



Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer: **AT 395 002 B**

(12)

PATENTCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 691/89

(51) Int.Cl.⁵ : **C04B 35/00**
C04B 35/10

(22) Anmeldetag: 23. 3.1989

(42) Beginn der Patentedauer: 15. 1.1992

(45) Ausgabetag: 25. 8.1992

(30) Priorität:

25. 3.1988 US 173515 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 261070 DE-A- 3723245 JP-A-51-96812
JP-A-51-91913

(73) Patentinhaber:

CABOT CORPORATION
02254 WALTHAM (US).

(54) KERAMISCHES MATERIAL MIT NIEDRIGER DIELEKTRIZITÄTSKONSTANTE

(57) Es wird ein keramisches Material offenbart, das aus geschäumtem Metalloxid und einem sinterbaren Material besteht.

AT 395 002 B

Die Geschwindigkeit der Übertragung eines elektrischen Signals entlang einer Übertragungslinie wird limitiert durch die Dielektrizitätskonstante des isolierenden Materials, das den Leiter umgibt. Für Hochgeschwindigkeitsübertragung von Signalen in und aus der integrierten Schaltkreisvorrichtung, die sich in einem keramischen Package befindet, sollte die Dielektrizitätskonstante des keramischen Materials so niedrig wie möglich sein. Für die Herstellung von keramischen Packages werden oft mehrlagige Aluminiumoxidsubstrate verwendet. Die Dielektrizitätskonstante dieser Keramiken beträgt typischerweise 9 bis 10, wenn bei 1 MHz gemessen wird. Substitution organischer Komponenten kann die Dielektrizitätskonstante auf 3 bis 5 senken. Ein Nachteil bei der Verwendung von organischen Komponenten, wie verschiedener Epoxymaterialien, besteht darin, daß diese Materialien schon bei relativ niedrigen Temperaturen thermischem Abbau unterliegen und daß sie nicht dicht sind. Solche Materialien sind auch schlechte Wärmeleiter und es kann übermäßiger Temperaturanstieg in den integrierten Schaltkreispackages auftreten.

Ein Ziel der vorliegenden Erfindung ist die Herstellung eines keramischen Materials mit einer niedrigen Dielektrizitätskonstante, so daß Hochgeschwindigkeitsübertragung von Signalen in und aus dem integrierten Schaltkreis, der sich in einem keramischen Package befindet, das keramisches Material der vorliegenden Erfindung enthält, erhalten werden kann.

Die vorliegende Erfindung ist ein keramisches Material mit niedriger Dielektrizitätskonstante umfassend ein geschäumtes Metalloxid und sinterbares Material. Ein geschäumtes Metalloxid ist ein Metalloxid, dessen Partikel eine interne Struktur haben, die aus hohlen Zellen oder Poren mit dünnen Wänden besteht. Die Kombination von Wänden und Zellen oder Poren wird in der Beschreibung und in den Ansprüchen als innere Schaumstruktur bezeichnet.

Vorzugsweise haben die geschäumten Metalloxidteilchen eine Oberfläche von mehr als etwa $15 \text{ m}^2/\text{g}$ und das Metalloxid ist vorzugsweise Aluminiumoxid. Das sinterbare Material ist vorzugsweise ein Glas, das bei einer Temperatur zwischen 800° und 1100°C gesintert werden kann.

Das erfindungsgemäße keramische Material kann verwendet werden, um ein gesintertes keramisches Isolationsmaterial mit einer Dielektrizitätskonstante von weniger als 6, wenn bei 1 MHz gemessen wird, herzustellen.

Die vorliegende Erfindung ist ein keramisches Material bestehend aus einem geschäumten Metalloxid aus sinterbarem Material. Das Innere des geschäumten Metalloxidteilchens besteht aus dünnwandigen hohlen Zellen oder Poren. Die Kombination von Wänden und Zellen oder Poren wird als innere Schaumstruktur bezeichnet, und Metalloxide, die eine solche innere Schaumstruktur aufweisen, werden als geschäumte Metalloxide bezeichnet. Solche geschäumten Metalloxidteilchen haben vorzugsweise hohe Oberflächenkennzahl, typischerweise $15 \text{ m}^2/\text{g}$ bis $50 \text{ m}^2/\text{g}$.

