[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C03C 3/089 (2006.01)
C03C 8/24 (2006.01)
C03C 8/02 (2006.01)

[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810135603.7

[43] 公开日 2009 年 1 月 7 日

[11] 公开号 CN 101337769A

[22] 申请日 2008.7.7

[21] 申请号 200810135603.7

[30] 优先权

[32] 2007.7.5 [33] DE [31] 102007031317.0

[71] 申请人 肖特公开股份有限公司

地址 德国美因兹

[72] 发明人 迪特尔·格德克 苏珊·基尔迈尔

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司

代理人 郭国清 樊卫民

权利要求书 2 页 说明书 4 页

[54] 发明名称

具有低热膨胀系数的无铅玻璃复合材料

[57] 摘要

本发明涉及玻璃复合材料，其线性热膨胀系数 $\alpha_{(20-300)}$ 为 $1.8\times10^{-6}K^{-1}\sim2.4\times10^{-6}K^{-1}$，玻璃化转变温度 Tg 小于 650℃，且基于氧化物含量以重量百分比表示的组成为：5－9，B_2O_3；1－3，Na_2O；15－22，Al_2O_3；61－68，SiO_2；0.2－0.5，K_2O；和 5.5－8.5，MgO。其可通过烧结 40～60wt.%的硼硅酸盐玻璃粉末和 60～40wt.%的堇青石粉末的混合物而制得。所述粉末混合物可用于制备用于连接部件的玻璃焊料，用于制备具有热冲击的烧结体，或用于 PZT 陶瓷的施釉或钎焊。

1. 一种玻璃复合材料，其线性热膨胀系数 $\alpha_{(20-300)}$为 1.8 x $10^{-6}K^{-1}$～2.4 x $10^{-6}K^{-1}$，玻璃化转变温度 Tg 小于 650°C，且基于氧化物含量以重量百分比表示的组成为: 5 - 9, B_2O_3; 1 - 3, Na_2O; 15 - 22, Al_2O_3; 61 - 68, SiO_2; 0.2 - 0.5, K_2O; 和 5.5 - 8.5, MgO。

2. 一种玻璃复合材料，其线性热膨胀系数 $\alpha_{(20-300)}$为 1.8 x $10^{-6}K^{-1}$～2.4 x $10^{-6}K^{-1}$，玻璃化转变温度 Tg 小于 650°C，且基于氧化物含量以重量百分比表示的组成为: 5.4 - 8.1, B_2O_3; 1.6 - 2.7, Na_2O; 15.3 - 21.8, Al_2O_3; 62.3 - 65.9, SiO_2; 0.2 - 0.4, K_2O; 和 5.5 - 8.3, MgO。

3. 权利要求 1 所述的玻璃复合材料，其可通过烧结 40～60wt.%的硼硅酸盐玻璃粉末和 60～40 wt.%的堇青石粉末的混合物而制得，

其中所述硼硅酸盐玻璃粉末基于氧化物含量以重量百分比表示的组成为: 78.5 - 81, SiO_2; 13 - 14, B_2O_3; 2 - 3, Al_2O_3; 和 3 - 4.5，碱金属氧化物；和

其中所述堇青石粉末基于氧化物含量以重量百分比表示的组成为 4 - 14, MgO; 30 - 35, Al_2O_3, 和 44 - 51.5, SiO_2。

4. 权利要求 3 所述的玻璃复合材料，其中所述硼硅酸盐玻璃粉末和堇青石玻璃粉末各自的平均粒径为 3 μm - 10 μm。

5. 权利要求 4 所述的玻璃复合材料，其中所述平均粒径为 3μm - 6 μm。

6. 一种制备高温粘合剂的方法，所述方法包括形成一种玻璃复合材料，其线性热膨胀系数 $\alpha_{(20-300)}$为 1.8 x $10^{-6}K^{-1}$～2.4 x $10^{-6}K^{-1}$，玻璃化转变温度 Tg 小于 650°C，且基于氧化物含量以重量百分比表示的组成为: 5 - 9, B_2O_3; 1 - 3, Na_2O; 15 - 22, Al_2O_3; 61 - 68, SiO_2; 0.2 - 0.5, K_2O;

和 5.5 - 8.5, MgO。

7. 一种制备烧结体的方法，所述方法包括烧结粉末混合物以形成一种玻璃复合材料，其中所述玻璃复合材料的线性热膨胀系数 $\alpha_{(20-300)}$ 为 $1.8 \times 10^{-6}K^{-1}$～$2.4 \times 10^{-6}K^{-1}$，玻璃化转变温度 Tg 小于 650°C，且基于氧化物含量以重量百分比表示的组成为: 5 - 9, B_2O_3; 1 - 3, Na_2O; 15 - 22, Al_2O_3; 61 - 68, SiO_2; 0.2 - 0.5, K_2O; 和 5.5 - 8.5, MgO。

