



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103347831 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 20

(21) 申请号 201280005031. 5

(22) 申请日 2012. 01. 11

(30) 优先权数据

61/431, 712 2011. 01. 11 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 07. 10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/020900 2012. 01. 11

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/097042 EN 2012. 07. 19

(73) 专利权人 AGY 控股公司

地址 美国南卡罗来纳州

(72) 发明人 祖德亨德拉·胡布利卡

罗伯特·L·豪斯拉思

安东尼·V·隆戈巴尔多

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理

有限公司 11112

代理人 丁业平 金小芳

(51) Int. Cl.

C03C 3/091(2006. 01)

C03C 13/00(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101300199 A, 2008. 11. 05, 全文.

CN 1525945 A, 2004. 09. 01, 全文.

FR 2916198 A1, 2008. 11. 21, 全文.

US 3892581 A, 1975. 07. 01, 全文.

审查员 王公领

权利要求书3页 说明书6页

(54) 发明名称

热膨胀系数低的玻璃组合物和由其制成的玻璃纤维

(57) 摘要

本公开涉及一种具有低的热膨胀系数的玻璃组合物,尤其是提供这样的玻璃组合物,其包含约55重量%至小于64重量%的氧化硅、约15重量%至约30重量%的氧化铝、约5重量%至约15重量%的氧化镁、约3重量%至约10重量%的氧化硼、约0至约11重量%的氧化钙、以及约0至约2重量%的碱金属氧化物,余量为小于约1重量%的痕量化合物。还提供了由所述玻璃组合物形成的玻璃纤维和复合制品。

1. 一种玻璃组合物,包含以下所列重量%的化合物:

SiO ₂	60.4-62.9
Al ₂ O ₃	22.0-23.7
MgO	8.6-10.0
B ₂ O ₃	4.2-6.0
Li ₂ O	<2
Na ₂ O	<0.1
CaO	<1
K ₂ O	<0.1

其余化学成分为小于 1 重量%。

2. 一种玻璃组合物,包含以下所列重量%的化合物:

SiO ₂	>60 且 <62
Al ₂ O ₃	>22 且 <23
MgO	>8.5 且 <10
B ₂ O ₃	>5 且 <10
Li ₂ O	<2
Na ₂ O	<0.05
CaO	<1
K ₂ O	<0.05

其余化学成分为小于 1 重量%。

3. 根据前述权利要求中任一项所述的玻璃组合物,其中 Al₂O₃/MgO 的重量%之比为大于 2.4。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的玻璃组合物,其中所述玻璃组合物的液相线温度为介于 1320℃至 1370℃之间。

5. 根据权利要求 3 所述的玻璃组合物,其中所述玻璃组合物的液相线温度为介于 1320℃至 1370℃之间。

6. 一种通过使用前述权利要求中任一项所述的玻璃组合物制备的玻璃,其中,所述玻璃的 CTE 介于 $3.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 和 $3.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 之间。

7. 一种通过使用前述权利要求中任一项所述的玻璃组合物制备的玻璃纤维产品,所述

玻璃纤维产品不含空心丝。

8. 一种用于印刷电路板组件的绝缘聚合物粘结剂或基质, 包含聚合物粘结剂或基质, 所述聚合物粘结剂或基质包含通过使用前述权利要求 1-5 中任一项所述的玻璃组合物制成的玻璃纤维。

9. 一种印刷电路板, 包括绝缘聚合物粘结剂或基质、以及在其上形成的电路图案, 所述绝缘聚合物粘结剂或基质包含通过使用前述权利要求 1-5 中任一项所述的玻璃组合物制成的玻璃纤维。

10. 一种透明玻璃纤维增强复合制品, 包含玻璃纤维组合物以及聚合物基质, 所述玻璃纤维组合物包含以下所列重量%的化合物:

SiO ₂	60.4-62.9
Al ₂ O ₃	22.0-23.7
MgO	8.6-10.0
B ₂ O ₃	4.2-6.0
Li ₂ O	<2
Na ₂ O	<0.1
CaO	<1
K ₂ O	<0.1

