



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0128332
 (43) 공개일자 2011년11월29일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) Int. Cl.
 <i>C03C 8/02</i> (2006.01) <i>C03C 3/064</i> (2006.01)
 <i>C03C 8/10</i> (2006.01) <i>H01M 8/02</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2011-7023321</p> <p>(22) 출원일자(국제출원일자) 2010년03월03일
 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2011년10월04일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2010/001301</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2010/099939
 국제공개일자 2010년09월10일</p> <p>(30) 우선권주장
 10 2009 011 182.4 2009년03월04일 독일(DE)
 10001512.2 2010년02월15일
 유럽특허청(EPO)(EP)</p> | <p>(71) 출원인
 쇼오트 아게
 독일, 마인쯔 55122, 하텐베르그슈트라쎄 10</p> <p>(72) 발명자
 피데케 디터
 독일 84028 란츠후트 리첸가쎄 712아
 브릭스 페터
 독일 55116 마인츠 슈타트하우스슈트라쎄 17
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 김진희, 김성기</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 결정성 유리 솔더 및 이의 용도

(57) 요약

본 발명은 특히 고온 용도에 적합한 결정성 유리 솔더 및 복합체, 및 이의, 연료 전지에서와 같은 용도에 관한 것이다. 상기 결정성 유리 솔더는 SiO₂ 25~40 중량%, BaO 45~60 중량%, B₂O₃ 5~15 중량%, Al₂O₃ 0 ~ < 2 중량%, 및 MgO, CaO 및 SrO으로 구성된 군으로부터 선택된 1 이상의 알칼리 토류 산화물을 함유하며, 여기서 CaO는 0 ~5 중량%이며, 20~300℃의 온도 범위에서 $8.0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} \sim 13.0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 의 열팽창 계수를 특징으로 한다.

(72) 발명자

클라우센 올라프

독일 55278 운텐하임 돌세-링 10

베징거 외른

독일 67071 루드비히스하펜 돈-카를로스-슈트라쎈
17

퀸 바스티안

독일 840208 란츠후트 노이슈타트 467

특허청구의 범위

청구항 1

고온 적용용 결정성 유리 솔더(crystallizing glass solder)로서, (산화물 기준 중량%) BaO 45~60%, SiO₂ 25~40%, B₂O₃ 5~15%, Al₂O₃ 0 ~ < 2%, 및 MgO, CaO 및 SrO를 포함하는 군 중 1 이상의 알칼리 토류 산화물을 함유하고, 여기서 CaO는 0~5%이고, 상기 알칼리 토류 산화물 MgO, CaO 및 SrO의 함은 0~20%, 바람직하게는 2~15%이며, 바람직하게는 TeO₂ 및 PbO를 함유하지 않는 결정성 유리 솔더.

청구항 2

제1항에 있어서, CaO 0~3%(산화물 기준 중량%)를 함유하는 결정성 유리 솔더.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, SiO₂ 및 B₂O₃의 함이 (산화물 기준 중량%) 30~53%, 바람직하게는 36~51%인 결정성 유리 솔더.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, $6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} \sim 11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 의 유리질 상태의 열팽창 계수 $\alpha_{(20-300),G}$, 및/또는 $8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} \sim 13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 의 결정화 상태의 열팽창 계수 $\alpha_{(20-300),K}$ 를 갖는 결정성 유리 솔더.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 개별적으로 (산화물 기준 중량%) V₂O₅ 및/또는 Sb₂O₃ 및/또는 CoO 0.5% 이하를 추가로 함유하는 결정성 유리 솔더.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, ZrO₂ 5%(산화물 기준 중량%) 이하를 추가로 함유하는 결정성 유리 솔더.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, BaO에 대한 SiO₂의 몰비가 2.5 이하, 바람직하게는 2.3 이하인 결정성 유리 솔더.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 850~1080℃의 반구형 온도(hemisphere temperature)를 갖는 결정성 유리 솔더.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에서 청구된 결정성 유리 솔더 및 추가로 결정질 충전제 35%(산화물 기준 중량%) 이하를 포함하는 복합체.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 결정질 충전제는 산보나이트(sanbornite) 및/또는 3YSZ 및/또는 규회석(wollastonite) 및/또는 안화회석(enstatite)을 포함하는 것인 복합체.

청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서, $9.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} \sim 14.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 의 결정 상의 열팽창 계수 $\alpha_{(20-750),K}$ 를 갖는

복합체.

청구항 12

제9항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 850~1080℃의 반구형 온도를 갖는 복합체.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 결정화 공정 전후의 열팽창 $\alpha_{(20-300)}$ 의 차이가 $2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 이하, 바람직하게는 $1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 이하인 결정성 유리 솔더 또는 복합체.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 결정화 상태 중 무정형 상의 비율이 10 중량% 이상인 결정성 유리 솔더 또는 복합체.

청구항 15

고온 조인트(joint), 특히 연료 전지용 고온 조인트를 생성하기 위한, 제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에서 청구된 결정성 유리 솔더 및/또는 복합체의 용도.

청구항 16

고온 내성을 갖는 소결체에서의, 제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에서 청구된 결정성 유리 솔더 및/또는 복합체의 용도.

청구항 17

고온 내성을 갖는 시트를 생성하기 위한, 제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에서 청구된 결정성 유리 솔더 및/또는 복합체의 용도.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 특히 고온 용도에 적합한 결정성 유리 솔더 및 복합체, 및 이의 용도에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 유리 솔더는 일반적으로 유리 및/또는 세라믹 성분을 서로, 또는 금속으로 제조된 성분에 연결시키는 조인트(joint)를 생성하는 데 사용된다. 유리 솔더의 개발에서, 이의 조성은 흔히 유리 솔더의 열팽창 계수가 대략적으로, 장기간 안정한 조인트를 얻기 위해 서로 연결하려는 성분의 열팽창 계수에 상응하도록 선택된다. 다른 조인트, 예를 들어 플라스틱으로 구성된 조인트에 비해, 유리 솔더를 기반으로 하는 조인트는, 밀폐 시일(hermetic seal)을 생성할 수 있고 상대적으로 높은 온도를 견딜 수 있다는 장점을 보유한다.

