

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C04B 35/10

H05K 1/03 H01L 27/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01142923.2

[43] 公开日 2002 年 7 月 3 日

[11] 公开号 CN 1356288A

[22] 申请日 2001.11.29 [21] 申请号 01142923.2

[30] 优先权

[32] 2000.11.29 [33] JP [31] 362079/00

[32] 2001.9.11 [33] JP [31] 275084/01

[71] 申请人 株式会社村田制作所

地址 日本京都府

[72] 发明人 增子贤仁

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 陈文青

权利要求书 2 页 说明书 20 页 附图页数 2 页

[54] 发明名称 用于陶瓷电子部件的玻璃 - 陶瓷组合物, 陶瓷电子部件, 和制造多层陶瓷电子部件的方法

[57] 摘要

在制造包含基体和含银的金属线路导体的陶瓷电子部件如多层陶瓷基片时, 使用不仅包含硼硅酸盐玻璃粉末和陶瓷粉末, 而且包含含氧化铈、铋、氧化铋、铈和氧化铈中的至少一种的添加剂粉末的组合物作为制造基体的组合物。可以防止基体变灰色和金属线路导体附近变黄色。

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种用于陶瓷电子部件的玻璃-陶瓷组合物, 它包含:
硼硅酸盐玻璃粉末, 该粉末包含约 5—17.5 重量% B_2O_3 、约 28—44 重量
5 % SiO_2 、0—约 20 重量% Al_2O_3 和约 36—50 重量% MO , 其中 MO 为选自 CaO 、 MgO
和 BaO 中的至少一种;
陶瓷粉末; 和
添加剂粉末, 该粉末包含选自氧化铈、铋、氧化铋、锑和氧化锑中的至
少一种。
- 10 2. 如权利要求 1 所述的用于陶瓷电子部件的玻璃-陶瓷组合物, 其中以
所述硼硅酸盐玻璃粉末和所述陶瓷粉末的总重量计, 所述添加剂粉末的含量
约为 0.005—5 重量%。
3. 如权利要求 2 所述的用于陶瓷电子部件的玻璃-陶瓷组合物, 其中以
所述硼硅酸盐玻璃粉末和所述陶瓷粉末的总重量计, 所述添加剂粉末的含量
15 约为 0.01—1 重量%。
4. 如权利要求 3 所述的用于陶瓷电子部件的玻璃-陶瓷组合物, 其中所
述添加剂粉末的平均粒度约为 0.1—20 μm 。
5. 如权利要求 4 所述的用于陶瓷电子部件的组合物, 其中所述硼硅酸盐
玻璃粉末与所述陶瓷粉末的重量比约为 40:60—49:51。
- 20 6. 如权利要求 5 所述的用于陶瓷电子部件的玻璃-陶瓷组合物, 其中所
述陶瓷粉末包含氧化铝粉末。
7. 如权利要求 6 所述的用于陶瓷电子部件的玻璃-陶瓷组合物, 其中硼
硅酸盐玻璃粉末包含约 5—10 重量% B_2O_3 、约 34—44 重量% SiO_2 、约 0.01—20
重量% Al_2O_3 和约 41—49 重量% CaO ; 添加剂粉末包含氧化铈。
- 25 8. 如权利要求 1 所述的用于陶瓷电子部件的玻璃-陶瓷组合物, 其中以
所述硼硅酸盐玻璃粉末和所述陶瓷粉末的总重量计, 所述添加剂粉末的含量
约为 0.01—1 重量%。
9. 如权利要求 1 所述的用于陶瓷电子部件的玻璃-陶瓷组合物, 其中所
述添加剂粉末的平均粒度约为 0.1—20 μm 。
- 30 10. 如权利要求 1 所述的用于陶瓷电子部件的组合物, 其中所述硼硅酸
盐玻璃粉末与所述陶瓷粉末的重量比约为 40:60—49:51。

11. 如权利要求 1 所述的用于陶瓷电子部件的玻璃-陶瓷组合物, 其中所述陶瓷粉末包含氧化铝粉末。

12. 一种陶瓷电子部件, 它包含:

含烘烤和模制的如权利要求 7 所述玻璃-陶瓷组合物的基体, 和
与所述基体相结合的含银的金属线路导体。

13. 一种陶瓷电子部件, 它包含:

含烘烤和模制的如权利要求 1 所述玻璃-陶瓷组合物的基体, 和
与所述基体相结合的金属线路导体。

14. 如权利要求 13 所述的陶瓷电子部件, 其中所述基体是层压片, 所述陶瓷电子部件是多层陶瓷电子部件。

15. 如权利要求 13 所述的陶瓷电子部件, 其中所述基体的热膨胀系数不小于约 6.0 ppm/°C。

16. 如权利要求 13 所述的陶瓷电子部件, 其中所述金属线路导体包含银。

17. 一种制造多层陶瓷电子部件的方法, 它包括:

提供包含有机载体和如权利要求 1 所述玻璃-陶瓷组合物的玻璃-陶瓷浆料;
提供包含金属粉末的导电糊料;

制备生层压片, 所述生层压片包含使用所述玻璃-陶瓷浆料制成并层压的多层玻璃-陶瓷生层和将所述导电糊料施涂到所述玻璃-陶瓷生层的所选面积上制得的金属线路导体; 和

烘烤所述生层压片。

18. 如权利要求 17 所述的制造多层陶瓷电子部件的方法, 其中:

所述方法还包括提供包含无机材料粉末的无机材料浆料, 所述无机材料粉末在烧结所述玻璃-陶瓷组合物的温度下是不烧结的;

所述制备生层压片的步骤包括形成包含所述无机材料浆料的制约层, 使该制约层与玻璃-陶瓷生层的主表面接触; 和

所述烘烤生层压片的步骤在使所述玻璃-陶瓷组合物烧结但不使所述无机材料粉末烧结的温度下进行。

19. 如权利要求 18 所述的制造多层陶瓷电子部件的方法, 其中:

形成所述制约层, 在制备生层压片时使它位于所述层压的玻璃-陶瓷生层的层压方向的两端; 和

在所述烘烤生层压片后去除所述制约层。

说明书

用于陶瓷电子部件的玻璃-陶瓷组合物，
陶瓷电子部件，和制造多层陶瓷电子部件的方法

5

发明的背景

1. 发明的领域

本发明涉及一种用于陶瓷电子部件的玻璃-陶瓷组合物（用于制造基体（substrate body）的组合物）、陶瓷电子部件和制造多层陶瓷电子部件的方法。特别是，本发明涉及一种可以在不高于约 1,000°C 的低温下烧结的玻璃-陶瓷组合物，由该组合物组成的陶瓷电子部件如多层陶瓷基片和厚膜混合电路部件，和制造多层陶瓷电子部件的方法。

