ROYAUME DE BELGIQUE

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

BREVET D'INVENTION

NUMERO DE PUBLICATION : 1000198A3

NUMERO DE DEPOT : 8700305

Classif. Internat.: C03C H05K

Date de délivrance : 23 Août 1988

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d' invention, notamment l' article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d' invention, notamment l' article 28;

Vu le procès verbal dressé le 25 Mars 1987 à 14h15 à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : NIPPON SHEET GLASS CO. LTD
No 8,4-chome Doshomachi Higashi-ku, Osaka(JAPON)

représenté(e)(s) par : OVERATH Philippe, CABINET BEDE, Avenue Antoine Depage, 13 - 1050 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : FIBRES DE VERRE A BASSE CONSTANTE DIELECTRIQUE.

Priorité(s) 27.03.86 JP JPA 6919686

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l' invention, sans garantie du mérite de l' invention ou de l' exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 23 Août 1988
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L.
Directeur.

FIBRES DE VERRE A BASSE CONSTANTE DIELECTRIQUE.

La présente invention se rapporte à des fibres de verre ayant une basse constante diélectrique, particulièrement à des fibres de verre ayant une basse constante diélectrique pour l'emploi dans le renforcement de plaques de circuits imprimés.

Du fait que les dispositifs et accessoires électroniques diminuent dans leurs dimensions et augmentent en densité et performance au cours de ces dernières années, on exige des circuits imprimés de posséder une densité plus élevée, une vitesse de signal plus rapide et une fiabilité plus grande. Pour augmenter la vitesse du signal, les plaques de circuits imprimés doivent avoir une basse constante diélectrique, ceci à son tour conduisant à la nécessité d'avoir des fibres de verre ayant une basse constante diélectrique pour le renforcement des plaques de circuits imprimés.

A l'heure actuelle le "verre E" est largement utilisé comme fibres de verre pour le renforcement de plaques de circuits imprimés. Le verre E comporte 52-56 SiO_2, 12-16 Al_2O_3, 6-13 B_2O_3, 16-25 CaO et 0-6 MgO % en poids et il a une constante diélectrique d'environ 6, qui est inférieure aux constantes diélectriques des verres communs. On demande toutefois au verre d'avoir une constante diélectrique beaucoup plus basse.

Le verre D et le verre S sont connus pour donner des fibres de verre ayant une basse constante diélectrique. Toutefois, comme ces verres ont une viscosité très élevée, il faut une fusion à des

températures très élevées pendant de longs laps de temps pour obtenir un verre homogène exempt de bulles. De plus, comme la température de formation des fibres pour ces verres est considérablement élevée, une douille de platine utilisée dans la formation des fibres a une vie extrêmement courte.

La demande japonaise publiée N° 130365/1984 décrit un procédé de production de fibres de verre ayant une basse constante diélectrique, qui consiste à former des fibres de verre E et à les tisser par exemple et à dissoudre les composants autres que la silice dans le tissu tissé de verre résultant en le traitant avec une solution acide, venant ensuite un lavage à l'eau et un enlèvement de l'humidité, pour donner des fibres à haute teneur en silice. Ce procédé exige des stades supplémentaires , comme un traitement acide, après que le verre a été fondu, filé et tissé. De plus, comme les composants autres que la silice sont dissous, il apparaît des vides fins aux endroits qui étaient antérieurement occupés par les composants enlevés, ceci aboutissant à une réduction de la résistance mécanique des fibres de verre.

La demande japonaise publiée N° 151345/1983 décrit une composition de verre ayant une basse constante diélectrique comprenant un verre du type SiO_2-Al_2O_3-B_2O_3-BaO et une charge résistant à la chaleur.

Un objet de la présente invention est d'apporter des fibres de verre ayant une basse constante diélectrique, qui peuvent être produites à des températures de fusion et de formation des fibres relativement basses , ceci avec une productivité excellente, qui conviennent pour le renforcement de plaques de circuits imprimés à haute performance.

Conformément à la présente invention,

le problème de l'art antérieur mentionné ci-dessus est résolu par la production de fibres de verre ayant une basse constante diélectrique de 5 ou moins à partir d'un verre comportant 45 à 65% de SiO_2, 9 à 20% de Al_2O_3, 13 à 30% de B_2O_3, 4 à 10% de $CaO + MgO + ZnO$ et 0 à 5% de $Li_2O + Na_2O + K_2O$, la proportion totale de SiO_2, Al_2O_3, B_2O_3, CaO, MgO, ZnO, Li_2O, Na_2O et K_2O étant d'au moins 95%, tous les pourcentages étant exprimés en poids.

