# (19) 中华人民共和国国家知识产权局



# (12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 111757856 A (43) 申请公布日 2020. 10. 09

(21)申请号 201980014910.6

(22)申请日 2019.02.22

(30) 优先权数据 62/633,835 2018.02.22 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日 2020.08.21

(86) PCT国际申请的申请数据 PCT/US2019/019120 2019.02.22

(87) PCT国际申请的公布数据 W02019/165186 EN 2019.08.29

(71) 申请人 康宁股份有限公司 地址 美国纽约州

(72) **发明人** T • M • 格罗斯 金字辉 R • 扬森通 张丽英

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

代理人 徐鑫 项丹

(51) Int.CI.

C03C 3/093 (2006.01)C03C 15/02 (2006.01)C03C 15/00 (2006.01)C03C 23/00 (2006.01)

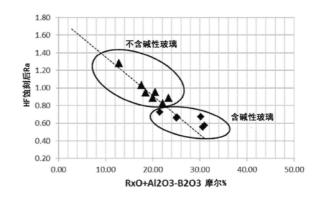
权利要求书3页 说明书13页 附图7页

#### (54) 发明名称

具有低的HF蚀刻后粗糙度的不含碱性硼硅 酸盐玻璃

#### (57) 摘要

制品包括玻璃基材。玻璃基材具有第一表面和与所述第一表面平行的第二表面,所述第一表面在其中具有多个孔。所述第一表面和第二表面中的至少一个是表面粗糙度 (Ra) 为0.75nm或更小的经蚀刻的表面。以氧化物的摩尔%计,玻璃基材包含:65摩尔%  $\leq$  SiO<sub>2</sub>  $\leq$  75摩尔%;7摩尔%  $\leq$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\leq$  15摩尔%;26.25摩尔%  $\leq$  RO+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\leq$  B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;0摩尔%  $\leq$  R<sub>2</sub>O  $\leq$  2摩尔%。RO = MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO。R<sub>2</sub>O=Li<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O+Rb<sub>2</sub>O+Cs<sub>2</sub>O。



1.一种制品,其包括:

玻璃基材,其包括:

在其中具有多个孔的第一表面;和

与所述第一表面平行的第二表面;

其中,所述第一表面和第二表面中的至少一个是表面粗糙度(Ra)为0.75nm或更小的经蚀刻的表面:

其中,以氧化物的摩尔%计,所述玻璃基材包含:

65摩尔%≤SiO<sub>2</sub>≤75摩尔%:

7摩尔%≤A1<sub>2</sub>0<sub>3</sub>≤15摩尔%:

0.1摩尔% $\leq B_2O_3 \leq 2$ 摩尔%;

其中,

R0 = Mg0 + Ca0 + Sr0 + Ba0 + Zn0;

 $R_2O = Li_2O + Na_2O + K_2O + Rb_2O + Cs_2O;$ 

26.25摩尔%≤R0+A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

0摩尔%≤R<sub>2</sub>0≤2摩尔%;以及

SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、ZnO、CaO、SrO、BaO、R<sub>2</sub>O和RO表示所代表的氧化物组分的摩尔%。

2. 如权利要求1所述的制品,其中,以氧化物的摩尔%计,所述玻璃基材包含:

65摩尔%≤SiO<sub>2</sub>≤75摩尔%;

7摩尔%≤A1<sub>2</sub>0<sub>3</sub>≤15摩尔%;

0.1摩尔%≤B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>≤2摩尔%:

0摩尔%〈P<sub>2</sub>0<sub>5</sub>≤2摩尔%;

0摩尔%≤Mg0≤6摩尔%;

0摩尔%≤Zn0≤4摩尔%;

0摩尔%≤Ca0≤6摩尔%;

0摩尔%≤Sr0≤10摩尔%;

0摩尔%≤Ba0≤10摩尔%;

0摩尔%≤Sn02≤0.5摩尔%:

0摩尔%≤As<sub>2</sub>0<sub>3</sub>≤0.5摩尔%;

0摩尔%≤Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>≤0.5摩尔%;

其中,

 $P_2O_5$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$ 、 $SnO_2$ 、 $As_2O_3$ 、 $Sb_2O_3$ 表示所代表的氧化物组分的摩尔%。

- 3. 如权利要求1和2中任一项所述的制品,其中,所述制品是玻璃基材。
- 4.如权利要求1至3中任一项所述的制品,其中,所述多个孔是从所述第一表面延伸到 所述第二表面的通孔。
- 5.如权利要求1至3中任一项所述的制品,其中,所述多个孔是从所述第一表面朝向所述第二表面延伸而没有到达所述第二表面的盲孔。
- 6.如权利要求1至5中任一项所述的制品,所述制品还包括载体,其中,所述第一表面和 第二表面中的至少一个经过蚀刻,具有0.75nm或更小的表面粗糙度(Ra),以及粘结到载体。
  - 7. 如权利要求6所述的制品,其中,所述载体的表面粗糙度(Ra)是0.2nm至0.4nm。

- 8.如权利要求1至7中任一项所述的制品,其中,所述玻璃基材具有150µm或更小的厚度。
- 9.如权利要求1至8中任一项所述的制品,其中,所述玻璃基材具有90µm至110µm的厚度。
  - 10.如权利要求1至9中任一项所述的制品,其中,69摩尔% ≤Si02 ≤72摩尔%。
  - 11.如权利要求1至10中任一项所述的制品,其中,26.5摩尔%≤R0+A1 $_2$ 0 $_3$ -B $_2$ 0 $_3$ 。
  - 12.如权利要求11所述的制品,其中,26.75摩尔%≤ $RO+A1_2O_3-B_2O_3$ 。
  - 13. 如权利要求11所述的制品,其中,27.0摩尔%≤R0+A1₂0₃-B₂0₃。
  - 14. 如权利要求1至13中任一项所述的制品,其中,0摩尔%≤R<sub>2</sub>0≤1摩尔%。
  - 15. 如权利要求14所述的制品,其中,0摩尔%≤ $R_2$ 0≤0.5摩尔%。
  - 16.一种方法,其包括:

在具有第一表面和第二表面的玻璃基材中形成多个孔,包括对所述第一表面和第二表面中的至少一个进行蚀刻以形成经蚀刻的表面;

其中,以氧化物的摩尔%计,所述玻璃基材包含:

65摩尔%≤SiO₂≤75摩尔%:

7摩尔%≤A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>≤15摩尔%;

0.1摩尔%≤B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>≤2摩尔%;

其中,

R0 = Mg0 + Ca0 + Sr0 + Ba0 + Zn0;

 $R_20 = Li_20 + Na_20 + K_20 + Rb_20 + Cs_20$ ;

26.25摩尔%≤R0+A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

0摩尔%≤R<sub>2</sub>0≤2摩尔%;以及

 $SiO_2$ 、 $AI_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、MgO、ZnO、CaO、SrO、BaO、 $R_2O$ 和RO表示所代表的氧化物组分的摩尔%。

17. 如权利要求16所述的方法,其中,以氧化物的摩尔%计,所述玻璃基材包含:

65摩尔%≤Si02≤75摩尔%:

7摩尔%≤ $A1_20_3$ ≤15摩尔%;

0.1摩尔%≤B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>≤2摩尔%:

0摩尔%〈P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>≤2摩尔%;

0摩尔%≤Mg0≤6摩尔%;

0摩尔%≤Zn0≤4摩尔%;

0摩尔%≤Ca0≤6摩尔%:

0摩尔%≤Sr0≤10摩尔%:

0摩尔%≤Ba0≤10摩尔%;

0摩尔%≤Sn02≤0.5摩尔%:

0摩尔%≤As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>≤0.5摩尔%;

0摩尔%≤Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>≤0.5摩尔%;

其中,

 $P_2O_5$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$ 、 $SnO_2$ 、 $As_2O_3$ 、 $Sb_2O_3$ 表示所代表的氧化物组分的摩尔%。