[0003] 유리 솔더는 일반적으로 상기 솔더링 조작 중에 용융되는 유리 분말로부터 생성되고, 연결하려는 성분과 함께 열 작용 하에 조인트를 형성한다. 상기 솔더링 온도는 일반적으로 대략 상기 유리의 반구형 온도(hemisphere temperature)에 해당하도록 선택되거나, 일반적으로 후자로부터 $\pm 20 \text{ K}$ 로 벗어날 수 있다. 상기 반구형 온도는 고온 현미경을 이용하여 현미경 방법으로 측정할 수 있다. 이는, 원래 원통형인 시험 시편이 서로 융합하여 반구형 매스를 형성하는 온도를 특징으로 한다. 상기 반구형 온도는, 관련 기술 문헌으로부터 확인할 수 있는 바와 같이, 약 $\log \eta = 4.6$ 의 점도에서 부여될 수 있다. 유리 분말 형태의 무결정화 유리가 용융되고, 다시 냉각되어 고화되는 경우에, 이는 또한 동일한 용융점에서 재용융될 수 있다. 무결정화 유리 솔더를 포함하는 조인트의 경우에, 이는 그 조인트가 장시간 거칠 수 있는 작동 온도가 솔더링 온도보다 높지 않아야 한다는 것을 의미한다. 실질적으로, 많은 용도에서의 상기 작동 온도는 상기 솔더링 온도보다 상당히 이하이며, 이는 상기 유리 솔더의 점도가 온도 증가에 따라 감소하고, 특정 유동성을 갖는 유리가 고온 및 고압에서 상기 조인트로부터 유도될 수 있어, 조인트가 실패할 수 있는 결과를 가질 수 있기 때문이다.

[0004] 이러한 이유로, 고온 용도의 비결정성 유리 솔더는 일반적으로 이후 작동 온도보다 심지어 상당히 위인 솔더링

온도 및 반구형 온도를 가져야 한다. 이후 작동 온도에 비해 매우 높은 솔더링 온도의 결과로서 발생할 수 있는 한 문제는 서로 연결될 성분들에 대한 손상이다. 따라서, 가능한 낮은 솔더링 온도를 갖지만, 그럼에도 가능한 높은 작동 온도를 허용하는 유리 솔더가 바람직하다. 이는, 제1 솔더링 작동 후에, 소정의 유리 솔더는 단지 솔더링 온도보다 높은 온도에서 재용융가능해야 한다는 것을 의미한다.

[0005] 이는 통상의 비결정성 유리 솔더에 의해 용이하게 달성될 수 없다. 그러나, 이러한 요건을 만족하는 유리 솔더는, 상기 베이스 유리가 상기 솔더링 조작 중에 적어도 부분적으로 결정화하는 경우에 얻을 수 있으며, 여기서, 상기 결정질 상은 상기 베이스 유리로부터 상당히 벗어나는 특성, 예를 들어 열팽창과 관련한 특성을 가질 수 있으나, 구체적으로 상기 재용융에 요구되는 온도는 일반적으로 상기 베이스 유리의 온도보다 상당히 위에 있다. 적어도 부분적으로 결정화되는 유리 솔더의 특성은 상기 기존의 베이스 유리의 조성뿐만 아니라, 일반적으로 결정질 구조를 갖고 상기 솔더 유리에 첨가되는 적합한 충전제에 의해 직접 영향을 받을 수 있다. 유리 솔더와 충전제의 혼합물은 본 개시에서 복합체라 일컬어진다.

[0006] 상기 유리 솔더 및/또는 복합체의 결정화 특성은 상기 조인트 생성 시의 가공 특성 및 상기 조인트의 내구성에 대해서 특히 중요하다. 상기 접합 공정은 일반적으로 접합 온도로 가열하는 단계, 상기 접합 온도에서 상기 유리 솔더를, 상기 가공물 및 유리 솔더가 상기 접합 온도 이하의 결정화 온도로 유지되는 상기 조인트 및 결정화 상의 부분에 투입하는 단계를 포함한다. 최적으로는, 상기 유리 솔더는 상기 가열 중에 결정하지 않거나, 단지 천천히 결정해야 하며, 이는, 그렇지 않은 경우에, 매우 높은 접합 온도로 보상되어야 하는, 접촉하려는 표면을 매우 잘 습윤화시키지 않기 때문이다. 상기 조인트에 포함되는 금속성 원소는 증가된 접합 온도 결과로서 원치 않는 산화 반응을 겪을 수 있다. 특정 두께의 생성된 산화물 필름은 솔더링 조작 중에 미리 박리될 수 있고, 따라서 실링된 연결을 방지할 수 있다. 더욱이, 이러한 높은 솔더링 온도에서, 흔히 상기 조인트의 성분의 원소를 구성하는 스텔로부터의 Cr의 증발이 증가한다. 결정화 상 중 온도 냉각 중에, 결정화는 가능한 빨리 실시되어야 하나, 최적으로는, 상기 유리 솔더는 완전히 결정화되지 않으나, 무정형의 유리질이어야 한다. 이러한 잔류 유리 상은 상기 유리 솔더의 취성을 방지하고, 상기 조인트의 크랙을 치유하는 데 기여할 수 있다.

[0007] 이러한 유리 솔더 및/또는 복합체의 용도의 한 분야는, 예를 들어 고온 연료 전지에서의 조인트의 용도 분야이며, 이는, 예를 들어 모터 자동차에서의 에너지 공급원으로서 사용될 수 있다. 연료 전지의 중요한 유형으로는, 예를 들어 SOFC(고체 산화물 연료 전지)가 있으며, 이는 대략 1000°C 까지의 매우 높은 작동 온도를 보유할 수 있다. 상기 유리 솔더를 포함하는 조인트는 일반적으로 연료 전지 스택을 생성하기 위해, 즉, 복수의 개별 전지들을 연결시켜 스택을 형성하기 위해 사용된다. 이러한 연료 전지는 이미 알려져 있으며, 계속 향상되고 있다. 특히, 오늘날의 연료 전지 개발에서의 경향은 일반적으로 보다 낮은 작동 온도를 방향으로 하고 있다. 일부 연료 전지는 이미 800°C 이하의 작동 온도를 달성하여, 상기 솔더링 온도를 낮추는 것이 가능하며, 또한 상기 솔더링 공정 중 SOFC 성분의 생성된 낮은 열응력으로 인해 바람직하다.

