(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [7]
C03C 3/16
C03C 3/17

(45) 공고일자 2001년10월22일
(11) 등록번호 10-0296471
(24) 등록일자 2001년05월10일

(21) 출원번호 10-1994-0013944
(22) 출원일자 1994년06월20일

(65) 공개번호 특1995-0000592
(43) 공개일자 1995년01월03일

(30) 우선권주장 08/078,648 1993년06월21일 미국(US)

(73) 특허권자
코닝 인코포레이티드
알프레드 엘. 미첼슨
미국 뉴욕 (우편번호 14831) 코닝 원 리버프론트 플라자

(72) 발명자
갤로드리프란시스
미합중국,14870뉴욕,페인티드포스트,오비블럭로드33
로버트마이클모레나
미합중국,14848뉴욕,캐톤,브라운타운로드438

(74) 대리인
이철
염승윤

심사관 : 김상은

(54) 밀봉용무연유리

요약

산화물을 기준으로하여 0-25% Li_2O, 0-25% Na_2O 및 0-25% K_2O로 구성된 최대 25 몰%의 R_2O와 최대 20몰%의 B_2O_3, 최대 5몰%의 Al_2O_3, 최대 5몰%의 SiO_2 및 최대 5몰%의 WO_3로 구성된 군으로 부터 선택된 일정 비율의 적어도 하나의 안정화 산화물이 총 25몰%까지 유효량으로 포함되고, 25-50 몰%의 P_2O_5, 30-70몰%의 SnO, 0-15 몰%의 ZnO 필수적으로 이루어지며, 상기 SnO/ZnO의 몰비가 5:1이상인 것을 특징으로 하는 무연 인산염 주석 유리에 관한 것이다. 특히 본 발명의 유리는 전기와 전자 소자의 구성 부품을 결합시키기 위해 사용되는 밀봉재료의 밀봉유리 프릿으로써 유용하다. 밀봉 유리 재료에는 120×10^{-7} /℃이하의 열팽창계수를 지니는 강도 보강 첨가제 뿐만 아니라, 밀봉시 열팽창계수를 낮추기 위한 밀 첨가제가 첨가될 수 있다.

명세서

[발명의 명칭]

밀봉용 무연유리

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 유리 융해 밀봉에서 밀봉 프릿(frit)으로 사용되는 주석 인산염 유리에 관한 것이다. 대다수의 특수한 밀봉유리가 유리부품 끼리, 또는 유리부품과 금속, 합금 또는 세라믹을 결합시키는 용도로 개발되어 왔다.

융해형 밀봉을 하는 동안에 밀봉표면을 촉촉하게 하여 접착성결합을 형성하는데 충분할 정도로 연화되도록 재료를 가열해 주어야 하며 특히 전기, 전자 제품의 밀봉을 위해서는 가능한 낮은 온도로 밀봉온도를 유지해 준다.

연화점이 430-500℃ 범위이고 열팽창 계수가 70-90×10^{-7} /℃ 범위에 있는 저온의 밀봉 납유리는 미합중국 특허 제2,642,633호에 개시되어 있다.

열적 불투명화 또는 결정화된 납-아연 보레이트 유리가 음극선(CRT) 밀봉재료로서 연구되어져 왔다. 이러한 용도를 위하여 파우더나 프릿 형태로서, 주로 유리는 아밀 아세테이트와 같은 유기 매체와 혼합시켜서 유동적이거나 성형 가능한 페이스트를 형성시키고 그 혼합액을 밀봉표면에 적용하게 되는데, 필요에 따라 밀봉의 열팽창계수를 조절하거나 이를 변화시키기 위해 밀(mill)첨가제와 함께 적용하기도 한다.

전기나 전자 제품의 밀봉을 위해서는 더욱 밀봉온도를 낮출 필요가 있다. 밀봉시 손상을 줄이기 위해서 이것의 열팽창계수(CTE)는 밀봉되어지는 구성부품들의 CTE와 잘 조화를 이루어야 한다. 전기, 전자밀봉에는 수많은 다른 재료들이 적용되고 있다. 게다가 이런 재료들은 넓은 범위 이상의 다양한 CTEs를 가지는 경우가 많다. CRT 구성성분의 밀봉에 있어서, 예를 들어 알루미나와 조화를 이루기 위해서는 95-105×10^{-7} /℃ 보다 낮은 계수가 일반적으로 요구되며 실리콘과 보로실리케이트 유리와 조화를 이루기 위해서는 30-40 ×10^{-7} /℃, 유리 세라믹이나 용융 실리카와 조화를 이루기 위해서는 0-10 ×10^{-7} /℃보다 낮게 요구된다.

