

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ C03C 3/16		(45) 공고일자	1997년01월21일
		(11) 공고번호	특1997-0000898
		(24) 등록일자	1997년01월21일
(21) 출원번호	특1993-0015082	(65) 공개번호	특1994-0003876
(22) 출원일자	1993년08월03일	(43) 공개일자	1994년03월12일
(30) 우선권 주장	7/924,107 1992년08월03일		미국(US)
(73) 특허권자	코닝 인코오포레이티드		알프레드 엘. 미첼슨
(72) 발명자	미합중국 14831 뉴욕 코닝 하우톤 파크 부루스 가디너 아이트켄 미합중국 14830 뉴욕 코닝 스펜서 힐 로드 42비 다나 크레이그 북빈더 미합중국 14830 뉴욕 코닝 다비스 로드 2261 마가레트 에드나 그리네 미합중국 14830 뉴욕 코닝 파인 힐 로드 3616 로버트 마이클 모레나 미합중국 14848 뉴욕 케이튼 브라운타운 로드 438		
(74) 대리인	이철, 염승윤		

심사관 : 박용순 (특허공보 제4792호)

(54) 밀봉용 무연유리 및 이의 제품

요약

내용 없음.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

밀봉용 무연유리 및 이의 제품

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명에 따라 결정화된 프리트(frit)를 설명하는 X-레이 강도를 나타낸 그래프이다.

제2도는 본 발명에 따라 비결정화된 프리트를 비교 설명하는 그래프이다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 밀봉시에 유리화 또는 결정화된 유리 프리트를 중온 밀봉하는데 사용하는 SnO-ZnO-P₂O₅ 유리에 관한 것이다.

용해된 유리 밀봉과 더불어 구성부(parts)를 결합하여 합성제품을 제조하는데 기술은 잘 알려진 기술이다. 특히, 다수의 특수한 밀봉유리는 각각 다른 또는 금속, 합금, 또는 세라믹과 유리부를 결합하는데 사용하기 위하여 개발되어 왔다.

용해-형(type) 밀봉을 수행하는데 있어서, 재료들은 표면을 밀봉하고 밀봉결합으로 부착하기 위하여 반드시 충분히 연화될 수 있는 온도에서 가열되어야만 한다. 많은 목적들을 위하여, 밀봉온도는 가능한 낮게 유지되는 것이 바람직하다. 이것은 일반적으로 사용되는 전기 및 전자 제품에서 열적으로 민감한 부위 또는 코팅시에 특히 중요하다.

따라서, 저온 밀봉 유리의 개발은 상당한 관심을 불러 일으켰다.

예를들어, 430~500°C 범위의 연화점 및 70~90×10⁻⁷/°C 범위의 열팽창계수 갖는 안정한 밀봉유리를 미합중국 특허 제2,642,633호(Dalton)에서 개시하고 있다. 그 이후 열적 유리질제거 및 결정화를 조건으로 하는 납-아연 보레이트형 유리에 연구가 집중되었다. 상기 유리들은 음극선관 밀봉제를 개발하기 위하여 집중적으로 연구되었다.

여러 밀봉 및 코팅시에 유리는 유리프리트이라는 분말 형태로 사용되었다. 상기 응용물은 음극선관의 깔때기 및 패널부재 사이에서 밀봉을 형성한다. 밀봉유리프리트는 일반적으로 아밀아세테이트(amy acetate)와

같은 유기 매체와 함께 혼합되어 유동 또는 신장할 수 있는 페이스트(paste)를 형성한다. 상기 혼합물은 그후 밀봉표면, 예를들어, 깔때기 또는 패널부재의 외부림(rim)에 적용된다. 또한, 유리프릿 혼합물에 밀(mil) 부가물을 혼합하여 밀봉시에 열팽창계수를 최적의 상태로 변화 및/또는 조절하는 것이 알려져 있다.

음극선관, 특히 깔때기 및 패널부재 결합용 밀봉유리프릿은 많은 요구조건을 갖는다. 가장 우선적인 요구 조건은 유리의 440~450°C의 최대 온도에서 우수한 유동성 및 밀봉시에 낮은 잔류 변형(strain)이다. 후자는 일반적으로 약 $100 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 의 열팽창계수(CTE)를 요구한다.

유동 및 팽창 상화성(compatibility)에 부가하여, 밀봉유리프릿은 많은 다른 유효한 특성을 가져야 한다. 이것은 밀봉된 유리부의 좋은 습윤성, 회수목적에 위하여 통상의 공업용 용매에 용해성, 및 유기매체와의 상화성을 포함한다. 특히, 프릿은 현재 유연유리프릿과 통상적으로 사용되는 매체인 아일 아세테이트와 상화성이 있어야 한다.

공업적인 프릿-밀봉 공정은 경화(metallizing), 진공 이그저스팅(exhausting) 또는 어닐링(annealing)에 대한 이차(포스트-밀봉) 열처리를 포함한다. 이러한 열처리단계는 일반적으로 밀봉공정 보다 낮은 온도에서 수행된다. 그러나, 상기 온도는 프릿밀봉의 점성 변형을 일으킬 만큼 충분히 높을 수 있다. 이것은 밀봉된 어셈블리의 변형 및 잘못된 배열을 초래한다. 이러한 이유들에 대하여, 활용된 프릿의 유리질제거는 유동 유리질의 간격의 확장을(이상적으로) 허락하여 밀봉단계의 초기에 유발된다. 그 이후에, 상기 프릿은 결정화 되어 어떠한 후속의 열적 공정에 변형없이 견딜 수 있는 견고한 내변성물질이 된다.

