

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(43) 国际公布日
2014 年 11 月 27 日 (27.11.2014)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2014/187100 A1

- (51) 国际专利分类号:
C03C 10/02 (2006.01) C03C 8/24 (2006.01)
C03C 10/00 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2013/088213
- (22) 国际申请日: 2013 年 11 月 29 日 (29.11.2013)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201310187649.4 2013 年 5 月 20 日 (20.05.2013) CN
- (71) 申请人: 京东方科技集团股份有限公司 (BOE TECHNOLOGY GROUP CO., LTD.) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区酒仙桥路 10 号, Beijing 100015 (CN)。北京北旭电子玻璃有限公司 (BEIJING ASAHI GLASS ELECTRONICS CO., LTD.) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区酒仙桥路 10 号, Beijing 100015 (CN)。
- (72) 发明人: 孟嘉琪 (MENG, Jiaqi); 中国北京市经济技术开发区地泽路 9 号, Beijing 100176 (CN)。秦国斌 (QIN, Guobin); 中国北京市经济技术开发区地泽路 9 号, Beijing 100176 (CN)。卢克军 (LU, Kejun); 中国北京市经济技术开发区地泽路 9 号, Beijing 100176 (CN)。

(74) 代理人: 北京市柳沈律师事务所 (LIU, SHEN & ASSOCIATES); 中国北京市朝阳区北辰东路 8 号汇宾大厦 A0601, Beijing 100101 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): 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, LT, 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 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (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)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: RAW MATERIAL FOR SEALING MICROCRYSTALLINE GLASS, AND SEALING METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 封接微晶玻璃的原料和封接方法

(57) Abstract: A raw material for sealing a microcrystalline glass, comprising: SiO₂, ZnO, Al₂O₃, B₂O₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, ZrO₂, TiO₂, Li₂CO₃ and P₂O₅.

(57) 摘要: 一种封接微晶玻璃的原料, 包括 SiO₂、ZnO、Al₂O₃、B₂O₃、Na₂CO₃、K₂CO₃、ZrO₂、TiO₂、Li₂CO₃ 以及 P₂O₅。



WO 2014/187100 A1

封接微晶玻璃的原料和封接方法

技术领域

5 本发明实施例涉及封接微晶玻璃的原料和封接方法。

背景技术

继电器等电子元器件的电气性能对周围环境极为敏感，一旦受潮、腐蚀或泄漏，将导致器件的绝缘电阻、漏电流或击穿电压等性能指标的退化，影响正常使用，对于恶劣环境下如高温、高压或强机械振动时，发生故障的概率尤甚。目前，电子元器件的密封多采用玻璃缝实现，如国产的 DM305，DM308 硼硅酸盐体系等。但这类玻璃粉尚存在与 4J29 (Fe-29Ni-18Co，热膨胀系数为 $(4.7\sim 5.2) \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) 铁钴镍可伐合金匹配性能差、易吸湿受潮、机械强度低、气密性差等缺陷，而且泄漏率仅能达到 $1 \times 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ ，不能满
10 足高标准继电器 $1 \times 10^{-9} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ 的标准。
15

五十年代末期 Stookey 发明了微晶玻璃后，已经在各个领域得到了重要的应用。与传统玻璃相比，微晶玻璃具有热膨胀系数变化范围大、电绝缘性高、机械强度高及结构致密等特点，且在诸多性能上已经超过了传统的硼硅酸盐体系，是金属器件最佳的封接材料。它作为可伐合金的封接材料，存在巨大的潜力但目前相关的研究或技术较少。因此，研发一种无铅无污染的封接效果更好的封接微晶玻璃具有十分重大的意义。
20

发明内容

本发明的一实施例提供一种封接微晶玻璃的原料，每一百份所述原料中重量份包括：40.0 ~ 70.0 份 SiO_2 、4.0 ~ 20.0 份 ZnO 、2.0 ~ 15.0 份 Al_2O_3 、7.5 ~ 25.0 份 B_2O_3 、1.0 ~ 5.0 份 Na_2CO_3 、1.0 ~ 5.0 份 K_2CO_3 、1.0 ~ 5.0 份 ZrO_2 、0.1 ~ 3.5 份 TiO_2 、0.3 ~ 6.0 份 Li_2CO_3 、1.0 ~ 5.0 份 P_2O_5 。
25