유동 및 팽창 상용성외에, 밀봉 유리 프릿은 밀봉 유리부의 좋은 습윤성과 회수를 위한 공업용 용매에 용해성 및 유기매체, 특히 아밀 아세테이트와의 상용성이 좋은 것이 바람직하다.

납-아연 보레이트 유리의 모든 장점을 가지면서도 밀봉온도를 좀 더 낮추며 무연의 안전하며 건강에 해롭지 않은 밀봉유리 프릿이 계속 요구되어져 왔다.

본 발명의 목적은 무연 밀봉 유리 프릿을 제공하는 것이고, 특히 더 낮은 열팽창 계수를 갖는 밀봉 부품에 유용한 CTE를 갖는 전기, 전자 부품사이에서 융해 밀봉을 형성하기에 적절한 무연 밀봉 유리 프릿을 제공하는 것이며, 또 다른 목적은 임의로 보강섬유와 충전제를 첨가함으로써 강도를 높여 400-430℃의 융해밀봉에 적절한 중간 온도의 밀봉 유리 프릿을 제공하는 것이다.

주석 또는 아연이 포함될 수 있는 인산염 유리는 미합중국 특허 제2,400,147호, 4,940,677호, 5,021,355호, 5,071,795호, 3,407,091호, 4,314,031호, 5,089,445, 5,089,446호에 개시되어 있다.

본 발명의 무연 주석 인산염 유리는 산화물을 기준으로 하여 25-50 몰%의 P_2O_5, 30-70 몰%의 SnO, 0-15 몰%의 ZnO, 및 25몰%의 유효량의 안정화 산화물로 필수적으로 이루어져 있으며, 상기 안정화 산화물은 0-25% Li_2O, 0-25% Na_2O 및 0-25% K_2O로 구성된 최대 25 몰%까지의 R_2O, 최대 20몰%까지의 B_2O_3, 최대 5몰%까지의 Al_2O_3, 최대 5몰%까지의 SiO_2 및 최대 5몰%까지의 WO_3로 구성된 군으로 부터 적어도 하나가 되며 상기 SnO/ZnO의 몰비가 5:1이상이다. 또한 본 발명은 활성성분으로서 상기유리를 포함하는 밀봉재료의 융해 밀봉에 의해 결합된 적어도 두개의 구성부품으로 이루어진 합성제품에 관한 것이다.

본 발명은 주석 인산염 유리류를 발견한 것에 근거하며 특히 이 유리는 프릿 형태에서 이 유리는 저온및 중온(350-450℃)의 밀봉 유리에 높은 효과가 있다는 발견에 기초한 것이다. 이들의 적용 분야에 있어서 제한은 없지만 이 유리는, 특히 중온 밀봉 유리에 사용되고 있는 납함유량이 높은 밀봉 유리의 대체품으로써 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 유리의 주요 특징은 납이 함유되어 있지 않다는 점이다.

Aitken et al 특허에 개시되어 있는 유리는 Sno:ZnO 몰비가 1:1 내지 5:1인데 본 발명의 유리도 ZnO가 함유되어 있긴 하지만 SnO 함유량에 비해서 소량인바, ZnO의 첨가는 선택적이며, 첨가할 경우에는 SnO:ZnO의 볼비율이 5:1보다 크다.

상대적인 ZnO 함유량의 감소로 인해 유리가 연화되고 좋은 유동특성을 지니게 된다. 그러나 이것은 밀봉작업중에 유리가 유출(exuding)되어 밀봉이 약해지는 문제가 있다. 예를 들어 SnO와 P_2O_5로 구성된 유리된 피로인산염 제1주석 조성물은 345℃에서 약간의 유동성을 나타내지만 유리가 유출되고 불투명해지며 고온의 밀봉온도에서 약화도는 경향이 있다. 유리의 유출은 불투명화와 필수적으로 연관되어 있다. 이런 경향을 억제하기 위해서 ZnO를 첨가할 수는 있지만 SnO:ZnO의 비율이 높은 유리는 여전히 제어하기 어렵다.