밀봉 음극선관에 대해 사용된 통상적인 프릿은 결정화 및 비-결정화된 납-아연 보레이트 밀봉유리이다. 이들은 매우 오랜 시간동안 사용되어 왔고, 매우 성공적이었다. 그럼에도 불구하고, 납-아연 보레이트 유리의 유효한 특성을 모두 갖으면서, 다소 낮은 밀봉온도를 갖는 밀봉유리프릿에 대한 요구가 계속되어 왔다. 더군다나, 건강과 안전에 대한 정열적인 관심이 가능한한 납성분의 사용을 피하게 되었다.

따라서, 본 발명의 목적은 무연 밀봉유리프릿을 제공하는데 있다.

본 발명의 다른 목적은 음극선관의 깔때기 및 패널부재 사이에서 용해 밀봉의 형성에 적합한 특성을 갖는 무연유리를 제공하는데 있다. 본 발명의 또 다른 목적은 낮은 열팽창계수를 갖는 밀봉성분으로 무연유리의 잠재적인 활용성을 높이기 위하여 상기 무연유리의 열팽창계수를 효과적으로 변경하는 수단을 제공하는데 있다. 본 발명의 또 다른 목적은 440~450°C의 온도 범위에서 용해밀봉을 형성할 수 있는 좋은 밀봉 유리프릿을 제공하는데 있다. 본 발명의 또 다른 목적은 결정화된 밀봉을 형성하지만, 결정화전에 450°C에서 양호한 유동 특성을 보유하고, $100 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 와 유사한 열팽창계수를 갖는 무연 밀봉유리프릿을 제공하는데 있다.

본 발명의 유리는 산화를 기준으로 25~50몰%의 P_2O_5 와 $\text{SnO} : \text{ZnO}$ 의 몰비가 1 : 1내지 5 : 1인 SnO 및 ZnO 로 필수적으로 구성되는 $\text{SnO-ZnO-P}_2\text{O}_5$ 무연유리이다.

본 발명은 산화를 기준으로 25~50몰%의 P_2O_5 와 $\text{SnO} : \text{ZnO}$ 의 몰비가 1:1 내지 5:1인 SnO 및 ZnO 로 필수적으로 구성되는 $\text{SnO-ZnO-P}_2\text{O}_5$ 무연유리프릿을 활성 성분으로 함유하는 밀봉제에 관한 것이다.

또한, 본 발명은 산화를 기준으로 25~50몰%의 P_2O_5 와 $\text{SnO} : \text{ZnO}$ 의 몰비가 1:1 내지 5:1인 SnO 및 ZnO 로 필수적으로 구성되는 $\text{SnO-ZnO-P}_2\text{O}_5$ 무연유리프릿을 활성 성분으로 함유하는 밀봉제의 용해밀봉에 의해 결합되는 적어도 두개의 구성부로 구성되는 합성제품에 관한 것이다.

본 발명은 또한 25~50몰%의 P_2O_5 와 $\text{SnO} : \text{ZnO}$ 의 몰비가 1:1 내지 5:1인 SnO 및 ZnO 로 필수적으로 구성되는 조성물을 갖는 유리용 배치를 조성하고, 혼합하여 용융하는 단계, 및 1~5몰%의 지르콘 및/또는 지르코니아, 1~15몰%의 $\text{R}_2\text{O}(\text{Li}_2\text{O}$ 및/또는 Na_2O 및/또는 $\text{K}_2\text{O})$ 로 구성된 군으로부터 선택된 적어도 하나의 결정 촉진제를 함유하는 단계, 상기 용융물로부터 밀봉유리프릿을 제조하는 단계, 상기 프릿을 함유하는 밀봉제를 제조하는 단계, 상기 밀봉제를 밀봉표면에 적용하는 단계 및 상기 표면과 밀봉을 형성하기 위하여 400~450°C의 범위에서 충분한 시간동안 가열하는 단계를 포함하는 적어도 부분적으로 결정화된 밀봉제를 제조하는 방법에 관한 것이다.

이하, 아연 포스페이트 유리에 관한 미합중국 특허를 선행기술로서 기재한다.

미합중국 특허 제2,400,147호(Hoolley)에서 형광제로 SnO 및 MnO 를 함유하는 형광성의 아연 알루미늄포스페이트 유리를 개시하고 있다.

미합중국 특허 제4,940,677호(Beall 등의)에서는 많은 산화물들중 하나로 35몰%까지의 SnO 를 함유하는 $\text{R}_2\text{O-ZnO-P}_2\text{O}_5$ 유리를 개시하고 있다. 상기 유리는 450°C 이하의 전이온도를 갖는다.

미합중국 특허 제5,021,366호(Aitken)에서는 주조된 유리렌즈용 $\text{R}_2\text{O-ZnO-P}_2\text{O}_5$ 유리를 개시하고 있다. 상기 유리는 20몰%까지의 SnO 를 함유하는 굴절율을 증가시킬 수 있다.

미합중국 특허 제5,071,795호(Ball 등의)에서는 10몰%까지의 SnO 를 선택적으로 함유하는 $\text{R}_2\text{O-ZnO-P}_2\text{O}_5$ 유리를 개시하고 있다. 상기 유리는 350°C 이하의 전이온도를 갖는다.

미합중국 특허 제3,407,091호(Busdiecker)에서는 금속대 금속 또는 유리를 밀봉하기 위한 $\text{R}_2\text{O-ZnO-P}_2\text{O}_5$ 유리를 개시하고 있다.

미합중국 특허 제4,314,031(Sanford 등의)에서는 매우 낮은 전이 온도를 갖는 주석-인-옥시플로라이드 유리를 개시하고 있다.

