



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년08월21일

(11) 등록번호 10-2012750

(24) 등록일자 2019년08월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03C 3/091 (2006.01) C03B 37/00 (2006.01)
C03C 13/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-7018068

(22) 출원일자(국제) 2012년01월11일

심사청구일자 2017년01월11일

(85) 번역문제출일자 2013년07월10일

(65) 공개번호 10-2014-0032365

(43) 공개일자 2014년03월14일

(86) 국제출원번호 PCT/US2012/020900

(87) 국제공개번호 WO 2012/097042

국제공개일자 2012년07월19일

(30) 우선권주장

61/431,712 2011년01월11일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

W02008149021 A2*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 16 항

(73) 특허권자

에이지와이 홀딩 코포레이션

미국, 사우스캐롤라이나 29801, 아이켄, 웨이즈너
로드 2556

(72) 발명자

허블리카 서덴드라

미국, 조지아 30907, 마르티네즈, 폭스파이어 플
레이스 3673

호스라스 로버트 엘

미국, 사우스캐롤라이나 29803, 에이켄, 그린케이
트 서클 에이피티. 오 401

롱고바도, 앤서니 브이

미국, 사우스캐롤라이나 29832, 존스톤, 에버리
레인 13

(74) 대리인

특허법인세신

심사관 : 김은정

(54) 발명의 명칭 낮은 열팽창 계수를 갖는 유리 조성물 및 이로부터 제조된 유리 섬유

(57) 요약

본 발명은 낮은 열팽창 계수를 갖는 유리 조성물에 관한 것이고, 특히 약 55 내지 64 미만의 중량%의 실리콘 산화물, 약 15 내지 약 30 중량%의 알루미늄 산화물, 약 5 내지 약 15 중량%의 마그네슘 산화물, 약 3 내지 약 10 중량%의 붕소 산화물, 약 0 내지 약 11 중량%의 칼슘 산화물, 및 약 0 내지 약 2 중량%의 알칼리 산화물, 약 1 중량% 미만의 미량 성분인 잔량을 포함하는 유리 조성물을 제공한다. 그것으로 형성된 유리 섬유 및 복합재를 또한 제공한다.

(56) 선행기술조사문헌

W02010075267 A1*

JP2009514773 A*

KR100526747 B1*

KR1020080064144 A*

US04582748 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

다음의 열거된 중량%를 갖는 화합물 및 1 중량% 미만의 잔여 원소 조성을 포함하는 유리 조성물.

SiO ₂	>60 및 ≤62.9
Al ₂ O ₃	22-23.7
MgO	8.6-10.0
B ₂ O ₃	4-6
Li ₂ O, Na ₂ O 및 K ₂ O로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 알칼리 산화물	≥0.50 및 < 2
CaO	< 1

청구항 2

다음의 열거된 중량%를 갖는 화합물 및 1 중량% 미만의 잔여 원소 조성을 포함하는 유리 조성물.

SiO ₂	>60 및 < 62
Al ₂ O ₃	>17 및 < 23
MgO	> 8.5 및 < 10
B ₂ O ₃	> 5 및 < 10
Li ₂ O, Na ₂ O 및 K ₂ O로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 알칼리 산화물	≥0.50 및 < 2
CaO	< 1

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, Al₂O₃/MgO의 중량비가 2.4 이상인 유리 조성물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 유리 조성물은 1320℃ 내지 1370℃의 액체화 온도를 갖는 유리 조성물.

청구항 5

제1항 또는 제2항의 유리 조성물을 사용하여 제조한 유리로서, 상기 유리는 3.0 내지 $3.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 의 CTE를 갖는 유리.

청구항 6

제1항 또는 제2항의 유리 조성물을 사용하여 제조한 유리 섬유 제품으로서, 중공-필라멘트가 없는 유리 섬유 제품.

청구항 7

제1항 또는 제2항의 유리 조성물의 유리 섬유를 포함하는 고분자 바인더를 포함하는 인쇄 회로 기판 조립체용

절연 고분자 바인더.

