



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116547803 A

(43) 申请公布日 2023. 08. 04

(21) 申请号 202180077208.1

(22) 申请日 2021.11.09

(30) 优先权数据

63/114,122 2020.11.16 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.05.16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2021/058613 2021.11.09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/103749 EN 2022.05.19

(71) 申请人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 金榛洙 D·W·小莱弗斯克

李艾泽 H·N·万斯雷斯

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

专利代理师 郭辉 乐洪咏

(51) Int.Cl.

H01L 23/538 (2006.01)

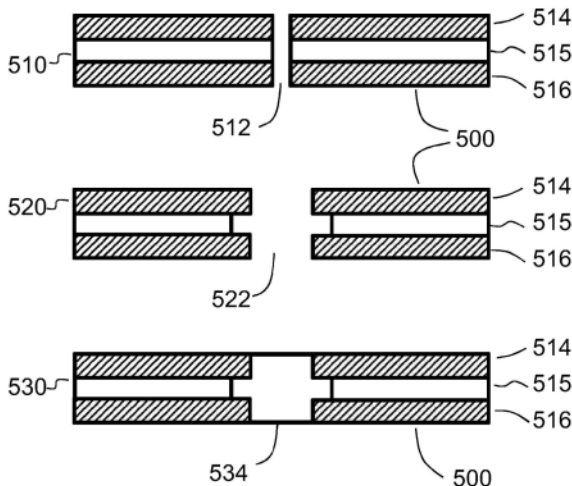
权利要求书3页 说明书19页 附图16页

(54) 发明名称

具有玻璃通孔的3D中介层-增加铜和玻璃表面之间粘附性的方法及其制品

(57) 摘要

在一些实施方式中,一种方法包括使用激光形成穿过层压玻璃结构的导孔或损伤轨迹。该层压玻璃结构包括第一层和与第一层相邻的第二层。第一层由第一玻璃组合物形成。第二层由不同于第一玻璃组合物的第二玻璃组合物形成。在形成导孔之后,将层压玻璃结构暴露于以第一蚀刻速率蚀刻第一玻璃组合物和以第二蚀刻速率蚀刻第二玻璃组合物的蚀刻条件,以形成蚀刻孔,其中第一蚀刻速率不同于第二蚀刻速率。



1. 一种方法,其包括:

使用激光形成穿过层压玻璃结构的导孔或损伤轨迹,所述层压玻璃结构包括第一层和与第一层相邻的第二层;

其中:

所述第一层由第一玻璃组合物形成;

所述第二层由不同于第一玻璃组合物的第二玻璃组合物形成;以及

在形成导孔之后,将所述层压玻璃结构暴露于以第一蚀刻速率蚀刻第一玻璃组合物和以第二蚀刻速率蚀刻第二玻璃组合物的蚀刻条件,以形成蚀刻孔,其中第一蚀刻速率不同于第二蚀刻速率。

2. 如权利要求1所述的方法,其中:

所述玻璃层压结构还包括与第二层相邻与第一层相对的第三层;

所述第三层由不同于第二玻璃组合物的第三玻璃组合物形成;

当暴露于所述蚀刻条件时,第三玻璃组合物具有第三蚀刻速率;以及

所述第三蚀刻速率不同于第二蚀刻速率。

3. 如权利要求2所述的方法,其中所述第三玻璃组合物与第一玻璃组合物相同,并且第一蚀刻速率与第三蚀刻速率相同。

4. 如权利要求2所述的方法,其中,所述第三玻璃组合物不同于第一玻璃组合物,并且第三蚀刻速率不同于第一蚀刻速率。

5. 如权利要求2所述的方法,其中:

所述玻璃层压结构还包括与第三层相邻与第二层相对的第四层;

所述第四层由不同于第三玻璃组合物的第四玻璃组合物形成;

当暴露于所述蚀刻条件时,所述第四玻璃组合物具有第四蚀刻速率;并且

所述第四蚀刻速率不同于第三蚀刻速率。

6. 如权利要求1至5中任一项所述的方法,其中所述蚀刻孔在第一层中具有第一横向尺寸,在第二层中具有第二横向尺寸,并且其中第一横向尺寸不同于第二横向尺寸。

7. 如权利要求6所述的方法,其中:

将所述层压玻璃结构暴露于所述蚀刻条件形成进一步具有在第三层中的第三横向尺寸的蚀刻孔,其中第三横向尺寸不同于第二横向尺寸。

8. 如权利要求7所述的方法,其中,所述第三横向尺寸与第一横向尺寸相同。

9. 如权利要求7所述的方法,其中,所述第三横向尺寸不同于第一横向尺寸。

10. 如权利要求7所述的方法,其中将所述层压玻璃结构暴露于所述蚀刻条件形成进一步具有在第四层中的第四横向尺寸的蚀刻孔,其中所述第四横向尺寸不同于第三横向尺寸。

11. 如权利要求1至10中任一项所述的方法,其中,所述第一蚀刻速率与第二蚀刻速率之间的差为第一蚀刻速率的至少5%或更多。

12. 如权利要求11所述的方法,其中,所述第一蚀刻速率与第二蚀刻速率之间的差为第一蚀刻速率的至少10%或更多。

13. 如权利要求12所述的方法,其中,所述第一蚀刻速率与第二蚀刻速率之间的差为第一蚀刻速率的至少30%或更多。

14. 如权利要求1至13中任一项所述的方法,其中所述第一蚀刻速率大于第二蚀刻速率。

15. 如权利要求14所述的方法,其中所述蚀刻孔具有包括沙漏形的形态。

16. 如权利要求1至13中任一项所述的方法,其中所述第一蚀刻速率小于第二蚀刻速率。

17. 如权利要求16所述的方法,其中,所述蚀刻孔具有包括圆柱形或者第一层和第三层的横向尺寸小于第二层的横向尺寸的形状的形态。

18. 如权利要求16所述的方法,其中:

所述第一层具有外表面以及所述第三层具有外表面;并且

所述第一蚀刻速率小于第二蚀刻速率。

19. 如权利要求18所述的方法,其还包括在将所述层压玻璃结构暴露于蚀刻条件之前,在第一层的外表面和/或第三层的外表面形成掩模。

20. 如权利要求19所述的方法,其中所述形成包括用物理掩模覆盖所述外表面。

21. 如权利要求20所述的方法,其中所述物理掩模是耐酸材料。

22. 如权利要求21所述的方法,其中所述耐酸材料是耐酸层压涂层。

23. 如权利要求22所述的方法,其中所述耐酸层压涂层是耐酸带材。

24. 如权利要求21所述的方法,其中所述耐酸材料是耐酸沉积涂层。

25. 如权利要求24所述的方法,其中所述耐酸沉积涂层是氧氮化铬。

26. 如权利要求20所述的方法,其中所述物理掩模具有多个孔。

27. 如权利要求26所述的方法,其中所述形成包括在所述外表面上印刷或沉积掩模材料。

28. 如权利要求6所述的方法,其中,所述第一横向尺寸和第二横向尺寸之间的差是第一横向尺寸的至少5%或更多。

29. 如权利要求28所述的方法,其中,所述第一横向尺寸和第二横向尺寸之间的差是第一横向尺寸的至少10%或更多。

30. 如权利要求28至29中任一项所述的方法,其中所述第一横向尺寸大于第二横向尺寸。

31. 如权利要求28至29中任一项所述的方法,其中所述第一横向尺寸小于第二横向尺寸。

32. 如权利要求1至31中任一项所述的方法,其还包括用导电材料填充蚀刻孔。

33. 如权利要求1至32中任一项所述的方法,其中所述层压玻璃结构是熔合拉制的。

34. 如权利要求1至33中任一项所述的方法,其还包括使用激光形成穿过层压玻璃结构的损伤轨迹。

35. 如权利要求1至34中任一项所述的方法,其中所述层压玻璃结构中的至少一层是由不可光致加工的玻璃组合物形成的。

36. 如权利要求35所述的方法,其中所述层压玻璃结构中的每一层是由不可光致加工的玻璃组合物形成的。

37. 一种装置,其包括:

层压玻璃结构,其包括:

第一层；

与第一层相邻的第二层；

与第二层相邻与第一层相对的第三层；

其中：

所述第一层由第一玻璃组合物形成；

所述第二层由不同于第一玻璃组合物的第二玻璃组合物形成；

所述第三层由第一玻璃组合物形成；以及

穿过层压玻璃结构的孔在第一层中具有第一横向尺寸，在第二层中具有第二横向尺寸，在第三层中具有第三横向尺寸。

38. 如权利要求37所述的装置，其中，所述第一横向尺寸比第二横向尺寸小至少5%或更多，并且第三横向尺寸比第二横向尺寸小至少5%或更多。

39. 如权利要求37所述的装置，其中，所述第二横向尺寸比第一横向尺寸大至少5%或更多，并且第二横向尺寸比第三横向尺寸大至少5%或更多。

40. 如权利要求38和39所述的装置，其中，所述孔具有包括所述第一层和第三层的横向尺寸小于第二层的横向尺寸的形状的形态。

41. 如权利要求37所述的装置，其中，所述第一横向尺寸比第二横向尺寸大至少5%或更多，并且第三横向尺寸比第二横向尺寸大至少5%或更多。

42. 如权利要求37所述的装置，其中，所述第二横向尺寸比第一横向尺寸小至少5%或更多，并且所述第二横向尺寸比第三横向尺寸小至少5%或更多。

43. 如权利要求41和42所述的装置，其中所述孔具有包括沙漏形的形态。

44. 如权利要求37所述的装置，其中，所述第一横向尺寸约等于第二横向尺寸，并且第三横向尺寸约等于第二横向尺寸。

45. 如权利要求37所述的装置，其中，所述第二横向尺寸约等于第一横向尺寸，并且第二横向尺寸约等于第三横向尺寸。

46. 如权利要求44和45所述的装置，其中所述孔具有包括圆柱形的形态。

47. 如权利要求37至46中任一项所述的装置，其中，所述孔是刻蚀孔。

48. 如权利要求32和47中任一项所述的装置，其中，所述孔填充了导电材料。

49. 如权利要求32至48中任一项所述的装置，其中所述层压玻璃结构中的至少一层是由不可光致加工的玻璃组合物形成的。

50. 如权利要求32至48中任一项所述的装置，其中，所述第一玻璃组合物与第二玻璃组合物是不可光致加工的。

## 具有玻璃通孔的3D中介层-增加铜和玻璃表面之间粘附性的方法及其制品

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请根据35 U.S.C. §119要求2020年11月16日提交的序列号为63/114,122的美国临时申请的优先权权益,本文以该申请的内容为基础并通过引用将其全文纳入本文。

### 技术领域

[0003] 本说明书涉及具有新几何形状的通孔和/或改善的对铜的粘附性的玻璃表面和制品。

### 背景技术

[0004] 具有穿过封装通孔(through package via,TPV)互连件(interconnect)的3D中介层(interposer)是高带宽装置的重要技术,该互连件一侧连接逻辑装置,另一侧连接存储器。具有通孔的玻璃和玻璃陶瓷基材对于许多应用是理想的,包括用在中介层中用作电接口、射频滤波器和射频开关。目前选择的基材是聚合物或硅。聚合物中介层的尺寸稳定性较差,而硅晶圆价格昂贵并且由于半导体性质而导致介电损耗高。因此,由于玻璃的低介电常数、热稳定性和低成本,有使用玻璃作为优良基材材料的趋势。目前制造玻璃通孔的挑战是加工时间长和通孔的纵横比有限。玻璃通孔可以由导电金属(例如铜)完全或共形地填充,以提供电通路。然而,玻璃的化学惰性和低固有粗糙度造成了和铜与通孔内玻璃壁的粘附性有关的问题。铜和玻璃之间缺乏粘附可能会导致可靠性问题,如开裂、分层和低抗拔强度。

[0005] 因此,需要一种具有改进的可靠性的带有导电金属的TGV结构。还需要以高效的方式制造具有通孔的玻璃基材,并对通孔几何形状和纵横比进行更高级别的控制。

### 发明内容

[0006] 康宁已经开发了贯穿玻璃通孔(TGV)加工技术,以在玻璃基材上形成通孔或盲孔。该技术可以在由快速蚀刻包覆(clad)与慢速蚀刻芯体(core)构成的层压玻璃和由慢速蚀刻包覆与快速蚀刻芯体构成的层压玻璃中产生TGV。本公开提供了与单一玻璃组合物相比在更短的时间内由层压玻璃基材制备玻璃通孔的方法,其中该玻璃通孔具有独特且改进的形状。本公开提供了制造具有保持金属安全填充在通孔内的几何形状的玻璃通孔的方法。

[0007] 在第1方面,一种方法包括使用激光形成穿过层压玻璃结构的导孔(pilot hole)或损伤轨迹(damage track)。该层压玻璃结构包括第一层和与第一层相邻的第二层。第一层由第一玻璃组合物形成。第二层由不同于第一玻璃组合物的第二玻璃组合物形成。在形成导孔之后,将层压玻璃结构暴露于以第一蚀刻速率蚀刻第一玻璃组合物和以第二蚀刻速率蚀刻第二玻璃组合物的蚀刻条件,以形成蚀刻孔,其中第一蚀刻速率不同于第二蚀刻速度。

[0008] 在第2方面,对于第1方面的方法,玻璃层压结构还包括与第二层相邻与第一层相

对的第三层。该第三层由不同于所述第二玻璃组合物的第三玻璃组合物形成。当暴露于蚀刻条件时,第三玻璃组合物具有第三蚀刻速率。第三蚀刻速率不同于第二蚀刻速率。

[0009] 在第3方面,对于第2方面的方法,第三玻璃组合物与第一玻璃组合物相同,并且第一蚀刻速率与第三蚀刻速率相同。

[0010] 在第4方面,对于第2方面的方法,第三玻璃组合物不同于第一玻璃组合物,并且第三蚀刻速率不同于第一蚀刻速率。

[0011] 在第5方面,对于第2方面的方法,所述玻璃层压结构还包括与第三层相邻与第二层相对的第四层;第四层由不同于第三玻璃组合物的第四玻璃组合物形成;第四玻璃组合物在暴露于蚀刻条件下时具有第四刻蚀速率;第四刻蚀速率不同于第三刻蚀速率。

[0012] 在第6方面,对于第1至第5方面中任一方面的方法,蚀刻孔在第一层中具有第一横向尺寸,在第二层中具有第二横向尺寸,并且其中第一横向尺寸不同于第二横向尺寸。

