



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0072082  
(43) 공개일자 2008년08월05일

(51) Int. Cl.

*C03C 3/089* (2006.01) *B01J 19/00* (2006.01)  
*B01L 3/00* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7015704

(22) 출원일자 2008년06월27일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2008년06월27일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2006/069107

국제출원일자 2006년11월30일

(87) 국제공개번호 WO 2007/063092

국제공개일자 2007년06월07일

(30) 우선권주장

05292534.4 2005년11월30일

유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인

코닝 인코포레이티드

미국 뉴욕 (우편번호 14831) 코닝 원 리버프론트  
플라자

(72) 발명자

마르퀘스, 개스퍼, 파울로, 조지

프랑스, 폰테이네블루 에프-77300, 륬 세인트 메  
리, 191

모레나, 로버트

미국, 뉴욕 14858, 린드레이, 브라운타운 로드  
10904

해기, 헨리, 에드워

미국, 뉴욕 14870, 페인티드 포스트, 폭스 레인  
웨스트 5

(74) 대리인

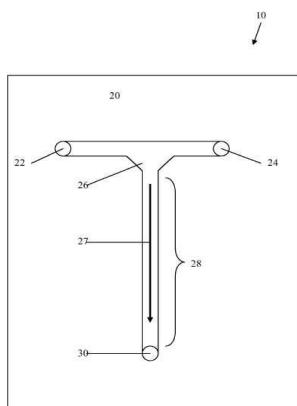
청운특허법인

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 마이크로반응기에 있어서 유리 프럿을 제조하기에 적합한 결정화-내성을 갖는 유리 조성물

**(57) 요 약**

본 발명은 마이크로반응기의 제조에서 사용하기 적합한 유리 프럿을 제조하는데 사용할 수 있는 유리 조성물에 관한 것이다. 완성된 마이크로반응기를 제조하기 위해 최종 소결단계 후에, 상기 유리 조성물은  $30\mu\text{m}$  이하의 표면 결정층을 갖거나, 완전히 전체적으로 비결정질이다. 일반적으로 본 발명의 보로실리케이트 유리는  $\text{B}_2\text{O}_3 = 12\sim 22\text{몰\%}$ ,  $\text{SiO}_2 = 68\sim 80\text{몰\%}$ , 및 하기 (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 3\sim 8\text{몰\%}$  및  $\text{Li}_2\text{O} = 1\sim 8\text{몰\%}$  또는 (b)  $\text{K}_2\text{O} = 0\sim 2\text{몰\%}$  및  $\text{Na}_2\text{O} = 0\sim 2\text{몰\%}$ ( $\text{K}_2\text{O}$  및  $\text{Na}_2\text{O}$  모두가 동시에 0과 같을 수는 없음을 예외로 함) 중 하나로 이루어진 군으로부터 선택되는 추가 성분들을 포함하는 주요 유리 조성물을 갖는다. 하나의 보로실리케이트 유리는  $\text{B}_2\text{O}_3 = 18\sim 22\text{몰\%}$ ,  $\text{SiO}_2 = 75\sim 80\text{몰\%}$ ,  $\text{K}_2\text{O} = 0\sim 2\text{몰\%}$  및  $\text{Na}_2\text{O} = 0\sim 2\text{몰\%}$ ( $\text{K}_2\text{O}$  및  $\text{Na}_2\text{O}$  모두가 동시에 0과 같을 수는 없음을 예외로 함)의 조성물(몰%)을 갖는다.

**대표도** - 도1

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

$B_2O_3 = 12\sim22\text{몰\%}$ ,

$SiO_2 = 68\sim80\text{몰\%}$ , 및

하기 (a) 또는 (b) 중 하나로 이루어진 군으로부터 선택되는 추가 성분들을 포함하는 주요 유리 조성물을 몰%로 포함하며,

(a)  $Al_2O_3 = 3\sim8\text{몰\%}$  및  $Li_2O = 1\sim8\text{몰\%}$

(b)  $K_2O = 0\sim2\text{몰\%}$  및  $Na_2O = 0\sim2\text{몰\%}$ , ( $K_2O$  및  $Na_2O$  모두가 동시에 0과 같을 수는 없음을 예외로 함),

여기서, 상기 유리 조성물은 상기 주요 유리 조성물 및 (a)이고, 상기 조성물은 선택적으로 산화칼슘 1.0~1.4 몲%, 산화지르코늄 0.5±0.1몰%, 불소(F) 1.5몰% 미만, 및 산화나트륨( $Na_2O$ )은 3몰% 미만으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 또는 그 이상의 물질을 더욱 포함할 수 있고;

여기서 소결 후에, 상기 조성물을 갖는 유리 프릿이 30 $\mu\text{m}$  이하의 표면 결정층을 갖거나, 완전히 비결정질인 것을 특징으로 하는 마이크로반응기 유리 프릿을 제조하는데 적합한 보로실리케이트 유리 조성물.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 유리는

(i)  $SiO_2 = 72.6\pm2\text{몰\%}$ ,

$B_2O_3 = 13.4\pm2\text{몰\%}$ ,

$Al_2O_3 = 6.5\pm1\text{몰\%}$ ,

$Li_2O = 6.9\pm1\text{몰\%}$ , 및

$ZrO_2 = 0.5\pm0.25\text{몰\%}$ ; 또는

(ii)  $SiO_2 = 70.2\pm2\text{몰\%}$ ,

$B_2O_3 = 20.4\pm2\text{몰\%}$ ,

$Al_2O_3 = 3.4\pm1\text{몰\%}$ ,

$Li_2O = 1.4\pm0.8\text{몰\%}$ ,

$Na_2O = 2.3\pm0.5\text{몰\%}$ ,

$CaO = 1.1\pm0.5\text{몰\%}$ , 및

$F = 1.1\pm0.5\text{몰\%}$ ;를 포함하고,

여기서 각 경우의 소결 후에 상기 유리 프릿이 완전히 비결정질인 것을 특징으로 하는 유리 조성물.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 유리는

$SiO_2 = 78.1\pm2\text{몰\%}$ ,

$B_2O_3 = 20.4\pm2\text{몰\%}$ , 및

$K_2O = 1.6 \pm 0.8$  몰%를 포함하고,

여기서 소결 후에 상기 유리 프릿이 완전히  $10\mu m$  이하의 표면 결정층을 갖는 것을 특징으로 하는 유리 조성물.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 유리는

$SiO_2 = 78.0 \pm 0.5$  몰%,

$B_2O_3 = 20.4 \pm 0.5$  몰%,

$K_2O = 0 \sim 1.2 \pm 0.2$  몰%, 및

$Na_2O = 0.4 \sim 1.2 \pm 0.2$  몰%를 포함하는 것을 특징으로 하는 유리 조성물.

#### 청구항 5

제4항에 있어서, 상기 유리는

(i)  $SiO_2 = 78.0 \pm 0.5$  몰%,

$B_2O_3 = 20.4 \pm 0.5$  몰%,

$K_2O = 0.4 \pm 0.2$  몰%, 및

$Na_2O = 1.2 \pm 0.2$  몰%; 또는

(ii)  $SiO_2 = 78.0 \pm 0.5$  몰%,

$B_2O_3 = 20.4 \pm 0.5$  몰%,

$K_2O = 0$  몰%, 및

$Na_2O = 1.0 \pm 0.2$  몰%를 포함하는 것을 특징으로 하는 유리 조성물.

#### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유리는  $825^\circ C$  이하의 연화점을 갖는 것을 특징으로 하는 유리 조성물.

#### 청구항 7

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유리는  $800^\circ C$  이하의 연화점을 갖는 것을 특징으로 하는 유리 조성물.

#### 청구항 8

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유리는  $780^\circ C$  이하의 연화점을 갖는 것을 특징으로 하는 유리 조성물.

#### 청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유리는  $25 \sim 40 \times 10^{-7} / ^\circ C$  의 CTE를 갖는 것을 특징으로 하는 유리 조성물.

#### 청구항 10

제4항 또는 제5항에 있어서, 상기 유리는  $25 \sim 35 \times 10^{-7} / ^\circ C$  의 CTE를 갖는 것을 특징으로 하는 유리 조성물.

**청구항 11**

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 소결된 유리 프릿내에서 기판을 갖는 상기 프릿의 부정합 값은  $-20\text{ppm}$  미만인 것을 특징으로 하는 유리 조성물.

**청구항 12**

$\text{B}_2\text{O}_3 = 18\sim22\text{몰\%}$ ,  $\text{SiO}_2 = 75\sim80\text{몰\%}$ ,  $\text{K}_2\text{O} = 0\sim2\text{몰\%}$  및  $\text{Na}_2\text{O} = 0\sim2\text{몰\%}$ ( $\text{K}_2\text{O}$  및  $\text{Na}_2\text{O}$  모두가 동시에 0과 같을 수는 없음을 예외로 함)의 조성물(몰%)을 갖는 것을 특징으로 하는 보로실리케이트 유리 프릿.

**청구항 13**

제12항에 있어서, 상기 유리 프릿은  $800^\circ\text{C}$  미만의 연화점을 갖는 것을 특징으로 하는 보로실리케이트 유리 프릿.

**청구항 14**

제12항 또는 제13항에 있어서, 상기 유리 프릿은  $25 \sim 35 \times 10^{-7}/\text{^\circ C}$ 의 CTE를 갖는 것을 특징으로 하는 보로실리케이트 유리 프릿.

**청구항 15**

제12항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 소결 후에 상기 소결된 유리 프릿은  $10\mu\text{m}$  이하의 결정층을 갖는 것을 특징으로 하는 보로실리케이트 유리 프릿.

**청구항 16**

제12항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유리 프릿은  $\text{SiO}_2 = 78.0 \pm 0.5\text{몰\%}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3 = 20.4 \pm 0.5\text{몰\%}$ ,  $\text{K}_2\text{O} = 0\sim1.2 \pm 0.2\text{몰\%}$  및  $\text{Na}_2\text{O} = 0.4\sim1.2 \pm 0.2\text{몰\%}$ 을 포함하는 것을 특징으로 하는 보로실리케이트 유리 프릿.

**청구항 17**

제12항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유리 프릿은 (a), (b) 및 (c)로 이루어진 군으로부터 선택되는 충진재를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 보로실리케이트 유리 프릿:

(a)  $-10 \times 10^{-7}/\text{^\circ C}$ 의 고유 CTE를 갖는  $\beta$ -유크립타이트, 리티아-알루미노-실리케이트 조성물;

(b) Li의 일부를 부분적으로 치환하는 Zn 및/또는 Mg를 가지며,  $0 \times 10^{-7}/\text{^\circ C}$ 의 고유 CTE를 갖는 스터프된  $\beta$ -석영, 리티아-알루미노-실리케이트 조성물; 및

(c) Li의 일부를 부분적으로 치환하는 Zn 및/또는 Mg를 가지며,  $+10 \times 10^{-7}/\text{^\circ C}$ 의 고유 CTE를 갖는  $\beta$ -스포데멘, 리티아-알루미노-실리케이트 조성물.

**청구항 18**

제12항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 기판을 갖는 상기 프릿의 부정합 값은  $-20\text{ppm}$  미만인 것을 특징으로 하는 보로실리케이트 유리 프릿.

**명세서****기술분야**

&lt;1&gt;

본 발명은 마이크로-몰딩 기술(micro-molding technology)을 이용하는 유리 마이크로반응기를 제조하는데 적합한 결정화-없는 유리 프릿(crystallization-free glass frits), 및 상기 프릿을 제조하는데 사용되는 유리 조성물; 및 특히 열쇼크(thermal shock)에 대한 내성(resistance)을 나타내고 우수한 화학적 내구성(chemical durability)을 나타내는 유리 프릿에 관한 것이다.