La limitation de la composition du verre à la gamme qui précède est due aux raisons suivantes.

SiO_2 :

Si la proportion de SiO_2 est inférieure à 45% en poids, la constante diélectrique des fibres de verre devient élevée. Si elle dépasse 65% en poids, la viscosité du verre de vient si élevée qu'il est difficile de dissoudre ou d'étirer le verre en fibres. La proportion préférée du SiO_2 est de 48 à 60% en poids.

Al_2O_3 :

Si la proportion de Al_2O_3 est inférieure à 9% en poids, la durabilité chimique du verre est abaissée. Si elle dépasse 20% en poids, la constante diélectrique et la viscosité du verre deviennent trop élevées.

B_2O_3 :

Ce composant produit un grand effet de diminution de la constante diélectrique du verre et il agit également en tant que composant fondant. Si sa proportion est inférieure à 13% en poids, la constante diélectrique du verre est élevée et la viscosité du verre devient également élevée. Si elle dépasse 30% en poids, la durabilité chimique du verre devient médiocre. De plus sa volatilisation devient vigoureuse et il est difficile de produire un verre homogène.

L'emploi exagéré de B_2O_3 accélère aussi la rupture de la douille utilisée pour la formation des fibres. La proportion préférée de B_2O_3 est de 15 à 30% en poids.

CaO, MgO, ZnO :

Si la proportion totale de ces trois composants est inférieure à 4% en poids, la durabilité chimique du verre est diminuée. Si elle dépasse 10% en poids, le verre a tendance à se dévitrifier et il a également une constante diélectrique élevée. Parmi ces composants, le CaO est le plus efficace dans la prévention de la dévitrification. De préférence donc le verre contient au moins 1% en poids de CaO. Le MgO. Le MgO et le ZnO réduisent la constante diélectrique du verre davantage que le CaO et, du point de vue de la constante diélectrique, le MgO et le ZnO sont préférés.

Tenant compte à la fois de la dévitrification et de la constante diélectrique , on préfère que le rapport molaire de MgO + ZnO envers CaO + MgO + ZnO soit de 0,4 à 0,7. Lorsque MgO et ZnO sont contenus individuellement en le même % molaire, le ZnO réduit la constante diélectrique davantage que le MgO. Lorsque ces deux composants sont contenus ensemble, ils réduisent davantage la constante diélectrique. On préfère que le rapport molaire de MgO à envers MgO + ZnO soit de 0,25 à 1, mieux encore de 0,35 à 0,75.

Li_2O, Na_2O, K_2O :

Ces composants sont efficaces comme fondant. Si la proportion totale de ces composants est supérieure à 5% en poids, la constante diélectrique du verre devient élevée.

Facultativement le verre conforme à la présente invention peut contenir au plus 5% en poids de

BeO, au plus 2% en poids de SrO, au plus 1,5% en poids de BaO et au plus 1,5% en poids de PbO. Comme ces composants agissent dans le sens de l'augmentation de la constante diélectrique, leurs proportions ne devront pas dépasser les limites précitées.

Diverses impuretés peuvent éventuellement s'introduire dans le verre, par exemple des oxydes de Ti et de Fe provenant des matières premières, des oxydes de Zr, Ti, Fe et Cr provenant du réfractaire du four de fusion du verre et un oxyde de Mo en provenance de l'électrode du four de fusion électrique. Les oxydes de Mo, Fe, Cr, Zr et Ti sont admissibles dans le verre si la quantité de chacun de ceux-ci n'est pas supérieure à 1% en poids.

Le F_2 utilisé comme composant fondant peut être contenu dans le verre en une quantité allant jusqu'à 2% en poids. Le As_2O_3 et le Sb_2O_3 utilisés comme clarificateurs peuvent être contenus dans le verre en une quantité allant jusqu'à 2% en poids.

Dans chaque cas, la proportion totale de SiO_2, Al_2O_3, B_2O_3, CaO, MgO, ZnO, Li_2O, Na_2O et K_2O devra être d'au moins 95% en poids par rapport au poids total du verre.

Le verre conforme à la présente invention peut être obtenu par fusion d'un mélange des matières premières en des proportions prédéterminées à une température d'environ 1500°C ou davantage pour fondre le mélange. La fusion est de préférence réalisée par chauffage électrique par l'utilisation de la chaleur de Joule du verre lui-même.

Le verre peut être converti en fibres par l'emploi d'une méthode conventionnelle de production de fibres de verre. On décrira ci-dessous un exemple d'une manière générale.