Es gibt mehrere Methoden zur Herstellung von solchen geschäumten Metalloxiden. Ein Verfahren wird in dem Artikel von Walsh beschrieben, der den Titel „Ultrafine Metal Oxides by Decomposition of Salts in a Flame“ trägt, Ultrafine Particles (John Wiley & Sons 19631, und im U. S.-Patent Nr. 3,161,463 und im U. S.-Patent Nr. 3,172,753. Ein Verfahren zur Herstellung geschäumten Aluminiumoxids wird in einer Dissertation von Renato Ciminelli offenbart, die den Titel „Synthesis of alumina from $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ by the Evaporative Decomposition of Solution Process“ (Pennsylvania State University, University Park, PA, Dezember 1983) trägt. Ein drittes Verfahren zur Herstellung von geschäumten Metalloxiden wird in einer U. S.-Patent Nr. 4937062 mit dem Titel „High Surface Area Metal Oxide Foams and Method of Producing the Same“, Jordan et al., übertragen auf die Cabot Corporation von Waltham, MA, offenbart. Die Lehre der genannten sechs Literaturzitate wird hier durch Bezugnahme inkorporiert.

Gemäß dem Verfahren zur Herstellung geschäumter Metalloxide, das in der U. S.-Patent Nr. 4937062 offenbart wird, wird eine Lösung oder Aufschlämmung einer zersetzbaren Salzlösung in ein Gas hoher Temperatur und hoher kinetischer Energie eingeführt. Die Lösung wird durch das Gas kinetisch in feine Tröpfchen zerstäubt. Die hohe Temperatur und hohe kinetische Energie des Gases stellen sicher, daß die Lösung extrem schnell zerstäubt und erhitzt wird. Die dadurch geformten Tröpfchen verdampfen, ein viskoses dehydratisiertes Salz zurücklassend, das in Oxidteilchen zerfällt. Das Innere der Oxidteilchen besteht aus dünnen Wänden, die hohle Zellen oder Poren begrenzen; diese Kombination von Wänden und Zellen/Poren wird in der gesamten Beschreibung und in den Ansprüchen als Schaumstruktur bezeichnet. Die Oxidschaumteilchen dieser Erfindung haben eine große Oberflächenkennzahl.

Spezieller umfaßt das Verfahren zur Herstellung von Metalloxidschaumteilchen mit großer Oberfläche die Schritte: Zerstäuben einer Lösung eines zersetzbaren Metallsalzes mit einem Gas hoher Temperatur und hoher kinetischer Energie und Halten der dabei gebildeten Salztropfchen in dem Hochtemperatur-Gas bis die Tröpfchen dehydratisieren, schäumen und als Metalloxidteilchen fest werden. Am Anfang erfordert das Verfahren rasches Erhitzen der zerstäubten Lösung. Dieses schnelle Erwärmen wird erreicht, indem man anfangs die Lösung mit einem Zerstäubungsgas hoher Temperatur in Kontakt bringt, sicherstellt, daß die Tröpfchen durch kinetische Zerstäubung klein sind und sicherstellt, daß eine große anfängliche Geschwindigkeitsdifferenz zwischen den Tröpfchen und dem heißen Gas besteht.

In der bevorzugten Ausführungsform werden feine Tröpfchen der Metallsalzlösung durch kinetisches Zerstäuben

der Metallsalzlösung mit einem Gas hoher Temperatur und hoher Geschwindigkeit gebildet. Wenn die Metallsalzlösung in das Hochgeschwindigkeits-Gas als kohärenter Flüssigkeitsstrom oder als große Tropfen eingeführt wird, zerstäubt die hohe Scherung und Turbulenz des Gases hoher Geschwindigkeit die Metallsalzlösung in feine Tröpfchen. Das Gas, das durch Verbrennen eines Brennstoffes oder durch einen Plasmabogen gebildet werden kann, hat bei Zeitpunkt des Einführens der Metallsalzeinspeisungslösung eine Geschwindigkeit von zumindest 0,2 Mach. In den folgenden Beispielen wird das Hochgeschwindigkeits-Gas durch Verbrennen von Erdgas entweder mit Luft oder mit Sauerstoff-Stickstoff-Mischungen gebildet. Die Temperatur des Zerstäubungsgases, wenn die Einspeisungslösung eingeblasen wird, beträgt zumindest 700 K, um sicherzustellen, daß die äquilibrierte Temperatur davon nach Bildung der Schaumteilchen, d. h. die Temperatur des Gases nach dem Zerstäuben und der Zersetzung ohne die Anwendung zusätzlicher Hitze durch die Ofenwände oder anders zumindest 400 K beträgt. Das Salz, das Nitrate, Sulfate oder Chloride und andere leicht hydrolysierbare Salze des Metalls einschließt, wird zuerst in einem Lösungsmittel von entweder Wasser oder Alkohol gelöst. Wenn Chloride verwendet werden, sollte ein Teil des Metalles in der Lösung eher in Form eines Oxid- oder Hydroxid-Komplexes sein, als ein einfaches Ion. Die Metalle schließen jedes Metall ein, das aus einer Lösung seiner anorganischen Salze in einer Flammenumgebung oxidierbar ist, wie Aluminium, Titan, Zirkonium, etc. Für den Zweck der vorliegenden Patentanmeldung schließt der Terminus „Lösung“ einfache Lösungen, Dispersionen und Aufschlämmungen ein.