[0013] 在第7方面,对于第6方面的方法,将层压玻璃结构暴露于蚀刻条件形成在第三层中进一步具有第三横向尺寸的蚀刻孔,其中第三横向尺寸不同于第二横向尺寸。

[0014] 在第8方面,对于第7方面的方法,第三横向尺寸与第一横向尺寸相同。

[0015] 在第9方面,对于第7方面的方法,第三横向尺寸与第一横向尺寸不同。

[0016] 在第10方面中,对于第7方面的方法,将层压玻璃结构暴露于蚀刻条件形成在第四层中进一步具有第四横向尺寸的蚀刻孔,其中第四横向尺寸不同于第三横向尺寸。

[0017] 在第11方面,对于第1至第10方面中任一方面的方法,第一蚀刻速率与第二蚀刻速率之间的差为第一刻蚀速率的至少5%或更多。

[0018] 在第12方面,对于第1至第11方面中任一方面的方法,第一蚀刻速率与第二蚀刻速率之间的差为第一刻蚀速率的至少10%或更多。

[0019] 在第13方面,对于第12方面的方法,第一蚀刻速率与第二蚀刻速率之间的差为第一刻蚀速率的至少30%或更多。

[0020] 在第14方面,对于第1至第13方面中任一方面的方法,第一蚀刻速率大于第二蚀刻速率。

[0021] 在第15方面,对于第14方面的方法,蚀刻孔具有包括沙漏形的形态。

[0022] 在第16方面,对于第1至第13方面中任一方面的方法,第一蚀刻速率小于第二蚀刻速率。

[0023] 在第17方面,对于第16方面的方法,蚀刻孔具有包括圆柱形或者第一层和第三层的横向尺寸小于第二层的横向尺寸的形状的形态。

[0024] 在第18方面,对于第16方面的方法,第一层具有外表面和第三层具有外表面;以及第一蚀刻速率小于第二蚀刻速率。

[0025] 在第19方面,对于第18方面的方法,在将所述层压玻璃结构暴露于蚀刻条件之前,在第一层的外表面和/或第三层的外表面形成掩模(mask)。

[0026] 在第20方面,对于第19方面的方法,掩模形成是用物理掩模覆盖所述外表面。

[0027] 在第21方面,对于第20方面的方法,物理掩模是耐酸材料。

[0028] 在第22方面,对于第21方面的方法,耐酸材料是耐酸层压涂层。

[0029] 在第23方面,对于第22方面的方法,耐酸层压涂层是耐酸带材。

[0030] 在第24方面,对于第21方面的方法,耐酸材料是耐酸沉积涂层。

- [0031] 在第25方面,对于第24方面的方法,耐酸沉积涂层是氧氮化铬。
- [0032] 在第26方面,对于第20方面的方法,物理掩模具有多孔。
- [0033] 在第27方面,对于第26方面的方法,物理掩模被印刷或沉积在外表面上。
- [0034] 在第28方面,对于第6方面的方法,第一横向尺寸和第二横向尺寸之间的差是第一横向尺寸的至少5%或更多。
- [0035] 在第29方面,对于第28方面的方法,第一横向尺寸和第二横向尺寸之间的差是第一横向尺寸的至少10%或更多。
- [0036] 在第30方面,对于第28至第29方面中任一方面的方法,第一横向尺寸大于第二横向尺寸。
- [0037] 在第31方面,对于第28至第29方面中任一方面的方法,第一横向尺寸小于第二横向尺寸。
- [0038] 在第32方面,对于第1至第32方面中任一方面的方法,该方法进一步包括用导电材料填充蚀刻孔。
- [0039] 在第33方面,对于第1至第32方面中任一方面的方法,层压玻璃结构是熔合拉制(fusion draw)的。
- [0040] 在第34方面,对于第1至第33方面中任一方面的方法,该方法进一步包括使用激光形成穿过层压玻璃结构的损伤轨迹。
- [0041] 在第35方面,对于第1至第34方面中任一方面的方法,层压玻璃结构中的至少一层是由不可光致加工(not photo-machinable)的玻璃组合物形成的。
- [0042] 在第36方面,对于第35方面的方法,层压玻璃结构中的每一层是由不可光致加工的玻璃组合物形成的。
- [0043] 在第37方面,一种装置包括:层压玻璃结构,其包括:第一层;与第一层相邻的第二层;与第二层相邻与第一层相对的第三层;其中:第一层由第一玻璃组合物形成;第二层由不同于第一玻璃组合物的第二玻璃组合物形成;第三层由第一玻璃组合物形成;以及穿过层压玻璃结构的孔在第一层中具有第一横向尺寸,在第二层中具有第二横向尺寸,在第三层中具有第三横向尺寸。
- [0044] 在第38方面,对于第37方面的装置,其中,第一横向尺寸比第二横向尺寸小至少5%或更多,并且第三横向尺寸比第二横向尺寸小至少5%或更多。
- [0045] 在第39方面,对于第37方面的装置,第二横向尺寸比第一横向尺寸大至少5%或更多,并且第二横向尺寸比第三横向尺寸大至少5%或更多。
- [0046] 在第40方面,对于第38至第39方面的装置,孔具有包括第一层和第三层的横向尺寸小于第二层的横向尺寸的形状的形态。
- [0047] 在第41方面,对于第37方面的装置,第一横向尺寸比第二横向尺寸大至少5%或更多,并且第三横向尺寸比第二横向尺度大至少5%或更多。
- [0048] 在第42方面,对于第37方面的装置,其中第二横向尺寸比第一横向尺寸小至少5%或更多,并且第二横向尺寸比第三横向尺寸小至少5%或更多。
- [0049] 在第43方面,对于第41至第42方面的装置,孔具有包括沙漏形的形态。
- [0050] 在第44方面,对于第37方面的装置,第一横向尺寸约等于第二横向尺寸,并且第三横向尺寸约等于第二横向尺寸。

- [0051] 在第45方面,对于第37方面的装置,第二横向尺寸约等于第一横向尺寸,并且第二横向尺寸约等于第三横向尺寸。
- [0052] 在第46方面,对于第44至第45方面的装置,孔具有包括圆柱形的形态。
- [0053] 在第47方面,对于第37至第46方面的装置,孔是蚀刻孔。
- [0054] 在第48方面,对于第32至第47方面中任一方面的装置,孔填充有导电材料。
- [0055] 在第49方面,对于第32至第48方面中任一方面的装置,层压玻璃结构中的至少一层是由不可光致加工的玻璃组合物形成的。
- [0056] 在第50方面,对于第32至48方面中任一方面的装置,第一玻璃组合物和第二玻璃组合物是不可光致加工的。
- [0057] 附图简要说明
- [0058] 图1示出了具有三层的层压玻璃结构100的截面图。
- [0059] 图2示出了一种层压熔合控制装置。
- [0060] 图3描绘了在单层玻璃结构中蚀刻和填充通孔的方法。
- [0061] 图4描绘了在两层玻璃层压结构中蚀刻和填充通孔的方法,其中两层具有不同的蚀刻速率。
- [0062] 图5描绘了在三层玻璃层压结构中蚀刻和填充通孔的方法,其中第二层或芯体层具有比第一层和第三层或包覆层更快的蚀刻速率。
- [0063] 图6描绘了在三层玻璃层压结构中蚀刻和填充通孔的方法,其中第二层或芯体层具有比第一层和第三层或包覆层更慢的蚀刻速率。
- [0064] 图7描绘了在五层玻璃层压结构中蚀刻和填充通孔的方法,其中五层中的每一层具有不同的蚀刻速率,并且所得通孔是锥形的。
- [0065] 图8描绘了在五层玻璃层压结构中蚀刻和填充通孔的方法,其中五层具有不同的蚀刻速率。
- [0066] 图9描绘了在五层玻璃层压结构中蚀刻和填充通孔的方法,其中五层中的每一层具有不同于相邻层的蚀刻速率,并且所得通孔具有收缩的腰部(pinched waist)。
- [0067] 与图5相似,图10描绘了在三层玻璃层压结构中蚀刻和填充通孔的方法,其中第二层或芯体层具有比第一层和第三层或包覆层更快的蚀刻速率。图10进一步描绘了这些层不一定具有相同的厚度。
- [0068] 图11示出了在层压玻璃中所形成的通孔的入口和出口的俯视图和3D视图光学显微镜图像。
- [0069] 图12示出了层压玻璃中形成的通孔的荧光共聚焦显微镜图像的截面图和3D图。
- [0070] 图13示出了在单组成玻璃中通过蚀刻形成通孔的典型情况及其由于扩散而造成的形状/纵横比限制。
- [0071] 图14示出了在层压玻璃中形成通孔,已被激光损伤并被蚀刻的该层压玻璃具有导致 $E1/E2 \leq 1$ 的蚀刻速率比的玻璃组合物。
- [0072] 图15示出了在1mm厚的层压玻璃中的通孔。
- [0073] 图16示出了在单组成(single-component)层压玻璃和多组成(multi-component)层压玻璃中形成的通孔。
- [0074] 图17示出了在需要掩模的层压玻璃中产生通孔的工艺步骤。



[0075] 图18示出了根据本文所示和描述的一个或多个实施方式的玻璃基材的截面图。

[0076] 图19示出了根据本文所示和描述的一个或多个实施方式,图11的玻璃基材通过掩模选择性地暴露于蚀刻剂以在包覆层中形成空腔的截面图。

### 具体实施方式

[0077] 玻璃(包括玻璃陶瓷)基材(或玻璃层压结构)中的通孔通常需要通过导电金属(如铜)完全或共形地填充,以提供电通路。铜是一种特别理想的导电金属。在一些实施方式中,使用无电沉积或无电沉积随后进行电镀来沉积铜。无电沉积通常涉及催化剂的使用,如Pd。对于这种类型的铜在玻璃上的无电沉积,铜通常不会与玻璃形成化学键,而是依靠机械连锁(mechanical interlocking)和/或表面粗糙度进行粘附。更一般地,由于玻璃材料的化学惰性和低固有粗糙度,诸如铜的导电金属通常不能很好地粘附到玻璃上。

[0078] 这种粘附的缺乏可能导致低抗拔强度,以及失效机制,例如铜从通孔中掉出,或者当具有铜通孔的基材经历热循环时由于CTE差异而导致的铜脱出(copper pistoning)。本文描述了减轻由缺乏粘附性引起的一些问题的方法。

[0079] 本文描述了使用层压玻璃制造TGV的方法。一种方法将具有高蚀刻速率的芯体材料和具有低蚀刻速率的包覆材料组合。这种设计使该产品具有耐久的表层,能够抵抗化学(风化)和机械侵蚀,从而在制造过程中存活并延长产品寿命,同时,较不耐久的芯体材料能够实现更快的蚀刻速率,并可以显著缩短工艺时间。此外,由于芯体和包覆层之间的蚀刻速率不同,与类似组合物的单组成玻璃相比,可以在层压玻璃中形成更高纵横比的通孔。

[0080] 另一种方法将具有低蚀刻速率的芯体材料和具有高蚀刻速率的包覆材料组合。该方法采用被施加到较不耐久的包覆层的物理图案化掩模。物理掩模将允许保护包覆层,同时在图案化区域中可以发生穿过层压结构厚度的扩散。当在具有比芯体玻璃更不耐久的包覆层玻璃的层压板中形成TGV时,可以使用物理掩模。此外,这种掩模方法允许在TGV周围或附近形成凹穴(pocket)。物理掩模可以是层压形式的耐酸材料,例如薄膜或带材。耐酸材料应由不会与酸(包括HCl、HNO<sub>3</sub>、稀H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和HF)发生化学反应的材料制成,并且不会因轻微的温度和环境变化而发生物理变化。带材和薄膜可以适当地是耐酸的有机聚合物材料,例如聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯、聚丁二酸丁二醇酯(PBS)或聚四氟乙烯(PTFE)。含有酯(-COOC-)、酰胺(-NH-CO-)、酰亚胺(-N=CO-)键的聚合物在酸中具有反应性(分解),可能不适合用作耐酸掩模。基于玻璃和聚合物(耐酸)材料之间的CTE不匹配,温度升高会在玻璃和掩模之间引入张力,并导致物理掩模的分层。层压聚合物耐酸材料可以以薄膜或带材的形式使用。物理掩模可以是耐酸的耐酸沉积涂层。沉积涂层的例子包括氧氮化铬(CrON)、钽、镍(合金)和硅有机树脂。或者,沉积的涂层可以是如上所述的聚合物涂层,其中涂层通过喷墨打印机或丝网印刷机以油墨的形式沉积。物理掩模将在酸蚀刻(工作)温度范围之外的温度下进行去除或分层,并且将在蚀刻完成后去除。

[0081] 通过这些方法生产的产品由含有TGV的层压玻璃组成。TGV可以由不同的形态组成,包括圆柱和沙漏。TGV的顶部和底部直径可以小于腰部直径。玻璃产品可以保留保护性包覆,或者如果在蚀刻过程中去除了所有包覆,则可以是单组成的。

[0082] 定义

[0083] 如本文所用,术语“液相线温度”是指玻璃组合物中发生脱玻化

(devitrification)的最高温度。

[0084] 如本文所用,术语“CTE”是指在约20°C至约300°C的温度范围内玻璃组合物的平均热膨胀系数。

[0085] 术语“基本上不存在”,当用于描述玻璃组合物中不存在特定氧化物组分时,意味着该组分在玻璃组合物中的存在量小于1mol.%。

[0086] 如本文所用,术语“玻璃层压结构”是指具有熔合在一起(例如通过熔合控制方法)的多个不同层的特定类型的玻璃基材。

[0087] 如果本文中列出包含上限值和下限值的数值范围,则除非在特定情形下另外指出,否则该范围旨在包括范围的端点以及该范围之内所有整数和分数。权利要求的范围并不限于定义范围时所列举的具体值。另外,当量、浓度或其他数值或参数以范围、一个或多个优选范围或优选上限值和优选下限值的列表的形式给出时,这应当被理解为明确公开了由任何范围上限或优选值与任何范围下限或优选值的任何配对形成的所有范围,而无论这些配对是否被单独公开。最后,当使用术语“约”来描述值或范围的端点时,应理解本公开包括所提及的具体值或者端点。无论范围的数值或端点是否使用“约”列举,范围的数值或端点旨在包括两种实施方式:一种用“约”修饰,另一种未用“约”修饰。

[0088] 如本文所用,术语“约”指量、尺寸、配方、参数和其他量和特征不是精确的且无需精确的,而是可以根据需要近似和/或更大或者更小,反映公差、换算系数、四舍五入、测量误差等,以及本领域技术人员所知的其他因素。

[0089] 如本文所用,术语“或”是包括性的;更具体来说,短语“A或B”意为“A、B或者既有A又有B”。排他性的“或”在本文中例如通过术语如“A或B之一”和“A或B中的一”来表示。

[0090] 描述元素或的组分不定冠词“一”和“一个/种”意为存在这些元素或组分中的一个/种或至少一个/种。虽然这些冠词常规用于表示所修饰的名词是单数名词,但是如本文所使用的,冠词“一”和“一个/种”还包括复数形式,在特定情况中另有说明的除外。类似地,如本文所用,定冠词“所述/该”还表示所修饰的名词可以为单数或复数形式,同样地,在特定情况中另有说明的除外。

[0091] 对于本文中描述为玻璃结构的组成的玻璃组合物,除非另有说明,否则玻璃组合物的组成组分(例如SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>O等)的浓度基于氧化物以摩尔百分比(mol.%)表示。本文公开的玻璃组合物具有液相线粘度,该液相线粘度使得其适用于熔合控制方法,尤其适用于在熔合层压方法中作为玻璃包覆组合物或玻璃芯体组合物。如本文所用,否则术语“玻璃”和“玻璃组合物”包括玻璃材料和玻璃陶瓷材料,如这两类材料通常被理解的那样。同样,术语“玻璃结构”应理解为包含玻璃、玻璃陶瓷或两者的结构。

[0092] 层压玻璃结构和熔合控制

[0093] 在一些实施方式中,利用层压玻璃结构的性质来控制穿过层压玻璃结构的蚀刻孔的形状。“层压玻璃结构”是指将两片或多片玻璃层压在一起形成堆叠体。现在描述一种制造层压玻璃结构的方法。可以使用任何合适的方法。

[0094] 图1示出了具有三层的层压玻璃结构100的截面图,即芯体层102、第一包覆层104a和第二包覆层104b。层压玻璃结构100通常包括由芯体玻璃组合物形成的芯体层102。芯体层102可以介于例如第一包覆层104a和第二包覆层104b的一对包覆层之间。第一包覆层104a和第二包覆层104b可以分别由第一包覆玻璃组合物和第二覆盖玻璃组合物形成。在一

些实施方式中,第一包覆玻璃组合物和第二包覆玻璃组合物可以是相同的材料。在其他实施方式中,第一包覆玻璃组合物和第二包覆玻璃组合物可以是不同的材料。在一些实施方式中,第一包覆层104a、芯体层102和第二包覆层104b对应于第一、第二和第三玻璃层。

[0095] 图1示出了具有第一表面103a和与第一表面103b相对的第二表面103b的芯体层102。第一包覆层104a直接熔合到芯体层102的第一表面103a,第二包覆层104b直接熔合到芯体层102的第二表面103b。在芯体层102和包覆层104a、104b之间没有设置任何额外材料(例如粘合剂、聚合物层、涂层等)的情况下,玻璃包覆层104a、104b被熔合至芯体层102。因此,芯体层102的第一表面103a与第一包覆层104a直接相邻,并且芯体层102第二表面103b与第二包覆层104b直接相邻。在一些实施方式中,芯体层102和玻璃包覆层104a、104b通过熔合层压方法形成。扩散层(未示出)可以在芯体层102和包覆层104a之间形成,或者在芯体层102和包覆层104b之间形成,或两者都形成。