청구항 8

제1항 또는 제2항의 유리 조성물의 유리 섬유를 포함하는 절연 고분자 바인더 또는 매트릭스를 포함하는 인쇄 회로 기판.

청구항 9

다음의 열거된 중량%를 포함하는 화합물 및 1 중량% 미만의 미량 성분인 잔여물을 포함하는 유리 섬유 조성물:

SiO ₂	>60 및 ≤62.9
Al ₂ O ₃	22-23.7
MgO	8.6-10.0
B ₂ O ₃	4-6
Li ₂ O, Na ₂ O 및 K ₂ O로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 알칼리 산화물	≥0.50 및 < 2
CaO	< 1

; 및

고분자 매트릭스를 포함하는 투명한 섬유유리 강화 복합재.

청구항 10

다음의 열거된 중량%를 포함하는 화합물 및 1 중량% 미만의 잔여 원소 조성을 포함하는 유리 섬유 조성물:

SiO ₂	>60 및 < 62
Al ₂ O ₃	>17 및 < 23
MgO	> 8.5 및 < 10
B ₂ O ₃	> 5 및 < 10
Li ₂ O, Na ₂ O 및 K ₂ O로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 알칼리 산화물	≥0.50 및 < 2
CaO	< 1

; 및

고분자 매트릭스를 포함하는 투명한 섬유유리 강화 복합재.

청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서, 상기 Al₂O₃/MgO의 중량비가 2.4 이상인, 투명한 섬유유리 강화 복합재.

청구항 12

제1항 또는 제2항의 유리 조성물, 또는 제9항 또는 제10항의 투명한 섬유유리 강화 복합재를 포함하는 윈드실드.

청구항 13

제1항 또는 제2항의 유리 조성물, 또는 제9항 또는 제10항의 투명한 섬유유리 강화 복합재를 포함하는 윈드스크

린.

청구항 14

제1항 또는 제2항의 유리 조성물, 또는 제9항 또는 제10항의 투명한 섬유유리 강화 복합재를 포함하는 캐노피.

청구항 15

제1항 또는 제2항의 유리 조성물, 또는 제9항 또는 제10항의 투명한 섬유유리 강화 복합재를 포함하는 트랜스퍼런시(transparency).

청구항 16

제1항 또는 제2항의 유리 조성물의 유리 섬유를 포함하는 매트릭스를 포함하는 인쇄 회로 기판 조립체용 절연 고분자 매트릭스.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 낮은 열팽창 계수를 갖는 유리 조성물 및 상기 유리 조성물로부터 유리 섬유를 제조하는 연속법(continuous method)에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 많은 종래의 낮은 열팽창 계수 유리는 일반적으로 "붕규산염 유리계(borosilicate glass family)"에서 속한다. 붕규산염 유리는, 붕소를 함유하지 않는 많은 규산염 유리의 열팽창 계수의 약 3분의 1 내지 2분의 1의 낮은 열팽창 계수를 갖는다. 전형적으로, 이 붕규산염 유리 조성물은 약 70 - 80 중량%의 실리카, 10 - 15 중량%의 붕소 산화물, 최대 8 중량%의 나트륨 산화물, 최대 8 중량%의 칼륨 산화물, 및 소량의 칼슘 산화물(석회) 및 알루미늄 산화물이다. 붕규산염 유리는 우수한 열 안정성(낮은 열팽창)으로 잘 알려졌다. 이것은 주로 상대적으로 높은 실리카 및 붕소 산화물 함량 때문이다. 그러나, 이들 동일한 유리들은 같은 이유로 상대적으로 용융시키기 어렵다(고 점성을 가짐). 또한, 이 유리들은 상대적으로 낮은 탄성 계수(< 70 GPa)를 갖는 경향이 있고, 결과적으로 강성 및 높은 치수 안정성(dimensional stability)을 요구하는 적용에 대해서는 안 좋은 선택이다.