미합중국 특허 제5,089,445호(Francis)에서는 유연 보레이트 밀봉 유리의 열팽창계수를 효과적으로 감소

시키기 위하여 마그네슘이었던 피로포스 페이스의 결정구조를 갖는 피로포스페이트의 용도를 개시하고 있다.

미합중국 특허 제5,089,466호(Cornelius 등의)에서는 상기 Sanford 등의 특허에 개시된 유리의 열팽창계수를 효과적으로 감소시키기 위하여 피로포스페이트를 함유하는 밀 부가물을 개시하고 있다.

본 발명은 P_2O_5 , SnO 및 ZnO로 필수적으로 구성되는 유리군의 발견에 많은 부분이 기초되었다. 또한, 본 발명은 상기 유리가 매우 효과적으로 중온(400~450°C)에서 특히 프리팅형태로서 유리를 밀봉할 수 있다는 데 기초하였다. 본 발명에서는 상기 유리를 현재 중온 밀봉 유리로 사용되는 높은 납성분을 함유하는 밀봉유리의 대체품으로 특히 관심이 있지만, 그 적용분야에 제한받지 않는다. 본 발명의 유리의 주요한 특징은 납성분을 함유하지 않는다는 것이다.

유리를 연화시키고 유리의 밀봉온도를 낮추는데 사용되는 할로겐화합물, 특히 플루오르화물의 용도는 잘 알려져 있다. 따라서, 본 발명의 유리는 선택적으로 10몰까지 할로겐화합물을 함유할 수 있다.

그러나, 음극선관의 경우와 같이 본 발명의 유리제품은 진공하에서 작용하므로, 상기 할로겐화합물을 함유하는 유리는 베이카아웃(bakeout) 동안에 가스를 배출할 우려가 있다. 따라서, 음극선관 밀봉을 위하여, 본 발명의 유리에서 할로겐화합물을 제외시키는 것이 바람직하다.

알카리 금속 산화물은 유리를 연화시키는 물질로 잘 알려져 있다.

상기 첨가제는 또한 밀봉표면의 습윤성을 개선할 수 있다. 그러나, 그들은 열팽창계수 및/또는 풍화작용에 낮은 저항성을 증가시키는 경향이 있다. 더불어, 전기에 관한 응용물에 있어서, 유리내의 알칼리는 전기적인 특성을 저하시키고, 미그레이트(migrate)하는 경향이 있다.

따라서, R₂O의 15몰%까지가 본 발명의 유리에서 함유할 수 있는 범위이지만, 10몰% 이하로 함유하는 것이 바람직하고, 본 발명의 유리에서 알카리성분을 제외시킬 수 있다.

다른 선택적인 첨가물들로는 SiO₂가 약 5몰%까지 포함되어 열팽창계수를 낮추고, B₂O₅가 약 20몰%까지, 바람직하게는 10몰%까지 포함되어 유리를 연화시키며, Al₂O₃가 5몰%까지 포함되어 내구력을 개선할 수 있다. 상기 유리는 또한 5몰%까지의 R'0를 함유할 수 있으며, 여기서 R'는 하나 또는 그 이상의 알카리토금속, 10몰%까지의 하나 또는 그 이상의 할로겐, 및 전체의 합이 5몰%까지의 하나 또는 그 이상의 TiO₂, ZrO₂ 및 Nb₂O₅이다. 다른 선택적인 산화물 성분, 즉, P₂O₅, SnO 및 ZnO외의 다른 성분의 합은 20몰%를 초과하지 않는다.

본 발명의 유리에 있어서 주요 필요조건은 유리가 환원상태, 즉, 제1주석(Sn⁺²) 상태로 주로 존재하여야 한다는 것이다. 결국, 주석은 제1주석의 형태, 즉 흑(black) 주석(SnO)으로 유리 배치에 첨가된다.

선택적으로, 만약 연(light)주석이 사용된다면, 당(sugar)과 같은 환원제가 첨가되어 주석의 대부분이 2가(Sn⁰) 상태를 보장할 수 있다. 그러나, 주석이 금속으로 더 환원되는 강력한 환원 조건이 되지 않도록 조심하여야 한다. 여기서 SnO₂는 프리팅이 밀봉온도로 가열되었을 때 초기에 결정화되는 실질적인 양으로 존재한다. 결과적으로, 상기 프리팅은 요구된 바와 같이 강한 밀봉으로 밀봉표면에서 유동 및 젖지(wet) 않는다.

바람직한 유리 조성물은 오르소포스페이트, 즉, 약 25몰%의 P₂O₅로부터 메타포스페이트, 즉, 50몰%의 P₂O₅까지의 범위를 P₂O₅성분으로 함유한다.

본 발명에서 밀봉성분으로 사용되기 위한 프리팅은 29~33몰%의 P₂O₅를 함유하는 것이 바람직하다. P₂O₅성분이 적은 프리팅은 밀봉작용시에 불규칙적이고 재생성이 없는 유동성을 제공하는 경향이 있다. P₂O₅ 성분이 많은 프리팅은 밀봉시에 결정화가 유발되지 않는 모든 유리로된 밀봉을 생성하는 경향이 있다. 또한, P₂O₅ 성분을 많이 함유하는 유리는 화학적인 공격에 내성이 약한 경향이 있다.