在一个示例中，所述封接微晶玻璃的原料每一百份重量份中包括：50.0 ~ 60.0 份 SiO_2 、5.5 ~ 15.0 份 ZnO 、3.0 ~ 10.0 份 Al_2O_3 、11.5 ~ 20.0 份 B_2O_3 、2.0 ~ 3.3 份 Na_2CO_3 、2.0 ~ 5.0 份 K_2CO_3 、1.0 ~ 2.0 份 ZrO_2 、0.5 ~ 2.5 份 TiO_2 、0.5 ~
30

4.5 份 Li_2CO_3 、1.0 ~ 3.0 份 P_2O_5 。

在一个示例中，所述封接微晶玻璃的原料中，按质量比 Na_2CO_3 ： K_2CO_3 =1：1 ~ 1.5。

在一个示例中，所述封接微晶玻璃的原料中，按质量比 ZrO_2 ： P_2O_5 =1：

5 1 ~ 1.5。

本发明还提供了一种封接方法，包括以下步骤：

(1) 将上述封接微晶玻璃的原料混合，加入有机溶剂并研磨直至所述原料混合均匀；

10 (2) 将步骤 (1) 所得物料加热至 1450 ~ 1550℃ 并保温 2 ~ 6 小时，急冷并轧制，然后研磨成玻璃粉；

(3) 向步骤 (2) 所得玻璃粉中加入粘合剂进行造粒，然后制成玻璃生坯；

(4) 将步骤 (3) 所得玻璃生坯在 30 ~ 720℃ 下进行排蜡；

(5) 将排蜡后的玻璃生坯在 750 ~ 970℃ 下进行封接。

15 在一个示例中，步骤 (1) 所述有机溶剂为无水乙醇。

在一个示例中，步骤 (3) 所述粘结剂为 PVA (聚乙烯醇) 或 PEG (聚乙二醇)，其用量按质量计为步骤 (2) 所得玻璃粉的 2 ~ 8%。

在一个示例中，所述步骤 (5) 为在氮气或水氮气氛围下进行封接。

20 附图说明

为了更清楚地说明本发明实施例的技术方案，下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅涉及本发明的一些实施例，并非对本发明的限制。

25 图 1 为本发明实施例所述封接过程的排蜡制度，其中横坐标表示时间 (小时)、纵坐标表示温度 (℃)；

图 2 为本发明实施例所述封接过程的熔封制度，其中横坐标表示时间 (小时)、纵坐标表示温度 (℃)。

具体实施方式

30 下面将结合附图，对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，

显然，所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。其中所使用的试剂如无特别说明则应理解为常规市售试剂或根据现有技术制得；其中所使用的操作

5 方法如无特别说明则应理解为本领域常规操作。

第一实施例

本发明的第一实施例提供一种用于制备封接微晶玻璃的原料。

在一个实施方式中，用于制备封接微晶玻璃的原料按重量份每一百份中包括：40.0 ~ 70.0 份 SiO_2 、4.0 ~ 20.0 份 ZnO 、2.0 ~ 15.0 份 Al_2O_3 、7.5 ~ 25.0

10 份 B_2O_3 、1.0 ~ 5.0 份 Na_2CO_3 、1.0 ~ 5.0 份 K_2CO_3 、1.0 ~ 5.0 份 ZrO_2 、0.1 ~ 3.5 份 TiO_2 、0.3 ~ 6.0 份 Li_2CO_3 、1.0 ~ 5.0 份 P_2O_5 。

在一个实施方式中，用于制备封接微晶玻璃的原料按重量份每一百份中包括：50.0 ~ 60.0 份 SiO_2 、5.5 ~ 15.0 份 ZnO 、3.0 ~ 10.0 份 Al_2O_3 、11.5 ~ 20.0

15 份 B_2O_3 、2.0 ~ 3.3 份 Na_2CO_3 、2.0 ~ 5.0 份 K_2CO_3 、1.0 ~ 2.0 份 ZrO_2 、0.5 ~ 2.5 份 TiO_2 、0.5 ~ 4.5 份 Li_2CO_3 、1.0 ~ 3.0 份 P_2O_5 。

在上述实施方式提供的所述封接微晶玻璃的原料中的 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 和 K_2CO_3 在高温熔炼过程中将被分解为 Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O ，可作为微晶玻璃的主要组分，同时分解过程中释放的二氧化碳气体还有助于玻璃的澄清、排渣。玻璃中的 Na_2O 、 K_2O 还可以起到降低玻璃高温粘度的作用，有利于玻