18. 如权利要求16至17中任一项所述的方法,其中,所述经蚀刻的表面具有0.75nm或更

小的表面粗糙度(Ra)。

- 19. 如权利要求16至18中任一项所述的方法,其中,用包含氢氟酸的蚀刻剂进行蚀刻。
- 20.如权利要求16至19中任一项所述的方法,其还包括将玻璃基材的经蚀刻的表面中的一个粘结到载体。
- 21. 如权利要求16至20中任一项所述的方法,其中,所述多个孔是从所述第一表面延伸 到所述第二表面的通孔。
- 22. 如权利要求16至20中任一项所述的方法,其中,所述多个孔是从所述第一表面朝向 所述第二表面延伸而没有到达所述第二表面的盲孔。
- 23. 如权利要求16至22中任一项所述的方法,其中,所述载体的表面粗糙度(Ra)是0.2nm至0.4nm。
- 24. 如权利要求16至23中任一项所述的方法,其中,在蚀刻后,所述玻璃基材具有150μm 或更小的厚度。
- 25. 如权利要求24所述的方法,其中,在蚀刻后,所述玻璃基材具有90μm至110μm的厚度。
  - 26. 如权利要求16至25中任一项所述的方法,其中,69摩尔% ≤Si0₂≤72摩尔%。
  - 27. 如权利要求16至26中任一项所述的方法,其中,26.5摩尔%≤R0+A1<sub>2</sub>0<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>0<sub>3</sub>。
  - 28. 如权利要求27所述的方法,其中,26.75摩尔%≤R0+A1<sub>2</sub>0<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>0<sub>3</sub>。
  - 29. 如权利要求27所述的方法,其中,27.0摩尔%≤R0+A1<sub>2</sub>0<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>0<sub>3</sub>。
  - 30. 如权利要求16至29中任一项所述的方法,其中,0摩尔% $\leq R_20 \leq 1$ 摩尔%。
  - 31. 如权利要求30所述的方法,其中,0摩尔% $\leq$ R<sub>2</sub>0 $\leq$ 0.5摩尔%。

# 具有低的HF蚀刻后粗糙度的不含碱性硼硅酸盐玻璃

[0001] 本申请要求2018年2月22日提交的美国临时申请系列第62/633,835号的优先权,本文以该申请为基础并将其全文通过引用结合于此。

[0002] 背景

## 技术领域

[0003] 本公开内容一般地涉及制品以及在基材中形成孔 (via) 的方法。具体来说,本公开内容涉及制品和在基材中形成通孔的方法,该方法包括保留了基材的表面粗糙度 (Ra) 的蚀刻过程。

#### 背景技术

[0004] 对于许多应用,需要具有孔的玻璃基材,包括用于用作电子界面的插入物。玻璃插入物已经成为具有吸引力的硅和纤维强化聚合物的替代品。但是,用于生产具有孔的玻璃基材的一些工艺导致不合乎希望的表面粗糙度。

[0005] 因此,存在对于在基材中形成孔的同时保留了低表面粗糙度(Ra)的方法的需求。

#### 发明内容

[0006] 在第1个实施方式中,制品包括玻璃基材。玻璃基材具有第一表面和与所述第一表面平行的第二表面,所述第一表面在其中具有多个孔。所述第一表面和第二表面中的至少一个是表面粗糙度(Ra)为0.75nm或更小的经蚀刻的表面。以氧化物的摩尔%计,玻璃基材包含:

- [0007] 65摩尔%≤SiO<sub>2</sub>≤75摩尔%;
- [0008] 7摩尔%≤A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>≤15摩尔%;
- [0009] 0.1摩尔% $\leq B_2O_3 \leq 2$ 摩尔%;
- [0010] 其中,
- [0011] R0 = Mg0 + Ca0 + Sr0 + Ba0 + Zn0;
- [0012]  $R_20 = Li_20 + Na_20 + K_20 + Rb_20 + Cs_20$
- [0013]  $26.25 \text{mo} 1\% \leq \text{RO} + \text{Al}_2 \text{O}_3 \text{B}_2 \text{O}_3$ :
- [0014] 0摩尔% $\leq R_2 0 \leq 2$ 摩尔%:以及
- [0015]  $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、MgO、ZnO、CaO、SrO、BaO、 $R_2O$ 和RO表示所代表的氧化物组分的摩尔%。
- [0016] 在第2个实施方式中,以氧化物的摩尔%计,玻璃基材包含:
- [0017] 65摩尔%≤SiO<sub>2</sub>≤75摩尔%;
- [0018] 7摩尔% $\leq$ A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub> $\leq$ 15摩尔%:
- [0019] 0.1摩尔% $\leq B_2O_3 \leq 2$ 摩尔%;
- [0020] 0摩尔%〈P<sub>2</sub>0<sub>5</sub>≤2摩尔%;
- [0021] 0摩尔%≤Mg0≤6摩尔%:

- [0022] 0摩尔%≤Zn0≤4摩尔%;
- [0023] 0摩尔%≤Ca0≤6摩尔%;
- [0024] 0摩尔%≤Sr0≤10摩尔%;
- [0025] 0摩尔%≤Ba0≤10摩尔%;
- [0026] 0摩尔% $\leq$ SnO<sub>2</sub> $\leq$ 0.5摩尔%;
- [0027] 0摩尔% $\leq$ As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> $\leq$ 0.5摩尔%;
- [0028] 0摩尔% $\leq$ Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> $\leq$ 0.5摩尔%;
- [0029] 其中,
- [0030] P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、SnO<sub>2</sub>、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表示所代表的氧化物组分的摩尔%。
- [0031] 在第3个实施方式中,对于第1至第2个实施方式中任一项所述的制品,第1个实施方式的制品是玻璃基材。

[0032] 在第4个实施方式中,对于第1至第3个实施方式中任一项的制品,所述多个孔是从所述第一表面延伸到所述第二表面的通孔。

[0033] 在第5个实施方式中,对于第1至第3个实施方式中任一项的制品,所述多个孔是从所述第一表面朝向所述第二表面延伸而没有到达所述第二表面的盲孔。

[0034] 在第6个实施方式中,对于第1至第5个实施方式中任一项的制品,所述制品还包括载体。所述第一表面和第二表面中的至少一个是经过蚀刻的,具有0.75nm或更小的表面粗糙度(Ra),并且与载体粘结。

[0035] 在第7个实施方式中,对于第6个实施方式所述的制品,所述载体的表面粗糙度 (Ra) 是0.2nm至0.4nm。

[0036] 在第8个实施方式中,对于第1至第7个实施方式中任一项所述的制品,所述玻璃基材在蚀刻后的厚度是150µm或更小。

[0037] 在第9个实施方式中,对于第1至第8个实施方式中任一项所述的制品,所述玻璃基材的厚度是90µm至110µm。

[0038] 在第10个实施方式中,对于第1至第9个实施方式中任一项所述的制品,69摩尔%  $\leq$ Si0<sub>2</sub> $\leq$ 72摩尔%。

[0039] 在第11至第13个实施方式中,对于第1至第10个实施方式中任一项所述的制品,26.5摩尔% $\leq$ R0+A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,或者26.75摩尔% $\leq$ R0+A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,或者27.0摩尔% $\leq$ R0+A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

[0040] 在第14和第15个实施方式中,对于第1至第13个实施方式中任一项所述的制品,0 摩尔 $\% \le R_2 0 \le 1$  摩尔 $\% \le R_2 0 \le 1$  摩尔 $\% \le R_2 0 \le 0.5$  摩尔 $\% \le R_2 0 \le 1$ 

[0041] 在第16个实施方式中,一种方法包括在具有第一表面和第二表面的玻璃基材中形成多个孔。该方法包括对所述第一表面和第二表面中的至少一个进行蚀刻以形成经蚀刻的表面。以氧化物的摩尔%计,玻璃基材包含:

- [0042] 65摩尔%≤SiO<sub>2</sub>≤75摩尔%;
- [0043] 7摩尔%≤A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>≤15摩尔%;
- [0044] 0.1摩尔% $\leq B_2O_3 \leq 2$ 摩尔%;
- [0045] 其中,
- [0046] R0 = Mg0 + Ca0 + Sr0 + Ba0 + Zn0;

- [0047]  $R_{2}0 = Li_{2}0 + Na_{2}0 + K_{2}0 + Rb_{2}0 + Cs_{2}0$ ;
- [0048] 26.25摩尔%≤R0+A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:
- [0049] 0摩尔%≤R<sub>2</sub>0≤2摩尔%;以及
- [0050] Si<sub>02</sub>、Al<sub>2</sub>0<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>0<sub>3</sub>、Mg<sub>0</sub>、Zn<sub>0</sub>、Ca<sub>0</sub>、Sr<sub>0</sub>、Ba<sub>0</sub>、R<sub>2</sub>0和R<sub>0</sub>表示所代表的氧化物组分的摩尔%。
- [0051] 在第17个实施方式中,以氧化物的摩尔%计,玻璃基材包含:
- [0052] 65摩尔%≤Si0₂≤75摩尔%;
- [0053] 7摩尔%≤A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>≤15摩尔%;
- [0054] 0.1摩尔% $\leq B_2O_3 \leq 2$ 摩尔%;
- [0055] 0摩尔% $\langle P_2O_5 \leq 2$ 摩尔%;
- [0056] 0摩尔%≤Mg0≤6摩尔%;
- [0057] 0摩尔%≤Zn0≤4摩尔%;
- [0058] 0摩尔%≤Ca0≤6摩尔%;
- [0059] 0摩尔%≤Sr0≤10摩尔%;
- [0060] 0摩尔%≤Ba0≤10摩尔%:
- [0061] 0摩尔% $\leq$ SnO<sub>2</sub> $\leq$ 0.5摩尔%;
- [0062] 0摩尔% $\leq$ As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> $\leq$ 0.5摩尔%;
- [0063] 0摩尔% < Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < 0.5摩尔%;
- [0064] 其中,
- [0065] P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、SnO<sub>2</sub>、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表示所代表的氧化物组分的摩尔%。
- [0066] 在第18个实施方式中,对于第16至第17个实施方式中任一项所述的方法,所述经蚀刻的表面具有0.75nm或更小的表面粗糙度(Ra)。

[0067] 在第19个实施方式中,对于第16至第18个实施方式中任一项所述的方法,用包含 氢氟酸的蚀刻剂进行蚀刻。

[0068] 在第20个实施方式中,对于第16至第19个实施方式中任一项所述的方法,该方法还包括将玻璃基材的经蚀刻的表面中的一个粘结到载体。

[0069] 第4至第15个实施方式中的限制可以以任意置换方式与第16至第20个实施方式中的实施方式相结合。

[0070] 在说明书和附图所示的实施方式实际上是示意性和示例性的,并不旨在限制通过权利要求所限定的主题。

#### 附图说明

- [0071] 图1显示具有通孔的基材。
- [0072] 图2显示具有盲孔的基材。
- [0073] 图3显示涉及蚀刻步骤的用于在基材中形成孔的工艺。
- [0074] 图4显示具有破坏区域的基材。
- [0075] 图5显示粘结到载体的具有孔的基材。
- [0076] 图6显示蚀刻后粗糙度(Ra)与玻璃组成参数(R0+A1<sub>2</sub>0<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>0<sub>3</sub>)的关系图。
- [0077] 图7显示图6的放大部分。

## 具体实施方式

[0078] 本文所述的制品和在基材中产生孔的方法的实施方式实现了保留基材的表面粗糙度(Ra)。这实现了例如使用范德华粘结(其最好地作用于低表面粗糙度基材)使得基材以可去除的方式粘结到载体用于进一步加工。本文所揭示的实施方式和方法可用于需要低表面粗糙度蚀刻表面的其他内容。

[0079] 可以将插入物用作电子装置(包括具有射频(RF)滤波器的装置)中的电子界面,从而将电连接铺展到更宽的程度或者将电连接改线至不同电连接。玻璃插入物(即,具有孔的玻璃基材,可以通过所述孔形成电连接)已经成为具有吸引力的硅和纤维强化聚合物的替代品。这部分是由于玻璃形成为大的薄片的能力。但是,对于越来越薄的电子装置,许多应用要求插入物的厚度是300μm或更小。由于玻璃的易碎性和缺少刚度,会难以在制造过程中装卸此类薄的玻璃。为了抵消玻璃基材的易碎性和缺乏刚度,需要采用与玻璃基材进行粘结的载体的制造方法。

[0080] 可以使用范德华力使得玻璃制品与载体临时性粘结。临时性粘结的能量足以经受住平板制造,同时保持可脱粘结。但是,当玻璃制品的表面粗糙度(Ra)太高时,范德华力可能产生弱粘结(如果存在的话)。

[0081] 通常玻璃插入物需要孔(via)(孔(hole))填充导电材料以提供电界面化。在玻璃插入物中产生孔的一种已知方法是产生穿过玻璃插入物的厚度的破坏区域,然后将基材浸没到蚀刻剂中。然后,蚀刻剂可以从破坏区域去除材料以扩大孔。但是,蚀刻过程也可能从玻璃插入物的两个面去除材料以及扩大孔。这种蚀刻产生的玻璃插入物表面粗糙度(Ra)可能落在可以合适地形成范德华粘结的范围外。

[0082] 本文所揭示的玻璃组合物可以被蚀刻同时保留适合范德华粘结的底表面粗糙度, 并且用于其他应用。

[0083] 降低玻璃基材的蚀刻后表面粗糙度的一种方式是增加玻璃组合物的碱性氧化物 (R<sub>2</sub>0)含量。但是,碱性氧化物对于某些应用是不合乎希望的。例如,具有包含太多碱性氧化物的玻璃组合物的玻璃插入物可能对通常放置在靠近插入物的一些装置造成负面影响或者使其"中毒"。所以,使用碱性氧化物来实现较低的蚀刻后表面粗糙度对于一些应用是不合适的。

[0084] 降低玻璃基材的蚀刻后表面粗糙度的另一种方式是增加玻璃组合物的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量。但是,太多的氧化铝会具有不合乎希望的影响,例如,使得玻璃组合物的液相线温度增加太多。碱性氧化物可以用于降低液相线温度。但是,如上文所述,碱性氧化物对于一些应用是不合乎希望的。

[0085] 出乎意料且令人惊讶地发现,对于低碱性氧化物玻璃,SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和RO的特定玻璃含量导致低的蚀刻后表面粗糙度,其中,RO是MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO的玻璃含量总和。具体来说,以氧化物的摩尔%计,玻璃基材包含:

[0086] 65摩尔%≤SiO<sub>2</sub>≤75摩尔%;

[0087] 7摩尔% $\leq$ A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub> $\leq$ 15摩尔%;

[0088] 0.1摩尔% $\leq B_2O_3 \leq 2$ 摩尔%;

[0089] 其中,

[0090] 26.25摩尔%≤R0+A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;以及

[0091] 0摩尔%≤R<sub>2</sub>0≤2摩尔%。

[0092] 在这些组成中,玻璃的RO含量帮助降低蚀刻后表面粗糙度而没有太多A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或太多R<sub>2</sub>O的不合乎希望的影响。通过适当地选择玻璃组分的量,对于具有低碱性氧化物含量的玻璃,可以实现令人惊讶的低的蚀刻后表面粗糙度。

[0093] 本文所揭示的制品可以用作例如半导体封装中的插入物,制品所具有的经蚀刻的孔(例如,孔)和表面属性允许成功地进行下游加工,包括但不限于:用于半导体装置、射频(RF)装置(例如,天线和开关等)、插入物装置、微电子装置、光电子装置、微电机系统(MEMS)装置和可利用孔的其他应用的再分布层(RDL)的金属化和应用。