상술한 바와 같이, 공업적인 밀봉 응용물은 종종 나중 단계에 재가열 단계를 포함한다. 그중 관심있는 응용물의 하나가 음극선관에서 깔때기와 패널 사이의 밀봉에 관한 것이다. 상기 관은 베이카아웃과 같은 후속 공정에서 325~375°C의 온도범위로 재가열될 수 있다. 이와 같은 온도에서는 모든 유리밀봉은 충분히 연화되어 유리유동이 유발되어 상기 관 구성부들은 잘못 배열된다.

이는 재가열하는 동안 유리의 유동을 피할 수 있게 견고히 결정화된 밀봉을 요구조건으로 한다. 상기 요구조건은 밀봉단계동안에 본 발명의 유리의 결정화 생성에서 직접 연구되었다. 좀더 구체적으로, 지연된 결정화가 시도되어 그곳에 의하여 450°C까지의 우수한 유리 유동 특성이 충분히 결정화가 되기 전에 보유될 수 있다.

상기 SnO-ZnO-P₂O₅계에서 유리프리팅의 결정화는 유리배치에 지르콘(ZrSiO₄) 또는 지르코니아(ZrO₂)를 첨가하여 달성될 수 있다. 양물질들은 1 내지 5몰%의 양으로 내부핵제(internal nucleating agent)로 첨가되어 결정화를 촉진하는데, ZrSiO₄가 좀더 바람직하다.

결정화는 또한 1~15몰%의 양으로 R₂O를 혼합하여 얻을 수 있다.

알카리 금속산화물은 선구 유리에서 유리내 유리(glass-in-glass) 상분리를 유발한다. 이것은 핵형성 및 결정화용 부위를 유발한다.

상기 알카리 금속산화물은 ZrSiO₄ 또는 ZrO₂ 보다 결정화를 촉진하는데 바람직하지 못하다. 그러나, 알카리 금속산화물이 SnO-ZnO-P₂O₅ 유리내 ZrSiO₄ 또는 ZrO₂와 함께 첨가되었을 때, 상기 혼합물은 상기 지르코늄 성분들중 하나만 첨가되었을 때 보다 놀랄정도로 높은 결정화수율을 제공한다.

지르콘과 함께 미량의 플라티늄 분말은 상승적으로 작용하여 SnO-ZnO-P₂O₅ 유리에서 높은 결정도를 나타낸다. 그러나, 플라티늄이 단독으로 사용되었을 때, 어떠한 결정의 실질적인 증진을 나타내지 못한다. 요구된 플라티늄의 양은 매우 미량이고, 최대의 범위는 경제적인 문제를 발생하는데, 0.001내지 0.1몰%가 바람직하다. 플라티늄과 지르콘의 혼합물은 오직 높은 결정도만을 주지않기 때문에 특별히 요구되지만, 결정진행을 지연시킨다. 따라서, 플라티늄과 지르콘으로 변형된 유리에 대한 유동 버튼(buttons)은 450°C에서 가열되고 한시간 동안 유지된다. 상기 유지 및 보튼시 초기단계에서 발생된 유동은 완벽한 유리질 외형을 갖는다. 유지기간의 말기에 상기 보튼표면은 결정화가 유발된 조직적인 외형을 갖는다.

상기 결정화 촉진제는 반드시 용융시에 선구 유리에 혼합되어야만 한다. 그들은 밀 부가물로서 첨가되었을 때 효과가 없다. 또한, 다른 유리에 효과적인 다른 내부핵제는 본 발명에 따른 유리의 결정화 촉진에 효과적이지 못하다.

지르코늄 화합물 또는 알카리 금속산화물의 부가물을 하기에 기술된 두가지 방법을 사용하여 결정화 정도를 더 증진하는 여러 수단이 개발되어 왔다. 첫번째 수단은 SnO : ZnO 의 몰비를 1.8:1보다 낮게 감소시키는 것이고, 다른 하나는 P₂O₅ 성분을 29~30%의 범위로 활용하는 것이다. 또다른 수단으로 프리트의 입자 크기를 10~20마이크론의 범위로 하여 사용하는 것이다.

SnO-ZnO-P₂O₅ 유리배치에 WO₃, MoO₃ 및/또는 금속 은의 첨가는 상기 유리로부터의 형성된 밀봉 프리트의 부착 특성에 매우 바람직하다. 특히, 소다-림(limo)-실리카 유리를 밀봉하는데 그러하다. 상기 유리에 5몰%까지의 WO₃, 5몰%까지의 MoO₃ 및/또는 0.10몰%까지의 은이 용융물에 포함된다(5.5중량%의 MoO₃, 8.7중량%의 WO₃ 및/또는 0.08중량%의 은과 상응함).

안정한 유리는 SnO/ZnO 몰비의 범위가 광범위하게 걸쳐 형성되는데, 유리를 용융 및 냉각하는 동안에 유리질제거(devitrification)로부터 일관되게 자유롭게 하기 위하여, 1:1 내지 5:1의 몰비가 바람직하다. 밀봉시에 최적의 유동 및 내부적 특성을 위하여, 1.7:1 내지 2.3:1의 범위가 바람직하다. 상기 비율은 몰%에 기초한다.

본 발명의 유리가 프리트형태에서 소결되어 밀봉을 형성하였을 때, 열팽창계수는 일반적으로 $95 \sim 115 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 의 범위이다. 상기 값은 소결된 몸체가 모두 유리질이든지 부분적으로 결정화된 형태이든지 얻게 된다.

모든 유리 성분들 또는 유리로 구성된 프리트는 바람직한 유동을 얻을 수 있고, 이는 미지의 결정상이다. 후자는 X-레이 회절(XRD)에 의해 나타난 바와 같이 최대의 피크가 3.86 Å에 의해 특성지워 진다.