[0003] 인쇄 회로 기판(PCB)은 필수적으로 전기적, 기계적 및 열 안정성이 필요하다. 유리 섬유가 절연 성분의 일부로서 PCB에 사용되는 경우에는, 유리는 낮은 열팽창 계수(CTE), 고 탄성 계수를 갖고 중공 필라멘트(hollow filaments)(섬유 내에 갇힌 기포)가 없는 것이 바람직하다. 일부 상황들에서는, 고분자 바인더(polymer binder) 또는 매트릭스와 결합한 유리 섬유는 금속 배선 및 전자 디바이스의 다른 부품들과 밀접하게 연관된(closely match) 절연 물질을 제공할 수 있다. 예를 들어, 전형적 인쇄 회로 기판은 절연층 및 금속, 예를 들어 구리(Cu), 금(Au), 또는 알루미늄(Al)으로 구성된 회로 패턴을 갖는다. 구리같은 금속은 약 17 ppm/°C의 열팽창 계수를 갖는다. 절연층으로서 플라스틱 바인더 또는 매트릭스와 결합한 유리 섬유 충전제(filler)는 금속의 CTE와 보다 밀접하게 연관되도록 사용될 수 있다. 이상적으로, 유리 섬유와 플라스틱 바인더의 결합은 그것이 인쇄 회로 기판을 제조한 후의 잔류 응력(residual stress)을 감소시키고, 사용하는 동안 절연층의 층분리(delamination)를 감소시키도록 설계된다.

[0004] 전자 회로 기판 및 특히 IC 칩 캐리어에 현재 사용되는 각각 다른 종류의 유리 섬유들, 예를 들어 E-유리, L-유리, 및 T-유리(S-유리 섬유의 종류)가 있다. S-유리는 이 같은 적용에 적합한 특성을 제공할 수 있지만, 프로세스의 제약 때문에, 낮은 "중공 필라멘트" 수치를 갖는 S-유리를 연속적으로 가공하기 어렵다(갇힌 기포(gas bubbles) 또는 시드 결정(seed crystal)으로부터 형성될 것으로 보이는 섬유 안의 긴 중공 내부의 부재). E 및 L-유리 섬유는 한편으로는 매우 낮은 중공 필라멘트 수치를 갖지만, 오히려 열등한 열팽창 호환 거동(poor thermal expansion compatibility behavior) 및 낮은 탄성 계수를 갖는다. T-유리는 우수한 열팽창 및 높은 탄성 계수를 갖지만, S-유리와 같이, 높은 중공 필라멘트 수치를 갖는다.

[0005] 물질의 보다 낮은 전기 유전율, 보다 얇은 기판 및 3-차원 패키징 기술을 요구하는 실장 기술(mounting technology) 및 고 집적 인쇄 회로 기판 기술의 지속적인 개발이 이루어지기 때문에, 고 탄성 계수 및 낮은 중공 필라멘트 성질을 갖는 개선된 낮은 CTE 유리 섬유가 요구되며, 또한 섬유화(fiberization)를 위해 여전히 적

