(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[5]
C01B 33/12
C03C 10/14

(45) 공고일자 1994년07월22일
(11) 공고번호 94-006543

(21) 출원번호	특1991-0018545	(65) 공개번호	특1992-0007926
(22) 출원일자	1991년10월21일	(43) 공개일자	1992년05월27일

(30) 우선권주장 606,079 1990년10월22일 미국(US)
(71) 출원인 이.아이.듀우판 드 네모아 앤드 캄파니 미리암 디. 메코너헤이
미합중국 19898 델라웨어주 윌밍톤 마킷트 스트리트 1007

(72) 발명자 융하우 후
미합중국 19707 델라웨어주 윌밍톤 피어슨 드라이브 25
마이클 아론 솔츠버그
미합중국 19342 펜실바니아주 글렌 밀스 우드랜드 드라이브 21

(74) 대리인 주성민, 김성택

심사관 : 임창수 (책자공보 제3689호)

(54) 화학적으로 안정화된 홍연석

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

화학적으로 안정화된 홍연석

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 화학적으로 안정화된 홍연석에 관한 것이다. 더 구체적으로는, 본 발명은 $CaO-Al_2O_3-SiO_2$, $SrO-Al_2O_3$ 및 $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$계로부터 유도된 안정화된 홍연석 조성물에 관한 것이다.

회로 패키지가 집적 회로(IC)의 특성에 강한 영향을 미칠 수 있다는 것은 잘 알려져 있다. IC기판 재료의 유전 상수(K)를 감소시키면 신호 전달 속도가 증가하고, 전력 소모량이 감소하고, 전자 혼선이 최소화되므로, 고기능성 밀집 상태가 될 수 있다. 중합체 재료는 세라믹 재료보다 낮은 유전 상수를 제공하지만, 많은 응용 분야에 있어서는, 세라믹 포장의 신뢰성, 열안정성, 및 우수한 열전도도가 그들을 더 바람직하게 한다. 현재 사용되는 저-K의 세라믹 유전체는 충진된 유리 시스템이며, 유리는 전형적으로 붕규산염 또는 알루미노 규산염 조성물이고 충진제는 전형적으로 결정성 실리케이트이다 이러한 충진제의 한가지 중요한작용은 유전체가 다른 회로 부품에 매치되도록 열팽창 계수(TCE)를 향상시키는 것이다. 유전체의 열팽창계수는 보통 알루미나의 TCE(≈ 6.2ppm/°C) 또는 실리콘의 TCE(≈ 8.5ppm/°C)에 매치된다.

종종, 회로 포장에 사용되는 유리는 기판의 TCE에 매치되는데 요구되는 것보다 낮은 TCE를 갖는다. 이러한 경우에, 충진제 재료는 약 4-6ppm/°C 이상, 바람직하기로는 약 6-12ppm/°C 범위의 TCE를 가져야유전체의 종합 TCE가 기판 및/또는 다른 부품에 매치될 수 있다. 복합 패키지 시스템에 사용되는 충진제는 또한 낮은 유전 상수, 우수한 화학적 적합성을 가져야 하며 사용되는 유리와 조합되는 물체를 조밀하게 소결해야 한다.

저 유전 상수 응용물에 대해 석영은 가장 널리 사용되는 고-TCE 충진제이다. 석영은 바람직하게 낮은 유전 상수(약 4-4.5), 25-300°C의 온도 범위에서 약 10-12ppm/°C의 TCE, 및 우수한 화학적 내구성을 갖는다. 그러나, 석영은 573°C에서 비교적 큰 부피 변화를 수반하는 가역적 알파에서 베타로의 상 전이가 이루어진다. 상전이에 의한 열순환시 이러한 급격한 부피 변화는 다층 시스템을 역학적으로 불안정(균열, 부쇄 등)하게 하는 것으로 알려져 있다. 패키지의 사용 온도가 보통 150-250°C를 넘지 않지만, 세라믹 다층 전자 패키지를 제조하기 위해서는 850-950°C에서 여러번 소성시켜야 하므로, 알파에서 베타로의 상전이는 석영 충진 시스템에서는 불리하다. 석영은 또한 저-K 유전체에 사용되는 많은 유리에 의해 잘 습윤되지 않아 석영의 소결성은 종종 충진된 유리 복합체에 사용될 때 그의 함량을 제한해야 한다. 너무 많이 사용할 경우에는 충진된 유리 유전제 복합체가 밀봉되어 소결되지 않고, 그 유전체는 열린 다공성 때문에 더이상 우수한 절연체가 아니다. 향상된 유리 습윤성을 갖는 충진제는 저-K 충진제 함량을 증가시켜 복합체의 유전 상수를 감소시키고, 그의 밀봉성을 증진시킬 것이다.

석영 외에 주위 온도에서 안정한 실리카의 두 결정형으로 인규석 및 홍연석이 있다. 이들 구조 형태

의 각각은 급격한 부피 변화가 수반되는 가역적 알파에서 베타로의 상전이가 이루어지므로 석영과 동일한 역학적 불안정성이 있다. 석영, 인규석 또는 홍연석의 고온형태가 실온에서 안정화될 수 있다면, 그 안정화된 재료는 가열 또는 냉각중에 상전이가 이루어지지 않는다. 우세 결정상이 안정된 고온(배타) 홍연석인 유리 세라믹은 NaO,CaO 및 Al_2O_3와 같은 다른 성분을 함유하는 고 실리카 유리를 결정화 하여 형성될 수 있다는것이 수년 동안 알려져 왔다. 안정된 고온 홍연석 유리 세라믹 형성에 대한 이러한 접근은 SiO_2 55-90중량%, Al_2O_3 5-40중량%(SiO_2/Al_2O_3=5.0-7.1) 및 CaO, CuO 또는 SrO 1-5중량%를 함유하는 유리 조성물이 1차 결정상인 고온 홍연석으로 된 유리 세라믹스로 결정화된다는 것을 청구한 맥도웰의 미합중국 특허 제3,445,252호에 기재되어 있다. Li의 미합중국 특허 제4,073,655호에는 유리 조성물을 등몰 량의 CaO(70몰% 이하의 CaO가 다른 산화물로 치환되어 있다) 및 Al_2O_3를 함유한 것으로 제한함으로써 개선된 상순도(phase purity)를 갖는 고온 홍연석 유리 세라믹 물질에 대하여 기재되어 있다.