[0008] 상기 유리 솔더의 고온 내성 및 가공 특성과는 별도로, 상기 유리 솔더의 낮은 전기 전도도가, 예를 들어 일반적으로 무알칼리 솔더를 필요로 하는 고온 연료 전지에서 요구된다.

[0009] 더욱이, 이러한 분야에서, 상기 솔더는 결정화 및 가공 특성에 큰 영향을 미치는 유리 솔더의 매우 일반적으로 사용되는 구성 성분인 물질, 예컨대 Pb를 포함하지 않아야 한다는 요건이 있다.

[0010] DE 19857057 C1에는 열팽창 계수 $\alpha_{(20-950)}$ 가 $10.0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} \sim 12.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 인 알칼리 무함유 유리-세라믹이 기술되어 있다. 이에 기술된 솔더는 MgO 20~50 mol%를 함유한다. MgO 함유율이 높은 유리는 실질적으로 결정화되기 매우 쉬우며, 이는 신속히 결정화하는 화합물 및 높은 결정화도를 유도한다. 이러한 신속하고 상당한 결정화의 경우에, 상기 유리 솔더에 의해, 상호 연결된 물질의 우수한 습윤화를 확보하는 것이 어렵다. 그러나, 상기 개개의 요건을 최적으로 만족시키는 조인트를 제공할 수 있는 것이 필요하다.

[0011] 마찬가지로, 유리-세라믹 솔더가 US 6,532,769 B1 및 US 6,430,966 B1에 기술되어 있다. 이는 대략 1150°C의 솔더링 온도로 고안되어 있으며, 5~15 mol%의 Al₂O₃를 함유한다. 이렇게 높은 솔더링 온도는 근래의 연료 전지에 바람직하지 않으며, 이는 이러한 온도가 상기 금속성 기재 물질 및 다른 온도 민감성 물질에 과도한 부하를 거치게 한다.

[0012] DE 10 2005 002 435 A1에는 무정형 유리 매트릭스 및 결정질 상으로 구성된 복합체 솔더가 기술되어 있다. 상기 유리 매트릭스는 CaO 함유율이 높으며, 그러나 이는 상대적으로 높은 점도, 매우 큰 결정화 및 높은 유전율 손실을 유도한다.

[0013] 이러한 개시 내에, 용어 '결정성 유리 솔더'는 상기 솔더링 공정, 또는 바람직하게는 후속 공정 중에 적어도 부분적으로 결정화하는 유리 솔더를 포함하지만, 비결정성의 유리질 상은 또한 상기 유리 솔더에 여전히 존재할 수 있다. 상대적으로, 가공 후의 유리 솔더의 상태는, 무정형의 유리질 상이 상기 유리 솔더에 여전히 존재할 수 있는 경우에도, 결정화된 것으로 언급된다.

발명의 내용

[0014] 따라서, 본 발명의 목적은 알칼리 및 납 무함유 솔더 유리, 및 결정성 유리 솔더 또는 이러한 솔더 유리를 함유하는 복합체를 제공하는 것이며, 이는 최대 대략 1100°C의 솔더링 온도에서 가공될 수 있으며, 이의 대략 850°C까지의 작동 온도에서의 솔더링 공정 후의 점도는 이것이 상기 조인트로부터 배출되지 않고, 및/또는 이로부터 흘러나오지 않기에 여전히 충분히 높으며, 이의 결정화 상태에서의 $\alpha_{(20-300)}$ 는 20~300°C의 온도 범위에서 $8.0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} \sim 13.0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 범위에 있고, 결과적으로 적합한 스틸로 조정된다. 상기 결정성 유리 솔더는 상기 조인트로의 도입을 위해 용융되는 경우 결정화하지 않아야 하며, 결정화 공정 후에, 결정질 분율이 20 중량% 이상, 및 80 중량% 이하이어야 한다.

[0015] 또다른 목적은, 상기 유리질 상태 및 결정화 상태의 결정성 유리 솔더의 선형 열팽창이 과도하게 다르지 않는 것을 확보하는 것이며, 이는 다른 경우에, 상기 결정화 공정이 상기 용융 중 기계적 응력을 유발시키고, 이는 이의 안정성을 위태롭게 하기 때문이다. 유사하게는, 상기 결정화 중에, 상기 조인트의 기계적 파괴를 유발시킬 수 있는, 열팽창이 상당히 다른 원치 않는 결정 상의 임의의 형성이 존재하지 않아야 한다.

[0016] 상기 목적은 독립항에 따른 결정성 유리 솔더 및/또는 복합체에 의해 달성된다. 바람직한 실시양태가 종속항에 의해 제공된다.

[0017] 본 발명에 따라서, 상기 결정성 유리 솔더는, BaO 45~60%, SiO₂ 25~40%, B₂O₃ 5~15%, Al₂O₃ 0 ~ < 2%, 및 MgO, CaO 및 SrO를 포함하는 군 중 1 이상의 알칼리 토류 산화물을 함유하며(산화물 기준 중량%), 여기서 CaO는 0~5%이고, 상기 알칼리 토류 산화물 MgO, CaO 및 SrO의 합은 0~20%, 바람직하게는 2~15%이다. 추가의 첨가가 가능하다. 본 발명의 목적을 위해, 상기 용어 결정성 유리 솔더는, 상기 솔더링 조작 전에 솔더 유리로서 사용되는 무정형 베이스 유리, 및 상기 솔더링 조작 중에 상기 베이스 유리로부터 생성되는, 특히 유리질, 결정화, 부분 결정화, 유리-세라믹 또는 몇몇 다른 형태일 수 있는 물질 둘 모두를 포함한다.

[0018] 본 발명에 따라서, 상기 결정성 유리 솔더는 BaO 45~60%를 함유한다(산화물 기준 중량%). 산화바륨의 분율이 60% 이상인, 상기 유리 솔더는 규산바륨 결정을 형성하는 경향을 가질 수 있다. 45% 미만의 산화바륨 분율에서, 바람직한 열팽창 계수가 얻어지지 않을 수 있다. 상기 유리 및 이의 원자량의 추가 구성 성분에 따라서, 본 발명에 따른 열팽창을 갖는, 결정화와 관련하여 가장 안정한 유리가 50~58%의 산화바륨 함유율에 의해 얻어진다. 따라서, 본 발명에 따른 결정성 유리 솔더는 바람직하게는 BaO를 45~58% 함유한다.