합하지만, 보다 쉽고 보다 경제적으로 제조될 낮은 CTE 유리 섬유가 필요하게 된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명은 낮은 유리 점성 프로파일(glass viscosity profile) 및 높은 탄성 계수와 함께 낮은 열팽창 계수(CTE)를 갖는 유리 조성물을 제공한다. 유리 조성물은 그 안에 낮은 중공 필라멘트 수치를 갖는 섬유의 경제적이고, 연속적인 제조에 적합하다. 낮은 CTE 섬유는 PCB의 절연층, 칩 캐리어 기판 및/또는 제어 수축형(controlled collapse)(C4) 볼 그리드 어레이(ball grid array)(BGA) 커넥터에서의 사용에 특히 적합하다. 인쇄 회로 기판의 절연층의 중공 필라멘트를 위한 열팽창 계수, 탄성 계수 및 퍼텐셜(potential)은 유리 섬유를 형성하는데 경제적으로 적합한 본 명세서에서 개시된 본 발명의 조성물에 의해 대부분은 제어될 수 있다.
- [0007] 본 발명은 유리 섬유, 적층된 회로 기판(laminated circuit board)의 절연층, 및 낮은 열팽창 계수를 갖는 상기 조성물의 유리 섬유를 이용하여 제조한 인쇄 회로 기판을 추가로 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 명세서에서 개시되고 기술된 실시 형태에 따르면, 섬유화에 적합하고 낮은 CTE를 갖는 유리 조성물은 상대적으로 낮은 붕소 함량을 갖는다. 예를 들어, 본 명세서에서 개시된 유리 조성물은 약 10 중량% 미만의 붕소 산화물 함량을 갖고, 약 65 중량% 미만의 실리카 함량을 갖으나, 여전히 전자 기기에 사용하기에 적합한 CTE 특성을 제공한다.
- [0009] 따라서, 하나의 측면에서, 약 55 내지 약 65 중량%의 실리콘 산화물, 약 15 내지 약 30 중량%의 알루미늄 산화물, 약 5 내지 약 15 중량%의 마그네슘 산화물, 약 3 내지 약 10 중량%의 붕소 산화물, 약 0 내지 약 11 중량%의 칼슘 산화물, 및 약 0 내지 약 2 중량%의 알칼리 산화물, 약 1 중량% 미만의 미량 성분인 잔여물을 갖는 유리 조성물이 제공된다.
- [0010] 또 하나의 측면에서, 약 57 내지 약 63 중량%의 실리콘 산화물, 약 17 내지 약 25 중량%의 알루미늄 산화물, 약 7 내지 약 12 중량%의 마그네슘 산화물, 약 4 내지 약 6 중량%의 붕소 산화물, 약 5 중량% 미만의 칼슘 산화물, 및 약 1 내지 약 2 중량%의 알칼리 산화물, 약 1 중량% 미만의 미량 성분(trace compound)인 잔여물을 갖는 유리 조성물이 제공된다.
- [0011] 본 명세서에서 개시되고 기술된 또 하나의 실시 형태에 따르면, 유리 조성물을 이용하여 제조된 유리 섬유가 제공된다.
- [0012] 본 명세서에서 개시되고 기술된 또 하나의 실시 형태에 따르면, 적층된 회로 기판의 절연된 고분자 바인더 또는 매트릭스가 제공되고, 고분자 바인더 또는 매트릭스는 본 명세서에서 개시된 유리 조성물을 이용하여 제조된 유리 섬유를 포함한다.
- [0013] 본 명세서에서 개시되고 기술된 또 하나의 실시 형태에 따르면, 본 명세서에서 기술된 유리 조성물을 이용하여 제조된 유리 섬유를 포함하는 절연 고분자 바인더 또는 매트릭스를 포함하는 인쇄 회로 기판; 인쇄 회로 기판의 절연 고분자 바인더 및 매트릭스에 형성된 회로 패턴이 제공된다.
- [0014] 본 명세서에 개시되고 기술된 다른 실시 형태에 따르면, 본 명세서에 개시된 유리 섬유를 포함하는 섬유유리 조성물 및 상기 섬유유리 조성물의 굴절률과 다른 0.005 보다 낮은 굴절률을 갖는 고분자 매트릭스를 포함하는 투명한 섬유유리 강화 복합재 제품(transparent fiberglass reinforced composite article)이 제공되며, 상기 섬유유리 강화 복합재 제품은 투과하는 빛 예를 들어, 가시광선에 실질적으로 투명하다.

본 발명은 본 발명에 따른 유리 섬유를 포함하는 윈드실드, 윈드스크린, 캐노피, 또는 트랜스페어런스(transparency)에 관한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 본 발명은 특정 실시 형태에 관하여 기술하지만, 첨부된 청구항 및 이의 균등물에 의해 규정된 것처럼, 본 발명의 사상 및 범위를 벗어나지 않으면서 당업자에 의해 다양하게 변경 및 수정될 수 있음을 인식할 수 있다.
- [0016] 본 명세서에 개시되고 기술된 하나의 실시 형태에 따라 약 55 내지 약 65 중량%의 실리콘 산화물, 약 15 내지 약 30 중량%의 알루미늄 산화물, 약 5 내지 약 15 중량%의 마그네슘 산화물, 약 3 내지 약 10 중량%의 붕소 산

화물, 약 0 내지 약 11 중량%의 칼슘 산화물, 및 약 0 내지 약 2 중량%의 알칼리 산화물, 약 1 중량% 미만의 미량 성분인 잔여물을 갖는 유리 조성물이 제공된다.