Anschließend an die Zerstäubung in dem Brennerabschnitt des Reaktors laufen die Mischung des heißen Zerstäubungsgases und die Tröpfchen von Metallsalzeinspeisungslösung in den Reaktionsabschnitt des Hauptreaktors. Im größeren Reaktionsabschnitt verdampft das Wasser oder andere Lösungsmittel und hinterläßt ein viskoses Salz, das schäumt, wenn das verbleibende Wasser und Salzersetzungsgase verdampfen. Die hohe Temperatur des Zerstäubungsgases und das rasche Vermischen zwischen den Tröpfchen und dem heißen Gas, die hohe relative Geschwindigkeit zwischen dem Gas und der Einspeisungslösung tragen zur hohen Erhitzungsgeschwindigkeit bei, die das zerstäubte Tröpfchen erfährt.

Vorzugsweise wird die gesamte Wärme dem heißen Gas zugeführt, ehe die Metallsalzeinspeisungslösung eingespritzt wird. Jede Wärmeenergie die dem Gas zugeführt wird, nachdem die Tröpfchen gebildet sind, wird nicht so wirksam sein bei der Erreichung eines schnellen Anstieges der Teilchentemperatur. Konfigurationen, bei denen die Metallsalzeinspeisungslösung einen Brennstoff enthält und das heiße Zerstäubungsgas sauerstoffreich ist, oder die Metallsalzeinspeisungslösung ein Oxidationsmittel enthält und das heiße Zerstäubungsgas reich an Brennstoff ist, oder wo etwas von der Wärme von einer äußeren Quelle zum Reaktionsabschnitt gebracht wird, sind weniger wünschenswert. In solchen Konfigurationen wird eine höhere Temperatur in dem Reaktionsabschnitt des Reaktors erforderlich sein, um die gleichen Eigenschaften zu erreichen, wie Teilchen, die gebildet werden, wenn alle Wärme in dem Zerstäubungsgas vor dem Kontakt mit der Metallsalzeinspeisungslösung entwickelt wird.

Wenn die Oxidteilchen einmal gebildet sind, wird die Temperatur der Teilchen und des Zerstäubungsgases vermindert, und die Teilchen werden gesammelt. Die Temperatur kann schnell vermindert werden, indem eine Abschreckflüssigkeit wie Wasser zugesetzt wird, oder kann langsam vermindert werden, indem Wärme an die Umgebung abgeführt wird. Die Teilchen können für spezifizierte Perioden auf einer oder mehreren Zwischentemperaturen gehalten werden, indem man die Abschreckflüssigkeit in mehr als einem Schritt zusetzt. Nach dem Abkühlen auf die geeignete Temperatur können die Teilchen durch herkömmliche Mittel, wie Faserfilter oder Zyklone, gesammelt werden.

Wenn die Teilchen gesammelt sind, können sie eine kleine Menge an unzersetztem Salz enthalten, oder sie können das hydratisierte Metalloxid enthalten, oder sie können teilweise aus dem Metalloxid in amorpher Phase bestehen. Die Teilchen können calciniert werden, um die Umwandlung des Salzes in das Oxid zu vervollständigen oder die Metalloxidphase zu ändern. Diese Calcinierung kann nach jeder der auf diesem Gebiet bekannten Methoden erfolgen, z. B. Festbett, Wirbelbett oder Drehofen.