그러나 본 발명자들은 높은 SnO:ZnO비율의 유리를 안정화 시켜서 좋은 밀봉 프릿을 제공할 수 있음을 발견하였다. 이를 위해 0-25% Li_2O, 0-25% Na_2O 및 0-25% K_2O로 구성된 최대 25 몰%의 R_2O와 최대 20몰%까지의 B_2O_3, 최대 5몰%까지의 Al_2O_3, 최대 5몰%까지의 SiO_2 및 최대 5몰%까지의 WO_3로 구성된 군으로 부터 선택된 적어도 하나의 산화물을 최대 25몰%까지 함유시켰으며, 상기 선택된 산화물은 밀봉시 불투명화 또는 유출에 대해 유리를 안정화시키기에 유효한 양으로 첨가시킨다. 일반적으로 상기 산화물중 하나 또는 둘 이상의 화합물중 적어도 1몰%가 실질적인 안정화에 필요하다는 것을 발견하였다. 이러한 첨가로인해 이것을 첨가하지 않았을 때 발생되는 결정및 강도손실의 문제점을 피하면서 상당히 좋은 유동 특성을 유지 할 수 있다. 안정화를 위해서는 LiO_2가 가장 적합한 알카리 금속산화물(R_2O)이다. 보다 심각한 문제는 본 발명에 따른 첨가유리의 열팽창계수(CTEs)가 $120-140\times10^{-7}$ /℃ 범위내에 있다는 것이다. 전술한 바와 같이 이 값들은 여러가지 전기, 전자 밀봉 적용에 있어서 너무 높다. 본 발명자들은 밀봉 프릿에 좀 더 낮고 효과적인 CTE를 제공하는 충전제(filler)를 실질적인 양 첨가함으로써 상기와 같은 물제점을 개선 할 수 있음을 발견했으며, 특히 효과적인 충전제(filler)는 코디어라이트(cordierite), $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 유리-세라믹과 Mg^{+2} 와 CO^{+2} 로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 양이온 성분을 가지고 있는 피로인산염 크리스탈이다.

유리를 연화시켜서 밀봉온도를 낮추는 역할을 하는 화합물로서는 할로겐 화합물, 특히 불소가 잘 알려져 있다. 그러나 할로겐 함유 유리는 진공상태로 공정이 진행되어야만 하는 경우 베이크아웃(backout)시에 가스를 배출할 염려가 있으므로 본 발명의 유리에는 할로겐을 포함시키지 않았다는 것이 장점이다.

또한 알카리 금속 산화물(R_2O)의 첨가가 유리를 연화시킬 수 있다는 것은 공지이고, 이러한 첨가제는 밀봉 표면의 습윤성을 증가시킬 수도 있다. 그러나 이들은 열팽창계수를 증가시키거나 내후성을 낮추는 경향이 있으며, 더구나 전기적 적용에 있어서 유리내의 알카리는 전기적 특성에 악영향을 끼치며 퍼지는 경향이 있다. 따라서 본 발명에 따른 유리는 알카리를 포함시키지 않았다는 것이 장점으로 작용한다.

본 발명의 유리를 안정화시키는 이러한 첫번째 기능외에 최대 5몰%까지의 SiO_2는 열팽창계수를 낮추며, 최대 20몰%까지의 B_2O_3, 바람직하게는 10몰% 이하의 B_2O_3가 유리의 열팽창계수를 낮추며 최대 5몰%까지의 Al_2O_3가 내구성을 향상시킨다.