20 璃封接工序时的流平，例如当 Na_2CO_3 和 K_2CO_3 的质量比例为 1 : 1 ~ 1.5，对于玻璃封接工序的有利。玻璃中的 Li_2O 可以使玻璃的析晶行为变得温和并且更加均匀，使析出的晶体更细腻，晶体微粒的分布和粒径大小也更均匀，有助于增强玻璃的强度和韧性。

本发明上述实施方式提供的所述封接微晶玻璃的原料中的 P_2O_5 、 ZrO_2 为

25 复合形核剂，可以在玻璃保温析晶的工序中使晶体更倾向于 ZnAl_2O_4 （相对于 ZnB_2O_4 ， ZnAl_2O_4 晶体的存在使玻璃化学稳定性更好，玻璃强度更高）的析出，最大程度的抑制 ZnB_2O_4 晶体的生成和长大（析出晶体中 ZnB_2O_4 的体积比小于 10%）。而且， P_2O_5 和 ZrO_2 还可作为玻璃析晶的催化剂，使玻璃在降温时析晶行为提前，并延长析晶区间，使析晶行为趋于缓和、均匀。此

30 外， P_2O_5 、 ZrO_2 共同作用为形核剂时，各自的用量也有非常关键的作用，二

者重量比在 1 : 1 ~ 1.5 时, 作为形核剂和催化剂的效果较好。

根据本发明第一实施例的用于制备封接微晶玻璃的原料的配方的具体示例例如如表 1 所示。

表 1: 用于制备封接微晶玻璃的原料的配方的示例 (每一百质量份中的

5 各个组分所占质量份)

组成	SiO ₂	ZnO	Al ₂ O ₃	Li ₂ CO ₃	B ₂ O ₃	Na ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃	ZrO ₂	TiO ₂	P ₂ O ₅
示例 11	54.00	12.00	3.50	4.20	15.33	3.05	3.92	2.00	2.00	3.00
示例 12	57.50	8.66	5.72	0.90	16.25	3.05	3.92	2.00	2.00	2.85
示例 13	54.30	10.40	8.33	2.20	15.30	2.05	2.42	1.50	2.00	2.25
示例 14	41.50	15.30	13.40	5.08	9.23	2.80	4.02	4.57	1.50	4.60
示例 15	64.20	5.60	2.41	1.10	20.08	1.06	1.10	1.50	2.53	2.12
示例 16	45.00	11.25	3.00	0.50	8.00	2.20	2.45	1.00	0.50	1.20
示例 17	67.10	18.50	14.00	5.65	23.40	4.50	5.00	5.00	3.35	5.00

第二实施例

本发明第二实施例提供一种封接方法。

在一个实施方式中, 本发明第二实施例提供的封接方法包括以下步骤:

10 (1) 在第一实施例提供的用于制备封接微晶玻璃的原料中加入有机溶剂并研磨直至所述原料的各组分混合均匀;

(2) 将步骤 (1) 所得物料加热至 1450 ~ 1550℃ 并保温 2 ~ 6 小时, 急冷并轧制, 然后研磨成玻璃粉;

15 (3) 向步骤 (2) 所得玻璃粉中加入粘合剂进行造粒, 然后制成玻璃生坯;

(4) 将步骤 (3) 所得玻璃生坯在 30 ~ 720℃ 下进行排蜡;

(5) 将排蜡后的玻璃生坯在 750 ~ 970℃ 下进行封接。

在另一个实施方式中, 本发明第二实施例提供的封接方法包括以下步骤:

20 (1) 在第一实施例提供的用于制备封接微晶玻璃的各个原料中加入一定量的无水乙醇 (乙醇的加入量没有特别限定, 只要其有助于使各个原料均匀分散即可), 球磨直至各个原料组分混合均匀;

(2) 将步骤 (1) 所得物料加热至 1450 ~ 1550℃ 并保温 3 ~ 5 小时, 将得到的玻璃液通过辊压机急速冷却 (冷却速率约为 1000 ~ 1500℃/秒) 并进行轧制得到片状物, 再将所得片状物按照常规所需粒径研磨成玻璃粉 (通常

为 2~10 微米)；

(3) 向步骤(2)所得的玻璃粉中加入质量百分比为 2~8%的粘合剂并按常规造粒工艺进行造粒，然后制成玻璃生坯；其中，粘结剂选用封接微晶玻璃领域现有任一种粘结剂即可，例如聚乙烯醇(PVA)粘结剂或聚乙二醇