[0019] 상기 결정성 유리 솔더는 MgO, CaO 및 SrO를 포함하는 군 중 1 이상의 알칼리 토류 산화물을 함유한다. 이러한 성분은 의해, 상기 유리 솔더의 결정화 거동 및 열팽창은 영향을 받을 수 있다. 놀랍게도, 본 발명에 따른 유리 솔더에 의해, SiO₂ 대신에 MgO를 첨가하여 결정화 경향을 억제할 수 있다는 것이 확인되었다. 추가적인 긍정적 효과는 상기 유전율 손실이 MgO 함유 유리에 의해 저감될 수 있다는 것이다. 또한, 상기 용융 온도 및 유리 전이 온도는 망상 변환(network-transforming) 알칼리 토류 산화물에 의해 낮아질 수 있다. Al₂O₃ 또는 SiO₂ 대신에 MgO를 제공하는 것은 또한 열팽창 계수를 증가시키는 효과를 보유하며, 결과적으로 융합하려는 성분에 상기 유리 솔더를 적용하는 가능한 단순 방식을 나타낸다. 따라서, 본 발명에 따른 유리 솔더는 MgO 및/또는 CaO 및/또는 SrO 20% 이하, 바람직하게는 MgO 및/또는 CaO 및/또는 SrO 2~15%를 함유한다(산화물 기준 중량%).

[0020] 상기 결정화 거동과는 달리, B₂O₃ 함유율은 또한 상기 용융 거동, 결과적으로 유리 용융물에 긍정적인 영향을 미친다. 상기 B₂O₃ 함유율은 따라서 5% 이상이다. 한편, 과도한 B₂O₃ 함유율은 상기 유리 솔더의 내화확성에 부정적인 영향을 미칠 수 있다. 더욱이, 15% 이상의 B₂O₃ 함유율에 의해, 마찬가지로 바람직하지 않은, 상기 유리 솔더로부터의 산화붕소의 증발이 존재할 수 있다. 따라서, 상기 결정성 유리 솔더는 바람직하게는 B₂O₃를 5~15% 함유한다(산화물 기준 중량%).

[0021] 본 발명자는 유리 솔더 중 2% 이상의 Al₂O₃ 함유율이 이의 특성에 부정적인 영향을 미친다는 것을 인지하였다.

따라서, 본 발명의 Al_2O_3 함유율은 Al_2O_3 2%(중량%)로 제약된다. 본 발명에 따른 결정성 유리 솔더 중 적은 분율의 Al_2O_3 는, 원치 않는 결정 상, 예컨대 바륨 장석(feldspar)이라 알려진 $BaAl_2Si_2O_8$ 이 형성될 수 없다는 효과를 제공한다. 상기 $BaAl_2Si_2O_8$ 화합물의, 열팽창 계수가 상당히 다른 2개의 상이 존재한다: 열팽창 계수가 $2.2 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ 인 셀시안(celsian), 및 열팽창 계수가 $7.1 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ 인 헥사셀시안(hexacelsian), 상기 헥사셀시안은 고온에서 셀시안보다 안정함. 예를 들어, 연료 전지의 조인트에서의 상기 유리 솔더의 냉각 중에, 상기 헥사셀시안 상의 상기 셀시안으로의 변환은 $300^\circ C$ 이하에서 발생할 수 있다. 이러한 변환은 대략 3% 이상의 급격한 부피 변경을 포함하며, 이로써 강한 기계적 응력이 발생하고, 상기 조인트가 파괴될 수 있다. 본 발명에 따른 유리 솔더는 이러한 결정 상의 생성을 방지하고, 결과적으로 상기 조인트의 실패 안정성(fail safety)을 증가시킨다.

[0022] 추가의 원치 않는 결정 상은 근청석(cordierite)이라 또한 알려져 있는 $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ 이 있으며, 이는 Al_2O_3 및 MgO 의 존재 하에 발생할 수 있다. 근청석은 약 $1.5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ 의 매우 작은 열팽창 계수를 제공한다. 이의 팽창 거동을 갖는 이러한 결정 상은 최고 온도의 용도, 예컨대 연료 전지에서의 조인트에 적합하지 않다. 본 발명에 따른 결정성 유리 솔더는 또한 이의 낮은 Al_2O_3 함유율에 의해 근청석 상의 생성을 방지한다.

[0023] 본 발명자는 또한, 특히 상기 유리 솔더의 과도한 CaO 함유율이 이의 특성에 부정적인 영향을 미친다는 것을 인지하고 있었다. CaO 는 상기 결정화 거동에 매우 강하게 영향을 미치며, 이는 상기 CaO 가 보다 낮은 결정 활성화 에너지를 갖는 유리를 유도하기 때문이다. 결과적으로, CaO 함유율이 보다 높도록 얻어진 유리는, 결정화되고, 상기 솔더 또는 복합체가 상기 솔더링 부위에 도입된 후뿐만 아니라, 단지 상기 솔더링 온도로 가열된 경우에도, 거의 완전히 결정화되는 과도한 경향이 있다. 따라서, 해당 솔더는 연결하려는 부분을 빈약하게 습윤화시키고, 상기 조인트의 실패 위험이 증가된다. 상기 결정화 경향은 낮은 PbO 함유율에 의해 억제될 수 있으나, 본 발명의 솔더 유리는 납을 함유하지 않는 경향이 있다.

[0024] 추가적인 단점은, 5% 이상의 CaO 함유율에서 상기 결정화 중에, 바람직한 주된 규산바륨 결정 상뿐만 아니라, 추가의 Ca 함유 결정상이 침전될 수 있다는 점이다. 이는, 한편 1 이상의 결정 상의 형성이 상기 솔더의 장기 안정성에 불리할 수 있기 때문에 단점일 수 있다: 여기서, 과도한 후결정화 및/또는 결정 상의 반응의 위험성이 존재하며, 이로써 상기 솔더의 열기계 특성이 변할 수 있다. $> 600^\circ C$ 의 온도에서, $CaSiO_3$ (규회석) 및 CO_2 간의 반응으로 $CaCO_3$ 및 SiO_2 를 형성할 수 있다. 결과적으로, 상기 카르보네이트 상은 $900^\circ C$ 의 온도에서 분해될 수 있고, 원치 않는 버블 형성에 기여한다.