## 배경 기술

&lt;2&gt;

경제력, 환경의 관점, 폐기처리 규약 및 다른 요소들의 결과로서, 열 공정 및 화학적 공정 엔지니어링의 분야에서, 모델링 연구분야 및 화학 반응을 포함하는 연구 및 발전에 있어서 마이크로반응기가 관심의 대상이 되고 있다. 또한, 마이크로반응기는 제약적 및 생물학적 연구, 개발 및 분석에 적용되고 있다. 마이크로반응기는 전자에서는 수십 밀리리터부터 리터, 및 후자에서는 100리터까지, 또는 그 이상까지의 크기 변화된 초기 연구소 "벤치 탑(bench top)" 또는 파일럿 플랜트 규모와 대조적으로, 기체 또는 액체의 화학반응이 낮은 밀리리터 규모(5 ~10ml)에서 실시될 수 있는 장치이다. 상기 마이크로반응기는 일반적으로 반응 성분들을 함께 작은 반응기 채널에 투입하는 연속 흐름 반응기이다. 도 1은 가장 간단한 설계인, "T-형태의" 마이크로반응기(10)의 상부 단면도이다. 이 설계의 통상적인 반응기에서, T-형태는 선택된 깊이(예를 들어, 50μm 깊이×100μm 폭)까지 플레이트(20)를 에칭시키고, 이 에칭된 플레이트는 에칭된 부분이 밀봉된 채널을 형성하도록 또 다른 플레이트(도 2에서 14)로 덮는다. 유체(기체 또는 액체)가 침가될 수 있고 반응기로부터 제거되도록 상기 커버 플레이트는 개구부(도 1에서 3부분)를 갖는다. 개구부(22)를 통과하는 제1 반응물을 함유하는 제1 유체 및 개구부(24)를 통과하는 제2 반응물을 함유하는 제2 유체를 펌핑하여 반응을 실시한다. 상기 유체들이 혼합되기 시작되는 T-의 수직부분(28)의 상부위치(26)에서 만나서 T의 수직부분(28)의 밑으로 진행(굵은 화살표로 표시)되면서 반응되도록 상기 유체들이 동일한 속도로 펌핑된다. 상기 반응 제품은 개구부(30)에서 제거된다. 도 2는 에칭된 플레이트(20), 상부 플레이트(14), 개구부(22, 24 및 30) 및 반응기에서 밝은 회색으로 도시된 유체를 도시하는 단면도이다. 점선(16)은 플레이트(14 및 20)의 접합부를 도시한다.

&lt;3&gt;

도 1에서 도시된 간단한 설계는 어떤 이유에 있어서는 만족할지라도, 다른 그 이상의 복잡한 설계가 요구된다. 예를 들어, 베플(baffles) 혼합부; 반응기의 시작부에서 말단까지 유체 이동과 같이 반응물의 추가적 침가를 위한 개구부; 이들의 관련 연결부를 갖는 가열 및/또는 냉각 요소들을 위한 공간; 열전대 및 그들의 연결부; 및 마이크로반응기내에 실시되는 반응을 수행, 조절 또는 모니터에 요구되는 부품들을 추가하는 것이 바람직하다. 매우 복잡해질 수 있는 반응기의 설계 때문에, 에칭 기술이 마이크로반응기의 부품들을 제조하는데 사용된다면, 반응기 자체의 제조가 복잡해지고 비싸지는 것을 의미한다. 또한, 금속, 실리콘 및 특정 고분자들과 같은 물질이 마이크로반응기를 제조하는데 사용되는 동안, 이를 물질들은 고온에서 화학적 반응 및/또는 부식성 반응물을 사용하는 등 적합하지 않다. 전술한 문제들의 결과로서, 마이크로반응기를 제조하기 위한 간단화된 방법들이 바람직하고, 그들의 높은 열적 안정성 및 화학적 내구성 및/또는 거의 대부분의 화학제품 및 용매의 불활성 때문에, 유리 또는 세라믹 물질로 제조되는 상기 반응기가 더욱 바람직하다.

&lt;4&gt;

전술한 문제들의 결과로서, "프릿(frit)", 특히 유리 프릿을 이용하여 마이크로반응기를 제조하는 방법이 개발되어 왔다. 프릿은 예를 들어 마이크로반응기의 특징 및/또는 요소들을 포함하는 구조체를 형성하기 위해 소결하는 분말화된 유리이다. 마이크로반응기를 제조하기 위해, 상기 프릿은 두 기판층 사이에 통상적으로 샌드위치되고, 상기 기판들은 반응물을 투입하거나 배출시키기 위한 개구부, 히터를 위한 조절납, 및 전술한 부품들 중 일부의 다른 부품들과 같은 일부 마이크로반응기의 부품들을 그 자체로 포함한다. 상기 최종적인 "샌드위치된" 마이크로반응기는 반응물 및/또는 용매가 새어나오지 못하도록 "액밀(fluid tight)"이어야 한다. 통상적으로 U.S.특허출원 공개번호 제2004/0152580호A1(코닝인코포레이티드사로 양도)에는 보로실리케이트 유리 조성물 및 전술한 마이크로반응기와 같은 마이크로유체 장치를 제조하기 위한 이의 용도가 기재되어 있다. 상기 U.S.특허 출원 공개번호 제2004/0152580호A1에 언급된 바와 같이, PYREX® 유리 프릿이 갖는 문제는 700~800°C의 온도범위에서 소결되는 동안 실투화를 견디지만, 높은 열팽창계수를 갖는 결정의 형성과 대량적으로 200°C에서 크리스토발라이트 결정(cristobalite crystal)들의 상전이(phase transformation)와 연관되는 부피변화로 인해 기계적 강도가 낮아지게 된다. 이것은 소결후 냉각시에 프릿의 크래킹(frit cracking)을 유도하게 된다. 결과로서, U.S.특허출원 공개번호 제2004/0152580호A1의 발명자들은 보로실리케이트 유리 조성물에 알루미나를 첨가할 것을 제안하였다. 알루미나의 첨가는 프릿의 소결성이 프릿의 유동성을 감소시키기 때문이다. U.S.특허출원 공개 번호 제2004/0152580호A1에서 설명된 물질들이 향상된 프릿 물질들을 초래하는 반면, 마이크로반응기에 사용될 수 있는 프릿 조성물 및 프릿의 제조방법에는 그 이상의 향상이 요구된다. 본 발명은 마이크로반응기에 사용될 수 있는 유리 프릿을 제조하는데 사용될 수 있는 향상된 조성물 및 상기 프릿의 제조방법에 관한 것이다.

&lt;5&gt;

## 발명의 요약

&lt;6&gt;

본 발명은 마이크로반응기용 유리 프릿을 제조하는데 있어서 적합한, 낮은 연화점(softening), 낮은 CTE, 높은 산 및 알카리 화학적 내성, 및 높은 결정성 내성을 갖는 유리 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 유리는 (a) 산화리튬과 산화알루미늄 또는 (b) 산화나트륨 또는 산화칼륨 중 하나를 포함하는 보로실리케이트 유리이다. 본

발명의 유리는 벌크 유리(bulk glass)를 이용하여 설명되는 HTS 방법에 의해 측정된 바와 같이,  $30\mu\text{m}$  미만, 바람직하게는  $20\mu\text{m}$  미만, 가장 바람직하게는  $10\mu\text{m}$  이하의 결정화된 깊이의 층을 갖는다. 본 발명을 실시하는데 사용된 기판은  $25\sim40\times10^{-7}/\text{^\circ C}$ 의 열팽창계수, 바람직하게는  $30\sim40\times10^{-7}/\text{^\circ C}$ 의 열팽창계수를 갖는다.

<7> 본 발명은

<8>  $\text{B}_2\text{O}_3 = 12\sim22\text{몰\%}$ ,

<9>  $\text{SiO}_2 = 68\sim80\text{몰\%}$ , 및

<10> 하기 (a) 또는 (b) 중 하나로 이루어진 군으로부터 선택되는 추가 성분들을 포함하는 주요 유리 조성물을 몰%로 포함하는 보로실리케이트 유리 및 유리 프릿에 관한 것이다.

<11> (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 3\sim8\text{몰\%}$  및  $\text{Li}_2\text{O} = 1\sim8\text{몰\%}$ , 또는

<12> (b)  $\text{K}_2\text{O} = 0\sim2\text{몰\%}$  및  $\text{Na}_2\text{O} = 0\sim2\text{몰\%}$ , ( $\text{K}_2\text{O}$  및  $\text{Na}_2\text{O}$  모두가 동시에 0과 같을 수는 없음을 예외로 함).

<13> 또한, 상기 주요 유리 조성물(base composition) 및 (a)의 조합에, 선택적으로 산화칼슘( $\text{CaO}$ )  $1.0\sim1.4\text{몰\%}$ , 산화지르코늄( $\text{ZrO}_2$ )  $0.5\pm0.1\text{몰\%}$ , 불소(F)  $1.5\text{몰\%}$  미만, 및 산화나트륨( $\text{Na}_2\text{O}$ )은  $3\text{몰\%}$  미만으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 또는 그 이상의 물질을 더욱 첨가할 수 있다.

<14> 또한, 본 발명은  $\text{B}_2\text{O}_3 = 18\sim22\text{몰\%}$ ,  $\text{SiO}_2 = 75\sim80\text{몰\%}$ ,  $\text{K}_2\text{O} = 0\sim2\text{몰\%}$  및  $\text{Na}_2\text{O} = 0\sim2\text{몰\%}$ ( $\text{K}_2\text{O}$  및  $\text{Na}_2\text{O}$  모두가 동시에 0과 같을 수는 없음을 예외로 함)의 조성물(몰%)을 갖는 보로실리케이트 유리 및 유리 프릿에 관한 것이다.

<15> 또한, 추가적으로 본 발명은 하기 조성을 갖는 유리 및 이로부터 제조된 유리 프릿에 관한 것이다:

<16> 1.  $\text{SiO}_2 = 72.6\pm0.5\text{몰\%}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3 = 13.4\pm0.5\text{몰\%}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 6.5\pm0.4\text{몰\%}$ ,  $\text{Li}_2\text{O} = 6.9\pm0.4\text{몰\%}$ , 및  $\text{ZrO}_2 = 0.5\pm0.1\text{몰\%}$ .

<17> 2.  $\text{SiO}_2 = 70.2\pm0.5\text{몰\%}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3 = 20.4\pm0.5\text{몰\%}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.4\pm0.4\text{몰\%}$ ,  $\text{Li}_2\text{O} = 1.4\pm0.2\text{몰\%}$ ,  $\text{Na}_2\text{O} = 2.3\pm0.2\text{몰\%}$ ,  $\text{CaO} = 1.1\pm0.2\text{몰\%}$ , 및 F =  $1.1\pm0.2\text{몰\%}$ .

<18> 3.  $\text{SiO}_2 = 78.1\pm0.5\text{몰\%}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3 = 20.4\pm0.5\text{몰\%}$ ,  $\text{K}_2\text{O} = 1.5\pm0.2\text{몰\%}$ .

<19> 4.  $\text{SiO}_2 = 78.0\pm0.5\text{몰\%}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3 = 20.4\pm0.5\text{몰\%}$ ,  $\text{K}_2\text{O} = 0\sim1.0\pm0.2\text{몰\%}$ , 및  $\text{Na}_2\text{O} = 0.8\sim1.6\pm0.2\text{몰\%}$ .