이렇게 특별한 혼합물은 25로부터 약 33몰%까지 P₂O₅ 수준에 걸쳐 빠르게 형성된다. 바람직하지 못한 유동이 프리트에서 발생되는데, 여기서 이차 결정상이 존재한다(XRD 최대 피크 3.41 Å). 상기 3.41 Å상은 이차 결정상 제품에서와 같이 예측 가능하게 발생되고, 밀봉용 프리트에서 요구된 유리질 유동의 확장된 내부로 간섭된다.

바람직하지 못한 3.41 Å상은 P₂O₅ 25~28몰%의 범위에 걸쳐 프리트내에서 일관성없이 발생된다. 그것의 존재는 Sn⁺²/Sn⁺⁴ 비율에 민감한 것과 같이 보인다. 상기 상은 약 29몰%에서 또는 그 이상의 P₂O₅의 수준에서 드물게 관찰된다. 400~600°C에서 확장된 횡수로 SnO 및 SnO₂의 여러 혼합물과 Zn-메타포스페이트를 반응시켜 우수한 3.86 Å상 또는 나쁜 3.41 Å상을 합성하기 위한 시도는 성공하지 못했다.

초기의 측정에서 상기 SnO-ZnO-P₂O₅ 프리트의 우수한 440°C 유동 및 상업적인 깔때기와 우수한 팽창 양립성이 확인됐다. 부가적으로, 상기 프리트가 아밀 아세테이트와 물리적 및 화학적인 수용성을 갖고 있음이 확인되었고, 음극선관 유리와 우수한 습윤성을 갖고 있음이 관찰되었다. 최종적으로, 프리트/아밀 아세테이트의 구운 시료는 콘덕턴스(conductance) 시험에서 전기적인 누수가 받아들일 수 있는 수준이었다.

이하 본 발명을 유리 조성물이 기록된 하기 표 I을 참조하여 좀더 구체적으로 상술하고자 한다. 열팽창계수는 실온과 250°C 사이에서 평균 팽창 변화이다. 기재된 값은 실제 측정된 값을 $10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 를 곱한 것이다. 변형점(strain point, St. Pt.) 및 어닐링점(annealing point, An. Pt.)의 단위는 °C이다. 450°C에서 수행된 밀봉에서 유리 유동의 질을 기재하였다. 생략어 Ex.는 우수함을 나타낸다.

하기 표 I A의 조성물의 단위는 유리배치로부터 기초산화물에 대한 몰%이다. 중량부에 상응하는 조성물은 하기 표 I B에 기재하였다.

상기 값은 약 100이기 때문에, 그들은 %값이다. 하기 표 I C에서는 기재된 조성물이 갖는 관련된 특성을 기재하였다.

전술한 바와 같이, 주석은 주로 제1주석(+2)의 형태로 존재하여야만 한다. 그러나, 그것은 SnO₂로서 주석 계산값을 통상적으로 기재하였고, 실제로 여기에도 적용된다. 이것은 환원도에 의존하는 주석 산화물값으로 약 10몰%까지의 차이를 발생할 수 있다.

[표 1a]

(mole %)

	1	2	3	4	5	6	7
P ₂ O ₅	33.0	31.3	31.3	30.3	47.5	27.5	30.0
ZnO	22.3	22.6	22.6	21.9	19.4	24.2	18.9
SnO ₂	44.7	45.3	45.4	43.9	33.1	48.3	51.1
Al ₂ O ₃	-	0.8	-	-	-	-	-
TiO ₂	-	-	0.7	-	-	-	-
B ₂ O ₃	-	-	-	3.8	-	-	-

(mole %) 계속

	8	9	10	11	12	13	14
P ₂ O ₅	31.3	31.2	29.0	33.3	30.0	33.3	33.3
ZnO	20.8	22.6	20.9	23.3	20.0	28.3	31.3
SnO ₂	45.7	45.2	41.9	33.3	45.0	33.3	33.3
CuO	2.0	-	-	-	-	-	-
CaO	-	0.5	-	10.0	-	2.5	-
BaO	-	-	-	-	-	2.5	-
SrO	-	0.5	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	-	-	0.7	-	-	-	-
WO ₃	-	-	-	-	5.0	-	-
Nb ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	2.0
Cl	-	-	5.6	-	-	-	-
F	-	-	1.9	-	-	-	-

[표 1b]

B(wt %)							
	1	2	3	4	5	6	7
P ₂ O ₅	35.4	33.6	3.7	33.1	50.7	20.7	21.6
ZnO	13.7	14.0	14.0	13.8	11.9	15.0	11.4
SnO ₂	50.9	51.8	51.9	51.0	37.5	55.3	57.1
Al ₂ O ₃	-	0.6	-	-	-	-	-
TiO ₂	-	-	0.5	-	-	-	-
B ₂ O ₃	-	-	-	2.1	-	-	-

(wt %) 계속							
	8	9	10	11	12	13	14
P ₂ O ₅	33.8	33.6	31.4	38.8	30.8	37.7	36.9
ZnO	12.8	14.0	12.7	15.5	11.8	18.3	19.8
SnO ₂	52.1	51.8	47.9	41.1	49.0	39.9	39.1
CuO	1.2	-	-	-	-	-	-
CaO	-	0.2	-	4.6	-	1.1	-
BaO	-	-	-	-	-	3.1	-
SrO	-	0.4	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	-	-	0.6	-	-	-	-
WO ₃	-	-	-	-	8.4	-	-
Nb ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	4.1
Cl	-	-	5.6	-	-	-	-
F	-	-	1.9	-	-	-	-

[표 1c]

IC										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CTE(RE-250)	104.2	100.8	101.9	95.9	-	-	-	-	-	-
St. Pt.(°C)	257	283	-	316	-	-	-	-	-	-
An. Pt.(°C)	278	304	-	332	-	-	-	-	-	-
유동(450°C)	Ex.	Ex.	Ex.	양호	Ex.	Ex.	EX.	Ex.	Ex.	Ex.