5 (PEG) 粘结剂；

(4) 将步骤(3)所得玻璃生坯在 30~720℃下按照图 1 所示的排蜡制度进行排蜡；

(5) 将排蜡后的玻璃生坯在氮气或水蒸气保护的氛围中在 750~970℃下按照图 2 所示的熔封制度进行封接。

10 在一个示例中，步骤(2)所述的急冷和轧制过程中，急冷速率为 1000~1500℃/秒，并采用过辊轧机进行急冷和轧制，相对于水冷或其他冷却方式，过辊轧机的冷却介质与液体玻璃的接触更全面，冷却更均匀，避免了玻璃冷却不均造成的内应力及晶体富集析出。

示例 21

15 在该示例中，采用微晶玻璃的封接方法包括以下步骤：

(1) 在表 1 中示例 11 所述的封接微晶玻璃的原料中加入无水乙醇，球磨直至各个原料组分混合均匀。

(2) 将步骤(1)所得物料加热至约 1500℃并保温约 4 小时，将得到的玻璃液通过辊轧机急速冷却(冷却速率约为 1200℃/秒)并进行轧制得到片
20 状物，再将所得片状物研磨成粒径为 2-10 微米的玻璃粉。

(3) 向步骤(2)所得的玻璃粉中加入质量百分比约为 5%的 PVA 粘合剂进行造粒，然后制成玻璃生坯。

(4) 将步骤(3)所得玻璃生坯按照图 1 所示的排蜡制度进行排蜡。

(5) 将排蜡后的玻璃生坯在氮气保护的氛围下按照图 2 所示的熔封制度
25 进行封接。

示例 22

在该示例中，采用微晶玻璃的封接方法包括以下步骤：

(1) 在表 1 中示例 12 所述的封接微晶玻璃的原料中加入无水乙醇，球磨直至各个原料组分混合均匀。

30 (2) 将步骤(1)所得物料加热至约 1450℃并保温约 5 小时，将得到的

玻璃液通过辊压机急速冷却（冷却速率约为 1150℃/秒）并进行轧制得到片状物，再将所得片状物研磨成粒径为 2-10 微米的玻璃粉。

（3）向步骤（2）所得的玻璃粉中加入质量百分比约为 5% 的 PVA 粘合剂进行造粒，然后制成玻璃生坯。

5 （4）将步骤（3）所得玻璃生坯按照图 1 所示的排蜡制度进行排蜡。

（5）将排蜡后的玻璃生坯在氮气保护的氛围下按照图 2 所示的熔封制度进行封接。

示例 23

在该示例中，采用微晶玻璃的封接方法包括以下步骤：

10 （1）在表 1 中示例 13 所述的封接微晶玻璃的原料中加入无水乙醇，球磨直至各个原料组分混合均匀。

（2）将步骤（1）所得物料加热至约 1550℃并保温约 3 小时，将得到的玻璃液通过辊压机急速冷却（冷却速率约为 1400℃/秒）并进行轧制得到片状物，再将所得片状物研磨成粒径为 2-10 微米的玻璃粉。

15 （3）向步骤（2）所得的玻璃粉中加入质量百分比约为 5% 的 PEG 粘合剂进行造粒，然后制成玻璃生坯。

（4）将步骤（3）所得玻璃生坯按照图 1 所示的排蜡制度进行排蜡。

（5）将排蜡后的玻璃生坯在氮气保护的氛围下按照图 2 所示的熔封制度进行封接。

20 示例 24

在该示例中，采用微晶玻璃的封接方法包括以下步骤：

（1）在表 1 中示例 14 所述的封接微晶玻璃的原料中加入无水乙醇，球磨直至各个原料组分混合均匀。

25 （2）将步骤（1）所得物料加热至约 1500℃并保温约 4 小时，将得到的玻璃液通过辊压机急速冷却（冷却速率约为 1200℃/秒）并进行轧制得到片状物，再将所得片状物研磨成粒径为 2-10 微米的玻璃粉。

（3）向步骤（2）所得的玻璃粉中加入质量百分比约为 5% 的 PVA 粘合剂进行造粒，然后制成玻璃生坯。

（4）将步骤（3）所得玻璃生坯按照图 1 所示的排蜡制度进行排蜡。

30 （5）将排蜡后的玻璃生坯在氮气保护的氛围下按照图 2 所示的熔封制度

进行封接。

示例 25

在该示例中，采用微晶玻璃的封接方法包括以下步骤：

5 (1) 在表 1 中示例 15 所述的封接微晶玻璃的原料中加入无水乙醇，球磨直至各个原料组分混合均匀。

 (2) 将步骤 (1) 所得物料加热至约 1450℃ 并保温约 5 小时，将得到的玻璃液通过辊压机急速冷却（冷却速率约为 1150℃/秒）并进行轧制得到片状物，再将所得片状物研磨成粒径为 2-10 微米的玻璃粉。