[0017] 붕소 산화물은 전형적으로 유리 조성물에서 용제(fluxing agent)의 역할을 한다. 적절한 양에서, 붕소 산화물은 유리의 CTE를 증가시키지 않으면서 녹는점을 낮춘다. B_2O_3 의 수준(level)을 3 중량% 미만 사용할 때, 유리 점성은 쉽게 용융(melting) 및 정제(fining)하기에 너무 높다. 10 중량% 이상의 B_2O_3 수준에서, 탄성 계수는 감소하고, 섬유의 역학적 거동을 바람직하지 않게 한다. 또한, 붕소의 휘발성(volatility) 또한 문제가 된다. 따라서, 붕소 산화물은 약 3 내지 약 10 중량%, 바람직하게는 4 내지 6 중량%, 및 가장 바람직하게는 약 5 중량% \pm 약 0.25 중량%의 범위 내에서 사용된다.

[0018] 마찬가지로, 실리콘 산화물의 양이 개시된 범위를 초과하여 사용되는 경우, 유리 조성물의 녹는점이 너무 높아질 수 있다. 높은 점성을 갖는 유리는 일반적으로 정제(fine)(기포 제거, 등)하기에 더 어렵고, 따라서 필라멘트에 중공(hollow)을 형성하는 경향이 있다. 반면에, 실리콘 산화물의 양을 개시된 범위 미만으로 사용하는 경우, 유리 조성물의 원하는 열팽창 계수를 얻기 어려울 수 있다. 또한, 이 종류의 유리들은 실투(devitrification)하는 경향이 있고(섬유 형성 온도에 비해 열등한 액체화 온도(liquidus temperatures)를 가짐), 따라서 작은 델타 T(ΔT) 값을 갖는 경향이 있다. 작은 델타 T 값은 작은 작동 윈도우(small operating window)와 같고, 제조상 차이점을 야기한다.

[0019] 마찬가지로, 알루미늄 산화물의 양을 개시된 범위를 초과하여 사용하는 경우, 탄성 계수는 향상되나, 유리 조성물의 녹는점이 너무 높을 수 있다. 반면에, 알루미늄 산화물의 양을 개시된 범위 미만으로 사용하는 경우, 탄성 계수(modulus)가 악화된다. 또한 유리의 실투 거동(델타 T)에 영향을 미치고 제조 능력(manufacturability) 및 공정 비용에 직접적으로 영향을 미치기 때문에, 알루미늄의 양은 임계적이다.

[0020] 본 명세서에 개시되고 기술된 하나의 실시 형태에 따르면, 유리 조성물은 약 0 내지 약 2 중량%의 알칼리 산화물을 추가로 포함할 수 있다. 알칼리 산화물은 나트륨 산화물, 리튬 산화물 및 칼륨 산화물로부터 선택될 수 있다.

[0021] 본 명세서에 개시되고 기술된 하나의 실시 형태에 따르면, 유리 조성물은 약 0 내지 2 중량%의 나트륨 산화물 및 리튬 산화물을 포함하고, 필수적으로 칼륨 산화물을 첨가하지 않을 수 있고, 예를 들면 0.05 중량% 미만의 칼륨 산화물을 포함한다. 알칼리 금속 산화물은 유리 용융 점성(온도)을 낮출 수 있는 유리조성물에 유용한 용제이나, 과량을 사용하는 경우, 알칼리 금속 산화물은 유리 조성물의 화학적 내구성을 악화시킬 뿐만 아니라 원하는 한계 이상으로 CTE를 유의적으로 증가시킬 수 있다. 낮은 유리 점성은 양호한 정제 및 낮은 중공 필라멘트 함량의 섬유를 제공하는 것에 중요하다. 2 중량% 이상의 알칼리는 또한 실투 거동을 나쁘게 할 수 있다.