Die einzelnen Schaumteilchen können so klein wie 0,1 Mikron oder so groß wie 30 Mikron sein. Diese Metalloxidteilchen haben eine hohe spezifische Oberfläche und bestehen aus dünnen Wänden, die hohle Zellen oder Poren begrenzen. Die Wände können so dünn wie 50 Ångström sein, aber häufiger sind sie etwa 100 bis 200 Ångström dick. Die typische Größe der Poren oder Zellen beträgt 0,1 Mikron, kann aber zwischen 0,01 Mikron und 2,0 Mikron liegen. Ein typisches Teilchen wird viele solche Zellen enthalten. Eine Minderheit der Teilchen können einzelne hohle Kügelchen sein. Die erfindungsgemäßen Schaumteilchen mit hoher Oberflächenkennzahl sind in einer Vielzahl von Anwendungen verwendbar, einschließlich Katalysatorträger, Polymerfüllstoffe und Schleifmaterial.

Sinterbare Materialien, die zur Herstellung der erfindungsgemäßen keramischen Materialien verwendbar sind, schließen eine oder mehrere der folgenden Verbindungen ein, sind aber nicht darauf beschränkt: Silicate, Borsilicatglas, Oxide, die bei niedriger Temperatur sinterbar sind, und bleihaltige Verbindungen, wie Bleioxid und Bleisilicate, und vorzugsweise ist das sinterbare Material ein Glas, das bei einer Temperatur zwischen 800 °C und 1100 °C sinterbar ist.

Das erfindungsgemäße keramische Material besteht aus einer Mischung - in Gewichtsprozent - von 1 bis 50 Gew.-% Metalloxid und 50 bis 99 % sinterbarem Material. Erfindungsgemäßes keramisches Material kann nach einer Vielzahl von Methoden hergestellt werden. Im allgemeinen wird gepulvertes sinterbares Material mit geschäumtem Metalloxidpulver vereinigt, die resultierende Pulvermischung zu einer grünen Struktur verarbeitet und die grüne Struktur gesintert, um eine dichte Struktur mit geschlossenen Poren zu bilden. Die führt zu einem keramischen Material, das dicht ist, fest und eine niedrige Dielektrizitätskonstante hat.

Spezieller kann das erfindungsgemäße keramische Material hergestellt werden durch Vermischen eines geschäumten Metalloxidpulvers und eines gepulverten sinterbaren Materials mit einem Bindemittel wie Polyvinylalkohol gelöst in Wasser und sprühgetrocknet, um ein freifließendes Pulver zu bilden, das typischerweise 2 bis 4 Gew.-% Bindemittel enthält. Das resultierende sprühgetrocknete Pulver kann in einer Düse in Form gepreßt, das Bindemittel durch Erhitzen auf eine niedrige Temperatur entfernt und das keramische Material durch Erwärmen auf eine Temperatur, die ausreichend ist, um das keramische Material zu sintern, üblicherweise auf eine Temperatur von mehr als 850 °C, verdichtet werden.

Ein anderes Verfahren zur Herstellung von erfindungsgemäßem keramischem Material ist die Herstellung einer grünen Struktur durch Bildung eines Schlickers, der das gepulverte sinterbare Material, das geschäumte Metalloxidpulver und ein wasserlösliches Bindemittel enthält, Ausgießen des resultierenden Schlickers in eine Form, wie eine Modellgipsform. Man läßt den Schlicker in der Form trocknen, die resultierende getrocknete Struktur wird aus der Form entfernt und gesintert, um eine dichte keramische Struktur zu bilden, die geschlossene Porosität aufweist.

Eine dritte Methode zur Herstellung des erfindungsgemäßen keramischen Materials besteht darin, daß eine grüne Struktur durch Extrudieren einer Mischung eines gepulverten sinterbaren Materials, eines geschäumten Metalloxids und eines geeigneten Bindemittels, wie Methylcellulose gelöst in Wasser, durch eine geeignete beheizte Extrusionsdüse gebildet wird.

In einer vierten Ausführungsform wird eine grüne Struktur durch Injizieren einer Mischung von gepulvertem sinterbarem Material, geschäumtem Metalloxid und Bindemittel in ein beheiztes Werkzeug hergestellt.

Andere Verarbeitungsmethoden, wie Siebdruck, Pulverwalzen oder Foliengießen, können verwendet werden, um grüne keramische Strukturen zu bilden, der beim Brennen keramische Strukturen bilden, die dicht sind, niedrige Dielektrizitätskonstante haben und geschlossene Porosität aufgrund der Leerbereiche, die aufgrund der Verwendung eines geschäumten Metalloxides gebildet werden, aufweisen.

Zur weiteren Erklärung der zuvor beschriebenen Verfahren siehe W. D. Kingery, „Introduction to Ceramics“, erste Auflage, S. 33-71 (John Wiley & Sons 1960).