10 (3) 向步骤 (2) 所得的玻璃粉中加入质量百分比约为 5% 的 PVA 粘合剂进行造粒，然后制成玻璃生坯。

 (4) 将步骤 (3) 所得玻璃生坯按照图 1 所示的排蜡制度进行排蜡。

 (5) 将排蜡后的玻璃生坯在氮气保护的氛围下按照图 2 所示的熔封制度进行封接。

示例 26

15 在该示例中，采用微晶玻璃的封接方法包括以下步骤：

 (1) 在表 1 中示例 16 所述的封接微晶玻璃的原料中加入无水乙醇，球磨直至各个原料组分混合均匀。

20 (2) 将步骤 (1) 所得物料加热至约 1550℃ 并保温约 3 小时，将得到的玻璃液通过辊压机急速冷却（冷却速率约为 1400℃/秒）并进行轧制得到片状物，再将所得片状物研磨成粒径为 2-10 微米的玻璃粉。

 (3) 向步骤 (2) 所得的玻璃粉中加入质量百分比约为 5% 的 PEG 粘合剂进行造粒，然后制成玻璃生坯。

 (4) 将步骤 (3) 所得玻璃生坯按照图 1 所示的排蜡制度进行排蜡。

25 (5) 将排蜡后的玻璃生坯在氮气保护的氛围下按照图 2 所示的熔封制度进行封接。

示例 27

在该示例中，采用微晶玻璃的封接方法包括以下步骤：

 (1) 在表 1 中示例 17 所述的封接微晶玻璃的原料中加入无水乙醇，球磨直至各个原料组分混合均匀。

30 (2) 将步骤 (1) 所得物料加热至约 1500℃ 并保温约 4 小时，将得到的

玻璃液通过辊压机急速冷却（冷却速率约为 1200℃/秒）并进行轧制得到片状物，再将所得片状物研磨成粒径为 2-10 微米的玻璃粉。

（3）向步骤（2）所得的玻璃粉中加入质量百分比约为 5% 的 PVA 粘合剂进行造粒，然后制成玻璃生坯。

5 （4）将步骤（3）所得玻璃生坯按照图 1 所示的排蜡制度进行排蜡。

（5）将排蜡后的玻璃生坯在氮气保护的氛围下按照图 2 所示的熔封制度进行封接。

封接后对封接效果按照 GB 9622.1 ~ 9622.11 所述标准与测试方法进行测试，结果如表 2、3 所示。

10 表 2：示例 21 至示例 27 的玻璃润湿试验结果

试验参数	析晶温度	析出晶体	软化温度	润湿温度	润湿角（润湿温度下）
示例 21	800~850℃	ZnAl ₂ O ₄ 、 Zn B ₂ O ₄	710℃	970℃	47.9°
示例 22	810~850℃	ZnAl ₂ O ₄ 、 Zn B ₂ O ₄	680℃	950℃	61.4°
示例 23	730~780℃	ZnAl ₂ O ₄ 、 Zn B ₂ O ₄	760℃	1020℃	71.8°
示例 24	750~800℃	ZnAl ₂ O ₄ 、 Zn B ₂ O ₄	740℃	990℃	53.2°
示例 25	760~810℃	ZnAl ₂ O ₄ 、 Zn B ₂ O ₄	725℃	1000℃	62.6°
示例 26	800~850℃	ZnAl ₂ O ₄ 、 Zn B ₂ O ₄	690℃	970℃	59.2°
示例 27	790~830℃	ZnAl ₂ O ₄ 、 Zn B ₂ O ₄	735℃	985℃	65.7°

表 3：示例 21 至示例 27 的玻璃性能检测参数

性能参数	热膨胀系数	介电常数	绝缘电阻（常温下）	击穿电压
示例 1	$51.5 \times 10^{-7} \text{℃}^{-1}$	$\epsilon=6.20$	$4.1 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$	37kV/mm
示例 2	$49.6 \times 10^{-7} \text{℃}^{-1}$	$\epsilon=6.40$	$2.7 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$	46kV/mm
示例 3	$52.3 \times 10^{-7} \text{℃}^{-1}$	$\epsilon=5.70$	$3.0 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$	43kV/mm
示例 4	$50.8 \times 10^{-7} \text{℃}^{-1}$	$\epsilon=5.90$	$2.9 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$	45kV/mm