所述玻璃纤维组合物的其余成分为小于 1 重量%的痕量化合物;

其中所述玻璃纤维组合物的折射率与所述聚合物基质的折射率相差不到 0.005。

11. 一种透明玻璃纤维增强复合制品, 包含玻璃纤维组合物以及聚合物基质, 所述玻璃纤维组合物包含以下所列重量%的化合物:

SiO ₂	>60 且 <62
Al ₂ O ₃	>22 且 <23
MgO	>8.5 且 <10
B ₂ O ₃	>5 且 <10
Li ₂ O	<2
Na ₂ O	<0.05
CaO	<1
K ₂ O	<0.05

其余化学成分为小于 1 重量%；

其中所述玻璃纤维组合物的折射率与所述聚合物基质的折射率相差不到 0.005。

12. 根据权利要求 10-11 中任一项所述的透明玻璃纤维增强复合制品, 其中 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ 的重量%之比为大于 2.4。

13. 一种挡风罩、挡风屏、遮篷、或透明物, 包含由权利要求 1-5 中任一项所述的玻璃组合物制成的玻璃纤维。

14. 一种挡风罩、挡风屏、遮篷、或透明物, 包含权利要求 10-12 中任一项所述的透明玻璃纤维增强复合制品。

热膨胀系数低的玻璃组合物和由其制成的玻璃纤维

技术领域

[0001] 本发明涉及具有低的热膨胀系数的玻璃组合物,以及由所述玻璃组合物制备玻璃纤维的连续方法。

背景技术

[0002] 很多常规的热膨胀系数低的玻璃通常属于“硼硅玻璃类”。硼硅玻璃具有低的热膨胀系数,其热膨胀系数是很多不含硼的硅酸盐玻璃的热膨胀系数的大约三分之一至一半。通常,这些硼硅玻璃组合物为:约 70-80 重量%的二氧化硅、10-15 重量%的氧化硼、最高达 8 重量%的氧化钠、最高达 8 重量%的氧化钾以及少量的氧化钙(石灰)和氧化铝。硼硅玻璃以其优异的热稳定性(热膨胀系数低)而著称。这主要是因为它们具有相对较高的二氧化硅和氧化硼含量。然而,同样是由于这一原因,这些玻璃相对难以熔化(具有高粘度)。此外,这些玻璃往往具有相对较低的弹性模量(<70GPa),因此对于要求刚度和高的尺寸稳定性的应用而言是较差的选择。

[0003] 印刷电路板(PCB)必须要求具有电稳定性、机械稳定性和热稳定性。如果在 PCB 中使用玻璃纤维作为绝缘部件,则希望所述玻璃具有低的热膨胀系数(CTE)、高弹性模量以及没有空心丝(在纤维中截留有气泡)。在一些情况中,玻璃纤维与聚合物粘结剂或基质组合能够提供与电子装置的金属布线和其他部件密切匹配的绝缘材料。典型的印刷电路板(例如)具有由绝缘层和金属(例如铜(Cu)、金(Au)、或铝(Al))构成的电路图案。金属(例如铜)具有约 17ppm/°C 的热膨胀系数。玻璃纤维填料与塑料粘结剂或基质组合作为绝缘层能够用于与金属的 CTE 更密切地相匹配。理想的是,玻璃纤维与塑料粘结剂的组合具有这样的设计:使得制备印刷电路板后的残余应力减少,并使得使用过程中绝缘层的层离现象减少。

[0004] 目前存在不同类型的可用于电子电路板(特别是用于 IC 芯片载体)的玻璃纤维,例如 E-玻璃、L-玻璃和 T-玻璃(S-玻璃纤维中的一种)。虽然 S-玻璃可以提供适合于这些应用的性能,但是,由于受到工艺的限制,因此难以连续加工具有低的“空心丝”数目(在纤维中不存在长的内部中空区,这种长的内部中空区易于由截留的气泡或晶种形成)的 S-玻璃。一方面,E-玻璃纤维和 L-玻璃纤维具有非常低的空心丝数目,但具有相当差的热膨胀兼容性行为和低弹性模量。T-玻璃既具有优异的热膨胀性又具有高模量,但与 S-玻璃类似的是,其具有高的空心丝数目。

