

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C03C 4/16 (2006.01)

C03C 3/118 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710053979.9

[43] 公开日 2007 年 9 月 12 日

[11] 公开号 CN 101033114A

[22] 申请日 2007.2.12

[21] 申请号 200710053979.9

[71] 申请人 洛玻集团洛阳晶纬玻璃纤维有限公司

地址 471009 河南省洛阳市唐宫中路 9 号

[72] 发明人 蓝红军 郭卫 王自强 何沁
郎明 李广宙 杨淑媛 周建新

[74] 专利代理机构 郑州中民专利代理有限公司

代理人 郭中民

权利要求书 1 页 说明书 7 页

[54] 发明名称

低介电常数玻璃

[57] 摘要

本发明公开了一种低介电常数玻璃，所述的玻璃组成及其重量百分比为： SiO_2 48 ~ 58%， Al_2O_3 10 ~ 20%， B_2O_3 20 ~ 30%， TiO_2 0 ~ 5%， CaO 0 ~ 5%， MgO 0 ~ 5%， $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} \leq 0.3\%$ ， F^- 0.01% ~ 1%， V_2O_5 0.01% ~ 0.5%， CeO_2 0 ~ 1.5%。本发明具有更低的介电常数以及介电正切，同时物理膨胀性能增强，抗化学腐蚀也提高，同时具备良好的可生产性以适应工业的连续化生产，降低生产难度，节约能源以获取更大的经济效益。本发明玻璃可以用做通讯电子设备中对低介电常数、低介电正切要求很高的基板材料以及电路板元器件，同时本玻璃适用于拉制玻璃纤维。

1、一种低介电常数玻璃，其特征是：所述的玻璃组成及其重量百分比为： SiO_2 48~58%， Al_2O_3 10~20%， B_2O_3 20~30%， TiO_2 0~5%， CaO 0~5%， MgO 0~5%， $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}\leq 0.3\%$ ， F^- 0.01%~1%， V_2O_5 0.01%~0.5%， CeO_2 0~1.5%。

2、根据权利要求 1 所述的低介电常数玻璃，其特征是：所述玻璃在室温下，频率在 1MHz 的介电常数在 4.1~5.2 之间，介电正切在 $5\sim 10\times 10^{-4}$ 内，在 100~400℃内膨胀系数在 $27\times 10^{-7}\sim 34\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 内。

3、根据权利要求 1 所述的低介电常数玻璃，其特征是：在对玻璃性能提高不明显的情况下，玻璃中可含有最多 3%的 SrO 、 Cr_2O_3 、 BaO 、 ZrO_2 、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 、 ZnO 、 Li_2O 、 Fe_2O_3 或 Cl^- 。

低介电常数玻璃

技术领域

本发明是属于一种低介电常数玻璃，具有优良物理化学性能以及低介电性能的增强玻璃材料。适用于对材料的物理、化学性能以及介电性能有较高要求的电子材料行业，同样适用于玻璃纤维的生产。

背景技术

近年来随着社会信息行业的发展，相关数字化电子设备也随子之迅猛发展，而且越来越向前发展。随着大量电子设备的升级换代，厂家对其使用的电气元件材料有了更高的要求，对其在高集成度、高频率电流下的性能表现有了更高要求，以适应发展的需要。普通玻璃作为电子器件，当通过高频交流时会对电流能量产生损失，增加电子设备的能耗；同时增大电子信号的延迟，成为电子设备走向高频率的最大障碍。该玻璃能满足厂家的要求，适应高集成度、高频率电流环境。目前，应用比较多的低介电常数玻璃为 E 玻璃和 D 玻璃。其中 E 玻璃：化学组成中碱金属氧化物含量为 0-2% 的铝硼硅酸盐玻璃，最早用于电绝缘材料，成为 E 玻璃（Electrical glass）。D 玻璃：美国于上世纪 60 年代为适应高效能电子应用研发出的一种低介电常数玻璃，即 D 玻璃，又称 D556 玻璃。E 玻璃由于介电性能较差，在高度集成的电路中以及高频率的环境下性能表现很差。国内生产的 E 玻璃在室温情况下，频率为 1MHz 的介电常数为 6.6~6.7，介电正切为 $12\sim13\times10^{-4}$ ，已经不适应高集成度和高频率。而 D 玻璃，作为 E 玻璃的改良品，虽然介电性能有所提高，其室温情况下，频率为 1MHz 的介电常数为 4.2，介电正切为 10×10^{-4} ，但是由于熔化性能太差，且易于产生气泡以及不均匀现象，使得后期拉丝性能差，不利于大规模连续生产，市场经济效益差。