카듀크(Kaduk)의 미합중국 특허 제4,395,388호에는 글리세롤 존재중에서 열수 조건하에 반응된 붕소 산화물의 공급원 및 실리카를 함유하는 높은 pH 용액으로부터 안정화된 고온 홍연석을 제조하는 방법에 대하여 기재되어 있다. 이러한 제조 방법은 보통 저온(알파) 홍연석을 형성한다. 최근 페로타(Perrota) 등의 미합중국 특허 제4,818,729호에는 실리카, Al_2O_3 및 Li_2O,BeO 및 MgO를 제외한 알칼리금속 또는 알칼리토금속 산화물을 함유하는 전조된 겔로부터 안정화된 고온 홍연석을 제조하는 또 다른 습식 화학적 방법에 대하여 기재되어 있다. 이들은 안정화된 재료를 제조하기 위한 실리카 대 Al_2O_3의 비는 10-40이라고 기재하였다. 이 방법은 고온 홍연석을 제조하기 위해 800-1400°C에서 오랫동안(24시간 이상) 소성시킬 것을 요구하며, 아노타이트와 같은 다른 상의 오염 물질을 생성한다. 합성, 공정을 경제적으로 하기 위하여 필요한 결정화 시간을 단축시키는 것이 가장 바람직하다.

고온 홍연석의 안정화 메카니즘은 논쟁의 여부가 있다. 많은 연구자들은 1가 또는 2가 양이온으로 홍연석 골격 내의 틈새를 채움으로써 안정화가 달성된다고 제안한다. 이러한 양이온들은 골격내의 Si^{4+}를 Al^{3+}로 치환함으로써 전하 보상시킨 것이다. 또다른 연구자들은 결정질 입자를 제한하고 홍연석의 저온(알파) 형태로의 전환을 억제한 유리 매트릭스 중에서 홍연석의 결정화가 일어날 때 안정화된 홍연석이 형성된다고 제안하였다. 마지막으로, 또다른 연구자들은 결함 또는 적층 결함을 홍연석 구조에 유도함으로써 안정화가 달성될 수 있다는 것을 발견하였다. 이러한 결합물은 인규석과 유사한 연정(連晶)의 형태를 취할 수도 있다. 이러한 메타니즘이 작용하는 때는, 비록 있더라도 불확실하다.

복합 유전체에 충진제로서 사용하기 위해서는, 재료가 원만한 열팽창 성질, 즉 적어도 1000°C 이하에서 급격한 부피 변화를 일으키지 않아야 하고, 25-300°C 범위내에서 막 6-12ppm/°C의 TCE를 가져야 한다. 충진제는 또한 소성하는 동안 일어나는 조건, 즉 용융 유리 존재 내에서 안정해야 한다. 물론, 재료의 유전상수는 가능한 한 낮아야 하고, 바람직하게는 약 5미만이어야 하고, 유전 손실은 약 0.5% 탄젠트 δ 미만이어야 한다. 마지막으로, 충진제 분말은 적어도 20-60부피 퍼센트의 충진제 함량에서 조밀한 복합체를 형성하기 위해서, 여러가지 유리와 조합하는 우수한 습윤성을 가져야 한다. 특히, 충진제의 습윤성은 석영과 함께 할 수 있는 것보다 많은 충진제을 사용할 수 있게 한다. 단상계 재료가 패키지 응용에 바람직하지만, 우세 상이 바람직한 특성을 가지고 있고 불순 상의 특성이 해로운 것이 아니라면 불순 상을 소량 함유하는 재료도 적합하다.

본 발명은 필수 성분으로서 SiO_2 90-80몰%, Al_2O_3 2-12몰% 및 금속 산화물(MexO) 0.5-8몰%로 이루어진 고온 홍연석 형태의 실리카와 본질적으로 동일한 X-선 회절 패턴을 갖는 결정질 조성물에 관한 것이다(여기서 Me는 Na,Ca,Sr 및 그의 혼합물로부터 선택되고, 조성물의 MeXO 대 Al_2O_3의 비는 0.2 내지0.9임).

본 발명의 안정화된 홍연석 분말은 유리 복합체 저-K 유전 시스템에 충진제로서 주로 사용된다. 이들은 또한 원만한 열팽창 및 1400°C까지의 열안정성이 중요한 고온 구조 세라믹 또는 내화물 응용에 유용하다. 저-K 유전체 응용물을 위한 충진제는 저 유전 상수, 양호한 화학적 내구성, 및 양호한 소결성 및 각종 유리와 조합시의 안정성을 필요로 한다 이상적으로는, 충진제 재료는 또한 다층 회로 제조의 온도 범위, 즉 약 25 내지 950°C에서 상전이로 인한 급격한 부피 변화가 일어나지 않는 것이어야 한다. 본 발명자들은$CAO-Al_2O_3-SiO_2$, $SrO-Al_2O_3-SiO_2$, 및 $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 시스템에서 특정 조성 범위는 실온에서 실리카의 고온 홍연석 상과 본질적으로 동일한 X-선 분말 회절 패턴을 갖는 분말을 형성할 수 있다는 것을 발견하였다. 거기에는, 불안정한 홍연석에서와 같이 가열시 재료의 급격한 부피 변화가 없다. 본 발명의 안정화된 흥연석의 유전 상수는 약 4로서, 석영의 유전 상수보다 약간 낮다. 따라서, 저-K 전가 패키지에 유용하다.

고온 홍연석과 같은 상의 안정화는 Al_2O_3 및 CaO,Na_2O,SrO 또는 그의 혼합물의 적절한 양을 실리카에 첨가함으로써 달성된다. 상기 언급한 것외에 알칼리금속 또는 알칼리토금속 산화물을 함유하는 조성물은 알루미나 및 실리카와 조합하여 단일상 고온 홍연석을 생성하지 않는다. 전형적으로, 상기 언급한 것외의 성분을 사용할때는 저온 홍연석 및 그의 결정질 실리케이트가 형성된다. 종종 재료는 소정량의 고온 홍연석을 포함한 불순상을 포함한다. Li_2O를 제외한 알칼리금속 산화물, 또는 BeO 및 MgO를 제외한 알칼리토금속산화물을 정확한 비율의 알루미나 및 실리카와 조합하여 사용할 때 안정화된 고온 유전체을 생성한다는 페로타(Perotta) 등의 보고와 상반되기 때문에, 이러한 발전은 예측치 못한 것이다. 재료는 또한 인규석의 연정을 함유할 수도 있다. 이러한 연정은 조성물의 근본 특성에 영향을 미치지 않는다. 마찬가지로 소량의 다른 상은 본 발명의 조성물의 근본 특성의 변화 없이 존재할 수 있다. 본 발명의 조성물은 아노타이트, 뮬라이트 및 유리와 같은 다른 상을 5중량% 이하로 함유하는 것이 바람직하다. 이러한 불순물의 존재는 전자현미경 분석으로 결정할 수 있다.