<20> 5.  $\text{SiO}_2 = 78.0\pm0.5\text{몰\%}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3 = 20.4\pm0.5\text{몰\%}$ ,  $\text{K}_2\text{O} = 0.4\pm0.2\text{몰\%}$ , 및  $\text{Na}_2\text{O} = 1.2\pm0.2\text{몰\%}$ ; 및

<21> 6.  $\text{SiO}_2 = 78.0\pm0.5\text{몰\%}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3 = 20.4\pm0.5\text{몰\%}$ ,  $\text{K}_2\text{O} = 0\text{몰\%}$ , 및  $\text{Na}_2\text{O} = 1.6\pm0.2\text{몰\%}$ .

<22> 프릿 용도에 적합한 본 발명에 따른 유리 조성물은, 벌크 유리(bulk glass)를 이용하여 설명되는 HTS 방법에 의해 측정된 바와 같이, 프릿 바(frit bar)에서 소결된 후에 측정된 결정화된 깊이의 층이  $30\mu\text{m}$  미만, 바람직하게는  $20\mu\text{m}$  미만, 가장 바람직하게는  $10\mu\text{m}$  이하이다. 또한, 상기 유리 조성물은  $825^\circ\text{C}$  미만, 더욱 바람직하게는  $800^\circ\text{C}$  미만의 연화점을 갖고,  $35\times10^{-7}/\text{^\circ C}$ 보다 작은 열팽창계수를 갖는다.

### 발명의 상세한 설명

<37> 마이크로반응기의 제조를 위한 공정은 기판 상에서 유리 프릿 구조체의 마이크로-몰딩에 기초되고, 이어 적절한 커버층의 물질로 상기 프릿을 커버링하는 것이 기초될 수 있다. 이러한 공정은 플라즈마 디스플레이 유닛(plasma display unit)에 이용하기 위한 배리어 립 구조체(barrier rib structures)를 형성하기 위해 실질적으로 사용가능한 성형된 유리 구조체를 제조하는데 사용되는 미국 특허 제5,853,446호(이하, '446 특허)에 언급된 마이크로-몰딩 기술에 기초한다.

<38> '446 특허의 도 2는 기판에 결합(부착)된 프릿을 도시하고 있다. 마이크로반응기를 제조하기 위해, 두 기판들(제1 또는 저부(bottom) 및 제2 또는 상부(top) 기판)이 사용되고 본 출원의 도 4에 도시된 바와 같이 이들 사이에 프릿이 샌드위치된다.

- <39> 마이크로반응기를 제조하는 하나의 공정에서 프릿 구조체를 견고하게 하기 위해 두 소성 단계를 이용한다. 첫 번째 소성 단계 또는 열처리, "예비소결(pre-sintering)" 단계는 프릿 유리 조성물의 초기 치밀화를 확보하기 위해 25~40분의 시간동안 그리고, 프릿 점도가 대략적으로  $1 \times 10^{10}$  포이즈이도록 온도에서 실시된다. 이 첫 번째 열처리는 모든 다른 공정 또는 기계작업(예를 들어, 다이싱(dicing), 드릴링(drilling), 연마(polishing), 에칭(etching) 또는 다른 공정 단계들) 이전에 기판에 프릿 층의 충분한 부착을 제공하기 위해, 그리고 충분한 프릿 구조체의 강도를 달성하는데 요구된다. 일단 추가 공정의 단계들이 완결되고 나서, 두 번째 소성 또는 열처리 단계(소위, 소결 또는 경화 사이클)는 프릿 구조체들의 완전한 치밀화를 완성하고 가스 밀봉을 달성하기 위해, 상기 쌓인 층들과 프릿 그리고 기판들을 함께 밀봉하기 위해 요구된다. 이러한 최종 경화는 20~45분 동안 대략적으로  $1 \times 10^7$  포이즈의 프릿 점도를 만든다.
- <40> 도 3에서, 매우 일반적인 방법으로, 마이크로반응기를 제조하는 몰딩 공정을 도시하였는데, 이 경우에 마이크로 반응기는 복합의 멀티층 설계를 갖는다. 상자(100)는 마스크 설계(mask design)를 나타내고, 실리콘과 같은 물질 중에서 생산몰드(120)를 제조하는데 사용되는 마스터 몰드의 제조를 나타낸다. 적합한 기판(110)이 선택되고 프릿 조성물(112)이 상기 기판(110)상에 놓인다. 그 후 상기 몰드(120)는 기판(110)상에서 조성물(114)에 적용되어 (126)으로 지시된 프릿 설계(frit design)를 형성하고; 몰드의 제거후에 전술한 바와 같이 상기 조성물이 예비-소결된다. 상부 기판(128)은 (126)으로 표시된 프릿/기판 조합에 놓이고, (140)으로 지시되어 있는 바와 같이 적합한 개구들이 드릴된다. 상기 프릿들의 몇몇 층들은 결합되고 함께 경화되어 완성된 마이크로반응기(130)를 형성한다. 도 4는 도 1에서 도시된 T-형태의 마이크로반응기와 같은 매우 간단한 마이크로반응기를 나타낸다. 마이크로반응기(200)는 저부 기판(210), (230)으로 도시되고 내부에 반응기 설계로 몰드된 프릿(220) 및 유체의 입출입을 위한 개구부(250)를 갖는 상부 기판(240)으로 구성된다. 상기 기판의 유리는 통상적으로 코닝 7740, 1737, 7761 및 이글 2000 유리와 같은, 보로실리케이트 및 보로알루미노실리케이트 유리이며, 이들 모두는 상업적으로 유용하다.
- <41> 통상적으로 코닝 인코포레이티드에 의해 출원되고, 2004년 8월 5일에 공개된 미국특허출원 공개 제2004/0152580 호에는 다형체 실리카 결정화에 내성을 갖고 마이크로반응기 공정에 잘맞는 보로실리케이트 프릿이 설명되어 있다. 그러나, 이들 프릿은 전술한 두 단계의 소성 공정후에, 부분적으로 결정화되었다(대략적으로 5~10%의 스터프된 베타 석영 결정). 본 발명은 '580 공보에서 설명된 프릿 조성물보다 결정화에 높은 내성을 갖지만, '580 공보에 보고된 유리와 유사한 점도를 가지며 일치되는 열팽창계수를 갖는 향상된 보로실리케이트 프릿에 관한 것이다. 본 발명의 프릿은 프릿 바(frit bar) 상에서 소결 후에 측정되고, 벌크 유리를 이용하여 본원에서 설명된 HTS 방법에 의해 측정된,  $30\mu\text{m}$  미만, 바람직하게는  $20\mu\text{m}$  미만 및 가장 바람직하게는  $10\mu\text{m}$  이하의 결정화된 깊이 층을 갖는 유리 조성물로부터 제조된다.
- <42> 본 발명에 따라서, 마이크로반응기를 제조하는데 있어서, 유리 기판은 낮은 열팽창계수, 25 내지  $40 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 의 열팽창계수, 바람직하게는 30 내지  $40 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 의 열팽창계수를 갖는 유리로 제조되는 것이 바람직하다. 따라서, 본 발명에 따라서, 상기 프릿을 제조하는데 사용되는 물질은 낮은 열팽창계수의 물질로 제조될 수 있으며; 또한 소성 동안 기판 1737 또는 이글 2000의 변형(크레이핑(creping))을 막기 위해,  $850^\circ\text{C}$ 를 초과하지 않는 연화점 to 가져야 하고, 바람직하게는  $800^\circ\text{C}$  미만인 연화점을 가져야 하고; 완전한 조밀성 및 양호한 강도를 확보하기 위해 높은 결정화 내성을 가져야 하고; 산과 알카리에 (더욱 높거나 나은) 높은 화학적 내성을 가져야 한다. 본 발명에 따른 프릿 조성물들은 이들 임계점들을 만족시킨다.
- <43> 본 발명의 보로실리케이트 유리 프릿은,
- <44>  $\text{B}_2\text{O}_3 = 12 \sim 22\text{몰\%}$ ,
- <45>  $\text{SiO}_2 = 68 \sim 80\text{몰\%}$ , 및
- <46> 하기 (a) 또는 (b) 중 하나로 이루어진 군으로부터 선택되는 추가 성분들을 포함하는 주요 유리 조성물을 몰%로 포함한다.
- <47> (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 3 \sim 8\text{몰\%}$  및  $\text{Li}_2\text{O} = 1 \sim 8\text{몰\%}$ , 또는
- <48> (b)  $\text{K}_2\text{O} = 0 \sim 2\text{몰\%}$  및  $\text{Na}_2\text{O} = 0 \sim 2\text{몰\%}$ , ( $\text{K}_2\text{O}$  및  $\text{Na}_2\text{O}$  모두가 동시에 0과 같을 수는 없음을 예외로 함).
- <49> 또한, 산화칼슘( $\text{CaO}$ )  $1.0 \sim 1.4\text{몰\%}$ , 산화지르코늄( $\text{ZrO}_2$ )  $0.5 \pm 0.1\text{몰\%}$ , 불소(F)  $1.5\text{몰\%}$  미만, 및 산화나트륨

(Na<sub>2</sub>O)은 3몰% 미만으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 또는 그 이상의 물질을 상기 주요 유리 조성물(base composition) 및 (a)의 유리에 더욱 첨가할 수 있다(따라서 다른 성분들의 양은 조절된다).

<50> 또한, 본 발명의 보로실리케이트 유리 및 유리 프릿은 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 18~22몰%, SiO<sub>2</sub> = 75~80몰%, K<sub>2</sub>O = 0~2몰% 및 Na<sub>2</sub>O = 0~2몰%(K<sub>2</sub>O 및 Na<sub>2</sub>O 모두가 동시에 0과 같을 수는 없음을 예외로 함)의 조성물(몰%)을 가질 수 있다.

<51> 또한, 당업자들에게 공지인, 1737 기판 및 유사한 기판에 있어서 바람직한 유리 조성물의 예들은 하기 1, 2, 3이다.

<52> 1. SiO<sub>2</sub> = 72.6±0.5몰%, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 13.4±0.5몰%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 6.5±0.4몰%, Li<sub>2</sub>O = 6.9±0.4몰%, 및 ZrO<sub>2</sub> = 0.5±0.1몰%.

<53> 2. SiO<sub>2</sub> = 70.2±0.5몰%, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 20.4±0.5몰%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 3.4±0.4몰%, Li<sub>2</sub>O = 1.4±0.2몰%, Na<sub>2</sub>O = 2.3±0.2몰%, CaO = 1.1±0.2몰%, 및 F = 1.1±0.2몰%.

<54> 3. SiO<sub>2</sub> = 78.1±0.5몰%, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 20.4±0.5몰%, K<sub>2</sub>O = 1.5±0.2몰%.

<55> 더욱이, 프릿에 적합한 유리 조성물들은 벌크 유리를 이용하여 본원에서 설명된 HTS 방법에 의해 측정된, 30μm 미만, 바람직하게는 20μm 미만 및 가장 바람직하게는 10μm 이하의 결정화된 깊이 층을 갖는다.

<56> 이글 2000 기판, 및 당업자에게 공지인 유사한 기판들에 있어서 바람직한 유리 조성물은 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 18~22몰%, SiO<sub>2</sub> = 75~80몰%, K<sub>2</sub>O = 0~2몰% 및 Na<sub>2</sub>O = 0~2몰%(K<sub>2</sub>O 및 Na<sub>2</sub>O 모두가 동시에 0과 같을 수는 없음을 예외로 함)의 조성물(몰%)을 갖는다. 바람직한 조성물은:

<57> 4. SiO<sub>2</sub> = 78.0±0.5몰%, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 20.4±0.5몰%, K<sub>2</sub>O = 0~1.0±0.2몰%, 및 Na<sub>2</sub>O = 0.8~1.6±0.2몰%이다.