Le verre fondu est moulé sous la forme d'une

bille. La bille est refondue à une température d'environ 1300 à 1400°C. Le verre fondu est étiré continuellement à partir des buselures de platine pour former des filaments ayant un diamètre de 5 à 13 micromètres. Les filaments sont mis en bottes et bobinés.

Pour l'emploi dans le renforcement de plaques de circuits imprimés, les fibres de verre sont formées en un non-tissé et imprégnées d'avance avec une résine.

Le verre de la présente invention a une constante diélectrique suffisamment basse, ne dépassant pas 5,0 ; par conséquent les fibres de verre de la présente invention conviennent pour le renforcement des plaques de circuits imprimés à performance élevée qui permet des vitesses élevées de signal.

Le verre de la présente invention a une tendance faible à la dévitrification. En d'autres termes, la température de dévitrification T_L du verre de la présente invention est suffisamment inférieure à sa température opératoire T_W . La température de fonctionnement T_W du verre est définie comme étant une température à laquelle le $\log \eta$, η étant la viscosité du verre en poises, est de 3. Si la T_L du verre est égale ou supérieure à T_W, une dévitrification du verre se produit au cours de la production des fibres à partir du verre. Il est par conséquent difficile de produire des fibres de verre et les fibres de verre résultantes sont de qualité inférieure. Le verre de la présente invention peut éviter ces troubles.

Le verre de la présente invention a une résistance à l'eau suffisamment élevée. Au cours de la formation des fibres, les fibres de verre peuvent être enduites d'un liant aqueux, ou bien, après

la formation des fibres, celles-ci peuvent être traitées avec un liquide aqueux pour éliminer le liant. En outre, les fibres de verre peuvent être exposées à l'air atmosphérique au cours de la perforation des plaques de circuits imprimés renforcés avec ces fibres. Dès lors il est nécessaire que les fibres aient de la résistance à l'eau. La résistance à l'eau peut d'une manière générale être exprimée par la quantité de verre dissous après que la poudre de verre a été immergée dans de l'eau à une température prédéterminée pendant un laps de temps prédéterminé. On a trouvé que la quantité du verre de la présente invention qui est dissoute est suffisamment plus petite par rapport à celle du verre D conventionnel.

Les exemples qui suivent illustreront plus spécifiquement la présente invention.

On utilise les matières premières suivantes dans les exemples ci-après.

Source de SiO_2 : sable de silice (High Silica VSH-2, produit de Nichitsu Kogyo Co., Ltd).

Source de Al_2O_3 : $Al(OH)_3$ (qualité spéciale de réactif , produit de Katayama Chemical Co., Ltd.).

Source de B_2O_3 : H_3BO_3 (qualité spéciale de réactif, produit de Katayama Chemical Co.; Ltd.).

Source de CaO : $CaCO_3$ (qualité spéciale de réactif, produit de Katayama Chemical Co., Ltd.).

Source de MgO : carbonate de magnésium basique (qualité spéciale de réactif, produit de Katayama Chemical Co., Ltd.).

Source de ZnO : ZnO (qualité spéciale de réactif, produit de Katayama Chemical Co., Ltd.).

Source de Li_2O : Li_2CO_3 (qualité spéciale de réactif, produit de Kishida Chemical Co., Ltd.).

Source de Na_2O : Na_2CO_3 (qualité spéciale

de réactif, produit de Futuba Chemical Co., Ltd.).

Source de K_2O : K_2CO_3 (qualité spéciale de réactif , produit de Katayama Chemical Co., Ltd.).

Dans les exemples qui suivent, la température de dévitrification T_L, la température opératoire T_W (température à laquelle le log η , où η est la viscosité du verre en poises, est 3) et la résistance à l'eau du verre (quantité dissoute) sont mesurées par les méthodes suivantes .

Température de dévitrification T_L

On pulvérise le verre et le tamise pour obtenir des échantillons d'essai ayant un diamètre de particule de 1400 à 1700 micromètres. On règle un four électrique en sorte d'avoir un gradient de température continu à l'intérieur d'une gamme de température prédéterminée, par exemple une gamme de température de 250°C, conformément à la température de dévitrification présumée. On place un certain nombre d'échantillons de verre selon le gradient de température de ce four électrique et les maintient pendant un laps de temps prédéterminé, par exemple 4 heures.

Les échantillons sont retirés et refroidis. Les échantillons sont alors examinés au microscope polarisant pour la présence ou l'absence de cristaux. La température la plus élevée parmi celles auxquelles les échantillons dévitrifiés sont maintenus est définie comme étant la température de dévitrification.