알루미나에 대한 알칼리금속 또는 알칼리토금속 산화물의 등몰비에 대해 과량의 알루미나를 함유하는 본발명에 다른 신규 결정질 조성물은 상기 등몰 조성물보다 몇가지 중요한 잇점을 가지고 있다.

페로타(Perotta) 등의 보고 등으로부터, 과량의 알루미나를 함유하는 조성물을 순수한 상의 안정화된 홍연석을 형성하지 않는 것으로 예상된다. 그럼에도 불구하고, 비화학양론적(과량의 알루미나)의 안정화된 홍연석 분말은 통상적으로 안정화되지 않은 미소량의 저온 홍연석으로 오염된 화학양론적 분말보다 X-선 회절 분석으로 확인할 때 더 순수한 상이라는 것이 사실상 발견되었다. 저온 홍연석은 X-선 회절 패턴에서 저온 홍연석의 회절 패턴의 약 3.5A,3.1A, 및 2.8A의 d값에서 3반사의 존재에 의해 고온 홍연석과 구별된다.선행 기술의 화학양론적 분말에 존재하는 소량의 저온 홍연석은, 약 200-270°C에서 알파에서 베타로의 홍연석 상전이와 관련된 큰 부피 변화로 인해, 열팽창 행동에 있어서 오히려 더 큰 비선형성의 원인이 된다.

과량의 알루미나를 첨가함으로써 저온 홍연석 불순물의 양을 최소화하면, 본질적으로 선형의 열팽창 행동을 나타내는 분말이 생성되며, 이 행동은 층 사이에 적합한 열팽창이 중요하기 때문에 다층 IC 패키지를 의해 바람직한 특성이다.

유리와 조합한 비화학양론적 분말의 소결 특성을 또한 화학양론적 분말 또는 석영의 소결 특성보다 우수하다. 특히 중요한 것은 본 발명의 비화학양론적 조성물에서, 결정화가 등몰량 조성물에서 보다 더 빨리 달성된다는 것이다. 예를들면, 등몰량 조성물($CaO : Al_2O_3 : SiO_2$=1 : 1 : 40)에서 고온 홍연석 상을 형성하는데 필요한 소성 시간은 1100°C에서 약 20-24시간이고, $CaO : Al_2O_3 : SiO_2$의 비를 1 : 2 : 40으로 한 재료는 1100°C에서 3시간 또는 1050°C에서 7시간에 결정화한다. 본 발명의 조성물은 알루미늄 산화물에 대한 알칼리금속 또는 알칼리토금속 산화물의 비가 등몰량이 아니지만(과량의 알루미늄 산화물), 그들은 X-선 회절분석으로 검출할 수 있는 어떤 불순물도 없는 안정화된 홍연석을 형성한다. 이러한 발견은, 안정화된 홍연석 상을 형성하기 위해서는 알루미나에 대한 알칼리금속 또는 알칼리토금속 산화물의 비가 등몰량에 가까와야 한다는 페로타(Perotta) 등의 선행 기술에 상반되는 것이다.

본 발명의 분말에 있어서, 바람직한 조성물은 사용된 알칼리금속 또는 알칼리토금속의 확인에 따라 다양하다. $CaO-Al_2O_3-SiO_2$계에서, 이 재료는 SiO_2의 몰농도가 약 91-96몰% 일때 X-선 분말 회절 패턴에 고온 홍연석이 우세하게 나타난다. 더 많은 실리카를 함유하는 조성물은 고온 홍연석과 저온 홍연석의 혼합물을 형성하는 반면, 더 적은 실리카를 함유하는 조성물은 통상 아노타이트와 같은 비정질 또는 결정질 불순상을 포함한다.

Al_2O_3와 CaO의 몰비도 중요하다. 이 비율은 적어도 1이어야 하고, 약 5 이하에서 변화될 수 있다. Al_2O_3의 농도가 더 크면 (CaO의 농도가 더 적음) 안정화된 홍연석 상의 결정화를 방해하는 반면, Al_2O_3의 농도가 더 적으면(CaO의 농도가 더 큼) 저온 홍연석 및(또는) 그의 불순상을 많이 형성하게 된다. 바람직한 조성물은 SiO_2 약 92-96몰%를 함유하고, Al_2O_3/CaO 비는 약 1.5-2.5인 것이다.

$Sro-Al_2O_3-SiO_2$ 및 $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$계는 $CaO-Al_{22}-SiO_2$계와 유사한 행동을 보이지만 약간 상이한 조성 한계를 갖는다. $Na_2O-Al_2O_3$계는 안정화된 홍연석을 형성하기 위해 CaO 기재 계보다 약간 높은 도판트(Dopant) 농도를 필요로 한다. 실리카를 더 많이 함유하는 조성물은 고온 홍연석과 저온 홍연석의 혼합물을 형성하는 반면, 실리카를 더 적게 함유하는 조성물을 통상 비정질 또는 결정질 불순상을 함유한다. Al_2O_3 대 Na_2O의 비율은 약 1 및 3 사이에서 변할 수 있다. 상기 보다 Al_2O_3 농도가 더 크면(더 작은 농도의 Na_2O) 안정화된 홍연석 상의 결정화를 방해하는 반면, 상기 보다 Al_2O_3 농도가 더 적은(더 큰농도의 Na_2O)는 다량의 저온 홍연석 및(또는) 그외 불순상을 형성하게 된다. 바람직한 조성물은 SiO_2 및 약 90-92몰%를 함유하고, Al_2O_3/Na_2O의 비율이 약 1.2-2인 것이다.