2. 相关技术的描述

15 多层陶瓷电子部件如多层陶瓷基片用于各种电子设备，所述电子设备例如包括移动信息终端设备和个人电脑。多层陶瓷电子部件的优点在于能使电子设备小型化并实现更高的线路密度。

多层陶瓷电子部件的内部有金属线路导体，这样，金属线路导体就会暴露在与多层陶瓷电子部件所用的陶瓷基体相同的烘烤步骤的烘烤条件下。因此，构成金属线路导体的金属材料必须经得起这种同时的烘烤。

20 按常规，氧化铝通常用作用于多层陶瓷电子部件的基体的材料。由于烘烤氧化铝需要高达约 1,600°C 的温度，所以必须使用高熔点金属如钨和钼作为同时进行烘烤的金属线路导体的金属材料。然而，由于诸如钨或钼之类的金属具有高的电阻而氧化铝具有高的介电常数，所以目前使用这种多层陶瓷电

25 子部件的电子设备无法完全满足较高频率的需求。

因此，希望将诸如金、银、铜、银-钯、银-铂、镍或铝之类具有较低电阻的金属用于金属线路导体。然而，由于这些金属具有较低的熔点，故必须使用于基体的材料能在不高于约 1,000°C 的温度下烘烤。作为制造能在这样较低的温度下进行烘烤的基体所用材料的一个代表性例子，在实际应用中提供

30 玻璃-陶瓷材料。

通常，当使用玻璃-陶瓷材料作为制造基体的材料来制造多层陶瓷电子部

件如多层陶瓷基片时，通过将玻璃粉末和陶瓷粉末与有机载体一起以某一特定的比率完全混合来制备玻璃-陶瓷浆料，将该浆料按刮刀法或类似的方法进行成片过程，制得玻璃-陶瓷生片。接着，采用丝网印刷等方法在特定的玻璃-陶瓷生片上形成用作金属线路导体的导电膜和导电通孔。然后，将这些多层
5 玻璃-陶瓷生片层合（堆叠）起来，形成生层合片，对该生层合片加压，随后烘烤，形成多层陶瓷电子部件如多层陶瓷基片。关于构成金属线路导体部件的导电膜，那些在外表面上的可以在烘烤后形成。

作为上述金属线路导体的材料，例如可以使用上述金、银、铜、银-钯、银-铂、镍、铝等。尤其是银或银合金宜用作金属线路导体的材料，因为它们
10 的电阻率小并且可以在空气中烘烤。

关于可以在不高于约 1,000°C 的低温下烧结并且可以与包含低电阻的金属如银或铜的金属线路导体同时烘烤的玻璃-陶瓷组合物，在日本专利申请 No. 11-160642 和 EP 申请 No. 00109591.8 中提出了具有下述组成的玻璃-陶瓷组合物；包含 5—17.5 重量% B_2O_3 ，28—44 重量% SiO_2 ，0—20 重量% Al_2O_3 和
15 36—50 重量% CaO 、 MgO 和 BaO 中的至少一种的硼硅酸盐玻璃粉末，以及陶瓷粉末如氧化铝粉末。

当使用这种玻璃-陶瓷组合物制造基体时，它可以具有高的机械强度和低的介电常数，因此使用这种基体可以获得性能良好并且可靠性高的陶瓷电子部件如多层陶瓷基片。而且，由于基体的热膨胀系数可以不小于 6.0 ppm/°C，
20 所以其热膨胀系数能很好地与由环氧树脂等制成的印刷线路基片的热膨胀系数匹配，因而可以达到高的连接可靠性。

然而，当使用具有这种特定组成的玻璃-陶瓷组合物来制造陶瓷电子部件时，由该组合物制成的基体有时会变成灰色，而非所期望的基体原有的白色。认为这是由于从玻璃-陶瓷生片中所含的有机粘合剂中产生的碳在烘烤步骤中
25 没有完全燃烧掉而留在基体中引起的。

另外，存在在陶瓷电子部件的金属线路导体的附近发生变成黄色或其它颜色的情况。这种现象在金属线路导体是由含银的金属制成时尤为严重，推测这是由于在烘烤步骤中银从金属线路导体向基体扩散引起的。

上述基体变灰色和在金属线路导体的附近变成黄色或其它颜色对所得陶
30 瓷电子部件的电性能不会产生直接的影响。但是，在某些情况下，这种变色会使商品的颜色不稳定，从而降低其商业价值。

发明的概述

因此，本发明的一个目的是提供一种用于陶瓷电子部件的玻璃-陶瓷组合物，使用这种组合物制成的陶瓷电子部件，和制造多层陶瓷电子部件的方法，以便解决上述问题。

5 按本发明的一个方面，提供一种用于陶瓷电子部件的玻璃-陶瓷组合物，它包含硼硅酸盐玻璃粉末和陶瓷粉末，所述硼硅酸盐玻璃粉末包含约 5—17.5 重量% B_2O_3 、约 28—44 重量% SiO_2 、0—约 20 重量% Al_2O_3 和约 36—50 重量% MO，其中 MO 为选自 CaO、MgO 和 BaO 中的至少一种，为了解决上述技术问题，本发明的特征在于该组合物还包含添加剂粉末，该添加剂粉末包含选自氧化
10 铈、铋、氧化铋、锑和氧化锑中的至少一种。

以硼硅酸盐玻璃粉末和陶瓷粉末的总重量计，上述添加剂粉末的含量较好约为 0.005—5 重量%。更好约为 0.01—1 重量%。

添加剂粉末的平均粒度较好约为 0.1—20 μm 。

硼硅酸盐玻璃粉末与陶瓷粉末的重量比较好约为 40:60—49:51。

15 陶瓷粉末较好包含氧化铝粉末。

按本发明的另一个方面，提供一种陶瓷电子部件，它包含从上述玻璃-陶瓷组合物模制随后烘烤而得的基体，和与基体相结合（例如在基体上、在其里面、穿过其、在其之间和/或位于其上方）并与组合物同时烘烤形成的金属
20 线路导体。