[0025] 한편, 상기 결정상은 단지 $5.4 \cdot 10^{-6} /K$ 의 낮은 열팽창 계수를 보유하기 때문에 중요하며, 이의 팽창 거동과 관련하여 상기 고온 용도에 적용되지 않는다. 따라서 본 발명의 유리 솔더의 경우의 CaO 함유율은 0~5%이다.

[0026] 언급된 이유로 인해, 상기 CaO 함유율은 바람직하게는 0~3%이다. 이러한 범위에서, 우수한 가공 특성, 및 특히 우수한 습윤화 거동으로 구별되고, 집합 공정 후 결정화 공정에서 결정 상 $Ba_4Si_6O_{16}$ 을 주로 형성하는 유리 솔더가 얻어진다.

[0027] 상기 유리 형성제의 합은 원칙적으로 상기 결정화 거동을 결정한다. 안정한 유리는, 상기 유리 형성제 SiO_2 및 B_2O_3 분율의 합이 30~53%(산화물 기준 중량%)인 본 발명에 따른 유리 시스템에서 얻어진다. 상기 결정화 특성은 상기 유리의 추가 구성 성분에 의해 유의적으로 영향을 받을 수 있다. 상기 유리의 추가 구성 성분 및 이의 원자량에 따라서, 결정화와 관련하여 가장 안정한 유리가 SiO_2 및 B_2O_3 의 합 36~51%에 의해 얻어진다. 따라서, 바람직한 실시양태에서, 상기 결정성 유리 솔더는 SiO_2 및 B_2O_3 의 합이 36~51%(산화물 기준 중량%)이다.

[0028] 본 발명에 따른 결정성 유리 솔더는 바람직하게는 유리질 상태의 선형 열팽창 계수 $\alpha_{(20-300),G}$ 가 $6 \cdot 10^{-6} K^{-1} \sim 11 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ 이며, 여기서 지수 G는 상기 무정형의 유리질 상태와 관련된 변수를 나타낸다. 이는 솔더링 조작 중에 결정화되지 않은 베이스 유리 및/또는 유리 솔더의 열팽창 계수가 언급된 수치 범위를 갖는다는 것을 의미한다. 상기 결정화 상태에서, 즉, 상기 유리 솔더가 상기 솔더링 조작 중에 적어도 부분적으로 결정화되는 경우에, 이는 열팽창 계수 $\alpha_{(20-300),K}$ 가 $8 \cdot 10^{-6} K^{-1} \sim 13 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ 이며, 상기 지수 K는 상기 결정화 상태와 관련된 변수를 나타낸다.

- [0029] 따라서, 상기 결정화 공정은 전형적으로 열팽창 계수의 적은 증가를 포함한다. 그러나, 상기 결정화 전후의 열팽창의 적은 변화로 인해, 상기 결정화 공정은 이의 안정성을 위태롭게 하지 않고 단지 적은 기계적 응력을 상기 유합에 도입한다.
- [0030] 상기 결정성 유리 솔더는 또한 V_2O_5 및/또는 Sb_2O_3 및/또는 CoO 를 0.5%(산화물 기준 중량%) 이하로 함유할 수 있다. 이러한 추가 물질은 금속 기재 상의 상기 유리 솔더의 접착력을 상당히 증가시킨다.
- [0031] 더욱 바람직한 임의의 추가 물질은 5%(산화물 기준 중량%) 이하의 양의 ZrO_2 이다. ZrO_2 는 조핵제로서 작용하며, 결과적으로 이를 첨가하여 상기 결정화 거동 및 또한 이의 결정 크기에 영향을 미칠 수 있다. 상기 솔더 유리의 조성물은 이러한 경우에 바람직하게는 천천히 결정화되도록 설정된다. 이는 상기 조성물이 이미 매우 강하게 결정화된 경우에는, 흔히 충분히 습윤화되지 않을 수 있다. 특히, 일반적으로 조인트를 생성하는 경우에, 상기 솔더 유리를 결정화되지 않거나 부분적으로 결정화된 형태로 솔더링하려는 연결부위로 도입하는 것이 가능해야 하며, 이는 용합하려는 성분의 습윤화에 필요한 온도가 보다 낮기 때문이다.
- [0032] 상기 결정성 유리 솔더의 열팽창은 특히 BaO 에 대한 SiO_2 의 몰비와 관련이 있다. 따라서, 바람직한 실시양태에서, BaO 에 대한 SiO_2 의 몰비는 2.5 미만, 가장 특히 바람직하게는 2.3 미만이다. BaO 에 대한 SiO_2 의 몰비가 2.5 이상인 경우, 상기 열팽창은 일반적으로 불충분하고, 상기 열팽창의 표적 범위는 충전체에 의해서도 더이상 달성될 수 없다.
- [0033] 본 발명에 따른 결정성 유리 솔더는 바람직하게는 반구형 온도가 $850\sim 1080^\circ C$ 이고, 상응하여 상기 조인트에 대해서 대략 이러한 온도에서 사용된다.
- [0034] 본 발명에 따른 결정성 유리 솔더는 일반적으로 상기 솔더 유리를 통상적인 유리 용융물로 제조한 후에 유리 분말로 밀링하여 제조하며, 이는, 예를 들어 불필요한 페이스트 또는 예비소결된 성형체의 형태로 상기 조인트에 도입될 수 있다. 상기 용융된 솔더 유리로부터 생성된 결정성 유리 솔더는 바람직하게는 솔더링 공정 전에 무정형의 비결정질 상태를 가진다.
- [0035] 본 발명에 따라서, 전술한 페이스트 또는 소결체로의 추가 가공 전 또는 중에, 분말 형태의 결정성 유리 솔더에 바람직하게는 마찬가지로 분말 형태의 결정질 충전체를 35% 이하(산화물 기준 중량%, 유리 솔더와 충전체의 총 질량과 관련) 첨가하여 복합체를 얻을 수 있다. 상기 복합체의 특성은 상기 충전제 무함유 유리 솔더의 특성과 비교하여 궁정적으로 변경될 수 있으며, 충전체에 의해 설정된다. 예를 들어, 충전제, 이의 과립 크기 분포 및 물론 이의 구성 성분의 양은 상기 열팽창 및 결정화 속도에 영향을 미친다.
- [0036] 산보나이트(sanbornite)($BaSiO_3$), 3YSZ(이트륨 안정화 지르코늄 옥사이드), 규회석($CaSiO_3$) 또는 완화회석(enstatite)($Mg_2Si_2O_6$) 또는 이러한 물질의 임의의 바람직한 조합을 충전제로서 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 충전제를 첨가하여 실시예 B1의 표 2에 도시된 바와 같이, 결정화된 베이스 유리의 열팽창 계수 $\alpha_{(20-300),K}$ 를 조절할 수 있다. $20\sim 300^\circ C$ 의 온도 범위에서의 상기 결정화 복합체의 열팽창 계수는 $8 \cdot 10^{-6} K^{-1} \sim 12 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ 범위에 있고, $20\sim 750^\circ C$ 에서, $\alpha_{(20-750),K}$ 는 $9.5 \cdot 10^{-6} K^{-1} \sim 14.5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ 범위에 있다.
- [0037] 본 발명에 따른 복합체는 바람직하게는 반구형 온도가 $850\sim 1100^\circ C$ 이다.
- [0038] 조인트의 최적의 강도는 열팽창에서 용합하려는 물질에 상기 솔더를 최적으로 조절하는 경우에 달성된다. 더욱이, 결정화 공정에 의해 발생한 열팽창 계수의 변화는 또한 상기 솔더에서 과도한 응력을 생성하지 않아야 한다. 한편, 이러한 점을 본 발명에 따른 유리 솔더는 이미 설명한 바와 같이, 원치 않는 상을 방지하여 확보하며, 다른 한편으로는, 본 발명에 따른 유리 솔더 및 이로부터 제조된 복합체는 $2 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ 미만, 바람직하게는 $1 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ 미만인 결정화 공정 전 및 후의 열팽창 $\alpha_{(20-300)}$ 의 차이에 의해 구별된다.
- [0039] 본 발명에 따른 결정화 유리 솔더 및 이로부터 얻어지는 복합체는 결정화 상태 중 무정형 상의 비율이 10 중량% 이상인 사실에 의해 구별된다. 충전제 무함유 결정성 유리 솔더에 의한 유추에 의해, 결정화 후 복합체의 적어도 부분적인 결정질 상태는 무정형의 유리질 상이 여전히 존재할 수 있는 경우에도 결정화된 것으로 언급된다. 결정화 후에도, 본 발명의 유리 솔더 및 복합체는 상기 무정형 상을 가지며, 이는 솔더의 취성을 감소시키고, 따라서 상기 조인트의 강도를 증가시킨다. 유사하게는, 상기 무정형 상은 상기 솔더 유리 연결부의 작은 크랙이