Température opératoire T_W

Un corps sphérique en platine est suspendu dans le verre fondu et l'on mesure la charge exercée sur le corps sphérique au moment où on le retire ("méthode de retrait du corps sphérique"). La viscosité du verre est calculée conformément à la loi de

Stokes. La viscosité η peut être calculée d'après l'équation suivante :

$$\eta = K(W_1 - W_0)/v$$

K : coéfficient du récipient

W_1: poids du corps sphérique

W_0: charge requise pour équilibrer le corps sphérique dans le liquide

v : vitesse moyenne sous la charge W_1

Les viscosités (poises) sont mesurées sur une gamme de température prédéterminée et l'on trace une courbe viscosité-température. La température qui correspond à $\eta = 10^3$ poises est définie comme étant la température opératoire T_W.

Quantité dissoute (résistance àl'eau)

Elle est mesurée par une méthode substantiellement conforme au test de dissolution d'alcali dans la norme JIS R3502 (méthode pour tester les instruments et accessoires en verre utilisés pour l'analyse chimique). Spécifiquement on maintient l'échantillon de verre ayant un diamètre de particule prédéterminé dans de l'eau bouillante pendant un laps de temps prédéterminé, puis la solution aqueuse qui contient la matière dissoute est analysée quantitativement par analyse d'émission de plasma, photométrie de la flamme , etc, avec calcul de la quantité d'échantillon dissous. Cette méthode permet une détermination quantitative de toute la matière dissoute à partir du verre, y compris l'alcali.

EXEMPLE 1

On pèse le $CaCO_3$, H_3BO_3, $Al(OH)_3$ et le sable de silice (SiO_2) en sorte que le rapport pondéral

de $CaO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ soit de 7,5:25,0:15,0:52,5. On les mélange alors pour produire une charge de formation du verre.

On fond la charge à 1500°C pendant 4 heures et on la moule pour former une bille et une plaque, et l'on recuit ensuite.

On place alors le verre en forme de bille dans un four de formation de fibres, on le fond à une température de 1300 à 1350°C et on l'étire en filaments ayant un diamètre de 5 à 13 micromètres. Au cours de l'étirage il ne se produit pas de rupture du filament attribuable à la présence de matériau indésirable non fondu et à la dévitrification et l'on trouve que la composition du verre de cet exemple convient pour la formation de fibres.

On mesure la constante diélectrique, la viscosité aux températures élevées, la température de dévitrification et la quantité dissoute du verre en plaque produit simultanément avec la production du verre en bille. On trouve que le verre a une constante diélectrique de 4,90, une température opératoire de 1339°C et une quantité dissoute de 0,65 mg. Dans la mesure de la température de dévitrification, on maintient le verre à diverses températures dans l'intervalle de 1140°C à 1440°C pendant 4 heures; toutefois on n'observe pas de dévitrification dans l'un quelconque des échantillons testés. On trouve par conséquent que la température de dévitrification du verre est inférieure à 1140°C.

EXEMPLES 2-11 ET EXEMPLE COMPARATIF

On produit individuellement des billes de verre comme à l'exemple 1 à partir de la composition de verre indiquée aux exemples 2 à 11 du tableau 1 et, à titre de comparaison , en verre E et en

verre D. Les billes de verre sont filées individuellement à une température voisine du point auquel le log η est de 3 pour la formation des filaments de verre. Les compositions de verre des exemples 2 à 11, comme à l'exemple 1, montrent une bonne aptitude à la fusion et à l'étirage.

On mesure les constantes diélectriques, les viscosités aux hautes températures, les températures de dévitrification et les quantités dissoutes de ces verres; les résultats sont reproduits au tableau 1.

Comme on le montre au tableau 1, les verres obtenus dans les exemples de l'invention ont une constante diélectrique de 5 ou moins, ce qui est de loin inférieur à la constante diélectrique du verre E qui est de 6,8. La température (température opératoire) à laquelle le log η est de 3,0 est par exemple d'environ 1260°C dans l'exemple 10, qui est supérieure à celle du verre E mais au moins 200°C inférieur à celle du verre D (1508°C).

Les températures de dévitrification des verres de l'invention sont inférieures à leurs températures opératoires, ce qui indique une bonne aptitude au façonnage. De plus les résistances à l'eau (quantité dissoute) des verres de l'invention sont généralement comparables à celle du verre E et supérieures à celle du verre D.