상기 조성물에 기초한 유리 배치는 신속히 이용할 수 있는 원료물질로부터 제조되었다. 이것은 알루미늄 포스페이트, 산화아연 및 흑주석(SnO)을 포함한다. 산화물을 생성할 수 있는 다른 물질들이 바람직하게 사용될 수 있다. 예를 들어, 알루미늄 포스페이트의 전체 또는 그 일부가 포스포릭산(HPO)으로 대체될 수 있다. 또한, 당과 함께 연주석(SnO) 또는 피로포스페이트(SnP₂O₇)가 산화주석(SnO)으로 사용될 수 있다.

상기 유리 배치는 볼-밀(ball-mill)되어 균질의 혼합물을 얻을 수 있고, 그후에 덮힌 실리카 도가니로 도입된다. 각각의 배치는 900~1000°C의 온도범위에서 2~4시간동안 용융된다. 상기 용융물은 스틸 롤러들 사이에 부워져 플레이크로 퀴치(quick)된다. 상기 플레이크는 수집되어 20마이크론의 입자크기를 갖는 분말프릿으로 볼-밀된다. 각각의 조성물은 점도 또는 팽창 데이터와 같은 데이터 때문에 프릿의 성질을 예견하는데 관련이 없는 벌크유리에서 얻어진 프릿형태로 측정된다.

하기 표 II에서는 측정화 촉진제로서 사용되는 여러 첨가제를 포함하는 SnO-ZnO-P₂O₅ 유리 조성물을 기재하였다. 하기 표 IIA의 조성물의 단위 몰%이고, 반면에 하기 표 IIB의 조성물의 단위는 중량부이다.

상기 성분은 각각의 조성물에 있어서 기초 성분(SnO, P₂O₅ 및 ZnO)의 합은 약 100이다. 상기 첨가제는 이번에는 과다하게 첨가된다.

[표 2]

λ(mole %)						
	15	16	17	18	19	20
P ₂ O ₅	31.5	31.5	31.5	30.3	29.5	31.5
ZnO	22.8	22.8	22.8	24.7	23.5	22.8
SnO ₂	45.7	45.7	45.7	45.0	41.0	45.7
Li ₂ O	-	-	1.5	1.5	3.0	1.5
Na ₂ O	-	-	1.5	1.5	3.0	1.5
ZrSiO ₄	-	2.0	1.5	1.5	-	-
ZrO ₂	-	-	-	-	-	1.5
XRD 피크 높이						
3.86 Å	0	276	365	454	267	199
2.99 Å	0	225	237	342	185	156
2.53 Å	0	166	193	240	137	117

표 II B(wt %)						
	15	16	17	18	19	20
P ₂ O ₅	33.8	33.8	33.8	31.8	34.2	33.8
ZnO	14.0	14.0	14.0	14.9	15.5	14.0
SnO ₂	52.1	52.1	52.1	50.2	50.3	52.1
Li ₂ O	-	-	0.3	0.3	1.5	0.7
Na ₂ O	-	-	0.7	0.7	1.5	0.7
ZrSiO ₄	-	2.7	2.0	2.0	-	-
ZrO ₂	-	-	-	-	-	0.9

유리배치는 전술한 바와 같이 조성되고, 혼합되며, 용융된다. 그 이후 상기 제조된 유리는 권치되어 약 20마이크론 크기의 프리트를 제공하기 위하여 깨어진 유리로 제공된다. 각각의 프리트는 주형으로 도입되고 전압되어 직경이 0.5인치의 유동보튼을 형성한다. 상기 보튼은 내화성 베이스(base)상에 놓고 한시간동안 450°C에서 표준소결된다. 예비 스크린을 위하여, 유동도는 소결된 보튼의 조건으로부터 가시적으로 결정된다.

각각의 유리 프리트의 다른 일부는 상기 보튼과 같은 조건으로 소결된 바(bars)로 프레스된다. 상기 보튼 및 바는 XRD로 측정된다. 실제로, 단일 분균일 결정상은 3.86 Å, 2.99 Å 및 2.52 Å의 XRD에서 얻어진다. 이것은 Sn-Zn 포스페이트 화합물을 결정할 수 있지만, 결정형과 동일하지 않다. 관찰된 상기 XRD 피크강도(수(count)/초)는 XRD 피크높이로 하기 표 II A에 기재하였다. 상기 피크강도의 상대적인 크기는 결정화 잠재성의 대략적인 비교가 가능하다. 상기 데이터에서 알 수 있는 바와 같이, 잠재성이 가장 큰, 즉 관찰된 결정이 가장 많은 것은 실시예 14의 유리이다. 실시예에 있어서, 지르콘 및 알카리 금속 산화물이 첨가되고, 상대적으로 낮은 PO 성분 및 SnO/ZnO 비율이 사용되었다.

제1도에 실시예 18의 방법으로 소결된 프리트를 XRD로 분석하여 도시하였다. 상기 도면에 있어서, 현저한 세개의 피크가 분명히 나타나있다. 제2도에서 표 II의 실시예 15의 기초유리로 소결된 프리트에 대한 트레이스(trace)를 나타내었다. 상기 트레이스는 시료내에서 결정이 없는 특성인 어떤 피크도 나타나지 않았다. 상기 도면에 있어서, 초당 수로 표현되는 X-레이 강도는 수직축에 계획되었고, 2-세타도(degrees) (동방사(copper radiation))로 표현되는 회절각은 수평축에 계획되었다.