<58> 특히 바람직한 조성물들은:

<59> 5. SiO<sub>2</sub> = 78.0±0.5몰%, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 20.4±0.5몰%, K<sub>2</sub>O = 0.4±0.2몰%, 및 Na<sub>2</sub>O = 1.2±0.2몰%; 및

<60> 6. SiO<sub>2</sub> = 78.0±0.5몰%, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 20.4±0.5몰%, K<sub>2</sub>O = 0몰%, 및 Na<sub>2</sub>O = 1.6±0.2몰%이다.

<61> 프릿 용도에 적합한 본 발명에 따른 유리 조성물은, 벌크 유리(bulk glass)를 이용하여 설명되는 HTS 방법에 의해 측정된 바와 같이, 프릿 바(frit bar)에서 소결된 후에 측정된 결정화된 깊이의 층이 30μm 미만, 바람직하게는 20μm 미만, 가장 바람직하게는 10μm 이하이다. 또한, 상기 유리 조성물은 825°C 미만, 더욱 바람직하게는 800°C 미만의 연화점을 갖고,  $35 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 보다 작은 열팽창계수를 갖는다.

<62> 프릿에 적합한 상기 유리 조성물은 열처리후에 30μm 미만, 바람직하게는 20μm 미만 및 가장 바람직하게는 10μm 이하의 결정화된 깊이 층을 갖는다.

<63> 본 발명에서 설명된 보로실리케이트 유리 분말들은 석영, 무수 산화붕소, 붕산, 하소된 알루미나, 알카리 카보네이트 및 선택적으로 알카라인-토 카보네이트로부터 제조되었다. 혼합 후에, 상기 유리화 가능한 혼합물이 백금-로듐 도가니에서 6시간 동안 1650°C에서 유도로(induction furnace)내에서 용해되었다. 그후, 상기 용해된 유리는 물속에 넣어 식히고 알루미나 볼 밀(alumina ball mill)을 이용하여 건조 조건하에서 밀링되었다. 그 후, 상기 볼-밀된 분말은 체에 거르고(<63μm까지), 선택된 기판, 예를 들어 코닝 1737 또는 이글 2000상에서 평편층을 몰당하여 왁스 물질(예를 들어, MX4462)와 혼합된 체결러진 분말로부터 페이스트상의 샘플들이 제조되었다. 그 후, 전술한 두 단계의 공정에 따라 상기 샘플을 가열(예비소결 및 소결)하였다.

<64> 샘플에 존재하는 결정화된 상들은 모두 x-ray 회절(XRD) 및 스캐닝 일렉트론 마이크로스코프("SEM") 분석에 의해 정량되고 분석되었다. SEM 관찰은 잔류 유리 사이에서 결정의 치수, 형태 및 위치를 알려주었지만, XRD는 특성을 규정하고 결정화 상의 양을 결정할 수 있다. 또한, 본원에서는 특정 시험인 "HTS"가 사용되어, 유리의 연화점 온도에서 48시간 동안 유리의 연마된 부분(예를 들어, 앞 단락에서 설명된 도가니 용해물에서 얻어진 벌크 유리, 또는 큰 보울(boule)로부터 코어되고(cored)/소우된(sawed) 벌크 유리)을 열처리함으로써 "벌크" 유리의 결정화 내성을 평가하는데 사용되었다(본원에서 설명된 유리에 있어서  $10^7$  내지  $10^8$  포이즈의 점도에 통상적으로 상응함). 결정화의 정도는 결정화된 층의 두께 및 결정의 크기를 측정하여 서로 각각 대조되었다. HTS 값이 낮아질수록 유리의 결정화 내성이 더욱 커진다. 30μm 이하의 HTS 값들이 바람직하고, 특히 20μm 미만의 값들이 더

옥 바람직하다. 대략적으로  $10\mu\text{m}$  이하의 HTS 값을 갖는 유리는 두 단계의 소성 공정 후 분말의 형태로 사용될 때 전체적으로 무정형이 될 것이다. HTS 테스트에 있어서 사용된 유리 조각의 연마는 산화세륨을 이용하여 실시되었고, 공지의 기술인 표준 유리 연마 방법, 예를 들어 *Handbook of Ceramic Grinding and Polishing*, eds. I.M. Marinescu et al. (Park Ridge, NJ USA, Noyes Publication 2000), pp. 374~389에서 설명되거나 참조된 방법을 이용하여 실시되었다.

<65> 상기 프릿의 열팽창은 열적 기계적 분석("TMA") 또는 팽창기에 의해 측정되었다. 본 발명에 따른 유리는 벌크 유리로 측정된,  $25\sim40\times10^{-7}/\text{^\circ C}$ 의 열팽창계수를 갖는다. 사용 동안 발생되는 인장 스트레스(tensile stress)를 피하기 위해, 그리고 반응기가 파열되는 것을 피하기 위해 상기 CTE 값은 기판 유리의 값보다 작아야 한다. 본 발명의 유리는 또한  $800^\circ\text{C}$  미만의 연화점을 갖는다. 일반적인 법칙에서, 프릿 유리의 연화점은 기판의 연화점 미만이어야 한다. 따라서, 기판 유리가 변화된다면 유리 조성물의 일부 조정이 필요하다. 밀봉 스트레스는 폴리메트릭 기술(polarimetric techniques)을 통해 시험되고 온도에 따라 부정합이 기록되었다.  $10^8$  내지  $10^{13}$  포이즈 사이의 유리 점도는 벌크 유리에 있어서 섬유의 연장방법에 의해 측정되었다. 화학적 내구성은 DIN 12116(산) 및 ISO 695(알카리)에 따라 산 또는 알카라인 매개물에 담지된 샘플의 중량손실을 측정하여 결정되었다.

<66> 보로실리케이트 유리 조성물 내의 알루미나는 알카리 보로실리케이트 프릿내에 다형체 실리카 결정체(polymorph silica crystal)의 형성을 억제하거나, 그리고 심지어 방지할 수 있다. 그러나, 알루미나의 실질적인 양이 유리 조성물에 첨가될 때, 상기 조성물로 제조된 유리 또는 유리 프릿의 연화점 온도는 과감히 증가된다. 따라서, 낮은 연화점을 유지하고 최대 공정 온도의 요구조건을 만족시키기 위해서는, 상기 알루미나 효과를 맞추기 위해 용매제 성분들을 첨가하거나, 이미 용매제 성분이 존재한다면 함량을 증가시킬 필요가 있다.  $\text{Li}^+$  및  $\text{Al}^{3+}$  사이의 유리 네트워크에서 강한 결합이 발생하기 때문에,  $\text{Li}_2\text{O}$ 는 유리를 연화시키기 위해 용매제 물질로 선택되었다. 하기 표 1에 REAC 66으로 명시된 보로실리케이트 유리 조성물은 양호한 결정화 내성 및 매우 우수한 화학적 내성을 갖는 것을 알 수 있다. 이러한 유리 조성물은  $\text{Al}_2\text{O}_3$  및  $\text{Li}_2\text{O}$ 를 함유한다. 그러나, 다형체 실리콘 결정들의 결정화가 알루미나에 의해 실제로 억제될지라도, 알루미나와 리튬이 함께 프릿 조성물내에 존재할 때 최소량의 스터프된  $\beta$ -석영 결정들이 소결 동안 여전히 빈번히 발생될 것임을 항상 유념하여야 한다(도 6의 샘플 REAC 70 참조).

<67> 본 발명은 종래 조성물들보다 결정화에 더욱 내성을 갖는 새로운 알카리 보로실리케이트 프릿을 얻게 한다. 이들 프릿으로 제조된 소결된 구조체는 상기 두-소성 단계 공정후에 전체적으로 비결정상으로 남았다. 그라인딩으로 생긴 알루미나 입자들과 같은 입자들(도 5 참조), 또는 다른 불순물들이 소결 전에 페이스트 상에 존재할지라도, 이 새로운 프릿은 소결 동안 결정화되지 않는다. 이러한 커다란 수준의 결정화 내성은 상기 유리 프릿 조성물의 봉소의 함량을 증가시켜 달성된다. 예를 들어, BM5 및 723 CWF 벌크 유리로 지명된 유리들이 HTS 테스트의 오랜 열처리가 지난 후에 소량의 결정화만을 나타낸다. 이들 샘플의 각 경우에 있어서, 상부 표면에서 측정된 결정층의 깊이는 겨우  $10\mu\text{m}$  이었고, 예를 들어 유사한 조건들하에서 수행된 7740 유리에 있어서는  $226\mu\text{m}$ 이었다. [7740 유리에 있어서 결정화된 층의 현미경 사진인 도 7 참조]. 7761 유리가 높은 결정화 내성을 갖는 반면, 1737 또는 이를 2000에 일치시키기 위해 바람직하지 못한 높은 연화점을 갖는다. 따라서, 상기 7761 유리의 높은 결정화 내성을 가지며 더 낮은 연화점을 갖는 유리는 본원에서 개발되었다. [결과적으로, 도 7에 도시된 7740 유리의 결정화를 피할 수 있다]. 또한, BM5 또는 723 CWF 조성물로 제조된 유리 프릿의 층이 소결될 때, 남은 프릿은 완전히 비결정형이다. 723 CWF 조성물에 있어서 도 8에 도시된 바와 같이, 결정들(크리스토발라이트 또는  $\beta$ -유크립타이트와 같은 스터프된 석영 상)이 관찰되지 않았다. 따라서, 이들 프릿에 있어서, 결정족들[크리스토발라이트와 같은 실리카 다형체,  $\alpha$ -석영, 트리디마이트(tridymite), 또는  $\beta$ -유크립타이트와 같은 스터프된  $\beta$ -석영] 모두가 봉소에 의해 억제된다. 또한, 알카리들이 결정화시키기 위한 크리스토발라이트 경향을 증가시키고 낮은 알카리의 함량이 결정화를 더욱 떨어뜨릴 것이라는 것이 이 연구를 통해 확인되었다. 결정화시키는 경향을 감소시키기 위해 봉소에 대한 필요의 예로서 표 2에 BM3, BM4 및 BM5 조성물과 비교하였다. 샘플 BM5는 1.5몰%의  $\text{K}_2\text{O}$  함량 및  $10\mu\text{m}$ 의 결정화된 깊이로 분석되었다. 대조적으로, BM3 및 BM4는 각각 3.5 및 4.2몰%의  $\text{K}_2\text{O}$  함량, 및 38 및  $70\mu\text{m}$ 의 결정화된 깊이로 각각 분석되었다. 이러한 비교로서, 봉소와 같은 억제제가 포함되지 않을 때 알카리의 함량을 증가시키는 것으로 결정화된 층에 대한 경향을 형성하는 것을 나타내는 것이다.

<68> 본 발명에 따른 유리 조성물들은 산에 대한 매우 양호한 정도의 내성을 가지며, 이들 산에 대한 내성은 실험용 유리용기를 제조하는데 사용되는 파이렉스® 유리인 7740 유리와 유사한 DIN 12116(표 1 및 2 참조)에 의해 결

정되었다(BM5 및 BM7에 대한 값 참조). 그러나, 13몰% 이상으로 봉소 함량을 증가시킴으로써, 상기 유리들의 알카리에 대한 내성(하기 표 1 및 표 2의 ISO 695 값)이 약간 낮아졌다. 알카리 테스트 값은  $102\text{mg/dm}^2$ (7740 유리)에서 BM5 및 723 CWF 조성물에 있어서 각각 374 및 1220으로 증가하였다.