[0096] 在一些实施方式中,本文所述的玻璃结构100的包覆层104a、104b可以由具有平均包覆层热膨胀系数CTE包覆的第一玻璃组合物形成,并且芯体层102可以由具有热膨胀平均系数CTE芯体的第二不同玻璃组合物形成。在一些实施方式中,包覆层104a、104b的玻璃组合物可以具有至少20千泊的液相线粘度。在一些实施方式中,芯体层102和包覆层104a、104b的玻璃组合物可以具有小于250千泊的液相线粘度。

[0097] 具体地,根据本文的一些实施方式的玻璃结构100可以通过熔合层压方法形成,例如在美国专利第4214886号中描述的方法,其通过引用纳入本文。参考图2,通过示例和进一步说明的方式,用于形成层压玻璃制品的层压熔合拉制设备200可以包括位于在下槽(isopipe)204上方的上槽202。上槽202可以包括凹槽(trough)210,熔融包覆组合物206可以从熔化器(未示出)进料到凹槽210中。类似地,下槽204可以包括凹槽212,熔融玻璃芯体组合物208可以从熔化器(未示出)进料到凹槽212中。在本文所述的实施方式中,熔融玻璃芯体组合物208具有适当高的液相线粘度以在下槽204上方流动。

[0098] 当熔融的玻璃芯体组合物208填满凹槽212时,其溢出凹槽212并在下槽204的外成形表面216、218上流动。下槽204的外成形表面216、218在根尖220处会聚。因此,在外成形表面216、218上流动的熔融芯体组合物208在下槽204的根尖220处重新结合,从而形成层压玻璃结构的芯体层102。

[0099] 同时,熔融组合物206从上槽202中形成的凹槽210溢出,并在上槽202的外成形表面222、224上流动。熔融组合物206具有在上槽202上流动的较低液相线粘度的要求,并且当以玻璃形式存在时,其具有等于或小于玻璃芯体组合物208的CTE。熔融包覆组合物206由上槽202向外偏转,使得熔融包覆组合物206围绕下槽204流动,并接触在下槽的外成形表面216、218上流动的熔融芯体组合物208,熔合为熔融芯体组合物和形成包围芯体层102的包覆层104a、104b。

[0100] 在这样形成的层压片材中,包覆厚度可以明显薄于芯体厚度,使得包覆压缩而芯体拉伸。但是,由于CTE的差异低,所以芯体中的拉伸应力的数量级将非常低(例如,在10MPa或更低的层次上),这使得生产出由于其低水平芯体拉伸而相对容易切断拉制的层压片材。因此,可以从熔合拉制设备中拉制的层压结构切割片材。在切割片材之后,切割的产品然后可以经过适当的UV光处理,这将在下文关于加工玻璃结构100的方法的内容中描述。

[0101] 作为说明性实施方式,本文中参考图1和图2描述的以及美国专利号4,214,886中

的通过熔合层压形成玻璃结构的方法可用于制备玻璃结构100,其中玻璃包覆层104a、104b具有相同的玻璃组合物。在其他实施方式中,玻璃结构100的玻璃包覆层104a、104b可以由不同的玻璃组合物形成。适用于形成具有不同组合物的玻璃包覆层的玻璃结构的非限制性示例性方法在共同转让的美国专利号7,514,149中有所描述,其全部内容通过引用纳入本文。

[0102] 玻璃组合物和不同蚀刻速率

[0103] 层压玻璃结构的不同层可以由具有不同蚀刻速率的不同玻璃组合物形成。表1中所示的组合物都适用于本文所述的熔合控制方法。此外,表1中所示的组合物可以用作包覆层或芯体层。例如,它们具有适用于熔合控制工艺的T<sub>g</sub>和粘度曲线。

[0104] 表1(实施例1-10)

[0105]

组成 (mol%)	实 施 例 1	实 施 例 2	实 施 例 3	实 施 例 4	实 施 例 5	实 施 例 6	实 施 例 7	实 施 例 8	实 施 例 9	实 施 例 10
SiO <sub>2</sub>	69.4 9	69.2 7	67.5 0	64.3 5	64.9 0	57.8 4	63.6 0	76.4 4	66.6 5	66.2 9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.2 9	10.5 8	12.7 0	13.9 5	13.9 0	16.5 3	15.6 7	5.18	12.3 9	12.1 9
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	3.70	7.00	5.10	0.00	0.00	0.00	7.85	6.52
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	6.45	2.48	0.00	0.00	0.00
Na <sub>2</sub> O	14.0 1	14.7 6	13.6 0	14.0 1	13.6 0	16.5 3	10.8 1	11.6 7	0.00	0.00
K <sub>2</sub> O	1.16	0.01	0.00	0.52	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Li <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	6.24	0.00	0.00	0.00
MgO	6.20	5.27	2.40	0.05	2.40	2.61	0.00	6.61	2.83	6.03
CaO	0.51	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	8.44	5.33
ZnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.16	0.00	0.00	0.00
BaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.11
ZrO <sub>2</sub>	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SnO <sub>2</sub>	0.19	0.11	0.09	0.09	0.07	0.05	0.04	0.10	0.08	0.08

	实 施 例 1	实 施 例 2	实 施 例 3	实 施 例 4	实 施 例 5	实 施 例 6	实 施 例 7	实 施 例 8	实 施 例 9	实 施 例 10
组成 (mol%)										
SrO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.76	1.45
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	0.01	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
蚀刻速率 1.45M HF, 室温, 静态 (微米/分 钟/2 侧)	0.68	0.74	0.91	1.51	1.30	2.44	1.36	0.13	0.38	0.37

[0107] 表1(实施例11-17)

	实 施 例 11	实 施 例 12	实 施 例 13	实 施 例 14	实 施 例 15	实 施 例 16	实 施 例 17	实施例 1-17 范围	
组合物 (mol%)								最 小 值	最 大 值
SiO <sub>2</sub>	67.5 4	69.7 6	71.4 6	70.4 1	71.8 9	67.5 1	70.5 4	57.8 4	76.4 4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.0 2	12.0 2	12.4 0	13.3 1	12.3 1	6.48	8.03	5.18	16.5 3
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.79	3.21	2.52	1.78	0.66	19.6 7	9.17	0.00	19.6 7
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.45	0.00	6.45
Na <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	6.29	0.00	16.5 3

[0109]

组合物 (mol%)	实 施 例 11	实 施 例 12	实 施 例 13	实 施 例 14	实 施 例 15	实 施 例 16	实 施 例 17	实施例 1-17 范围	
								最 小 值	最 大 值
K <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.16
Li <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.42	0.00	6.24
MgO	2.28	4.71	3.52	4.07	4.97	0.53	0.00	0.00	6.61
CaO	8.77	5.81	5.24	5.34	5.29	5.27	0.00	0.00	8.77
ZnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.16
BaO	0.00	3.17	3.39	3.78	3.34	0.00	0.00	0.00	3.78
ZrO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
SnO <sub>2</sub>	0.08	0.08	0.09	0.09	0.09	0.05	0.10	0.04	0.19
SrO	0.53	1.23	1.38	1.22	1.45	0.50	0.00	0.00	1.76
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03
蚀刻速率 1.45M HF, 室 温, 静态 (微米/ 分钟/2 侧)	0.34	0.34	0.27	0.34	0.30	0.52 8	0.28 1	0.13	2.44

[0110] 表2(实施例18)

[0111]

	包覆	芯体
<b>组合物 (mol%)</b>		
<b>SiO<sub>2</sub></b>	50.9	66.3

[0112]	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	21.0	13.7
	<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	14.8	0.0
	<b>CaO</b>	0.0	0.5
	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	12.9	13.4
	<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.0	1.7
	<b>MgO</b>	0.0	3.9
	<b>SrO</b>	0.0	0.0
	<b>SnO<sub>2</sub></b>	0.2	0.5
	<b>BaO</b>	0.0	0.0
	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.0	0.0
	<b>总计</b>	100.00	100.00

[0113] 表3(实施例19)

	包覆	芯体
<b>组合物 (mol%)</b>		
<b>SiO<sub>2</sub></b>	78.64	73.71
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1.92	6.83
<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	14.46	0.00
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0.00	0.00
<b>CaO</b>	0.86	0.00
<b>Li<sub>2</sub>O</b>	0.00	0.00
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	3.45	12.01
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.00	2.74
<b>MgO</b>	0.00	4.51
<b>SrO</b>	0.00	0.00
<b>SnO<sub>2</sub></b>	0.10	0.19
<b>BaO</b>	0.57	0.00
<b>ZnO</b>	0.00	0.00
<b>总计</b>	100.00	100.00

[0115] 表1中所示的组合物中没有一种是可光致加工的。因此,依赖于可光致加工玻璃形成复杂形状的方法将不适用于这些玻璃组合物。

[0116] 表1的玻璃组合物可以在各种层的组合中混合和匹配,以在各种层中形成具有期望的不同蚀刻速率的玻璃层压结构。

[0117] 激光损伤轨迹/激光钻孔和蚀刻

[0118] 在一些实施方式中,可以使用涉及单激光损伤(或钻孔)和蚀刻方法的简单方法来形成复杂的通孔形状。

[0119] 损伤区域/孔形成

[0120] 在一些实施方式中,可以施加一个或多个高能激光脉冲以创造穿过基材的损伤区域。损伤区域允许蚀刻剂在下游蚀刻工艺期间在其中流动。在一些实施方式中,损伤区域可以是由脉冲激光形成的激光诱导损伤线。脉冲激光可以通过例如非线性多光子吸收(non-linear multi-photon absorption)来形成损伤线。当随后被蚀刻时,损伤区域允许蚀刻剂穿透基材。并且,在这样的损伤区域120内的材料去除的速率比在损伤区域外的材料去除速率快。用于进行激光损伤产生和随后的蚀刻的示例性方法公开于美国专利号9,278,886,美国公开号2015/0166393,美国公开号2015/0166395,以及美国申请62/633835,“具有低HF后蚀刻粗糙度的无碱硼硅酸盐玻璃(Alkali-Free Borosilicate Glasses with Low Post-HF Etch Roughness)”,提交于2018年2月22日,其中每一件均通过引用全文纳入本文。在一些实施方式中,可以使用激光器来形成烧蚀孔而不是损伤区域,并且可以通过蚀刻来加宽烧蚀孔。可以使用任何合适的形成穿过层压玻璃结构的导孔或损伤区域的方法。

[0121] 蚀刻

[0122] 可以对损伤区域或孔进行蚀刻以形成通孔。蚀刻过程可以包括将玻璃制品浸没在蚀刻剂浴中。附加地或替代地,可以将蚀刻剂喷洒到玻璃制品上。蚀刻剂可以去除基材的材料以扩大损伤区域或孔。可以使用任何合适的蚀刻剂和蚀刻方法。蚀刻剂的非限制性例子包括强无机酸,例如硝酸、盐酸、丙烯酸或磷酸;含氟蚀刻剂,例如氢氟酸、二氟化铵、氟化钠等;及其混合物。在一些实施方式中,蚀刻剂是氢氟酸。

[0123] 已经被蚀刻的玻璃表面具有独特的结构特征,并且本领域技术人员可以通过检查玻璃表面来判断该表面是否已经被蚀刻。蚀刻经常会改变玻璃的表面粗糙度。因此,如果知道玻璃的来源和来源的粗糙度,可以使用表面粗糙度的测量来确定玻璃是否被蚀刻。此外,蚀刻通常会导致玻璃中不同材料的不同去除。这种差异性的去除可以通过例如电子探针微量分析(EPMA)的技术来检测。

[0124] 通孔形状

[0125] 图3至图10示出了可以使用本文所述的方法获得的不同形状的示意图。

[0126] 图3描绘了用于在单层基材中蚀刻和填充通孔的方法。图3示出了在该过程中的不同点时的玻璃基材300。图310示出了例如通过激光烧蚀方法形成孔312后的玻璃基材300。损伤轨迹(未示出)可以代替孔312而存在。图320示出了蚀刻步骤后的玻璃基材300。因为基材300不是玻璃层压板结构,而是没有不同层的单片玻璃,所以蚀刻导致孔322的形状不受不同层中不同蚀刻速率的影响。图330示出了已经在孔322中形成通孔334后的基材300。通孔334是导电金属,例如铜。图340显示了通孔334的问题——由于孔322的圆柱形以及铜与玻璃的低粘附性,力346可以导致通孔334滑出孔322。

[0127] 图4示出了在两层玻璃层压结构中蚀刻和填充通孔的方法,其中两层具有不同的蚀刻速率。图4示出了在该过程中的不同点时的玻璃层压结构的玻璃基材400。玻璃基材400具有两个不同的层,第一层414和第二层415。在图4的实施例中,对于所使用的蚀刻条件,第一层414的蚀刻速率慢于第二层415的蚀刻速率。图410示出了通过例如激光烧蚀方法形成孔412后的玻璃基材400。损伤轨迹(未示出)可以代替孔412而存在。图420示出了蚀刻步骤



后的玻璃基材400。由于蚀刻速率不同,第一层414中的孔422比第二层415中的孔宽。图430示出了已经在孔422中形成通孔434后的基材400。

[0128] 图5描绘了在三层基材中蚀刻和填充通孔的方法,其中第二层或芯体层具有比第一层和第三层或包覆层更快的蚀刻速率。图5示出了在该过程中的不同点时的玻璃层压结构的玻璃基材500。玻璃基材500具有三个不同的层,第一层514、第二层515和第三层516。在图5的实施例中,对于所使用的蚀刻条件,第一层514和第三层516具有比第二层515慢的蚀刻速率。图510示出了通过例如激光烧蚀方法形成孔512后的玻璃基材500。损伤轨迹(未示出)可以代替孔512而存在。图520示出了蚀刻步骤后的玻璃基材500。由于蚀刻速率不同,第二层515中的孔522比第一层514和第三层516中的孔宽。图530示出了已经在孔522中形成通孔534后的基材500。

[0129] 图6描绘了在三层基材中蚀刻和填充通孔的方法,其中第二层或芯体层具有比第一层和第三层或包覆层更慢的蚀刻速率。图6示出了在该过程中的不同点时的玻璃层压结构的玻璃基材600。玻璃基材600具有三个不同的层,第一层614、第二层615和第三层616。在图6的实施例中,对于所使用的蚀刻条件,第一层614和第三层616具有比第二层615快的蚀刻速率。图610示出了通过例如激光烧蚀方法形成孔612后的玻璃基材600。损伤轨迹(未示出)可以代替孔612而存在。图620示出了蚀刻步骤后的玻璃基材600。由于蚀刻速率不同,第二层615中的孔622比第一层614和第三层616中的孔窄。图630示出了已经在孔622中形成通孔634后的基材600。

[0130] 图7示出了在五层基材中蚀刻和填充通孔的方法,其中五层中的每一层具有不同的蚀刻速率,并且所得通孔是锥形的。图7示出了在该过程中的不同点时的玻璃层压结构的玻璃基材700。玻璃基材700具有五个不同的层,第一层714、第二层715、第三层716、第四层717和第五层718。在图7的实施例中,对于所使用的蚀刻条件,从第一层714(最慢蚀刻速率)到第五层718(最快蚀刻速率),在五层中蚀刻速率逐层变快。图710示出了通过例如激光烧蚀方法形成孔712后的玻璃基材700。损伤轨迹(未示出)可以代替孔712而存在。图720示出了蚀刻步骤后的玻璃基材700。由于蚀刻速率不同,孔722在第一层715中最窄,并且穿过五层到第五层718逐渐变宽。图730示出了已经在孔722中形成通孔734后的基材700。

[0131] 图8示出了在五层基材中蚀刻和填充通孔的方法,其中五层具有交替的蚀刻速率。图8示出了在该过程中的不同点时的玻璃层压结构的玻璃基材800。玻璃基材800具有五个不同的层,第一层814、第二层815、第三层816、第四层817和第五层818。在图8的实施例中,对于所使用的蚀刻条件,蚀刻速率在第一层814、第三层816和第五层818中的较快蚀刻速率和第二层815和第四层817中的较慢蚀刻速率之间交替。图810示出了通过例如激光烧蚀方法形成孔812后的玻璃基材800。损伤轨迹(未示出)可以代替孔812而存在。图820示出了蚀刻步骤后的玻璃基材800。由于蚀刻速率不同,孔822在第一层814、第三层816和第五层818中较宽,在第二层815和第四层817中较窄之间交替。图830示出了已经在孔822中形成通孔834后的基材800。