[0022] 본 명세서에서 개시되고 기술된 또 하나의 측면에 따르면, 유리 섬유는 개시되고 기술된 유리 조성물을 사용하여 제조되는 것을 제공한다. 상기에서 기술한 바와 같이, 본 명세서에서 개시되고 기술된 유리 조성물은 상대적으로 경제적이고 생산적으로 유리 조성물을 유리 섬유로 형성하기 위하여 아래에서 기술하는 특정 처리 매개변수(processing parameters)를 갖는다.

[0023] 본 명세서에서 개시되고 기술된 또 하나의 측면에 따르면, 인쇄 회로 기판의 사용에 적합한 절연 고분자 바인더 또는 매트릭스가 제공된다. 절연 고분자 바인더 또는 매트릭스는 유리 섬유를 포함하고, 절연 고분자 바인더 또는 매트릭스에 본 명세서에 개시된 유리 섬유가 분산(dispersed), 분포(distributed) 또는 현탁(suspended)된다.

[0024] 본 명세서에서 개시되고 기술된 또 하나의 측면에 따르면, 인쇄 회로 기판 또는 조립체(assembly)의 절연 고분자 바인더 또는 매트릭스 및/또는 인쇄 회로 기판 또는 조립체의 절연 고분자 바인더 또는 매트릭스에 형성된 회로 패턴을 포함하는, 인쇄 회로 기판 또는 인쇄 회로 기판 조립체를 제공한다. 절연 고분자 바인더 또는 매트릭스는 그 안에 분산, 분포 또는 현탁된 유리 섬유를 포함한다.

[0025] 본 명세서에서 개시되고 기술된 또 하나의 측면에 따르면, 투명한 고분자 매트릭스와 결합한 본 발명의 유리 섬유를 포함하는 투명한 복합재(composite)를 제공한다. 복합재는 섬유 및 고분자 매트릭스가 0.005 미만의 굴절률 차이를 갖도록 설정하는 것을 제공한다. 이러한 투명한 복합재는 투명한 아머(armor), 윈드실드 및/또는 다른 자동차 또는 항공기의 투명물에 적합하다.

[0026] 본 발명의 유리 섬유는 E-유리 및 L-유리 보다 제조 능력 이점을 제공하면서, 종래의 E-유리 섬유 및 L-유리 섬유 모두 보다 더 높은 탄성 계수뿐 아니라 더 낮은 열 팽창 계수를 갖는다. 본 발명의 유리 섬유는 E-유리 또는

L-유리보다 훨씬 낮은 CTE를 갖는다. 본 발명의 유리 섬유는 낮은 열팽창 계수는 회로 기판 또는 조립체, 칩 캐리어 기판(chip carrier substrates), (예를 들어, 볼 그리드 어레이) 및/또는 컨넥터용 절연 고분자 바인더 또는 매트릭스 물질과 개선된 호환성을 제공한다.

[0027] 본 발명의 유리 섬유는 종래의 유리 섬유와 비교하여 매우 바람직한 조합의 이점을 갖는다. 예를 들어, 본 발명의 유리 섬유는 S-유리보다 약간 안 좋은 CTE 및 탄성 계수 특성을 가진다. 그러나, 본 발명의 유리 섬유는 비교적 용융 또는 정제하기 훨씬 쉬운 유리이고, 따라서 필수적으로 중공-필라멘트가 없는 섬유의 연속적인 생산을 가능하게 한다.

[0028] 유리 섬유는 전형적으로 약 1000 °C 또는 더 높은 온도에서 유리 조성물을 용융시키고, 그 다음 노즐을 통해 용융된 조성물을 통과시켜 형성된다. 본 명세서에서 개시되고 기술된 본 발명의 유리는 흔히 직접-용융 공정으로 불리는 유리 강화 섬유의 제조에 널리 이용하는 기존의 상업적으로 이용가능한 내화성-산화물이 라이닝된 유리 용융 장치(refractory-oxide lined glass melters)에서 용융하는 데 적합하다. 본 명세서에서 개시되고 기술된 본 발명의 유리는 또한 내화성 금속- 및 내화성 금속 합금 라인드 용융 장치에서 형성되는데 적합하다.