<69> 기판에 적용된 프릿 코팅에 대한 부정합(mismatch)과 관련하여, 밀봉 스트레스(seal stress)의 배율(magnitude)과 신호(sign)가 최종 어셈블리 후에 실시되는 냉각 단계에서 열순환(thermal cycle)을 조정하여 큰 범위의 온도에서 조절될 수 있다. 예를 들어, 코드 1737 유리 기판 상에서, 열팽창의 극적인 부정합 곡선들에서 도시된 바와 같이, 723 CWF의 모든 프릿 층들이 냉각 후에 통상적으로 미세한 인장(slight tension) 내에 있다(도 9 참조). 또한, 723 CWF 프릿을 온화한 압축내에 두는 어널링 고정 기간(annealing hold period)을 함유하는 냉각 스케줄을 설계하는 것이 가능하다. 이것이, 단일 조성물을 갖는 프릿 구조체에 있어서 압축 또는 인장을 달성할 수 있기 때문에 본 발명의 조성물에 진정한 잇점을 부여한다.

<70> 본 발명에 따른 유리 조성물은 파이렉스<sup>®</sup> 7740 또는 7761 프릿 유리와 같이 열팽창, 화학적 안정성 및 점도의 유사한 특성을 갖는 새로운 족들의 보로실리케이트 프릿들을 제공하여 예전에 알려진 보로실리케이트 유리 프릿에 잇점을 부여하고, 7740 유리로 제조된 유리 프릿에서 발견되지 않은 매우 강한 결정화 내성을 갖는다. 본 발명에 따른 새로운 프릿들은 페이스트로 존재하는 불순물들의 존재에도 불구하고, 본원에서 보고된 실험들을 실시하는데 사용된 바와 같이, 두-소성 단계들 동안 결정화되지 않았다. 본 발명에 따른 유리 프릿 조성물은 미국 특허 제5,853,446호(3)에 설명된 공정에 따라 유리 기판들 상에서 밀봉된 소결 채널들을 형성할 수 있다. 상기 프릿들에서 형성된 마이크로반응기의 채널들은 유리질이고, 반투명이며, 화학적으로 내구성이 있고, 열쇼크에 내성을 갖는다. 또한, 상기 프릿은 큰 온도 범위( $300^\circ\text{C}$ )에 걸쳐서, 다른 기판 물질들, 예를 들어 1737 도는 이글 2000 기판에 일치될 수 있고, 부정합의 신호 및 배율은 열순환에 의해 맞춰질 수 있다.

<71> 하기 표 1 및 표 2는 프릿으로 사용하기 위해 준비되고 평가되는 유리 조성물을 설명한다. 조성물 REAC 66, 720 CWF 및 BM5가 코닝 인코포레이티드에 의해 상업적으로 유용한 1737로 제조된 기판에 있어서 매우 밀접하게 일치된 프릿의 요구조건들을 발견하였다. 사용될 수 있는 다른 유리 조성물들은  $20\mu\text{m}$  미만의 결정층을 갖는 REAC 70 및 REAC 82이다. 본 발명에 따른 모든 유리 조성물은 기판의 CTE 값에 밀접하게 일치하는 CTE를 갖고, 또한 기판의 연화점 이하인 연화점을 가지며, 상기 조성물이 결정을 형성하거나 기판을 변형하게 하는 고온의 필요없이 유리가 기판에 적당히 밀봉될 수 있도록 하는  $825^\circ\text{C}$  이하이다. 하기 표 1 및 표 2에 표시된 모든 조성물들은 특정 뱃치의 분석에 의해서이고, 뱃치에서 뱃치로 바꿀 수 있다. 바람직한 조성물 REAC 66, 723 CWF 및 BM5는 본 명세서의 5쪽에서 주어진 범위내에 놓이는 값을 갖는다.

**표 1**

<72>

%몰	7740	REAC 66	REAC 70	REAC 82	723 CWF	720 CWF
SiO <sub>2</sub>	83.3	72.6	73	73.8	70.2	69.7
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.5	13.4	13.4	15.5	20.4	20.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.2	6.5	6.1	4.9	3.4	3.4
Li <sub>2</sub> O		6.9	6.8	4.2	1.4	1.4
Na <sub>2</sub> O	4			1.6	2.3	2.3
ZnO			0.8			
CaO					1.1	1.1
ZrO <sub>2</sub>		0.5				
F					1.3	1.3
밸크 유리 CTE ( $10^{-7}/^\circ\text{C}$ )	32.5	33.6	36.4	35.3	34.8	36.7
연화점(°C)	825	819	780	779	757	734
HTS: 결정상 (XRD)	크리스트.	비결정질	B-석영	B-석영	비결정질	B-석영 크리스트.
HTS: 결정층 깊이( $\mu\text{m}$ )	226		10	10		nm
DIN 12116 ( $\text{mg/dm}^2$ )	<0.1	4.8	9.2	8.4	50	
ISO 695 ( $\text{mg/dm}^2$ )	102	112	222	239	1220	

크리스트.=크리스토발라이트

amorph.=비결정질

1737은 우수한 산 및 알카리 내성을 갖는 코닝 파이렉스 유리 표시

표 2

&lt;73&gt;

%몰	7761	BM3	BM4	BM5	BM6	BM7
SiO <sub>2</sub>	82.1	79.9	79.2	78.1	76.4	74.5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.4	16.6	16.7	20.4	22.1	23.9
K <sub>2</sub> O	1.5	3.5	4.2	1.5	1.5	1.5
밸크 유리 CTE ( $10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )	26.8	31.7	37.4	30	31.6	32.3
연화점(°C)	842	788	782	783	764	758
HTS: 결정상 (XRD)	크리스트.	크리스트.	크리스트.	크리스트.	크리스트.	크리스트.
HTS: 결정층 깊이( $\mu\text{m}$ )	측정안됨	38	70	10	측정안됨	측정안됨
DIN 12116 ( $\text{mg}/\text{dm}^2$ )	0.15			<0.1		0.7
ISO 695 ( $\text{mg}/\text{dm}^2$ )	376			374		568

crist.=크리스토발라이트

amorph.=비결정질

7761은 우수한 산 및 알카리 내성을 갖는 코닝 파이렉스 유리 표시

&lt;74&gt;

마이크로 장치에 있어서 바람직한 기판은 코닝의 시판제품인 이글 2000 유리이다. 마이크로반응기 구조체를 한정하는 유리 프릿들은 직접 기판에 밀봉되기 때문에, 기판과 프릿 사이에 CTE 상응성이 주요 관점이다. 이글 2000 유리의 CTE는  $30 \sim 32 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  범위 내에 있다. 실험 1에서 언급한 바와 같이, 상기 7761 및 7740 유리가 프릿 물질로서 사용되면, 연화점이 너무 높거나 결정화 테스트를 통과하지 못하기 때문에 이글 2000 기판에 있어서 바람직하지 않다. 이상적으로, 상기 연화점은  $800^{\circ}\text{C}$  미만이어야 하고, 바람직하게는 대략적으로  $780^{\circ}\text{C}$ 이고, 상기 결정화된 층은  $30\mu\text{m}$  미만이어야 하고, 바람직하게는  $10\mu\text{m}$  이하이어야 한다. 상기 표 2에 표시된 BM5는 이들 임계점을 만족한다. 이로서, 이글 2000 기판에 이용하기 위해 BM5 조성물이 최적으로 여러 실험들을 수행하였다. 이것은 조성물에서 K<sub>2</sub>O를 Na<sub>2</sub>O로 대체하여 수행되었다. 이의 실험 결과가 하기 표 3이다.

BM5-721UP이 표 2에서 BM5와 같은 조성물이다.

표 3

&lt;75&gt;

%몰	BM 5-721UP	BM 5-721UQ	BM 5-721UR	BM 5-721US	BM 5-721UT
SiO <sub>2</sub>	78.0	78.0	78.0	78.0	78.0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.4	20.4	20.4	20.4	20.4
K <sub>2</sub> O	1.6	1.2	0.8	0.4	---
Na <sub>2</sub> O	---	0.4	0.8	1.2	1.6
밸크 유리 CTE ( $10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )	32.3	30.1	28.9	28.6	27.0
RT 부정합, $800^{\circ}\text{C}$ /1hr에서 소결된 1737 부트 실(ppm)	-41	-56	-70	-92	-104
연화점(°C)	783				$772^{\circ}$
HTS 결정층 깊이( $\mu\text{m}$ )	10				10
DIN 12116	<0.1				<0.1
ISO 695	374				342

\* DIN 12116 - 6시간. 6N HCl에서 비등

\*\* ISO 695 - 3시간. 1N NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>에서 비등

BM 5-712UQ, -721UP 및 -721US에 있어서 누락된 값은 BM 5-721UP 및 BM5-721UT에 있어서의 값들 사이에서 같거나 변화된다.

&lt;76&gt;

프릿 칸디레이트 및 이글 2000 유리 사이에서 상기 팽창값의 상응성을 평가하기 위해, CTE 부정합으로부터 발생되는 잔류 및 순간의 스트레인(strain)을 평가하기 위해 광탄성 측정치들이 광범위한 용도를 갖는다. 프릿 및 이글 2000 기판의 모델 실(Model seals)이 제조되고 평가되었다. 이들 실(seals)은 마이크로반응기를 모방하기 위해 기판(통상적으로, 10×10×20mm 기판)의 한 표면에 프릿이 적용되는 통상적인 부트 실(butt seals)이었다. 매개물/결합제 시스템으로서 아밀 아세테이트 및 니트로셀룰로오즈의 페이스트를 이용하여 상기 실이 제조되었고, 전술한 바와 같이, 마이크로반응기를 제조하는데 사용된 바람직한 예비소결 및 소결 스케줄로 퍼니스에서 소성되었다. 소성에 이어, 프릿내에서 나머지 부정합이 실온에서 측정되었다. 또 한편으로, 모든 스트레스가 경감되는 온도에서 이미-소성된 견본이 가열되고, 그 후 냉각될 때 실에서 일시적인 부정합이 측정되었다. 광감속(optical retardation)을 측정하기 위해 편광계(polarimeter)로 실온 및 일시적인 부정합 값을 모두가 얻어졌다. 방정식에 따라 기판 유리 및 프릿 사이에서, 총 팽창 부정합,  $\delta_T$ 를 계산하기 위해 광탄성 측정값이 사용되었다:

$$\delta_T = \Delta T (\alpha_g - \alpha_f)$$

&lt;77&gt;

여기서:  $\alpha_g$ ,  $\alpha_f$  = 각각 유리 및 프릿의 팽창계수; 및

&lt;79&gt;

$\Delta T$  = 온도범위.

&lt;80&gt;

계산과 관련된 참고문헌은: [1] H.E. Hagy, "A Review and Recent Developments of Photoelastic Technique for the Measurement of Thermal Expansion Differentials using Glass Seals, Proceeding of the Thirteenth International Thermal Expansion Symposium, Technomic Publishing Co., pp. 279~290(1999)"; 및 [2] ASTM Designation F140-98, "Standard Practice for Making Reference Glass-Metal Butt Seals and Testing for Expansion Characteristics by Polarimetric Methods," Annual Book of ASTM Standards 2002, vol. 15.02, pp. 514~519이다. (참조: 이 ASTM 법은 유리-금속 실에 있어서 씌여질지라도, 프릿-유리 실에 있어서 매우 바람직하다.)