发明内容

本发明的目的是提供一种低介电常数玻璃，具有更低的介电常数以及介电正切，同时具备良好的可生产性以适应工业的连续化生产，降低生产难度。

本发明所述的玻璃组成及其重量百分比为：

SiO_2 48~58%,

Al_2O_3 10~20%,

B_2O_3 20~30%,

TiO_2 0~5%,

CaO 0~5%,

MgO 0~5%,

$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}\leq 0.3\%$

F^- 0.01%~1%

V_2O_5 0.01%~0.5%

CeO_2 0~1.5%

本发明中，除了上述成分外，在对玻璃性能提高不明显的情况下，也可以含有最多 3%的 SrO 、 Cr_2O_3 、 BaO 、 ZrO_2 、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 、 ZnO 、 Li_2O 、 Fe_2O_3 、 Cl^- 等。

该成分内玻璃，在室温下，频率在 1MHz 的介电常数在 4.1~5.2 之间，介电正切在 $5\sim 10\times 10^{-4}$ 内，在 100~400℃内膨胀系数在 $27\times 10^{-7}\sim 34\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 内。

在本发明的玻璃组成中， SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 做为玻璃的主要成分，是玻璃网络构架的重要组成，当 SiO_2 高于 58%，不利于熔化澄清，低于 48%，化学稳定性下降，介电常数过大， Al_2O_3 低于 10%，不利于玻璃态的形成，高于

20%, 高温粘度太大。 B_2O_3 低于 20%, 助熔效果减低, 不利于玻璃的熔化, 高于 30%, 化学稳定性变差。

TiO_2 对熔化时的高温粘度起到降低作用, 有利于玻璃的熔化, 高于 5% 则会产生分相。

CaO 、 MgO 能够提高玻璃的化学稳定性, 当 CaO 、 MgO 超过 5% 时, 介电常数以及介电正切都过大。

Na_2O+K_2O 高于 0.3% 介电正切过高, 少量的 Na_2O 和 K_2O 可以起到助熔效果。

F^- 对玻璃起到熔化澄清作用, 为本玻璃成分不可缺少的成分, 对于玻璃的熔化起到重要作用, 降低了熔化温度和熔化时间, 高于 1% 容易导致玻璃化学稳定性变差。

V_2O_5 , 能降低玻璃的表面张力, 改善熔化时的玻璃液的浸润性, 利于玻璃的熔化。同时可以作为澄清剂使用, 起着高温消除玻璃液气泡的作用利于气泡的排除。

CeO_2 用以改善玻璃的澄清效果, 有效减少玻璃中的残余气泡。

本发明玻璃化学性能稳定, 在沸水中浸泡 1 小时后, 其质量损失量低于 0.8%, 有着优良的抗水性能。

本发明玻璃热膨胀系数和 D 玻璃相当, 性能优于 E 玻璃。

本发明的玻璃通过引入 F^- 、 V_2O_5 等助熔剂以及澄清剂, 改善了玻璃的熔化难的情况, 且对玻璃中难排出的气泡得到了很好的解决, 在以配合原料熔制过程中, 在 $1540^{\circ}C$ 保温 4 小时即可以获得熔化澄清良好的玻璃样品, 无

可见气泡，相对 D 玻璃的熔制情况有了非常大的改善。

本发明具有更低的介电常数以及介电正切，同时物理膨胀性能增强，抗化学腐蚀也提高，同时具备良好的可生产性以适应工业的连续化生产，降低生产难度，节约能源以获取更大的经济效益。本发明玻璃可以用做通讯电子设备中对低介电常数、低介电正切要求很高的基板材料以及电路板元器件，同时本玻璃适用于拉制玻璃纤维，以本玻璃成分拉制的玻璃纤维同样适用与高集成度、高频率下的电路板生产，以及利用到低介电常数、低介电正切的特性的以该玻璃制作成的复合材料。

具体实施方式

实施例 1：所述的低介电常数玻璃组成及重量百分比：SiO₂ 54.55% ， Al₂O₃ 14.6% ， B₂O₃ 26.3% ， TiO₂ 1.0% ， CaO 1.0% ， MgO 2.0% ， Na₂O 0.1% ， K₂O 0.1% ， F⁻ 0.2% ， V₂O₅ 0.1% ， CeO₂ 0.05%，上述玻璃的介电常数为 4.1，介电正切×10⁻⁴ 为 6.6，热膨胀系数为 27.8×10⁻⁷ (/°C)，粘度 10³ 泊的温度为 1335°C。

实施例 2：所述的低介电常数玻璃组成及重量百分比：SiO₂ 50.02% ， Al₂O₃ 13.5% ， B₂O₃ 25.7%，TiO₂ 3.0% ， CaO 4.0% ， MgO 3.0% ， Na₂O 0.15%，K₂O 0.15% ， F⁻ 0.3% ， V₂O₅ 0.1% CeO₂ 0.08%，上述玻璃的介电常数 4.1，介电正切×10⁻⁴ 为 9.2，热膨胀系数为 33.2×10⁻⁷ (/°C)，粘度 10³ 泊的温度为 1315°C。