[0005] 随着需要使用较低介电常数材料、较薄基材的装配技术、和三维包装技术以及高度密集的印刷电路板技术的持续发展,需要一种改进的具有所需的高弹性模量和低空心丝特征的低 CTE 玻璃纤维,其可被更容易和更经济地生产制造,同时仍然适合于成纤工艺。

发明内容

[0006] 本公开提供了一种具有低的热膨胀系数(CTE)并且具有低的玻璃粘度特征(glass viscosity profile)和高弹性模量的玻璃组合物。所述玻璃组合物适于经济、连续地制备具有低空心丝含量的纤维。低 CTE 纤维特别适合于 PCB 的绝缘层、芯片载体基材和 / 或

可控坍塌(C4)球栅阵列(BGA)连接件。通过本文公开的可经济地适于形成玻璃纤维的本发明的组合物能够在很大程度上控制印刷电路板的绝缘层的热膨胀系数、弹性模量和形成空心丝的可能性。

[0007] 本公开还提供一种玻璃纤维、层压电路板的绝缘层、以及通过使用所述具有低的热膨胀系数的组合物的玻璃纤维制成的印刷电路板。

[0008] 根据本文公开和描述的实施方案,适于成纤并具有低CTE的玻璃组合物具有相对低的硼含量。例如,本文公开的玻璃组合物具有小于约10重量%的氧化硼含量和小于约65重量%的二氧化硅含量,但所述玻璃组合物仍提供适合用于电子器件的可接受的CTE特性。

[0009] 因此,一方面,提供了一种玻璃组合物,其具有约55重量%至约65重量%的氧化硅、约15重量%至约30重量%的氧化铝、约5重量%至约15重量%的氧化镁、约3重量%至约10重量%的氧化硼、约0至约11重量%的氧化钙、以及约0至约2重量%的碱金属氧化物,余量为小于约1重量%的痕量化合物。

[0010] 另一方面,提供了一种玻璃组合物,其主要由以下物质组成:约57重量%至约63重量%的氧化硅、约17重量%至约25重量%的氧化铝、约7重量%至约12重量%的氧化镁、约4重量%至约6重量%的氧化硼、小于约5重量%的氧化钙、以及约1重量%至约2重量%的碱金属氧化物,余量为小于约1重量%的痕量化合物。

[0011] 根据本文公开和描述的另一个实施方案,提供了通过使用所述玻璃组合物制备的玻璃纤维。

[0012] 根据本文公开和描述的另一个实施方案,提供了一种层压电路板的绝缘聚合物粘结剂或基质,所述聚合物粘结剂或基质包含通过使用本文公开的玻璃组合物制成的玻璃纤维。

[0013] 根据本文公开和描述的另一个实施方案,提供了一种印刷电路板,其包括绝缘聚合物粘结剂或基质、以及电路图案,所述绝缘聚合物粘结剂或基质包含通过使用本文所述的玻璃组合物制成的玻璃纤维;所述电路图案形成在印刷电路板的所述绝缘聚合物粘结剂或基质上。

[0014] 根据本文公开和描述的另一个实施方案,提供了一种透明玻璃纤维增强复合制品,包含:玻璃纤维组合物,其包含本文公开的玻璃纤维、以及聚合物基质,所述聚合物基质的折射率与所述玻璃纤维的折射率相差不到0.005,由此所述玻璃纤维增强复合制品基本上可透过透射光(例如可见光)。

具体实施方式

[0015] 虽然结合特定的实施方案描述了本公开,但是应当理解的是,在不偏离本发明的精神和范围的情况下,本领域的技术人员可以做出多种改变和变形,本发明的精神和范围是通过随附的权利要求及其等价物来限定的。

[0016] 提供了根据本文公开和描述的实施方案的玻璃组合物,其具有约55重量%至约65重量%的氧化硅、约15重量%至约30重量%的氧化铝、约5重量%至约15重量%的氧化镁、约3重量%至约10重量%的氧化硼、约0至约11重量%的氧化钙、以及约0至约2重量%的碱金属氧化物,余量为小于约1重量%的痕量化合物。