자가 치유되도록 할 수 있다.

- [0040] 이의 물리적 특성으로 인해, 본 발명에 따른 결정성 유리 솔더는 특히 고온 내성의 조인트를 생성하는 데 적합하다. 고온 내성은 장기 조작 온도로서 대략 650°C 이상의 온도 범위를 의미하는 것으로 본 발명의 목적을 위해 이해된다. 이러한 조인트는 연료 전지, 특히 SOFC에서 특히 이롭게 사용될 수 있다. 연료 전지에서의 용도 중 한 예로는 개별 SOFC를 연결하여 SOFC 스택을 형성하는 것이다.
- [0041] 그러나, 본 발명에 따른 결정성 유리 솔더 및/또는 복합체는 또한 고온 내성을 갖는 소결체를 생성하는 데 사용될 수 있다. 소결체의 제조 방법은 충분히 공지되어 있다. 일반적으로, 본 발명의 유리 솔더의 출발 물질은 분말 형태로 서로 혼합되고, 일반적으로 유기성인 결합제와 혼합되며, 소정의 형상으로 성형된다. 출발 물질의 분말 대신에, 본 발명에 따른 이미 용융된 유리를 밀링하고 상기 결합제와 혼합할 수 있다. 이어서, 상기 유리-결합제 성형체를 소결 온도로 처리하며, 상기 결합제는 연소될 수 있고, 상기 유리 성분은 상기 소결 온도에서 소결할 수 있다. 이어서, 이러한 방식으로 얻어진 소결체는 솔더링 조작에 의해, 연결되거나, 이를 연결하거나 및/또는 이에 연결되는 성분과 접촉할 수 있다.
- [0042] 상기 솔더링에서 소결체를 사용하는 것은, 상기 소결체가 성형된 성분이고, 거의 대부분의 임의의 원하는 기하 형태로 제조할 수 있다는 장점을 가진다. 흔히 이용되는 형태는, 예를 들어 중공 실린더가 있으며, 이는 전기 접촉핀과 함께 금속 성분의 관통(lead through) 개구부로 도입될 수 있어, 솔더링에 의해, 전기적으로 절연된 접촉핀을 갖는 바람직하게는 밀폐 실링된 유리-금속 관통부를 얻을 수 있다. 이러한 유리-금속 관통부는 많은 전기적 성분에 사용되며, 당업자에게 공지되어 있다.
- [0043] 본 발명에 따른 결정성 유리 솔더 및/또는 복합체의 더욱 바람직한 용도는, 상기 유리 솔더 및/또는 복합체를 포함하는 시트의 제조이다. 이러한 시트는 전술한 소결체와 유사하나, 또한 매우 가요성인 것으로 제조할 수 있다. 이로부터 형상을 스탬핑할 수 있고, 이러한 형태는 평탄한 성분을 서로 연결하는 데 이롭게 사용될 수 있다.
- [0044] 본 발명은 본 발명에 따른 결정성 유리 솔더의 특성, 및 또한 비교예를 기준으로 하기 설명하게 된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0045] 우선, 상기 솔더 유리는 유리 용융물로 용융시켰다. 하기 특성은 일반적으로 적어도 고체 형태인 블록으로 존재하는 상기 솔더 유리 상에서 측정하였으며, 상기 지수 G는 상기 솔더 유리 상에서 측정된 물리적 특성을 나타낸다.
- [0046] $\alpha_{(20-300),G}$ 20~300°C에서의 선형 열팽창 계수
- [0047] $T_{g,G}$ 유리 전이 온도, 또는 단기 전이 온도
- [0048] ST_G 연화 온도; 이 온도에서, 상기 점도의 로그는 7.6임
- [0049] ρ_G 밀도
- [0050] 상기 솔더 유리의 조성물 및 이의 물리적 특성을 표 1에 요약하였다.
- [0051] 상기 솔더 유리의 특성화 후, 일반적으로 분체인 유리 솔더를 밀링 공정에 의해 상기 솔더 유리로부터 제조한다. 본 발명의 실시예에서, D(50) 약 10 μm 및 D(99) < 63 μm 의 입도 분포를 갖는 분말은 상기 용융된 솔더 유리로부터 제공하고, 결합제와 함께 가공하여 불필요한 페이스트를 산출하였다. 상기 분말 및 결합제는 3 롤 밀에 의해 균질화하였다. 상기 결합제는 일반적으로 유기 물질, 예컨대 니트로셀룰로스, 에틸셀룰로스 또는 아크릴레이트 결합제이다. 이는 일반적으로 상기 결정화된 유리 솔더의 특성에 추가적인 영향을 미치지 않으며, 상기 가열 조작 중에 완전히 연소할 수 있도록 선택되어야 한다.
- [0052] 상기 유리 솔더의 열 특성화는 이후 고온 현미경에 의해 실시한다. 이러한 목적으로, 원통형 시험 시편을, 특성화하려는 분말 형태의 솔더 유리 또는 복합체로부터 성형하고, 이러한 시험 시편을 10 K/min로 세라믹 단에서 가열하였다. 시험 시편의 형태 변화가 하기 특성 시점에서 따라 관찰되며, 이때 특정 점도가 부여될 수 있으며, 일반적으로 세정 온도를 갖는 비결정성 샘플의 경우에 발생한다.
- [0053] 소결 개시: 이 온도에서, 상기 분말의 과립이 융합하기 시작한다. 상기 시험 시편의 높이는 결과적으로 감소한다. 상기 점도의 로그는 약 10 ± 0.3 이다.