본 발명의 유리는 대부분 주석이 Sn^{+2} 상태로 존재하는 환원상태로 존재해야만 한다. 이것을 위해서 주석은 산화제1주석(SnO)과 같은 Sn^{+2} 형태로 유리배치에 첨가되어 지며, 산화 제2주석(SnO_2)이 사용된다면 설탕 같은, 환원제를 첨가시켜 주석의 대부분이 2가의 SnO 상태로 존재하도록 해야한다. 그러나 주석이 더욱 환원되어 금속으로 되는 지나친 환원조건이 되지 않도록 주의 하여야 한다. SnO_2가 상당량 첨가되었을 때 프릿은 강한 밀봉에 필요한 만큼 밀봉표면이 촉촉하지도 않고 유동특성도 없게 된다.

좋은 유리현상은 오르소인산염, 즉 약25몰%의 P_2O_5에서 메타인산염, 즉50몰%의 P_2O_5까지 범위의 P_2O_5 함유량에서 얻어진다.

밀봉성분에 프릿을 사용하기 위해서 유리에 29-35몰%의 P_2O_5가 함유된 것이 바람직한데, 특히 33몰%의 피로인산염 화학량론에 가까운 P_2O_5가 함유된것이 보다 바람직하다. 상기범위 보다 낮은 프릿일수록 밀봉작업시 불규칙적이고 재생 불가능한 유동 특성을 나타낸다. 또한 상기 범위보다 높은 농도의 P_2O_5가 함유된 프릿은 화학물질에 대한 내구성을 감소시키는 경향이 있다.

본 발명에서는 임의로 유리 배치에 최대 5몰%의 MoO_3, 최대 5몰%의 WO_3, 최대 0.1 몰%의 Ag로 구성된 군에서 선택된 적어도 하나의 성분을 포함시킬 수 있는데, 최대치는 5.5wt.%의 MoO_3, 8.7 wt.%의 WO_3 및 0.08wt.%의 Ag 금속을 첨가시킬 수 있다.

Aitken et al과 비교해 보았을때 본 발명의 유리 밀봉 프릿의 뚜렷한 특성은 관련 특성들을 비교해 보았을 때 명확해 질 수있다.

비교된 모든 유리는 33몰%의 P_2O_5를 함유하는 3가지 성분의 유리($SnO-ZnO-P_2O_5$)이며 단지 SnO:ZnO의 비율만이 달랐다.

유리전이온도(Tg)는 DSC(Differential Scanning Calorimetry)에 의해 결정된 것으로 유리에서 유동이 시작될 수 있는 온도를 측정한 것이다. Tg값은 SnO:ZnO이 아연 피로인산염인 0에서부터 5:1까지 증가함에 따라 450℃에서 235℃까지 빠르게 감소한다. 그 비율이 좀 더 증가 할수록 Tg값은 250-275℃ 범위내에서 안정화된다.

마찬가지로 유리의 어닐링점은 SnO:ZnO의 비율이 1:1인 상태에서 270℃에서 245℃로 빨리 떨어지고 SnO 농도가 증가함에 따라 안정화된다. 그러나 프릿이 낮은 유동온도와 낮은 팽창계수를 모두 나타내는 것은 거의 상호 모순된다. $SnO-ZnO-P_2O_5$의 경우도 예외는 아니어서 ZnO 함유량이 낮은 본 발명의 유리는 실온과 250℃의 온도범위에서 120-140 $\times 10^{-7}$ /℃ 범위의 CTE 값을 갖는다.

이하 본 발명을 유리 조성물과 밀봉 혼합물을 참고하면서 보다 상세히 설명하겠다.

표 IA의 조성물은 유리 배치로부터 계산한 것으로 산화물 기준으로 몰%로 표시하였다. 또한 표 IB는 대응하는 조성물을 무게로 표시하였다. 이때 이 조성물들의 총합이 거의 100이므로 각각의 값은 중량 퍼센테이지로 할 수도 있다.

표 IA은 SnO:ZnO의 비율이 증가함에 따른 일련의 기본적인 3가지 성분의 조성물(몰%로)을 보여주고 있다. 또한 가압 프릿 유리 실린더나 버턴이 우수한 유동성을 나타내는 온도도 표시하였다. 그러나 이러한 유동성은 시료조각이 냉각됨에 따라 유리가 유출되고 구조가 부숴지는 것에 의해 수반되는 것임을 주지해야 하며 이것은 SnO:ZnO의 비율이 높을수록 더욱 분명하다.