[0017] 氧化硼在玻璃组合物中通常起到助熔剂的作用。在适当的量下,氧化硼可以降低

熔融温度而不会提高玻璃的 CTE。当使用小于 3 重量 % 的 B_2O_3 水平时,对于容易熔化和精制而言,玻璃粘度则过高。在高于 10 重量 % 的 B_2O_3 水平下,弹性模量降低,使得纤维的机械行为较不理想。此外,硼挥发性也成为问题。因此,氧化硼的优选用量为在约 3 重量 % 至约 10 重量 % 范围内,优选 4-6 重量 %,最优选约 5 重量 % $\pm$ 约 0.25 重量 %。

[0018] 同样,如果氧化硅的用量大于所公开的范围,那么玻璃组合物的熔融温度可能变得过高。具有高粘度的玻璃通常更难以精制(除去气泡等),因此更倾向于形成空心丝。另一方面,如果所述用量小于所公开的范围,那么可能难以获得具有所需的热膨胀系数的玻璃组合物。此外,这些类型的玻璃倾向于析晶(具有较差的液相线温度,该温度与纤维成形温度相关),因此具有小的 $\delta-T(\Delta T)$ 值。小的 $\delta-T$ 值相当于具有小的操作窗口,会导致生产难题。

[0019] 同样,如果氧化铝的用量大于所公开的范围,那么可以提高弹性模量,而玻璃组合物的熔融温度却可能变得过高。另一方面,如果所述用量小于所公开的范围,那么模量就会变差。氧化铝的含量是关键,因为其还会影响玻璃的析晶行为($\delta-T$)并直接影响可制造性和工艺成本。

[0020] 根据本文公开和描述的实施方案,玻璃组合物可以还包含约 0 至约 2 重量 % 的碱金属氧化物。碱金属氧化物可以选自氧化钠、氧化锂和氧化钾。

[0021] 根据本文公开和描述的实施方案,所述玻璃组合物包含:约 0 至约 2 重量 % 的氧化钠和氧化锂,基本上不添加氧化钾(例如小于 0.05 重量 % 的氧化钾)。碱金属氧化物是玻璃组合物的有用的助熔剂,能够降低玻璃熔融粘度(温度),但是如果过量使用的话,碱金属氧化物可能会显著提高 CTE 使之超出所需限度、以及使玻璃组合物的化学耐受性劣化。对于良好的精制效果和提供具有低的空心丝含量的纤维而言,玻璃粘度低是重要的。大于 2 重量 % 的碱金属还可以使析晶行为变差。

[0022] 根据本文公开和描述的另一个方面,提供了一种玻璃纤维,其是通过使用所公开和描述的玻璃组合物制备的。如上所述,本文公开和描述的玻璃组合物具有如下所述的某些加工参数,使得可以相对经济和多产地由所述玻璃组合物形成玻璃纤维。

[0023] 根据本文公开和描述的另一个方面,提供了一种适合用于印刷电路板的绝缘聚合物粘结剂或基质。所述绝缘聚合物粘结剂或基质包含本文公开的玻璃纤维,所述玻璃纤维被分散、分布或悬浮于所述绝缘聚合物粘结剂或基质中。

[0024] 根据本文公开和描述的另一个方面,提供了一种印刷电路板或印刷电路板组件,其包括:印刷电路板或组件的绝缘聚合物粘结剂或基质、和/或在所述印刷电路板或组件的所述绝缘聚合物粘结剂或基质上形成的电路图案。所述绝缘聚合物粘结剂或基质包含本文公开的玻璃纤维,所述玻璃纤维被分散、分布或悬浮于所述绝缘聚合物粘结剂或基质中。

[0025] 根据本文公开和描述的另一个方面,提供了一种透明复合材料,其包含本发明的玻璃纤维、以及透明聚合物基质。所述复合材料被构造成使得所述纤维和所述聚合物基质的折射率之差为小于 0.005。所述透明复合材料适合作为透明装甲、挡风罩和/或其他汽车用或航空用透明件。