示例 5	$48.4 \times 10^{-7} \text{°C}^{-1}$	$\varepsilon=6.30$	$2.8 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$	42kV/mm
示例 6	$51.1 \times 10^{-7} \text{°C}^{-1}$	$\varepsilon=6.25$	$4.0 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$	39kV/mm
示例 7	$49.8 \times 10^{-7} \text{°C}^{-1}$	$\varepsilon=6.10$	$3.7 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$	41kV/mm

本发明所述的封接微晶玻璃封接后的性能得到了明显提高,泄漏率较低,按照 $1 \times 10^{-9} \text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ 的标准测试通过率约为 92% ~ 93%。

5 本发明上述实施例提供的封接微晶玻璃的原料和封接方法均可用于在电子元器件金属外壳封接。所述电子元器件例如为继电器。

10 本发明提供的封接微晶玻璃的原料改变了常见微晶玻璃的原料的成分和用量,并采用了新的复合形核剂,得到了封接性能优异的微晶玻璃,封接后的热膨胀匹配性好,实现了致密无漏气的密封,介电损耗电击穿电压高,可满足更高标准的要求。本发明提供的封接方法工艺简单,不需要后序的核化、晶化工艺即可实现自动析晶,保证了玻璃的强度,具有广阔的应用前景。

虽然,上文中已经用一般性说明及具体实施方案对本发明作了详尽的描述,但在本发明基础上,可以对之作一些修改或改进,这对本领域技术人员而言是显而易见的。因此,在不偏离本发明精神的基础上所做的这些修改或改进,均属于本发明要求保护的范围。

权利要求书

1、一种封接微晶玻璃的原料，每一百份所述原料中按重量份包括：40.0 ~ 70.0 份 SiO_2 、4.0 ~ 20.0 份 ZnO 、2.0 ~ 15.0 份 Al_2O_3 、7.5 ~ 25.0 份 B_2O_3 、1.0 ~ 5.0 份 Na_2CO_3 、1.0 ~ 5.0 份 K_2CO_3 、1.0 ~ 5.0 份 ZrO_2 、0.1 ~ 3.5 份 TiO_2 、0.3 ~ 6.0 份 Li_2CO_3 、1.0 ~ 5.0 份 P_2O_5 。

2、根据权利要求 1 所述的封接微晶玻璃的原料，每一百份所述原料中按重量份包括：50.0 ~ 60.0 份 SiO_2 、5.5 ~ 15.0 份 ZnO 、3.0 ~ 10.0 份 Al_2O_3 、11.5 ~ 20.0 份 B_2O_3 、2.0 ~ 3.3 份 Na_2CO_3 、2.0 ~ 5.0 份 K_2CO_3 、1.0 ~ 2.0 份 ZrO_2 、0.5 ~ 2.5 份 TiO_2 、0.5 ~ 4.5 份 Li_2CO_3 、1.0 ~ 3.0 份 P_2O_5 。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的封接微晶玻璃的原料，其中，按质量比 $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{K}_2\text{CO}_3 = 1 : 1 \sim 1.5$ 。

4、根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的封接微晶玻璃的原料，其中，按质量比 $\text{ZrO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 1 \sim 1.5$ 。