[0132] 图9描绘了在五层基材中蚀刻和填充通孔的方法,其中五层中的每一层具有不同于相邻层的蚀刻速率,并且所得通孔具有收缩的腰部。玻璃基材900具有五个不同的层:第一层914、第二层915、第三层916、第四层917和第五层918。在图9的实施例中,蚀刻速率在最中间的第三层916中最慢,并且随着靠近基材900表面的层逐渐增加,在第一层914和第五层

918中蚀刻速率最快。图910示出了通过例如激光烧蚀方法形成孔912后的玻璃基材900。损伤轨迹(未示出)可以代替孔912而存在。图920示出了蚀刻步骤后的玻璃基材900。由于蚀刻速率不同,孔922在最中间的第三层916中最窄,并且向外向第一层914和第五层918逐渐变宽,在第一层914和第五层918中孔922最宽。图930示出了已经在孔922中形成通孔934后的基材900。

[0133] 与图5相似,图10描绘了在三层基材中蚀刻和填充通孔的方法,其中第二层或芯体层具有比第一层和第三层或包覆层更快的蚀刻速率。图10进一步描绘了这些层不一定具有相同的厚度。图10示出了在该过程中的不同点时的玻璃层压结构的玻璃基材1000。玻璃基材1000具有三个不同的层,第一层1014、第二层1015和第三层1016。在图10的实施例中,对于所使用的蚀刻条件,第一层1014和第三层1016具有比第二层1015慢的蚀刻速率。图1010示出了通过例如激光烧蚀方法形成孔1012后的玻璃基材1000。损伤轨迹(未示出)可以代替孔1012而存在。图1020示出了蚀刻步骤后的玻璃基材1000。由于不同的蚀刻速率,第二层1015中的孔1022比第一层514和第三层516中的孔宽。图530示出了已经在孔522中形成通孔534后的基材500。

[0134] 图3至图10示出了使用在玻璃层压结构中具有不同蚀刻速率的层来产生非圆柱形孔形状。但是,这样的层也可以用于创造圆柱形。例如,均一基材(没有具有不同玻璃组合物的层压层)中的窄孔暴露于蚀刻剂可导致收腰的或沙漏形状,其腰部比基材表面的开口窄。出现这样是因为传递效应(transport effect)可能会影响孔不同部分的蚀刻速率,这取决于传递的相对速率和表面现象。例如,反应性物质向基材中心的传递速率可导致在中心处的蚀刻速率较慢。类似地,如果反应产物使蚀刻速率减慢,则反应产物从基材中心的传递速率也可导致较慢的蚀刻速率。这些效应可以通过使用具有比外层更快蚀刻速率的中心层(或多个层)的层压结构来补偿。例如,如果在单层基材会具有腰部(或腰部)的情况下使用图5的基材500,则会导致减小的腰部和更圆柱形的几何形状。

[0135] 基材、层和通孔尺寸

[0136] 在一些实施方式中,孔的直径作为轴向位置的函数而改变。例如,图5中的孔522的直径从层514中的较小变为层515中的较大,再变为层516中的较小。该孔具有最大直径(例如,层515中的直径)和最小直径(例如层514和516中的直径)。如果孔不是圆形的,则孔的“直径”是指在垂直于轴向的平面上,与孔具有相同横截面积的圆的直径。

[0137] 在一些实施方式中,最小直径作为最大直径的百分比可以是1%、5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、90%、99%,或者具有这些值中的任意两个作为端点的任何范围,包括端点。在一些实施方式中,最小直径是最大直径的50%至100%。

[0138] 孔可以具有任何合适的轴向长度。孔的轴向长度对应于孔边的基材的厚度。作为非限制性示例,基材的厚度(和轴向孔长度)可以是10 $\mu\text{m}$ 、60 $\mu\text{m}$ 、120 $\mu\text{m}$ 、180 $\mu\text{m}$ 、240 $\mu\text{m}$ 、300 $\mu\text{m}$ 、360 $\mu\text{m}$ 、420 $\mu\text{m}$ 、480 $\mu\text{m}$ 、540 $\mu\text{m}$ 、600 $\mu\text{m}$ 、720 $\mu\text{m}$ 、840 $\mu\text{m}$ 、960 $\mu\text{m}$ 、1080 $\mu\text{m}$ 、1500 $\mu\text{m}$ 、2000 $\mu\text{m}$ ,或者具有这些值中的任意两个作为端点的任何范围,包括端点。在一些实施方式中,基材的厚度和轴向孔长度为10 $\mu\text{m}$ 至2000 $\mu\text{m}$ ,或240 $\mu\text{m}$ 至360 $\mu\text{m}$ ,或600 $\mu\text{m}$ 至1500 $\mu\text{m}$ 。

[0139] 基材内的玻璃层可以具有任何合适的厚度。基材内的每个层可以具有相同的厚度。或者,一些层可以具有与其他层不同的厚度。作为非限制性示例,个别层的厚度可为0.1

$\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 、 $60\mu\text{m}$ 、 $120\mu\text{m}$ 、 $180\mu\text{m}$ 、 $240\mu\text{m}$ 、 $300\mu\text{m}$ 、 $360\mu\text{m}$ 、 $420\mu\text{m}$ 、 $480\mu\text{m}$ 、 $540\mu\text{m}$ 、 $600\mu\text{m}$ 、 $720\mu\text{m}$ 、 $840\mu\text{m}$ 、 $960\mu\text{m}$ 、 $1080\mu\text{m}$ 或 $1500\mu\text{m}$ ，或具有这些值中的任何两个作为端点的任何范围，包括端点。在一些实施方案中，最外层各自具有 $10\mu\text{m}$ 至 $120\mu\text{m}$ 的厚度，单个内层或芯体层具有 $480\mu\text{m}$ 至 $840\mu\text{m}$ 的厚度。

[0140] 通孔110可以具有任何合适的最小直径和最大直径。作为非限制性示例，这些直径可以是 $10\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 、 $30\mu\text{m}$ 、 $40\mu\text{m}$ 、 $50\mu\text{m}$ 、 $60\mu\text{m}$ 、 $70\mu\text{m}$ 、 $80\mu\text{m}$ 、 $90\mu\text{m}$ 、 $100\mu\text{m}$ 、 $120\mu\text{m}$ 、 $140\mu\text{m}$ 、 $160\mu\text{m}$ 、 $180\mu\text{m}$ 、 $200\mu\text{m}$ ，或者具有这些值中的任意两个作为端点的任何范围，包括端点。在一些实施方式中，最大通孔直径可以是 $10\mu\text{m}$ 至 $200\mu\text{m}$ ，或者 $40\mu\text{m}$ 至 $60\mu\text{m}$ 。在一些实施方式中，最大通孔直径可以是 $10\mu\text{m}$ 至 $200\mu\text{m}$ ，或者 $40\mu\text{m}$ 至 $60\mu\text{m}$ 。

[0141] 通孔长度为 $240\mu\text{m}$ 至 $360\mu\text{m}$ 、最大通孔直径为 $40\mu\text{m}$ 至 $60\mu\text{m}$ 的高纵横比通孔目前对于一些应用是特别希望的。如本文所用，“纵横比”是指通孔长度与最大通孔直径的比值。

[0142] 通孔110可以具有任何合适的纵横比。作为非限制性示例，纵横比可以是1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、25、30、40或具有这些值中的任意两个作为端点的任何范围，包括端点。在一些实施方式中，纵横比可以是4至8、12至20或14至18。

[0143] 在一些实施方式中，例如图11和图12的实施例所述的那些， $600\mu\text{m}$ 至 $1500\mu\text{m}$ 的高基材厚度与 $40\mu\text{m}$ 至 $60\mu\text{m}$ 的最大通孔直径组合。这样的通孔可以具有例如如图12所示的14.58，或12至20，或14至18的纵横比。这样的通孔还可以具有例如如图12中的42%，或者40%至100%的作为最大直径的百分比的最小直径。实现在所述的尺寸范围内的作为最大直径的百分比的大最小直径和高纵横比的联合可能是困难的。高纵横比意味着，由于传递动力学，位于基材中间的孔的部分蚀刻速度比靠近表面的部分慢，这导致孔的“收腰”——相对于靠近表面的显著更大的最大直径，基材中间的最小直径较小。如图12的实施例所示，在基材中间使用快速蚀刻材料，在表面附近使用慢速蚀刻材料可以减轻这种影响。

[0144] 期望所需尺寸将在未来改变，并且本文所描述的概念可用于为这些尺寸提供适当的孔和通孔。

[0145] 除非另有规定，否则本文所述的尺寸是使用以下方法测量的：(1)光学显微镜用于外部特征，如基材厚度和基材表面的通孔直径；和(2)荧光共聚焦显微镜图像用于内部特征，例如基材内部的通孔直径。

[0146] 金属化

[0147] 在通孔形成之后，它们可以例如通过金属化任选地涂覆和/或填充导电材料。金属或导电材料可以是例如铜、铝、金、银、铅、锡、钢锡氧化物或其组合或合金。用于使孔的内部金属化的方法可以是，例如，电镀、无电镀、物理气相沉积或其他蒸发涂覆方法。孔也可以涂覆有催化材料，例如铂、钯、二氧化钛或促进孔内化学反应的其他材料。

[0148] 层压玻璃中的TGV

[0149] 康宁已经开发了贯穿玻璃通孔(TGV)加工技术，以在玻璃基材上形成通孔。该技术可以在由快速蚀刻包覆和慢速蚀刻芯体构成的层压玻璃以及由慢速蚀刻包覆与快速蚀刻芯体构成的层压玻璃中产生TGV。本公开提供了与单一玻璃组合物相比在更短的时间内由层压玻璃基材制备玻璃通孔的方法，其中该玻璃通孔具有独特且改进的形状。根据本文所讨论的实施方式的TGV形成方法能够在层压玻璃中形成TGV，其具有在芯体玻璃和外部包覆玻璃之间具有不同蚀刻速率的层的额外复杂性。用于产生TGV的方法取决于用于形成层压

体的两种组合玻璃的化学性质。

[0150] 将要描述的本发明是一种在层压玻璃结构中制造TGV的方法。图13示出了在单组成玻璃中通过蚀刻形成TGV的典型情况及其由于扩散而造成的形状/纵横比限制。图14示出了在层压玻璃结构1400中制造TGV的方法,该方法通过调节包覆1414和1416以及芯体1415层的玻璃组合物以在两者之间表现出有利的蚀刻速率比来实现。如果包覆1414和1416(E1)以及芯体1415(E2)的蚀刻速率相等,则两者之间的蚀刻速率比表示为 $E1/E2=1$ 。在这种情况下,层压玻璃作为单组成玻璃,具有与单组成玻璃相同的扩散限制纵横比局限。为了增加改性区域的扩散/穿透,芯体层1415组合物最好具有比耐久包覆层1414和1416更高的蚀刻速率。即小于1的包覆与芯体的蚀刻速率比,表示为 $E1/E2<1$ 。根据所需的基材厚度和应用,这两种比率中的任何一种都可以在层压玻璃中形成通孔,从而得到 $E1/E2\leq 1$ 的必要蚀刻速率比。

[0151] 参考图18,描绘了玻璃基材100,玻璃基材100包括上玻璃包覆层1805、下玻璃包覆层1807和玻璃中心芯体1810。如上所述,上玻璃包覆层1805、下玻璃包覆层1807和玻璃中心芯体1810的玻璃组合物可以不同,以使得上玻璃包覆层1805、下玻璃包覆层1807和玻璃中心芯体1810在蚀刻剂中的耐久性不同。例如,可期望上玻璃包覆层1805和下玻璃包覆层1807中的一者或两者在蚀刻剂中的溶解速率与玻璃中心芯体1810不同。

[0152] 参考图19,在玻璃基材100中形成腔体或井(well)1925以将玻璃基材转变成如本文所述的结构制品。可使用图12所示的方法在玻璃基材100的表面形成腔体或井1925。在一些实施方式中,该方法包括在玻璃基材100的表面上形成掩模1915。例如,在上玻璃包覆层105和/或下玻璃包覆层107的表面上形成掩模1915。可通过印刷(例如,喷墨印刷、凹版印刷、丝网印刷或其他印刷方法)或其他沉积方法来形成掩模1915。在一些实施方式中,掩模1915耐蚀刻剂(例如,将要用于在玻璃基材100中蚀刻腔体或井425的蚀刻剂)。例如,掩模1915可包含丙烯酸酯、多官能丙烯酸酯正乙烯基己内酰胺或其他合适的掩模材料。在一些实施方式中,掩模1915由包含增强掩模与玻璃基材100之间的粘附性的底漆的油墨材料形成。这种增强的粘附性可减少蚀刻剂在掩模1915与玻璃基材100之间的渗漏,这可有助于实现本文所述的精确腔体。

[0153] 在一些实施方式中,掩模1915包括一个或多个开口区域,在开口区域处玻璃基材100保持不被覆盖。掩模1915的开口区域可具有对应于在玻璃基材100中形成的腔体1925的所需图案的图案。例如,掩模1915的图案可以是规则重复的矩形形状的阵列(例如,用于接收如本文所述的微处理器/电子部件)。在这样的实施方式中,由掩模1915图案化的形状可紧密对应于微处理器/电子部件的形状。也可采用其他形状,并且这些形状可紧密对应于电子部件的形状或者能够将电子部件稳固地保持在玻璃基材100上的位置中。因此,掩模1915可被构造成蚀刻掩模,使得如本文所述地,能够选择性地蚀刻上玻璃包覆层1905和/或下玻璃包覆层1907并在玻璃基材100中形成腔体或井1925。

[0154] 在一些实施方式中,将其上设置有掩模1915的玻璃基材100暴露于蚀刻剂1920。例如,如图19所示,使上玻璃包覆层1905和/或下玻璃包覆层1907与蚀刻剂1920接触,从而选择性地蚀刻未被掩模1915覆盖的各玻璃包覆层的暴露部分,并且在玻璃基材中形成腔体或井1925,由此将基材转变成成形制品。在一些实施方式中,将其上设置有掩模1915的玻璃基材100暴露于蚀刻温度下的蚀刻剂1920,并持续一定的蚀刻时间。例如,蚀刻温度为约20℃、

约22℃、约25℃、约30℃、约35℃、约40℃、约45℃或约50℃，或者由所述数值的任何组合限定的任何范围。较低的蚀刻温度可有助于在蚀刻期间保持掩模1915的完整性，这可以使蚀刻时间增加和/或改进如本文所述的腔体形状。附加或替代地，蚀刻时间可以是约10分钟、约15分钟、约20分钟、约25分钟、约30分钟、约35分钟、约40分钟、约45分钟、约50分钟、约55分钟、约60分钟、约65分钟、约70分钟、约75分钟、约80分钟、约85分钟、或约90分钟，或者由所述数值的任何组合限定的任何范围。相对较长的蚀刻时间能够实现如本文所述的腔体1925的基本上直的侧壁。

[0155] 在一些实施方式中，上玻璃包覆层1905和/或下玻璃包覆层1907蚀刻比玻璃中心芯体110至少快1.5倍，至少快2倍，至少快5倍，至少快10倍，至少快20倍，或至少快100倍。附加或替代性地，上玻璃包覆层1905和/或下玻璃包覆层1907的蚀刻速率与玻璃中心芯体1910的蚀刻速率的比率为约5、约10、约15、约20、约25、约30、约35、约40、约45、约50、约55、约60、约65、约70、约75、约80、约85、约90、约95、约100，或者由所述数值的任何组合限定的任何范围。

[0156] 本发明利用了芯体材料和包覆材料之间不同的化学组成。在一种情况下，包覆层充当内部芯体的内置掩模/保护层。在另一种情况下(图17)，包覆层可以被选择性地蚀刻掉，在TGV周围或附近留下限定凹穴。此外，由于该包覆是玻璃结构的一部分，并且在蚀刻后不需要去除，因此它使玻璃表面更能抵抗来自制造过程的化学侵蚀和来自环境的湿度侵蚀。