본 발명의 프리트의 우수한 유동은 440°C에서 음극선관 제품에 대한 밀봉 프리트로 사용되기에 특히 매력적이다. 밀봉된 음극선관 유리부의 선형 열팽창계수는 본 발명의 밀봉유리에 의해 나타나는 95~115×10⁻⁶/°C 값 이하일 수 있다. 만약 그렇다면, 이것은 저팽창 밀첨가제에 의해 수정될 수 있다.

밀 부가물로 사용되는데 특히 잇점이 있는 물질로는 β-석영 고용체가 있다. 상기 물질의 결정은 영(0)에 가까운 열팽창계수 값을 갖는다. 상기 물질의 인상적인 효과는 표 I에 기재된 실시예 1의 조성물을 갖는 유리프리트에 5중량% 및 10중량% 밀 부가물을 첨가한 시험으로부터 알 수 있다. 상기 부가물은 실제의 열팽창계수가 104.2×10⁻⁶/°C에서 각각 95.8×10⁻⁶/°C 및 84.2×10⁻⁶/°C로 변화되었다.

본 발명에 활용된 β-석영 고용체결정은 평균 약 20마이크론의 직경을 갖는 입자로 구성된다. 이것은 미국 뉴욕에 소재하는 코닝 인코포레이티드사가 제조 판매한 유리-세라믹 식기인 상품명 VISIONS를 볼-밀한 조각으로부터의 유래한 것이다. 상기 유리-세라믹 물질은 미합중국 특허 제4,018,612호(Chyung)에 기재된 조성물로 90부피% 이상의 결정성을 갖는다. β-석영 고용체는 단일 결정상으로 구성된다.

코르디에리트 및 지르콘과 같은 밀봉프릿을 낮추기 위한 관련 분야에서 잘 알려진 다른 밀 첨가제가 본 발명의 프릿에 혼합될 수 있다.

그러나, 상기 물질의 약 15~30%가 요구되어 요구된 범위로 팽창계수를 낮출 수 있다. 상기 양은 프릿의 유동시에 반대 효과를 낼 수 있다.

따라서, 본 발명의 프릿에 작용하는 밀 부가제는 약 15중량% 이하로 첨가되어 매우 낮은 선형 열팽창계수를 나타낼 수 있다. 상기 물질은 β -리티아 휘석 고용체, Invar 합금(64% 철/36% 니켈), β -유크립타이트(eucryptite) 고용체, 용융된 석영 및 상품 VYCOR 96% SiO 유리를 포함한다.

마그네슘 피로포스페이트의 결정 구조를 갖는 피로포스페이트 결정 물질은 미합중국 특허 제5,089,445호 (Francis)에 기술된 낮은 열팽창계수를 나타내는 밀 부가물이다. 상기 피로포스페이트 밀 부가물은 Mg, Al, As, Co, Fe, Zn 및 Zr로 구성된 군으로부터 선택된 적어도 하나의 양이온을 함유한다.

상기 피로포스페이트 물질은 또한 본 발명의 유리에서 효과적으로 팽창계수를 감소시킨다. 그들은 비교적 낮은 팽창물질로 사용하는데 적합한 밀봉 혼합물을 제공하는 비교적 작은 부가물이기 때문에 사용하는데 특히 바람직하다. 이들은 약 $65 \times 10^6 / ^\circ\text{C}$ 의 팽창계수를 갖는 알루미늄, $35 \sim 55 \times 10^6 / ^\circ\text{C}$ 와 유사한 열팽창계수를 갖는 보로실리케이트 유리 및 $40 \times 10^6 / ^\circ\text{C}$ 의 팽창계수를 갖는 실리콘을 포함한다.

밀 부가물로서 사용되었을 때, 피로포스페이트는 10 및 25 마이크론 사이의 입자크기를 가질 수 있다. 10 마이크론 이하이면, 유효한 열팽창계수로 감소하는 효과가 일어나지 않는다. 25마이크론 이상이면, 밀봉에 크랙이 생기는 경향이 있다. 이것은 분말형태로 Invar를 첨가하여 어느 정도 감소시킬 수 있다.

통상적인 예는 알루미늄에 밀봉하기 위한 밀봉제이다. 이것은 실시예 1의 유리 10그램과 Mg Co PO 0.8그램 Invar 분말 3.0그램을 건조 혼합하여 제조된다. 상기 밀봉제는 알루미늄 팽창 특성을 갖는 유리에 적용된다. 상기 물질은 유리의 용융물에서 430°C 에서 가열되고 밀봉을 형성한다. 편광계 측정은 실온에서 유리 Tg로부터 용해밀봉과 유리 사이에서의 팽창상대(match)를 나타낸다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

