



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **251 967 A1**4(51) C 03 C 3/093
C 03 C 3/087
C 03 C 3/078

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 03 C / 293 379 1	(22)	04.08.86	(44)	02.12.87
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Mikroelektronik „Friedrich Engels“ Ilmenau, Straße der DSF 5, Ilmenau 6300, DD
(72)	Hucke, Hans-Dieter, Dipl.-Ing.; Lehmann, Joachim, Dr.-Ing., DD

(54)	Niedrig erweichendes Einschmelzglas
------	-------------------------------------

(57) Niedrig erweichendes Einschmelzglas zur Herstellung von Sinterglaskörpern, wie sie für die Fertigung von Glas-Metall-Verschmelzungen, die als hermetische Gehäusebauteile zur Umhüllung elektronischer oder elektrotechnischer Bauelemente zum Einsatz kommen, verwendet werden. Die wesentlichen Merkmale der Erfindung bestehen in folgenden Feststellungen:

- Einsatz einer Vielzahl oxidischer Komponenten
- Zugabe eines höheren Na_2O - als K_2O -Anteiles, wobei K_2O enthalten sein sollte.
- Begrenzung des Li_2O -Anteiles auf max. 2%
- Zugabe eines höheren CaO - als BaO -Anteiles, wobei die Zugabe beider Erdalkalien zweckmäßig ist.
- Einführung einiger Prozente ZrO_2

Patentansprüche:

1. Niedrig erweichendes Einschmelzglas mit einem linearen Ausdehnungskoeffizient $20-400 = 80-90 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ und einer Verarbeitungstemperatur um 850°C , besonders resistent gegenüber Säureangriffen und Verwitterungserscheinungen, **dadurch gekennzeichnet**, daß chemische Beständigkeit besonders gegenüber Säure und die Verwitterungsbeständigkeit sehr gut sind und es im Ansatz in Gew.-% enthält:

SiO_2	45-55	CaO	2-12
B_2O_3	6-12	MgO	0-4
$\text{SiO}_2 : \text{B}_2\text{O}_3$	4-8	$\text{BaO} + \text{SrO}$	0-9
Li_2O	0,2-2	$\text{CaO} + \text{BaO} + \text{MgO} + \text{SrO}$	9-18,5
Na_2O	7,2-10,5	ZnO	2,0-8,5
K_2O	1-4,5	Al_2O_3	0,5-7
$\text{Li}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$	11-13,5	TiO_2	0,7-4
		ZrO_2	0,5-8,5
2. Niedrig erweichendes Einschmelzglas nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß in die Glaszusammensetzung einige Prozent, aber insgesamt nicht mehr als 10 % Sb_2O_3 , As_2O_3 , F, Cl, NiO, CoO, Fe_2O_3 , MnO_2 , P_2O_5 , Cr_2O_3 , SO_3 eingeführt werden können.
3. Niedrig erweichendes Einschmelzglas nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß dem zu Pulver aufbereiteten Einschmelzglas Farboxidträger oder andere Farbkörper beigemischt werden können.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Einschmelzglas und dessen Verwendung in Glas-Metall-Verschmelzungen, die als hermetische Gehäusebauteile für elektronische/elektrotechnische Baugruppen oder Stromdurchführungen zum Einsatz kommen. Das Glas zeichnet sich durch eine gute chemische Beständigkeit aus. Der lineare Ausdehnungskoeffizient liegt im Bereich 80 bis $90 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Bei Verwendung des Glases lassen sich im Temperaturbereich um 850°C bevorzugt sogenannte Druckglasdurchführungen herstellen. Aus der Anwendung dieses Glases ergeben sich technologische Vorteile für den Herstellungsprozeß von Glas-Metall-Durchführungen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die Verwendung von Glas als Isolationswerkstoff in Glas-Metall-Verschmelzungen an hermetischen Gehäusebauteilen für elektronische/elektrotechnische Baugruppen oder Stromdurchführungen ist weit verbreitet, wenn hohe Anforderungen hinsichtlich Lebensdauer und Zuverlässigkeit gestellt werden.