Zur Herstellung einlagiger oder mehrlagiger keramischer Packages ist ein Verfahren zur Bildung der grünen Struktur die Verwendung von grünen Platten, die durch Foliengießen oder ein Doctorblade-Verfahren hergestellt wurden, wie in den Beispielen 1-4 beschrieben. Zuerst wird ein Schlicker durch Zusammenmischen von sinterbarem Material, das 30 bis 95 Gew.-% des Schlickers ausmacht, geschäumtem Metalloxid, das 10-90 % des Schlickers ausmacht, einem Bindemittel, das 2-30 Gew.-% des Schlickers ausmacht, einem Plastifizierer, der 2-30 Gew.-% des Schlickers ausmacht, einem Lösungsmittel, das 15-70 % des Schlickers ausmacht, und ein Dispergierungsmittel, das 0,1 bis 2 % des Schlickers ausmacht. Vorzugsweise wird das geschäumte Metalloxid calciniert, um die Oberfläche des geschäumten Metalloxids auf 15-50 m²/g zu vermindern, doch wird nicht so weit calciniert, daß die Zellen in der inneren Struktur zusammenbrechen.

Synthetische Harze wie Polyvinylalkohol, Polyvinylbutyral und Polymethylmethacrylat können als Bindemittel verwendet werden, um die Schlickerbildung zu optimieren, so daß er gegossen werden kann. Dioctylphthalat und Butylbenzylphthalat werden üblicherweise als Plastifizierer verwendet. Toluol, Trichlorethan, Methanol, Methyl-ethylketon und dergleichen können als Lösungsmittel verwendet werden. Fischöl, Phosphatester und dergleichen können als Dispergierungsmittel verwendet werden, um das Dispergieren der Pulvermischung im Schlicker zu unterstützen. Das Vermischen erfolgt typischerweise in Kugelmøhlen unter Verwendung geeigneter Mahlmedien, die mit der Zusammensetzung kompatibel sind, um die Pulvermischung nicht zu kontaminieren. Es ist üblich, die Pulver mit dem Lösungsmittel und dem Dispergierungsmittel im Mahlgefäß zu vermischen, um agglomerierte Teilchen aufzubrechen, und dann das Bindemittel und den Plastifizierer zuzusetzen und den fertigen Schlicker zu bilden. Der resultierende Schlicker wird dann als gleichmäßiger Film auf eine Trägerstruktur aufgebracht, durch einen „Doctorblade“, der ein einstellbares Mittel zur Kontrolle der Filmdicke hat, oder durch Vorhangbeschichtung. Die Trägerstruktur kann eine Metallfolie oder ein Band sein, eine Mylar- oder Polyesterfolie, oder eine Glasplatte.

Nach dem Trocknen wird die grüne Platte weiterverarbeitet für die Verwendung bei der Bildung von keramischen Packages. Diese zusätzliche Verarbeitung kann Drucken von Leiterkreisen unter Verwendung von metallhaltigen Tinten, Stanzen und Füllen von Durchgangslöchern mit Metalltinten, Stanzen von Hohlräumen zur Positionierung einer Halbleiterform in der fertigen Struktur und Laminieren der grünen Platten zur Bildung der gewünschten Struktur einschließen. Die Metallisierungstinten können Edelmetalle oder Nichtedelmetallpulver enthalten. Die grüne Struktur wird an Luft, in einer neutralen Atmosphäre oder in einer reduzierenden Atmosphäre gesintert, in Abhängig-

keit der zur Bildung des Leitermusters verwendeten Metallisierung. Beispielsweise ist eine reduzierende Atmosphäre erforderlich, wenn Molybdän oder Wolfram verwendet werden, um Oxidation zu verhindern.

Zur weiteren Erläuterung hinsichtlich der Herstellung von grünen Folien durch Gießen oder „doctor blading“ siehe U. S.-Patent Nr. 2,966,719; U. S.-Patent Nr. 3,698,923 und U. S.-Patent Nr. 3,998,917. Die Lehren der genannten Patente werden hier durch Bezugnahme inkorporiert.

Um die Erfindung näher zu erläutern, sind die folgenden Beispiele vorgesehen. Es soll jedoch klar sein, daß die Beispiele zur Illustration angeschlossen sind und den Umfang der Erfindung, wie er in den Ansprüchen dargelegt ist, nicht limitieren sollen.

Die folgenden Testmethoden wurden angewendet, um das keramische Material, das durch die Verfahren der folgenden Beispiele hergestellt wurde, zu analysieren.