&lt;81&gt;

도 10은 BM-5 프릿(721UJ로 용해됨) 및 이글 2000 유리의 부트 실 샘플에서 얻어진 팽창 부정합 데이터를 나타낸다. 상기 부트 실 샘플은 먼저 예비소결을 위해 680°C에서 소성시켰고, 모든 부정합 스트레인을 절감시키기 위해 대략적으로 580°C로 다른 퍼니스(편광계를 갖는)에서 재가열시켰으며, 부정합 스트레인의 재등장을 조정하기 위해 서서히 냉각시킨다. 계속하여, 상기 샘플은 소결을 위해 800°C에서 가열시키고, 상기 공정에 따라 편광계 퍼니스에서 재가열하여, 소결 스케줄에 상응하는 부정합 스트레인이 냉각 동안 측정될 수 있게 된다. 편광계 퍼니스에서의 각 수행에서, 상기 예비소결 또는 소결 스케줄 후의 잔류 스트레인이 편광계 퍼니스에서의 열순환에 이어서 회복되도록 실온의 부정합 측정치가 선택되었다. 도 10에 도시된 부정합 값(ppm)은 프릿-기판의 경계면에서 기판 유리에서의 값들에 상응한다. 그럼으로써, 0보다 큰(즉 양의 값)인 부정합 값들은 프릿이 바람직하지 못한 인장 내에 있다는 것을 나타낸다. (모든 예비소결 및 소결 스케줄에 이어 인장내에 프릿이 있다는 것에 주의함). 또한, 소결 스케줄 동안 측정된 프릿에서 일시적 값이 180ppm, 높은 스트레인 상태에 도달하고, 이것은 깨지기 쉬운 물질들을 수반하는 실(seal)에 있어서 바람직하지 않다. 바람직한 유리 조성물은 -20 미만(즉, -20 보다 더욱 음인), 및 바람직하게는 -50 미만의 부정합 값을 갖는다.

&lt;82&gt;

도 10에서, 상기 표 2에 있는 1737의 양호한 팽창계수의 상응성에도 불구하고, BM-5는 더욱 낮은 CTE의 기판, 이글 2000에 일치된 최대 팽창을 갖지 않음이 명백하다. 표 2에 나타낸 바와 같이, BM-5는 포타슘 보로실리케이트 유리이다. 통상적으로, 실리케이트 유리내에 칼륨과 같은 양이온을 더욱 작은 크기(그러나 동일한 전하를 가짐)의 종들로 대체하는 것은 더욱 낮은 CTE를 초래하며, 이것은 치환하는 이온들의 더 높은 강도가 실리카 4면체 골격의 총체적인 타이트닝(tightening)을 일으키기 때문이다. 721UP에 있어서 K<sup>+1</sup>을 Na<sup>+1</sup>로 단계적으로 물의 치환을 수행하는 데이터가 상기 표 3에 예시되었고, BM-5로 필수적으로 이루어지는 조성물을 갖는 시작 유리가 표 2에 설명되었다(상기 차이는 K<sub>2</sub>O 및 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 모두에 있어서 0.1몰임). K을 Na으로 단계적으로 치환(동일한 B:Si 비율 유지하면서)하는 것은 CTE의 지속적인 감소를 초래함에 주의해야 한다. 또한 부트 실에서 RT 부정합 데이터

터로 제안되었다.

<83> 이글 2000 유리에서 721UT의 팽창계수의 상응성을 결정하기 위해, 부트 실을 준비하여, 예비소결(680°C) 및 소결(800°C) 스케줄에서 소성시키고, 스트레스가 완화되는 온도로 편광계 퍼니스에서 재가열시켰고, 감속/부저합 데이터를 수집하기 위해 냉각시켰다. 이들 데이터는 도 11에 도시하였다. 이글 2000에서의 721UT의 향상된 부정합은 BM-5(도 10)의 것과 비교되었다. 예비소결 및 소결에 이어, 721UT는 적절한 인장(+90ppm) 내에 있는 BM-5에 비해, 매우 온화한 인장(대략적으로 +30ppm)내에 있다. 표 3에서 알 수 있는 바와 같이, 721UT는 또한 마이크로반응기구조체를 소성하는데 요구되는 적절한 연화점을 가지며, 뿐만 아니라 우수한 결정화성 및 부식에 대한 내성을 나타낸다.

<84> 이글 2000 상에서의 721UT내의 부정합 스트레인의 정도가 수용가능할지라도, (a) 800°C 소결 고정후에 어닐링; (b) 낮은 CTE를 위해 충진재의 첨가; 및 (c) 721UT를 둘러싼 조성물의 반복, 과 같은 몇몇 다른 기술들을 이용하여 추가적인 절감을 달성할 수 있는 가능성이 탐구되었다.

<85> 800°C 소결 고정후에 어닐링 후의 효과가, 800°C 소결 고정으로부터 냉각되는 동안 526°C에서 고정되는 721UT-이글 2000 부트 실에 대한 부정합 판독에 의해 도 12에 도시되었다. 도 10과 비교하여, 냉각 동안 일시의 스트레인의 최대 값들은 대략적으로 절반까지 감소(+200ppm에서 +100ppm으로)되고 잔류 (또는 실온) 부정합은 바람직한 압축내에서 프릿을 나타내는 것이다. 526°C에서 고정된 어닐링 동안 부정합 스트레인의 실제 관심은 721UT-이글 2000 부트 실에 있어서 도 13에 도시하였다. 부정합 스트레인은 클래식 맥스웰-형태의 디케이 (Maxwell-type decay) 관계를 계속함을 알아야 한다.

<86> 충진재의 효과는 그 이상의 수용가능한 부정합을 달성하기 위해 프릿의 CTE를 조절하는 것이다. 우리는 낮은 CTE의 최종 프릿 혼합물(예를 들어 "블렌드(blend)")에 사용되어 온 대부분의 충진재 등이 유리 세라믹 공정을 통해 얻어지는 낮은 CTE 화합물임을 발견하였다. 제한 없이, 이 물질의 실시예에서 충진재로서 하기 (1) 내지 (3)을 사용할 수 있다:

<87> (1)  $-10 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 의 고유 CTE를 갖는  $\beta$ -유크립타이트, 리티아-알루미노-실리케이트 조성물;

<88> (2) Li의 일부를 부분적으로 치환하는 Zn 및/또는 Mg를 가지며,  $0 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 의 고유 CTE를 갖는 스터프된  $\beta$ -석영, 리티아-알루미노-실리케이트 조성물; 및

<89> (3) Li의 일부를 부분적으로 치환하는 Zn 및/또는 Mg를 가지며,  $+10 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 의 고유 CTE를 갖는  $\beta$ -스포더멘, 리티아-알루미노-실리케이트 조성물.

<90> 도 14는 800°C의 소결 스케줄에 계속하여 이글 2000에의 부트 실에 대한 부정합 데이터를 도시한 것이다. 721UT(도 10), 및 BM-721UT(도 14 및 하기에서 간단하게 721UT라고 칭함)와 88MOC로 지정된 스터프된 Zn-함유  $\beta$ -석영으로 제조된 두 혼합물을 도시하였다. 이 혼합물들은 블렌드(Blend) 6500(90% 721UT+10% 88MOC, 중량기준) 및 블렌드 6315(15% 88MOC 또는 85% 721UT+ 15% 88MOC)을 칭한다. 충진재의 첨가를 늘리면 단계적인 부정합이 향상된다(즉, 프릿은 단계적으로 더욱 낮은 인장이 된다). 또한, 상기 조성물에 있어서 전술한 충진재의 어느 하나의 존재가 HTS 결정화 깊이층에 영향을 주는 것은 고려하지 않고, HTS 결정화 깊이층의 결정에서 배제되어야 함이 이해되어야 한다.

<91> 본 발명은 또한 제1 기판, 제2 기판 및 상기 두 기판들 사이의 마이크로반응기 프릿의 최소의 부품들을 갖는 마이크로반응기에 관한 것이다: 여기서 적어도 하나의 상부 또는 저부의 기판이 마이크로반응기를 통과하는 반응 유체의 입출입을 위한 입구 및/또는 출구를 갖고, 상기 프릿은 입구에서부터 출구로의 적어도 하나의 채널, 통로 또는 경로를 가지며, 상기 프릿은 전술한 모든 유리 조성물로 제조된다. 선택적으로, 또한 마이크로반응기는 혼합용 베플, 기판의 프릿을 통과하는 납을 포함하는 가열 성분들, 입구에서 출구로 반응 유체가 흐를 때 반응 유체에 추가 물질을 유입시키기 위한 추가 개구부, 납을 갖는 센서, 샘플부 및 모니터링, 샘플링, 가열 및 냉각에 있어서의 공지의 다른 요소들을 가질 수 있다. 마이크로반응기는 본원에서 설명되어지고 도 3에서 도시되는 바와 같이, 단일의 프릿 또는 복수의 마이크로반응기 프릿을 함유할 수 있다. 바람직한 유리 조성물은,

<92> 1.  $\text{SiO}_2 = 72.6 \pm 0.5\text{몰\%}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3 = 13.4 \pm 0.5\text{몰\%}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 6.5 \pm 0.4\text{몰\%}$ ,  $\text{Li}_2\text{O} = 6.9 \pm 0.4\text{몰\%}$ , 및  $\text{ZrO}_2 = 0.5 \pm 0.1\text{몰\%}$ .

<93> 2.  $\text{SiO}_2 = 70.2 \pm 0.5\text{몰\%}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3 = 20.4 \pm 0.5\text{몰\%}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.4 \pm 0.4\text{몰\%}$ ,  $\text{Li}_2\text{O} = 1.4 \pm 0.2\text{몰\%}$ ,  $\text{Na}_2\text{O} = 2.3 \pm 0.2\text{몰\%}$ ,

$\text{CaO} = 1.1 \pm 0.2\text{몰\%}$ , 및  $\text{F} = 1.1 \pm 0.2\text{몰\%}$ .

<94> 3.  $\text{SiO}_2 = 78.1 \pm 0.5\text{몰\%}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3 = 20.4 \pm 0.5\text{몰\%}$ ,  $\text{K}_2\text{O} = 1.5 \pm 0.2\text{몰\%}$ .

<95> 4.  $\text{SiO}_2 = 78.0 \pm 0.5\text{몰\%}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3 = 20.4 \pm 0.5\text{몰\%}$ ,  $\text{K}_2\text{O} = 0 \sim 1.0 \pm 0.2\text{몰\%}$ , 및  $\text{Na}_2\text{O} = 0.8 \sim 1.6 \pm 0.2\text{몰\%}$ .

<96> 5.  $\text{SiO}_2 = 78.0 \pm 0.5\text{몰\%}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3 = 20.4 \pm 0.5\text{몰\%}$ ,  $\text{K}_2\text{O} = 0.4 \pm 0.2\text{몰\%}$ , 및  $\text{Na}_2\text{O} = 1.2 \pm 0.2\text{몰\%}$ ; 및

<97> 6.  $\text{SiO}_2 = 78.0 \pm 0.5\text{몰\%}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3 = 20.4 \pm 0.5\text{몰\%}$ ,  $\text{K}_2\text{O} = 0\text{몰\%}$ , 및  $\text{Na}_2\text{O} = 1.6 \pm 0.2\text{몰\%}$ .를 포함한다.

<98> 본 발명은 몇 가지 구체예들에 대해 설명되었지만, 당업자에게는 본 발명의 요지를 변경하지 않는 범위내에서 다른 구체예들이 고려될 수 있음이 명백하다.

### 도면의 간단한 설명

<23> 도 1은 기판에 예칭되는 T-형태의 반응 구조 마이크로반응기를 갖는 마이크로반응기의 상부 단면도이다.