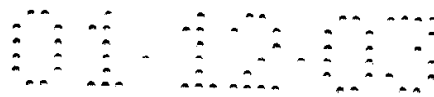
陶瓷电子部件可以是多层陶瓷电子部件，其中基体具有层压结构。

另外，用于陶瓷电子部件的基体的热膨胀系数较好为不小于约 6.0 ppm/ $^{\circ}C$ 。

当金属线路导体包含银时，本发明是特别有利的。

按本发明的再一个方面，还提供一种制造多层陶瓷电子部件的方法。按
25 本发明制造多层陶瓷电子部件的方法的特征在于它包括将有机载体 (organic vehicle) 加到上述玻璃-陶瓷组合物中制备玻璃-陶瓷浆料的步骤，制备含金属粉末的导电糊料的步骤，制备生层压片的步骤，所述生层压片包含使用玻璃-陶瓷浆料制成并层压的多层玻璃-陶瓷生层 (green layer) 和将导电糊料施涂到玻璃-陶瓷生层的特定层上制得的金属线路导体，和烘烤生层压片的步
30 骤。

在此方法中可以应用一种所谓的无收缩过程，其中实际上能防止在烘烤



如电感器和电容器。导电通孔 6 用作玻璃-陶瓷层 4 之间的线路的电通道。外导电膜 7 用作垫式电极 (pad electrode)，也可用作线路图。

将可表面安装的芯片组件 8 和可表面安装的半导体装置 9 安装到基体 2 的一个外表面上。芯片组件 8 直接焊接到外导电膜 7 的特定部件上，而半导体装置 9 通过连接导线 10 电连接到外导电膜 7 的特定部件上。在基体 2 的另一个主表面上形成厚膜电阻器 11 和 12，它们分别电连接到外导电膜 7 的特定部件上。

这种多层陶瓷基片 1 例如可用下述方法制造。

首先，将包含溶剂、增塑剂和有机粘合剂的有机载体加到下述玻璃-陶瓷组合物中，随后混合，制得玻璃-陶瓷浆料。

还制备用于形成包括内导电膜 5、导电通孔 6 和外导电膜 7 在内的金属线路导体 3 的导电糊料。将金属粉末与有机载体混合，使用三辊研磨机等对混合物进行分散处理，制得导电糊料。

使用电阻低的金属粉末如金、银、铜、银-钯、银-铂、镍或铝作为上述导电糊料中所含的金属粉末。当如下所述使用包含含银的金属如银本身或银合金的粉末时，本发明可以获得较佳的结果。

接下来，采用刮刀法或类似的方法对上述玻璃-陶瓷浆料进行成片处理。这样就制成了用作玻璃-陶瓷层 4 的玻璃-陶瓷生片。

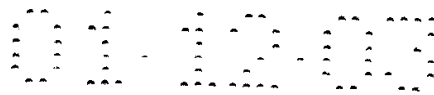
接着，将玻璃-陶瓷生片切成特定的大小。然后，采用丝网印刷等方法将上述导电糊料施涂到特定的玻璃-陶瓷生片上，分别形成内导电膜 5、导电通孔 6 和外导电膜 7。

接着，将多块这样的玻璃-陶瓷生片层合起来并压制成药 2 所示的生层压片 13。

在生层压片 13 中，通过将上述玻璃-陶瓷生片和包括内导电膜 5、导电通孔 6 和外导电膜 7 在内的与玻璃-陶瓷生层 14 的特定层结合的金属线路导体 3 层合起来 (堆叠)，形成玻璃-陶瓷生层 14。

接着，在空气中在不高于约 1,000°C，例如在约 800—980°C 的温度下烘烤生层压片 13。这样就获得了图 1 所示的烧结后的基体 2。

然后诸如使用电阻器糊料对基体 2 进行丝网印刷，再次将其烘烤成厚膜电阻器 11 和 12。然后，在基体 2 的外表面上安装芯片组件 8 和半导体装置 9，制成图 1 所示的多层陶瓷基片 1。



应说明的是，当制备图 2 所示的含有层压玻璃-陶瓷生层 14 的生层压片 13 时，可以对玻璃-陶瓷浆料采用厚膜印刷法代替上述将得自玻璃-陶瓷浆料的玻璃-陶瓷生片层合起来（堆叠）的生片堆叠法，制成玻璃-陶瓷生层 14。

在形成上述生层压片 13 中的玻璃-陶瓷生层 14 所用的玻璃-陶瓷浆料中所含的用于基体的玻璃-陶瓷组合物包含硼硅酸盐玻璃粉末和陶瓷粉末以及添加剂粉末，所述硼硅酸盐玻璃粉末包含约 5—17.5 重量% B_2O_3 、约 28—44 重量% SiO_2 、0—约 20 重量% Al_2O_3 和约 36—50 重量%M0，其中 M0 为选自 CaO、MgO 和 BaO 中的至少一种，所述添加剂粉末包含选自氧化铈、铋、氧化铋、锑和氧化锑中的至少一种。

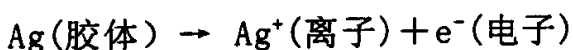
对此应说明的是，使用包含选自氧化铈、铋、氧化铋、锑和氧化锑中的至少一种的添加剂粉末以防止基体 2 在烘烤后变灰色。当导体 3 包含银时，它也可用于防止在金属线路导体 3 的附近基体 2 变成黄色或其它颜色。

认为上述在银（Ag）的作用下基体 2 变成黄色或其它颜色的原因是在基体 2 中存在的玻璃中的银变成胶体。因此，推测如果 Ag 胶体接受来自铈（Ce）、锑（Sb）或铋（Bi）离子的电子再变成 Ag 离子，那么就可以防止基体 2 的变色。

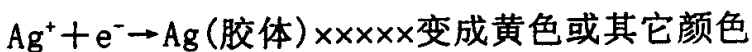
这可以使用下述化学式加以说明：

1. 当发生变色时，推测产生下述现象。

a. Ag 胶体释放电子变成 Ag 离子。即：



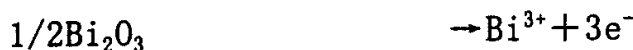
b. Ag 离子可以再次接受在 Ag 胶体变成 Ag 离子时释放的电子，再次变成 Ag 胶体。因此，黄色或其它颜色的变色保持不变。即：