实施例 3：所述的低介电常数玻璃组成及重量百分比：SiO₂ 53.1% ，

Al_2O_3 14.3% , B_2O_3 26.0% , TiO_2 1.5% , CaO 1.5% , MgO 3.0% , Na_2O 0.15% , K_2O 0.15% , F^- 0.1% , V_2O_5 0.1% CeO_2 0.1% , 上述玻璃的介电常数 4.4 , 介电正切 $\times 10^{-4}$ 为 7.9 , 热膨胀系数为 29.2×10^{-7} ($^{\circ}\text{C}$) , 粘度 10^3 泊的温度为 1345°C 。

实施例 4: 所述的低介电常数玻璃组成及重量百分比: SiO_2 48.5% , Al_2O_3 15.5% , B_2O_3 26.8% , TiO_2 2.2% , CaO 3.0% , MgO 3.0% , Na_2O 0.10% , K_2O 0.10% , F^- 0.1% , V_2O_5 0.1% CeO_2 0.5% , 上述玻璃的介电常数 4.8 , 介电正切 $\times 10^{-4}$ 为 9.4 , 热膨胀系数为 33.0×10^{-7} ($^{\circ}\text{C}$) , 粘度 10^3 泊的温度为 1305°C 。

实施例 5: 所述的低介电常数玻璃组成及重量百分比: SiO_2 51.6% , Al_2O_3 13.5% , B_2O_3 24.8% , TiO_2 3.0% , CaO 3.0% , MgO 3.0% , Na_2O 0.15% , K_2O 0.15% , F^- 0.2% , V_2O_5 0.2% CeO_2 0.4% , 上述玻璃的介电常数 4.6 , 介电正切 $\times 10^{-4}$ 为 8.1 , 热膨胀系数为 31.6×10^{-7} ($^{\circ}\text{C}$) , 粘度 10^3 泊的温度为 1308°C 。

实施例 6: 所述的低介电常数玻璃组成及重量百分比: SiO_2 49.5% , Al_2O_3 13.5% , B_2O_3 26.1% , TiO_2 3.0% , CaO 4.0% , MgO 3.0% , Na_2O 0.10% , K_2O 0.10% , F^- 0.2% , V_2O_5 0.1% CeO_2 0.7% , 上述玻璃的介电常数 4.7 , 介电正切 $\times 10^{-4}$ 为 8.9 , 热膨胀系数为 33.2×10^{-7} ($^{\circ}\text{C}$) , 粘度 10^3 泊的温度为 1316°C 。

本发明的上述实施例与 E 玻璃、D 玻璃对比数据如下表所示：

成分（重量%）	D	E	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6
SiO ₂	73.0	54.6	54.55	50.02	53.1	48.5	51.6	49.5
Al ₂ O ₃	1.0	14.6	14.6	13.5	14.3	15.5	13.5	13.5
B ₂ O ₃	22.0	8	26.3	25.7	26.0	26.8	24.8	26.1
TiO ₂	0	0.2	1.0	3.0	1.5	2.2	3.0	3.0
CaO	0.6	16	1.0	4.0	1.5	3.0	3.0	4.0
MgO	0.5	4.6	2.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
Na ₂ O	1.2	≤1	0.1	0.15	0.15	0.10	0.15	0.10
K ₂ O	1.1	≤1	0.1	0.15	0.15	0.10	0.15	0.10
F ⁻	0	0~1	0.2	0.3	0.1	0.1	0.2	0.2
V ₂ O ₅	0	0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1
CeO ₂	0	0	0.05	0.08	0.1	0.5	0.4	0.7
介电常数	4.2	6.6	4.1	4.6	4.4	4.8	4.6	4.7
介电正切×10 ⁻⁴	10.0	13.0	6.6	9.2	7.9	9.4	8.1	8.9
热膨胀系数 ×10 ⁻⁷ （/℃）	32.0	55.0	27.8	33.2	29.2	33.0	31.6	33.2
粘度 10 ³ 泊的温度 （℃）	1410	1300	1335	1315	1345	1305	1308	1316

通过上表的数据分析，本发明所列实施例在频率为 1MHz 条件下，介电常数为 4.1-4.8，介电正切为 $(6.6-9.2) \times 10^{-4}$ 与 D 玻璃相当，粘度 10^3 泊时的温度为 1305℃-1345℃，而 D 玻璃为 1410℃，对比发现本发明玻璃的拉丝温度明显优于 D 玻璃。E 玻璃的介电常数为 6.6，介电正切为 13×10^{-4} 介电性能较差，难以适应高集成度和高频率电子产品的需要。