

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710038930.6

[51] Int. Cl.

C03C 8/24 (2006.01)
C03C 3/21 (2006.01)
C03C 3/16 (2006.01)
C03B 23/20 (2006.01)
C03B 5/23 (2006.01)
C03B 5/235 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 10 月 24 日

[11] 公开号 CN 101058477A

[22] 申请日 2007.3.30

[21] 申请号 200710038930.6

[71] 申请人 东华大学

地址 201620 上海市松江区松江新城区人民
北路 2999 号

[72] 发明人 李胜春 陈 培

[74] 专利代理机构 上海泰能知识产权代理事务所
代理人 黄志达 谢文凯

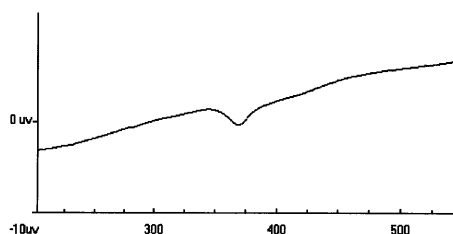
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

[54] 发明名称

一种电真空玻璃制品无铅封接玻璃及其制备方法

[57] 摘要

本发明公开了一种电真空玻璃制品无铅封接玻璃,包括必要成分:摩尔百分比 30%~55%氧化磷(P_2O_5)、30%~55%氧化锌(ZnO)、0%~10%氧化铝(Al_2O_3)、0%~3.5%氧化锰(MnO_2);添加成分:摩尔百分比 0%~10%氧化钠(Na_2O)、0%~10%氧化钾(K_2O)、0~20mol% B_2O_3 、0~5mol% BaO 、0~1mol% Ti_2O 的稳定组分。其制备包括:①各原料后充分混合;②装入石英坩埚,在 1050℃~1250℃下,保温 0.5~2 小时;③对熔化的玻璃液体冷却固化,得到膨胀系数 $70 \sim 140 \times 10^{-7}/^{\circ}C$,封接温度 440~600℃的封接玻璃。本发明产品稳定性好、软化点低,易于低温封接,适用于电真空玻璃制品,大功率管、电热管、厚膜电阻、继电器插座、阴极射电管、光电倍增管等的封接,具有良好的封接性能。



1. 一种电真空玻璃制品无铅封接玻璃, 包括下列组成:
 - (1) 必要成分: 摩尔百分比 30%~55%氧化磷(P_2O_5)、30%~55%氧化锌(ZnO)、0%~10%氧化铝(Al_2O_3)、0%~3.5%氧化锰(MnO_2)相合混合, 经熔融冷却后所组成的玻璃体;
 - (2) 添加成分: 摩尔百分比 0%~10%氧化钠(Na_2O)、0%~10%氧化钾(K_2O)、0~20 mol% B_2O_3 、0~5 mol%BaO、0~1 mol% Ti_2O ;
 - (3) 添加组分: 摩尔百分比不高于 35%。
2. 根据权利要求 1 所述的一种电真空玻璃制品无铅封接玻璃, 其特征在于: 所述的摩尔百分比 0~10 mol% B_2O_3 、1~3 mol%BaO、0.5 mol% Ti_2O 。
3. 根据权利要求 1 所述的一种电真空玻璃制品无铅封接玻璃, 其特征在于: 所述的玻璃添加组分至少是两种氧化物或者有两种以上的氧化物混合组成。
4. 根据权利要求 1 所述的一种电真空玻璃制品无铅封接玻璃, 其特征在于: 所述的 P_2O_5 、 ZnO 的总的摩尔百分比为 70%~90%。
5. 根据权利要求 1 所述的一种电真空玻璃制品无铅封接玻璃, 其特征在于: 所述的 Na_2O 、 K_2O 的总的摩尔百分比为 3%~10%。
6. 根据权利要求 1 所述的一种电真空玻璃制品无铅封接玻璃, 其特征在于: 所述的 Na_2O : MnO_2 的摩尔比率为 4:1~8:1。
7. 根据权利要求 1 所述的一种电真空玻璃制品无铅封接玻璃, 其特征在于: 所述的玻璃热膨胀系数为 $70\sim140\times10^{-7}/^{\circ}C$, 封接玻璃的封接温度为 $440\sim600^{\circ}C$ 。
8. 根据权利要求 1 所述的一种电真空玻璃制品无铅封接玻璃, 其特征在于: 所述的玻璃体制备成条状、柱状、平板装及粉状。
9. 一种电真空玻璃制品无铅封接玻璃的制备方法, 包括下列步骤:
 - ①依摩尔百分比称取各原料后进行充分混合, 制成混合料;
 - ②将混合料装入石英坩埚, 并放置盖子盖上, 在 $1050^{\circ}C\sim1250^{\circ}C$ 下, 保温 0.5~2 小时;
 - ③对熔化的玻璃液体进行冷却固化, 制成玻璃体。