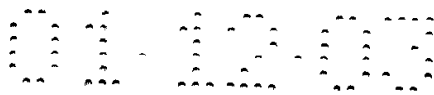
2. 推测当通过包含含选自氧化铈、铋、氧化铋、锑和氧化锑中的至少一种的粉末来防止变色时，发生下述现象：

a. 氧化铈、氧化铋或锑溶解到玻璃中，变成铈离子、铋离子或锑离子。

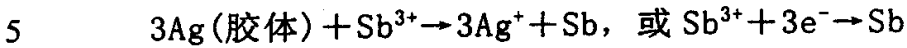
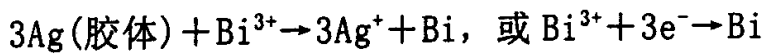
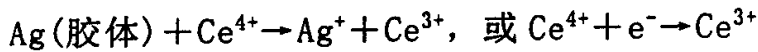
即：



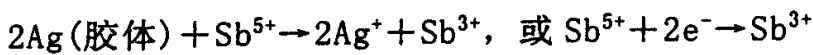
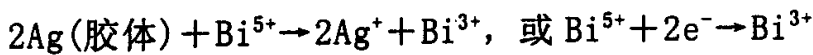
b. 在 Ag 胶体进行氧化反应的同时，铈离子、铋离子或锑离子发生还原反应。在此过程中，Ag 胶体释放电子变成离子，这样胶体的黄色变色就消失



了。在这些反应中，各铈离子、铋离子和锑离子接受从 Ag 胶体释放出的电子，这样就保持铈、铋和锑的电中性。即：



关于 Bi 和 Sb，它们首先可以变成五价离子，然后变成三价离子。即：



10 以硼硅酸盐玻璃粉末和陶瓷粉末的总重量计，上述添加剂粉末的含量较好约为 0.005—5 重量%。当添加剂粉末的含量小于约 0.005 重量%时，会发生防止上述变灰色和变成黄色或其它颜色的效果不充分的现象。另一方面，当该量超过约 5 重量%时，会发生基体 2 的密度降低并且烧结能力变差的现象，这样会产生所得多层陶瓷基片 1 的可靠性差如在金属线路导体 3 中所含的金属如 Ag 的迁移的问题。

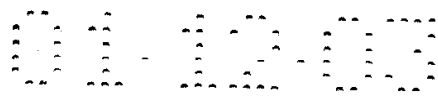
15 以硼硅酸盐玻璃粉末和陶瓷粉末的总重量计，添加剂粉末的含量更好约为 0.01—1 重量%。与不含添加剂粉末的基体的相比，通过以这种方式来限制添加剂粉末的含量，在保持上述效果的同时，可以提高所得基体 2 的横向断裂强度。

20 添加剂粉末的平均粒度较好约为 0.1—20 μm 。当平均粒度超过约 20 μm 时，添加剂粉末在烘烤步骤中仍然为非常大的颗粒，而不与玻璃组分反应，这样会对所得基体 2 的机械性能和可靠性产生不利影响。另一方面，当平均粒度小于约 0.1 μm 时，添加剂粉末的处置将变得困难，并且不适于实际应用。

25 玻璃-陶瓷组合物包含硼硅酸盐玻璃粉末和陶瓷粉末如上述氧化铝粉末。通过选用上述这样特定的组成，硼硅酸盐玻璃在烘烤步骤中易于结晶，因此，它用作烧结辅助剂，使组合物可以在不高于约 1,000 $^{\circ}\text{C}$ 的低温度下进行烧结。

在这种情况下，硼硅酸盐玻璃粉末与陶瓷粉末的重量比较好约为 40:60—49:51。通过使硼硅酸盐玻璃粉末的含量小于陶瓷粉末的含量，就可以使烧结后基体 2 中结晶物质的含量较高，这样就可以获得兼具高机械强度、不小于约 6.0 ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 的高热膨胀系数和低损耗的性能。

30 另外，尽管在烘烤过程中在玻璃中发生的结晶会在基体 2 中产生应变，使基体 2 在烧结后发生弯曲和破裂，但当将硼硅酸盐玻璃粉末的含量值限制



在上述不大于约 49 重量% (即小于陶瓷粉末的含量) 时, 在烘烤过程中由于玻璃结晶而使基体 2 发生弯曲和破裂就较难出现。

另一方面, 硼硅酸盐玻璃粉末用作烧结辅助剂, 使玻璃-陶瓷组合物可以在上述不高于约 1,000°C 的温度下进行烧结, 这是因为在烘烤过程中其软化和粘性流动能力提高了。如上所述, 硼硅酸盐玻璃粉末的含量较好不小于约 40 重量%, 以确保作为辅助剂的功能。

而且, 由于晶相如硅灰石和钙长石易于从上述软化和变成粘性流体的玻璃组分中沉淀出来, 所以基体 2 在烧结后具有较高的机械强度和较低的损耗。

硼硅酸盐玻璃粉末由 B_2O_3 和 SiO_2 、MO 和 Al_2O_3 组成, 所述 B_2O_3 和 SiO_2 是形成玻璃网 (glass network) 的氧化物, 所述 MO 是改进玻璃网的氧化物, 其中 MO 为选自 CaO、MgO 和 BaO 中的至少一种, 所述 Al_2O_3 是玻璃网中间体氧化物, 它便于与改进网的氧化物一起发挥形成网的作用。这些氧化物用作烧结辅助剂, 使玻璃-陶瓷组合物可以在不高于约 1,000°C 的温度下进行烧结。调节 (各成分) 比例, 以便在烘烤步骤中沉淀晶相。

更具体地说, 形成玻璃网的氧化物 B_2O_3 通过降低软化点来加快粘性流动能力。如上所述, 选择其含量范围约为 5-17.5 重量%。当该含量小于约 5 重量%时, 对于玻璃来说无法达到足够程度的软化/流动。当该含量超过约 17.5 重量%时, 玻璃的耐水性变得不足。在如较高温度下的潮湿气氛中使用, 这可能会改变基体 2 的质量。而且, 由于玻璃本身的 Q 因子下降, 这样获得的多层陶瓷基片 1 的 Q 因子往往会降低。应注意的是, B_2O_3 的含量较好约为 5-10 重量%。

另外, 如上所述, 选择另一种形成玻璃网的氧化物 SiO_2 的含量范围约为 28-44 重量%。当 SiO_2 的含量小于约 28 重量%时, 剩余玻璃本身的介电常数变得较高, 从而阻碍了基体 2 达到低的介电常数。另一方面, 当该含量超过约 44 重量%时, 玻璃的软化/流动能力变差, 从而阻碍了玻璃-陶瓷组合物在不高于约 1,000°C 的温度下进行烧结。再者, 由于限制了玻璃的结晶, 故无法达到兼有高机械强度和低损耗的性能。基体 2 的热膨胀系数也会变小。应注意的是, SiO_2 的含量较好约为 34-44 重量%。