<24> 도 2는 내부에 예칭된 반응기 구조를 갖는 기판에 있어서 상부 플레이트의 배치를 더욱 도시한 도 1의 마이크로반응기의 단면도이다.

<25> 도 3은 멀티-레벨의 복합 설계(multi-level complex design)인 마이크로반응기를 설명하기 위해, 마이크로반응기의 제조방법을 도시한 것이다.

<26> 도 4는 저부 기판, 가로선들로 나타내고 그 안에 마이크로반응기 설계를 갖는 프릿, 및 유체의 유출입을 위한 최소 개구부를 갖는 상부 기판을 도시하는 마이크로반응기의 단면도이다.

<27> 도 5는 알루미나 소우(saws) 및 그라인딩 장비를 이용하는 컷팅 및 그라인딩과 같은 단계의 결과로서 알루미나 입자들이 존재할 때조차, 본 발명에 따른 프릿이 결정화되지 않는 것을 도시한 본 발명에 따른  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  유리 프릿의 현미경사진이다.

<28> 도 6은 나트륨, 리튬, 알루미늄, 칼슘, 붕소 및 실리콘의 산화물들과 불소를 함유하는 조성물에서 발견되는 결정을 나타내는 현미경사진이다.

<29> 도 7은 소결후에 스터프된  $\beta$ -석영 결정을 함유하는 알루미나 및 리튬을 함유하는 본 발명의 조성물이 아닌 현미경사진이다.

<30> 도 8은 소결후에 결정화를 보이지 않는 본 발명에 따른 유리 조성물의 현미경사진이다.

<31> 도 9는 미세한 인력 또는 압축에서 조성물 723 CWF 프릿 층들에 있어서 열팽창의 역동적인 부정합 곡선을 도시한 예이다.

<32> 도 10은 680°C의 예비 소결 및 800°C의 소결에 이어 BM5 조성물 프릿 및 이글(Eagle) 2000 기판을 이용한 부트 실(butt seal)에서의 부정합(mismatch)을 나타낸다.

<33> 도 11은 이글 2000 기판상에서 조성물 BM 5-721UP에 있어서 부트 실 부정합을 나타낸다.

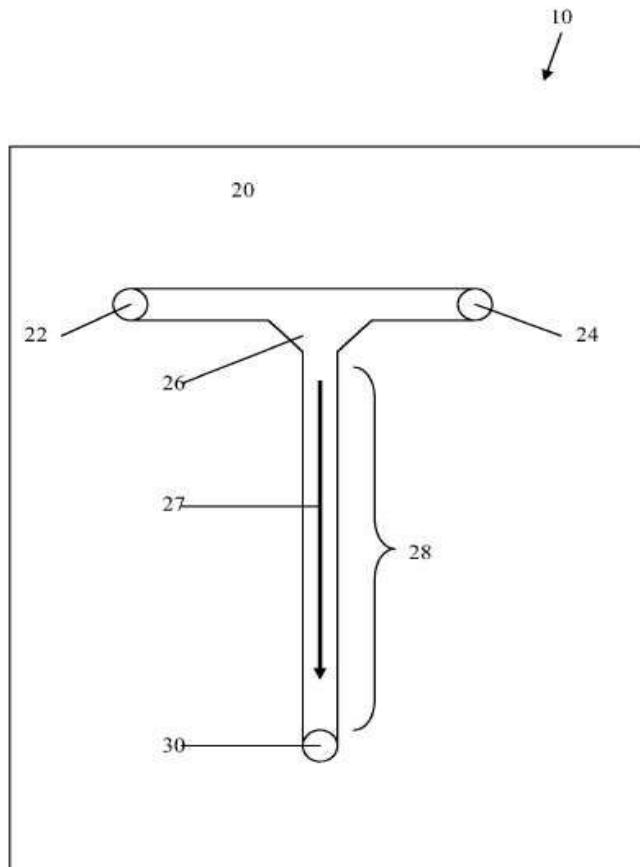
<34> 도 12는 526°C에서 고정된 1시간 38분의 예비소결 및 소결된 냉각 데이터 및 4°C/분의 냉각속도를 갖는, 이글 2000 기판상에서 조성물 BM 5-721UP에 있어서 부트 실 부정합을 나타낸다.

<35> 도 13은 526°C에서 고정되는 동안 (예비소결 및 소결된), 이글 2000 기판상에서 BM 5-721UP 프릿에 있어서 시간에 대한 열팽창 부정합을 나타낸다.

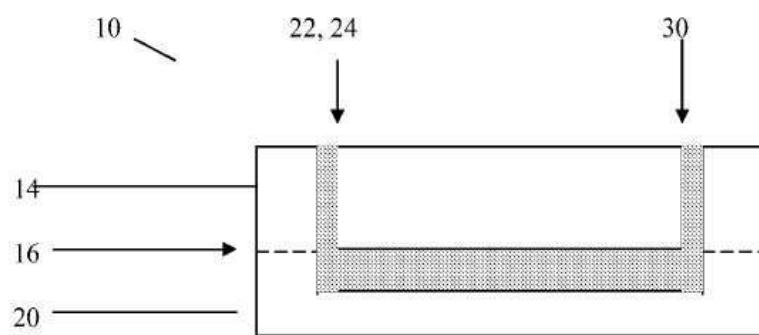
<36> 도 14는 예비소결 및 소결 후에 이글 2000 기판상에서 BM 5-721UP, 브랜드 6500, 및 브랜드 6513 프릿에 있어서 부트 실 부정합을 나타낸다.