[0094] 具有孔的基材

[0095] 图1显示示例性制品100的横截面图。制品100包括基材110。基材110具有被厚度T分隔开的第一表面112和第二表面114。多个孔124从第一表面112延伸到第二表面114,即孔124是通孔。

[0096] 图2显示示例性制品200的横截面图。制品200包括基材110。基材110具有被厚度T分隔开的第一表面112和第二表面114。多个孔224从第一表面112朝向第二表面114延伸,没有到达第二表面114,即孔124是盲孔。

[0097] 如本文所用,"孔(via)"指的是基材中的孔(hole)或开口。虽然图1和2显示了具体的孔构造,但是可以使用各种其他孔构造。作为非限制性例子,可以使用具有沙漏形状、杠铃形状、斜角边缘或者各种其他几何形貌的孔来替代图1和2中所示的圆柱形几何形貌。孔可以是基本上圆柱形的,例如,腰(沿着孔具有最小直径的点)的直径是第一或第二表面上的孔的开口直径的至少70%、至少75%或者至少80%。孔可以一路延伸贯穿基材(例如图1),或者可以仅部分地穿过基材(例如图2)。可以使用其他孔几何形貌。

[0098] 对于希望低表面粗糙度用于与载体的可去除粘结的应用,蚀刻后厚度T范围通常是50μm至250μm。对于更高的厚度,基材110可能足够厚到不需要载体。对于更低的厚度,基材110可能在任何事件中破裂。厚度T可以是150μm或更小、100μm或者90μm至110μm,所述厚度平衡了对于薄装置的需求和对于结构完整性和绝缘性质的需求。厚度T可以是50μm、100μm、150μm、200μm、250μm,或者前述值中的任意两个作为端点的任意范围。也可以使用其他厚度。例如,可能存在对于本文所述的低表面粗糙度基材而不是与载体可去除粘结具有需求的应用。所以,厚度T可能取决于应用并且不一定受限于本公开内容。

[0099] 第一表面112和第二表面114具有蚀刻前表面粗糙度(Ra)。如本文所用,"表面粗糙度"指的是算术平均表面粗糙度。对于算术平均表面粗糙度,文献通常使用符号"Ra"。表面粗糙度Ra定义为局部表面高度与平均表面高度之差的算术平均值,并且可以通过如下方程式进行描述:

[0100] 
$$R_n = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i|$$

[0101] 式中,y<sub>i</sub>是相对于平均表面高度的局部表面高度。可以采用各种技术来测量和/或通过测量计算表面粗糙度(Ra)。除非另有说明,否则本文所述的表面粗糙度是采用Veeco Dimension Icon atomic force microscope(Veeco尺寸图标原子力显微镜)(AFM),以如下参数测得的:1Hz,512次扫描/线,以及2微米图像尺寸。

[0102] 玻璃组成

[0103] 本文所述的玻璃组合物是不含碱性硼硅酸盐玻璃,其大致包含Si $0_2$ 、Al $_20_3$ 与RO的组合,式中,RO=MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO。不含碱性指的是玻璃最多包含少量碱性氧化物(R $_2$ O),式中,R $_2$ O=Li $_2$ O+Na $_2$ O+K $_2$ O+Rb $_2$ O+Cs $_2$ O。此外,本文所述的玻璃组合物符合如下条件:26.25 $\leq$ RO+Al $_2$ O $_3$ -B $_2$ O $_3$ 。当用HF和类似的蚀刻剂进行蚀刻时,对于不含碱性玻璃组合物,玻璃组合物展现出特别低的蚀刻后表面粗糙度。

[0104] 在一些实施方式中,玻璃组合物可以包含额外氧化物,例如P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。可以添加这些组分用于例如对液相线粘度进行改性和/或改善玻璃的机械耐用性。在一些实施方式中,玻璃组合物还可以包含一种或多种额外氧化物,例如SnO<sub>2</sub>、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或者Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等,如本文所述。可以添加这些组分作为澄清剂。

[0105] 可以从各种玻璃组成形成基材110。在第1个实施方式中,以氧化物的摩尔%计,玻璃基材包含:

[0106] 65摩尔%≤SiO<sub>2</sub>≤75摩尔%;

[0107] 7摩尔%≤A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>≤15摩尔%;

[0108] 0.1摩尔% $\leq B_2O_3 \leq 2$ 摩尔%;

[0109] 0摩尔% $\langle P_2O_5 \leq 2$ 摩尔%;

[0110] 0摩尔%≤Mg0≤6摩尔%;

[0111] 0摩尔%≤Zn0≤4摩尔%:

[0112] 0摩尔%≤Ca0≤6摩尔%;

[0113] 0摩尔%≤Sr0≤10摩尔%;

[0114] 0摩尔%≤Ba0≤10摩尔%:

[0115] 0摩尔% < SnO<sub>2</sub> < 0.5摩尔%;

[0116] 0摩尔% $\leq$ As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> $\leq$ 0.5摩尔%;

[0117] 0摩尔% $\leq$ Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> $\leq$ 0.5摩尔%:

[0118] 其中,

[0119] R0 = Mg0 + Ca0 + Sr0 + Ba0 + Zn0;

[0120]  $R_2O = Li_2O + Na_2O + K_2O + Rb_2O + Cs_2O$ :

[0121] 26.25摩尔%≤R0+A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

[0122] 0摩尔% $\leq R_2 0 \leq 2$ 摩尔%;以及

[0123]  $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $P_2O_5$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$ 、MgO、ZnO、CaO、SrO、BaO、 $SnO_2$ 、 $As_2O_3$ 、 $Sb_2O_3$  、 $R_2O$ 和RO表示所代表的氧化物组分的摩尔%。

[0124] 二氧化硅

[0125] 在本文所述的玻璃组合物的实施方式中, $Si0_2$ 是组合物的最大组分,因而是所得到的玻璃网络的主要组成。 $Si0_2$ 增强了玻璃的化学耐用性,并且具体来说,增强了玻璃组合物对于酸中分解的抗性和玻璃组合物在水中分解的抗性。如果 $Si0_2$ 含量太低,可能降低玻璃的化学耐用性和化学抗性,并且玻璃可能易受腐蚀。因此,通常希望高的 $Si0_2$ 浓度。但是,如果 $Si0_2$ 的含量过高,则玻璃的可成形性可能下降,因为较高的 $Si0_2$ 浓度增加了使得玻璃组合物熔化的难度,这进而对玻璃的可成形性造成负面影响。在第1个实施方式中,基材110的二氧化硅含量是65摩尔% $<Si0_2$ <75摩尔%。在第10个实施方式中,69摩尔% $<Si0_2$ <72摩

尔%。Si02含量可以是65、66、67、68、69、70、71、72、73、74或75摩尔%,或者前述值中的任意两个作为端点的任意范围。

[0126] 在玻璃中形成孔的许多方法涉及使用酸来蚀刻玻璃。例如,一种方法涉及用激光形成穿过玻璃的破坏迹线,以及将玻璃暴露于酸。酸渗透破坏迹线,从破坏迹线的体积去除玻璃。但是,酸也可能使得玻璃未受到破坏的区域发生蚀刻和去除。高的二氧化硅含量帮助减缓这种未破坏区域的蚀刻,这可能是合乎希望的。