[표 IA]

	1	2	3	4	5
P_2O_5	33.0	33.0	33.0	33.0	33.0
ZnO	11.2	7.4	5.0	3.2	0.0
SnO	55.8	59.6	62.0	63.8	67.0
SnO/ZnO	5.0	8.0	12.4	20.0	∞
Temp(℃)	430	410	410	390	350

[표 IB]

	1	2	3	4	5
P_2O_5	35.7	35.2	34.9	34.6	34.2
ZnO	7.0	4.5	3.0	1.9	---
SnO	57.3	60.3	62.1	63.5	65.8

모든 배치는 도포된 실리카 도가니에서 녹였으며, 평균적으로 배치는 800-1000g이고 용해온도의 범위는 유리조성물

에 따라 다르지만 대체로 800-1100℃이었다. 용해 시간은 일반적으로 2시간이었으며 배치의 원료는 SnO(제1산화 주석), 산화아연과 암모늄 포스페이트로 구성되어 있다. 상기 용융물을 강철 테이블 상에 붓고 0.1인치 (약 0.25cm) 두께의 리본(ribbon)을 형성하도록 롤러를 사용해서 용해액을 냉각시키므로서 유리를 제조하였다. 그 다음에 모든 조성물을 평균입자크기가 20-50㎛가 되도록 건식 볼-밀링에 의해 프릿 형태로 제조하였다.

열팽창이나 점성을 위한 시료는 상기 분말의 바(bar)를 건식 가압한 후 소결하여 얻는데 냉각 후 소결된 바로부터 시료를 톱으로 켜서 만들수 있기에 충분한 정도의 조밀도를 얻을 수 있는 온도로 소결 시켰다. 일반적으로 모든 시료에 대해 최고 온도에서 1시간 가량을 침지시켰다.

표 IA로부터 350℃정도의 낮은 온도에서 유동이 시작될 수 있기 때문에 SnO/ZnO의 비율이 더 높아야 실질적인 효과가 있음을 알수 있다. 주목할만한 점은 낮은 유동성 온도는 알카리 산화물이나 할로겐 화합물을 사용하지 않고도 얻을 수 있다는것이다. 이것은 밀봉 장치의 전기적 안정성의 저하와 오염 때문에 알카리나 할로겐 화합물의 첨가가 바람직하지 못한 전자 밀봉 적용시에 매우 효과적이다. 게다가 이러한 프릿류를 위한 낮은 밀봉 온도는 독성 또는 해로움을 지닌 저온 프릿이 존재하는 두가지 성분인 납이나 산화 탈륨의 사용을 필요치 않는다.

그러나 전술했듯이 SnO/ZnO의 비율이 높은 프릿은 잔류 유리상이 표면으로 유출되는 형태로 결정화(특히 침지시간이 0.5시간 이상인 경우)되는 경향이 있다. 이와 같은 프릿을 밀봉을 위해 사용하는 것은 전혀 바람직하지 못하고 게다가 프릿 내부 사이에 유리상이 없으면 다공성의 약한 구조가 된다.

유리의 유출/결정화 현상은 Al_2O_3, B_2O_3 또는 SiO_2 를 첨가하여서 유리의 조성물을 변화시켜서 제거할 수 있다. 이 첨가된 산화물은 유리내의 인-산소 사슬을 단단하게 하여 결정화를 유도하는 구조적 재 배열을 좀 더 곤란하게 함으로써 결정화 경향을 억제하는 것으로 보여진다.

결정화와 유리 유출에 미치는 B_2O_3와 Al_2O_3의 영향은 하기 표IIA에 나타내었다. SnO/ZnO의 비율이 10.0 SOWL ∞, 즉 주석 피로인산염인 일련의 프릿에 관한 하기 데이타는 단순히 3가지 성분으로 이루어진 프릿(예를 들어, SnO, ZnO 및 P_2O_5)과 상기 조성외에 Al_2O_3, B_2O_3, Li_2O, 또는 WO_3 소량이 첨가된 경우의 3가지 다른 SnO/ZnO 비율을 나타내며 이런하 추가적인 성분은 유리가 유출되는 경향을 억제하기 위해 제공된다.