Der Ausdehnungsbereich von Einschmelzgläsern für Glas-Metall-Verschmelzungen erstreckt sich von $45 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ bis $110 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Die Verarbeitungstemperaturen der üblicherweise eingesetzten Einschmelzgläser liegen um 1000°C . Diese Gläser weisen eine gute chemische Beständigkeit besonders gegenüber Säureangriff und eine gute Verwitterungsbeständigkeit auf, was sich speziell in einem ausreichend hohen elektrischen Isolationsvermögen von Glasdurchführungen unter den Bedingungen der Langzeitlagerung in feuchtwarmen Klima äußert. Die Verarbeitungstemperaturen um 1000°C verursachen aber einen hohen Verschleiß der Einschmelztechnik für Glas-Metall-Verschmelzungen, welcher zu einem hohen Reperaturaufwand an den Einschmelzaggregaten führt, und zu einem schnellen Verschleiß der diesen Temperaturen ebenfalls ausgesetzten Arbeitsmittel, was zu hohen technologischen Kosten führt.

Es wurde in der Literatur bereits Einschmelzglas beschrieben, das für den Einsatz an Druckeinglasungen geeignet ist und dessen Verarbeitungstemperatur gegenüber 1000°C abgesenkt wurde.

In der SU-PS 649667 wurde Glas in folgenden Zusammensetzungsbereich (Gew.-%) untersucht:

SiO_2	3-12	ZnO	7,5-12
B_2O_3	14-15,5	Al_2O_3	3-5
BaO	62-64	Fe_2O_3	1,5-3,5

Es handelt sich hierbei um niedrig erweichendes Einschmelzglas mit einem LAK um $100 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, welches die Herstellung von Glas-Metall-Verschmelzungen bei $800-850^\circ\text{C}$ ermöglicht. Die chemische Beständigkeit und Verwitterungsbeständigkeit sind für eine Verwendung des Glases an Glasdurchführungen unzureichend.

In der SU-PS 638554 wird ebenfalls ein niedrig erweichendes Einschmelzglas für Edelmehle mit einem LAK von $100-110 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ und Verarbeitungstemperaturen von $800-850^\circ\text{C}$ im folgenden Zusammensetzungsbereich beschrieben (Gew.-%):

SiO ₂	42-46	Na ₂ O	8-12
TiO ₂	9-12	Li ₂ O	1-3
Cr ₂ O ₃	2-5	V ₂ O ₅	1-2
SrO	1-3	CoO	0,2-0,5
BaO	5-8	NiO	0,1-0,3
ZrO ₂	1-3	La ₂ O ₃	4-6
K ₂ O	8-12	B ₂ O ₃	2-5

Das Glas bereitet Schwierigkeiten beim Schmelzprozeß und läßt sich selbst unter Rühren nicht ausreichend homogenisieren. Die geringe Beständigkeit des Glases gegenüber Säuren und die unzureichende Verwitterungsbeständigkeit sicherten kein ausreichendes elektrisches Isolationsvermögen für Glasdurchführungen. Die für die hermetische Dichtigkeit von Druckglasdurchführungen notwendigen Heliumleckraten konnten bei den genannten Verarbeitungstemperaturen und unter N₂/H₂-Atmosphäre nicht erreicht werden.