SrO 기재 계는 다른 계의 조성물과 동일한 일반적인 경향을 가지지만, 이 계에서 안정화된 홍연석을 우세하게 형성하는 조성 범위는 SiO_2 92-96몰%를 함유하고, Al_2O_3/SrO의 비율이 약 1.2-3인 것이다. 전형적으로 안정화된 홍연석은 미소량의 알파-홍연석으로 오염되는 경향이 있다. 이러한 이유 때문에, $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 및 $CaO-Al_2O_3-SiO_2$계의 재료가 $SrO-Al_2O_3-SiO_2$계의 재료보다 더 바람직하다.

상기 $Na_2O-AlO_3-SiO_2$ 및 $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 조성물은 석영 또는 등몰비의 알칼리금속 또는 알칼리토금속 산화물 및 Al_2O_3를 함유하는 안정화된 홍연석 조성물보다 우수한, 낮은 유전 상수, 비교적 높은 TCE (약 8-12ppm/°C), 및 놀랍게도 다양한 유리와 조합하는 소결 특성을 갖는 안정화된 홍연석 재료를 제공한다. 또한, 여기 기재된 비화학양론적 조성물의 결정화 속도는 상기 화학양론적 조성물의 결정화 속도보다 더 빠르다. 비화학양론적 안정화 홍연석 및 많은 저-K 유리로 만든 복합체는 전자 패키지 응용에 우수한 특성을 가진다.

여러가지 전자 부품용 유전체로서 중요한 응용에 있어서, 본 발명의 결정화된 조성물은 일반적으로 후막페이스트 또는 그린 테이프(green tape)로서 응용되며, 이들은 이어서 소성하여 고체 입자가 조밀해진다. 이러한 후막 조성물은 비휘발성 용매에 용해된 유기 중합체 및 중합체 유기 결합제로 이루어진 휘발 가능한 유기 매체에 분산된 본 발명의 조성물의 미분 입자로 이루어져 있다. 그린 테이프 형에서는, 본 발명의 조성물의 미분 입자는 800-950°C의 범위내에서 소성할 때 휘발가능한 고체 유기 중합체 메트릭스에 분산된다.

본 발명의 조성물을 제조하는데에 있어서 금속 산화물 뿐만 아니라 여러가지 금속 산화물의 전구체를 사용할 수도 있다는 것은 세라믹 업계의 전문가들은 알고 있을 것이다. 따라서, 800 내지 900°C의 온도 범위에서, 산화성 조정 분위기 하에서 분해되어 상기 금속 산화물을 형성하는 카로복실레이트, 옥살레이트, 니트레이트 및 그외 재료들도 사용될 수 있다.

본 발명의 결정질 조성물 또는 결정질 재료를 만들기 위한 금속 산화물 제조 성분의 입경은 제한적이지는 않다. 통상, 입경은 응용 방법에 따라서 선택된다. 따라서, 만약에 그 조성물을 스크린 인쇄에 응용하려면 인쇄 스크린을 통과할 만큼 충분히 작아야 하고, 녹색 테이프에 응용하려면 녹색 테

이프의 두께 이하이어야 한다. 결정 및 금속 산화물 입자는 1-15미크론이 바람직하다.

본 발명의 결정질 재료의 산화물 중 어느것도 비산화성 및(또는) 환원성 조건하에서 조정할 때 환원될 수 없으므로 공기와 같은 산화성 분위기 뿐만 아니라 중화성 및 환원성 분위기 하에서 조정할 수도 있다.

[시험 방법]

A. 유전 상수 및 유전 손실

다음 방법을 사용하여 세라믹 시료를 평가하엿다. 0.0001cm까지 측정할 수 있는 디지탈 게이지로 시료의치수를 측정하였다. 통상의 세라믹 시료는 직경이 10mm이고 두께가 약 1mm인 소결된 원판으로 되어 있다. 시료의 전체 평행면 상에 은 전극을 적용하였다. 시료 가장자리에 전극 재료가 존재하는 것을 피하기 위해 주의해야 한다.

써브라메니안(Subramanian) 등의 문헌(phys. Chem, Mineraals 16,741,1989)에 기재되어 있는 방법에 따라 휴렛 패커드(미합중국 94303-0890 켈리포니아주 팔로 알코 P.O. Box 10301) 4274A 및 4275A모델 LCR 브리지 및 16034B 모델 설비(시험 집계)를 사용하여 평행한 용량 기술로 유전 상수를 측정하였다.

표준 용융 실리카, CaF_2 , 및 SrF_2 로 데이타로부터 에지 용량을 계산하였다(Subramaian et al., 1989).

Ce=(0.0191n P/t-0.43)p

(여기서 P와 t는 각각 cm로 나타낸 시료의 주변길이와 두께이다).

실제 용량은 알고 있는 시료 용량에서 계산된 에지 용량을 감함으로써 얻어지며, 이로부터 유전 상수를 계산한다.

상기 방법을 사용한 유전 상수 특정치의 정확도는 표준 응용 실리카의 측정치들로부터 결정하였다. 이러한 측정치에서 발견한 값들은, 실리카는 부세이(Bussey) 등의 문헌(IEEE Trans. on Instrumentation and Measurement, Vol. IM-13 : 305-311, 1964)의 3.826±0.011에 비교되는 3.836±0.05, CaF_2 는 앤딘(Andeen) 등의 문헌(J. Appl. Phys. 42 : 2216-2219, 1971)의 6.799±0.0007에 비교되는 6.814±0.07, SrF_2는 앤딘등의 6.4655에 비교되는 6.463±0.09g이다. 따라서, 0.05-1.0cm^2 의 면적을 갖는 시료의 K값측정치의 정확도와 정밀도는 0.5-1.5%이다. 가장 큰 오차는 아마도 시료의 외형의 불규칙함에 관련이 있을 것이다. 휴렛 패커드에 의해 명시된 유전 손실(탄젠트δ)의 오차는 ±0.0016-0.0026이지만, 사실Hp427A 및 HP427A LCR 브리지와 관련된 오차는 ±0.004에 근접한다. 이러한 브리지에 대해 0.002의 수준에서 5-20%의 오차로, 0.0004-0.0005의 수준에서 50-100%의 오차로 도프된 알칼리토금속 불화물의 유전 손실을 측정한다.