산화물 기준으로 25~50몰%의 P_2O_5 와 SnO : ZnO의 몰비가 1:1 내지 5:1인 SnO 및 ZnO로 필수적으로 구성되는 SnO-ZnO- P_2O_5 무연유리임을 특징으로 하는 무연밀봉유리.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 유리가 5몰%까지의 SiO_2 , 20몰%까지의 B_2O_3 및 5몰%까지의 Al_2O_3 로 구성된 군으로부터 선택된 적어도 하나의 변성 산화물을 더 함유하고, 상기 변경 산화물의 함이 20몰%를 초과하지 않음을 특징으로 하는 무연밀봉유리.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 P_2O_5 가 29~33몰%임을 특징으로 하는 무연밀봉장치.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 SnO : ZnO의 몰비가 1.7:1 내지 2.3:1의 범위임을 특징으로 하는 무연밀봉유리.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 유리가 1~5몰%의 지르콘 및/또는 지르코니아 및 1~15몰%의 알칼리 금속산화물로 구성되는 군으로부터 선택된 적어도 하나의 결정화 촉진제를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 무연밀봉유리.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 선택된 결정화 촉진제가 1~5몰%의 지르콘임을 특징으로 하는 무연밀봉유리.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 유리가 0.001~0.1몰%의 플라티늄 분말을 더 함유하는 특징으로 하는 무연밀봉유리.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 유리가 1~15몰%의 알칼리 금속산화물을 더 함유하는 것 특징으로 하는 무연밀봉유리.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 유리가 P_2O_5 , SnO 및 ZnO로 구성됨을 특징으로 하는 무연밀봉유리.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 유리가 5몰%까지의 WO_3 , 5몰%까지의 M_2O_3 및 0.10몰%까지의 Ag금속으로 구성되는 군으로부터 선택된 밀봉부착 촉진제를 함유하는 것을 특징으로 하는 무연밀봉유리.

청구항 11

산화물 기준으로 25~50몰%의 P_2O_5 와 SnO : ZnO의 몰비가 1:1내지 5:1인 SnO 및 ZnO로 필수적으로 구성되는 SnO-ZnO- P_2O_5 무연유리프릿을 활성 성분으로 함유하는 것을 특징으로 하는 밀봉제.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 SnO-ZnO- P_2O_5 무연 유리프릿이 1~5몰%의 지르콘 및/또는 지르코니아, 1~15몰%의 알카리 금속산화물 및 지르콘과 0.001~0.01몰%의 플라티늄 분말의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된 적어도 하나의 결정화 촉진제를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 밀봉제.

청구항 13

제11항에 있어서, 상기 밀봉제가 5몰%까지 WO_3 , 5몰%까지의 M_2O_3 및 0.10몰%까지의 Ag금속으로부터 구성되는 군으로부터 선택되는 밀봉부착 촉진제를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 밀봉제.

청구항 14

제11항에 있어서, 상기 밀봉제가 용해밀봉시에 상기 프릿의 열팽창계수를 실질적으로 감소시키기 위하여 낮은 열팽창계수를 갖는 밀 부가물을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 밀봉제.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 밀 부가물이 β -석영 결정입자로 구성됨을 특징으로 하는 밀봉제.

청구항 16

제14항에 있어서, 상기 밀 부가물이 Mg, Al, As, Co, Fe, Zn 및 Zr로 구성된 군으로부터 선택된 적어도 하나의 양이온을 함유하는 피로포스페이트 결정물질의 입자로 구성됨을 특징으로 하는 밀봉제.

청구항 17

산화물 기준으로 25~50몰%의 P_2O_5 와 SnO : ZnO의 몰비가 1:1 내지 5:1인 SnO 및 ZnO로 필수적으로 구성되는 SnO-ZnO- P_2O_5 무연유리프릿을 활성 성분으로 함유하는 밀봉제의 용해밀봉에 의해 결합되는 적어도 두개의 구성부로 구성되는 것을 특징으로 하는 합성제품.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 밀봉제가 용해밀봉시에 상기 프릿의 열팽창계수를 실질적으로 감소시키기 위하여 낮은 열팽창계수를 갖는 밀 부가물을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 합성제품.

청구항 19

제17항에 있어서, 상기 밀 부가물이 적어도 부분적으로 결정화된 것을 특징으로 하는 합성제품.

청구항 20

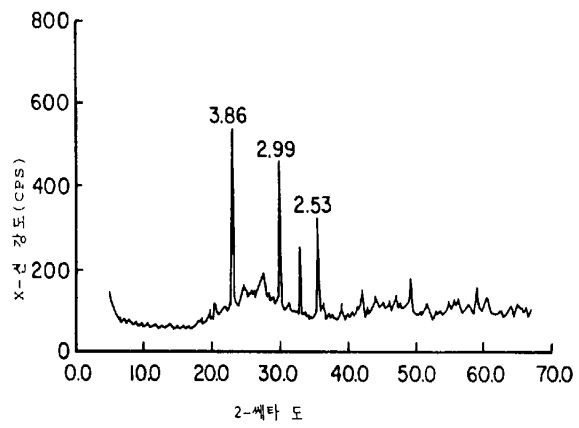
제17항에 있어서, 상기 두개의 구성분이 음극선관의 깔때기 및 패널 부재임을 특징으로 하는 합성제품.

청구항 21

산화물 기준으로 25~50몰%의 P_2O_5 와 SnO : ZnO의 몰비가 1:1 내지 5:1인 SnO 및 ZnO로 필수적으로 구성되는 조성물을 갖는 유리용 배치를 조성하고, 혼합하여, 용융하는 단계, 및 1~5몰%의 지르콘 및/또는 지르코니아, 1~15몰%의 R_2O 로 구성된 군으로부터 선택된 적어도 하나의 결정 촉진제를 함유하는 단계, 상기 용융물로부터 밀봉유리프릿을 제조하는 단계, 상기 프릿을 함유하는 밀봉제를 제조하는 단계, 상기 밀봉제를 밀봉표면에 적용하는 단계 및 상기 표면과 밀봉을 형성하기 위하여 400~450°C의 범위에서 충분한 시간동안 가열하는 단계를 포함하는 적어도 부분적으로 결정화된 제19항의 밀봉제를 제조하는 방법.

도면

도면1



도면2