In der DE-OS 2810642 wird niedrig erweichendes Einschmelzglas mit guter Haftung an Stahl und Legierungen vom Chrom-Eisen-Typ bei Verarbeitungstemperaturen um 900°C im folgenden Zusammensetzungsbereich beschrieben (Gew.-%):

SiO ₂	40-70	MgO + CaO + SrO + BaO	0-20
B ₂ O ₃	0-20	MgO	0-5
P ₂ O ₅	1-15	PbO	0-5
Al ₂ O ₃	0-10	ZnO	0-2
TiO ₂	0-15	CoO	0,3-3
Li ₂ O + Na ₂ O + K ₂ O	0-10	NiO	0-3
Li ₂ O	0-2	MnO	0-5
Cu ₂ O	0-1	Fe ₂ O ₃	0-3
F	0-4	Cr ₂ O ₃	0-1

Die besondere Wirkung dieses Glases wird in neutraler Atmosphäre mit oxidierendem Anteil erreicht, was aber zu einer Verzunderung der Metallteile der Glas-Metall-Verschmelzung führt. Für Gehäusebauteile elektronischer/elektrotechnischer Baugruppen ist eine Verzunderung der Metallteile im Hinblick auf die nachfolgenden galvanischen Prozesse zur Oberflächenveredlung nicht erwünscht bzw. nicht zulässig. Weiterhin sicherte die geringe Beständigkeit dieses Glases gegenüber Säuren und die unzureichende Verwitterungsbeständigkeit kein ausreichendes elektrisches Isolationsvermögen für Glasdurchführungen.

Die DE-AS 2503783 beschreibt niedrigerweichendes, IR-absorbierendes Einschmelzglas mit einem LAK um $90 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ und Verarbeitungstemperaturen um 800°C im folgenden Zusammensetzungsbereich (Gew.-%):

SiO ₂	50,9-60,4	ZnO	0-7,3
B ₂ O ₃	1,5-11,5	PbO	0-17,5
Al ₂ O ₃	2,5-5,3	BaO + PbO	7,0-17,8
Li ₂ O	0,75-3,0	Fe ₃ O ₄	3,3-5,0
Na ₂ O	6-15	F ₂	0-0,7
K ₂ O	0-3,8	Sb ₂ O ₃	0,05-0,1
Li ₂ O + Na ₂ O	8,0-17,3	Zucker	0,05-0,1
Li ₂ O + Na ₂ O + K ₂ O	11,0-19,7		
CaO	0-1,5		
BaO	0-12,9		

Die besondere Eigenschaft dieses Glases besteht in der Absorption von IR-Strahlung, was es zur Herstellung von Reed-Kontakten geeignet macht. Mit diesem Glas ließen sich sehr gut Glasdurchführungen herstellen. Seine geringe Beständigkeit gegenüber Säuren und nicht ausreichende Verwitterungsbeständigkeit sicherten aber kein ausreichendes elektrisches Isolationsvermögen der Glasdurchführungen.

Der Erfindung am nächsten kommt das in der WO-PS 8301442 beschriebene niedrig erweichende Einschmelzglas mit einem LAK um $90 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ und einer Verarbeitungstemperatur um 800°C mit folgenden Zusammensetzungsbereichen (Gew.-%):

SiO ₂	40-50	CaO	0-4
Al ₂ O ₃	2-12	ZnO	5-12
K ₂ O	2-6	BaO	1-5
Na ₂ O	5-9	TiO ₂	2-6
Li ₂ O	2-6	B ₂ O ₃	13-21

Dem Glas wurde z. T. Al₂O₃-Pulver zugesetzt, wodurch sich der Al₂O₃-Bereich auf 2-25% erweiterte. Das Glas wies sehr gute Herstellungs- und Verarbeitungseigenschaften auf. Die Beständigkeit des Glases gegenüber Säuren und die Verwitterungsbeständigkeit waren unbefriedigend und sicherten kein ausreichendes elektrisches Isolationsvermögen an Glasdurchführungen. Der beschriebene Zusatz von Al₂O₃-Pulver wirkte sich nicht merklich verbessernd auf diesen Mangel aus, da im wesentlichen Zusammensetzung und mechanischer Zustand der Glasoberfläche das elektrische Isolationsvermögen einer Glasdurchführung bestimmen, weniger der Volumenwiderstand des Glases. Bei Zugabe des Füllstoffes verschlechterte sich außerdem das Fließverhalten des Glases.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in der Herstellung eines niedrig erweichenden Einschmelzglas mit einer Verarbeitungstemperatur um 850°C, welches einen LAK im Bereich $80-90 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ aufweist und eine chemische Beständigkeit besonders gegenüber Säureangriff sowie eine Verwitterungsbeständigkeit besitzt, die ein ausreichend hohes elektrisches Isolationsvermögen von Glasdurchführungen unter den Bedingungen der Langzeitlagerung im feuchtwarmen Klima garantiert.