B. 열팽창 행동

표준 열역학적 분석(TMA) 기기를 사용하여 충진된 유리 조성물의 열팽창을 측정하였다. 열팽창 계수(TCE) 값은 약 ±0.5ppm/°C까지 · 정확하다. 그 기기는 약 150-270°C에서의 알파에서 베타로의 상전이와 관련된 크고 에리한 팽창에 기인하는 적은 농도의 알파-홍연석 불순물을 검출할 수 있었다. 이것은 X-선분말 회절 분석이 존재를 검출할 수 없는 미소량의 알파-홍연석 불순물의 시료에 특히 유용하다.

[합성 방법]

하기 실시예에서, 본 출원과 동시에 출원된 공계류중인 미합중국 특허 출원 제606,078호에 기재되어 있는 방법으로 시료를 제조하였다. 특히, 화학양론적으로 적절한 양의 MeO 니트레이트 히드레이트 및 알루미늄니트레이트 히드레이트의 용액을 제조하였다. pH를 2.5로 조절하고, 그 용액에 실리카졸(Du Pont Ludox AS-40)을 첨가하고 이어서 pH를 2로 조절하였다. 혼합물을 NH_4OH 용액과 함께 연소 교반 탱크에서 반응시켜 pH 9를 갖는 졸 또는 슬러리를 만들었다. 졸 또는 슬러리를 공기 유입구 온도 320°C 및 배출구 온도 180°C로 30ml/min의 공급 속도로 분무 건조시켜서 약 80m^2/g의 표면적 및 6.9μm의 평균 입경을 갖는 구형 입자를 제조하였다. 생성 입자를 실시예에 기재된 바와 같이 조정하였다.

[단위]

하기 실시예에서, 조성은 특별한 언급이 없는 한 몰%로 기재한다.

[실시예]

[실시예 1-15]

($CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ 계)

상기 방법으로 $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 계로부터 15개의 시료를 제조하였다. 시료드의 조성물은 $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 3상 다이아그램의 SiO_2가 많은 쪽에 놓고, SiO_2 90-98%, Al_2O_3 0-10% 및 CaO 0-5%를 함유하는 조성물을 포함하도록 하였다. 이어서 그 시료들을 1100℃에서 24시간 동안 소성하였다. 이렇게 처리한 후 시료들이 완전히 결정화하지 않으면 건조된 분말의 새로운 시료를 1225°C에서 24시간 동안 가열하였다. 이 재료들의 X-선 패턴에서 관찰된 상을 아래에 기재하였다. 안정화된 홍연석 구조에 대해서는 "β"α-홍연석에 대해서는 "α", 비정질 상에 대해서는 "am", 아노타이트에 내해서는 "an", 및 확언되지 않은 결정질불순물에 대해서는 "?"의 약어를 사용하였다. 괄호에 있는 상은 단지 미량 존

재하는 것이다.

[표 1]

$CaO-AL_2O-SiO_2$계에 형성된 상

실시예	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
CaO(몰%)	0	1.2	1.4	1.9	2.3	2.3	2.4	2.4	4.5	4.6	0.7	1.8	2.3	1.2	1.9
Al_2O_3(몰%)	4.8	1.2	1.4	1.9	4.6	6.8	2.4	3.5	4.5	2.3	3.4	7.3	5.7	4.7	2.1
SiO_2(몰%)	95.2	97.0	97.2	96.2	93.1	90.9	95.2	94.1	91.0	93.0	95.9	90.9	91.9	94.1	96.0
형성된 상	am	β,α	β,(α)	β	β	β,m	β	β	β,m	β,?	β,α	β,(α)	β	β,(?)	β,am

이러한 결과는 X-선 분말 회절 패턴이 고온 홍연석과 거의 동일한 즉, 고온 홍연석의 최대 피크보다 약3% 보다 큰 제기를 갖는 불순물 회절 피크가 없는 재료는 SiO_2 90-98몰% 및 CaO/Al_2O_3=0.2-1.0몰비의 조성을 갖는 것이라는 것을 나타낸다. 가장 순수한 상의 안정화된 홍연석 재료는 다음의 조성을 갖는 것이다 : SiO_2 92-96몰%, CaO/Al_2O_3=0.4-0.7(몰비).

[실시예 16-28]

($Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$계)

상기 방법을 사용하여 $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 3상 다이아그램의 SiO_2가 많은 코너에서 SiO_2 약 85-98몰%, Al_2O_3 0-10몰%, 및 Na_2O 0-10몰%의 조성을 갖는 시료를 합성하였다. 이어서 이 시료들을 1100°C에서 24시간 동안 소성하였다. 이렇게 처리한 후에도 완전히 결정화 되지 않는 시료는 1225°C에서 24시간 동안처리하였다. 이 재료들의 X-선 패턴에서 관찰된 상들을 아래에 기재하였다.

[표 2]

$Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$계에 형성된 상

실시예	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
CaO(몰%)	2.4	4.5	4.9	3.7	5.9	3.0	6.1	0.6	2.3	0.6	1.2	1.9	3.1
Al_2O_3(몰%)	2.4	4.5	8.7	3.7	3.9	6.1	3.0	4.0	3.0	1.5	3.1	3.9	3.8
SiO_2(몰%)	95.2	90.9	87.0	92.6	88.2	90.9	90.9	95.4	94.7	97.9	95.7	93.1	93.1
형성된 상	β,α,am	β,am	am.,(β)	β	am.,β	am.,β	?,α	am.,β	α,β,am.	α	α,am.	α,β,am.	am.,(α)

이러한 결과는 X-선 분말 회절 패턴이 고온 홍연석과 거의 동일한, 즉 고온 홍연석의 최대 피크의 약3%보다 큰 세기를 갖는 불순물 회절 피크가 없는 재료는 SiO_2 89-93몰% 및 Na_2O/Al_{22}=0.5-1.0(몰비)의 조성을 갖는 것이라는 것을 나타낸다. 가장 순수한 상의 안정화된 홍연석 재료는 다음의 조성을 갖는 것이다. : SiO_2 90-92몰% 및 Na_2O/Al_2O_3=0.5-1.0(몰비).

[실시예 29-34]

($SrO-Al_2O_3-SiO_2$계)

상기 방법을 사용하여 $SrQ-Al_2O_3-SiO_2$ 3상 다이아그램의 SiO_2가 많은 코너에서 SiO_2 89-98몰%, Al_2O_3 0-10몰%, SrO 0-5몰%의 조성을 갖는 시료를 합성하였다. 이어서 이 시료들을 1100°C에서 24시간 동안 소성하였다. 이렇게 처리한 후에도 완전히 결정화 되지 않는 시료는 1225°C에서 24시간 동안 처리하였다. 이 재료들의 X-선 패턴에서 관찰된 상들을 아래에 기재하였다.

