

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2025년 1월 2일 (02.01.2025)

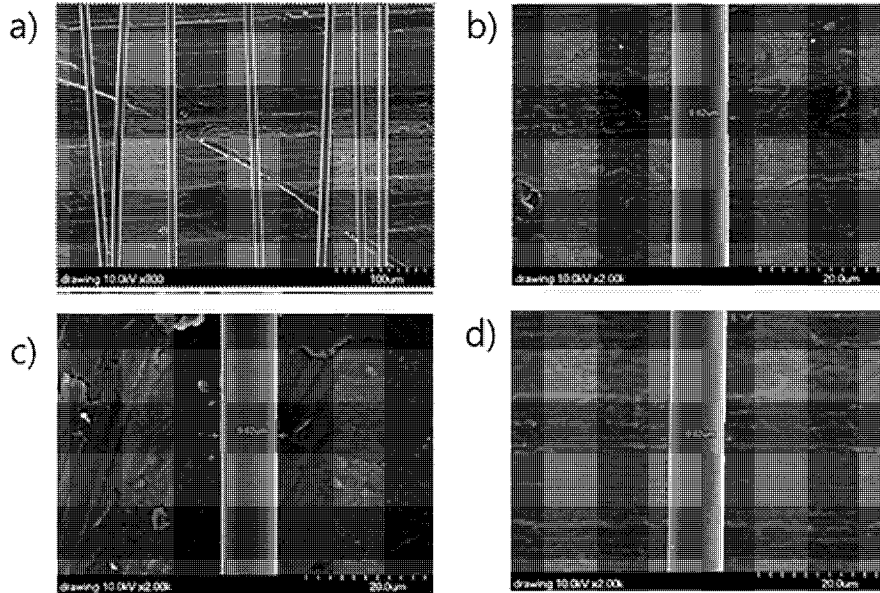


(10) 국제공개번호
WO 2025/005361 A1

- (51) 국제특허분류: *C03C 3/118* (2006.01) *C03C 4/00* (2006.01) 123, Gwangju (KR). 한원택 (HAN, Won Taek); 61005 광주광역시 북구 첨단과기로 123, Gwangju (KR).
C03C 3/097 (2006.01) *C03C 13/04* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2023/017946
- (22) 국제출원일: 2023년 11월 9일 (09.11.2023)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2023-0082016 2023년 6월 26일 (26.06.2023) KR
- (71) 출원인: 광주과학기술원 (GWANGJU INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [KR/KR]; 61005 광주광역시 북구 첨단과기로 123, Gwangju (KR).
- (72) 발명자: 김복현 (KIM, Bok Hyeon); 61005 광주광역시 북구 첨단과기로 123, Gwangju (KR). 박영욱 (PARK, Yeong Wook); 61005 광주광역시 북구 첨단과기로
- (74) 대리인: 특허법인 지원 (G1 IP LAW FIRM); 08501 서울특별시 금천구 가산디지털1로 225, 808,809호, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM,

(54) Title: OXIDE-BASED GLASS COMPOSITION HAVING LOW PERMITTIVITY, AND GLASS FIBER USING SAME

(54) 발명의 명칭: 유전율이 낮은 산화물계 유리 조성물 및 이를 이용한 유리 섬유



(57) Abstract: The present invention relates to an oxide-based glass composition having low permittivity and dielectric loss. The oxide-based glass composition according to the present invention can provide a PCB glass material and glass fiber having low permittivity and low dielectric loss, and has a low softening temperature and excellent fining characteristics, and thus can solve various problems of a conventional technology.

(57) 요약서: 본 발명은 낮은 유전율 및 유전손실을 갖는 산화물계 유리 조성물계 관한 것이다. 본 발명에 따른 산화물계 유리 조성물은 낮은 유전율 및 낮은 유전손실을 갖는 PCB 용 유리소재 및 유리섬유를 제공할 수 있다. 본 발명에 따른 산화물계 유리 조성물은 낮은 연화온도 및 우수한 청징특성을 가지고 있어서 기존의 기술이 가지고 있는 여러 문제점을 해결할 수 있다.

[다음 쪽 계속]

WO 2025/005361 A1

KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

발명의 설명

발명의 명칭: 유전율이 낮은 산화물계 유리 조성물 및 이를 이용한 유리 섬유

기술분야

- [1] 본 발명은 산화물계 유리 조성물 및 이를 이용한 유리 섬유에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 저유전 특성을 갖고 동시에 점성이 낮으며 미세기포 제거가 용이한 산화물계 유리 조성물 및 이를 이용한 유리섬유에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 고다층 인쇄회로기판(PCB: Printed Circuit Board)은 고성능 IT 소자에 개발에 사용되는 핵심부품이다. 초고속 통신, 자율주행 자동차, 인공지능 시장의 성장에 따라 고성능 신호처리보드 개발에 사용되는 고다층 PCB의 수요가 급속도로 증대하고 있다.
- [3] PCB 개발에 사용되는 CCL(Copper Clad Laminate, 동박적층판)은 크게 무기소재인 유리섬유, 유기소재인 수지, 필러(filler), 그리고 동박으로 구성되고, 유리섬유는 CCL을 구성하는 프리프레그(Prepreg)의 골격으로 사용되어 필요로 하는 충분한 기계적 및 열적 특성을 갖도록 하는데 중요한 역할을 담당한다.
- [4] 특히, 최근에 통신기술이 고속화 및 대용량화됨에 따라 통신장비, 기지국 레이다, 안테나, 서버보드 등에 들어가는 기판소재(CCL)의 경우 고주파 신호 대역에서 낮은 유전 손실 특성을 갖는 소재 확보가 중요하고, 이를 위해서는 CCL을 구성하고 있는 낮은 유전상수(dielectric constant, ϵ)와 유전계수(dielectric dissipation factor, $\tan\delta$)를 갖는 유리섬유 소재 기술의 확보가 필수적이다.
- [5]
- [6] 저속의 PCB에 사용되는 기존의 E-glass의 경우, 예를 들어 SiO_2 54.3 wt%, B_2O_3 6 wt%, Al_2O_3 14 wt%, $\text{MgO}+\text{CaO}$ 22.7 wt%, $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 1.0 wt%, FeO_2 0.3 wt% 조성을 갖는 유리소재로 만들어 진다. 이러한 E-glass의 경우 1 MHz에서 6.5-7.0 범위의 높은 유전율 그리고 0.005-0.008 범위의 높은 유전손실 특성을 가지고 있어 1GHz 이상의 고주파 대역에서는 높은 에너지 손실로 인하여 사용이 어렵다.
- [7] 따라서, 5G 이상의 초고속 통신에서 요구되는 CCL의 유전 특성 확보를 위해서는 기존의 일반적인 전자소자용 유리섬유(E-glass) 소재로는 한계가 있으며, 기계적 및 열적 특성은 기존 소재와 유사하면서 보다 낮은 유전율 및 유전손실 특성을 갖는 유리소재 및 이를 이용한 유리 기술 확보가 필요하다. 5G 이상의 초고속 통신에서 요구되는 CCL의 유전 특성 확보를 위해서는, 10 GHz 이상의 고주파 대역에서 충분히 낮은 유전율 및 유전손실 특성을 갖는 유리소재 기술 확보가 바람직하다. 최근에, 데이터 전송용량을 높이기 위해서 최근에는 28 GHz 또는 그이상의 초고속 통신기술이 상용화되고 있다. 따라서, 1~10 GHz

나아가 수십 GHz 이상의 초고주파 대역에서 충분한 유전특성 및 물성을 갖는 인쇄회로기판에 사용되는 유리섬유용 저유전 유리 기술을 검증 및 확보하는 것이 필요하다.