[표 IIA]

실시예	6	7	8	9
SnO/ZnO	10.0	10.0	12.4	12.4
P_2O_5	33.0	32.0	33.0	31.8
ZnO	6.1	5.9	5.0	4.8
SnO	60.9	59.0	62.0	59.8
B_2O_3	----	1.9	----	2.4
Al_2O_3	----	0.6	----	1.2
WO_3	----	0.5	----	----
Li_2O	----	----	----	----
소결스케줄 (1hr 이상) 현상	380℃ 유출, 부스러짐	380℃ 광택, 비유출	430℃ 유출, 부스러짐	430℃ 광택, 비유출

표 IIA (계속)

실시예	10	11	12	13
SnO/ZnO	20.0	20.0	∞	∞
P_2O_5	33.0	32.6	33.0	31.4
ZnO	3.2	2.5	----	----
SnO	63.8	49.7	67.0	63.7
B_2O_3	----	----	----	3.8
Al_2O_3	----	1.0	----	1.0
WO_3	----	0.5	----	----
Li_2O	----	13.8	----	----
소결스케줄 (1hr 이상) 현상	410℃ 유출, 부스러짐	410℃ 광택, 비유출	380℃ 유출, 부스러짐	380℃ 광택, 비유출

다음의 표IIB는 표IIA의 조성물을 중량부로 기록한 것이다. 표 IB와 마찬가지 방법으로 각 성분의 합계가 거의 100에 근접함으로 실질적인 목적을 위해서 각 성분의 도표화된 값들은 중량 퍼센트를 반영할 것으로 간주될 수 있다.

[표 IIB]

EX.	6	7	8	9	10	11	12	13
P_2O_5	34.0	34.2	34.9	34.1	34.5	38.1	34.2	33.5
ZnO	3.7	3.6	3.0	2.9	1.9	1.7	--	--
SnO	61.3	59.8	62.1	60.8	62.6	55.1	65.8	63.8
B_2O_3	--	1.0	--	1.3	--	--	--	2.0
Al_2O_3	--	0.5	--	0.9	--	0.8	--	0.8
WO_3	--	0.9	--	--	--	0.9	--	--
Li_2O	--	--	--	--	--	3.4	--	--

본 발명에서 언급한 SnO-ZnO-P_2O_5는 투명하고 약 6×10^6 psi(약 4.2×10^4 MPa) 정도의 낮은 탄력 계수를 갖는다. 따라서 이 프릿은 유동이 일어나는 온도에서 소결시킨 가압바나 디스크에 대해서 실험 했을 때 비교적 강도가 낮다. 소결된 디스크의 전형적인 강도는, PbO를 함유하고 투명한 시판용 프릿이 5,000-5,500ps1(약35-38.5MPa)인데 비해 3,000-4,000psi(약21-28MPa)이다. 그러나 앞서 말한 바와 같이, 이 프릿들의 낮은 유동온도는 비교적 다량의 충전제(밀 첨가물로서 첨가된)의 사용을 가능하게 하여 여전히 400-500℃에서 유동된다. 강도의 저감이나 미세균열 없이 프릿내에 충전제를 첨가시킬 수 있으므로 낮은 Young의 방법은 실제로 유용하다.

강도 테스트를 위해 롤러 장치에서 건식 혼합에 의해 충전제를 분말 프릿과 함께 혼합하였다. 여러가지 분말은 약간의

제분 매체와 함께 플라스틱 콘테이너에, 15-30분 가량 롤러- 혼합했다. 지름 1.5인치, 두께 0.2인치(약3.8×0.5cm)의 디스크에 혼합된 파우더를 가압하므로써 강도실험을 위한 시료를 제조하였다. 소결 후 코아-드릴링과 그라인딩에 의해 얇은 디스크를 제조하였다. 한쪽 면(장력이 작용하는 면)을 문지르고 실질적인 강도 테스트에 앞서 균일한 흠집 분포를 위해 문질러 벗겼다.