[표 3]

$SrO-Al_2O_3-SiO$계에 형성된 상

실시예	29	30	31	32	33	34
SrO(몰%)	2.3	2.4	3.0	4.5	1.2	3.7
Al_2O_3(몰%)	4.7	2.4	6.1	4.5	5.9	7.3
SiO_2(몰%)	93.0	95.2	90.9	90.0	93.0	89.0
형성된 상	β,(α)	β,α,?	β,(α)	β,?	α	β,am.

이러한 결과는 X-선 분말 회절 패턴이 고온 홍연석과 거의 동일한 즉 고온 홍연석의 최대 피크의 약 5%보다 큰 세기를 갖는 불순물 회절 피크가 없는 재료는 SiO_2 91-95몰%, CaO/Al_2O_3 =0.3-1(몰비)의 조성을 갖는 것이라는 것을 나타낸다. 실질적으로 순수한 상의 안정화된 홍연석 재료는 상기 합성 방법을 사용한 이 계에서 형성되지 않았다.

[실시예 35-37]

(다른 도판트 이온들의 효과)

본 발명자들은 CaO, SrO 및 Na_2O 외의 알칼리금속 및 알칼리토금속 산화물은 실온에서 실리카의 고온홍연석 상과 동일한 회절 패턴을 갖는 재료를 안정화시키는데에 영향을 미치지 않음을 발견하였다. 이것은 Li_2O를 제외한 알칼리금속 산화물, BeO 및 MgO를 제외한 알칼리토금속 산화물은 정확한 비율의 알루미나 및 실리카와 조합하여 사용되어 안정화된 고온 홍연석을 생성한다는 페로타(Perotta) 등의 선행 기술에 의하면 기대되지 않았던 것이다. 이 시료들을 상기 실시예와 동일한 방법으로 소성하였다.

[표 4]

다른 MeO(또는 Me_2O)-Al_2O_3-SiO_2계에 형성된 상

실시예 35	실시예 36	실시예 37
BaO(몰%) 2.4% 4.5%	K_2O(몰%) 2.4%	K_2O(몰%)
Al_2O_3(몰%) 2.4	Al_2O_3(몰%) 2.4	Al_2O_3(몰%) 4.5
SiO_2(몰%) 95.2 91.0	SiO_2(몰%) 95.2	SiO_2(몰%)
형성된 상 α, ?	형성된 상 α, ?	형성된 상 am.

BaO 함유 시료는 저온 홍연석 및 불순상의 혼합물로 결정화되었다. K_2O 함유 시료는 약간의 불순상을 갖는 주로 저온 홍연석을 형성하거나, 어닐링 처리한 후에는 전혀 결정화하지 않았다.

[실시예 38-41]

(결정화 키네틱스)

조성물이 결정화 키네틱스에 미치는 영향을 연구하기 위하여 실시예 1에 기재된 방법으로 4개의 시료를 더 제조하였다. 본 발명자들은(알루미나에 대한 알칼리 금속 또는 알칼리토금속 산화물의 등몰비에 대해)과량의 알루미나를 함유하는 재료가 상기 화학양론적 조성을 갖는 재료보다 훨씬 빠른 결정화 키덱틱스를 갖는다는 것을 발견하였다. 아래에, 약 2θ=21.6°에서의 안정화된 홍연석의 가장 큰 피크의 X-선 세기(Ic)에서 비정질 백그라운드를 뺀 값 대 동일한 2θ에서의 비정질 백그라운드(Iam)의 X-선 세기의 비율을 1050°C에서 7시간 동안 어닐링된 CaO-Al_2O_3-SiO_2 계에서의 4개 시료에 대해 나타내었다. Ic/Im비는 시료들의 상대 결정화도를 대략적으로 나타낸다.

[표 5]

실시예	38	39	40	41
CaO(몰%)	2.3	2.4	2.3	2.3
Al_2O_3(몰%)	2.4	3.5	4.7	5.7
SiO_2(몰%)	95.2	94.1	93.0	92.0
Ic/Iam	1.4	8.6	>500	20.9

과량의 알루미나를 함유하는 시료들(실시예 39-41)은 확실히 화학양론적 시료(실시예 38)보다 더 빨리 결정화된다. 가장 빠른 결정화 키네틱스는 CaO/Al_2O_3의 몰비가 약 0.5인 시료에서 발견되었다. 결정화 키네틱스에 있어서 조성물과 동일한 일반적경향은, 이들 실시예에서 사용된 온도인 1050°C 상하에서 발견되었다. 과량의 알루미나를 함유하는 조성물에서 안정화된 홍연석 구조를 형성하기 위해서는 주어진 온도에서 더 짧은 결정화 시간을 필요로 하기 때문에, 이들을 합성하는 것은 상기 화학양론적 조성물보다 더 경제적이다.

[실시예 42-45]

(석영 및 안정화된 홍연석을 함유하는 충진된 유리 복합체의 유전 특성의 비교)

미분된 비정질 결정성 유리 입자 및(또는) 비정질 붕소실리케이트 유리 입자 및 실리카 충진제(석영 또는 안정화된 홍연석)을 혼합하여 유전체 조성물을 제조하였다. 적당한 양의 유리 성분을 혼합하고, 그 혼합물을 가열하여 균질한 용융물을 형하고, 생성 유리를 냉각된 롤러를 통해 건식 급냉시킨 다음, 유리 플레이크를 미세 입자로 건식 분쇄함으로써 유리 입자를 제조하였다. 볼밀(ball mill) 내에서 휘발성 비수성 용매중의 결합제/가소제 매트릭스에 유전체 조성물을 분산시켜 주물 용액을 제조하였다. 우살라(Usala)의 미합중국 특허 제4,613,648호에 기재된 유형의 아크릴계 결합제/가소제 메트릭스를 사용하였다. 특히, 결합제는에틸 메타크릴레이트 62.3중량%와 메틸 메타클리레이트 37.1중량%의 3원 공중합체 30중량%, 1,1,1-트리클로로에탄 50중량%, 및 메틸에틸케톤 20중량%로 이루어져 있다. 디옥틸프탈레이트는 가소제이고 결합제/가소제 메트릭스는 결합제와 가소제의 비가 약 4.5대 5의 중량비로 이루어져 있다. 용매는 하기 성분(중량%)을 함유한다.