对于 Al_2O_3 的含量, 选择 0-约 20 重量%的范围。 Al_2O_3 作为玻璃网中间体氧化物, 它能稳定玻璃结构。然而, 当其含量超过约 20 重量%时, 玻璃的软化/流动能力变差, 使玻璃-陶瓷组合物不可能在不高于约 1,000°C 的温度下

进行烧结，而且限制了玻璃的结晶，因而不可能达到兼有高机械强度和低损耗的性能。应注意的是， Al_2O_3 的含量较好至少约为 0.01 重量%。其含量范围更好约为 1—10 重量%。

MO 是一种改进玻璃网的氧化物，它是一种促进玻璃软化/流动能力的组分。如上所述，对于其含量，选择约 36—50 重量%的范围。当 MO 的含量小于约 36 重量%时，玻璃的软化/流动能力变差，所得基体 2 的热膨胀系数下降。另一方面，当该含量超过约 50 重量%时，玻璃的结构变得不稳定，难以获得一致质量的玻璃。应注意的是，MO 的含量较好约为 41—49 重量%。另外，CaO 宜作为 MO，因为它能在烘烤步骤中产生 Q 因子高并且热膨胀系数较高的硅灰石 ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)。

当在制造具有上述组成的玻璃中需要进一步促进软化/流动能力时，可以加入选自 Li_2O 、 K_2O 和 Na_2O 中的至少一种碱金属氧化物，每 100 重量份上述 B_2O_3 、 SiO_2 、 Al_2O_3 和 MO 的总量，其量为不大于约 5 重量份。当碱金属氧化物的量超过约 5 重量份时，玻璃的电绝缘性能降低，从而使基体 2 在烧结后的绝缘电阻下降。基体 2 的热膨胀系数往往也下降。

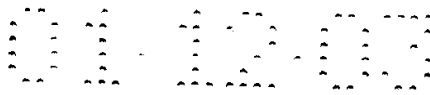
每 100 重量份上述 B_2O_3 、 SiO_2 、 Al_2O_3 和 MO 的总量，也希望加入不大于约 5 重量份选自 TiO_2 、 ZrO_2 、 Cr_2O_3 、 CaF_2 和 CuO 中的至少一种化合物，以便通过进一步促进玻璃在烘烤步骤中的结晶来提高所得陶瓷基片的机械强度并降低损耗。当该化合物的含量超过约 5 重量份时，玻璃的介电常数增大，从而导致所得基体 2 在烧结后具有过高介电常数的问题。

图 3 是用于说明本发明另一个实例的图。它说明了用来制造图 1 所示多层陶瓷基片 1 的生层压片 13 在烘烤步骤时的状态。图 3 中与图 2 中所示相同的各元件用图 2 所用的参考数字标出，并省略相应的说明。

参考图 3，形成制约层 15，使它们与生层压片 13 中玻璃-陶瓷生层 14 的特定层的主表面接触。尤其是在此实例中，形成制约层 15，使它们位于层压玻璃-陶瓷生层 14 的层压方向的两端。

为了获得图 3 所示的由生层压片 13 夹在制约层 15 之间组成的复合结构 16，制备在烧结上述组合物的温度下不烧结的无机材料粉末如氧化铝粉末，将有机载体加到该无机材料粉末中制备无机材料浆料。然后，从这种无机材料浆料制成制约层 15，在层压的方向上对整个复合结构 16 进行压制。

从无机材料浆料制成无机材料生片，随后在生层压片 13 上层压这些片，



或者将无机材料浆料直接施涂到生层压片 13 上，可以形成制约层 15。

在能使玻璃-陶瓷生层 14 中的玻璃-陶瓷组合物烧结但不能使制约层 15 中所含的无机材料粉末烧结的温度下烘烤上述复合结构 16。

在烘烤步骤中，由于制约层 15 中所含的无机材料粉末实际上不烧结，故在制约层 15 中实际上不发生收缩。因此，制约层 15 约束着生层压片 13，这样，生层压片 13 实际上只在厚度方向上发生收缩，而在主表面方向上的收缩受到限制。结果，烧结后在基体 2 中难以产生不均匀的变形。

在上述烘烤步骤后，去除制约层 15。

当经使用制约层的所谓无收缩过程来制造多层陶瓷电子部件如多层陶瓷基片时，也可以沿构成所得多层陶瓷电子部件的玻璃-陶瓷层之间的界面形成制约层。在这种情况下，制约层留在产品或多层陶瓷电子部件中。在本发明中，特别好的是使用 Al_2O_3 作为制约层的材料，因为在玻璃-陶瓷组合物和在烘烤玻璃-陶瓷组合物时可以限制主表面方向上收缩的制约层中的 Al_2O_3 之间形成反应产物相，并且所进行的无收缩过程具有良好的再现性。

进行下述实施例以证实和说明本发明的效果。

实施例 1

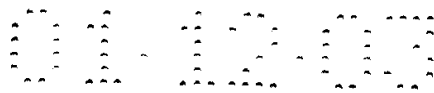
首先，将 B_2O_3 、 SiO_2 、 Al_2O_3 和 CaO 以特定的比例混合在一起，在铂坩锅中熔融，然后快速淬火，制成玻璃条。然后用球磨机研磨玻璃条，获得硼硅酸盐玻璃粉末。

接着，将硼硅酸盐玻璃粉末、氧化铝粉末和平均粒度为 $0.1 \mu m$ 的氧化铈粉末按表 1 所列的含量混合在一起。用溶剂、有机粘合剂和增塑剂完全混合这些混合物，形成玻璃-陶瓷浆料。按刮刀法从这些玻璃-陶瓷浆料制成玻璃-陶瓷生片。

应说明的是，在表 1 中，“加入玻璃的量”或“加入氧化铝的量”代表以这两种物料的总量计，以重量%表示的各物料的量，“加入氧化铈的量”代表以“加入玻璃的量”和“加入氧化铝的量”的总量计，以重量%表示的该物料的量。

