	75.1	54
La_2O_3	—	5.7	10.8
Na_2O	—	2.8	2.7
Al_2O_3	10	5.7	5.4

陶瓷带组成:

	%重量	%重量	%重量
玻璃	35	41	48

Al_2O_3	65	58.8	51.8
Cu_2O	—	0.2	0.2
结果			
收缩率	11.1	11.5	10.8
共烧成的 Ag	弓形弯曲	弓形弯曲	弓形弯曲
焊料润湿	无	无	80%

损耗:

GHz			
1	—	0.04	0.03
5	—	0.10	0.09
10	—	0.15	0.12
15	—	0.23	0.18
20	—	0.54	0.22

实施例 39

用下面所给出的配方制造玻璃，然后制造陶瓷带。

陶瓷带是用以固体的%重量计的下列各组分制造的:

实施例 8 的玻璃组合物	44.8
Al_2O_3 填料	48.5
TiO_2 填料	6.5
Cu_2O	0.2

按实施例 1 中所述那样制备陶瓷件并烧成。

共烧成的银	平的
焊料润湿性	不良

损耗如下所示是良好的:

Ghz	db/in.
1	0.03
5	0.08
10	0.17
15	0.17
20	0.32

表 1

玻璃组成，以摩尔%表示

实施例	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
CaO	28.6	25	26.7	30.8	25	27.3	28.57	28.57	28.57	28.57	30	27.78	33.3	42.5	28.57
MgO	14.3	25	13.3	--	12.5	13.6									
B_2O_3	57.1	50	53.3	61.5	50	54.5	57.14	57.14	57.14	57.14	60	55.56	66.7	28	57.14
Li_2O	--	--	6.7	--	--	--	1.43	--	2.86	--	--	1.39			1.43
La_2O_3	--	--	--	7.7	--	4.5	11.43	14.29	11.43	11.43	10	13.89			11.43
SiO_2	--	--		--	12.5	--	--							29.5	
Na_2O							1.43	--	--	2.86	--	1.39			1.43
可水磨性	非	非	非	是	非	是	是	是	是	是	是	是	非	非	是

表 2

陶瓷带组成，以固体的%重量计

实施例	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
Glass Ex.#	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
玻璃	27	40	30	40	30	35	45	49	45	48	48	45	30	30	45
Al_2O_3	72.8	59.8	69.8	59.8	69.8	64.8	54.8	50.8	54.8	51.8	51.8	54.8	70	70	48.75
Cu_2O	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	--	--	0.2
TiO2	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	6.5
焊料润湿性	--	--	--	--	--	--	--	非	是	是	非	是	--	--	非

带组合物的损耗，dB/in。

GHz															
1	0.03	0.03	0.03	0.04	0.03	0.03	0.03	*	0.03	0.03	*	--	--	--	--
5	0.09	0.09	0.08	0.10	0.12	0.11	0.09	--	0.08	0.09	--	--	0.11	0.19	--
10	0.15	0.14	0.12	0.15	0.22	0.19	0.12	--	0.13	0.13	--	--	0.16	0.33	--
15	0.23	0.23	0.20	-.21	高	0.29	0.15	--	0.16	0.18	--	--	0.27	0.78	--
20	--	--	0.26	--	--	--	0.22	--	0.24	0.20	--	--	0.29	超过可测定量	--

*弓状环形谐振器，未测定