- [8] 현재까지 PCB에 사용하기 위하여 낮은 유전 특성을 갖는 유리 조성에 대한 연구가 많이 진행되고 있으며 여러 가지 종류의 저유전 유리조성이 제시되었다. 일례로 저유전 유리의 경우 유리조성 범위는 SiO_2 60~68 wt%, B_2O_3 7~12 wt%, Al_2O_3 9~14 wt%를 포함하고 있다. 이러한 유리조성의 경우 고농도의 SiO_2 가 함유되어 있어서 점성이 상승하여 유리섬유 방사가 어렵게 되는 문제가 생길 수 있다. 점성을 낮추기 위하여 알칼리 이온을 첨가할 경우 유전특성이 나빠지는 다른 문제가 발생할 수 있다.
- [9] 또 다른 경우로 SiO_2 50~60 wt%, B_2O_3 15~25 wt%, Al_2O_3 10~18 wt%, $\text{CaO}+\text{MgO}$ 5~12 wt%의 조성범위를 가진 저유전 유리를 예로 들 수 있다. 이러한 조성의 경우 B_2O_3 가 다량 함유되어 있어서 물에 대한 내성이 약해지며, 기포가 많이 발생하거나, 기계적 강도가 약해지는 등 여러 가지 문제가 발생할 수 있어서 부가적인 첨가물을 사용하거나 조성을 최적화해야 하는 어려움이 따른다.
- [10]
- [11] PCB에 사용되는 유리섬유용 저유전 유리소재로 사용하기 위해서는 유전특성, 점성, 미세기포특성, 그리고 열적안정성 등 다양한 물성이 확보되어야 한다.
- [12] 보다 상세히 설명하면, PCB용 유리섬유 소재로 사용하기 위해서는 신호전송 손실이 낮아야 하는데 이를 위해서는 유리소재의 유전을 및 유전손실이 충분히 낮아야 한다. PCB에 사용되는 유리섬유용 유리소재는 4.9 이하의 유전을 0.005 이하의 유전손실을 갖는 것이 일반적이다.
- [13] 또한, PCB에 사용되는 저유전 유리소재는 방사공정에 의하여 직경이 수 마이크로 내지 수십 마이크로의 유리섬유로 제작이 가능해야 한다. 이를 위해서는 유리의 점성이 충분히 낮고 유리 내에 미세기포가 없어야 한다.
- [14] 유리의 점성이 충분히 낮지 않을 경우 온도를 높여야 하므로 백금으로 만들어진 부상모듈의 수명이 단축되고 유리섬유 직경 제어 및 고속방사가 어렵게 되는 문제가 발생한다. 그리고, 유리 내에 존재하는 기포 (또는 미세기포) 제거가 용이해야 한다. 유리 내에 존재하는 기포는 방사공정 중 유리섬유가 끊어지게 하는 문제를 발생시키게 된다. 유리 내의 기포 제거를 위해서 종래기술에서는 As_2S_3 , Sb_2O_3 , Na_2SO_4 와 같은 청징효과를 갖는 물질이 사용되었으며, 이러한 물질을 사용할 경우 유리의 유전특성이 나빠지거나 독성을 가지는 문제를 가지고 있다. 또한, 유리섬유 방사가 원활하기 이루어지기 위해서는 유리의 열적안정성이 충분해야 한다. 유리의 열적 안정성이 떨어지면 방사공정 중 유리섬유에 결정화(실투)가 발생하여 유리섬유가 끊어지거나 부상홀이 막혀 연속적인 유리섬유 제작이 불가능하다.

- [15] 본 발명은 이러한 종래 기술의 문제점을 해결하여 낮은 유전특성과 동시에 우수한 점성, 미세기포특성, 열적안정성을 갖는 유리소재 및 유리섬유 기술을 제시하는 것을 내용으로 한다.

발명의 내용

기술적 과제

- [16] 본 발명은 종래 기술이 가지는 여러 가지 문제를 해결하기 위한 것으로, 유리의 점성이 낮아 방사가 용이하고 미세기포 특성이 우수하며 동시에 유전율 및 유전손실이 낮은 산화물계 유리 조성물 및 이를 이용한 유리섬유 기술을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [17] 본 발명은 실리카(SiO_2), 삼산화붕소(B_2O_3), 산화알루미늄(Al_2O_3) 및 산화텔루륨(TeO_2)을 포함하는 유리 구성성분을 갖는 것을 특징으로 하는 저유전 유리 조성물을 제공할 수 있다.
- [18] 상기 유리 구성성분은 산화마그네슘(MgO), 산화칼슘(CaO) 및 산화스트론튬(SrO)으로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2 이상을 추가로 포함할 수 있다.
- [19] 상기 유리 구성성분은 산화리튬(Li_2O), 나트륨(Na_2O) 및 산화칼륨(K_2O)으로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2 이상을 추가로 포함할 수 있다.
- [20] 상기 유리 구성성분은 오산화인(P_2O_5), 산화타이타늄(TiO_2) 및 불소(F_2)으로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2 이상을 추가로 포함할 수 있다.
- [21] 상기 유리 구성성분은 산화아연(ZnO), 산화갈륨(Ga_2O_3) 및 산화인듐(In_2O_3)으로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2 이상을 추가로 포함할 수 있다.
- [22] 본 발명은, 실리카(SiO_2), 삼산화붕소(B_2O_3), 산화알루미늄(Al_2O_3) 및 산화게르마늄(GeO_2)을 포함하는 유리 구성성분을 갖는 것을 특징으로 하는 저유전 유리 조성물을 제공한다.
- [23] 상기 유리 구성성분은 산화마그네슘(MgO), 산화칼슘(CaO) 및 산화스트론튬(SrO)으로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2 이상을 추가로 포함할 수 있다.
- [24] 상기 유리 구성성분은 산화리튬(Li_2O), 나트륨(Na_2O) 및 산화칼륨(K_2O)으로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2 이상을 추가로 포함할 수 있다.
- [25] 상기 유리 구성성분은 오산화인(P_2O_5), 산화타이타늄(TiO_2) 및 불소(F_2)으로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2 이상 추가로 포함할 수 있다.
- [26] 상기 유리 구성성분은 산화아연(ZnO), 산화갈륨(Ga_2O_3) 및 산화인듐(In_2O_3)을 추가로 포함할 수 있다.
- [27] 또한, 본 발명은, 실리카(SiO_2), 삼산화붕소(B_2O_3), 산화알루미늄(Al_2O_3), 산화텔루륨(TeO_2) 및 산화게르마늄(GeO_2)을 포함하는 유리 구성성분을 갖는 것을 특징으로 하는 저유전 유리 조성물을 제공한다.
- [28] 상기 유리 구성성분은 산화마그네슘(MgO), 산화칼슘(CaO) 및 산화스트론튬(SrO)으로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2 이상을 추가로 포함할 수 있다.

- [29] 상기 유리 구성성분은 상기 산화리튬(Li_2O), 나트륨(Na_2O) 및 산화칼륨(K_2O)으로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2 이상을 추가로 포함할 수 있다.
- [30]
- [31] 상기 유리 구성성분은 오산화인(P_2O_5), 산화타이타늄(TiO_2) 및 불소(F_2)으로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2 이상 추가로 포함할 수 있다.
- [32] 상기 유리 구성성분은 산화아연(ZnO), 산화갈륨(Ga_2O_3) 및 산화인듐(In_2O_3)으로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2 이상을 추가로 포함할 수 있다.
- [33] 또한, 본 발명은, 실리카(SiO_2), 삼산화붕소(B_2O_3), 산화알루미늄(Al_2O_3) 및 산화텔루륨(TeO_2)을 포함하는 유리 구성성분을 갖는 저유전 유리 조성물로부터 형성된 유리 섬유를 제공할 수 있다.
- [34] 또한, 본 발명은, 실리카(SiO_2), 삼산화붕소(B_2O_3), 산화알루미늄(Al_2O_3) 및 산화게르마늄(GeO_2)을 포함하는 유리 구성성분을 갖는 저유전 유리 조성물로부터 형성된 유리 섬유를 제공할 수 있다..
- [35] 또한, 본 발명은, 실리카(SiO_2), 삼산화붕소(B_2O_3), 산화알루미늄(Al_2O_3), 산화텔루륨(TeO_2), 및 산화게르마늄(GeO_2)을 포함하는 유리 구성성분을 갖는 저유전 유리 조성물로부터 형성된 유리 섬유를 제공할 수 있다.

발명의 효과

- [36] 본 발명에 의하면, 유리 조성물은 점성이 낮아 방사가 용이하고 미세기포 특성이 우수하며 동시에 유전율 및 유전손실이 낮다. 본 발명에 따른 유리 조성물은 낮은 유전특성, 높은 기계적 강도, 그리고 낮은 열팽창 특성을 필요로 하는 인쇄회로기판용 유리섬유로 활용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [37] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 유리 조성 25 (표 2)을 갖는 유리를 사용하고, 유리섬유 방사공정을 통하여 만든 저유전 유리섬유의 SEM 이미지를 나타낸다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [38] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 상세하게 설명한다. 그러나, 이하의 실시예는 이 기술분야에서 통상적인 지식을 가진 자에게 본 발명이 충분히 이해되도록 제공되는 것으로서 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 다음에 기술되는 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [39] 발명의 상세한 설명 또는 청구범위에서 어느 하나의 구성요소가 다른 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 당해 구성요소만으로 이루어지는 것으로 한정되어 해석되지 아니하며, 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것으로 이해되어야 한다.