另一方面，将银粉末、溶剂和有机粘合剂混合，用三辊研磨机对这样形成的混合物进行分散处理，形成银糊料。

接着，采用丝网印刷法将银糊料施涂到玻璃-陶瓷生片上，形成具有特定



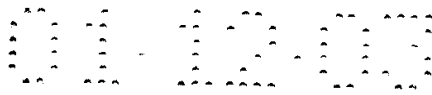
图案的导电膜。然后，将多块这些玻璃-陶瓷生片层合起来，对其进行压制，形成生层压片。

接着，在空气中烘烤这样制成的生层压片，制得样品多层陶瓷基片。

5 对这样获得的多层陶瓷基片进行观察，观察其整个基体的颜色和在导电膜的附近是否出现变色。也测量基体的密度、横向断裂强度、介电常数和 Q 因子。另外，当在 120°C 时在 95%RH 的高温、高湿容器内施加 50 V 电压 100 小时，也测量绝缘电阻。当绝缘电阻至少为 10^{11} Ω 时，就认为绝缘可靠性是好的（“○”）。否则就认为是不好的（×）。

这些观察、测量和判断的结果列于表 1 中。

样品号	加入玻璃的量 (重量%)	加入氧化铝的量 (重量%)	加入氧化铈的量 (重量%)	基体的颜色	在导电膜附近的变色	基体的密度 (g/cm ³)	横向断裂强度 (MPa)	介电常数	Q因子	绝缘可靠性
1	45	55	0	灰色	有	3.25	242	8.67	263	○
2	45	55	0.005	白色	无	3.25	283	8.66	265	○
3	45	55	0.01	白色	无	3.24	305	8.61	270	○
4	45	55	0.1	白色	无	3.22	313	8.59	278	○
5	45	55	1	白色	无	3.16	256	8.34	321	○
6	45	55	5	白色	无	3.02	215	8.00	305	○
7	45	55	10	白色	无	2.90	198	7.50	281	×
8	35	65	0.1	白色	无	没有烧结				
9	40	60	0.1	白色	无	3.03	317	8.63	282	○
10	49	51	0.1	白色	无	3.19	312	8.55	272	○
11	50	50	0.1	白色	无	3.18	由于弯曲而无法评价			
12	55	45	0.1	白色	无	3.15	由于弯曲而无法评价			



参看表 1, 在样品 2—12 中加入氧化铈时, 整个基体都变成白色, 并且在导电膜的附近没有观察到银引起的变色, 即使当加入的氧化铈的量低至 0.005 重量%时也如此。

5 在样品 1 中未加入氧化铈, 整个基体变成了灰色, 并且在导电膜的附近观察到变黄色。

而且, 当以硼硅酸盐玻璃粉末和陶瓷粉末的总量计, 加入氧化铈的量从 0.01 重量%增加到 1 重量%时, 如在样品 3、4、5、9 和 10 中所示的情况, 与不含任何氧化铈粉末的样品 1 相比, 基体的横向断裂强度有了提高。

10 在此应注意的是, 当加入氧化铈的量超过约 5 重量%, 如样品 7 所示的情况, 其中该量为 10 重量%时, 基体的密度小于 3.00 g/cm^3 。这是因为烧结能力变坏的缘故。这使绝缘可靠性变差。

当加入氧化铈的量不大于约 5 重量%, 如样品 2—6 所示的情况时, 基体的密度至少为 3.00 g/cm^3 。绝缘可靠性也是好的。

15 另外, 当加入玻璃的量小于约 40 重量%, 如样品 8 所示的情况, 其中加入玻璃的量为 35 重量%时, 基体是不烧结的。当加入玻璃的量超过约 49 重量%, 如样品 11 和 12 所示的情况, 其中加入玻璃的量分别为 50 重量%和 55 重量%时, 基体发生弯曲。

当加入玻璃的量从约 40 重量%增加到 49 重量%, 如样品 2—6、9 和 10 所示的情况时, 基体充分地烧结并且没有看到弯曲。

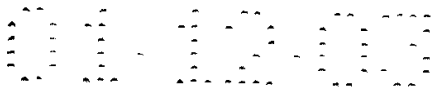
20

实施例 2

25 在本实施例 2 中, 如表 2 所列, 不仅改变加入氧化铈粉末的量, 而且改变其平均粒度。按实施例 1 所述相同的步骤制备多层陶瓷基片样品, 对它们进行观察, 即观察基体的颜色和在导电膜附近的变色, 以及评价横向断裂强度和绝缘可靠性。

应说明的是, 按表 1 中样品 4 相同的方式, 使各样品的“加入玻璃的量”与“加入氧化铝的量”之比为 45:55。在表 2 中, 再次列出样品 4 的数据。

表 2						
样品号	加入氧化铈的量 (重量%)	氧化铈的平均粒度 (μm)	基体的颜色	在导电膜附 近的变色	横向断裂强度 (MPa)	绝缘 可靠性
4	0.1	0.1	白色	无	313	○
13	0.1	20	白色	无	286	○
14	0.1	35	白色	无	191	×
15	0.01	35	灰色	有	205	×



参看表 2，当氧化铈的平均粒度为 0.1—20 μm ，如样品 4 和 13 所述的情况时，既看不到基体变灰色，也看不到导电膜附近的变色，并且在横向断裂强度和绝缘可靠性上都获得了良好的结果。

当氧化铈的平均粒度超过约 20 μm ，如样品 14 所示的情况，其中平均粒度为 35 μm 时，在横向断裂强度和绝缘可靠性上都无法获得良好的结果。同样，当氧化铈的平均粒度超过约 20 μm 并且加入氧化铈的量少，如样品 15 所示的情况，其中平均粒度为 35 μm 并且加入氧化铈的量为 0.01 重量%时，不仅在横向断裂强度和绝缘可靠性上无法获得良好的结果，而且看到基体变灰色和在导电膜附近的变色。这表明氧化铈所产生的效果是不充分的。

10

实施例 3

在本实施例 3 中，使用氧化铋粉末、铋粉末、氧化铈粉末或铈粉末来代替实施例 1 中所用的氧化铈粉末作为添加剂粉末。

首先，按实施例 1 所述相同的步骤制备硼硅酸盐玻璃粉末。

接着，将硼硅酸盐玻璃粉末和氧化铝粉末混合在一起，使前者的量为 45 重量%，后者的量为 55 重量%。另外，分别加入平均粒度各自为 0.1 μm 的氧化铋粉末、铋粉末、氧化铈粉末或铈粉末，它们的含量如表 3 所列，其中所述含量表示成以玻璃粉末和氧化铝粉末的总量计的重量百分数。将这样制得的混合物经如实施例 1 所述相同的步骤，制成玻璃-陶瓷生片。