一种电真空玻璃制品无铅封接玻璃及其制备方法

技术领域

本发明属电真空玻璃制备领域，特别是涉及一种电真空玻璃制品无铅封接玻璃及其制备方法。

背景技术

现有的电真空玻璃制品生产过程中常用到封接玻璃粉，通常需要较低的熔点和较低的膨胀系数，以往这种封接玻璃主要使用PbO-ZnO、PbO-B₂O₃系含铅玻璃粉，由于含铅封接玻璃具有电阻大、介电损耗小、折射率和色散高，以及吸收高能辐射、软化温度低、化学稳定性好等一系列特性，在低熔封接方面有着广泛的用途。

但是，铅是一种剧毒物质，在生产和使用过程中对人体产生了很大的危害，特别是含铅高的玻璃化学稳定性差，使用后废弃的玻璃遇水、酸雨及大气等的侵蚀，铅离子就会逐渐溶出，导致地下水质的严重污染，对人的生命安全，尤其是对儿童的大脑发育带来严重的威胁。铅的中毒剂量仅为1mg，致死剂量为1g，但是大多数低熔封接玻璃中PbO含量甚至高达60—80mol%。中国、欧美、日本都制定了电子产品无铅化的强制性实施日期。我国信息产业部也发布了相关规定。因此，无铅无镉等无公害低熔封接玻璃的成功开发将形成产品技术壁垒，其涉及的产业面十分广泛，用量大，对我国家电、精密零部件、3C类电子产品等产业具有十分重要的战略意义。

美国专利第5021366号公布了一种无铅磷酸盐封接玻璃，其摩尔组成为：P₂O₅: 30~36%、ZrO₂: 0~45%，碱金属氧化物15~25%，碱土金属氧化物15~25%，还添加氧化铝、氧化锡及少量的氧化铅等组分。该玻璃的软化温度为400~430℃，热膨胀系数为145~170×10⁻⁷/℃，虽然该玻璃的软化温度适合低熔封接，但是该玻璃的热膨胀系数较大，不能用于中、低膨胀系数的封接，同时含有少量的铅，不能适应无铅化的要求，由于贵金属ZrO₂的含量较高，因此在成本方面同样不具有优势。

美国专利第P5153151号公布了一种磷酸盐封接玻璃，其摩尔组成为Li₂O: 0~15%、Na₂O: 0~20%、K₂O: 0~10%、ZnO: 0~45%、Ag₂O: 0~25%、Tl₂O: 0~25%、PbO: 0~20%、CuO: 0~5%、CaO: 0~20%、SrO: 0~20%、P₂O₅: 24~36%、Al₂O₃: 0~5%、CeO₂: 0~2%、BaO: 0~20%、SnO: 0~5%、Sb₂O₃: 0~61%、Bi₂O₃: 0~10%、B₂O₃: 0~10%，该玻璃的转变温度为300~340℃，热膨胀系数为135~180×10⁻⁷/℃，该玻璃的缺点在于Tl₂O的毒性很大，同时，玻璃的热膨胀系数较大，不能用于中、低膨胀系数的封接。

美国专利USP: 20020019303提出了一种P₂O₅-SnO-ZnO系统的封接玻璃粉，该玻璃的

封接温度为 430~500℃, 由于这种封接玻璃粉需要在还原气氛下生产和封接, 不利于产业化应用, 同时由于含有大量的成本较贵的 SnO, 因而这种封接玻璃的应用有很大的局限性。

在无铅封接玻璃体系中较有前途的是 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 和 $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 、钒酸盐、磷酸盐等体系, 但是前两者封接温度较高, 而且铋酸盐和钒酸盐体系成本高。磷酸盐体系在低温和无铅化方面占有很大的优势, 大多数性能都可与传统含铅封接玻璃相媲美, 而且能显著减少环境污染。无铅磷酸盐封接玻璃将是传统含铅封接玻璃最有潜力的取代物。