[40]

- [41] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 저유전 유리 조성물은 실리카(SiO_2), 삼산화붕소(B_2O_3), 산화알루미늄(Al_2O_3) 및 산화텔루륨(TeO_2)을 포함하는 유리 구성성분을 갖는다.
- [42] 상기 유리 구성성분은 산화마그네슘(MgO), 산화칼슘(CaO) 및 산화스트론튬(SrO)으로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2 이상을 추가로 포함할 수 있다.
- [43] 상기 유리 구성성분은 산화리튬(Li_2O), 나트륨(Na_2O) 및 산화칼륨(K_2O)으로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2 이상을 추가로 포함할 수 있다.
- [44] 상기 유리 구성성분은 오산화인(P_2O_5), 산화타이타늄(TiO_2) 및 불소(F_2)으로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2 이상 추가로 포함할 수 있다.
- [45] 상기 유리 구성성분은 산화아연(ZnO), 산화갈륨(Ga_2O_3) 및 산화인듐(In_2O_3)으로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2 이상을 추가로 포함할 수 있다.
- [46] 본 발명의 바람직한 다른 실시예에 따른 저유전 유리 조성물은 실리카(SiO_2), 삼산화붕소(B_2O_3), 산화알루미늄(Al_2O_3) 및 산화게르마늄(GeO_2)을 포함하는 유리 구성성분을 갖는다.
- [47] 상기 유리 구성성분은 산화마그네슘(MgO), 산화칼슘(CaO) 및 산화스트론튬(SrO)으로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2 이상을 추가로 포함할 수 있다.
- [48] 상기 유리 구성성분은 산화리튬(Li_2O), 나트륨(Na_2O) 및 산화칼륨(K_2O)으로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2 이상을 추가로 포함할 수 있다.
- [49] 상기 유리 구성성분은 오산화인(P_2O_5), 산화타이타늄(TiO_2) 및 불소(F_2)으로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2 이상을 추가로 포함할 수 있다.
- [50] 상기 유리 구성성분은 산화아연(ZnO), 산화갈륨(Ga_2O_3) 및 산화인듐(In_2O_3)으로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2 이상을 추가로 포함할 수 있다.
- [51] 본 발명의 바람직한 또 다른 실시예에 따른 저유전 유리 조성물은 실리카(SiO_2), 삼산화붕소(B_2O_3), 산화알루미늄(Al_2O_3), 산화텔루륨(TeO_2) 및 산화게르마늄(GeO_2)을 포함하는 유리 구성성분을 갖는다.
- [52] 상기 유리 구성성분은 산화마그네슘(MgO), 산화칼슘(CaO) 및 산화스트론튬(SrO)으로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2 이상을 추가로 포함할 수 있다.
- [53] 상기 유리 구성성분은 상기 산화리튬(Li_2O), 나트륨(Na_2O) 및 산화칼륨(K_2O)으로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2 이상을 추가로 포함할 수 있다.
- [54] 상기 유리 구성성분은 오산화인(P_2O_5), 산화타이타늄(TiO_2) 및 불소(F_2)으로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2 이상 추가로 포함할 수 있다.
- [55] 상기 유리 구성성분은 산화아연(ZnO), 산화갈륨(Ga_2O_3) 및 산화인듐(In_2O_3)으로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2 이상을 추가로 포함할 수 있다.
- [56] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 유리 섬유는, 실리카(SiO_2), 삼산화붕소(B_2O_3), 산화알루미늄(Al_2O_3) 및 산화텔루륨(TeO_2)을 포함하는 유리 구성성분을 갖는 저유전 유리 조성물로부터 형성된 유리 섬유이다.

- [57] 본 발명의 바람직한 다른 실시예에 따른 유리 섬유는, 실리카(SiO_2), 삼산화붕소(B_2O_3), 산화알루미늄(Al_2O_3) 및 산화게르마늄(GeO_2)을 포함하는 유리 구성성분을 갖는 저유전 유리 조성물로부터 형성된 유리 섬유이다.
- [58] 본 발명의 바람직한 다른 실시예에 따른 유리 섬유는, 실리카(SiO_2), 삼산화붕소(B_2O_3), 산화알루미늄(Al_2O_3), 산화텔루륨(TeO_2), 및 산화게르마늄(GeO_2)을 포함하는 유리 구성성분을 갖는 저유전 유리 조성물로부터 형성된 유리 섬유이다.
- [59]
- [60] 저유전 특성을 갖는 산화물계 유리조성의 경우 일반적으로 유전율 및 유전손실을 낮추기 위하여 실리카 함량을 높이고 산화알루미늄 및 MgO 와 CaO 같은 알칼리토 성분의 함량을 낮추기 때문에, E-glass 와 같은 일반적인 PCB용 유리 조성물과 비교하여 점성이 높아 유리섬유 방사가 어려워지는 문제점이 발생할 수 있다.
- [61]
- [62] 본 발명에 따른 유리조성물 및 이를 이용한 유리섬유 기술은 산화텔루륨(TeO_2) 또는 산화게르마늄(GeO_2)을 유리 구성성분으로 사용하여 이러한 상기 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것이다. 이하에서, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 저유전 유리 조성물을 더욱 구체적으로 설명한다.
- [63]
- [64] 본 발명의 일 실시예에 따른 저유전 특성을 갖는 산화물계 유리 조성물은 실리카(SiO_2); 삼산화붕소(B_2O_3); 산화알루미늄(Al_2O_3); 및 산화텔루륨(TeO_2)을 포함한다.
- [65] 상기 실리카(SiO_2)는 유리의 망목 구조(glass network)를 형성하는데 있어 필수적인 유리형성(glass former) 성분이다. 유리 구성성분으로서 실리카(SiO_2)는 유리화 형성, 유리의 열적 안정성, 우수한 기계적 특성, 그리고 낮은 열팽창 특성 등을 갖도록 하며 유리가 낮은 유전율(dielectric constant) 및 유전손실(dielectric dissipation factor) 특성을 갖도록 하는데 중요한 성분이다.
- [66] 보다 구체적으로, 상기 실리카(SiO_2) 성분의 함유량이 너무 적을 경우에는 유리의 유전율이 상승하고 유리의 기계적 강도가 감소하는 문제가 발생할 수 있다. 또한, 상기 실리카(SiO_2) 성분의 함유량이 너무 많을 경우에는 유리의 점도가 높아져 용융공정 시 균질화 작업을 어렵게 하고 및 방사공정 시 유리섬유를 만들기 어려워지는 문제가 발생할 수 있다.
- [67] 상기 삼산화붕소(B_2O_3)는 유리의 점성을 낮추어 유리의 용융공정을 용이하게 하고 낮은 온도에서 유리섬유 방사공정을 가능하게 하며, 유리 조성물이 낮은 유전율 및 유전손실 특성을 갖도록 하는데 중요한 성분이다.
- [68] 보다 구체적으로, 상기 삼산화붕소(B_2O_3) 성분의 함유량이 너무 적을 경우에는 충분히 낮은 유전율 및 유전손실 특성을 확보하기 어렵고, 상기 실리카(SiO_2)를

포함하는 유리 조성물에 있어서 원하는 점성이 상승하여 용융작업 및 유리섬유 방사 작업이 어려워지는 문제점이 발생할 수 있다. 반면에 상기 삼산화붕소(B_2O_3) 성분의 함량이 너무 많을 경우에는 유리의 수분에 대한 내성이 약해지며 방사공정 중 기포가 발생하거나 기계적 강도가 약해지고 유리의 열팽창 계수가 상승하는 문제점이 발생할 수 있다.

[69] 상기 산화알루미늄(Al_2O_3)은 유리중간제(glass intermediate)로서 유리의 안정성을 높이며 유리화 형성을 용이하게 하고 유리용융 및 유리섬유 방사공정 과정에서 결정화(crystallization), 실투(devitrification) 그리고 유리의 상분리(phase separation)가 쉽게 발생하지 않도록 하는 성분이다. 또한 상기 산화알루미늄(Al_2O_3)은 유리의 점성을 적정한 범위에서 제어하고 기계적 강도를 개선하는 특성을 갖도록 할 수 있다.

[70] 보다 구체적으로, 상기 산화알루미늄(Al_2O_3)의 함량이 너무 적을 경우에는 유리화 안정성이 떨어지고 결정화(실투) 및 상분리 현상이 쉽게 발생하고 충분한 기계적 강도를 확보하기가 어려운 문제점이 발생할 수 있다. 반면에, 상기 산화알루미늄(Al_2O_3)의 함량이 너무 많을 경우에는 유전율이 상승하고 유리의 열적안정성이 다시 나빠지며 용융상태에서 유리의 점도가 너무 높아져 유리섬유 방사가 어려운 문제점이 발생할 수 있다.