应说明的是，表 1 所列的样品 5 的数据也再次列在表 3 中。关于表 3 中所有的样品，选择添加剂粉末的量，使“每 100 克添加剂的摩尔数”为 0.0058。

然后，按实施例 1 所述相同的步骤制备银糊料，制备生层压片，再制备多层陶瓷基片样品。

在这样获得的多层陶瓷基片上进行实施例 1 所述相同的观察、评价和判断。

结果列于表 3 中。

25

表 3										
样品号	添加剂粉末	添加剂的含量(重量%)	每100克添加剂的摩尔数	基体的颜色	在导电膜附近的变色	基体的密度(g/cm ³)	横向断裂强度(MPa)	介电常数	Q因子	绝缘可靠性
5	氧化铈	1.0	0.0058	白色	无	3.16	256	8.34	321	○
16	氧化铋	2.7	0.0058	白色	无	3.19	251	8.43	312	○
17	铋	1.2	0.0058	白色	无	3.16	255	8.40	315	○
18	氧化铈	1.7	0.0058	白色	无	3.20	250	8.43	310	○
19	铈	0.7	0.0058	白色	无	3.15	248	8.42	305	○

从表 3 可以看出，当使用氧化铋粉末、铋粉末、氧化铊粉末或铊粉末中的任何一种来代替样品 5 中所用的氧化铈粉末作为添加剂粉末，如样品 16、17、18 和 19 所示的情况时，既看不到基体变灰色，也看不到导电膜附近的变色，并且在加入的摩尔数与样品 5 中加入氧化铈粉末的摩尔数相同时，可以在基体的密度、横向断裂强度、介电常数、Q 因子和绝缘可靠性上获得与样品 5 一样好的结果。

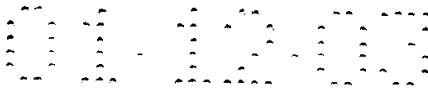
实施例 4

在本实施例 4 中，如表 4 所列，改变实施例 3 所用氧化铋粉末、铋粉末、氧化铊粉末和铊粉末的平均粒度。按实施例 3 所述相同的步骤制备多层陶瓷基片样品，对这样获得的多层陶瓷基片进行观察，即观察基体的颜色和在导电膜附近的变色，以及评价横向断裂强度和绝缘可靠性。

应说明的是，表 3 所列的样品 16、17、18 和 19 的数据也再次列于表 4 中。在表 4 所列的所有样品 16—27，即包括样品 16—19 中，以 45:55 的重量比将玻璃粉末和氧化铝粉末混合。以每 100 克玻璃粉末和陶瓷粉末的总量计，分别加入 0.0058 摩尔的添加剂粉末。

表 4

样品号	添加剂 粉末	添加剂粉末的平均粒度 (μm)	基体的 颜色	在导电膜附近 的变色	横向断裂强度 (MPa)	绝缘可靠性
16	氧化铋	0.1	白色	无	251	○
17	铋	0.1	白色	无	255	○
18	氧化铋	0.1	白色	无	250	○
19	铋	0.1	白色	无	248	○
20	氧化铋	20	白色	无	240	○
21	铋	20	白色	无	231	○
22	氧化铋	20	白色	无	245	○
23	铋	20	白色	无	235	○
24	氧化铋	35	灰色	有	198	×
25	铋	35	灰色	有	188	×
26	氧化铋	35	灰色	有	200	×
27	铋	35	灰色	有	193	×



参看表 4, 当氧化铋粉末、铋粉末、氧化铊粉末或铊粉末的平均粒度分别在约 0.1—20 μm 的范围内, 如样品 16—23 的情况时, 既看不到基体变灰色, 也看不到导电膜附近的变色, 并且与表 2 中样品 4 和 13 所示的情况一样, 在横向断裂强度和绝缘可靠性上都获得了良好的结果。

5 当平均粒度超过约 20 μm , 如样品 24—27 所示的情况, 其中氧化铋粉末、铋粉末、氧化铊粉末和铊粉末的平均粒度为 35 μm 时, 不仅在横向断裂强度和绝缘可靠性上无法获得良好的结果, 而且看到基体变灰色和在导电膜附近的变色。这表明氧化铋粉末、铋粉末、氧化铊粉末和铊粉末的效果是不充分的。

10 如上所述, 本发明用于陶瓷电子部件的玻璃-陶瓷组合物包含硼硅酸盐玻璃粉末和陶瓷粉末以及添加剂粉末, 所述硼硅酸盐玻璃粉末包含约 5—17.5 重量% B_2O_3 、约 28—44 重量% SiO_2 、0—约 20 重量% Al_2O_3 和约 36—50 重量% CaO 、 MgO 和 BaO 中的至少一种, 所述添加剂粉末包含选自氧化铯、铋、氧化铋、铊和氧化铊中的至少一种。因此, 当由该组合物制成用于陶瓷电子部件
15 的基体时, 可以防止基体变灰色, 并且也可以防止在含银的金属线路导体附近的基体变成黄色或其它颜色, 即使这种基体与金属线路导体同时烘烤。这样, 通过避免这种变色, 就可以减少这样获得的陶瓷电子部件在商业价值上的问题。

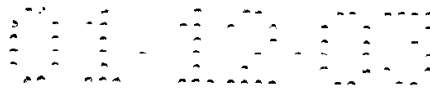
在上述氧化铯粉末、铋粉末、氧化铋粉末、铊粉末和氧化铊粉末中, 当
20 考虑到对环境的影响时, 以氧化铯粉末尤佳。

当以硼硅酸盐玻璃粉末和陶瓷粉末的总重量计, 在本发明玻璃-陶瓷组合物中的添加剂粉末的含量约为 0.005—5 重量%时, 能可靠地防止上述基体变灰色和在金属线路导体附近的变色, 同时确实又能防止烧结后所得基体密度的提高, 并防止烧结能力变差。

25 而且, 当以硼硅酸盐玻璃粉末和陶瓷粉末的总重量计, 添加剂粉末的含量约为 0.01—1 重量%时, 与不含这种添加剂粉末的基体相比, 可以使所得的基体具有较高的横向断裂强度。

另外, 当添加剂粉末的平均粒度在约 0.1—20 μm 的范围内时, 能可靠地防止添加剂粉末在处置上的困难问题和添加剂粉末对所得基体机械性能和可
30 靠性的不利影响问题。