5、一种封接方法，包括以下步骤：

(1) 将权利要求 1 至 4 中任一项所述的封接微晶玻璃的原料混合，加入有机溶剂并研磨直至所述原料混合均匀；

(2) 将步骤 (1) 所得物料加热至 $1450 \sim 1550^\circ\text{C}$ 并保温 2 ~ 6 小时，急冷并轧制，然后研磨成玻璃粉；

(3) 向步骤 (2) 所得玻璃粉中加入粘合剂进行造粒，然后制成玻璃生坯；

(4) 将步骤 (3) 所得玻璃生坯在 $30 \sim 720^\circ\text{C}$ 下进行排蜡；

(5) 将排蜡后的玻璃生坯在 $750 \sim 970^\circ\text{C}$ 下进行封接。

6、根据权利要求 5 所述的封接方法，其中，步骤 (1) 所述有机溶剂为无水乙醇。

7、根据权利要求 5 或 6 所述的封接方法，其中，步骤 (3) 所述粘结剂为聚乙烯醇或聚乙二醇，其用量按质量计为步骤 (2) 所得玻璃粉的 2 ~ 8%。

8、根据权利要求 5 至 7 中任一项所述的封接方法，其中，所述步骤 (5) 为在氮气或水氮气的氛围下进行封接。

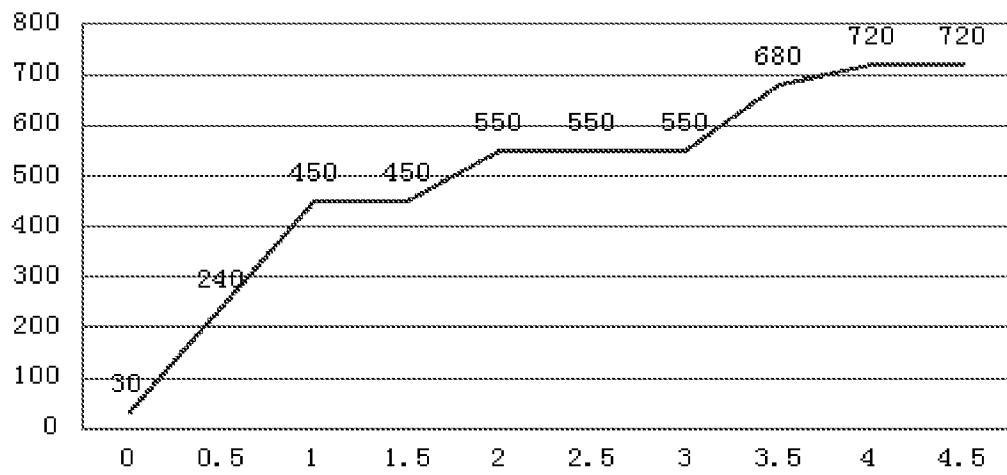


图 1

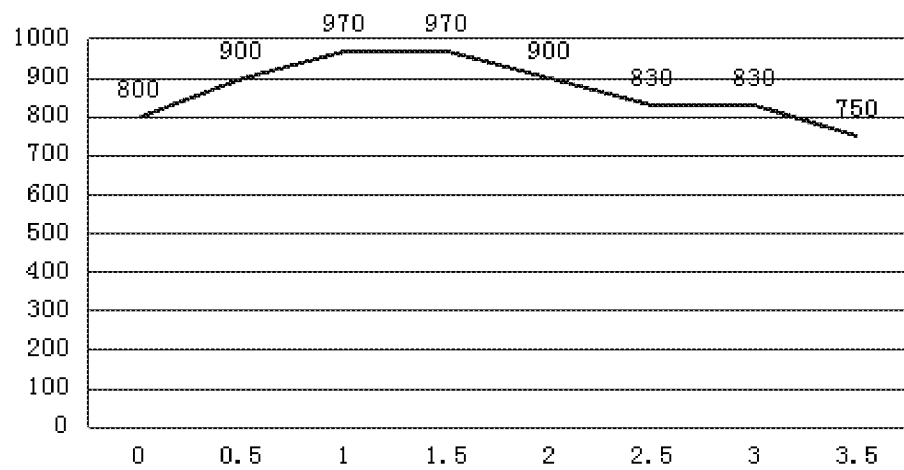


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2013/088213

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the extra sheet

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)

IPC: C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNKI, VEN, EI: glass-ceramics, crystallized glass, spinel, crystallization, solder, kovar, si, zn, al, b, na, k, zr, ti, li, p, silicon, silica, zinc, aluminium, alumina, boron, sodium, potassium, zirconium, titanium, titania, lithium, phosphorus, phosphor, seal+, glass, sealing, microcrystalline, metal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	CN 103265176 A (BOE TECHNOLOGY GROUP CO., LTD. et al.), 28 August 2013 (28.08.2013), claims 1-8, description, embodiment 1, and figures 1 and 2	1-8
Y	CN 1944304 A (UNIVERSITY OF SCIENCE & TECHNOLOGY BEIJING), 11 April 2007 (11.04.2007), claims 1 and 3-4, and description, page 1, paragraph 5 to page 2, paragraph 8	1-8
Y	YANG, Dan et al., Study on the Li2O-Al2O3-ZnO-SiO2 Glass-Ceramics Used for the Sealing of Kovar, ELECTRONIC COMPONENTS & MATERIALS, April 2010, volume 29, number 4, pages 57-60, ISSN 1001-2028	1-8
Y	SUI, Puhui et al., Research Progress of Glass-ceramic for Electronic Sealing, DEVELOPMENT AND APPLICATION OF MATERIALS, April 2008, volume 23, number 2, pages 72-76, ISSN 1003-1545	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
08 February 2014 (08.02.2014)