[0029] 본 명세서에서 개시되고 기술된 유리 배치(glass batch)는, 일부 경우에 적절한 내화성 금속, 예를 들어 알루미늄, 크롬 산화물, 실리카, 알루미늄-실리카, 지르콘, 지르코니아-알루미늄-실리카, 또는 유사한 산화물 기반 내화성 금속(similar oxide based refractory materials), 내화성 금속- 및 내화성 금속 합금 라인드로 만든 유리 용융로(melting furnace)를 이용하여 녹인다. 종종, 이러한 유리 용융로는 하나 이상의 버블러(bubblers) 및/또는 전기적 부스트 전극(electrical boost electrode)을 포함한다. 버블러 및/또는 전기적 부스트 전극은 벌크(bulk) 유리의 온도를 증가시키고 배치 커버 하에서 용융 유리 순환을 증가시킨다.

[0030] 따라서, 본 명세서에서 개시된 용융 유리 조성물은 전로(forehearth)로 부터 부상 조립체(bushing assembly)로 이송된다. 부상은 복수의 노즐을 갖는 텅 플레이트를 포함하고, 각각의 노즐은 용융 유리 스트림을 방출하고, 이 용융 유리 스트림(stream)은 기계적으로 연신하여 연속 필라멘트(continuous filaments)를 형성한다. 본 발명에 따른 유리 섬유는 하나 이상의 부상의 기저부에 위치하는 다수의 오리피스(orifices)로부터 유출되는 다수의 용융 유리의 스트림들을 제공하도록, 상기에서 기술한 유리 조성물로부터 얻을 수 있고, 이 용융 유리 스트림들은 하나 이상의 그룹의 연속 필라멘트의 형태로 가늘어지고, 이후 이러한 가닥들은 하나 이상의 섬유들로 결합되어 가동 지지체(moving support)에 수집된다. 이것은, 상기 섬유들이 권취 패키지 형태(wound packages)로, 또는 이들을 연신하기도 하는 장치에 의해 상기 섬유들이 잘리는(chopped) 경우, 또는 매트릭스 형성하기 위하여 이들을 연신하는 장치에 의해 상기 섬유들이 분사되는 경우에 평행이동적으로(translationally) 이동하는 지지체의 형태로 수집될 때, 회전하는 지지체(rotating support)일 수 있다.

[0031] 본 발명을 일반적으로 기술하면서, 추가 이해가 아래에서 설명하는 어떤 특정 실시예를 참조하여 얻어질 수 있고, 이것은 오직 설명하기 위한 목적으로 제공되고 달리 특정하지 않는 한 모두 포함하거나 제한하려는 의도는 아니다.

[0032] 실시예

[0033] 표 1은 섬유화에 적합한 낮은 CTE 유리 조성물의 실시예를 나타낸다.

표 1

실시예	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	B ₂ O ₃	Li ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	K ₂ O
1	62.33	22.55	9.28	4.75	0.95	<0.03	0.04	0.02	0.09	
2	61.38	22.92	9.43	5.02	0.99	0.05	0.05	0.02	0.10	0.01
3	60.94	22.94	9.39	5.47	0.99	0.05	0.05	0.02	0.10	0.01
4	61.14	23.18	9.49	5.18	0.77	0.04	0.05	0.02	0.10	0.01
5	61.30	23.14	9.17	5.37	0.79	0.05	0.05	0.02	0.09	0.01
6	61.34	23.10	9.44	5.49	0.50		0.04	0.02	0.08	
7	60.79	22.56	9.08	5.77	0.90	0.05	0.06	0.02	0.72	0.2

[0034]

[0035] 표 1. 본 명세서에서 개시된 낮은 CTE 유리 조성물.

[0036] 표 2는 표 1의 조성물의 측정된 물리적 특성을 나타낸다. 실시예 1-6은 높은 탄성 계수를 갖는 반면에 낮은 CTE 값, 약 3.6 미만인 것을 알았다. CTE 값은 팽창계(dilatometer)로 측정하였고, 25 내지 300 °C의 온도 범위에 걸쳐서 기록되었다.