Comme indiqué précédemment, le verre conforme à la présente invention est relativement facile à fondre et à étirer et il donne des fibres de verre ayant une excellente résistance à l'eau et des propriétés électriques efficaces représentées par sa constante diélectrique qui ne dépasse pas 5.

TABLEAU 1

Examples	Comparaison		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	Verre E	Verre D											
Li_2O	0	1,5	0	0	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	1,8
Na_2O	0,4				0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	1,2
K_2O	0,24											0,14	
F_2	0,45												
CaO	22,8	0,5	7,5	4,1	8,0	4,4	4,1	7,0	5,0	4,9	3,6	3,6	1,3
MgO	0,41	0,2		1,5					1,9	3,7	1,3	1,3	0,9
ZnO	0			3,0							2,6	2,5	1,8
SiO	0,21												
Al_2O_3	14,2		15,0	17,0	16,0	10,6	9,9	14,0	15,1	14,8	17,0	16,7	9,6
B_2O_3	6,67	22,7	25,0	15,0	19,9	25,0	29,9	29,9	25,1	24,7	24,9	25,6	29,1
SiO_2	55,2	74,7	52,5	59,5	55,8	59,8	55,8	48,9	52,7	51,7	50,3	49,9	54,3

- à suivre -

0870030S

TABLEAU 1 (suite)

Exemples	Comparaison		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	Verre E	Verre D											
Constante diélectrique	6,79	3,77	4,90	4,94	4,97	4,42	4,33	4,85	4,76	4,80	4,79	4,80	4,78
Température opératoire (°C)	1190	1508	1339	1424	1372	1446	1391	1264	1313	1307	1294	1264	1222
Température de dévitrification (°C)	1150	>1400	<1140	1187	<1140	<1140	<1140	<1100	<1050	<1050	1256	1260	<1050
Résistance à l'eau (quantité dissoute) (mg)	0,30	1,75	0,65	non mesurée	0,23	non mesurée	non mesurée	1,49	0,43	0,31	0,25	non mesurée	non mesurée

08700305

REVENDICATIONS

1. Fibres de verre ayant une basse constante diélectrique, composées d'un verre qui possède une constante diélectrique non supérieure à 5 et qui comprend

SiO_2	45 - 65% en poids
Al_2O_3	9 - 20% en poids
B_2O_3	13 - 30% en poids
CaO +MgO+ZnO	4 - 10% en poids
$Li_2O+Na_2O+K_2O$	0 - 5% en poids

par rapport au poids total du verre, la proportion totale de SiO_2, Al_2O_3, B_2O_3, CaO, MgO, ZnO, Li_2O, Na_2O et K_2O étant au moins de 95% en poids.

2. Fibres de verre selon la revendication 1, qui contiennent 48 à 60% en poids de SiO_2.

3. Fibres de verre selon la revendication 1, qui contiennent 15 à 30% en poids de B_2O_3.

4. Fibres de verre selon la revendication 1, dans lesquelles le rapport molaire de MgO + ZnO envers CaO + MgO + ZnO est de 0,4 à 0,7.

5. Fibres de verre selon la revendication 1, dans lesquelles le rapport molaire de MgO envers MgO + ZnO est de 0,25 à 1.

Numero de la demande nationale

BE 8700305
BO 130

Office européen des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE

établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2 de la loi belge sur les brevets d'invention du 28 mars 1984

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
A	NL-A- 299 440 (THE B.F. GOODRICH CO.) * Revendication 1 * ---	1	
A	US-A-4 101 709 (T.J. WHANG) * Revendication 2 * ---	1	
A	EP-A-0 124 800 (DYNAMIT NOBEL AG) ---		
A	US-A-4 547 625 (HIROMI TOSAKI) * Revendication 1 * ---	1-3	
X	CH-A- 390 474 (OWENS-CORNING FIBERGLAS) * Revendications 1,2; sous-revendication 1 * -----	1-3	

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)

C 03 C
H 05 K

Date d'achèvement de la recherche: 12-01-1988

Examinateur: BOUTRUCHE J.P.E.

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 03.82 (P0448)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.

BE 8700305
BO 130

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits members sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 28/01/88
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
NL-A- 299440		Aucun	
US-A- 4101709	18-07-78	Aucun	
EP-A- 0124800	14-11-84	DE-A,C 3316362 JP-A- 59208799 US-A- 4550051	08-11-84 27-11-84 29-10-85
US-A- 4547625	15-10-85	JP-A- 59009992	19-01-84
CH-A- 390474		DE-A- 1225349 GB-A- 954836	

EPO FORM P0463

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82