Date of mailing of the international search report
13 March 2014 (13.03.2014)

Name and mailing address of the ISA/CN:
State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao
Haidian District, Beijing 100088, China
Facsimile No.: (86-10) 62019451

Authorized officer
PENG, Fei
Telephone No.: (86-10) **62084685**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2013/088213**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 101186442 A (UNIVERSITY OF SCIENCE & TECHNOLOGY BEIJING), 28 May 2008 (28.05.2008), claims 1-2, abstract, and description, page 2, paragraphs 2-8	1-8
Y	WU, Mao et al., Study on ZnO-Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -SiO ₂ Glass-ceramics, TRANSACTIONS OF MATERIALS AND HEAT TREATMENT, August 2008, volume 29, number 4, pages 35-38, ISSN 1009-6264	1-8
Y	WU, Mao et al., Wettability of Kovar with Glass-Ceramics of ZnO-Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -SiO ₂ System, TRANSACTIONS OF MATERIALS AND HEAT TREATMENT, December 2009, volume 30, number 6, pages 25-30, ISSN 1009-6264	1-8

International application No.
PCT/CN2013/088213

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2013/088213

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

C03C 10/02 (2006.01) i

C03C 10/00 (2006.01) i

C03C 8/24 (2006.01) i

A. 主题的分类		
见附加页		
按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类		
B. 检索领域		
检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)		
IPC: C03C		
包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))		
CNABS, CNKI, VEN, EI: 封接, 微晶玻璃, 析晶玻璃, 微晶, 玻璃, 尖晶石, 结晶, 析晶, 密封, 焊料, 可伐, 柯伐, 科瓦, kovar, 硅, si, 锌, zn, 铝, al, 硼, b, 钠, na, 钾, k, 锆, zr, 钛, ti, 锂, li, 磷, p, 玻璃陶瓷, silicon, silica, zinc, aluminium, alumina, boron, sodium, potassium, zirconium, titanium, titania, lithium, phosphorus, phosphor, seal+, glass, sealing, microcrystalline, metal		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
P, X	CN 103265176 A (京东方科技集团股份有限公司 等) 28.8 月 2013 (28.08.2013) 权利要求 1-8, 说明书实施例 1, 附图 1 和 2	1-8
Y	CN 1944304 A (北京科技大学) 11.4 月 2007 (11.04.2007) 权利要求 1、3-4, 说明书第 1 页第 5 段至第 2 页第 8 段	1-8
Y	杨丹 等, 可伐合金封接用 Li ₂ O-Al ₂ O ₃ -ZnO-SiO ₂ 微晶玻璃研究, 电子元件与材料, 4 月 2010, 29 卷, 第 4 期, 第 57-60 页, ISSN 1001-2028	1-8
Y	隋普辉 等, 电子封接用微晶玻璃的研究进展, 材料开发与应用, 4 月 2008, 23 卷, 第 2 期, 第 72-76 页, ISSN 1003-1545	1-8
☒ 其余文件在 C 栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 08.2 月 2014 (08.02.2014)		国际检索报告邮寄日期 13.3 月 2014 (13.03.2014)
ISA/CN 的名称和邮寄地址: 中华人民共和国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088 传真号: (86-10)62019451		受权官员 彭飞 电话号码: (86-10) 62084685

C(续). 相关文件

类 型	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 101186442 A (北京科技大学) 28.5 月 2008 (28.05.2008) 权利要求 1-2, 摘要, 说明书第 2 页第 2 段至第 8 段	1-8
Y	吴茂 等, ZnO-Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -SiO ₂ 系微晶玻璃的研究, 材料热处理学报, 8 月 2008, 29 卷, 第 4 期, 第 35-38 页, ISSN 1009-6264	1-8
Y	吴茂 等, ZnO-Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -SiO ₂ 系微晶玻璃与可伐合金的润湿性能, 材料热处理学报, 12 月 2009, 30 卷, 第 6 期, 第 25-30 页, ISSN 1009-6264	1-8

关于同族专利的信息

PCT/CN2013/088213

PCT/ISA/210 表(同族专利附件) (2009 年 7 月)

A. 主题的分类

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

C03C 10/02 (2006.01) i

C03C 10/00 (2006.01) i

C03C 8/24 (2006.01) i