본 발명의 충전제는 -325 메쉬 Al_2O_3 (예상되는 CTE=70), E-mill 지르콘(예상되는 CTE=50), S 등급 산화지르코늄(예상되는 CTE=150)이다. 이 충전제의 평균 입자 크기는 5-10㎛범위이다. 충전제로써 가치있는 재료중 α-Al_2O_3과 지르콘이 강도를 향상시키는데 효과적인데, 이는 프릿(프릿의 CTE=120-140)의 팽창계수보다 이들의 열팽창계수가 더 적기 때문이다. 크렉은 주변의 매트릭스보다 낮은 CTE를 갖는 제2상 함유물쪽으로 기울고 이와 상호작용하는 경향이 있어서 CTE< 120, 바람직하게는 CTE< 100의 다른 충전제도 보강재로서 효과적인 것 같다. 보강된 프릿의 강도측정 예를 표 III에 기재하였다. 일반적으로 세트당 8-10개의 견본을 테스트 하였다. 모든 견본은 450℃이하의 온도에서 가열하였다. 밀봉온도가 450℃미만으로 지속되어야 하기 때문에 충전제 부하를 40wt%이하로 유지하였다. 5,000psi(약335MPa)를 초과하는 강도가 충전제 부하 > 25wt%에서 Al2O3또는 지르콘 을 함유한 모든 충전제 화합물에서 얻어졌다. Al2O3와 지르콘의 특정 화합물은 8,000 psi(약56MPa)를 초과하는 강도를 나타내었다.

[표 III]

보강된 프릿의 강도 특성

프릿(몰%) 조성		보강된 프릿의 배치 구성 (wt%)	강도, 평균±S.D.psi
P_2O_5	33.0	80% 프릿 20% ZnO	3680±180(~25.8 MPa)
ZnO	13.4	70% 프릿-30% ZrO_2	4300±400(~30.1 MPa)
SnO	53.6	60% 프릿-40% ZrO_2	3600±430(~25.2 MPa)
SnO/ZnO	4.0	80% 프릿-20% 지르콘	4640±360(~32.5 MPa)
		70% 프릿-30% 지르콘	6000±370(~42 MPa)
		60% 프릿-40% 지르콘	5780±370(~40.5 MPa)
		65% 프릿-25% 지르콘 -10% Al_2O_3	8080±470(~56.6 MPa)
P_2O_5	32.0	80% 프릿-20% Al_2O_3	5520±230(~38.6 MPa)
ZnO	9.3	70% 프릿-30% 지르콘	7350±760(~51.5 MPa)
SnO	55.7	65% 프릿-25% 지르콘 -10% Al_2O_3	8080±470(~56.6 MPa)
Al_2O_3	0.6		
B_2O_3	1.9		
SnO/ZnO	6.0		

유동온도는 낮지만 SnO/ZnO의 비율이 높은 프릿은 120-140정도의 비교적 높은 열팽창폐수를 나타낸다. 이것은 소다-라임-실리카유리(CTE=90), 알루미나(CTE=70), ZnO(CTE=55), 보로실리케이트 유리(CTE=35)및 실리콘(CTE=30)과 같은 기판들을 밀봉하는데 적합한 값이다. 그러나 이러한 유리의 좋은 유동성은 400-500℃의 적당한 밀봉온도를 유지하는 반면, 비교적 다량의 밀 첨가제를 첨가하도록 한다. 첨가가 가능한 밀 첨가제에는 리튬 알루미노 실리케이트 유리 세라믹(LAS), 코디어라이트(codierite)와 마그네슘 피로인산염 결정이 있다. 하기 표 IV는 팽창 변성제인 밀 첨가제가 첨가된 SnO-ZnO-P_2O_5 프릿의 몇가지 예를 나열한 것이다. 그리고 사용된 특정 기판과 밀봉온도를 기재하였다.

[표 IV]