[71] 본발명에 따라 사용되는 상기 산화텔루륨(TeO_2)은 유리의 점성을 낮추어 유리섬유 방사가 용이하게 하는 기능을 가지도록 하는 성분이다. 또한 산화텔루륨(TeO_2)은 청정효과를 가지고 있어 유리용융공정 중에 유리 내에 발생하는 미세기포를 제거하는 기능을 가지는 성분이다. 종래기술에서는 미세기포 제거를 위하여 As_2S_3 , Sb_2O_3 , Na_2SO_4 와 같은 물질을 사용하여 왔다. 이러한 성분의 경우 독성을 가지고 있거나 유리의 유전손실 또는 유전율을 높이는 단점을 가지고 있다. 반면에 본발명에 따른 산화텔루륨(TeO_2)은 점성조절 및 미세기포 제거효과를 가짐과 동시에 유전율 및 유전손실을 낮추거나 크게 높이지 않는 장점을 가지고 있다. 따라서, 본 발명에 따라 첨가되는 산화텔루륨(TeO_2)은 나아가 산화게르마늄이 첨가되지 않은 유리에 비하여 열특성 및 유전특성을 개선하는 효과를 가질 수 있다.

[72]

[73] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 저유전 특성을 갖는 산화물계 유리 조성물은 실리카(SiO_2); 삼산화붕소(B_2O_3); 산화알루미늄(Al_2O_3); 및 산화게르마늄(GeO_2)을 포함한다.

[74] 본 발명에 따라 유리에 함유되는 상기 산화게르마늄(GeO_2)은 유리의 점성을 낮추어 유리섬유 방사를 용이하게 하는 성분이다. 또한 산화게르마늄(GeO_2)은 청정효과를 가지고 있어 유리용융공정 중에 유리 내에 발생하는 미세기포를 제거할 수 있다. 산화게르마늄(GeO_2)은 유리 형성제로서 실리카처럼 유리가 망목구조를 가지도록 하는 특징을 가지고 있다. 본발명에 따른 저유전 특성을

갖는 산화물계 유리 조성물의 구성 성분인 산화게르마늄(GeO_2)은 유리의 점성조절 및 청정효과를 가짐과 동시에 유전율 및 유전손실을 낮추거나 크게 높이지 않는 효과를 가지고 있다. 따라서, 본 발명에 따라 첨가되는 산화게르마늄(GeO_2)은 나아가 산화게르마늄이 첨가되지 않은 유리에 비하여 열특성 및 유전특성을 개선하는 효과를 가질 수 있다.

[75]

[76] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 저유전 특성을 갖는 산화물계 유리 조성물은 실리카(SiO_2); 삼산화붕소(B_2O_3); 산화알루미늄(Al_2O_3); 산화텔루륨(TeO_2) 및 산화게르마늄(GeO_2)을 포함한다.

[77] 본 발명에 따른 목적을 위하여 저유전 특성을 갖는 산화물계 유리조성물에 산화텔루륨 및 산화게르마늄을 동시에 함유시킬 수 있다. 상기 저유전 특성을 갖는 산화물계 조성물에서는 산화텔루륨은 유리의 점성을 낮추고 미세기포를 제거하는 청정효과를 효과적으로 발생시킬 수 있다. 반면에, 실리카를 주요성분으로 가지는 유리조성물에 있어서 일정량 이상의 산화텔루륨을 함유할 경우 유리의 안정성에 문제가 발생할 수 있다. 반면에, 산화게르마늄(GeO_2)은 실리카(SiO_2)와 유사한 구조를 갖는 유리 망목 구성 성분으로 산화텔루륨에 비하여 유리 안정성이 보다 우수하다. 따라서, 산화텔루륨(TeO_2) 및 산화게르마늄(GeO_2)을 유리에 동시에 함유시키므로써 유리 청정 및 미세기포 제거효과를 발휘함과 동시에 유리 안정성을 확보할 수 있는 장점을 가질 수 있다.

[78]

[79] 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 유리 섬유는 상술한 저유전 유리 조성물을 이용하여 형성된 유리 섬유이다.

[80] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 유리 섬유는, 실리카(SiO_2), 삼산화붕소(B_2O_3), 산화알루미늄(Al_2O_3) 및 산화텔루륨(TeO_2)을 포함하는 유리 구성성분을 갖는 저유전 유리 조성물로부터 형성된 유리 섬유이다.

[81] 본 발명의 바람직한 다른 실시예에 따른 유리 섬유는, 실리카(SiO_2), 삼산화붕소(B_2O_3), 산화알루미늄(Al_2O_3) 및 산화게르마늄(GeO_2)을 포함하는 유리 구성성분을 갖는 저유전 유리 조성물로부터 형성된 유리 섬유이다.

[82] 본 발명의 바람직한 다른 실시예에 따른 유리 섬유는, 실리카(SiO_2), 삼산화붕소(B_2O_3), 산화알루미늄(Al_2O_3), 산화텔루륨(TeO_2), 및 산화게르마늄(GeO_2)을 포함하는 유리 구성성분을 갖는 저유전 유리 조성물로부터 형성된 유리 섬유이다.

[83]

[84] 이하에서, 본 발명에 따른 실시예들을 구체적으로 제시하며, 다음에 제시하는 실시예들에 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

[85]

[86] <실시예 1>

[87] 본 발명에 따른 유리성분을 갖는 원료 물질들을 준비한 후, 150 rpm에서 12 시간(hr) 동안 볼밀(ballmill)공정을 수행하여 혼합 및 분쇄하여 혼합물을 제조하였다. 제조된 혼합물을 전기로에서 용융온도 1550 °C로 3 시간(hr) 동안 가열하여 유리화하여 용융물을 제조한 후, 용융물을 650 °C로 예열된 황동몰드에 캐스팅한 후 유리전이온도 부근에서 4시간(hr) 동안 유지하여 잔류응력을 해소한 후 상온(25 °C)까지 천천히 냉각시켜 저유전 유리를 제조하였다.

[88] 실시예 1에 따라 유리용융 공정으로 제작한 유리 조성은 SiO₂: 55.0 mol%, B₂O₃: 27.2 mol%, Al₂O₃:8.0 mol%, MgO: 1.0 mol%, CaO: 8.0 mol%, Na₂O:0.3 mol %, TeO₂: 0.5 mol% 이다. 실시예 1에 따라 제작한 유리의 1 GHz 유전율은 4.84, 유전손실은 0.0047로서 우수한 유전특성을 보여주었다. 그리고 28 GHz에서의 유전율 및 유전손실은 각각 4.88 및 0.0046으로 매우 우수한 특성을 보여주었다. 또한, Thermo-mechanical analysis(TMA) 장비로 분석한 유리의 연화온도는 747 °C로서 우수한 특성을 보여 주었다. 이는 상용 저유전 유리의 연화온도(~850 °C)보다 매우 낮다는 장점을 가지고 있다. 연화온도가 상용 유리에 비하여 100 °C 정도 내려간 것은 TeO₂ 함유에 의하여 유리의 결합구조가 바뀌고 그에 따라 유리의 점성 특성이 크게 개선된 것을 나타낸다.

[89]

[90] <실시예 2>

[91] 실시예 1과 유사한 조건으로 유리용융공정을 사용하여 저유전 유리를 제작하였다.

[92] 실시예 2에 따라 유리용융 공정으로 제작한 유리 조성은 SiO₂: 55.0 mol%, B₂O₃: 27.0 mol%, Al₂O₃:8.0 mol%, MgO: 1.0 mol%, CaO: 8.0 mol%, Na₂O:0.5 mol%, GeO₂: 0.5 mol% 이다. 실시예 2에 따라 제작한 유리의 1GHz 유전율은 4.78, 유전손실은 0.0053로서 우수한 유전특성을 보여주었다.

[93]

[94] <실시예 3>

[95] 실시예 1과 유사한 조건으로 유리용융공정을 사용하여 저유전 유리를 제작하였다.

[96] 실시예 3에 따라 유리용융 공정으로 제작한 유리 조성은 SiO₂: 55.0 mol%, B₂O₃: 27.0 mol%, Al₂O₃:8.0 mol%, MgO: 1.0 mol%, CaO: 8.0 mol%, TeO₂:0.5 mol %, GeO₂: 0.5 mol% 이다. 실시예 3에 따라 제작한 유리의 1GHz 유전율은 4.71, 유전손실은 0.0025로서 매우 우수한 유전특성을 보여주었다. 산화텔루륨 및 산화게르마늄을 동시에 함유한 유리조성의 경우 산화텔루륨 또는 산화게르마늄 하나만 함유한 유리조성에 비하여 보다 우수한 유전특성을 유도할 수 있다는 것을 보여주고 있다.