[0127] A1<sub>2</sub>0<sub>3</sub>

[0128] 本文所述的玻璃组合物还包含 $A1_2O_3$ 。A12O3结合玻璃组合物中存在的碱土氧化物和ZnO (RO) 导致在用诸如HF之类的蚀刻剂进行蚀刻之后的低表面粗糙度玻璃表面。 $A1_2O_3$ 还可以增加玻璃的硬度和抗破坏性。但是,随着玻璃组合物中 $A1_2O_3$ 浓度的增加,玻璃的液相线粘度下降。如果玻璃组合物中的 $A1_2O_3$ 浓度太大,则玻璃组合物的液相线粘度下降,这可能导致玻璃组合物在熔合下拉工艺中的生产过程中发生结晶。此外,包含太多的 $A1_2O_3$ 可能使得难以在具有所希望的高 $SiO_2$ 含量的同时还包含所有其他所需的玻璃组分。在第1个实施方式中,基材110的 $A1_2O_3$ 含量是7摩尔% $A1_2O_3$ <15摩尔%。 $A1_2O_3$ 含量可以是7、8、9、10、11、12、13、14或15摩尔%,或者前述值中的任意两个作为端点的任意范围。

[0129] RO

[0130] 本文所述的玻璃组合物还包含碱土氧化物和Zn0。碱土氧化物包括Mg0、Ca0、Sr0和Ba0。Zn0虽然技术上来说不是碱土氧化物,但是对于本公开内容的目的而言,相信其对于玻璃组合物具有类似的效果。"R0"用于统称Mg0、Ca0、Sr0、Ba0和Zn0。并且,玻璃组合物的R0含量是Mg0、Ca0、Sr0、Ba0和Zn0的玻璃含量总和,单位是摩尔%。增加R0含量是降低玻璃表面在用诸如HF之类的蚀刻剂进行蚀刻之后的蚀刻后表面粗糙度的一种途径。并且,使用R0没有R20的中毒效果。在第1个实施方式中,26.25摩尔% < R0+A1203-B203。因为A1203的最大量是15摩尔%,这意味着R0含量至少是11.25摩尔%。在一些实施方式中,参数R0+A1203-B203大于或等于26.25、26.5、26.75或27.0摩尔%。对于这个参数来说,可以使用甚至更高的值。但是,对于高于27.5摩尔%的值,相信该参数使得材料的热膨胀系数 (CTE) 增加到对于一些应用而言不合乎希望的高水平。

[0131] 添加R0氧化物来改善玻璃组合物在加工过程中的熔化性质,同时还调节了将诸如热膨胀系数(CTE)和密度之类的玻璃性质调节至所需值。少量Ca0和Mg0会有助于玻璃熔化并改善玻璃的液相线粘度。但是,对于高于6摩尔%的情况,Ca0和Mg0会对玻璃液相线性能造成不利影响,并且导致玻璃熔化过程中的失透。Zn0改善了玻璃硬度和模量。但是,Zn0也增加了玻璃密度,并且对于高于4摩尔%的量,会劣化玻璃压缩。Ba0和Sr0这两者对于玻璃可成形性和热稳定性都是好的。但是,Ba0和Sr0较为昂贵,而且也增加玻璃密度。出于这些原因,Ba0和Sr0不高于10摩尔%。

[0132] Be0和Ra0也是碱土氧化物,它们应该以与其他R0相似的方式影响玻璃性质。但是,由于它们的高成本,通常不故意在玻璃组合物中包含它们。

[0133] R<sub>2</sub>O

[0134] 玻璃组合物中的碱性氧化物的量最小化。碱性氧化物可以包括以下一种或多种:  $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$ 0、 $Rb_2O$ 和 $Cs_2O$ 0。" $R_2O$ "用于总体上表示碱性氧化物。并且,玻璃组合物的 $R_2O$ 含量 是 $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 0、 $K_2O$ 0、 $Rb_2O$ 和 $Cs_2O$ 的玻璃含量总和,单位是摩尔%。增加碱性氧化物含量是降低

玻璃表面在用诸如HF之类的蚀刻剂进行蚀刻之后的蚀刻后玻璃表面粗糙度的一种途径,这是合乎希望的。但是,碱性氧化物可能对于一些应用而言具有不利影响。例如,当玻璃基材用于提供贯穿玻璃的孔 (TGV) 时,存在碱性氧化物可能使得通常与TGV相连的装置类型中毒。对于TGV显示出前景的一种装置类型,RF (射频) 装置 (例如,RF天线),存在R20使得玻璃的透射率发生不合乎希望的下降。对于更好的信号传输,需要高的透射率。在第1个实施方式中,R20含量是0摩尔%<R20<2摩尔%。R20含量可以是0摩尔%<R20<2摩尔%,或者0摩尔%<R20<0.5摩尔%。在一些实施方式中,玻璃组合物不含R20,R20可能仅以不确定量 (tramp amount) 存在。

## [0135] 其它组分

[0136] 玻璃组合物还可以包含氧化磷(P2O5)。存在P2O5通过抑制玻璃组合物中多铝红柱 石的结晶增加了玻璃组合物的液相线粘度。当玻璃组合物中Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的量超过碱性氧化物(R<sub>2</sub>O 摩尔%) 与碱土氧化物 (RO摩尔%) 的量的总和达到大于2摩尔%或者甚至达到大于1摩尔% 时,玻璃组合物的液相线粘度快速增加。对于具有有限量的R20的本文所述的组合物来说, 这是特别贴切的。当 $A1_20_3$  (摩尔%) 大于 ( $R_20$  (摩尔%) +R0 (摩尔%)) 达到超过1摩尔%时,玻 璃组合物中存在的P2O5通过增加液相线温度(进而增加玻璃组合物的液相线粘度)对过量  $A1_20_3$ 进行了补偿。在一些实施方式中,玻璃组合物的 $P_20_5$ 的量可以足以补偿过量 $A1_20_3$ 。例 如,在一些实施方式中,玻璃组合物的 $P_2O_5$ 的量可以足以使得 $(A1_2O_3(摩尔%)-R_2O(摩尔%)-$ RO(摩尔%)-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(摩尔%))小于或等于2或者甚至小于或等于1。在一些实施方式中,玻璃组 合物不包含P2O5。在这种情况下,可以是如下情况:Al2O3和RO的量使得液相线温度没有快速 增加。或者,可以是如下情况:对于应用来说,能够忍受较高的液相线温度。但是,如果玻璃 的P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>含量太高,则可能导致不合乎希望的压缩,这是玻璃加热时的永久性收缩。一些孔填 充工艺使用600C或更高的温度,所以压缩会是严重问题。在第2个实施方式中,P2O5含量是0 摩尔%〈P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>≤2摩尔%。P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>含量可以是0、1或2摩尔%,或者前述值中的任意两个作为端点 的任意范围。

[0137] 氧化硼 ( $B_2O_3$ ) 是助熔剂,可以将其添加到玻璃组合物以降低玻璃在给定温度 (例如,对应于200泊粘度的温度,玻璃在该温度熔化并且其通常是玻璃熔炉中的最高温度) 的粘度,从而改善玻璃的质量和可成形性。存在 $B_2O_3$ 还可以改善由玻璃组合物制造的玻璃的抗破坏性。在第1个实施方式中, $B_2O_3$ 含量是0.1摩尔% $\leq B_2O_3 \leq 2$ 摩尔%。如同 $P_2O_5$ 那样,如果对玻璃进行加热的话,太多的 $B_2O_3$ 可能导致不合乎希望的压缩。 $B_2O_3$ 含量可以是0.1、0.5、1.5或2摩尔%,或者前述值中的任意两个作为端点的任意范围。

[0138] 除了其他任何地方所描述的组分之外,本文所述的玻璃组合物还可以任选地包含一种或多种澄清剂,例如SnO<sub>2</sub>、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。可以在玻璃组合物中包含澄清剂以最小化或者消除玻璃组合物在成形过程中的气泡。但是,澄清剂在玻璃组合物中通常具有低溶解性。因此,如果玻璃组合物中澄清剂的量太高,则可能在熔合成形过程中发生澄清剂的失透。并且,澄清剂可能较为昂贵。所以,当包含澄清剂时,希望以实现所需结果所需要的最低量来包含它们。当玻璃组合物中存在澄清剂时,澄清剂可以以小于或等于0.5摩尔%、小于或等于0.2摩尔%或者甚至小于或等于0.1摩尔%的量存在。在第2个实施方式中,SnO<sub>2</sub>含量是0摩尔%〈SnO<sub>2</sub>≤0.5摩尔%。SnO<sub>2</sub>含量可以是0、0.1、0.2、0.3、0.4或0.5摩尔%,或者前述值中的任意两个作为端点的任意范围。在第2个实施方式中,As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量是0摩尔%〈As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>≤0.5摩