Dielektrizitätskonstante:

Die Messungen der Dielektrizitätskonstante der keramischen Materialien erfolgte nach der ASTM-Methode D150-81. Elektroden wurden an beiden Seiten des gesinterten Materials mit silbergefüllter Polymerpaste (von ESL Inc. von King von Prussia PA), die bei 120 °C, 15 Minuten, härtet, angebracht. Die Kapazität und $\tan \delta$ wurden mit dem Impedanzanalysator HP4192A von der Hewlett Packard Company, der mit einer pinzettenähnlichen Probenfixierung ausgestattet ist, gemessen. Die Grundkapazität wurde vor der Messung auf Null gestellt, aber die Kantenkapazität wurde gemäß der in dem ASTM-Verfahren beschriebenen Methode korrigiert.

Biegefestigkeit:

Die Biegefestigkeit wurde durch Durchführung eines Dreipunkt-Biegefestigkeitstests, wie er in der ASTM-Methode C158-84 beschrieben wird, bestimmt.

Dichte:

Die scheinbare Dichte, Dichte und die Oberflächenporen der gesinterten keramischen Materialien wurden nach der ASTM-Testmethode Nr. C373-72 bestimmt.

Beispiel 1:

Glasmasse mit der Produktnummer P-941 wurden von Pemco Products von Mobay Chemical Co. von Baltimore MD erhalten. Die Glasmasse bestand aus 3,3 Gew.-% CaO, 16,1 % MgO, 19,6 % Al_2O_3 und 61 % SiO_2 . Die Glasmasse wurde auf eine durchschnittliche Teilchengröße von etwa 2,7 μm gemahlen. Geschäumte Aluminiumoxidpulver wurden von der Cabot Corporation von Billerica, MA, erhalten.

Das geschäumte Aluminiumoxidpulver wurde unter Verwendung des Verfahrens, das in der US Patent Nr. 4937062 mit dem Titel „High Surface Area Metal Oxide Forms and Method of Producing the Same“ von Jordan et al. (eingereicht am 7. März 1988) beschrieben wird, hergestellt. Verweilzeit der Mischung des Hochtemperaturgases und der Aluminiumoxidteilchen war 37,5 msec und die mittlere Temperatur im Reaktor war höher als 1750 °C. Der verwendete Reaktortyp war wie der, der in den Beispielen 1-4 der zuvor erwähnten U. S.-Patentanmeldung von Jordan et al. verwendet wurde. Der Reaktor hatte Metallwände, die gekühlt wurden, und die Lösungsinjektionsdüse bildete einen kohärenten Strom. Daher wurde die Mischung von hoch-kinetischem, Hochtemperatur-Zerstäubungsgas und Teilchen gekühlt, als sie den Reaktor durchlief. Die mittlere Temperatur im Reaktionsabschnitt wurde durch Messen der Menge Stickstoff, die pro Gramm Oxid bei 77 K und einem Druck von 0,1 Atmosphären adsorbiert wurde, bestimmt. Das resultierende geschäumte Aluminiumoxidpulver hatte eine Oberfläche von 20 m^2/g und bestand primär aus α -Aluminiumoxid mit Spurenmengen δ -Aluminiumoxid, wie durch Röntgenbeugung ermittelt wurde.

Für das Foliengießen wurden 270 g vorgemahlenes P-941-Glaspulver und 30 g des geschäumten Aluminiumoxid-Pulvers durch eine Kugelmühle in einem Mischlösungsmittel gemahlen, das 115 g Trichlorethan, 111 g Ethanol und 0,8 g WITCAMINE PA-78B-grenzflächenaktives Mittel, das von Witco Chemical Corporation von Newark, NJ, hergestellt wird, enthielt. Nach 16 Stunden in der Kugelmühle wurden 30,5 g BUTVAR[®] B79-Bindemittel von Monsanto Co. von St. Louis MO, 18,0 g SANTICIZER[®] 160-Plastifizierer von Monsanto Co, 1,2 g UCON 2000[®] Plastifizierer von der Union Carbide Corporation von Danbury, CT, der Mischung von Glas und geschäumtem Aluminiumoxid zugesetzt und weiter 6 Stunden in der Kugelmühle gemahlen. Ein anstrichähnlicher Schlicker wurde vom Mahlmedium abgetrennt, in einem Vakuum entlüftet, um eingeschlossene Luftblasen aus dem Material zu entfernen.