[97]

[98] 하기 표 1은 본 발명의 실시예에 따라 유리 조성물의 성분비(mol%) 및 유리 조성물의 특성을 나타낸다.

[99] 유리 조성 번호 1, 2, 3 은 각각 실시예 1, 2, 3 에 따른 유리의 조성 및 특성을 나타낸다. 표에서 기포특성으로 표시된 O, △, X 는 각각 기포가 다량 있음, 소량 있음, 거의 없음을 나타낸다.

[100] [표1]

N o	Si O ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	M g O	Ca O	Na ₂ O	Z n O	G e O ₂	Te O ₂	CTE (pp m/° C)	T d g(° C)	T ds (° C)	밀 도(g/c m ³)	Dk @1 GHz	Df @1 GHz	Dk @28 GHz	Df @28 GHz	기 포 특 성	비 교
1	55 .0	27 .2	8.0	1. 0	8. 0	0.3	-	-	0. 5	4.20	6 4 1	7 4 7	2.3 11	4.8 4	0.0 047	4.88	0.00 46	X	
2	55 .0	27 .0	8.0	1. 0	8. 0	0.5	-	0. 5	-	-	-	-	2.3 00	4.7 8	0.0 053			X	
3	55 .0	27 .0	8.0	1. 0	8. 0	-	-	0. 5	0. 5	-	-	-	2.3 12	4.7 1	0.0 025			X	
4	58 .0	22 .0	9.0	1. 0	10 .0	-	-	-	-	-	-	-	2.3 28	4.9 07	0.0 047			O	비 교 예
5	58 .0	21 .0	9.0	1. 0	10 .0	0.5	-	-	0. 5	-	-	-	2.3 57	4.9 08	0.0 086			X	
6	58 .0	21 .0	9.0	1. 0	10 .0	0.5	-	0. 5	-	-	-	-	2.3 49	4.9 12	0.0 095			X	
7	62 .0	22 .0	6.0	1. 0	6. 0	3.0	-	-	-	3.89	6 1 3	7 2 9	2.2 86	4.7 35	0.0 207			O	비 교 예
8	62 .0	22 .0	6.0	1. 0	6. 0	3.0	-	0. 5	-	3.97	6 0 6	7 1 4	2.2 90	4.7 50	0.0 203			X	
9	62 .0	22 .0	6.0	1. 0	6. 0	3.0	-	-	0. 5	4.09	6 0 1	6 6 9	2.2 97	4.7 45	0.0 194			X	

1 0	61 .0	22 .0	8.0	-	8. 0	1.0	-	-	-	3.78	6 4 4	7 6 6	2.2 87	4.8 18	0.0 093			O	비 교 예
1 1	61 .0	22 .0	8.0	-	8. 0	1.0	-	0. 5	-	3.60	6 4 5	7 4 8	2.2 97	4.8 12	0.0 086			X	
1 2	61 .0	22 .0	8.0	-	8. 0	1.0	-	-	0. 5	3.89	6 3 2	7 5 0	2.3 04	4.8 01	0.0 079			X	
1 3	64 .0	22 .0	4.0	-	-	10. 0	-	-	-	-	-	-	2.2 58	-	-			△	비 교 예
1 4	64 .0	22 .0	4.0	-	-	9.0	-	-	1. 0	-	-	-	2.2 73	-	-			X	
1 5	64 .0	22 .0	4.0	-	-	9.0	-	1. 0	-	-	-	-	2.2 63	-	-			X	
1 6	64 .0	22 .0	4.0	-	1. 0	9.0	-	-	-	5.39	5 4 7	6 3 2	2.2 66	5.1 97	0.0 3			△	비 교 예
1 7	64 .0	22 .0	4.0	-	1. 0	8.0	-	1. 0	-	-	-	-	2.2 62	-	-			X	
1 8	64 .0	22 .0	4.0	-	1. 0	8.0	-	-	1. 0	-	-	-	2.2 72	-	-			X	
1 9	64 .0	22 .0	4.0	-	1. 0	8.5	-	-	0. 5	5.56	5 4 2	6 1 9	2.2 71	-	-			X	
2 0	64 .0	22 .0	4.0	-	1. 0	8.0	0. 5	-	0. 5	5.63	5 3 7	5 8 4	2.2 76	-	-			X	

[101]

[102]

본 발명의 다른 실시예로서 유리 조성 5 및 6은 SiO₂ 58.0 mol%, B₂O₃ 21 mol %, Al₂O₃ 9.0 mol%, MgO 1.0 mol%, CaO 10.0 mol%, Na₂O 0.5 mol% 그리고 TeO₂ 0.5 mol% 및 GeO₂ 0.5 mol%를 각각 포함하는 유리조성물의 특성을 비교예 (유리 조성 번호 4)와 비교하여 나타내고 있다. 유리 조성 5 및 6은 비교예에 비하여 Na₂O가 0.5 mol%가 포함되었음에도 불구하고, Na₂O를 함유하지 않은

비교예 유리와 비교하여 밀도 및 유전율(Dk@1GHz)이 크게 증가하지 않은 것을 확인하였다. 또한 GeO₂ 및 TeO₂ 함유에 의하여 유리내에 포함된 미세기포의 수가 크게 감소하는 것을 확인하였다.

[103] 또 다른 실시예로서 유리 조성 8 및 9는 SiO₂ 62.0 mol%, B₂O₃ 22 mol%, Al₂O₃ 6.0 mol%, MgO 1.0 mol%, CaO 6.0 mol%, Na₂O 3.0 mol% 그리고 TeO₂ 0.5 mol% 및 GeO₂ 0.5 mol% 를 각각 포함하는 유리조성물의 특성을 비교예(유리 조성 번호 7)와 비교하여 나타내고 있다. 유리 조성 8 및 9는 비교예에 비하여 GeO₂ 및 TeO₂를 각각 함유시켜 점성 및 미세기포 특성을 개선하고 밀도 및 유전율(Dk@1GHz)을 비교예 유리와 유사한 수준으로 유지하는 것을 확인하였다. 유리조성 7, 8, 9에서 비교적 높은 유전손실(Dk@1GHz= ~0.02) 를 갖는 것은 Na₂O 함유량이 3 mol%로 높기 때문이다. 따라서, 점성 강하 및 유리안정 확보를 위하여 사용할 수 있는 Na₂O를 너무 많이 사용할 수 있음을 나타내며, 이러한 기능을 대체할 수 있는 유리 성분 및 기지 조성 기술 확보가 필요한 것을 알 수 있다.

[104] 또 다른 실시예로서 유리 조성 11 및 12는 SiO₂ 61.0 mol%, B₂O₃ 22 mol%, Al₂O₃ 8.0 mol%, CaO 8.0 mol%, Na₂O 1.0 mol% 그리고 GeO₂ 0.5 mol% 및 TeO₂ 0.5 mol% 가 각각 포함하며 MgO를 포함하지 않는 유리조성물로서, 특성을 비교예(유리 조성 번호 10)와 비교하여 나타내고 있다. 유리 조성 11 및 12에서는 비교예에 비하여 GeO₂ 및 TeO₂를 각각 함유시켜 점성 및 미세기포 특성이 개선되고 유전율(Dk@1GHz)이 비교예 유리와 비교하여 오히려 낮아진 것을 알 수 있다. 또한, GeO₂ 및 TeO₂ 함유가 유전손실(Df@1GHz)이 다소 낮추는 효과를 가지고 있는 것 확인하였다. 유리조성 10, 11, 12에서 비교적 높은 유전손실(Dk@1GHz= 0.0079-0.0093)을 갖는 것은 Na₂O 함유량이 1 mol%로 높기 때문이다. 따라서, 저유전 유리의 경우 Na₂O를 너무 많이 사용할 수 있음을 나타낸다.

[105] 또 다른 실시예로서 유리 조성 14 및 15는 SiO₂ 64.0 mol%, B₂O₃ 22 mol%, Al₂O₃ 4.0 mol%, Na₂O 9.0 mol% 그리고 GeO₂ 1.0 mol% 및 TeO₂ 1.0 mol% 를 각각 포함하며 MgO 및 CaO를 포함하지 않는 유리조성물의 특성을 비교예(유리 조성 번호 13)와 비교하여 나타내고 있다. 유리 조성 14 및 15에서는 비교예에 비하여 GeO₂ 및 TeO₂를 각각 함유시켜 점성 및 미세기포 특성이 개선되고 밀도가 유사한 수준으로 유지되는 것을 확인하였다.