- [0054] 연화 온도(ST_K): 이러한 온도 ST_K는 상기 시험 실린더의 모서리 라운딩의 시작에 의해 특성화된다. 상기 점도의 로그는 8.2이다.
- [0055] 구형 온도: 이 온도에서 상기 점도의 로그는 약 6.1이다.
- [0056] 반구형 온도: 상기 시험 시편은 대략적으로 상기 온도에서 반구 형상을 가진다. 상기 점도의 로그는 약 4.6 ± 0.1이다.
- [0057] 흐름 온도: 상기 온도에서, 상기 시험 시편의 높이는 초기 높이의 약 1/3이다. 상기 점도의 로그는 약 4.1 ± 0.1이다.
- [0058] 그러나, 결정화가 상기 시편 단편의 저속 가열 중에 이미 발생하는 경우, 이러한 거동으로부터의 명백한 이탈이 관찰된다. 이러한 경우, 상기 시편 단편은 기초로서 사용되는 베이스 유리보다 상당히 높은 온도까지 안정하게 잔존할 수 있고, 이어서 결정질 고체 바디의 거동에 상응하는 방식으로, 유리와는 대조적으로 액상으로의 급속한 전이가 발생하는 용점 부류를 보유한다. 이러한 경우, 구형 온도 또는 반구형 온도를 측정할 수 없을 수 있다.
- [0059] 상기 결정화 공정의 완료 후에, 전이 온도 T_{g,K} 및 열팽창 α_{(20-300),K}는 마찬가지로 20~300℃의 온도 범위에서의 팽창계(dilatometric) 팽창 곡선으로부터 결정화 유리 솔더에 대해서 측정하였으며, 상기 결정화 유리 솔더에 대해서 측정된 특성은 지수 K에 의해 명시된다. T_{g,K}의 측정은, 결정화된 유리 솔더 중 무정형 잔류 상이 여전히 존재하는 경우에만 가능하다. 완전히 결정화된 샘플에 의해, T_{g,K}는 더이상 탐지할 수 없었다.
- [0060] 고온 현미경에 의해 측정된 유리 솔더의 열 특성 및 결정화 후 특성은 마찬가지로 표 1에 요약되어 있다.

표 1

[0061]

상기 솔더 유리 및 결정성 유리 솔더의 조성 및 특성								
		B1	B2	B3	B4	B5	C1	C2
솔더 유리의 조성								
SiO ₂	중량%	28.1	30.8	39	37	35	32.4	32.0
BaO	중량%	55.8	51.7	49.8	47.8	47.8	50.2	60.0
B ₂ O ₃	중량%	10.0	8.4	11.2	11.2	11.2	3.2	7.0
Al ₂ O ₃	중량%	1.7	1.8				1.1	1.0
CaO	중량%					2		
MgO	중량%	4.4	7.0					
SrO	중량%						13.1	
TiO ₂	중량%				4	4		
V ₂ O ₅	중량%		0.3					
결정화 전 솔더 유리의 물리적 특성								
α _{(20-300),G}	10 ⁻⁶ K ⁻¹	9.1	8.8	7.7	7.53	8.1	10.0	9.4
T _{g,G}	℃	622	634	660	668	662	648	643
ST _G	℃	730	744					
ρ _G	g/cm ³	3.81	3.70		3.58	3.56	3.97	3.93
결정성 유리 솔더(고온 현미경)의 결정화 후 특성								
소결 개시	℃	653	665	700	706	708	683	672
ST _K	℃	757	779	1036	984	787	1096	1045
구형 온도	℃	586	-			862	-	-
반구형 온도	℃	853	876	1063	1010	1002	1158	1127
흐름 온도	℃	906	951	1074	1027	1021	1165	1137
α _{(20-300),K}	10 ⁻⁶ K ⁻¹	9.8	9.9	11.3	12.5	10.21	11.4	-
T _{g,K}	℃	614	624				-	-

[0062] $T_{g,K}$ 가 열팽창 곡선으로부터 측정될 수 있다는 사실은 잔류 유리 상의 존재를 나타낸다. 무정형 솔더 유리와 비교하여 약간 낮은 $T_{g,K}$ 는 상기 유리 상 중 SiO_2 의 소모에 의해 설명될 수 있으며, 바륨 규산염(예를 들어, $Ba_5Si_8O_{21}$)이 형성되기 때문이다. 본 발명에 따른 시스템의 무정형 잔류 유리 상은 상기 유리 솔더를 덜 취성있게 하고, 이는 기계적 강도에 긍정적인 영향을 미친다. 따라서, 결정화 후, 본 발명에 따른 시스템은 바람직하게는 결정질 분율이 20~80%, 상응하여 잔류 유리 상(중량%)이 20~80%이다. 결정화 부재 및 완벽한 결정화 둘 모두 바람직하지 않다.