[0157] 制造用于包含快速蚀刻芯体和慢速蚀刻包覆的层压玻璃的TGV的具体优点包括：

[0158] 1. 耐久的表层使玻璃表面在制造过程中更能抵抗化学和机械侵蚀，并提高产品产率。此外，耐久的表层可以防止潮湿和制造过程中的化学物质对产品的侵蚀，从而延长产品的使用寿命。

[0159] 2. 相比于单组成玻璃，快速蚀刻芯体层使得在层压玻璃中更快地制造TGV和/或具有更小的去除厚度。目前的层压玻璃可以实现9:1的芯体与包覆厚度比。假设我们使用虹膜(Iris)样玻璃组合物作为包覆，奥丁(Odin)样玻璃组合物作为芯体，Iris的蚀刻速率比Odin玻璃高约70倍。这可以使层压玻璃中的TGV形成速度比类似厚度的单组成玻璃快约70倍。(参见图16)

[0160] 3. 因为表层对化学侵蚀更耐久，使用层压玻璃可以实现高纵横比。

[0161] 或者，图15示出了在包含快速蚀刻包覆1514和1516以及慢速蚀刻芯体1515的层压玻璃中制备的TGV，其优点在于，通过使用适当的蚀刻剂在层压玻璃的芯体层1515处停止，可以在TGV 1512附近或顶部形成功能井1517。

[0162] 实验

[0163] 样品1是使用层压玻璃制备的，该层压玻璃具有实施例1的组合物的600 $\mu\text{m}$ 的芯体层，并且在两侧具有实施例11的组合物的50 $\mu\text{m}$ 的包覆层。该结构类似于图10的结构，其中第二层1015是具有实施例1的组合物的600 $\mu\text{m}$ 的芯体，第一层1014和第三层1016是具有实施例11的组合物的50 $\mu\text{m}$ 包覆层。

[0164] 使用之前的提交于2011年11月30日的康宁专利公开US 2013-0247615，“在玻璃中形成高密度孔阵列的方法(Methods of Forming High-Density Arrays of Holes in Glass)”，和2013年11月27日提交的US2014-0147623，“用于激光钻孔基材的牺牲覆盖层及

其方法(Sacrificial Cover Layers for Laser Drilling Substrates and Methods Thereof)”中描述的激光技术对样品1进行钻孔,其通过引用全文纳入本文。在所使用的激光钻孔技术中,脉冲紫外线(UV)激光被聚焦到样品表面上直径约为 $6\mu\text{m}$  ( $1/e^2$ )的点。该激光是三倍频率掺钕的正钒酸钕(frequency tripled neodymium doped yttrium orthovanadate, Nd:YVO<sub>4</sub>)激光,其波长为约355nm。脉冲宽度约为30纳秒。材料从基材上的平均去除速率约为每脉冲 $0.5\mu\text{m}$ 至 $2\mu\text{m}$ 。因此,单个钻孔的深度可以通过施加的激光脉冲的数量来控制。加工过程中脉冲串(pulse train)的重复频率为1kHz至150kHz,其中1kHz至30kHz是最常用的。用这种方法形成的导孔通常具有12-16 $\mu\text{m}$ 的入口(顶部)直径和4-8 $\mu\text{m}$ 的出口(底部)直径。

[0165] 该具有5K重复率和1100脉冲的激光钻孔技术用于样品1。然后在含有3MHF和2.4M HNO<sub>3</sub>的溶液中蚀刻样品1,蚀刻时间以28 $\mu\text{m}$ 的顶部直径为目标。

[0166] 图11显示了在层压玻璃中所形成的通孔的入口和出口的俯视图和3D视图光学显微镜图像。

[0167] 图12显示了层压玻璃中形成的通孔的荧光共聚焦显微镜图像的截面图和3D图。从图12可以看出,样品1中拍摄和标记的通孔长度为700 $\mu\text{m}$ ,最大直径为48 $\mu\text{m}$ ,最小直径为20 $\mu\text{m}$ ,顶部开口直径为28 $\mu\text{m}$ ,底部开口直径为22 $\mu\text{m}$ ,纵横比为14.6(700 $\mu\text{m}$ /48 $\mu\text{m}$ ),最小直径是最大直径的42%(20 $\mu\text{m}$ /48 $\mu\text{m}$ )。

[0168] 图11和图12示出了层压基材结构如何能够用于控制孔的形状。在没有层压结构的情况下,例如,如果整个基材具有芯体组合物,则孔将继续向表面加宽,导致较小的纵横比和较小的最小直径/最大直径百分比(即,更“收腰”的孔,即较不圆柱形的孔。对于需要较大纵横比和更圆柱形的孔的应用,样品1和其他采用类似结构和技术制成的样品提供了一种解决方案。

[0169] 实施例18. 制造用于含有快速蚀刻包覆和慢速蚀刻芯体的层压玻璃的TGV

[0170] (表2)

[0171] 与单一玻璃组合物相比,层压玻璃具有制造精确玻璃结构的优点。考虑到可以在芯体-包覆界面施加蚀刻停止层,层压板玻璃可以潜在地用于微电子工业中的电子封装。在这些层压玻璃上制造TGV能够实现安装在玻璃结构中的硅芯片之间的连接。然而,由于外部包覆玻璃不如内部芯体玻璃耐久( $E1 > E2$ ),因此可以在表面上使用物理掩模。如图17所示,物理掩模1740可以是耐酸层压涂层1741或耐酸沉积涂层1742。层压涂层的例子包括薄膜或带材。沉积涂层的例子包括氧氮化铬(CrON)、钽、镍(合金)和硅有机树脂。在一个实施方式中,使用乙烯基带材作为物理掩模1740来保护包覆层1714和1716。层压涂层1741(即乙烯基带材)被图案化为具有1mm的孔并且在玻璃基材1700的任一側对齐。然后使用以下参数的UV冲击激光在非掩模区域中钻导孔1712:3000脉冲,每脉冲240 $\mu\text{J}$ ,重复频率5kHz。导孔1712是锥形的,这是激光工艺所固有的,并且分别具有12 $\mu\text{m}$ 和7 $\mu\text{m}$ 的顶部和底部直径。为了使金属化成为可能,这些导孔1712通过酸蚀刻而加宽。在2.9M氢氟酸和0.1体积%聚电解质含氟表面活性剂添加剂的静态浴中,在10摄氏度下保持9至10小时,蚀刻激光钻孔的样品。由此产生的TGV 1722的顶部直径为204 $\mu\text{m}$ ,底部直径为190 $\mu\text{m}$ ,腰部直径约为80 $\mu\text{m}$ 。TGV周围有一个直径约为2.5mm、深度约为200 $\mu\text{m}$ 的坑(crater)或井1751,蚀刻剂在那里侵蚀乙烯基带材并蚀刻掉包覆材料。该凹切(undercut)区域或井1751可以通过使用沉积的涂层1742(例如具

有受控直径的氧氮化铬)在一定程度上进行控制沉积涂层掩模的凹切应最小。参见图17中的工艺流程。

[0172] 实施例19. 制造用于含有慢速蚀刻包覆和快速蚀刻芯体的层压玻璃的TGV

[0173] (表3)

[0174] 在层压玻璃的情况下,其中外部包覆层比芯体更耐久( $E_1 < E_2$ ),包覆本身可以充当表面掩模层,允许酸渗透并创造穿过快速蚀刻芯体材料的中心厚度的TGV。在这种情况下,使用贝塞尔光束光学器件(Bessel beam optics)的皮秒脉冲激光形成焦线,在玻璃厚度上产生损伤轨迹。该损伤轨迹优先使用相同的2.9M HF 0.1体积%聚电解质表面活性剂溶液蚀刻以形成TGV。

[0175] 图16显示了在包覆层中具有较小顶部直径的TGV,该TGV一旦到达更快速蚀刻的芯体层就扩大。这是由于包覆/芯体蚀刻速率比低于1,在此情况下为0.38,以及两种组合物的绝对蚀刻速率较低。如果在形成的层压玻璃中使用相同的玻璃组合物对,其中芯体层比包覆层薄,则可以形成圆柱形通孔。为了保护层压玻璃的包覆,以约0.7微米/分钟的蚀刻速率对玻璃进行142分钟的蚀刻,以从表面去除100微米,从而产生通孔。类似组合物的单组成的玻璃以约1.34微米/分钟的蚀刻速率持续190分钟蚀刻约250微米,此时无法连接损伤轨迹。层压玻璃节省了大约50分钟的工艺时间,并通过去除至少150微米的材料产生了TGV。

[0176] 结论

[0177] 相关领域技术人员应当意识和理解,可以对本文所述的各个实施方式进行许多改变,同时仍然能够获得有益效果。还显而易见的是,本实施方式的一些期望益处可以通过选择一些特征而不利用其他的特征来获得。因此,本领域技术人员应认识到,许多修改和调整都是可能的,在某些情况下甚至是希望的,并且是本公开的一部分。因此,应理解,本公开不限于公开的具体的组合物、制品、装置和方法,另有说明的除外。还应理解,本文中使用的术语仅意在描述具体实施方式,并不旨在进行限制。附图所示的特征是本说明书所选的实施方式的说明并且不一定以适当的比例描绘。这些附图特征是示例性的,并不意在进行限制。

[0178] 除非另有明确说明,否则本文所述的任何方法都不应被解释为要求以特定顺序执行其步骤。因此,如果方法权利要求实际上没有陈述其步骤所遵循的顺序,或者在权利要求或说明书中没有以其他方式明确说明步骤将被限制为特定顺序,则决不打算推断出任何特定顺序。

[0179] 除非另有明确说明,否则本文所述玻璃组分的百分比基于氧化物以mol%为单位。

[0180] 本领域技术人员将显而易见的是,在不脱离所示实施方式的精神或范围的情况下,可以进行各种修改和变化。由于本领域技术人员可能会想到结合所示实施方式的精神和实质对所公开的实施方式进行各种修改、组合、子项组合和变化,因此说明书应被解释为包括所附权利要求书范围内的全部内容及其等同内容。