[106] 또 다른 실시예로서 유리 조성 17 및 18는 SiO₂ 64.0 mol%, B₂O₃ 22 mol%, Al₂O₃ 4.0 mol%, CaO 1.0 mol%, Na₂O 8.0 mol% 그리고 GeO₂ 1.0 mol% 및 TeO₂ 1.0 mol% 를 각각 포함하며 MgO를 포함하지 않는 유리조성물의 특성을 비교예(유리 조성 번호 16)와 비교하여 나타내고 있다. 유리 조성 17 및 18에서는 비교예에 비하여 GeO₂ 및 TeO₂를 각각 함유시켜 점성 및 미세기포 특성이 개선되고 밀도가 비교예 유리보다 낮아지거나 유사한 수준으로 유지되는 것을 확인하였다.

[107] 이어서 다른 실시예로서 유리 조성 19 및 20은 SiO₂ 64.0 mol%, B₂O₃ 22 mol%, Al₂O₃ 4.0 mol%, CaO 1.0 mol% 그리고 Na₂O 8.5 mol% + TeO₂ 0.5 mol% 및 Na₂O 8.0 mol% + TeO₂ 0.5 mol% + ZnO 1.0 mol% 를 각각 포함하며 MgO를 포함하지 않는 유리조성물의 특성을 비교예(유리 조성 번호 16)와 비교하여 나타내고 있다. 유리 조성 11 및 12에서는 비교예에 비하여 GeO₂ 및 TeO₂를 각각 함유시켜 점성 및 미세기포 특성이 크게 개선되고 밀도가 비교예 유리와 비교하여 크게 상승되지 않는 것을 확인할 수 있다.

[108]

[109] 하기 표 2는 본 발명의 다른 실시예에 따라 유리 조성물의 성분비(mol%) 및 유리 조성물의 특성을 나타낸다.

[110] 표2 에서 기포특성으로 표시된 O, △, X 는 각각 기포가 다량 있음, 소량 있음, 거의 없음을 나타낸다.

[111] [표2]

N o	Si O ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	M gO	Ca O	Na ₂ O	Sn O ₂	Ge O ₂	Te O ₂	CT E(p pm/ °C)	Td g(° C)	Td s(° C)	밀 도(g/c m ³)	Dk @1 GH z	Df @1 GH z	Dk @2 8G Hz	Df @2 8G Hz	기 포 특 성	비 교
21	55.0	27.2	8.0	1.0	8.0	0.3	-	0.5	-	4.35	648	712	2.311	4.91	0.0051	4.84	0.00418	X	
22	57.0	25.2	8.0	1.0	8.0	0.3	-	0.5	-	-	-	-	2.325	4.79	0.0051			X	
23	58.6	22.0	9.0	1.0	9.0	-	0.4	-	-	3.57	704	799	2.358	4.89	0.0080			△	비 교 예
24	58.3	22.0	9.0	1.0	9.0	-	0.4	0.25	-	3.53	681	788	2.359	4.88	0.0058			X	
25	58.1	22.0	9.0	1.0	9.0	-	0.4	0.5	-	3.64	683	785	2.366	4.87	0.0067			X	
26	57.8	22.0	9.0	1.0	9.0	-	0.4	0.75	-	3.83	680	785	2.369	4.86	0.0068			X	

WO 2025/005361

PCT/KR2023/017946

270	57.60	22.0	9.0	1.0	9.0	-	0.4	1.0	-	3.55	686	779	2.372	4.84	0.0058			X	
285	57.35	22.0	9.0	1.0	9.0	-	0.4	1.25	-	3.75	683	776	2.374	4.83	0.0066			X	
290	57.10	22.0	9.0	1.0	9.0	-	0.4	1.5	-	3.80	679	753	2.380	4.81	0.0065			X	
305	58.75	22.0	9.0	1.0	9.0	-	-	-	0.25	4.02	669	781	2.332	4.85	0.0012			X	
310	58.50	22.0	9.0	1.0	9.0	-	-	-	0.5	4.17	668	780	2.337	4.81	0.0010			X	
325	58.25	22.0	9.0	1.0	9.0	-	-	-	0.75	4.03	664	774	2.344	4.77	0.0015			X	
330	58.00	22.0	9.0	1.0	9.0	-	-	-	1.0	3.96	666	724	2.351	4.74	0.0011			X	
340	58.90	22.0	9.0	1.0	9.0	0.1	-	-	-	-	-	-	2.329	-	-			△	비교예
350	58.80	22.0	9.0	1.0	9.0	0.1	-	-	0.1	-	-	-	2.312	-	-			X	
360	58.70	22.0	9.0	1.0	9.0	0.1	-	-	0.2	-	-	-	2.318	-	-			X	
370	58.30	22.0	9.0	1.0	9.0	0.1	-	0.5	0.1	-	-	-	2.323	-	-			X	

380	58.20	22.0	9.0	1.0	9.0	0.1	-	0.5	0.2	-	-	-	2.323	-	-			X	
390	58.50	22.0	9.0	1.0	9.0	-	-	0.5	-	-	-	-	2.316	-	-			X	
400	57.50	22.0	9.0	1.0	9.0	-	-	1.5	-	-	-	-	2.328	-	-			X	

- [112] 실시예로서 유리 조성 21은 SiO₂ 55.0 mol%, B₂O₃ 27.2 mol%, Al₂O₃ 8.0 mol%, MgO 1.0 mol%, CaO 8.0 mol%, Na₂O 0.3 mol% 그리고 GeO₂ 0.5 mol% 를 포함하는 유리조성물의 특성을 나타내고 있다. 유리 조성 21은 밀도가 2.311 정도로 낮고 1GHz 에서의 유전율 및 유전손실이 각각 4.91 및 0.0051 이고 28 GHz 에서의 유전율 및 유전손실 또한 4.84 및 0.00418로서 비교적 우수한 유전특성을 가지고 있음이 확인되었다.
- [113] 실시예로서 유리 조성 22은 SiO₂ 57.0 mol%, B₂O₃ 25.2 mol%, Al₂O₃ 8.0 mol%, MgO 1.0 mol%, CaO 8.0 mol%, Na₂O 0.3 mol% 그리고 GeO₂ 0.5 mol% 를 포함하는 유리조성물의 특성을 나타내고 있다. 유리 조성 22는 밀도가 2.325 정도로 낮고 1GHz 에서의 유전율 및 유전손실이 각각 4.79 및 0.0051 이고 로서 우수한 유전특성을 가지고 있음이 확인되었다.
- [114] 실시예로서 유리 조성 24-29는 SiO₂ 58.35-57.10 mol%, B₂O₃ 22.0 mol%, Al₂O₃ 9.0 mol%, MgO 1.0 mol%, CaO 9.0 mol%, SnO₂ 0.4 mol% 그리고 GeO₂ 0.25-1.5 mol% 를 포함하는 유리조성물의 특성을 비교예(유리 조성 번호 23)와 비교하여 나타내고 있다. 표에 나타낸 바와 같이 GeO₂ 의 함유량이 0.25에서 1.5 mol% 로 높아질수록 밀도는 2.359 에서 2.380 g/cm³ 로 점차 상승하는 것을 볼 수 있다. 반면에 유전율(Dk@1GHz)은 비교예 유리의 4.89 와 비교하여 4.88에서 4.81로 점차 감소하는 것을 확인하였다. 그리고 특히, 유전손실(Df@1GHz)은 0.0058-0.0068 로서 비교예 유리에 비하여 낮은 값을 보여주었다. 이러한 결과는 GeO₂ 가 유리의 유전특성을 개선하는데 효과가 있음을 나타낸다. 또한 GeO₂ 함유량이 증가할수록 유리의 연화온도 또한 비교예 유리보다 낮고 788에서 753 °C 로 지속적으로 감소하는 것을 확인할 수 있고, GeO₂를 함유시켜 유리의 점성을 낮추어 상대적으로 낮은 온도에서 방사를 가능하게 하여 방사 용이성을 확보할 수 있음을 알 수 있다. 열팽창계수(CTE) 또한 3.53-3.83 ppm/°C 로서 매우 우수한 특성을 가지고 있음을 확인할 수 있다.
- [115] 실시예로서 유리 조성 30-33는 SiO₂ 58.75-58.00 mol%, B₂O₃ 22.0 mol%, Al₂O₃ 9.0 mol%, MgO 1.0 mol%, CaO 9.0 mol%, 그리고 TeO₂ 0.25-1.0 mol% 를 포함하는 유리조성물의 특성을 비교예(유리 조성 번호 23)와 비교하여

나타내고 있다. 표에 나타낸 바와 같이 TeO_2 의 함유량이 0.25에서 1.0 mol%로 높아질수록 밀도는 2.332에서 2.351 g/cm^3 로 점차 상승하는 것을 볼 수 있다. 반면에 유전율($\text{Dk}@1\text{GHz}$)은 비교예 유리의 4.89와 비교하여 4.85에서 4.74로 지속적으로 감소하는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 TeO_2 가 유리의 유전율을 크게 개선하는데 효과가 있음을 나타낸다. 특히, 유전손실($\text{Df}@1\text{GHz}$)의 경우 0.0011-0.0015로서 비교예 유리(유리 조성 번호 23)의 유전손실 0.0080에 비하여 크게 낮아진 것을 확인할 수 있다. 또한 연화온도도 비교예 유리보다 매우 낮고 781-724 $^{\circ}\text{C}$ 로서 TeO_2 를 함유하지 않은 비교예 유리에 비하여 상당히 감소하고, 열팽창계수도 4.17-3.96 $\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 으로 매우 우수한 특성을 가지고 있음을 확인할 수 있다.