尔%。 $As_2O_3$ 含量可以是0.0.1.0.2.0.3.0.4或0.5摩尔%,或者前述值中的任意两个作为端点的任意范围。在第2个实施方式中, $Sb_2O_3$ 含量是0摩尔%  $\langle Sb_2O_3 \leq 0.5$ 摩尔%。 $Sb_2O_3$ 含量可以是0.0.1.0.2.0.3.0.4或0.5摩尔%,或者前述值中的任意两个作为端点的任意范围。

[0139] 玻璃组合物可能包含小于0.05摩尔%的不确定化合物,例如锰化合物、铈化合物、铪化合物或其它化合物,它们可能作为组合物中有意包含的金属氧化物中的杂质进入玻璃组合物中。不确定化合物还可能通过接触加工设备(例如,熔合下拉成形工艺的耐火组件等)进入玻璃组合物中。

[0140] 在基材中产生孔

[0141] 图3显示用于产生和后续加工制品100的工艺300的流程图。工艺300包括工艺310,其包括在基材中产生孔从而产生制品100的步骤。工艺300还包括工艺350,其包括将制品100粘结到载体,进行额外加工,以及从载体脱粘结制品100。

[0142] 工艺310依次包括:

[0143] 步骤312:在基材中形成破坏区域

[0144] 步骤314:对破坏区域进行蚀刻以形成孔

[0145] 形成破坏区域

[0146] 在步骤310中,在基材100中形成破坏区域120。可以以各种方式在基材110中形成破坏区域120。

[0147] 在一些实施方式中,可以施加高能激光脉冲以产生穿过基材110的破坏区域120。破坏区域120允许下游蚀刻过程期间蚀刻剂在其中流过。在一些实施方式中,破坏区域120可以是通过脉冲激光形成的激光诱发的破坏线。脉冲激光可以通过例如非线性多光子吸收形成破坏线。当后续进行蚀刻时,此类破坏区域120中的材料去除速率比破坏区域120外的材料去除速率快。美国专利第9,278,886号以及美国公开第2015/0166395号公开了用于进行激光破坏产生和后续蚀刻的示例性方式,它们全文分别通过引用结合入本文。在一些实施方式中,可以使用激光来产生烧蚀孔来代替破坏区域,并且可以通过蚀刻使得烧蚀孔变宽。

[0148] 图4显示示例性制品在步骤310之后但是在步骤320之前的横截面。在基材110中形成破坏区域120。虽然图4出于示意性目的显示的是圆柱形破坏区域120,但是破坏区域120可以具有任选的形状。破坏区域120可以比最终所需的孔124小,以补偿蚀刻过程中的材料去除。

[0149] 蚀刻

[0150] 在步骤320中,对破坏区域120进行蚀刻以形成孔124(或者具有其他几何形貌的孔,例如孔224)。蚀刻过程可以包括将玻璃制品100浸没在蚀刻剂180浴中。作为替代或补充,可以将蚀刻剂180喷洒到玻璃制品100上。蚀刻剂180可以从基材110去除材料以扩大破坏区域120。可以采用任意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(acylic acid)或磷酸;含氟蚀刻剂,例如氢氟酸、双氟化铵和氟化钠等;及其混合物。在一些实施方式中,蚀刻剂是氢氟酸。

[0151] 图1和2显示了对于不同孔几何形貌,在发生了蚀刻之后的基材100。

[0152] 步骤320的蚀刻可能将基材100除了破坏区域120之外的部分暴露于蚀刻剂,包括第一表面112和第二表面114中的一个或两个。这种暴露可能导致这些其他部分发生蚀刻,

这会导致增加的表面粗糙度(Ra)。当使用常规不含碱性玻璃材料用于基材110时,表面粗糙度(Ra)可能不合乎希望地增加到高于0.75nm或者甚至高于1.0nm的值。这种高的表面粗糙度可能使得基材100不适用于下文所述的范德华粘结工艺。

[0153] 出乎意料的是,尽管组合物中不存在碱性氧化物或者具有少量碱性氧化物,但是本文所述的不含碱性玻璃组合物展现出低的蚀刻后粗糙度。这种低的蚀刻后粗糙度适用于下文所述的范德华粘结工艺。并且,因为玻璃组合物具有低的碱性(R<sub>2</sub>0)含量,它们特别好地适用于可能不希望存在碱性物质或者存在碱性物质破坏了最终产品的应用。例如,由本文所述的组合物制造的基材100可以具有第一表面112和/或第二表面114,具有的蚀刻后表面粗糙度(Ra)是0.75nm或更小、0.7nm或更小、0.65nm或更小、0.65nm或更小、0.55nm或更小或者0.5nm或更小。尽管玻璃组合物是低碱性的或者不含碱性的,这种低的表面粗糙度仍然可以允许使用下文所述的范德华粘结工艺。

[0154] 经过蚀刻的玻璃表面具有与众不同的结构特性,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经过蚀刻。蚀刻通常改变了玻璃的表面粗糙度。所以,如果知道玻璃的来源以及该来源的粗糙度的话,则可以使用表面粗糙度的测量来确定玻璃是否经过蚀刻。此外,蚀刻通常导致玻璃中的不同材料的不同去除情况。可以通过诸如电子探针微分析(EPMA)之类的技术来检测这种差异化去除。

[0155] 粘结和蚀刻后加工

[0156] 图3还显示工艺350,其是使用载体的蚀刻后加工。工艺350依次包括:

[0157] 步骤352:将制品100粘结到载体

[0158] 步骤354:进行进一步加工

[0159] 步骤356:从载体脱粘结制品100

[0160] 例如,基材110可以指定用作插入物,并且可以经受其他加工步骤(步骤320)以赋予额外的插入物性质。

[0161] 玻璃插入物可以是非常薄的 (例如,从小于300µm到700µm的任何情况)。由于基材110的易碎性和缺乏刚性,可能难以在制造过程期间装卸此类薄材料。为了抵消易碎性和缺乏刚性,希望在形成了孔124之后将基材110以可去除的方式粘结到载体200 (步骤352),从而可以在其他加工 (步骤354) 期间避免对于基材110的破坏。

[0162] 范德华粘结

[0163] 将基材110以可去除的方式粘结到载体的一种示例性方法是采用范德华粘结,例如美国专利公开第2014/0170378号所公开的那样,其全文通过引用结合入本文。例如,范德华粘结可以包括将制品的表面布置到载体的粘结表面上以及升高制品的温度,之后将制品冷却到室温。结果是使得制品与载体以可去除的方式粘结到一起。范德华粘结对于下游加工是有利的,因为其形成的粘结能够形成经受住加工(例如,高温加工)同时当需要的时候允许基材的整个区域与载体200脱粘结(步骤356),一次性完成或者分段完成。在脱粘结了基材110之后,载体200可以重复用于加工额外的基材。

[0164] 使用范德华表粘结技术来粘结基材的挑战在于,要粘结到一起的表面的粗糙度影响表面的粘结能力。作为非限制性例子,大于0.75nm或者1.0nm的表面粗糙度(Ra)可能明显阻止自发粘结,导致基材110与载体200的弱粘结。弱粘结可能允许来自一个或多个工艺的液体在基材110与载体200之间渗透,从而导致分层或者由于来自一个工艺的残留物可能影