표 2

실시예	CTE ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	T _g (°C)	T _e (°C)	탄성계수 (GPa)	밀도 (g/cm ³)
1	3.6	700	770	90.2	2.45
2	3.5	705	775	89.2	2.45
3	3.5	715	780	89.2	2.44
4	3.5	729	785	89.5	2.45
5	3.3	715	790	89.6	2.46
6				90.8	2.45

[0037]

[0038] 표 2. 본 명세서에서 개시된 낮은 CTE 유리의 측정된 물리적 특성.

[0039] 표 3은 표 1의 유리 조성물에 대한 측정된 처리 변수를 나타낸다. 실시예 1-6은 허용 가능하고 제조할 수 있는 30 - 약 50 °C 사이의 델타 T 값을 갖는다. 이 유리가 긴 시간 동안 액체화 온도 미만의 온도로 유지되었을 때, 제1 상으로서 코디어라이트(Cordierite)를 갖는 실투현상(devitrification)이 관찰되었다. 또한, 유리 조성물은 예상외로 낮은 액체화 온도, 약 1320 °C 내지 약 1370°C(~2420-2500 °F)를 나타냈다.

표 3

실시예	T ₂ (°C)	T _{2.5} (°C)	T ₃ (°C)	액체화 온도 (°C)	ΔT _{2.5} (°C)	ΔT ₃ (°C)
1	1584	1472	1379	1332	140	47
2	1576	1465	1371	1329	136	42
3	1570	1459	1366	1325	134	41
4				1339		
5				1337		
6	1603	1489	1397	1367	122	30

[0040]

[0041] 표 3. 본 명세서에서 개시된 낮은 CTE 유리의 측정된 처리 변수.

[0042] 표 4는 섬유 형태로 제공되는 유리에 대한 비교 물리적 변수의 리스트이다.

표 4

		L-유리	E-유리		S-유리	실시예 1-6
유전상수, ϵ' , (DK)	1 GHz	4.79+	7.30**		5.3	< 5
밀도 (벌크 어닐드)	g/cm ³	2.30	2.63		2.49	2.45
굴절률(섬유)		1.480	1.558		1.546	1.516 내지 1.520
연화점	°C	740	846		1056	770-790 (Td)
열팽창 계수	ppm/°C	3.90	5.40		2.9	3.3 내지 3.6
탄성 계수	GPa	62	77		95	89-90 (벌크)

[0043]

[0044]

표 4. 유리의 비교 실시예. 비교: + IPC-TM-650 (2.5.5.9)에 대하여 HP LCR 미터 및 HP 16453A 고정기구(fixture)를 사용하여 측정됨. # IPC-TM-650 (2.5.5.5.1)에 대하여 긴 스트립선로 기술(Long Stripline technique)을 사용하여 측정됨. ** IPC 3-12d 테스트 그룹(Task Group)에 의하여 측정된 E-유리에 대한 데이터의 평균. @ L-유리 섬유(D510) vs. E-유리(D450)에 대한 파괴된 인장 하중(tensile load to failure)의 평균. ^ 벌크 어닐드 샘플(bulk annealed samples)에서 음파 에코 기술(sonic pulse echo technique)에 의해 결정된다.

[0045]

앞서 언급한 설명에서 사용된 용어는 오직 특정 실시 형태를 기술할 의도이고, 본 발명을 결코 제한할 수 없다. 명백히 다르게 사용되지 않는 한, 단수의 표현은 복수의 의미를 포함한다. 본 명세서에서, "포함" 또는 "구성"과 같은 표현은 특징, 숫자, 단계, 동작, 요소, 부분 또는 이들의 조합을 지정하기 위한 의도이고, 하나 이상의 다른 특징, 숫자, 단계, 동작, 요소, 부분 또는 이들의 조합의 존재 또는 가능성을 배제하는 것으로 해석되지 않는다.

[0046]

본 발명은 특정 실시 형태에 관하여 기술하지만, 첨부된 청구항 및 이의 균등물에 의해 규정된 것처럼, 본 발명의 사상 및 범위를 벗어나지 않으면서 당업자에 의해 다양하게 변경 및 수정될 수 있음을 인식할 수 있다.