1,1,1-트리클로로에탄 :70-85 중량 %

염화메틸렌 :2-7 중량 %

메틸에틸케톤 :4-11 중량 %

이소프로판올 :2- 6 중량 %

1,1,2-토리클로로-1,2,2-트리플루오로에탄 :4-10 중량 %

6-10시간 동안 혼합하여 분산시켰다. 그 용액은 60°C에서 실리콘 코팅된 폴리에스테르 펄름 상에 주조하여 테이프로 성형하였다. 주조된 테이프의 두께는 약 4.1 및 10mil으로 다양하게 하였다. 이 시료들을 3000psi의 압력으로 70V에서 20분동안 작동시킨 한정 프레스 다이를 사용하여 8시이트를 함께 적층시켜 기판 모양으로 제조하였다. 1인치×1인치 적층 부품을 공기 중에서 5°C/분의 속도로 미리 가열시키고 450°C에서 1시간 동안 방치하여 유기물 결합제를 제거하였다. 결합제를 연소시킨 후, 900°C에서 60분동안 소성하였다.

붕수실리케이트(미합중국 뉴욕주 코닝 글래스 웍스 CGW 7070), 코디라이트 유리, 및 석영 또는 안정화된 홍연석의 혼합물로부터 유전체 부품을 제조하였다. 실시예 44에서 기재된 조성물은 실리콘에 매치되는 열팽창 계수를 갖도록 고안된 반면, 실시예 42의 것은 알루미나에 매치되는 열팽창 계수를 갖도록 고안되었다. 이러한 조성물의 조성(고체 중량% 기준) 및 조정된 테이프의 유전 특성을 아래에 기재하였다.

[표 6]

실시예	42	43	44	45
CGW 7070(중량%)	50%	50%	30%	30%
코디아라이트 유리(중량%)	25	25	57	57
석영(중량%)	25		13	
홍연석(중량%)(실시예 5번)		25		13
유전상수	4.5	4.8	4.5	4.4
유전손실	0.2%	0.5%	0.3%	0.7%

석영으로 만든 테이프의 유전 특성은 안정화된 홍연석으로 만든 테이프의 유전 특성과 아주 유사하다. 다른 성분 테이프의 알고 있는 유전 특성 및 밀도로부터 계산된 안정화된 홍연석의 유전 상수는 약 4로 평가된다.

[실시예 46-54]

(석영, 화학양론적 홍연석, 또는 비화학양론적 홍연석을 함유하는 충진된 유리 복합체의 미세구조 비교)상기 실시예 42-45의 제조 방법을 사용하여, 여러가지 양의 붕소실리케이트 유리(CGW 7070) 및 석영 또는 화학양론적 안정화된 홍연석(상기 실시예 7의 조성) 또는 비화학적양론적 홍연석(상기 실시예 5의 조성)으로 아홉개의 테이프를 더 제조하였다. 이러한 테이프로 만든 소성된 8층 적층 부품의 미세구조를, 주사 전자 현미경(SEM)용의 소성된 부품의 염마된 단면을 제조함으로써 시험하였다. 이러한 부품의 조성을 아래에 나타내었다.

[표 7]

실시예	46	47	48	49	50	51	52	53	54
CGW 7070(중량%)	60%	60%	60%	50%	50%	50%	40%	40%	40%
석영(중량%)	40			50			40	60%	
화학양론적 홍연석 (실시예7)(중량%)		40			50			50	
비화학양론적 홍연석 (실시예5)(중량%)			40			50			

소결 밀도는 세라믹 전자 패키지에 사용되는 유전 시스템을 위한 중요한 인자이다. 조밀한 미세 구조를 갖는 부품은 절연 특성이 더 우수한 경향이 있고 기계적으로 강하다. 통상,충진 유리 복합체에 실질적으로 사용될 수 있는 충진제 함량은 충진제의 습윤성에 의해 제한한다. 충진제 함량을 증가시키면, 유리가 공정중에 모든 충진제 입자 사이를 흐를 수 없기 때문에 그 부품의 공극률도 증가한다. 그러나, 소성된 테이프의 미세구조의 SEM 사진을 비교하면, 비화학양론적 안정화된 홍연석을 함유하는 부품이 주어진 충진제/유리 비율에 대해 화학양론적 안정화된 홍연석 또는 석영을 함유하는 동일 부품 보다 훨씬 적은 공극률을 가짐을 알 수 있다. 화학양론적 안정화된 홍연석을 함유하는 부품은 석영 함유 부품보다 공극이 약간 적다 충진 유리 복합체의 소성밀도 차이는 비화학양론적 안정화된 홍연석 재료의 습윤성이 석영 또는 화학양론적 안정화된 홍연석보다 우수하기 때문이다.

[실시예 55 및 56]

(화학양론적 및 비화학양론적 안정화된 홍연석의 열팽창 특성의 비교)

상기 화학양론적 재료에 비하여 비화학양론적 안정화된 홍연석의 열팽창 특성 및 상순도가 우수하다는 것을 설명하기 위해 실시예 42-45에 기재된 방법으로 두 개의 테이프를 더 만들었다. 다층 전자 패키지 시스템의 기계적 일체성 및 지료 상용성은 여러 층들 사이에 매치되는 열팽창에 의해 조정하였다. 따라서 유전체 층은 원만한 열팽창성을 가져야 하거나 회로를 제조하는 동안에 이들 층과 알루미나 기판 또는 실리콘칩과 같은 다른 층 사이에 균열 및 박리가 일어나야 하는것이 중요하다. 본 발명자들은 놀랍게도 과량의 알루미나를 함유하는 비화학양론적 안정화된 홍연석의 팽창 특성은 공

지된 화학양론적 조성물의 팽창 특성보다 상당히 더 선형이라는 것을 발견하였다. 이는 아래 나타낸 바와 같이 두 재료로 만든 유리 복합체 테이프의 열팽창을 분석함으로써 설명될 수 있다.