8. 权利要求 8(??）所述的方法，其中所述粉末混合物由 40～60wt.%的硼硅酸盐玻璃粉末和 60～40 wt.%的堇青石粉末组成，所述硼硅酸盐玻璃粉末基于氧化物含量以重量百分比表示的组成为: 78.5 - 81, SiO_2; 13 - 14, B_2O_3; 2 - 3, Al_2O_3; 和 3 - 4.5，碱金属氧化物；和所述堇青石粉末基于氧化物含量以重量百分比表示的组成为 4 - 14, MgO; 30 - 35, Al_2O_3, 和 44 - 51.5, SiO_2。

9. 一种压电陶瓷件的施釉方法，所述方法包括形成一种玻璃复合材料，其线性热膨胀系数 $\alpha_{(20-300)}$为 $1.8 \times 10^{-6}K^{-1}$～$2.4 \times 10^{-6}K^{-1}$，玻璃化转变温度 Tg 小于 650°C，且基于氧化物含量以重量百分比表示的组成为: 5 - 9, B_2O_3; 1 - 3, Na_2O; 15 - 22, Al_2O_3; 61 - 68, SiO_2; 0.2 - 0.5, K_2O; 和 5.5 - 8.5, MgO。

具有低热膨胀系数的无铅玻璃复合材料

背景技术

本发明的主题是具有低热膨胀系数的无铅玻璃组合物。

玻璃复合材料自身是已知的。它们主要作为用于连接应用的玻璃焊料。它们由玻璃粉末制成，向其中加入惰性填充材料以影响热膨胀系数。通过这些填充材料可改变或调整所述焊料的热膨胀系数，达到与所述玻璃焊料连接的金属、玻璃或陶瓷部件的热膨胀系数。所述焊料（即玻璃相）通常在较高的填充材料含量下结晶。在所述未晶化的所谓稳定的玻璃焊料中，焊料的玻璃含量保持为玻璃态。通常，加入的填充材料的量受限于由附加的填充材料产生的对焊料流动能力的无法避免的破坏。

发明概述

本发明的目的在于提供具有低热膨胀系数的无铅玻璃复合材料，其可适用于，例如，用作高温连接材料和用于制备烧结体，作为用于微波集成电路的衬底材料，和用于废气催化反应器应用，且其具有抗热震性或抗高温变化性。

根据本发明，所述玻璃复合材料具有的线性热膨胀系数 $\alpha_{(20-300)}$ 为 $1.8 \times 10^{-6}K^{-1}$～$2.4 \times 10^{-6}K^{-1}$，玻璃化转变温度 Tg 小于 650°C，并基于氧化物含量以重量百分比表示含有: 5 - 9, B_2O_3; 1 - 3, Na_2O; 15 - 22, Al_2O_3; 61 - 68, SiO_2; 0.2 - 0.5, K_2O; 和 5.5 - 8.5, MgO。

在可用于得到尤其良好结果的优选实施方式中，基于氧化物含量以重量百分比表示，所述玻璃复合材料含有:5.4 - 8.1, B_2O_3; 1.6 - 2.7, Na_2O; 15.3 - 21.8, Al_2O_3; 62.3 - 65.9, SiO_2; 0.2 - 0.4, K_2O; 和 5.5 - 8.3,

MgO。

可通过烧结如下混合物而制得该玻璃复合材料，所述混合物由60～40重量百分比的硼硅酸盐玻璃粉末($\alpha_{(20-300)} = 3.1 - 3.4 \times 10^{-6}K^{-1}$)和40～60重量百分比的堇青石粉末组成。意想不到的是所述玻璃复合材料中40重量百分比或更多的填料含量是可以接受的，不会发生失透。只有在少数情况下，常规的稳定玻璃焊料中的填料浓度可增大至大于20 wt. %，因为所述复合材料的流动和烧结性质恶化且随之玻璃相结晶。堇青石的组成为$2 \times MgO \times 2 Al_2O_3 \times 5 SiO_2$。然而，在本发明的情况下，不同于该化学计量比是可以接受的。基于氧化物含量以重量百分比表示，适当的堇青石组合物可含有3.8 - 13.8, MgO; 30 - 34.8, Al_2O_3, 和 44 - 51.4, SiO_2。取决于其纯度，堇青石还可含有 FeO, SrO, 和 K_2O。

所述玻璃复合材料组分包括热膨胀系数 $\alpha_{(20-300)} = 3.1 - 3.4 \times 10^{-6}K^{-1}$、尤其是 $3.2 - 3.3 \times 10^{-6}K^{-1}$ 的硼硅酸盐玻璃粉末。该玻璃已经已知几十年了，并基于氧化物含量以重量百分比表示，含有: 78.5 - 81, SiO_2; 13 - 14, B_2O_3; 2 - 3, Al_2O_3; 3 - 4.5，碱金属氧化物；和任选至多 0.7，碱土金属氧化物。所述玻璃还可含有痕量的精炼剂，如 Al_2O_3, Sb_2O_3, SnO_2, CeO_2, Cl 和 F。所述硼硅酸盐玻璃和堇青石被研磨至平均粒径为 3 μm - 10 μm、尤其是 3 - 6 μm，并均匀混合。当堇青石和硼硅酸盐玻璃在混合物内一起被研磨至所需粒径时，所述混合尤其容易。