发明内容

本发明的主要目的针对上述封接玻璃中含有铅等剧毒及锡、锑等贵金属氧化物以及具有较大热膨胀系数的缺陷提供一种电真空玻璃制品无铅封接玻璃及其制备方法, 该封接玻璃粉不含铅、环保并具有软化点低、性价比高、适用范围广, 可用于多种电真空玻璃器件的封接玻璃。

一种电真空玻璃制品无铅封接玻璃, 包括下列组成:

(1) 必要成分: 摩尔百分比 30%~55%氧化磷(P_2O_5)、30%~55%氧化锌(ZnO)、0%~10%氧化铝(Al_2O_3)、0%~3.5%氧化锰(MnO_2)相合混合, 经熔融冷却后所组成的玻璃体;

(2) 添加成分: 摩尔百分比 0%~10%氧化钠(Na_2O)、0%~10%氧化钾(K_2O)、0~20 mol% B_2O_3 、0~5 mol% BaO 、0~1 mol% Ti_2O ;

(3) 添加成分: 摩尔百分不高于 35%的。

所述的摩尔百分比 0~10 mol% B_2O_3 、1~3 mol% BaO 、0.5 mol% Ti_2O 。

所述的玻璃添加组分至少是两种氧化物或者有两种以上的氧化物混合组成。

所述的 P_2O_5 、 ZnO 的总的摩尔百分比为 70%~90%。

所述的 Na_2O 、 K_2O 的总的摩尔百分比为 3%~10%。

所述的 Na_2O : MnO_2 的摩尔比率为 4:1~8:1。

一种电真空玻璃制品无铅封接玻璃的制备方法, 包括下列步骤:

①依摩尔百分比称取各原料后进行充分混合, 制成混合料。

②将混合料装入石英坩埚, 并放置盖子盖上, 在 1050℃~1250℃下, 保温 0.5~2 小时。

③对熔化的玻璃液体进行冷却固化, 制成玻璃体。

玻璃体可以根据封接产品的特点以及要求制备成条状、柱状、平板装及粉状。

所述的玻璃热膨胀系数为 $70\sim140\times10^{-7}/^\circ\text{C}$ 。

所述的封接玻璃的封接温度为 440~600℃。

本发明的无铅封接玻璃适宜对电真空玻璃制品进行封接, 具有无毒、无污染、性能好、

成本低的特点,可根据不同的真空玻璃制品对封接玻璃的封接温度、热膨胀系数进行调整,满足多种不同材料的封接要求。

附图说明

图1为实施例四的差热分析图。

图2为实施例二的红外光谱图。

具体实施方式

下面结合具体实施例,进一步阐述本发明。应理解,这些实施例仅用于说明本发明而并不用于限制本发明的范围。此外应理解,在阅读了本发明讲授的内容之后,本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改,这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

实施例 1-4

通过具体实施例 1-4 的组成对本发明作进一步的详细说明。

表 一(mol%)

成分及性能 \ 实施例	一	二	三	四
P ₂ O ₅	35	35	40	45
ZnO	50	42.5	50	45
Al ₂ O ₃	3	3		3
B ₂ O ₃		10		
Na ₂ O	7		6	5
K ₂ O		6		
TiO ₂	1	0.5	1	0.5
BaO	3	2	2	
MnO ₂	1	1	1	1.5
$\alpha(\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C})$	84	76	97	87
Tg(°C)	379	428	368	354
体积电阻率(MΩ·cm)	0.15×10^6	0.12×10^5	0.92×10^5	0.56×10^4
失重(Wt%)	0.00007	0.00089	0.0064	0.0059

上述表一中所列举的四种无铅封接玻璃的制备方法相同。

由于磷酸的挥发性和含水分较多,在较高温度时,原料容易剧烈翻腾,导致P₂O₅过量

挥发而无法形成玻璃，而且所采用的石英坩埚容易破裂，使用磷酸二氢铵时也出现上述问题，采用固体偏磷酸时，原料易于潮解，不易粉碎而且称量误差较大，当加热时易产生分层现象，挥发较大。对比试验发现，采用分析纯的五氧化二磷能有效解决上述问题，关键是在混合五氧化二磷时要快，而且要在坩埚上加放盖子以减少挥发。