[표 8]

실시예	55	56
CGW 7070(중량%)	50%	60%
[illegible]	25	35
[illegible]	25	
[illegible]		25
TCE(ppm/℃), 25 - 200℃	10.7	4.7
TEC(ppm/℃)	4.6	4.7
[illegible]	6.6	4.7

비화학양론적 안정화된 홍연석으로 만든 테이프는 연구된 25-600℃ 범위 이상에서 변화되지 않은 열팽창계수를 갖는다. 다른 성분의 테이프의 공지된 TCE 및 밀도로부터, 비화학양론적 안정화된 홍연석의 TCE를 측정한 결과 약 10-12ppm/°C였다. 또한, 화학양론적 안정화된 홍연석으로 만든 테이프는 고온에서보다 저온에서 더 높은 TCE를 갖는다. 저온에서 TCE가 더 높은 이유는 아마도 이 시료중에 X-선 회절 분석으로 검출되지 않는 미량의 저온 홍연석이 존재하기 때문일 것이다. 저온 홍연석은 비교적 높은 TCE를 가지며, 저온 홍연석의 정확한 조성 및 열 히스토리에 따라, 약 150-270°C 사이의 다양한 온도에서 고온홍연석으로 상전이한다. 이리한 상전이는 큰 부피 팽창을 수반한다. 열단 저온 홍연석이 모두 고온 홍연석으로 전환되면(약 200°C 이상의 온도에서), 비화학양론적 시료와 화학양론적 시료의 TCE는 본질적으로 동일하다. 따라서 조성물에 과량의 알루미나를 점가하면 공지된 화학양론적 조성물보다 더 적은 알파-홍연석을 함유하는 시료가 생성되어, 전체온도 범위에 걸쳐서 좀더 선형인 열팽창 행동을 갖는 복합체부품이 된다.

[실시예 57-62]

(석영 및 화학적으로 안정화된 홍연석의 용해성 비교)

유리 복합체 응용물을 위한 충진제를 선택할 때 중요하게 고려해야할 점은 소성 조건하에서의 충진제의 안정성이다. 복합체를 소성할 때 용해를 포함한 화학 반응이 일어날 수 있다. 복합 소성은 종종 다층 패키지를 만들어야 하기 때문에, 복합체 계의 특성이 공정 중에 아주 바람직하지 않은 상황으로 변할 수 있다. 본 발명자들은 다층 전자 패키지 제조시에 사용되는 전형적인 온도인 950°C에서, 붕소실리케이트 유리(코닝7070) 존재중의 석영 및 화학적으로 안정화된 홍연석의 상대 안정도를 시험하였다. 볼밀로 혼합한 분말을 프레싱하여 코닝 유리 7070 50중량% 및 석영 또는 화학적으로 안정화된 홍연석 5중량%를 함유하는 펠렛을 만들었다. 이 펠렛을 지정된 시간 동안 950°C에서 조정한 다음, X-선 회절 분석을 위해 분쇄하였다. 이 실험 결과를 표 IX에 요약하였다. 상은 각각 표시한 결정상의 회절 패턴에 나타나 가장 큰 피크의 X-선세기의 순서로 나타내었다. 코닝 7070 유리가 존재하기 때문에. 각 회절 패턴은 중요한 비정질 백그라운드를 갖는다. 괄호 안에 나타낸 상은 단지 미량만 존재하는 것이다.

[표 9]

실시예	57	58	59	60	61	62
CGW 7070(중량%)	50%	50%	50%	50%	50%	50%
석영(중량%)	50		50		50	
비화학양론적 홍연석(실시예5)(중량%)		50		50		50
950℃에서 소성시간(시간)	0.25	0.25	3	2	66	66
존재하는 상	α	β	Q, α	β	α, Q	B, (α)

석영으로 만든 펠렛에 존재하는 상은 소성 시간이 급격하게 변화한다. 확실히, 코닝 7070 유리 존재중에 950°C에서 소성하는 동안에 석영은 서서히 반응하여 알파-홍연석을 형성한다. 석영 중 열부는 유리절상으로 용융될 수도 있지만, 용융량은 X-선 회절 분석으로는 정량적으로 측정할 수 없다. 석영이 [illegible]℃ 에서 실리카의 인규석 상으로 전환되는 것은 보고된 바 있으므로, 석영이 950°C에서 불안정한 것은 놀라운 일이 아니다. 그러나, 반응 생성물이 인규석이 아니라 홍연석인 것은 다소 놀라운 일이다.

화학적으로 안정화된 홍연석을 함유하는 펠렛을 950°C에서 더 소성하면 훨씬 안정하다.950°C에서, 어떠한 다층 패키지를 생성하는 데 필요한 전체 시간보다 더 오랜 시간인 66시간 후, 펠렛들의 X-선 회절 패턴에서의 한 가지 변화는 미량의 저온 홍연석이 나타나는 것이다. 석영은 반응하여 저온 홍연석을 형성하기 때문에, 홍연석은 이러한 소성 조건 하에서 실리카의 안정한 형태이다. 화학적으로 안정화된 홍연석은 석영보다 우수탄 화학적 안정성을 갖기 때문에, 고온(>800°C) 가공 단계를 거치는 유리 복합체 응용물에 더 나은 충진제이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

필수적으로 SiO_2 90-98몰%, Al_2O_3 2-12몰%, 및 금속산화물(MexO) 0.5-8 몰%로 이루어지며, MexO는

Na,Ca,Sr 및 그의 혼합물로부터 선택되며, 조성물 중 Al_2O_3에 대한 MeO의 비는 0.2-0.9인, 실리카의 고온 홍연석과 본질적으로 동일한 X-선 회절 패턴을 갖는 결정질 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, SiO_2를 91-96% 함유하고, Me가 Ca이고, Al_2O_3에 대한 CaO의 비가 0.4-0.7임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, SiO_2를 90-92% 함유하고, Me가 Ca이고, Al_2O_3에 대한 CaO의 비가 0.5-0.8임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, SiO_2를 92-96% 함유하고, Me가 Ca이고, Al_2O_3에 대한 CaO의 비가 0.3-0.8임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 5

휘발성 유기 매질에 분산된 제1항의 조성물의 미분 입자로 이루어진 스크린 인에 가능한 후막 조성.

청구항 6

고체 휘발성 유기 중합체의 매트릭스 중에 분산된 제1항의 조성물의 미분 입자의 필름으로 이루어진 그린 테이프(green tape).