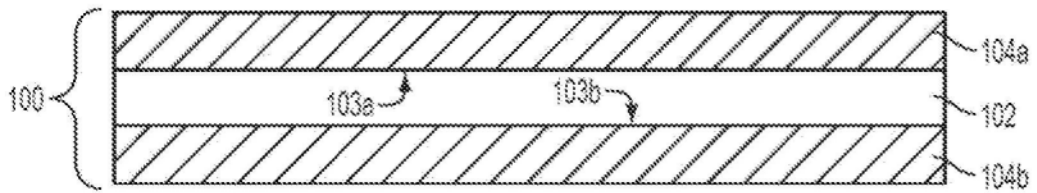


图1

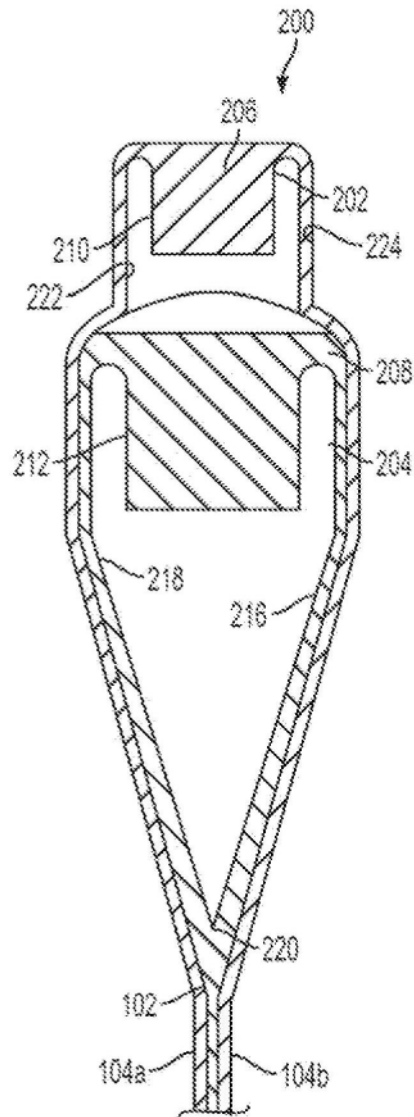


图2



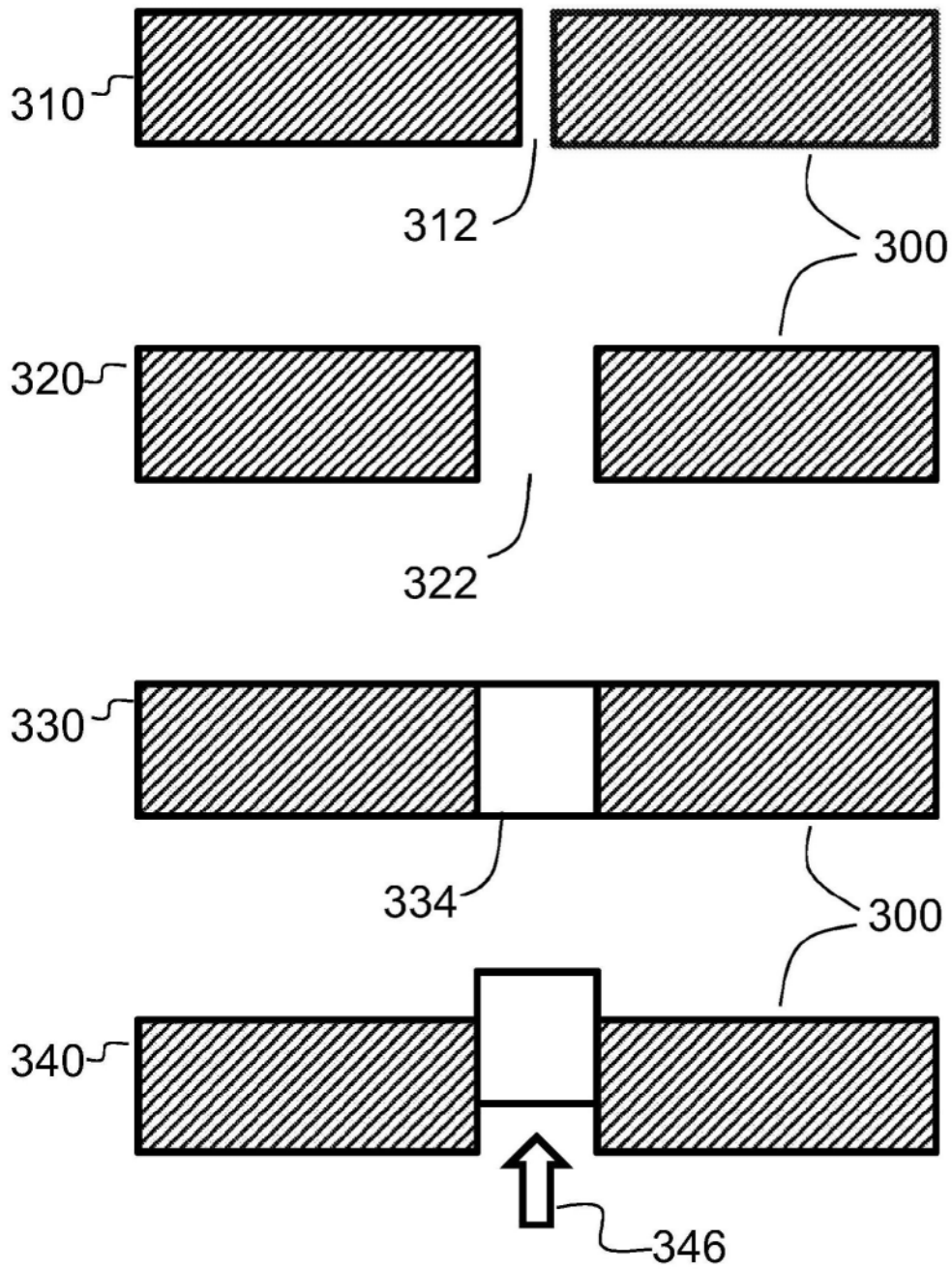


图3

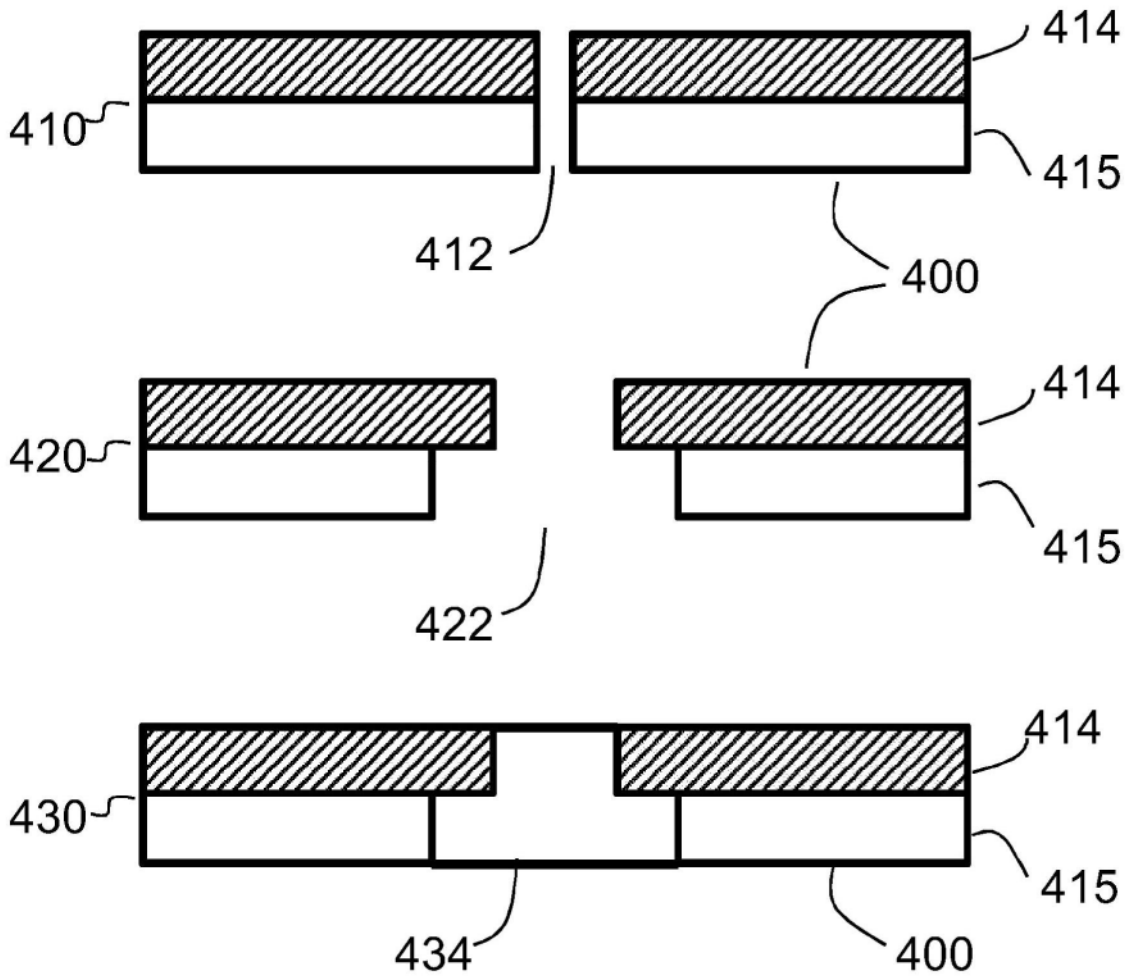


图4

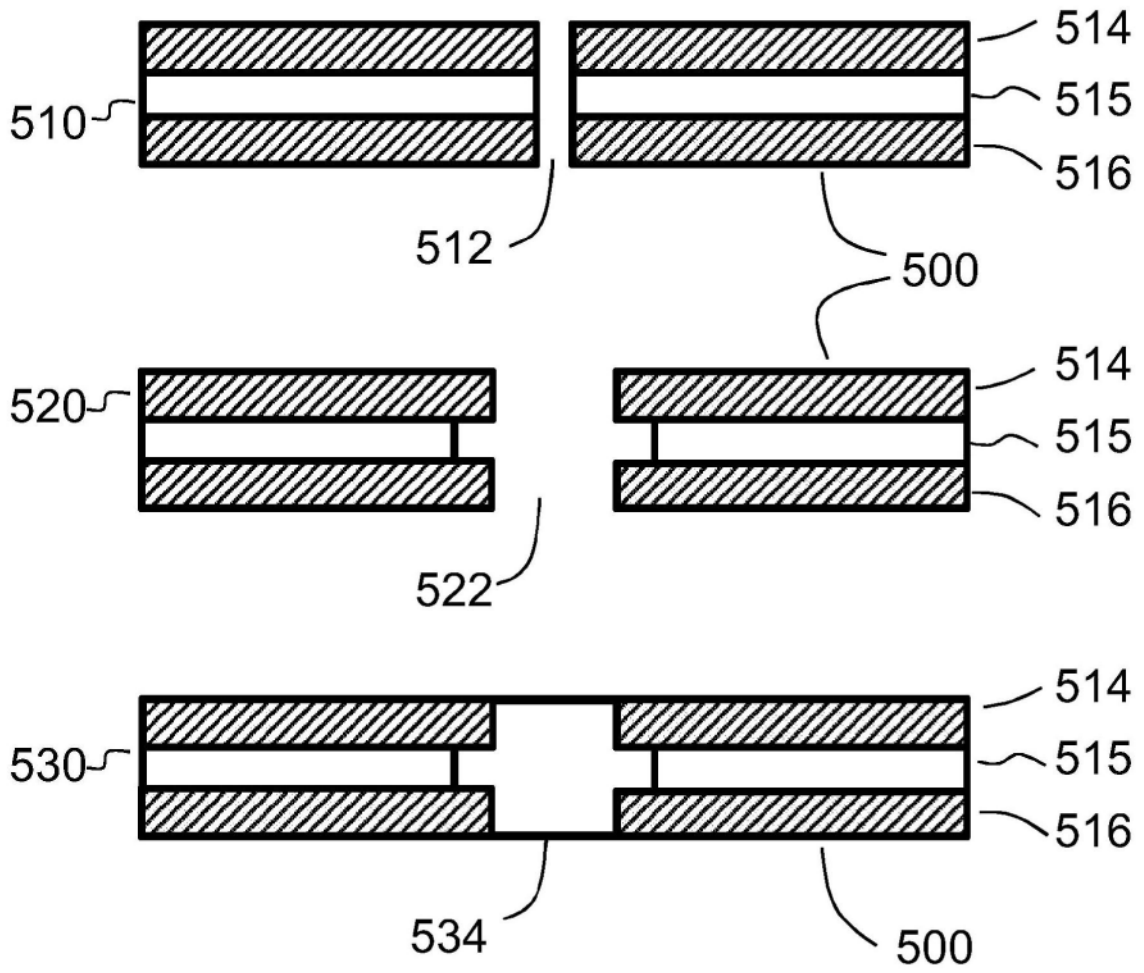


图5

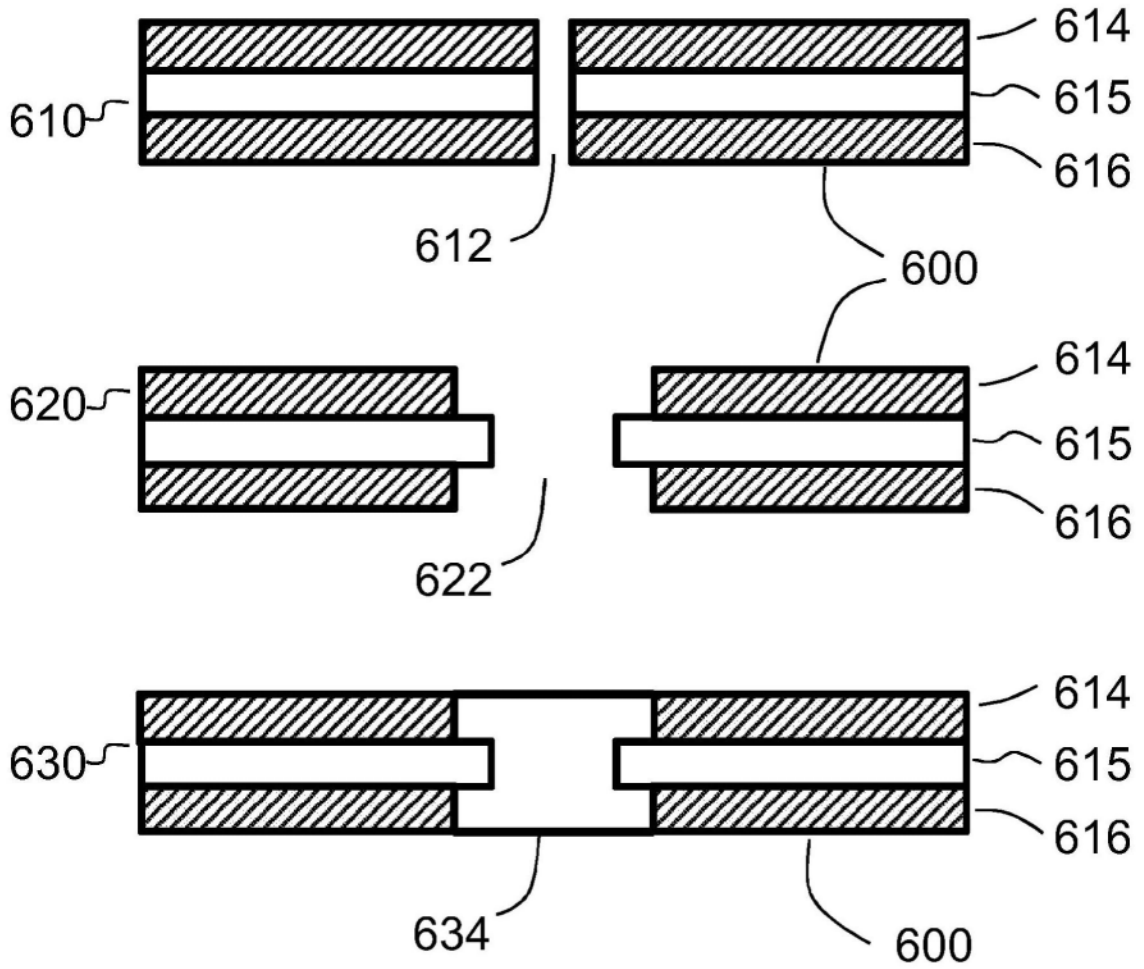


图6

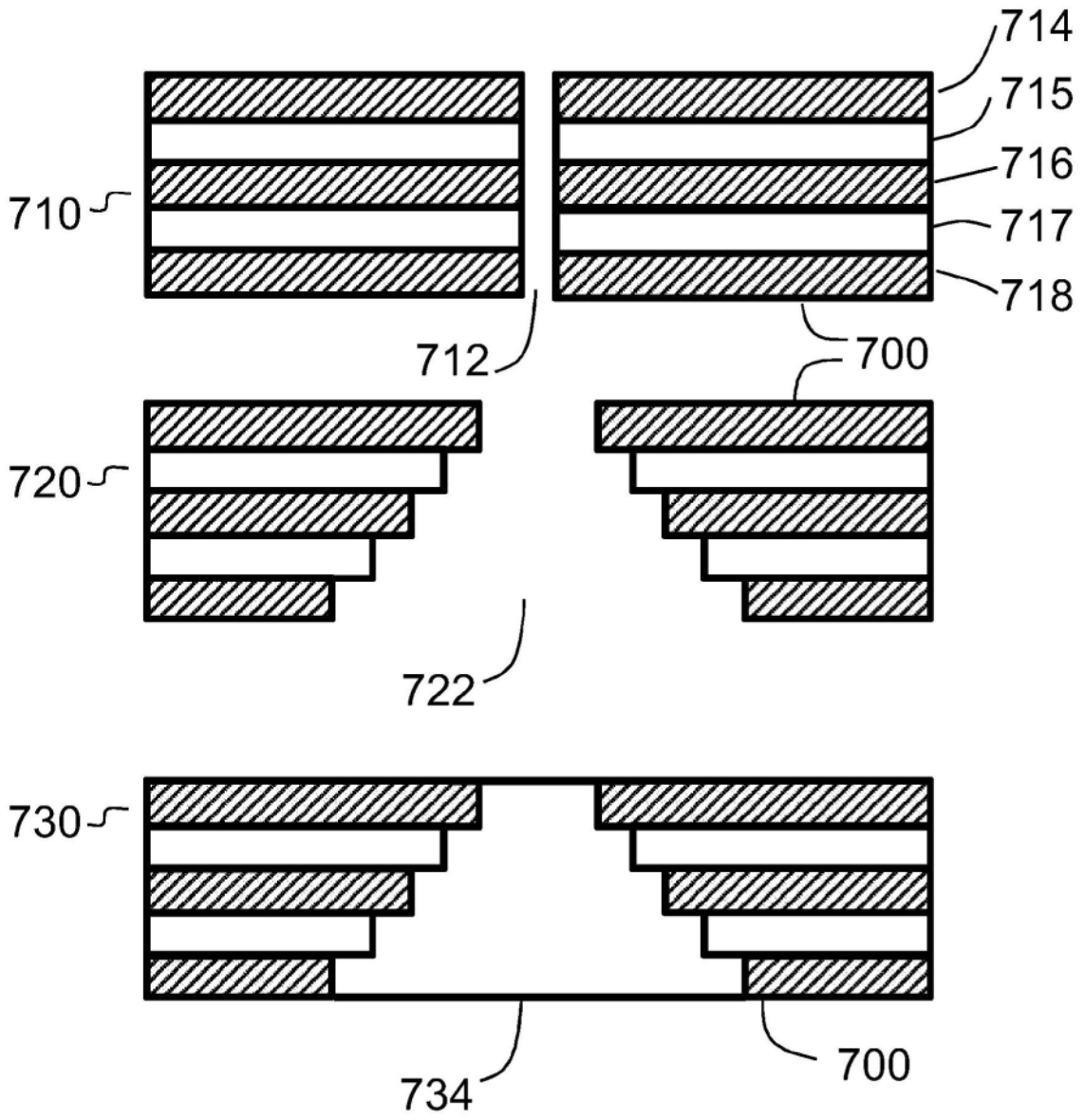