另外, 当选择硼硅酸盐玻璃粉末与陶瓷粉末的重量比约为 40:60—49:51



的范围内时，能完全达到硼硅酸盐玻璃粉末作为烧结辅助剂的效果，而且确实又能防止由于在基体中玻璃结晶引起的应变所致的基体弯曲和破裂。

5 关于本发明制造多层陶瓷电子部件的方法，当形成包含在烧结玻璃-陶瓷组合物的温度下不烧结的无机材料粉末的制约层，使它们与玻璃-陶瓷生层的特定层的主表面接触，并且烘烤步骤在能使组合物烧结而不使无机材料粉末烧结的温度下进行，可以限制在玻璃-陶瓷生层的主表面方向上的收缩，结果可以限制所得多层陶瓷电子部件的不希望有的变形、弯曲等，并且可以没有问题地使多层陶瓷电子部件中的金属线路导体具有较高的线路密度。

10 在参考目前认为是较好的实例而对本发明作了描述后，可以明白本发明并不局限于所披露的实例。相反，认为本发明覆盖包括在所附权利要求书的精神和范围内的各种改进和等同的结构。对所附的权利要求书的范围给予最宽的解释，以包括所有这些改进和等同的结构和功能。

说明书附图

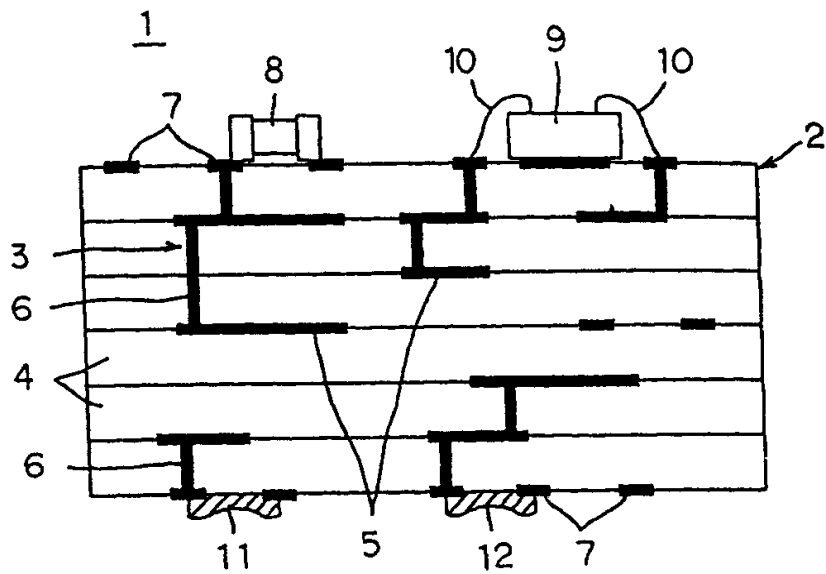


图 1

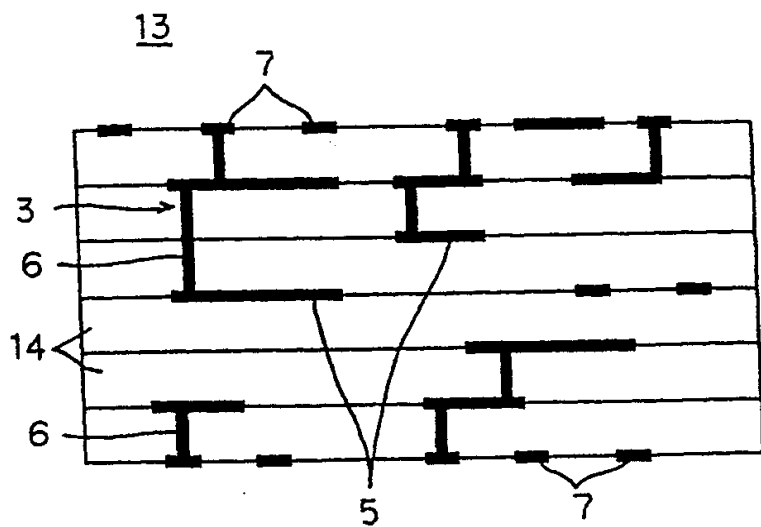


图 2

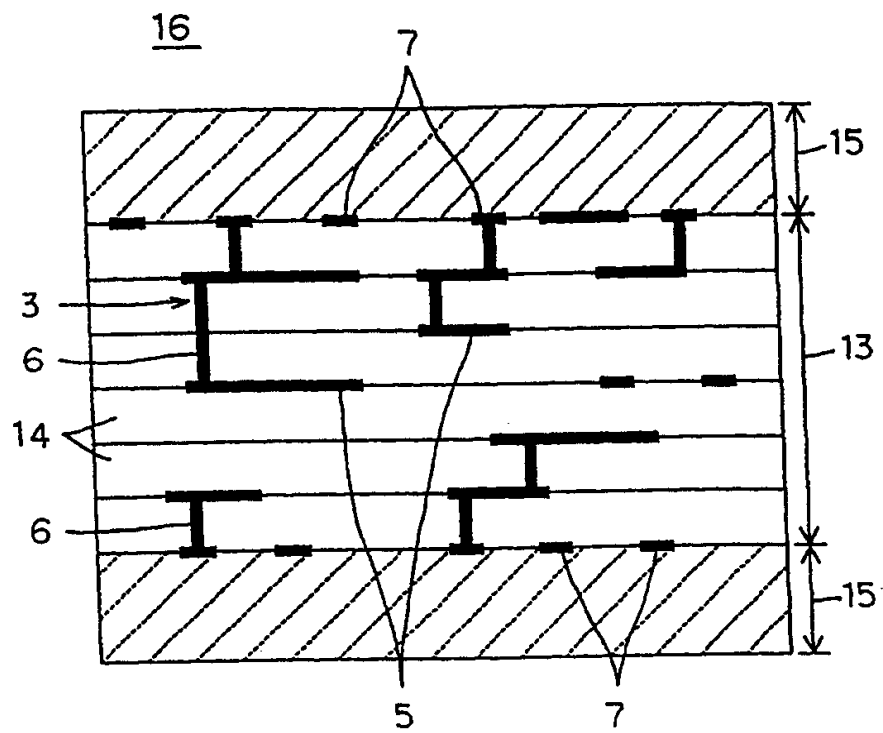


图 3