[0026] 与常规的 E- 玻璃纤维和 L- 玻璃纤维这二者相比,本发明的玻璃纤维具有较低的热膨胀系数和较高的弹性模量,同时提供优于 E- 玻璃和 L- 玻璃的可制造性的优点。与 E- 玻璃和 L- 玻璃相比,本发明的玻璃纤维具有低得多的 CTE。本发明玻璃纤维的较低的热

膨胀系数提供了改进的与电路板或组件、芯片载体基材(例如球栅阵列)和/或连接件的绝缘聚合物粘结剂或基质材料的相容性。

[0027] 与常规的玻璃纤维相比,本发明的玻璃纤维具有非常理想的有益效果的组合。例如,本发明的玻璃纤维具有仅略次于 S- 玻璃的 CTE 和弹性模量性质。但是,相对而言,本发明的玻璃纤维是很容易熔化和精制的玻璃,因此允许连续制备基本上不含空心丝的纤维。

[0028] 玻璃纤维通常是通过以下方式形成的:在 1000° C 或更高的温度下熔化玻璃组合物,随后使熔化的组合物通过喷嘴。本文公开和描述的本发明的玻璃适合在常规市售可得耐火氧化物衬里玻璃熔炉(在通常被称为直接熔化法的过程中,这样的熔炉被广泛用于制备玻璃增强纤维)中熔化。本文所公开和描述的本发明的玻璃还可以合适地在耐火金属衬里和耐火金属合金衬里的熔炉中形成。

[0029] 在一些情况中,使用由适当的耐火材料(例如氧化铝、氧化铬、二氧化硅、氧化铝-二氧化硅、锆石、氧化锆-氧化铝-二氧化硅或类似的氧化物类耐火材料)制成的玻璃熔炉将本文公开和描述的玻璃配合料熔化,或者在耐火金属衬里和耐火金属合金衬里熔炉中将本文公开和描述的玻璃配合料熔化。通常,所述玻璃熔炉包括一个或多个鼓泡器和/或电力增压电极(electrical boost electrode)。所述鼓泡器和/或电力增压电极提高本体玻璃的温度以及增强熔融玻璃在配料容器盖(batch cover)下的循环。

[0030] 由此,本文公开的熔融玻璃组合物从前炉被传送至漏板组件(bushing assembly)。所述漏板包括顶板,所述顶板具有多个漏嘴,每个漏嘴排放一股熔融玻璃流,所述熔融玻璃流经机械牵拉而形成连续的丝。可以由具有上述组成的玻璃获得本公开所述的玻璃纤维,从而提供从位于一个或多个漏板的基板内的许多孔中流出的许多股熔融玻璃流,使所述熔融玻璃流变细而形成一组或多组连续丝的形式,随后将这些原丝合并成一条或多条纤维,在移动的支撑件上收集所述纤维。如果以卷绕包装的形式收集纤维,那么支撑件可以是旋转的支撑件;或者,如果利用装置(该装置还牵拉纤维)将纤维切断或者如果通过用于牵拉纤维的装置喷射纤维从而使纤维形成毡片,则支撑件可以为平直移动的形式。

[0031] 上文已经总体上描述了本发明,通过参照以下示例的某些具体例子可以获得进一步的理解,除非另有指明,否则提供这些例子仅是为了示例的目的,而并非旨在包括一切或进行限制。

[0032] 例子

[0033] 表 1 示出了适合于成纤的低 CTE 玻璃组合物的例子。

[0034] 表 1. 本文公开的低 CTE 玻璃的组成

[0035]

实施例	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	B ₂ O ₃	Li ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	K ₂ O
1	62.33	22.55	9.28	4.75	0.95	<0.03	0.04	0.02	0.09	
2	61.38	22.92	9.43	5.02	0.99	0.05	0.05	0.02	0.10	0.01
3	60.94	22.94	9.39	5.47	0.99	0.05	0.05	0.02	0.10	0.01