因此氧化磷选用化学纯级五氧化二磷。

体积电阻率的测试样品为直径为 3cm，厚度为 0.5cm 的圆柱形玻璃试样。测试前先用无水酒精擦拭，待干燥后再在试样的圆形双面涂抹导电石墨乳，干燥后放入 101—1 型电热鼓风箱加热，采用 ZC43 型超高阻计，直流高压测试电源选 250V 档，测试温度为 200℃。

失重是在 90℃的去离子水中恒温 10 个小时后测定的。

热膨胀系数为 300℃时的测试值，升温速率为 5℃/min。

将原材料按照表一所述的摩尔百分比称取各组分，然后将原料充分混合，放在 1050℃~1250℃的熔制温度下熔制，保温 0.5~2 小时。在表一中， P_2O_5 、 ZnO 、 Al_2O_3 和 MnO_2 的四种氧化物作为必要成分， Al_2O_3 只要是提高玻璃的化学稳定性和降低玻璃的热膨胀系数， MnO_2 只要是提高玻璃的化学稳定性。通过添加不同的其它成分以及调整各组分之间的配比关系得到具有能得到膨胀系数为 $70\sim140\times10^{-7}/^{\circ}C$ ，封接温度为 440~600℃的封接玻璃。

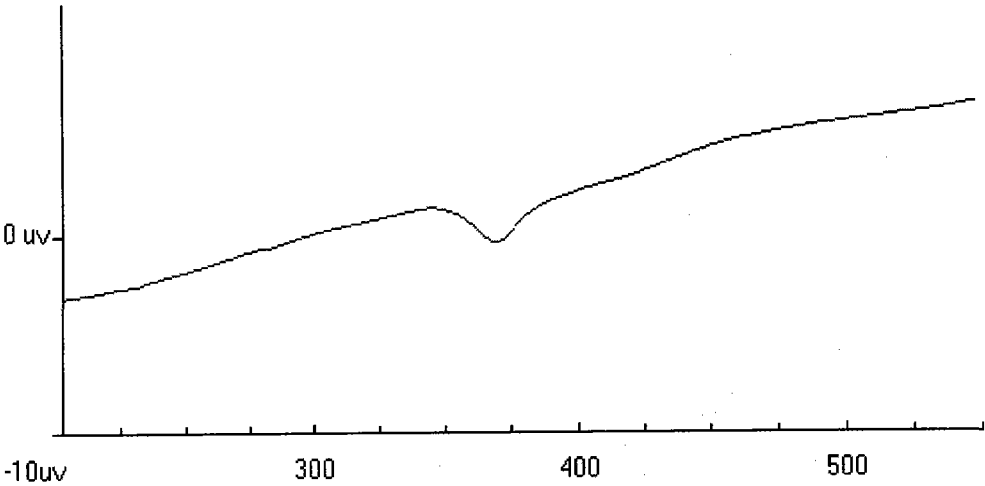


图 1

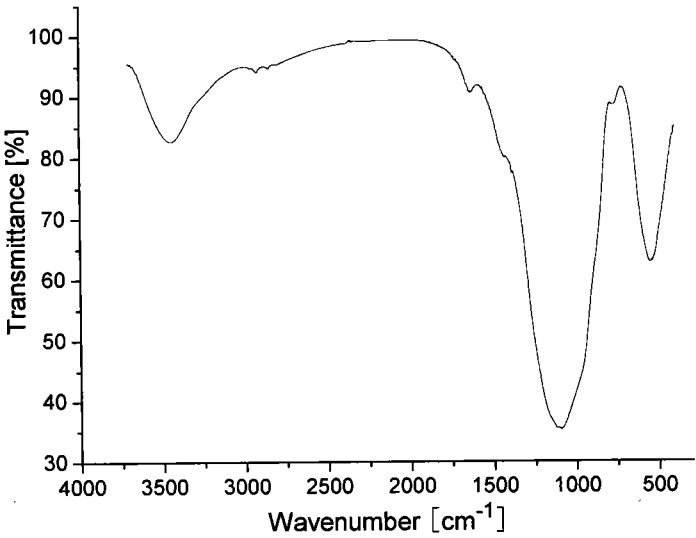


图 2