[116] 실시예로서 유리 조성 35-36는 SiO_2 58.80-58.70 mol%, B_2O_3 22.0 mol%, Al_2O_3 9.0 mol%, MgO 1.0 mol%, CaO 9.0 mol%, 그리고 TeO_2 0.1-0.2 mol%를 포함하는 유리조성물의 특성을 비교예(유리 조성 번호 34)와 비교하여 나타내고 있다. 표에 나타낸 바와 같이 TeO_2 를 함유할 경우 비교예 유리와 비교하여 밀도가 감소하는 것을 볼 수 있다.

[117] 실시예로서 유리 조성 37-40은 SiO_2 58.50-57.50 mol%, B_2O_3 22.0 mol%, Al_2O_3 9.0 mol%, MgO 1.0 mol%, CaO 9.0 mol% 그리고 GeO_2 0.5 mol%+ TeO_2 0.1 mol%, GeO_2 0.5 mol%+ TeO_2 0.2 mol%, GeO_2 0.5 mol%, 또는 GeO_2 1.5 mol%를 포함하는 유리조성물의 특성을 비교예(유리 조성 번호 34)와 비교하여 나타내고 있다. 표에 나타낸 바와 같이 실시예 모두에서 GeO_2 및 TeO_2 를 함유할 경우 비교예 유리와 비교하여 밀도가 상대적으로 낮은 것을 볼 수 있다.

[118]

[119] <실시예 4>

[120] 실시예로서 표 2의 유리 조성 25를 갖는 유리를 유리용융 공정을 통하여 제작하고, 이를 사용하여 방사온도 1380 $^{\circ}\text{C}$ 에서 저유전 유리섬유를 방사하였다. 테스트 방사실험에서 분당 250m 이상의 방사속도로 3시간 이상 끊임없이 방사할 수 있었으며, 방사공정 중 고온의 용융온도에서 장시간 유지된 유리용융물에 결정화 현상이 발생하지 않았다.

[121] 도 1은 방사된 유리섬유의 SEM 이미지를 보여준다. 도 1-a)는 상기 실시예 표 2의 유리조성 25를 갖는 유리를 이용하여 만든 유리섬유를 SEM 이미지로 촬영한 것이다. 도 1-b) 내지 도 1-d)는 도 1-a)의 서로 다른 일부분을 확대한 SEM 이미지를 도시한 것이다. 도 1-a) 내지 도 1-d)를 참고하면, SEM 이미지는 결점이 전혀 없는 유리섬유 표면상태를 보여주고 있다. 여러 부위의 유리섬유 직경을 측정한 결과, 유리섬유의 직경은 약 9.6 마이크로미터로 균일한 직경을 가지는 확인되었다.

[122]

[123]

[124] 따라서, 표 1, 2 및 도 1에 제시된 결과들은 본 발명에 따른 산화물계 유리조성물이 저유전 유리섬유 제조에 필요한 우수한 물성 및 특성을 가지고 있음을 보여준다.

[125]

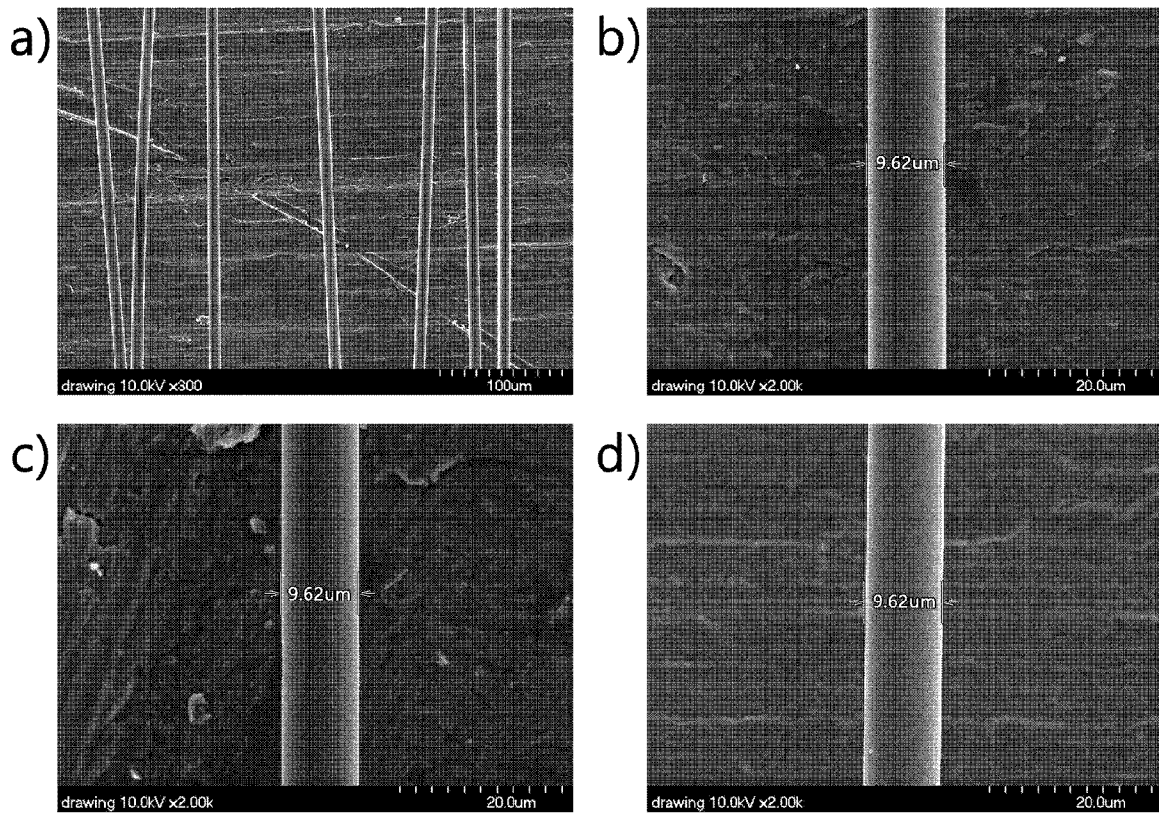
[126] 이상, 본 발명의 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되는 것은 아니며, 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 변형이 가능하다.