4	61.14	23.18	9.49	5.18	0.77	0.04	0.05	0.02	0.10	0.01
5	61.30	23.14	9.17	5.37	0.79	0.05	0.05	0.02	0.09	0.01
6	61.34	23.10	9.44	5.49	0.50		0.04	0.02	0.08	
7	60.79	22.56	9.08	5.77	0.90	0.05	0.06	0.02	0.72	0.2

[0036] 表 2 示出了表 1 中组合物的物理性质的测量结果。发现实施例 1-6 具有低的 CTE 值(小于约 3.6),同时具有高的弹性模量。CTE 值是使用膨胀计测量的,并且记录的温度范围为 25-300° C。

[0037] 表 2. 本文公开的低 CTE 玻璃的物理性质的测量结果

实施例	CTE ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	T _g (°C)	T _d (°C)	弹性模量 E (GPa)	密度 (g/cm ³)
1	3.6	700	770	90.2	2.45
2	3.5	705	775	89.2	2.45
3	3.5	715	780	89.2	2.44
4	3.5	729	785	89.5	2.45
5	3.3	715	790	89.6	2.46
6				90.8	2.45

[0039] 表 3 示出了表 1 中玻璃组合物的加工参数的测量结果。实施例 1-6 具有可接受的介于 30 至约 50° C 之间的可生产制造的 δ -T 值。当这些玻璃被长时间地保持在低于液相线温度的温度下时,观察到具有堇青石作为初生相的析晶现象。此外,上述玻璃组合物显示出的液相线温度出乎意料得低,为约 1320° C 至约 1370° C (约 2420-2500° F)。

[0040] 表 3. 本文公开的低 CTE 玻璃的加工参数的测量结果

实施例	T ₂ (°C)	T _{2.5} (°C)	T ₃ (°C)	液相线温度 (°C)	$\Delta T_{2.5}$ (°C)	ΔT_3 (°C)
1	1584	1472	1379	1332	140	47
2	1576	1465	1371	1329	136	42
3	1570	1459	1366	1325	134	41
4				1339		
5				1337		
6	1603	1489	1397	1367	122	30

[0042] 表 4 列出了以纤维形式提供的玻璃的物理参数的对比。

[0043] 表 4. 玻璃对比比例

[0044]

		L-玻璃	E-玻璃		S-玻璃	实施例 1-6
介电常数, ϵ' , (Dk)	1 GHz	4.79+	7.30**		5.3	< 5
密度(本体退火后)	g/cm ³	2.30	2.63		2.49	2.45
折射率(纤维)		1.480	1.558		1.546	1.516-1.520
软化点	°C	740	846		1056	770-790 (Td)
热膨胀系数	ppm/°C	3.90	5.40		2.9	3.3-3.6
弹性模量	GPa	62	77		95	89-90 (本体)

[0045] 注 :+ 是根据 IPC-TM-650 (2. 5. 5. 9) 使用 HP LCR 测量仪和 HP16453A 夹具测量的。
是根据 IPC-TM-650 (2. 5. 5. 5. 1) 使用长带状线(Long Stripline)技术测量的。**是通过
使用 IPC3-12d 任务组(Task Group)测量 E- 玻璃获得的平均数据。@ 是 L- 玻璃纤维 (D510)
与 E- 玻璃 (D450) 的平均断裂拉伸负荷的对比。^ 是通过在本体退火样品上进行声脉冲回
波技术确定的。

[0046] 在上述说明中使用的术语仅仅旨在描述某些实施方案,而不是对本公开的限制。
除非另外清楚地使用,否则单数形式的表述包括复数的含义。在本说明书中,诸如“包含”
或“由……组成”这样的表述旨在指明特征、数目、步骤、操作、元件、部分或其组合,而不应
被解释为排除一种或多种其他特征、数目、步骤、操作、元件、部分或其组合的任何存在或可
能性。

[0047] 虽然已经参照特定的实施方案描述了本公开,但是应当理解的是,在不偏离本公
开的精神和范围的情况下,本领域的技术人员可以做出多种改变和变型,而本公开的精神
和范围是通过随附的权利要求及其等价物限定的。