响后续工艺而导致工艺污染。在图5所示的构造中,第二表面114和粘结表面210的表面粗糙度(Ra)影响基材110与载体200发生粘结的能力。

[0165] 图5显示以可去除的方式粘结到载体200的基材110。基材110的第二表面114粘结到载体200的粘结表面210。

[0166] 载体

[0167] 载体200可以是任意合适的材料,例如玻璃。载体200不需要是玻璃,作为替代,可以是例如陶瓷、玻璃陶瓷或者金属。如果是由玻璃制造的话,则载体200可以是任意合适的组成,包括但不限于:铝硅酸盐、硼硅酸盐、铝硼硅酸盐、钠钙硅酸盐,并且取决于其最终用途,可以是含碱或者不含碱的。载体200可以是任意合适的厚度。可以由单层制造载体200(如所示),或者由(例如,通过层叠)粘结在一起的多层(包括多片薄片)制造。可以使得载体200的热膨胀系数与基材110基本匹配,以防止提升温度下进行加工期间的基材110的翘曲或者基材110与载体200脱离。载体200不一定暴露于与基材110相同的蚀刻过程,因为200的目的是为基材100在蚀刻后加工期间提供支撑,载体200通常不具有孔,并且不需要暴露于用于产生孔的蚀刻工艺。所以载体200的粘结表面210可以具有比暴露于蚀刻剂的基材110的第一表面112和第二表面114低的表面粗糙度(Ra)。

[0168] 当考虑形成合适的范德华粘结的能力时,基材110的表面粗糙度(Ra)与载体200的表面粗糙度加和。对于良好的范德华粘结,载体与基材的表面粗糙度之和应该是0.95nm或更小,并且优选0.9nm或更小。可以以合理成本获得的具有最低粗糙度玻璃的熔合拉制玻璃的典型表面粗糙度是0.2nm至0.4nm。可以通过对玻璃组成进行适当选择来获得具有0.2nm的表面粗糙度的熔合拉制玻璃。所以,推荐选择可以以合理成本实现的表面粗糙度尽可能低的载体,这在目前来说是约0.2nm。所以,对于基材与载体之间作用良好的范德华粘结(载体的表面粗糙度是约0.2nm),基材的表面粗糙度应该是0.75nm或更小,并且优选0.7nm或更小。

[0169] 进一步加工

[0170] 步骤354的进一步加工可以包括如下步骤,例如:向基材110施加碱性清洁溶液,对基材110进行湿蚀刻,对基材110进行抛光,对基材110进行金属镀覆,通过湿蚀刻对基材110进行金属图案化,通过沉积将材料沉积到基材110上,以及对基材110进行退火。如果基材110没有粘结到载体200的话,则这种剧烈的进一步加工可能会导致破坏基材110。但是,因为基材110粘结到了载体200,这种进一步加工破坏基材110的可能性要小得多。

[0171] 脱粘结

[0172] 可以通过任意合适的方式完成脱粘结。例如,可以在粘结的基材110与载体200的 靠外部分使用楔状物来引发脱粘结,之后进行剥离。PCT公开W02017/127489 ("Methods for Processing a Substrate (用于加工基材的方法)") 描述了合适的脱粘结技术的例子。

[0173] 实施例

[0174] 以下比较例和实施例对比了作为酸蚀刻结果的表面粗糙度(Ra)的变化。

[0175] 获得了通过熔合拉制工艺制备的16个玻璃样品。每个玻璃样品厚0.7mm并且没有破坏区域。在蚀刻之前测量每个样品的表面粗糙度(Ra),如表1所示。除非另有说明,否则实施例中的表面粗糙度是采用Veeco Dimension ICON AFM,以如下参数测得的:1Hz,512次扫描/线,以及2微米图像尺寸。

[0176] 表1和图6显示每个玻璃样品的R0+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>参数。样品1至7还符合如下标准:其中以氧化物的摩尔%计,玻璃基材包含:

[0177] 65摩尔%≤SiO<sub>2</sub>≤75摩尔%;

[0178] 7摩尔%≤A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>≤15摩尔%;

[0179] 0.1摩尔% $\leq B_2O_3 \leq 2$ 摩尔%;

[0180] 0摩尔%〈 $P_2O_5$   $\leq 2$ 摩尔%;

[0181] 0摩尔%≤Mg0≤6摩尔%;

[0182] 0摩尔%≤Zn0≤4摩尔%;

[0183] 0摩尔%≤Ca0≤6摩尔%;

[0184] 0摩尔% $\leq$ Sr0 $\leq$ 10摩尔%;

[0185] 0摩尔%≤Ba0≤10摩尔%;

[0186] 0摩尔% $\leq$ Sn02 $\leq$ 0.5摩尔%;

[0187] 0摩尔% $\leq$ As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> $\leq$ 0.5摩尔%;

[0188] 0摩尔% $\leq$ Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> $\leq$ 0.5摩尔%;

[0189] 其中,

[0190] R0 = Mg0 + Ca0 + Sr0 + Ba0 + Zn0;

[0191]  $R_20 = Li_20 + Na_20 + K_20 + Rb_20 + Cs_20$ ;

[0192] 0摩尔% $\leq R_2 0 \leq 2$ 摩尔%;以及

[0193] P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、SnO<sub>2</sub>、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表示所代表的氧化物组分的摩尔%。

[0194] 测试的样品都不符合如下标准: 26.25摩尔% $\leq$ R0+A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。但是,测试的样品确实显示出随着参数26.25摩尔% $\leq$ R0+A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>变化时发生的HF后表面粗糙度的趋势。

[0195] 然后,用高pH去污剂清洗(2%Semiclean-KG,60℃持续4分钟)清洁玻璃样品,以及用去离子(DI)水冲洗。经过清洁的玻璃在2.5重量%HF(或者1.45M HF)中蚀刻,以去除5微米的玻璃表面。经过蚀刻的玻璃用第二次高pH去污剂清洗和DI水冲洗进行清洁。

[0196] 在蚀刻和清洁之后,再次测量每个样品的表面粗糙度,如表1所示。

[0197] 表1

[0198]

样品	RO+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	蚀刻前 Ra	蚀刻后 Ra		
	(摩尔%)	(nm)	(nm)		
1	17.57	0.34	1.03		
2	20.59	0.34	0.95		
3	12.80	0.37	1.28		
4	23.73	0.30	0.95		
5	23.42	0.29	0.89		
6	25.94	0.28	0.82		
7	26.70	0.54	0.88		

[0199] 满足26.25摩尔% $\leq$ R0+A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>标准的组合物包括如下:

[0200] 表2

[0201]

											RO+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
样	品	SiO <sub>2</sub>	$B_2O_3$	$Al_2O_3$	MgO	CaO	SrO	SnO <sub>2</sub>	BaO	ZnO	摩尔
A	4	69.0	1.8	13.3	5.0	5.3	1.5	0.1	3.0	1.0	27.3
I	3	68.0	1.0	15.0	4.0	5.0	2.0	0.1	2.9	2.0	29.9
(	C	68.0	1.0	15.0	4.0	5.0	3.0	0.1	3.9	1.0	30.9

[0202] 提供表2的组成作为预测实施例。表2的值的单位是摩尔%。

[0203] 结论

[0204] 应理解的是,本文所述的实施方式提供了在基材中形成孔而没有明显增加基材的表面粗糙度(Ra)。通过在孔形成过程中保留基材的低表面粗糙度,可以将基材以可去除的方式粘结到载体用于进一步加工。在加工之后,可以从载体去除基材,从而载体可以重复使用用于加工其他基材。除此之外,可以制造基本圆柱形的通孔,因为没有从两端对它们进行蚀刻。