프릿 조성(몰%)		배치구성 (wt %)	기판	밀봉 온도	결과
P_2O_5	32.0	70% 프릿-20% LAS	Al_2O_3	430℃	접착성 좋음 유동성 좋음
ZnO	9.3				
SnO	55.7				
Al_2O_3	0.6				
B_2O_3	1.9				
SnO/ZnO	6.0				
P_2O_5	32.0	70% 프릿-30% LAS	ZnO	550℃	접착성 좋음 유동성 좋음
ZnO	9.3				
SnO	55.7				
Al_2O_3	0.6				
B_2O_3	1.9				
SnO/ZnO	6.0				
P_2O_5	32.0	67% 프릿-28% 코디어라이트-5% 마그네슘 피로인산염	보로-실리-케이트 유리	500℃	접착성 보통 유동성 나쁨
ZnO	9.3				
SnO	55.7				
Al_2O_3	0.6				
B_2O_3	1.9				
SnO/ZnO	6.0				
P_2O_5	34.0	70% 프릿-30% LAS	Al_2O_3	400℃	접착성 좋음 유동성 보통
ZnO	3.0				
SnO	59.7				
Al_2O_3	0.8				
B_2O_3	2.0				
WO_3	0.5				
SnO/ZnO	20.0				
P_2O_5	34.0	67% 프릿-33% LAS	보로 실리-케이트 유리	500℃	접착성 좋음 유동성 좋음
ZnO	3.0				
SnO	59.7				
Al_2O_3	0.8				
B_2O_3	2.0				
WO_3	0.5				
SnO/ZnO	20.0				
P_2O_5	34.0	67% 프릿-28% LAS -5% 마그네슘 피로인산염	보로실리 케이트 유리	500℃	접착성 좋음 유동성 좋음
ZnO	3.0				
SnO	59.7				
Al_2O_3	0.8				
B_2O_3	2.0				
WO_3	0.5				
SnO/ZnO	20.0				

(57) 청구의 범위

청구항 1.

산화물을 기준하여 0-25몰% Li_2O, 0-25몰% Na_2O 및 0-25몰% K_2O로 구성된 R_2O최대 25 몰%와, B_2O_3 최대 20몰%, Al_2O_3 최대 5몰%, SiO_2 최대 5몰% 및 WO_3 최대 5몰%로 구성된 군으로 부터 선택된 상기 비율의 적어도 하나의 안정화 산화물이 총 25몰%까지 유효량으로 포함되고, 25-50 몰%의 P_2O_5, 30-70몰%의 SnO, 0-15 몰%의 ZnO로 필수적으로 이루어지며, 상기 SnO/ZnO의 몰비가 5:1이상인 것을 특징으로 하는 무연 인산염 유리.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 선택된 안정화 산화물이 B_2O_3 또는 Al_2O_3 인 것을 특징으로 하는 무연 주석 인산염 유리.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 P_2O_5의 함량이 29-35 몰%인 것을 특징으로 하는 무연 주석 인산염 유리.

청구항 4.

제3항에 있어서, 상기 P_2O_5가 약33몰%인 것을 특징으로 하는 무연 주석 인산염 유리.

청구항 5.

제1항에 있어서, 최대 5몰%의 WO_3, 최대 5 몰%의 MoO_3, 최대 0.10몰%의 Ag 금속으로 구성된 군에서 선택된 상기 비율의 적어도 하나의 밀봉 접착 촉진제를 유효량 함유시킨 것을 특징으로 하는 무연 주석 인산염 유리.

청구항 6.

제1항 내지 제5항 중 어느 한항에 있어서, 융해밀봉 프릿의 열팽창계수를 낮추기 위해 낮은 열팽창계수를 지닌 밀 첨가제를 부가적으로 함유시킨 것을 특징으로 하는 무연 주석 인산염 유리.

청구항 7.

제6항에 있어서, 밀 첨가제가 Mg^{2+} 와 CO^{+2} 로 구성된 군에서 선택된 적어도 하나의 양이온을 가진 피로인산염이나 마그네슘 피로인산염 결정 물질과 리튬 알루미노 실리케이트 유리-세라믹 및 코디어라이트로 구성된 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 무연 주석 인산염 유리.

청구항 8.

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 팽창계수가 120×10^{-7} /℃보다 낮은 강도보강 충전제가 함유된 것을 특징으로 하는 무연 주석 인산염 유리.

청구항 9.

제8항에 있어서, 강도 보강 충진제가 알루미나와 지르콘으로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 무연 주석 인산염 유리.

청구항 10.

융해 밀봉 재료에 의해 제공되는 융해 밀봉에 의해 연결되는 적어도 2가지 구성부품으로 이루어진 합성제품 또는 밀봉 재료를 활성 성분으로 사용하는 것을 특징으로 하는 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 유리.