Die Viskosität betrug 13000 cps, gemessen mit einem Brookfield-Viskosimeter unter Verwendung der Spindel Nr. 6 bei 20 UPM. Der Schlicker wurde dann auf eine Polyester-Trägerfolie gegossen, durch ein „doctor blade“ mit einem 0,040 Zoll (1,016 mm) weiten Spalt. Getrocknete Folie, die grüne Folie genannt wird, wurde ausgestanzt, um Scheiben mit 12,7 mm (1/2 Zoll) Durchmesser zu ergeben. Drei dieser Scheiben wurden bei 3000 psi (20 MPa) Druck

bei einer Temperatur von 60 °C laminiert. Das Sintern der drei Lamine erfolgte bei 920 °C an Luft. Die physikalischen Eigenschaften sind in der Tabelle angegeben.

Beispiel 2:

5 Zur Kontrolle wurde ein keramisches Material wie zuvor hergestellt, außer daß ein nicht-geschäumtes Standard-Aluminiumoxid anstelle des geschäumten Aluminiumoxids verwendet wurde. Der Schlicker für das Foliengießen wurde also ebenso hergestellt wie im Beispiel 1. In einer Kugelmühle wurden 270 g vorgemahlenes P-941-Pulver, 30 g Standard-Aluminiumoxid A152 von Alcoa Co von Pittsburgh PA, 117 g Trichlorethan, 107 g Methanol, 1,62 g UCON 2000®-Plastifizierer und 0,9 g WITCO 934-grenzflächenaktives Mittel von Witco Chemical Co. von Newark, NJ, vermischt. Die Viskosität des Schlickers betrug 2700 cps. Drei Scheiben mit 12,7 mm (1/2 Zoll) Durchmesser wurden wie zuvor zusammenlaminiert und an Luft bei 920 °C gebrannt. Die physikalischen Eigenschaften des gesinterten keramischen Materials sind in der Tabelle angegeben.

Beispiel 3:

15 Es wurden nach der Vorgangsweise im Beispiel 1 grüne Körper hergestellt, außer daß die keramische Formulierung 20 Gew.-% geschäumtes Aluminiumoxid enthielt, was doppelt so viel geschäumtes Aluminiumoxid ist, wie im Beispiel 1, und die laminierten Scheiben wurde bei der höheren Temperatur von 980 °C gebrannt. Die physikalischen Eigenschaften des resultierenden keramischen Materials sind in der Tabelle angegeben.

Beispiel 4:

20 Wie im Beispiel 3 wurde ein keramisches Material unter Verwendung von 20 Gew.-% geschäumtem Aluminiumoxid-Pulver hergestellt. Das verwendete Glas war jedoch speziell hergestellt und enthielt 1,4 Gew.-% PbO, 41,3 % SiO₂, 11,1 % MgO, 3,4 % CaO, 27,0 % B₂O₃ und 13,5 % Al₂O₃, das aufgrund des Zusatzes von B₂O₃ bei einer niedrigeren Temperatur sinterbar war als das Glas, das im Beispiel 3 verwendet wurde. Die physikalischen Eigenschaften des resultierenden keramischen Materials sind in der Tabelle angegeben.

Tabelle

<u>Eigenschaften</u>	<u>Beispiel 1</u>	<u>Beispiel 2</u>	<u>Beispiel 3</u>	<u>Beispiel 4</u>
Dielektrizitätskonstante	4,5	6,2	4,2	4,2
tan δ	0,0020	0,0012	0,0024	0,0004
Biegefestigkeit kpsi	18 ± 4	--	8,9 ± 1,3	18,7 ± 4,5
MPa	127 ± 28		63 ± 9	133 ± 32
Scheinbare Dichte g/cm ³	2,50	2,80	2,53	2,11
Dichte („bulk density“) g/cm ³	2,50	2,80	1,76	2,11
Oberflächenporen („apparent porosity“)				
(%)	0	0	30,4	0

40 Anhand der aus den Beispielen 1 und 2 erhaltenen Daten, wie in der Tabelle gezeigt, kann geschlossen werden, daß die Verwendung von geschäumtem Aluminiumoxidpulver in einem keramischen Material zu einem keramischen Material führt, das eine niedrigere Dielektrizitätskonstante hat als keramisches Material, das nur nicht-geschäumtes Standard-Aluminiumoxid enthält.

45 Beispiel 3 zeigt, daß der Zusatz von zu viel geschäumtem Aluminiumoxid in das keramische Material eine Struktur mit hoher scheinbarer offener Porosität ergibt, was zu einem Material führt, das nicht dicht ist, während noch ein keramisches Material mit niedriger Dielektrizitätskonstante entsteht.