也可使用玻璃态堇青石代替结晶堇青石。术语“玻璃态堇青石”是指具有堇青石的组成但并非晶态的玻璃物质。同样可使用该“玻璃态” 堇青石，因为其在烧结工艺中被转变为结晶态堇青石。

可加工所述硼硅酸盐玻璃和堇青石的复合玻璃混合物以形成烧结体。为此目的，可将所述混合物与黏结剂混合，所述黏结剂如丙烯酸盐黏结剂、硝化纤维黏结剂或聚乙二醇（PEG）黏结剂，压制形成所需形体，并在炉内在 1000℃～1100℃之间的温度下烧结以形成固体，其

具有小于 6%的轻微剩余孔隙度。加工以形成用作用于要求抗热震性应用的载体衬底的盘状烧结体是所述复合材料的优选应用。

如果将所述复合材料用作焊料，则由所述粉末混合物形成具有适当流动性的糊剂并施加至被连接至另一部件上之处的至少一部分待连接部件上。当用刷子或喷枪进行所述施加时，可使用液态悬浮体，例如水或乙醇悬浮体。当通过丝网印刷进行所述施加时，将所述复合材料与适当的丝网印刷油（如改性松节油或二醇）混合，以形成丝网印刷糊剂并施加到结合位置。在所述糊剂干燥之后，这也可以在加热待被结合的部件至钎焊温度的过程中发生，通过在高达 1300℃的温度下熔融和/或烧结而进行所述部件的连接。这些结合或连接在高达 1000℃的温度下是稳定的，并且还是耐高温的。或者，可加工或处理低熔融中间玻璃，如硼硅酸盐玻璃。本发明的玻璃复合材料尤其适用于连接基于改性锆钛酸铅（PZT）的压电陶瓷件，其热膨胀系数约为 $2 \times 10^{-6}K^{-1}$。所述玻璃复合材料粉末可加工形成箔。从所述箔可切下或冲下适当的坯，如带、环、板等，其可用作焊料体，尤其是具有复杂焊点的情况。

本发明的无铅玻璃复合材料可用作用于高温连接应用的玻璃焊料和用于制备具有抗热震性或抗高温变化性的烧结体。最重要的是，它适于钎焊或陶瓷的釉化，例如 PZT 陶瓷，因为它具有低的热膨胀系数为 $1.8 \times 10^{-6}K^{-1}$～$2.4 \times 10^{-6}K^{-1}$。约 630℃～680℃的相对低的烧结起始温度使得其特别适用于焊料。这里强调所述玻璃复合材料是所谓的稳定玻璃焊料，即，所述玻璃相在烧结和/或熔融工艺过程中不会结晶，使得可再次加热焊点并且与结晶焊料对比无需费力即可分离。

实施例

通过混合不同量的硼硅酸盐玻璃粉末和堇青石粉末而制备以下实施例，所述硼硅酸盐玻璃粉末含有（基于氧化物含量以 wt%表示）13.5 wt. % B_2O_3, 4.2 wt. % Na_2O, 2.2 wt. % Al_2O_3 和 78.6 wt. % SiO_2，堇青石粉末的组成（基于氧化物含量以 wt%表示）为 13.8 wt. % MgO, 34.8 wt.

% Al_2O_3，和 51.4 wt. % SiO_2。所述粉末的粒径 d_{50} 为 5 ± 1 μm。

加热所述混合物，通过具有自动图像处理的加热显微镜确定烧结的起始温度。样品在约 1100℃下在 3 小时内烧结至基本无孔的烧结体。测量热膨胀系数 $\alpha_{(20-300)}$和玻璃化转变温度 Tg。示例性的玻璃复合材料和它们的性质记录在下表 1 中。

表 1：本发明的玻璃复合材料及其性质

实施例	1	2	3	4
B_2O_3	6.75	7.7	5.4	7.02
Na_2O	2.1	2.4	1.7	2.2
Al_2O_3	18.53	16.24	21.8	17.88
SiO_2	65.03	66.94	62.3	65.58
K_2O	0.35	0.4	0.28	0.36
MgO	6.89	5.93	8.27	6.61
烧结起始温度	645°C	652°C	663°C	673°C
$\alpha(20\text{-}300)10^{-6}/K$	2.1	2.35	1.85	2.1
Tg	594°C	n.d.*	568°C	621°C

*n.d. = 未确定

尽管以具有低热膨胀系数的无铅玻璃组合物举例说明并描述本发明，并非意图将其限制于所示的细节，因为可不偏离本发明的主旨以任何方式进行各种改变和变化。

无需进一步分析，前述内容将充分揭示了本发明的要点，其它的可通过应用现有的知识容易地将其调整为适于各种应用而不丧失其特征，所述特征从现有技术的观点看清楚地构成了本发明的一般和特定方面的基本特征。

所要求保护内容的是新的并在下面所附的权利要求中限定。