[0063] 비교예 C1, C2 및 C3의 유리 솔더는 본 발명에 따라 바람직한 거동을 갖지 않는다. C1 및 C2의 극도로 높은 ST_K 는 매우 이르게 시작하는 결정화, 즉, 강한 결정화 경향을 나타낸다. 비교예 C1의 강한 결정화 경향은 단지 3.2%의 낮은 B_2O_3 함유율에 기인할 수 있다. 비교예 C2의 강한 결정화 경향은, 실시예 B1 및 B2와 비교하여 높은 바륨 분율 및 마찬가지로 낮은 B_2O_3 함유율과 연관되어, CaO, MgO 및 SrO를 포함하는 군의 추가 알칼리 토류의 부재에 기인할 수 있다. 비교예 C3의 강한 결정화 경향은 마찬가지로 추가 알칼리 토류의 부재에 기인할 수 있다.

[0064] 다른 한편으로는, 상기 실시예 B1~B5는 본 발명에 따라 바람직한 거동을 보유한다. 이는 1100°C보다 상당히 아래인 반구형 온도를 달성한다.

[0065] 따라서, 실시예 B1의 솔더 유리는 복합체 생성을 위한 베이스 유리로서 사용되며, 10~25%의 충전제가 상기 분말에 첨가된다. 충전제 무포함 솔더 유리로부터 유추하여, 상기 동일한 특성을 얻어진 복합체에 대해서 측정하였고, 상기 충전제 무포함 솔더 유리와 교차대조하여 표 2에 나타내었다. 20~750°C의 온도 범위에서 복합체의 열팽창 특성을 특성화하는 선형 열팽창 계수 $\alpha_{(20-750),K}$ 를 또한 표 2에 나타내었다. 이러한 수치는 상기 열팽창이 공정과 관련한 전체 온도 범위에 걸친 표적 범위에 있음을 증명한다. 더욱이, 상기 수치는 상기 샘플이 결정화 되었음을 나타낸다. 상기 수치는 충전제 부재의 실시예 5의 베이스 유리에 대해서 측정하였으며, 이는 ST_G 가 730°C이고, 결과적으로 750°C에 도달하기 전에 연화하기 때문이다. 특히, 상기 물질의 열 순환능을 평가하는 경우, 열팽창 계수 $\alpha_{(20-750),K}$ 가 $\alpha_{(20-300),K}$ 보다 더 관련이 있다.

표 2

[0066]

실시예 B1을 기반으로 한 복합체(고온 현미경)의 결정화 후 특성					
		B1	90% B1 + 10% 3YSZ	85% B1 + 15% BaSiO ₃	75% B1 + 25% BaSiO ₃
소결 개시	°C	653	655	705	660
연화 온도 ST_K	°C	757	785	858	908
구형 온도	°C	786	-	895	-
반구형 온도	°C	853	877	1007	944
흐름 온도	°C	906	931	1120	991
$\alpha_{(20-300),K}$	$10^{-6} K^{-1}$	9.8	10.0	9.5	10.3
$\alpha_{(20-750),K}$	$10^{-6} K^{-1}$	이미 연화되었기 때문에 측정 불가	14.2	12.7	13.2

[0067] B1과의 비교는, 10%의 3YSZ 또는 25%의 BaSiO₃(산보나이트)의 경우에, 상기 복합체의 열팽창 계수 $\alpha_{(20,300),K}$ 는 결정화 유리 솔더 단독의 열팽창 계수보다 큰 반면에, 15%의 BaSiO₃를 첨가하는 경우에, 상기 수치는 더 적다. 이는 열팽창 계수의 긍정적 및 부정적 적용 둘 모두가 상기 충전제 및 이의 양의 선택에 의해 달성될 수 있다는 것을 나타낸다.

[0068] 상기 반구형 온도, 및 결과적으로 또한 상기 솔더링 온도는 실시예 B1의 경우에서보다 표 3에 도시된 복합체의 경우에서 보다 높다. 그러나, 상기 복합체의 경우에 흐름 온도는 실시예 B1의 흐름 온도보다 높다.

- [0069] 본 발명에 따른 복합체에 의해, 조인트는 금속 상호연결 물질에 의해 성공적으로 생성하였다. 우선, 상기 조인트는 5 K/min의 가열 속도로 450℃로 가열하고, 450℃에서 30 분 동안 유지시켰다. 이후, 상기 조인트를 2 K/min으로 950℃로 추가 가열하고, 그 온도에서 30 분 동안 유지시켰다. 이후, 상기 조인트를 2 K/min로 860℃로 냉각시키고, 그 온도에서 10 시간 동안 유지시켰다. 마찬가지로, 실온으로의 냉각을 2 K/min로 실시하였다. 상기 조인트 조작 중에, 상기 조인트는 정적 중량(약 15 g/cm²)으로 처리하였다.
- [0070] 본 발명에 따른 결정성 유기 솔더 및 복합체는 본 발명의 목적에 따른 모든 긍정적이 특성을 조합한다. 상기 솔더 유리는 통상의 용융 공정에 의해 너무 높지 않은 용융 온도 및 우수한 용융 거동을 갖는 초기 생성물로서 생성될 수 있다. 이는 소정 범위의 열팽창을 보유하며, 특히 너무 강한 결정화 경향 또는 자발적 결정화 경향을 갖지 않는다. 상기 조성물은 원치 않는 결정 상의 형성을 효과적으로 방지하며, 이는 가능한 장기간에서 안정한 낮은 응력의 조인트를 생성한다.
- [0071] 본 발명에 따른 복합체는 상이한 충전제에 의해, 큰 범위에 걸쳐 상호연결 물질의 열교환으로 조정될 수 있다.
- [0072] 본 발명에 따른 결정성 유리 솔더 및 복합체는 대략 850℃의 높은 조작 온도를 허용하는 조인트가 대략 최대 1000℃의 낮은 가공 온도에서 얻어질 수 있게 한다. 더욱이, 상기 솔더가 도입된 후에만 발생하는 느린 결정화로 인한 상호연결 물질의 우수한 습윤화는 가능한 장기간에 안정한 조인트를 생성한다.