도면

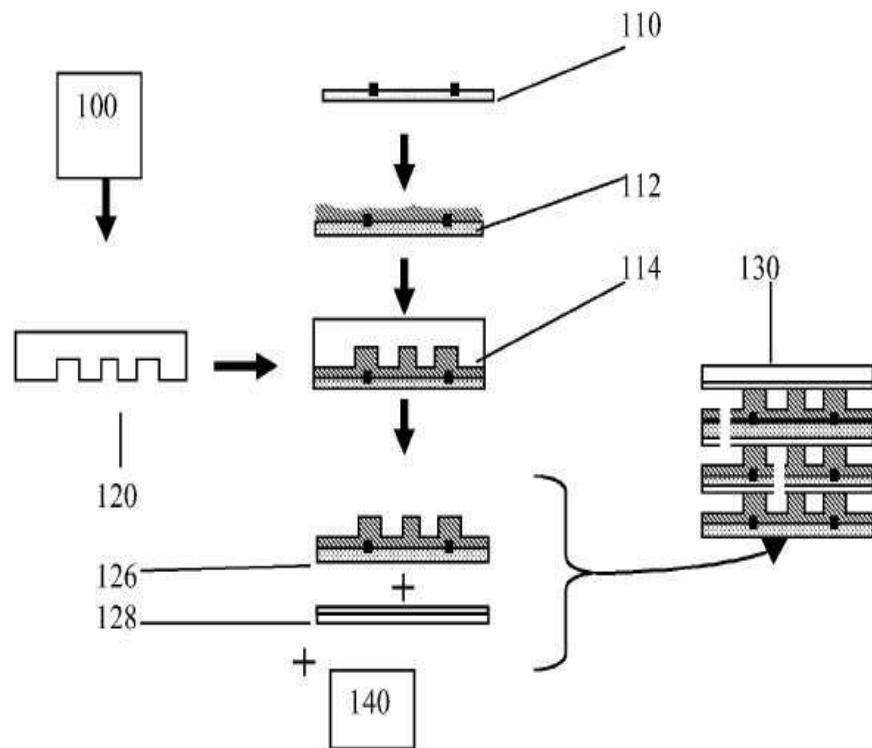
도면1



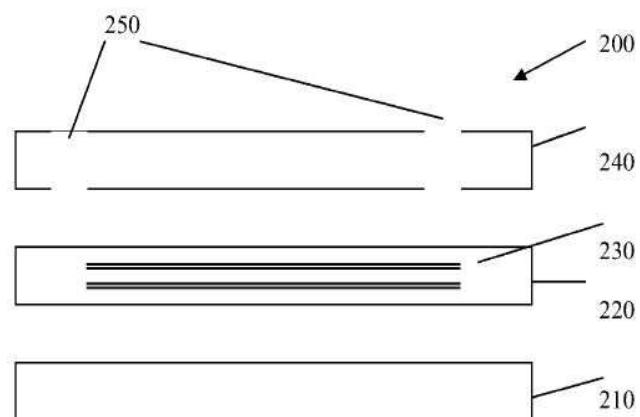
도면2



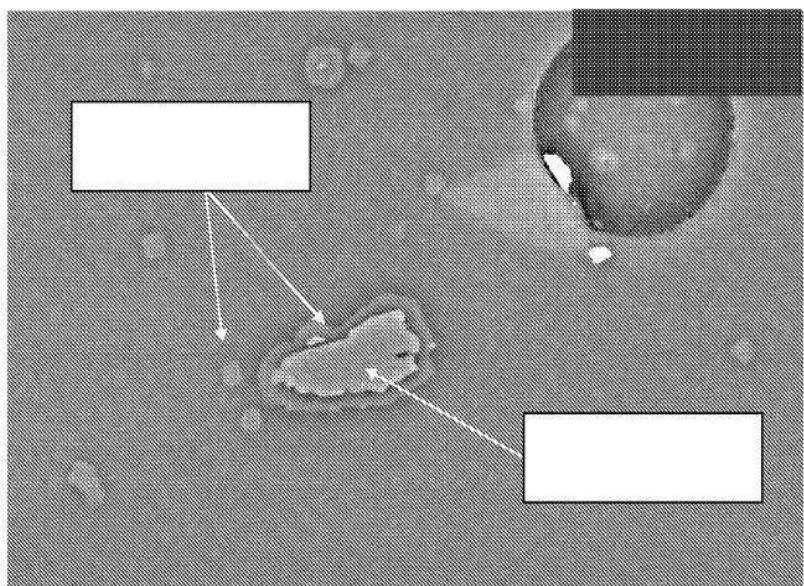
도면3



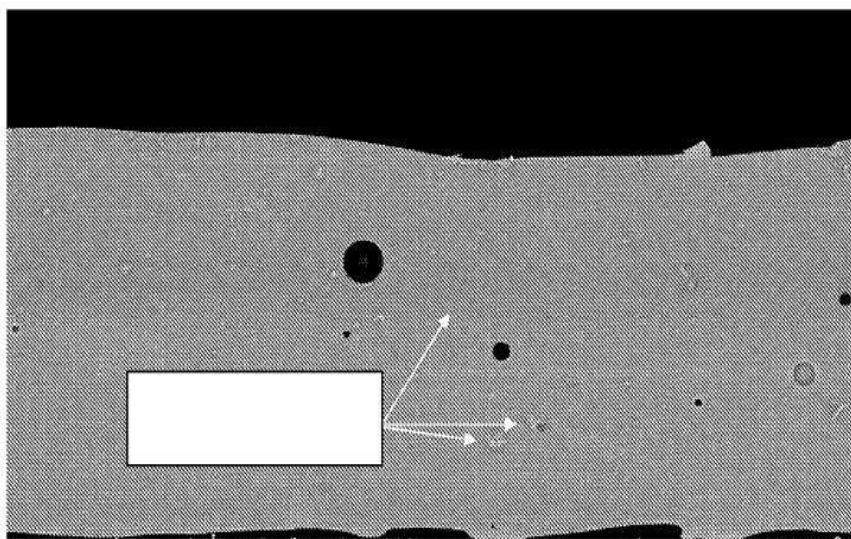
도면4



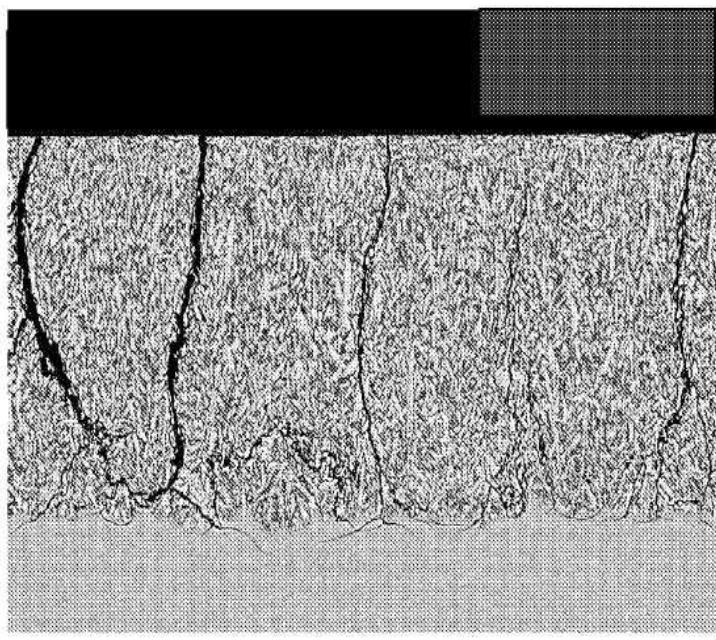
도면5



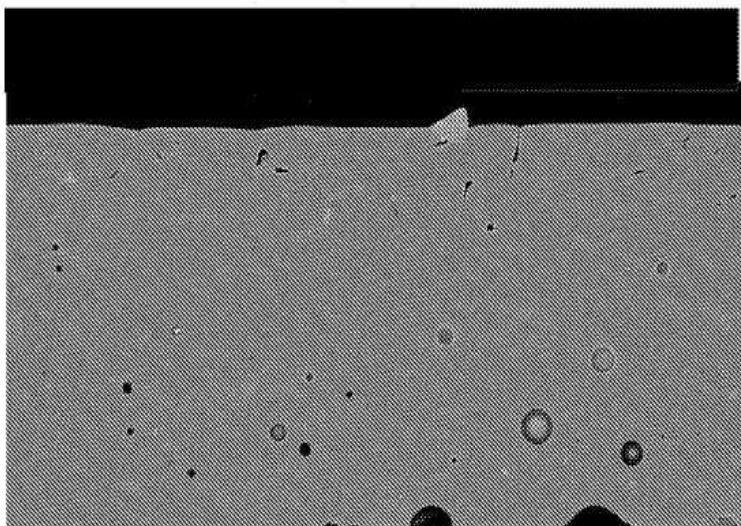
도면6



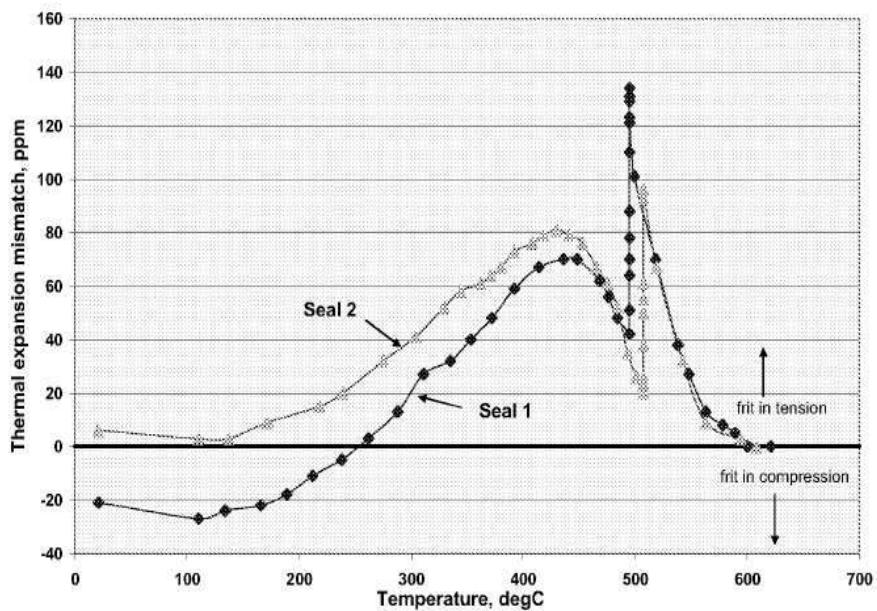
도면7



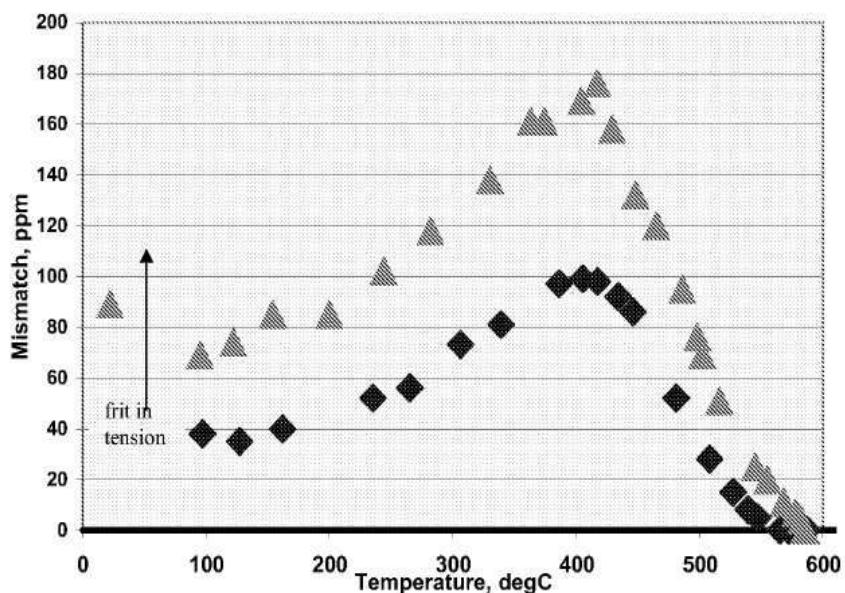
도면8



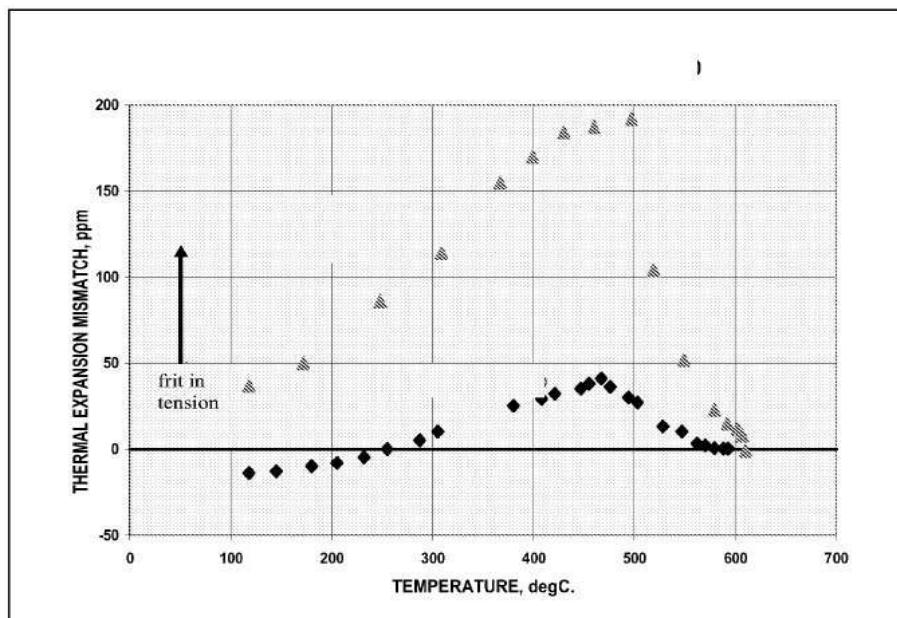
도면9



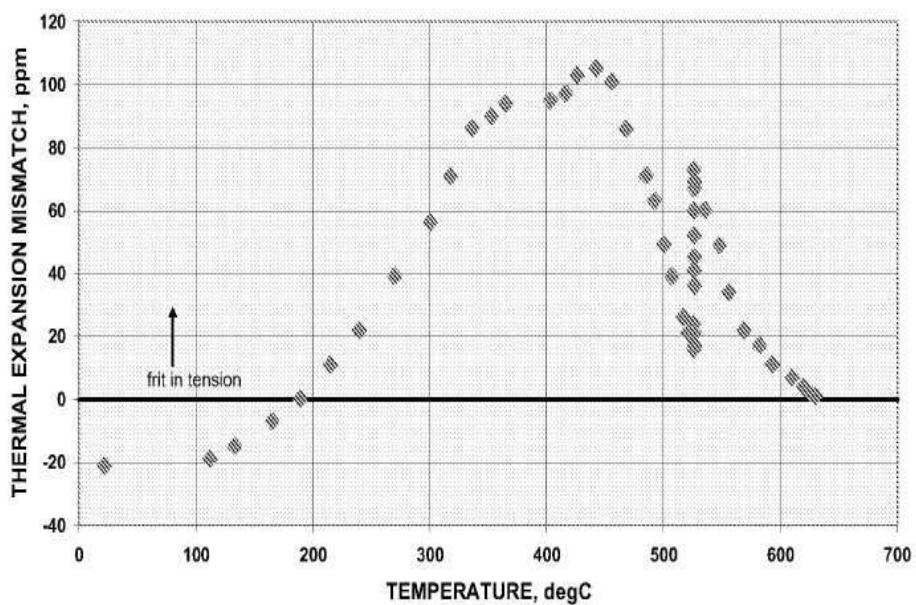
도면10



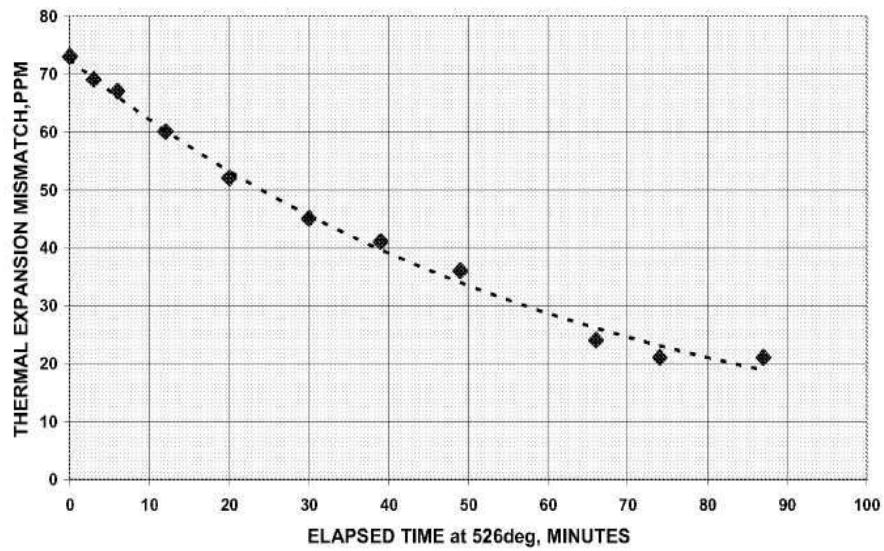
도면11



도면12



도면13



도면14