Die beschriebenen technologischen Nachteile des hohen Anlagen- und Arbeitsmittelverschleißes beim Einsatz der bekannten Einschmelzgläser mit Verarbeitungstemperaturen um 1000°C lassen sich damit weitestgehend vermeiden. Gegenüber den bekannten Einschmelzgläsern mit Verarbeitungstemperaturen zwischen 800°C und 900°C besteht das Ziel, die chemische Beständigkeit besonders gegenüber Säureangriff und die Verwitterungsbeständigkeit und somit das elektrische Isolationsvermögen an Glasdurchführungen besonders während der Lagerung im feuchtwarmen Klima zu verbessern.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Herstellung eines niedrig erweichenden Einschmelzglas mit einem LAK von 80 bis $90 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, mit einer Verarbeitungstemperatur um 850°C und einer gegenüber den bekannten Lösungen verbesserten chemischen Beständigkeit besonders gegenüber Säureangriff und einer verbesserten Verwitterungsbeständigkeit wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das Glas im folgenden Zusammensetzungsbereich (Gew.-%) liegt:

SiO ₂	45-55	CaO	2-12
B ₂ O ₃	6-12	MgO	0-4
SiO ₂ : B ₂ O ₃	4-8	BaO + SrO	0-9
Li ₂ O	0,2-2	ZnO	2,0-8,5
Na ₂ O	7,2-10,5	Al ₂ O ₃	0,5-7
K ₂ O	1-4,5	TiO ₂	0,7-4
LiO + Na ₂ O + K ₂ O	11-13,5	ZrO ₂	0,5-8,5
		CaO + BaO + SrO + MgO	9-18,5

Die Wirkung der Oxide auf die Verarbeitungstemperatur und die chemische Beständigkeit bzw. Verwitterungsbeständigkeit ist in vielen Fällen in der Tendenz gegenläufig. Der gefundene Zusammensetzungsbereich stellt eine Lösung dar, die bei ausreichender chemischer Beständigkeit und Verwitterungsbeständigkeit eine Verarbeitung um 850°C gestattet. Die Erfindung beruht auf den Feststellungen, daß es günstig ist:

- eine Vielzahl oxidischer Komponenten einzusetzen,
- einen höheren Na₂O-als K₂O-Anteil zuzugeben, wobei K₂O enthalten sein sollte,
- einen Li₂O-Anteil von 2% nicht zu überschreiten,
- einen höheren CaO- als BaO-Anteil zuzugeben, wobei die Zugabe aller o. a. Erdalkalien zweckmäßig ist,
- in die Gläser einige Prozent ZrO₂ einzuführen.

Die Realisierung des erfindungsgemäßen Einschmelzglas als bleifreie Zusammensetzung mit einem LAK von 80 bis $90 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ in einem Temperaturbereich von 20°C bis 400°C ermöglicht dessen Verwendung zur Herstellung hermetischer Glas-Metall-Verschmelzungen in Öfen oder anderen Verschmelzanlagen unter Schutzgasatmosphäre mit/oder ohne reduzierendem Gasanteil.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung soll an 3 Beispielen, die in der nachfolgenden Tabelle 1 dargestellt sind, näher erläutert werden:

Tabelle 1 — Gemengeansatz

Oxid	Beispiel 1 (Gew.-%)	Beispiel 2 (Gew.-%)	Beispiel 3 (Gew.-%)
Li ₂ O	0,44	0,88	0,46
Na ₂ O	8,40	7,42	8,65
K ₂ O	4,19	2,78	4,32
CaO	6,66	4,14	8,57
MgO	0,84	1,19	0,86
BaO	4,55	6,78	—
ZnO	3,62	5,40	3,73
B ₂ O ₃	7,85	8,96	8,08
Al ₂ O ₃	2,27	6,76	2,34
SiO ₂	51,30	50,29	52,81
TiO ₂	2,02	1,77	2,08
ZrO ₂	7,86	3,63	8,10

Zur Glassynthese wurden die Rohstoffe Li₂CO₃ rein, Na₂CO₃ p. A., K₂CO₃ p. A., MgO techn., BaCO₃ techn., CaCO₃ p. A., ZnO rein, SiO₂ techn., TiO₂ rein, H₃BO₃ p. A. und ZrSiO₄ techn. verwendet. Die Gemenge wurde 60 min lang gemischt. Die Gläser wurden im Kammerofen in Platin-Tiegeln erschmolzen. Die Schmelzzeit bei 1450°C betrug 4 Stunden, die Abstehtzeit bei 1250°C

eine Stunde. Anschließend wurde die Glasschmelze in Wasser gefrittet. Zur Weiterverarbeitung wurde die getrocknete Fritte auf eine Korngröße $\leq 400 \mu\text{m}$ zerkleinert und anschließend nach üblichen Methoden zu Sinterglaskörpern für Glasdurchführungen verarbeitet.

Einige Eigenschaften der in den Ausführungsbeispielen genannten Glaszusammensetzungen sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2

Ausgewählte Eigenschaften des Einschmelzglases

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
LAK [$10^{-7} \cdot \text{K}^{-1}$]	84,5	81,5	83,7
Tg (dilatometr.) [°C]	550	515	550
Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	2,72	2,72	2,69
hydrolyt. Klasse	3	3	2
Verarbeitungstemperatur [°C]	850	860	850
chem. Beständigkeit der feuerpolierten Glasoberfläche	sehr gut	sehr gut	sehr gut

Die Parameter LAK, Tg, Dichte, hydrolytische Klasse und Verarbeitungstemperatur wurden mit Hilfe standardisierter Methoden ermittelt.

Die Bewertung der chemischen Beständigkeit der feuerpolierten Glasoberfläche erfolgte mit Hilfe knopfförmiger Probekörper, welche dem Angriff konzentrierter Salzsäure (kochend), konzentrierter Salpetersäure (kochend), 20%iger Kalilauge und Stahlglanzbeize (Oxalsäure und Wasserstoffperoxid) 10 min lang ausgesetzt wurden. Mittels Mikroskop wurde bei 15facher Vergrößerung visuell eingeschätzt, wie beständig sich die feuerpolierte Glasoberfläche gegenüber dem Angriff o. g. Säuren und Laugen verhält.

Die Bewertung „sehr gut“ bedeutet, daß kein sichtbarer Angriff der Glasoberfläche festgestellt wurde. Die Verwitterungsbeständigkeit wurde anhand des elektrischen Isolationsvermögens konkreter Glasdurchführungen speziell unter den Bedingungen der Lagerung im feuchtwarmen Klima bewertet.

Mit den erfindungsgemäßen Gläsern wurden elektrische Isolationswerte an Glasdurchführungen sowohl im definierten Ausgangszustand als auch unter den Bedingungen der Lagerung in feuchtwarmen Klima erzielt, welche den Isolationswerten unter Verwendung der bekannten technischen Lösungen für eine Verarbeitung um 1000°C entsprechen und welche die Isolationswerte der bekannten technischen Lösungen für Verarbeitung zwischen 800°C und 900°C übertreffen.