图7

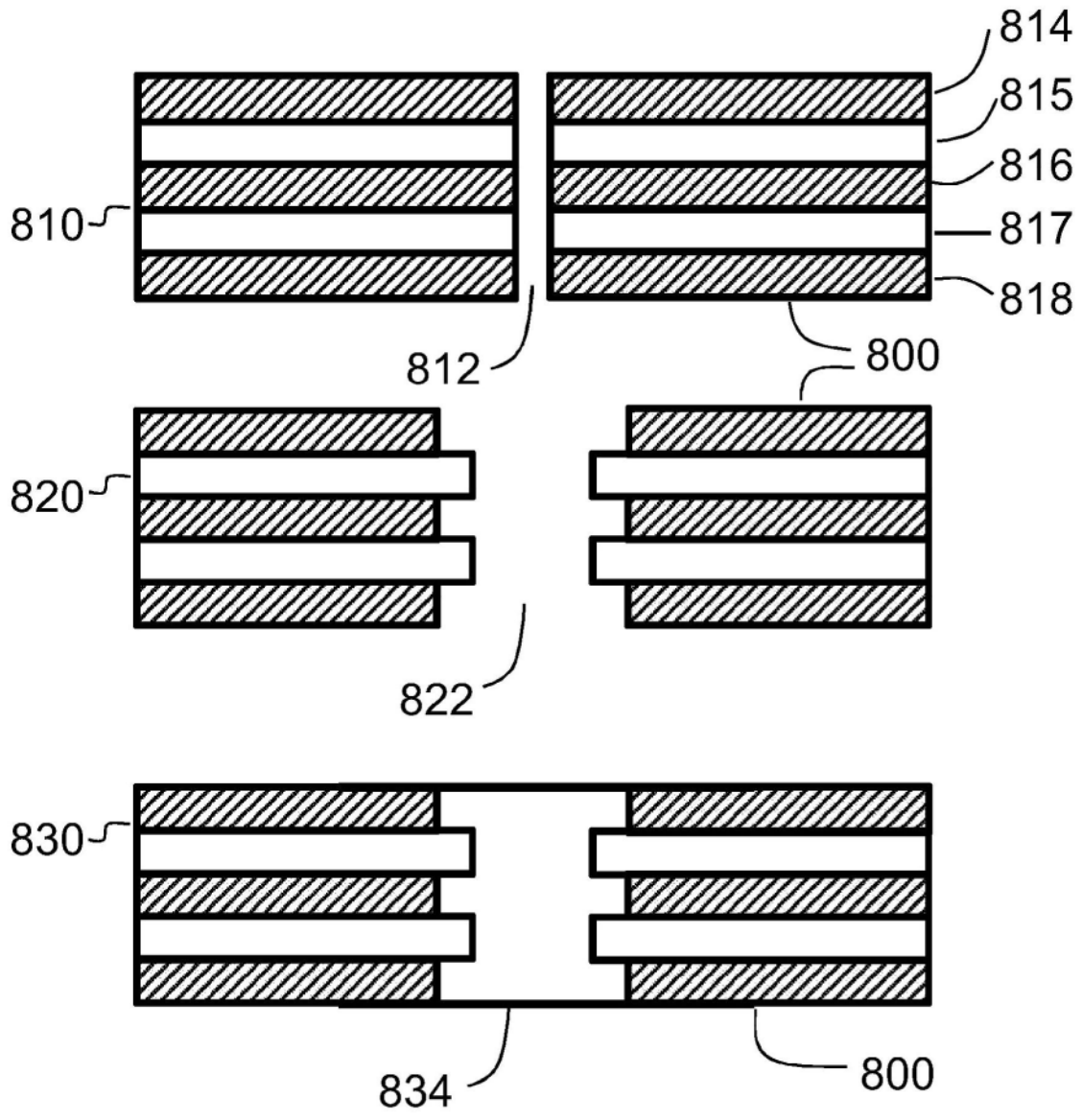


图8

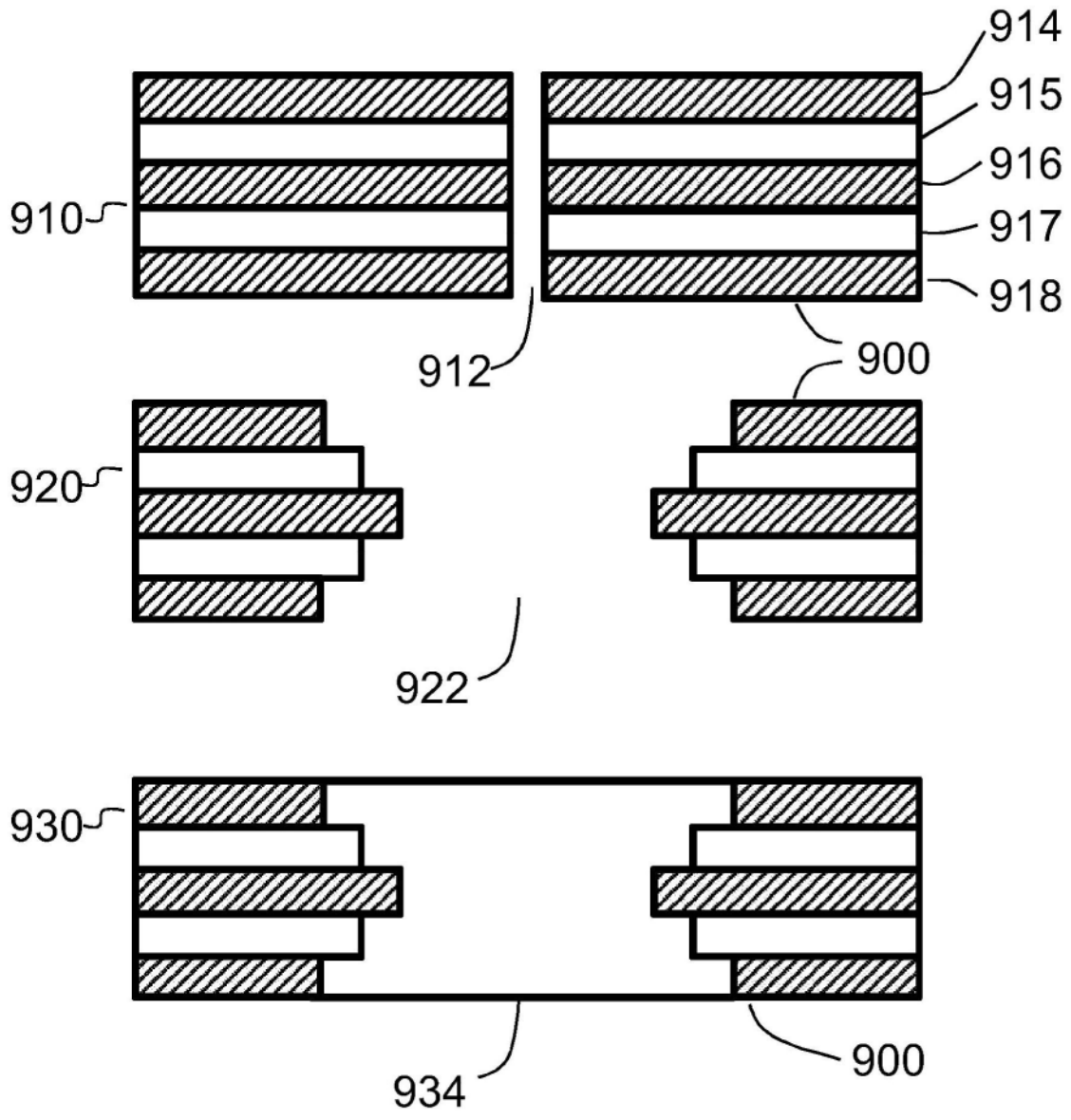


图9

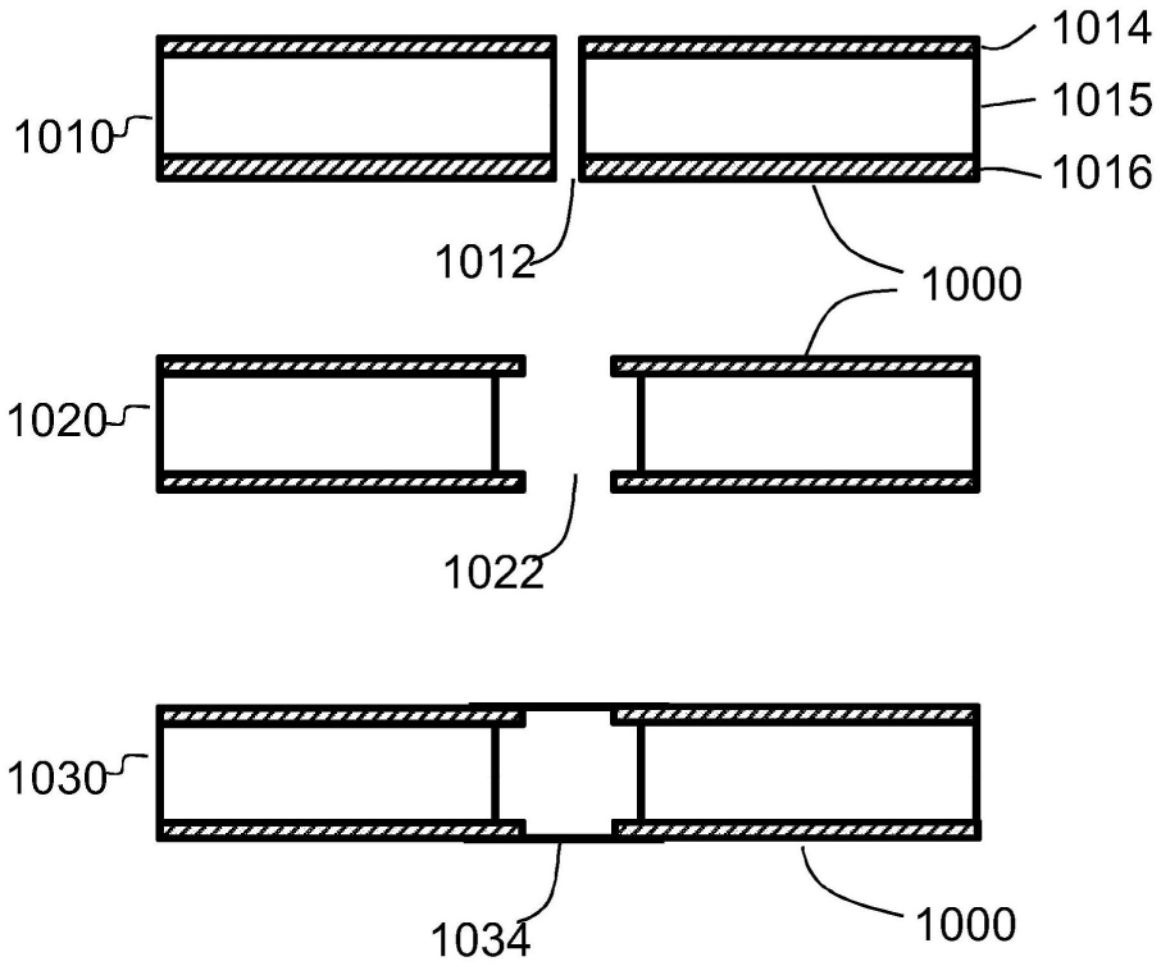


图10

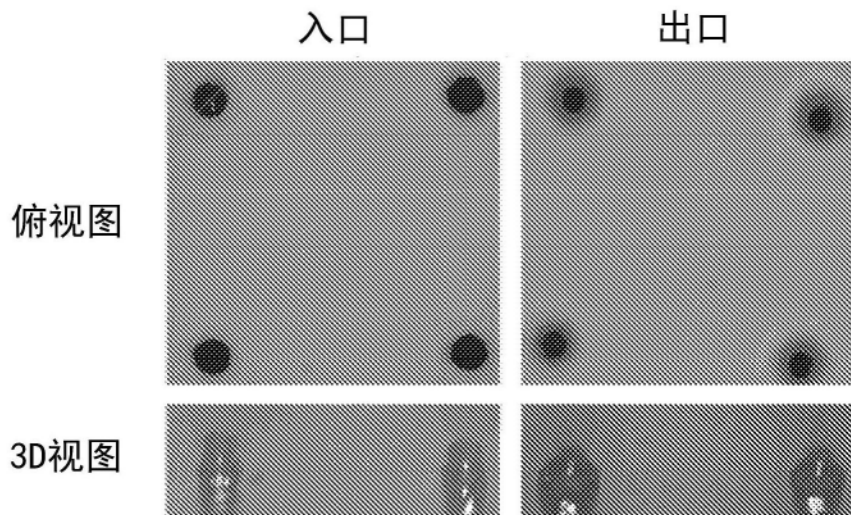


图11



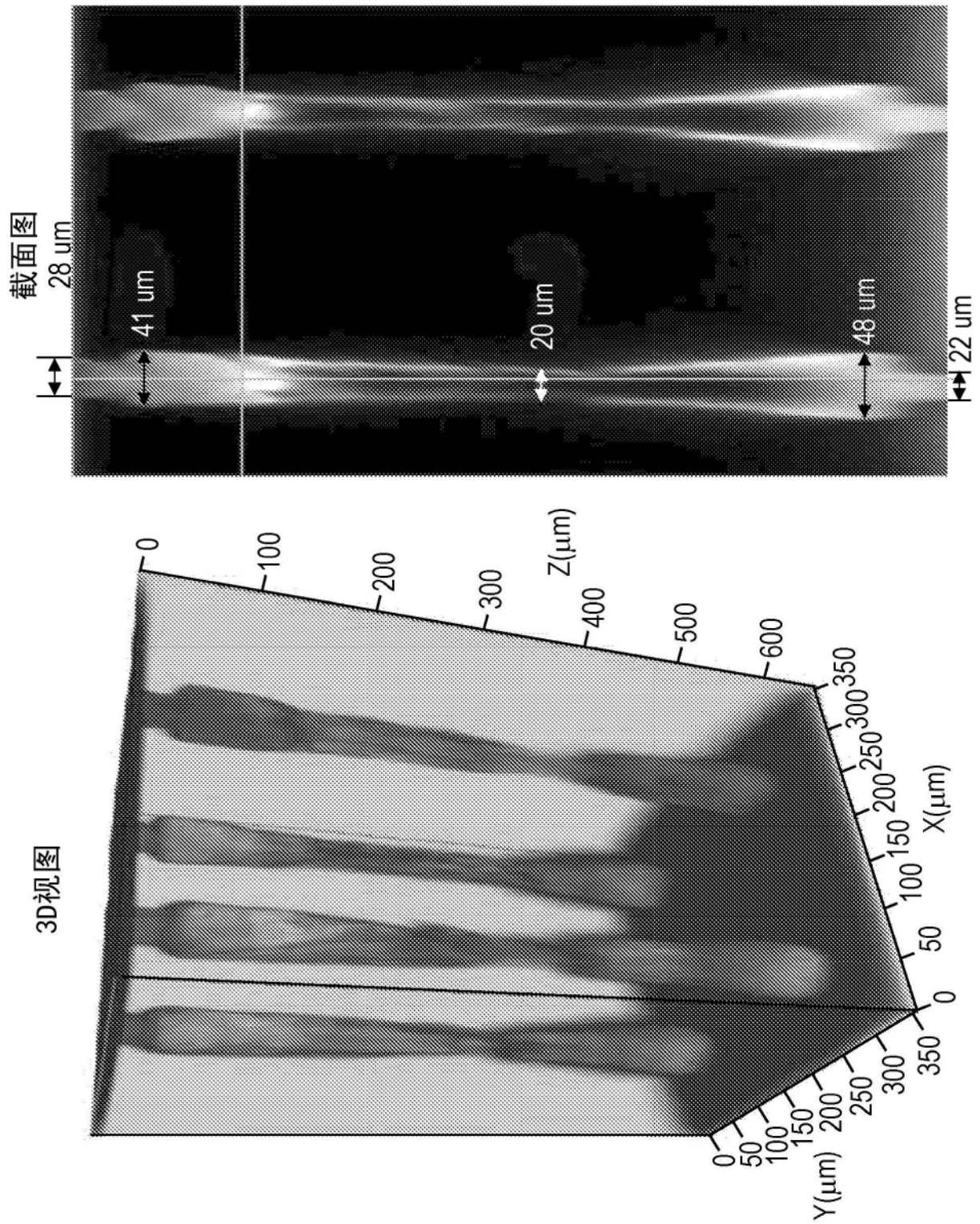


图12

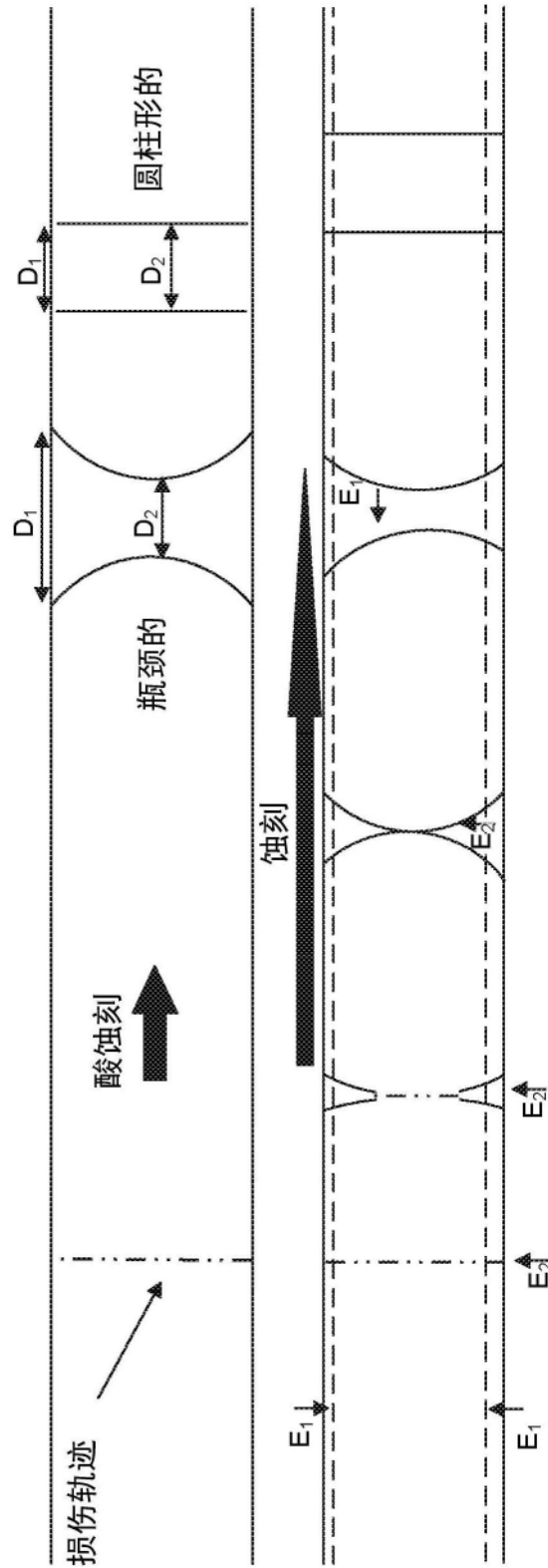


图13

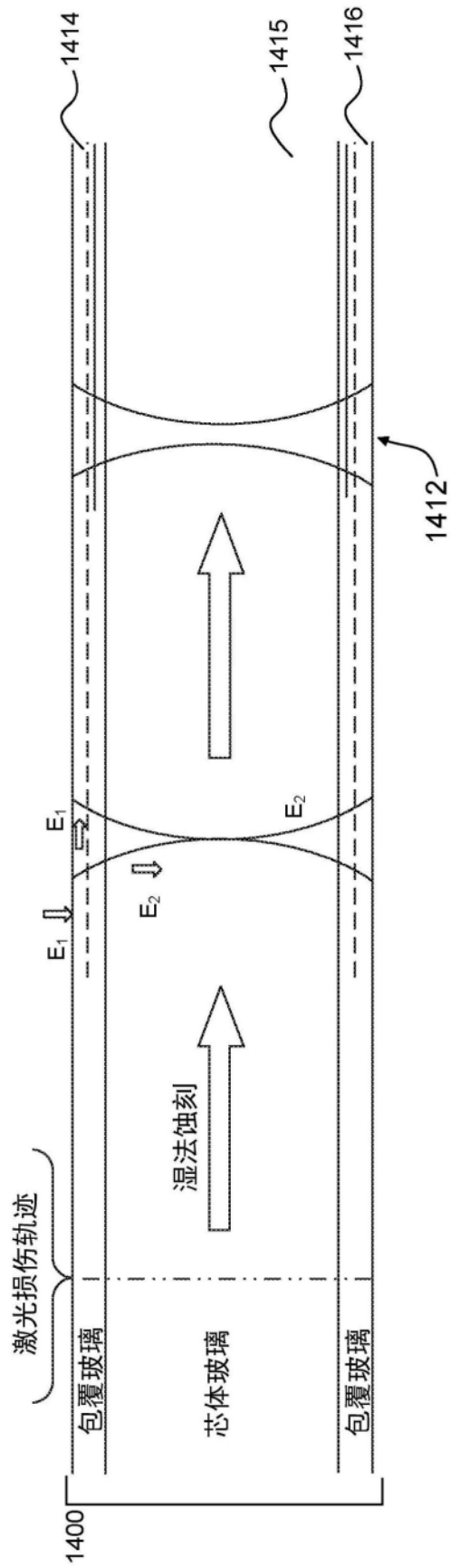