청구범위

- [청구항 1] 실리카(SiO_2), 삼산화붕소(B_2O_3), 산화알루미늄(Al_2O_3) 및 산화텔루륨(TeO_2)을 포함하는 유리 구성성분을 갖는 것을 특징으로 하는 저유전 유리 조성물.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 유리 구성성분은 산화마그네슘(MgO), 산화칼슘(CaO) 및 산화스트론튬(SrO)으로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2 이상을 추가로 더 포함하는, 저유전 유리 조성물.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 유리 구성성분은 산화리튬(Li_2O), 나트륨(Na_2O) 및 산화칼륨(K_2O)으로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2 이상을 추가로 더 포함하는, 저유전 유리 조성물.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 유리 구성성분은 오산화인(P_2O_5), 산화타이타늄(TiO_2) 및 불소(F_2)으로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2 이상을 더 포함하는, 저유전 유리 조성물.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 유리 구성성분은 산화아연(ZnO), 산화갈륨(Ga_2O_3) 및 산화인듐(In_2O_3)을 더 포함하는, 저유전 유리 조성물.
- [청구항 6] 실리카(SiO_2), 삼산화붕소(B_2O_3), 산화알루미늄(Al_2O_3) 및 산화게르마늄(GeO_2)을 포함하는 유리 구성성분을 갖는 것을 특징으로 하는 저유전 유리 조성물.
- [청구항 7] 제6항에 있어서, 상기 유리 구성성분은 산화마그네슘(MgO), 산화칼슘(CaO) 및 산화스트론튬(SrO)으로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2 이상을 더 포함하는, 저유전 유리 조성물.
- [청구항 8] 제6항에 있어서, 상기 유리 구성성분은 산화리튬(Li_2O), 나트륨(Na_2O) 및 산화칼륨(K_2O)으로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2 이상을 더 포함하는, 저유전 유리 조성물.
- [청구항 9] 제6항에 있어서, 상기 유리 구성성분은 오산화인(P_2O_5), 산화타이타늄(TiO_2) 및 불소(F_2)으로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2 이상 더 포함하는, 저유전 유리 조성물.
- [청구항 10] 제6항에 있어서, 상기 유리 구성성분은 산화아연(ZnO), 산화갈륨(Ga_2O_3) 및 산화인듐(In_2O_3)으로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2 이상을 더 포함하는, 저유전 유리 조성물.
- [청구항 11] 실리카(SiO_2), 삼산화붕소(B_2O_3), 산화알루미늄(Al_2O_3), 산화텔루륨(TeO_2) 및 산화게르마늄(GeO_2)을 포함하는 유리 구성성분을 갖는 것을 특징으로 하는 저유전 유리 조성물.

- [청구항 12] 제11항에 있어서, 상기 유리 구성성분은 산화마그네슘(MgO), 산화칼슘(CaO) 및 산화스트론튬(SrO)으로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2 이상을 더 포함하는, 저유전 유리 조성물.
- [청구항 13] 제11항에 있어서, 상기 유리 구성성분은 상기 산화리튬(Li₂O), 나트륨(Na₂O) 및 산화칼륨(K₂O)으로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2 이상을 더 포함하는, 저유전 유리 조성물.
- [청구항 14] 제11항에 있어서, 상기 유리 구성성분은 오산화인(P₂O₅), 산화타이타늄(TiO₂) 및 불소(F₂)으로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2 이상을 더 포함하는, 저유전 유리 조성물.
- [청구항 15] 제11항에 있어서, 상기 유리 구성성분은 산화아연(ZnO), 산화갈륨(Ga₂O₃) 및 산화인듐(In₂O₃)으로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2 이상을 더 포함하는, 저유전 유리 조성물.
- [청구항 16] 실리카(SiO₂), 삼산화붕소(B₂O₃), 산화알루미늄(Al₂O₃) 및 산화텔루륨(TeO₂)을 포함하는 유리 구성성분을 갖는 저유전 유리 조성물로부터 형성된 유리 섬유.
- [청구항 17] 실리카(SiO₂), 삼산화붕소(B₂O₃), 산화알루미늄(Al₂O₃) 및 산화게르마늄(GeO₂)을 포함하는 유리 구성성분을 갖는 저유전 유리 조성물로부터 형성된 유리 섬유.
- [청구항 18] 실리카(SiO₂), 삼산화붕소(B₂O₃), 산화알루미늄(Al₂O₃), 산화텔루륨(TeO₂), 및 산화게르마늄(GeO₂)을 포함하는 유리 구성성분을 갖는 저유전 유리 조성물로부터 형성된 유리 섬유.

[도 1]

규칙 91,
17.01.2024

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/017946

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C 3/118(2006.01)i; C03C 3/097(2006.01)i; C03C 3/091(2006.01)i; C03C 4/00(2006.01)i; C03C 13/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C03C 3/118(2006.01); C03C 13/04(2006.01); C03C 3/06(2006.01); C03C 3/062(2006.01); C03C 3/078(2006.01);
C03C 3/091(2006.01); C03C 3/093(2006.01); C03C 3/253(2006.01); C03C 4/00(2006.01); C03C 8/00(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 유리(glass), 광섬유(optic fiber), 실리카(silica, SiO₂), 삼산화붕소(boric trioxide, B₂O₃), 산화알루미늄(aluminum oxide, Al₂O₃), 산화텔루륨(tellurium dioxide, TeO₂), 산화게르마늄(germanium dioxide, GeO₂)**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2013-0119049 A (GWANGJU INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 31 October 2013 (2013-10-31) See claim 6.	1-18
X	KR 10-2013-0119048 A (GWANGJU INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 31 October 2013 (2013-10-31) See claim 3.	1-18
A	JP 2004-292299 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 21 October 2004 (2004-10-21) See entire document.	1-18
A	KR 10-2020-0010474 A (UNITIKA LTD. et al.) 30 January 2020 (2020-01-30) See entire document.	1-18



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“D” document cited by the applicant in the international application

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 March 2024

Date of mailing of the international search report

22 March 2024

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/017946

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2011-0082850 A (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 20 July 2011 (2011-07-20) See entire document.	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2023/017946

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2013-0119049	A	31 October 2013	KR	10-1398415	B1	27 May 2014
KR	10-2013-0119048	A	31 October 2013	KR	10-1394218	B1	14 May 2014
JP	2004-292299	A	21 October 2004	CA	2527308	A1	29 December 2004
				EP	1637506	A1	22 March 2006
				JP	4367019	B2	18 November 2009
				KR	10-2006-0017756	A	27 February 2006
				US	2006-0100084	A1	11 May 2006
				US	7524781	B2	28 April 2009
				WO	2004-113244	A1	29 December 2004
KR	10-2020-0010474	A	30 January 2020	CN	110770182	A	07 February 2020
				EP	3632863	A1	08 April 2020
				JP	6775159	B2	28 October 2020
				KR	10-2381123	B1	31 March 2022
				TW	201908260	A	01 March 2019
				TW	I730232	B	11 June 2021
				US	11174191	B2	16 November 2021
				US	2020-0087196	A1	19 March 2020
				WO	2018-216637	A1	29 November 2018
KR	10-2011-0082850	A	20 July 2011	KR	10-1179510	B1	07 September 2012

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C03C 3/118(2006.01)i; C03C 3/097(2006.01)i; C03C 3/091(2006.01)i; C03C 4/00(2006.01)i; C03C 13/04(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C03C 3/118(2006.01); C03C 13/04(2006.01); C03C 3/06(2006.01); C03C 3/062(2006.01); C03C 3/078(2006.01); C03C 3/091(2006.01); C03C 3/093(2006.01); C03C 3/253(2006.01); C03C 4/00(2006.01); C03C 8/00(2006.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 유리(glass), 광섬유(optic fiber), 실리카(silica, SiO ₂), 삼산화붕소(boric trioxide, B ₂ O ₃), 산화알루미늄(aluminum oxide, Al ₂ O ₃), 산화텔루륨(tellurium dioxide, TeO ₂), 산화게르마늄(germanium dioxide, GeO ₂)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2013-0119049 A (광주과학기술원) 2013.10.31 청구항 6	1-18
X	KR 10-2013-0119048 A (광주과학기술원) 2013.10.31 청구항 3	1-18
A	JP 2004-292299 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 2004.10.21 전문	1-18
A	KR 10-2020-0010474 A (유니티카 가부시끼가이샤 등) 2020.01.30 전문	1-18
A	KR 10-2011-0082850 A (한국과학기술연구원) 2011.07.20 전문	1-18
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2024년03월20일 (20.03.2024)		국제조사보고서 발송일 2024년03월22일 (22.03.2024)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0119049 A	2013/10/31	KR 10-1398415 B1	2014/05/27
KR 10-2013-0119048 A	2013/10/31	KR 10-1394218 B1	2014/05/14
JP 2004-292299 A	2004/10/21	CA 2527308 A1	2004/12/29
		EP 1637506 A1	2006/03/22
		JP 4367019 B2	2009/11/18
		KR 10-2006-0017756 A	2006/02/27
		US 2006-0100084 A1	2006/05/11
		US 7524781 B2	2009/04/28
		WO 2004-113244 A1	2004/12/29
KR 10-2020-0010474 A	2020/01/30	CN 110770182 A	2020/02/07
		EP 3632863 A1	2020/04/08
		JP 6775159 B2	2020/10/28
		KR 10-2381123 B1	2022/03/31
		TW 201908260 A	2019/03/01
		TW I730232 B	2021/06/11
		US 11174191 B2	2021/11/16
		US 2020-0087196 A1	2020/03/19
		WO 2018-216637 A1	2018/11/29
KR 10-2011-0082850 A	2011/07/20	KR 10-1179510 B1	2012/09/07