Beispiel 4 zeigt jedoch, daß dichtes, festes keramisches Material gemacht werden kann, obwohl eine große Menge geschäumtes Aluminiumoxid verwendet wird, wenn die Glasmatrix bei einer niedrigen Temperatur sinterbar ist. Im Beispiel 4 wurde B₂O₃ der Glaszusammensetzung zugesetzt, was die Sintertemperatur des Materials senkte.

50 Anhand der Daten der Biegefestigkeit kann festgestellt werden, daß die Verwendung von geschäumtem Aluminiumoxid in einem keramischen Material zu einem keramischen Material führt, das eine mechanische Festigkeit hat, die der von Quarzglas vergleichbar oder höher ist. Die mechanische Festigkeit eines keramischen Materials, das geschäumtes Aluminiumoxid enthält, ist kleiner als die mechanische Festigkeit eines keramischen Materials, das nicht-geschäumtes Standard-Aluminiumoxid enthält.

55 Obwohl die vorliegende Erfindung hinsichtlich bestimmter Ausführungsformen beschrieben wurde, ist sie nicht so limitiert, und es sollte klar sein, daß Variationen und Modifizierungen, die für den Fachmann auf dem Gebiet offensichtlich sind, durchgeführt werden können, ohne daß man vom Geist und Umfang der Erfindung entfernt ist.

PATENTANSPRÜCHE

5

10

1. Keramisches Material, **dadurch gekennzeichnet**, daß es geschäumtes Metalloxid und sinterbares Material umfaßt.

2. Keramisches Material nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das sinterbare Material ein Glas ist, das bei einer Temperatur zwischen 800° und 1100 °C sinterbar ist.

15

3. Keramisches Material nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das sinterbare Material eine Verbindung ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Silicaten, Borsilicatglas, Oxiden, die bei einer Temperatur zwischen 800° und 1100 °C sinterbar sind, Bleioxiden und Bleisilicaten.

20

4. Keramisches Material nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das geschäumte Metalloxid eine Oberfläche von mehr als 15 m²/g hat.

5. Keramisches Material nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das geschäumte Metalloxid geschäumtes Aluminiumoxid ist.

25

6. Keramisches Material nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das geschäumte Metalloxid calciniertes geschäumtes Aluminiumoxid ist.

7. Grüne Struktur, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie geschäumtes Metalloxid und sinterbares Material umfaßt.

30

8. Grüne Struktur nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß das sinterbare Material ein Glas ist, das bei einer Temperatur zwischen 800° und 1100 °C sinterbar ist.

35

9. Grüne Struktur nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß das sinterbare Material eine Verbindung ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Silicaten, Borsilicatglas, Oxiden, die bei einer Temperatur zwischen 800° und 1100 °C sinterbar sind, Bleioxiden und Bleisilicaten.

10. Grüne Struktur nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß das geschäumte Metalloxid eine Oberfläche von mehr als 15 m²/g hat.

40

11. Grüne Struktur nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß das geschäumte Metalloxid geschäumtes Aluminiumoxid ist.

12. Grüne Struktur nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß das geschäumte Metalloxid calciniertes geschäumtes Aluminiumoxid ist.

45

13. Grüne Struktur nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie weiters einen oder mehrere Plastifizierer enthält.

50

14. Gesintertes keramisches Material, **dadurch gekennzeichnet**, daß es aus geschäumtem Metalloxid und sinterbarem Material hergestellt wurde.

15. Gesintertes keramisches Material nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß das sinterbare Material ein Glas war, das bei einer Temperatur zwischen 800° und 1100 °C sinterbar ist.

55

16. Gesintertes keramisches Material nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß das sinterbare Material eine Verbindung war, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Silicaten, Borsilicatglas, Oxiden, die bei einer Temperatur zwischen 800° und 1100 °C sinterbar sind, Bleioxiden und Bleisilicaten.

17. Gesintertes keramisches Material nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das geschäumte Metalloxid eine Oberfläche von mehr als $15 \text{ m}^2/\text{g}$ hatte.

5 18. Gesintertes keramisches Material nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das geschäumte Metalloxid geschäumtes Aluminiumoxid war.

10 19. Gesintertes keramisches Material nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das geschäumte Metalloxid calciniertes geschäumtes Aluminiumoxid war.

15

20

25

30

35

40

45

50

55