[0205] 虽然如本文所述的具体过程涉及孔的蚀刻和使用载体,但是本文所述的玻璃组合物可有利地用于需要低的蚀刻后表面粗糙度的各种不同工艺。

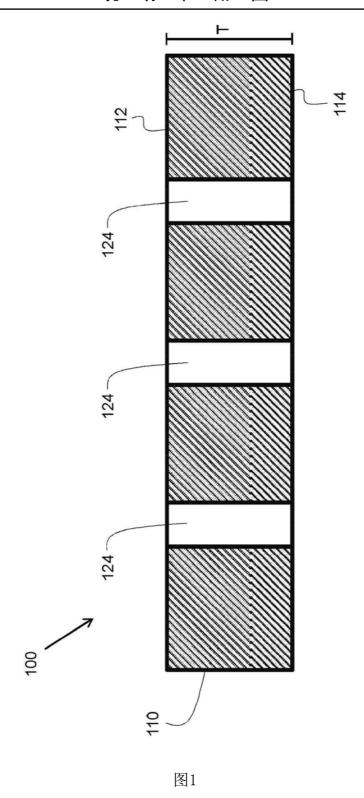
[0206] 如本文所用,术语"约"表示量、尺寸、制剂、参数和其他变量和特性不是也不需要是确切的,而是可以按照需要是近似的和/或更大或更小的,反映了容差、转换因子、舍入和测量误差等,以及本领域技术人员已知的其他因素。当使用术语"约"来描述范围的值或端点时,包括了所参考的具体值或者端点。无论说明书中的数值或者范围的端点是否陈述了"约",包括了两种实施方式:一种用"约"进行修饰,以及一种没有用"约"进行修饰。还会理解的是,每个范围的端点在与另一个端点有关及独立于另一个端点时都是重要的。

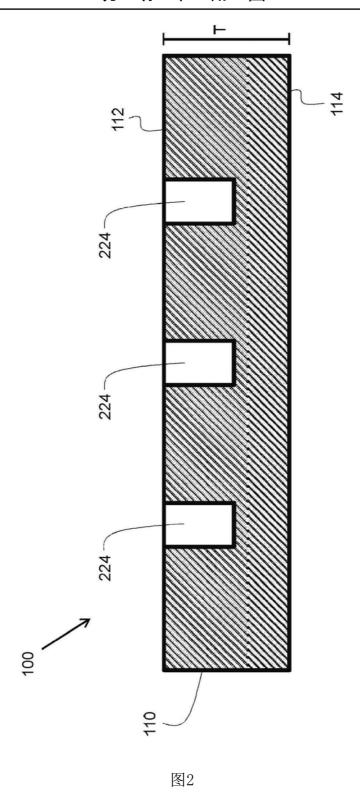
[0207] 当用于描述玻璃组合物中的特定组成组分的浓度和/或不存在该特定组成组分时,术语"不含"和"基本不含"表示没有故意向玻璃组合物中添加组成组分。但是,玻璃组合物可能含有痕量的该组成组分作为污染物或含有不确定的量,它的量小于0.05摩尔%。

[0208] 当用于描述玻璃组合物中的特定组成组分时,术语"不确定"指的是没有向玻璃组合物有意添加且存在的量小于0.05摩尔%的组成组分。可能作为另一组成组分中的杂质或者通过玻璃组合物的加工过程中进入组合物的不确定的组分的迁移,无意间向玻璃组合物添加了不确定的组分。

[0209] 附图所示的实施方式不一定是成比例的。可能选择相对尺寸和宽度以便于显示。

[0210] 对本领域的技术人员显而易见的是,可以对本文所述的实施方式进行各种修改和变动而不偏离要求保护的主题的精神和范围。因此,本说明书旨在涵盖本文所述的各个实施方式的修改和变化形式,条件是这些修改和变化形式落入所附权利要求及其等同内容的范围之内。





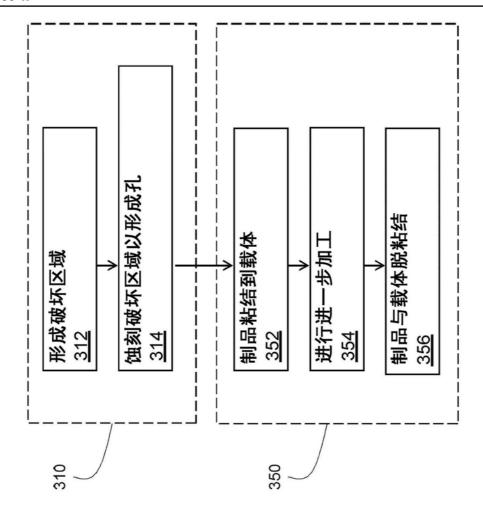
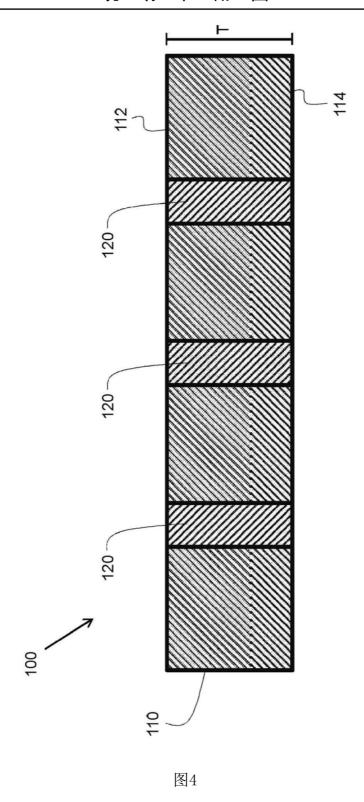


图3



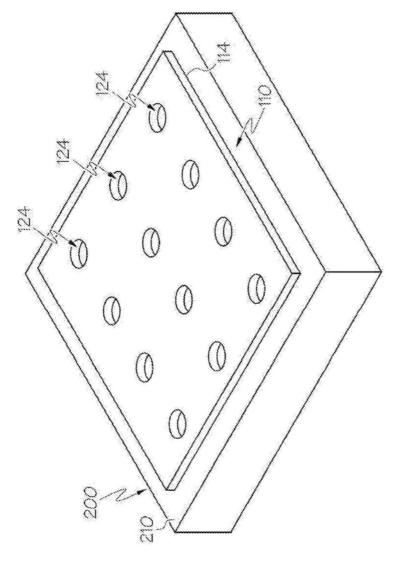


图5

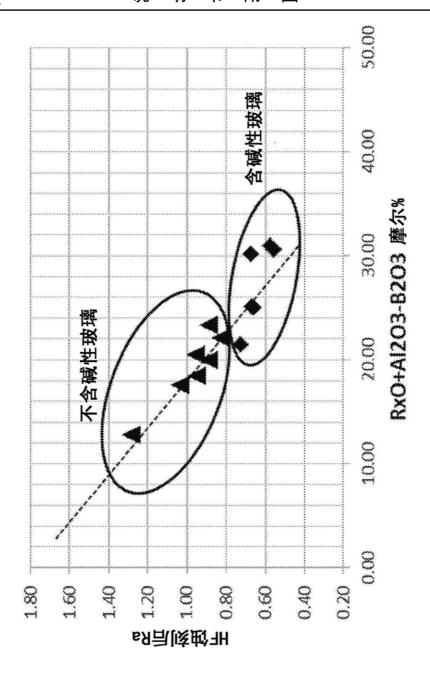


图6

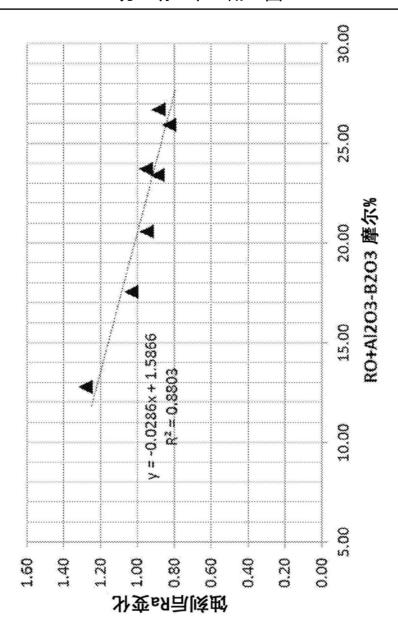


图7