图14

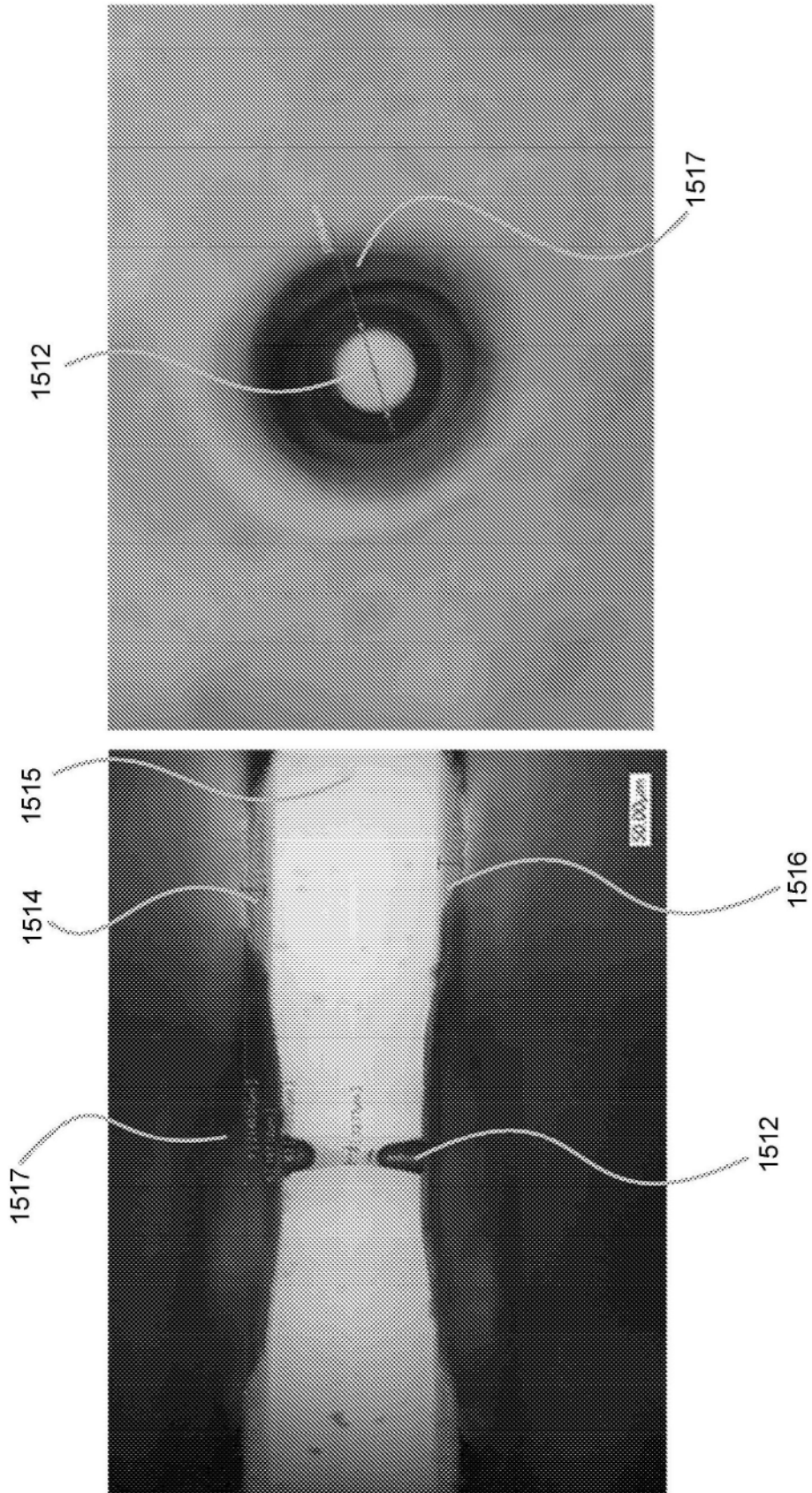
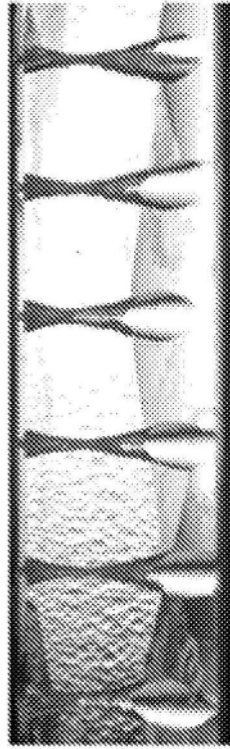


图15

1mm多组成层压玻璃  
(TGV)



0.7mm单组成玻璃  
(盲孔)

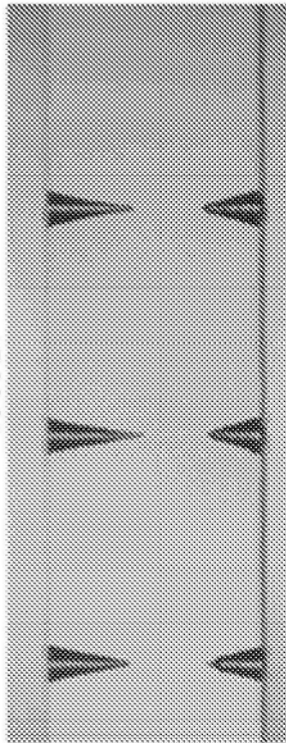


图16

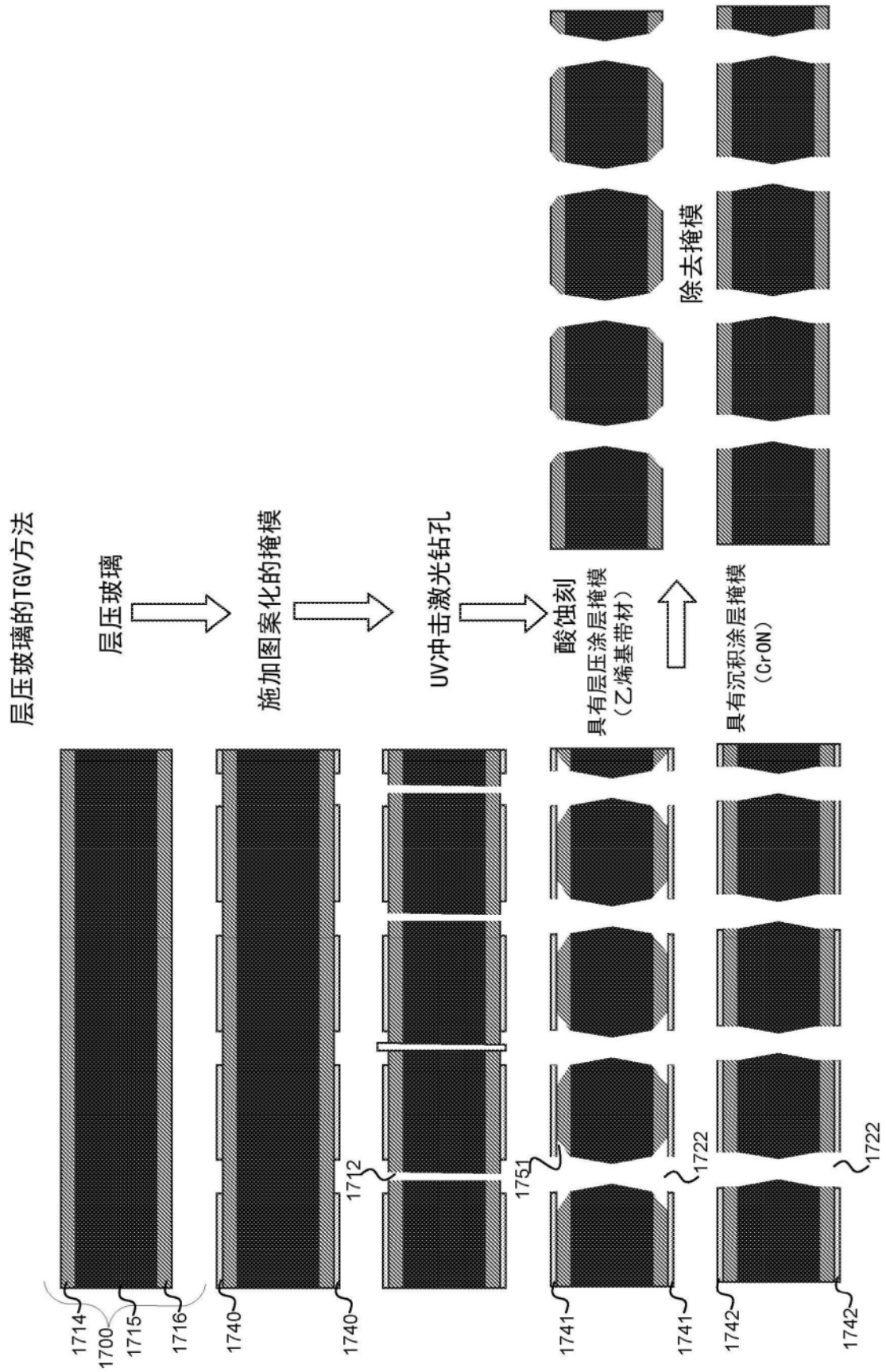


图17

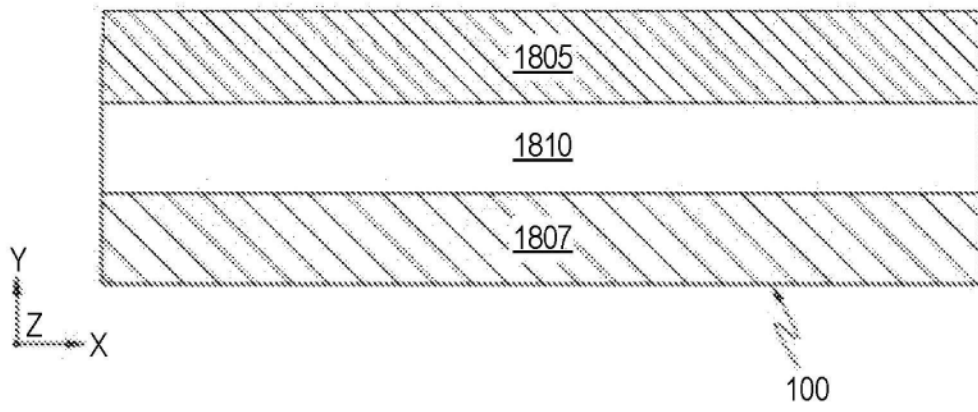


图18

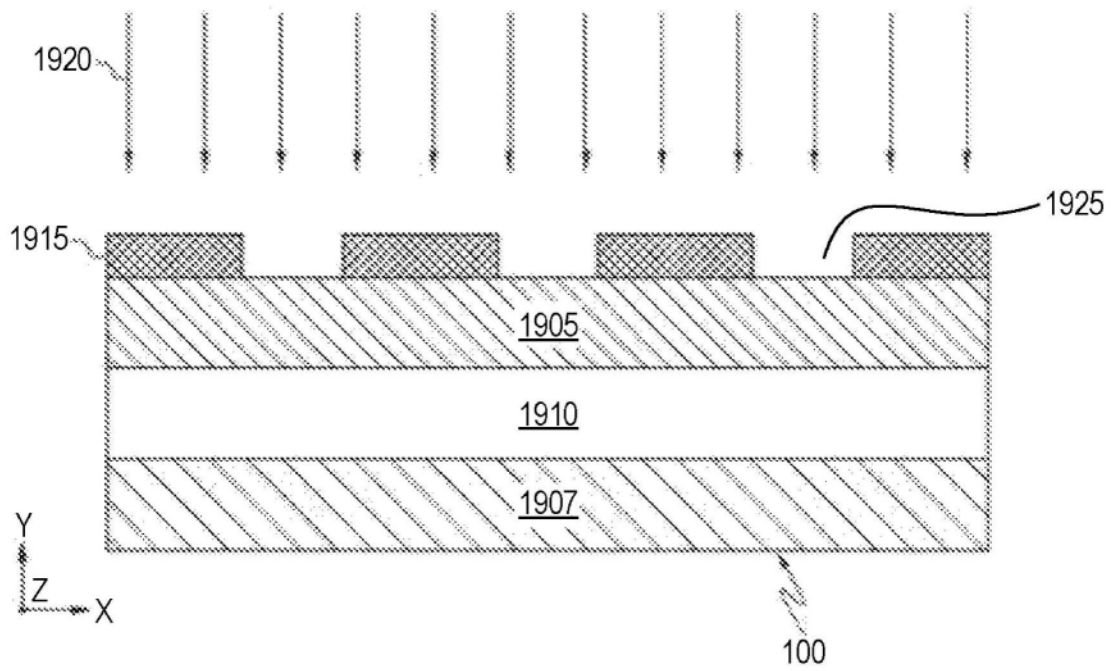


图19